

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

Complessi dinucleari di Ferro con leganti a ponte per la produzione elettrocatalitica di idrogeno

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alberto Gabiccini

RELATORE

Chiar.mo Prof. Valerio Zanotti

CORRELATORE

Dott. Isacco Gualandi

Dott. Mauro Salmi

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

Indice

1. Introduzione	pag 1
1.1 Aspetti generali sull'Energia	pag 1
1.2 L'idrogeno, aspetti generali	pag 2
1.3 Produzione	pag 2
1.4 Stoccaggio	pag 3
1.5 Utilizzo dell'idrogeno	pag 3
1.6 Idrogeno e splitting dell'acqua in natura	pag 5
1.7 Idrogenasi	pag 6
1.8 Obiettivo del lavoro e composti studiati	pag 9
1.9 L'approccio elettrochimico	pag 12
2. Risultati e discussione	pag 15
2.1 Analisi dei complessi viniliminio	pag 17
2.1.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{:}\eta^3\text{-C(Ph)=CHC=N(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$	pag 18
2.1.2 Caratterizzazione elettrochimica sul complesso : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{:}\eta^3\text{-C(CH}_2\text{OH)=CHC=N(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$	pag 20
2.1.3 Caratterizzazione elettrochimica sul complesso : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C(CH}_2\text{OH)C(SPh)=CN(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$	pag 21
2.2. Analisi complesso vinilalchilidene	pag 22
2.2.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C(Ph)CH=CHN(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2]$	pag 22
2.3 Studio di complessi con leganti a ponte C_1	pag 23
2.3.1 Complesso con legante a ponte isonitrilico	pag 24
2.3.1.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CNMe})$	pag 24
2.3.2 Complessi con legante a ponte di natura carbo-amminica	pag 25
2.3.2.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$	pag 25
2.3.2.2 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{NCMe})(\text{CO})(\text{Cp})_2]$	pag 26
2.3.2.3 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN(Me)(Xyl)}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$	pag 27

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

2.3.2.4	Caratterizzazione elettrochimica $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})(\text{Xyl})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)(\text{Cp})_2]$	pag 28
2.3.2.5	Caratterizzazione elettrochimica del complesso $\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-H})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$	pag 30
2.3.2.6	Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2]$	pag 31
2.3.3	Complessi con legante a ponte di natura tiocarbinica	pag 32
2.3.3.1	Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SEt})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ $[\text{SO}_3\text{CF}_3]$	pag 32
2.3.3.2	Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SMe})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2]$	pag 33
2.3.4	Complessi con legante a ponte di natura carbenica	pag 35
2.3.4.1	Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{CN})(\text{PMePh}_2)\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ $[\text{SO}_3\text{CF}_3]$	pag 35
2.3.4.2	Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{CN})(\text{SMe})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$	pag 36
2.4	Ancoraggio del catalizzatore sull'elettrodo	pag 38
3. Conclusioni e prospettive future		pag 41
4. Parte sperimentale		pag 43
4.1	Sintesi e Caratterizzazione	pag 43
4.2	Misure Elettrochimiche	pag 44
4.3	$\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_4$ (prodotto commerciale)	pag 45
4.3.1	$\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CNMe})$	pag 46
4.3.2	Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$	pag 47
4.3.3	Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{NCMe})(\text{CO})(\text{Cp})_2]$	pag 48
4.3.4	Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})(\text{Xyl})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$	pag 50
4.3.5	Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})(\text{Xyl})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)(\text{Cp})_2]$	pag 52
4.3.6	Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-H})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$	pag 54
4.3.7	Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2]$	pag 56
4.3.8	$[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SEt})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ $[\text{SO}_3\text{CF}_3]$	pag 59
4.3.9	Sintesi del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SMe})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2]$	pag 60
4.3.10	$[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{CN})(\text{PMePh}_2)\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ $[\text{SO}_3\text{CF}_3]$	pag 61
4.3.11	$[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{CN})(\text{SMe})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$	pag 62

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

4.3.12 Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{:}\eta^3\text{-C(Ph)=CHC=N(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ pag 64

4.3.13 Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{:}\eta^3\text{-C(CH}_2\text{OH)=CHC=N(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$

pag 65

4.3.14 Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C(CH}_2\text{OH)C(SPh)=CN(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2]$

$[\text{SO}_3\text{CF}_3]$

pag 67

4.3.15 Sintesi di: $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C(Ph)CH=CHN(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2]$ pag 68

Riferimenti bibliografici

pag 70

1.Introduzione

1.1 Aspetti generali sull'Energia

Il forte incremento della popolazione mondiale, la continua crescita del tenore di vita e del livello di consumi hanno portato negli ultimi decenni ad un enorme aumento della richiesta mondiale di energia. Ad oggi queste esigenze vengono soddisfatte tramite l'utilizzo di combustibili fossili (petrolio, carbone, gas naturale), fonti non rinnovabili e limitate. Oltre al problema della disponibilità e conseguentemente dei costi delle risorse energetica, lo sviluppo basato sul ricorso quasi esclusivo alle risorse fossili ha comportato conseguenze negative: a) pericolosi cambiamenti climatici, tra cui l'effetto serra e il conseguente surriscaldamento globale dovuto alle forti emissioni di CO₂ in atmosfera, prodotto ultimo della loro combustione; b) tensioni geopolitiche dovute ad una forte differenza nella distribuzione delle fonti stesse, basti pensare che gli ultimi conflitti internazionali sono avvenuti in aree ricche di combustibili fossili; c) forti disuguaglianze: circa il 50% della fornitura globale di energia viene consumata dal 10% della popolazione mondiale (paesi sviluppati) mentre soltanto un 3% viene consumata dal 25% della popolazione mondiale (paesi sottosviluppati). [1]

Per questi vari motivi diventa fondamentale ricercare nuovi metodi altamente efficienti di produzione, trasporto ed utilizzo di energia che migliorino la qualità della vita dell'uomo e nello stesso tempo salvaguardino il clima e l'ambiente.

Sotto questo punto di vista qualche passo in avanti è stato fatto negli ultimi anni: si veda il forte sviluppo di tecnologie come fotovoltaico ed eolico, che sfruttano l'energia solare o eolica (pulita, abbondante, diffusa e rinnovabile) per produrre corrente elettrica, oppure la tecnologia del solare-termico che sfrutta l'energia solare per riscaldare l'acqua. Al momento però non siamo in grado di essere del tutto autonomi nei confronti delle fonti "non rinnovabili" poiché esse a differenza di quelle "rinnovabili" ci permettono di avere energia in qualsiasi momento, in quanto non sono strettamente correlate alla presenza o meno di energia solare o eolica. Il principale ostacolo al passaggio ad una economia basata su fonti rinnovabili è quello dello stoccaggio dell'energia. Infatti petrolio, carbone e gas naturale oltre che essere fonte di energia sono anche degli ottimi vettori energetici mentre la corrente elettrica che può essere prodotta con fonti rinnovabili non lo è; quindi ogni qualvolta che viene creata deve essere consumata. Ad oggi uno dei pochi metodi di stoccaggio realmente utilizzati è quello che prevede l'uso della corrente elettrica prodotta

per pompare l'acqua dalla valle della centrale idroelettrica a monte, in modo da poter essere quindi riconvertita in corrente elettrica sfruttando una sua nuova caduta. Questo metodo per vari motivi non può essere applicato su scala mondiale ecco perché la ricerca di nuovi metodi di stoccaggio ma soprattutto di vettori energetici più efficienti prosegue. Proprio a questo proposito, in questi ultimi anni vi è un crescente interesse nei riguardi della molecola di idrogeno H₂.

1.2 L'idrogeno, aspetti generali

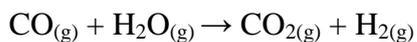
I motivi che spingono a studiare l'utilizzo di H₂ e immaginare un'economia basata su di esso sono vari : [1]

1. Elevata disponibilità;
2. Possibile utilizzo come combustibile per l'autotrazione;
3. Basso impatto ambientale in quanto il prodotto della sua combustione è l'acqua;
4. Combinato con O₂ all'interno di una cella combustibile genera corrente elettrica.

Nonostante i numerosi aspetti positivi ancora oggi è impensabile un suo utilizzo esteso per motivi prettamente tecnologici (difficoltà nello stoccaggio e nel trasporto) e per motivi legati alla sua produzione. Infatti, l'idrogeno è sì uno degli elementi più presenti ma non come sostanza gassosa pura bensì in forma combinata, generalmente acqua, quindi per produrlo è necessario rompere il legame con l'elemento con cui è combinato consumando energia; questo spiega il perché l'idrogeno venga considerato un vettore di energia e non una fonte di energia.

1.3 Produzione

A livello industriale l'idrogeno viene prodotto in grandissima parte da combustibili fossili generalmente tramite il processo Water-Gas-Shift (WGS) che ad oggi risulta essere il più conveniente.



Può essere generato partendo anche da carbone, da idrocarburi liquidi ed anche da biomasse.

In piccola parte viene prodotto tramite elettrolisi cioè il processo che scinde l'acqua (splitting) in idrogeno e ossigeno tramite corrente elettrica :



1.4 Stoccaggio

Altro aspetto che limita fortemente l'utilizzo di H_2 come precedentemente citato è il suo immagazzinamento. Si può immagazzinare in fase liquida oppure in fase gassosa. L'immagazzinamento in fase liquida richiede elevate pressioni in più una parte della energia viene dissipata durante il passaggio di stato. In fase gassosa viene immagazzinato mediante l'utilizzo di solidi; ultimamente hanno suscitato grande interesse i nano materiali.[2]. Le caratteristiche che i solidi devono avere sono: contenere un'elevata densità di idrogeno e avere una elevata velocità di rilascio di H_2 in condizioni normali; se vengono utilizzati come serbatoi delle macchine è necessario che il rilascio di H_2 sia massimo a condizioni di Temperatura e Pressione prossime a quelle atmosferiche. [3]

1.5 Utilizzo dell'idrogeno

Ad oggi l'idrogeno è utilizzato in molti processi industriali: sintesi di ammoniaca, metanolo etc.; può essere utilizzato anche per la produzione di corrente elettrica attraverso il processo opposto all'elettrolisi. Questo processo viene condotto all'interno di un dispositivo denominato cella combustibile (vedi Figura 1)

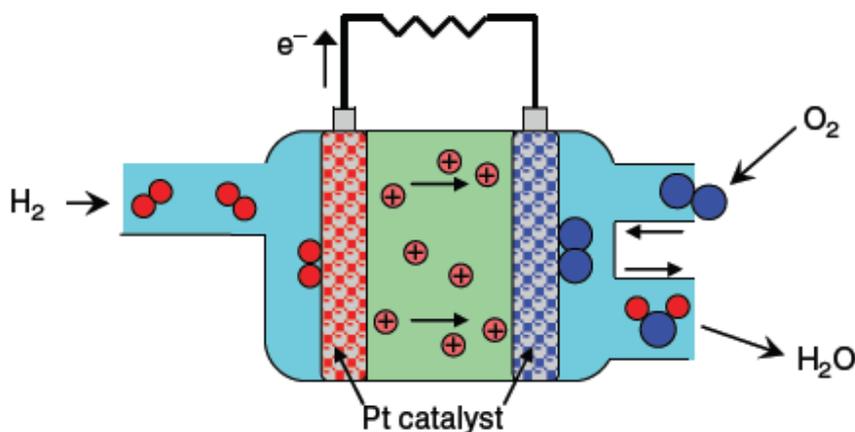


Figura 1

Questo dispositivo è una cella elettrochimica che converte in modo diretto l'energia chimica contenuta nel combustibile (H_2) in energia elettrica e calore. Il principio di funzionamento è il seguente: l'idrogeno entra nell'anodo dove viene ossidato mediante una reazione catalizzata dal platino (Pt). I protoni generati attraversano la membrana, generalmente di origine polimerica fluorurata (C-F) funzionalizzata con gruppi solfonici, arrivano al catodo dove insieme agli elettroni originati dalla ossidazione, passanti per un circuito esterno, riducono l'ossigeno ad acqua. Anche la reazione di ossidazione viene catalizzata mediante un catalizzatore a base di platino. [3]

Anodo : $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Catodo : $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Il dispositivo ha elevate prestazioni in termini di resa e produce energia in modo pulito, essendo l'acqua il prodotto ultimo della combustione. Inoltre questo può avvenire in maniera completamente indipendente da combustibili fossili se l'idrogeno è prodotto da fonti rinnovabili. La cella combustibile rappresenta essenzialmente l'ultimo passaggio del ciclo che permetterebbe di evitare il ricorso a combustibili fossili. (vedi Figura 2)

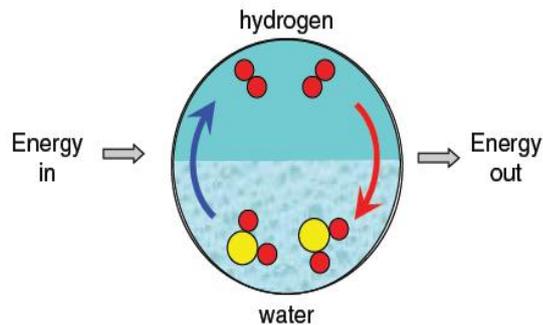


Figura 2

Uno dei maggiori problemi della cella a combustibile, che ne limita la convenienza da un punto visto economico, è l'utilizzo di catalizzatori di Platino, metallo prezioso e scarsamente presente sulla superficie terrestre il cui costo risulta essere particolarmente elevato. Non è assolutamente facile sostituire il platino con un metallo più abbondante e quindi meno costoso poiché, esso presenta un'elevata selettività sia per la reazione di ossidazione che per quella di riduzione garantendo un'elevata efficienza dell'intero dispositivo. Finché non si troverà un catalizzatore con prestazioni simili a quelle del platino sarà difficile produrre questo dispositivo su larga scala e quindi cercare di impostare l'intera economia mondiale su questo processo.

Ad oggi quindi è impossibile sostituire i combustibili fossili con H_2 per i vari motivi precedentemente elencati, ma anche per l'enorme quantità di idrogeno che dovrebbe essere prodotta annualmente. Dati recentemente pubblicati indicano che nel 2030 per soddisfare soltanto il fabbisogno mondiale elettrico e per i trasporti avremmo bisogno di 600 Megatonnellate annue, una quantità impossibile da produrre considerando i limiti sopra elencati.

1.6 Idrogeno e splitting dell'acqua in natura

La produzione di idrogeno dall'acqua, o meglio del suo equivalente costituito da un flusso di elettroni e protoni, è un processo che avviene in natura, precisamente nelle cellule vegetali durante la prima fase della fotosintesi clorofilliana. La reazione principale della fotosintesi è la seguente :



Il processo avviene in due fasi : fase luminosa in cui l'acqua viene ossidata ad O_2 e la fase oscura in cui l'anidride carbonica viene ridotta a glucosio. La fase luminosa è la fase in cui si verifica lo splitting dell'acqua con il quale si genera ossigeno e idrogeno che viene immagazzinato sottoforma di NADPH (coenzima ridotto). Il processo essendo multi elettronico risulta essere molto complesso e richiede l'intervento di numerose metallo-proteine assemblate in due unità connesse: i Fotosistemi I e II. (vedi Figura 3).

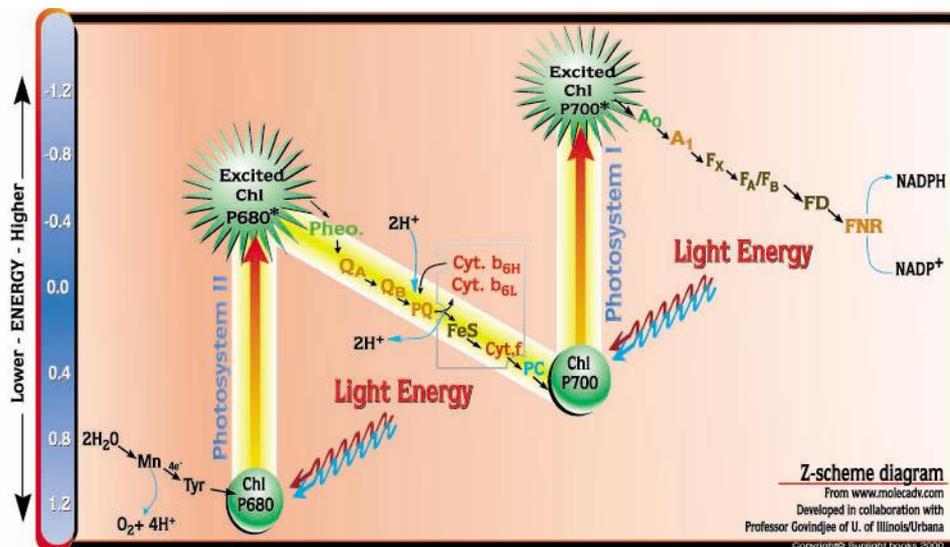
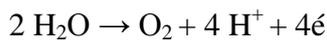


Figura 3

La fotosintesi inizia nel fotosistema II dove la clorofilla P680 capta un fotone e passa ad uno stato eccitato cedendo un elettrone al primo complesso della cascata elettronica. L'elettrone viene scambiato grazie alla piccola differenza di potenziale tra le numerose specie redox coinvolte fino ad arrivare al Fotosistema I. Il Fotosistema I agisce in maniera simile al Fotosistema II ovvero il complesso clorofilla P700 capta un fotone e passa ad

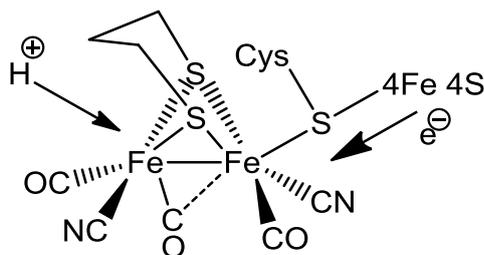
uno stato eccitato cedendo un elettrone al primo complesso della seconda cascata elettronica che conduce al coenzima NADP^+ che viene ridotto a NADPH . Per far sì che il processo sia continuo bisogna ridurre le due molecole di clorofilla precedentemente ossidate. La clorofilla P700 viene ridotta grazie all'elettrone proveniente dall'ultimo complesso della prima cascata elettronica mentre la clorofilla P680 viene ridotta dall'elettrone proveniente dalla tirosina. Questo processo mono-elettronico deve ripetersi 4 volte, per ossidare completamente il cluster di Mn che soltanto adesso ha una forza tale da ossidare l'acqua e riprendersi in un solo passaggio i 4 elettroni ceduti al sistema (elettroni ceduti alla tirosina necessari per ridurre la clorofilla P680). E' molto importante che il passaggio dei 4 elettroni avvenga simultaneamente per evitare la formazione di specie radicaliche pericolose. Benché gli stadi del processo fotosintetico siano in buona parte conosciuti non si è grado di replicare il risultato, ovvero scindere così facilmente l'acqua in idrogeno e ossigeno. Dal processo però si evince l'importanza dei complessi bio-inorganici che vi partecipano e a cui si ispira la ricerca di nuovi efficienti catalizzatori per la produzione di idrogeno mediante scissione catalitica dell'acqua (water splitting).

1.7 Idrogenasi

Gli enzimi che catalizzano la trasformazione di elettroni e protoni in idrogeno molecolare H_2 all'interno degli organismi vengono chiamati idrogenasi. La parte principale di questi enzimi è rappresentata da complessi dinucleari di Ni-Fe e Fe-Fe.

Di questi enzimi si conosce ormai da anni la struttura; [4] nonostante ciò non si è mai stati in grado di sintetizzare complessi in grado di avere la stessa efficienza, 100-10000 moli di H_2 al secondo per una 1 mole di catalizzatore. [5]

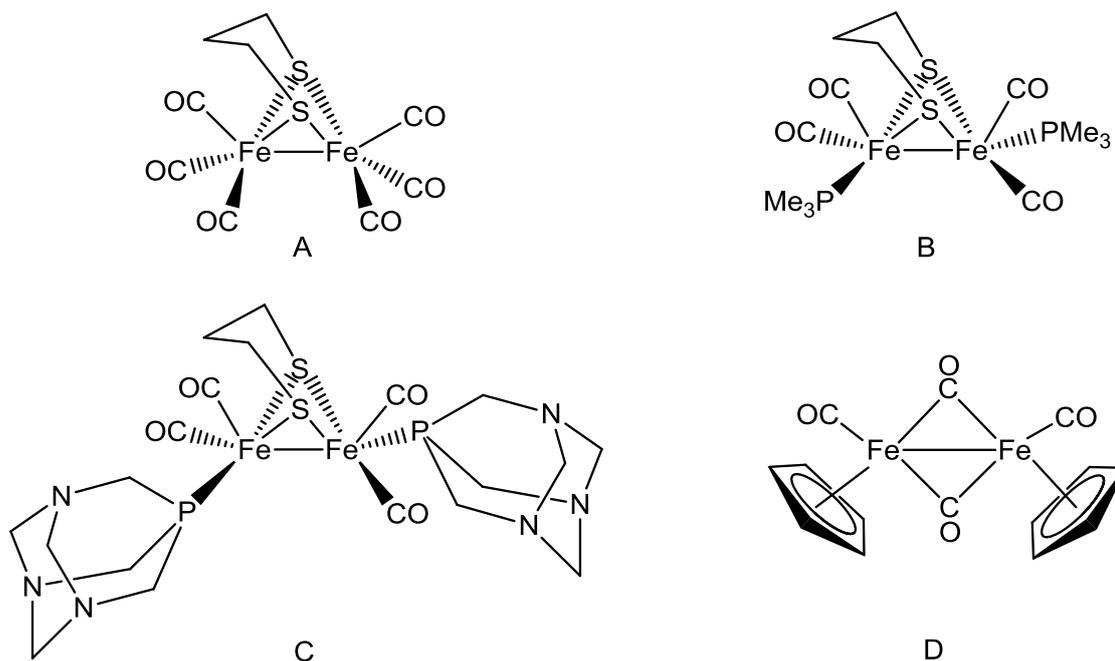
Tra le varie idrogenasi scoperte la più interessante da un punto di vista dell'attività nei confronti del processo di interconversione dell'idrogeno risulta essere quella riportata nello Schema 1



Schema 1

Il complesso presenta un “core” formato da due atomi di Fe legati tra loro tramite un carbonile e un gruppo tiolato a ponte. Completano la sfera di coordinazione un legante CO e un CN^- su ciascuno degli atomi di Fe, e un legante allo S su uno dei due centri metallici. Il meccanismo con cui funziona il complesso non è del tutto noto: sono varie le ipotesi, l’aspetto fondamentale è la presenza di una lacuna di insaturazione e della presenza di gruppi fortemente donatori come il cianuro. Anche il cluster 4Fe-4S contribuisce aumentando la carica elettronica sul complesso e quindi favorendo la reazione di riduzione dell’idrogeno.

Numerosi gruppi di ricerca sono fortemente impegnati nell’obiettivo di sintetizzare complessi simili a questi enzimi (enzyme mimics), e con prestazioni paragonabili, in modo da produrre idrogeno in modo efficiente e rispettando i principi di sostenibilità ambientale ed economica. Infatti, come già accennato, i migliori catalizzatori ad oggi impiegati, sono costituiti da sistemi eterogenei a base di Platino, ma questi sistemi vanno contro il concetto di sostenibilità economica visto i problemi legati al costo e alla scarsità dell’elemento.



Schema 2

I complessi riportati nello Schema 2 rappresentano una piccola parte dei numerosi complessi sintetizzati da vari gruppi di ricerca. Si possono distinguere, due tipologie di complessi a seconda della natura dei leganti utilizzati. I complessi **A-B-C** sono

chiaramente ispirati all'enzima idrogenasi e presentano dei leganti simili. Invece, il complesso **D**, pur mantenendo la natura di complesso dinucleare carbonilico del ferro, presenta dei leganti di diversa natura (leganti al carbonio come il ciclopentadienile).

Il meccanismo con il quale questi complessi catalizzano il processo di interconversione dell'idrogeno, dipende da numerosi fattori e risente fortemente della natura dei gruppi legati al "core" metallico. Come precedentemente citato per l'enzima idrogenasi, i requisiti minimi che i complessi devono avere per catalizzare il processo sono : accessibilità al centro metallico, elevata densità elettronica sul metallo e la presenza di atomi con uno spiccato carattere basico.

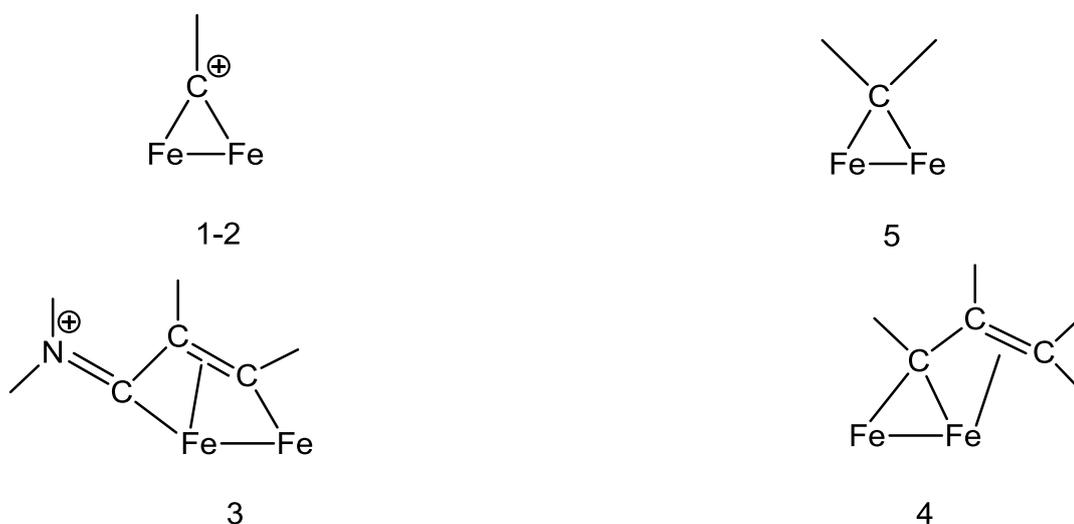
Il complesso **A** presenta una struttura molto semplice rispetto a quella dell'enzima. Il complesso non contiene leganti CN^- ma presenta gruppi carbonilici. Questo comporta un abbassamento della densità elettronica sul metallo centrale diminuendo la sua capacità di attaccare protoni. L'efficienza catalitica è notevolmente inferiore. I complessi **B-C** hanno una struttura più simile a quella dell'enzima, al posto dei gruppi CN^- sono presenti dei leganti al fosforo (fosfine) che fungono da donatori di elettroni aumentando la densità elettronica sul metallo e quindi la sua capacità di attaccare protoni. Nel caso **C** il legante PTA (1,3,5 - triazo-7-fosfoadamantano) presenta oltre al P degli atomi di N, che analogamente agli atomi di S del ponte tiolato, possono fungere da base e quindi intercettare un protone favorendone la successiva riduzione al centro metallico. Inoltre la presenza del gruppo PTA aumenta la solubilità del complesso in fase acquosa. Nel caso **B** e soprattutto nel caso **C** l'efficienza catalitica risulta interessante. [6]

Il complesso **D** rientra nella categoria di complessi con un intorno chimico sensibilmente diverso rispetto a quello dell'enzima idrogenasi. In questo complesso si cerca di aumentare la densità elettronica sul metallo sfruttando la presenza del legante anionico C_5H_5^- (Cp, ciclopentadienile). La specie attiva non è il dimero ma un frammento di esso, la sua efficienza nei confronti del processo di interconversione è molto buona. L'aspetto che limita fortemente lo sviluppo di questo tipo catalizzatore è l'instabilità del frammento generato che tende a reagire riformando il dimero di partenza inattivo. Questo comportamento è stato riscontrato anche per complessi con un metallo centrale differente dal Ferro. [7]

1.8 Obiettivo del lavoro e composti studiati

Il gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il tirocinio oggetto del presente elaborato si occupa dello studio di complessi metallorganici caratterizzati dalla presenza di un “core” metallico costituito da due atomi di Ferro adiacenti coordinati tra loro mediante leganti a ponte diversamente funzionalizzati e in posizione terminale con dei gruppi ciclopentadienilici. Si tratta di un’ampia gamma di complessi che mostrano analogie con il complesso **D**, in quanto sono complessi dinucleari del Ferro con leganti che hanno solo limitate somiglianze con quelli esibiti da “idrogenasi”. La differenza essenziale con il composto **D** precedentemente citato, è la presenza di un legante a ponte al carbonio diverso dal carbonile. Questo comporta ad una maggiore stabilità del sistema, impedendone una eventuale frammentazione.

Sono stati studiati principalmente quattro tipi di complessi : composti isonitrilici, ammino-carbinici e tiocarbinici (**1-2**), ammino-carbenici (**5**) composti viniliminio (**3**) e vinilalchilidene (**4**). [8]. Schema 3



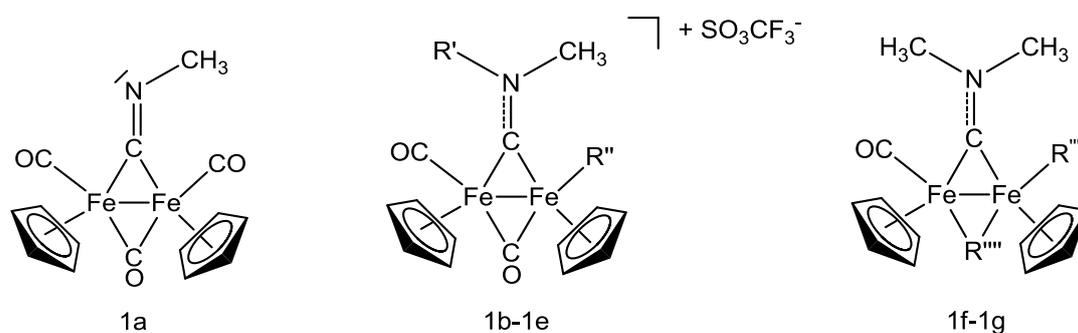
Schema 3

I composti **1** e **2** presentano un legante carbinico (-C-R) mentre **5** un legante carbenico (-CR₂) a ponte. I complessi **3** e **4** presentano un frammento insaturo costituito da una catena di tre atomi di carbonio (C₃) coordinato a ponte tra due atomi di Ferro.

I complessi contenenti leganti C₁ si ottengono mediante reazioni di sostituzione di un carbonile sul complesso [Fe(Cp)₂(CO)₄] mentre i leganti C₃ si ottengono facilmente mediante reazione di inserzione di alchini o alcheni su leganti C₁.

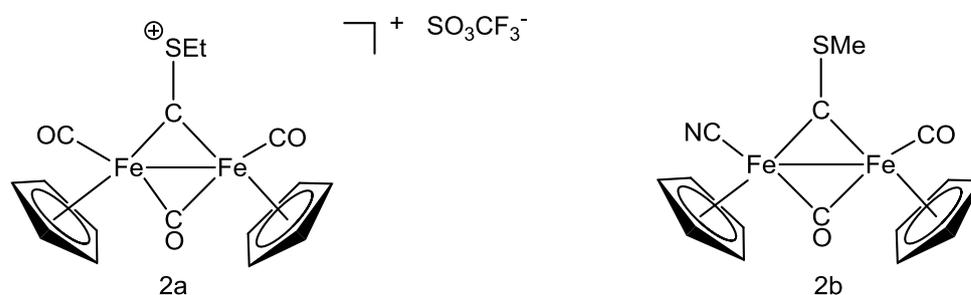
Inoltre, una volta ottenuti, possono subire successive modifiche sfruttando le loro caratteristiche chimiche. Queste trasformazioni, ampiamente studiate, hanno permesso di introdurre numerosi gruppi funzionali sui frammenti C₁ e C₃. In parte vengono rappresentati negli schemi seguenti (Schemi 4-8).

(Schema 4): complessi con legante C₁ a ponte contenente N



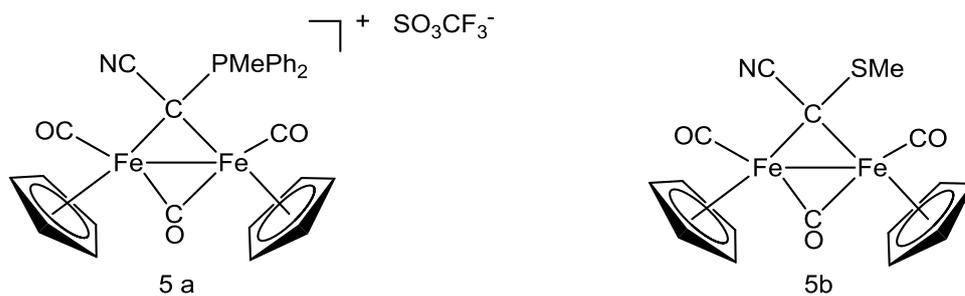
Complesso	R'	R''	R'''	R''''
1b	Me	CO		
1c	Me	NCCH ₃		
1d	Xyl	CO		
1e	Xyl	NCCH ₃		
1f			CO	H
1g			CN	CO

(Schema 5): complessi con legante tiocarbionico

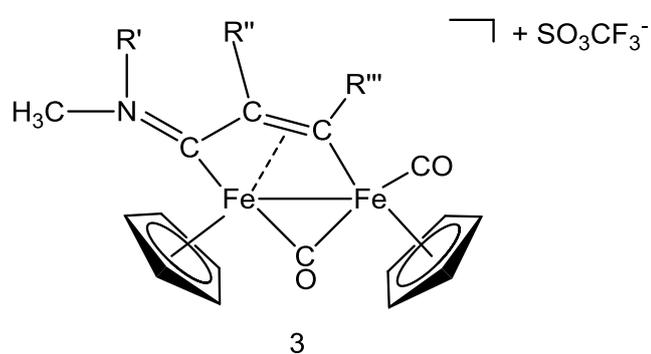


Schema 5

(Schema 6) : Complessi con legante carbenico a ponte

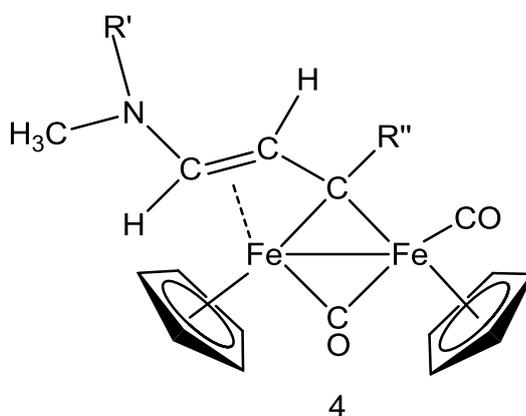


(Schema 7) : Complessi viniliminio (3)



Complesso	R'	R''	R'''
3 a	Me	H	Ph
3 b	Me	H	CH ₂ OH
3 c	Me	SPh	CH ₂ OH

(Schema 8): Complesso vinilalchilidene



Complesso	R'	R''
4 a	Me	Ph

Oltre a conferire una maggior stabilità al complesso la presenza di un legante C₁ o C₃ a ponte con un gran numero di diversi gruppi funzionali e/o eteroatomi potrebbe essere sfruttata in modo vantaggioso per modulare le proprietà dei leganti attorno ai centri metallici ed ottenere le migliori proprietà catalitiche.

Obiettivo del mio tirocinio è stato quello di sintetizzare una parte dei composti precedentemente citati (schemi 4,5,6,7 ed 8) e verificare la loro efficienza catalitica nei confronti del processo di interconversione dell'idrogeno.

1.9 L'approccio elettrochimico

Le eventuali caratteristiche catalitiche dei vari complessi presi in esame vengono determinate mediante caratterizzazioni elettrochimiche basate sulla proprietà dell'elettrocatalisi.

Spesso la reazione redox di interesse, decorre con una cinetica lenta; affinché si possa ottenere una velocità apprezzabile è necessario applicare potenziali molto maggiori del potenziale redox termodinamico. In tal caso il trasferimento elettronico all'elettrodo nudo avviene a un potenziale E_{obs} , che differisce dal potenziale termodinamico $E_{A/B}$ di una quantità pari alla sovratensione η (vedi Figura 4). Se η assume un valore molto elevato per far decorrere la reazione è necessario applicare un potenziale "estremo". Una reazione di questo tipo può essere catalizzata impiegando un mediatore redox (complesso di Fe nel nostro caso) in grado di facilitare il trasferimento di carica fra il substrato (l'idrogeno) ed elettrodo. Come illustrato in Figura 4, in presenza di una coppia redox reversibile Q/P, caratterizzata da un potenziale standard $E^{\circ}_{Q/P}$ ($>E_{B/A}$), si verifica il fenomeno dell'elettrocatalisi, in due fasi successive. Nella prima, il mediatore viene ridotto all'elettrodo, mentre nella seconda fase la forma ridotta del mediatore P reagisce con l'idrogeno, per formare B e Q; il composto Q può essere poi nuovamente ridotto all'elettrodo per ripristinare la specie P. Grazie alla coppia redox Q/P, si riesce a far decorrere la reazione di interesse analitico al potenziale standard $E^{\circ}_{Q/P}$, senza perciò dover applicare sovratensioni particolarmente elevate.

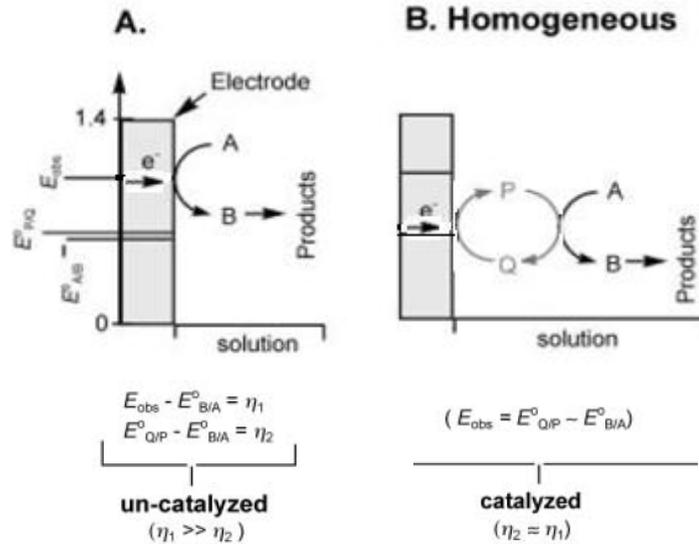
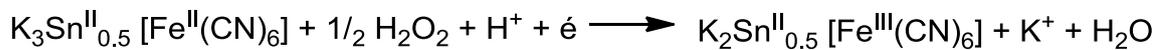
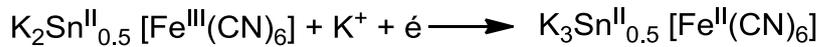


Figura 4

La voltammetria ciclica è largamente sfruttata per studiare i processi elettrocatalitici che avvengono agli elettrodi chimicamente modificati. Per mostrare come questa tecnica possa essere impiegata, consideriamo la riduzione dell'acqua ossigenata a un CME (elettrodo chimicamente modificato) a base di un esacianoferrato di stagno. Il meccanismo della reazione è il seguente:



La Figura 5 mostra alcuni voltamogrammi registrati all'elettrodo modificato in presenza di soluzioni contenenti concentrazioni variabili di H_2O_2 , evidenziando il classico comportamento elettrocatalitico: il picco relativo al processo di riduzione aumenta all'aumentare della concentrazione dell'acqua ossigenata, mentre il picco di ossidazione risulta sensibilmente diminuito. Questo comportamento può essere spiegato analizzando i processi chimici che avvengono sulla superficie elettrodica. A causa della reazione tra l' H_2O_2 e la forma ridotta dell'esacianoferrato, parte dell'esacianoferrato nella forma ossidata viene ripristinato e si riduce nuovamente all'elettrodo, incrementando così la corrente di picco catodica. Allo stesso tempo, una minore quantità di esacianoferrato in forma ridotta è disponibile per l'ossidazione e, conseguentemente, si registra una minore corrente di picco anodico. Questo tipo di indagine voltammetrica è stata largamente impiegata per dimostrare le proprietà elettrocatalitiche di mediatori redox.

In questo modo risultano immediatamente confrontabili le prestazioni di vari mediatori redox: in termini di riduzione dell'overpotentials, determinato dal potenziale della

coppia redox P/Q (cioè il potenziale di riduzione dei complessi di Fe a cui decorre l'elettrocatalisi) e in termini di corrente elettrica generata, ovvero di idrogeno sviluppato.

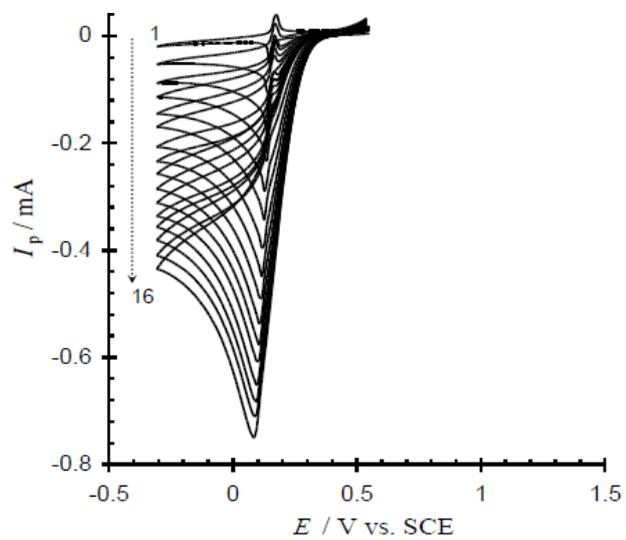


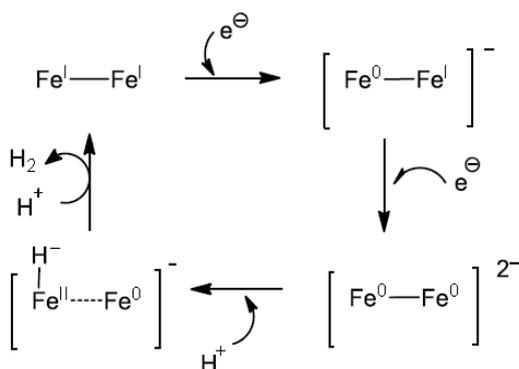
Figura 5

2. Risultati e discussione

Come accennato nell'introduzione i requisiti da considerare per progettare complessi dinucleari potenzialmente in grado di catalizzare il processo di interconversione del idrogeno sono: accessibilità al centro metallico, elevata densità elettronica sul metallo, presenza di atomi con carattere basico ed infine una elevata stabilità.

Il meccanismo con il quale questi complessi catalizzano il processo di interconversione può variare a seconda della natura delle specie (leganti) presenti attorno ai centri metallici. I meccanismi riportati in letteratura sono vari e si differenziano tra loro a seconda della successione degli eventi elettrochimici (E) e chimici (C). I meccanismi riportati negli Schemi 9 e 10 rappresentano due vie con il quale un complesso può fungere da mediatore. Nello Schema 9 è riportato un meccanismo di tipo EECC mentre nello Schema 10 un meccanismo di tipo ECCE.[6]

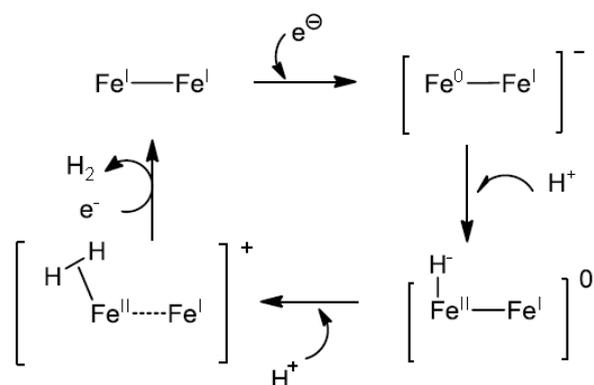
Meccanismo EECC



Schema 9

Il meccanismo EECC prevede, nei primi due step, due riduzioni successive (EE) mediante elettroni forniti dal sistema che portano alla formazione di un complesso $\text{Fe}^{\text{0}}-\text{Fe}^{\text{0}}$ con carica formale 2-. Il passaggio successivo è l'attacco ad un atomo di Fe (0) di un protone, dando vita ad un intermedio idrurico (evento C). L'idruro formato a sua volta reagisce con un secondo protone presente nell'ambiente di reazione (evento C), liberando idrogeno molecolare e ripristinando il complesso di partenza che può mediare un nuovo ciclo.

Meccanismo ECCE



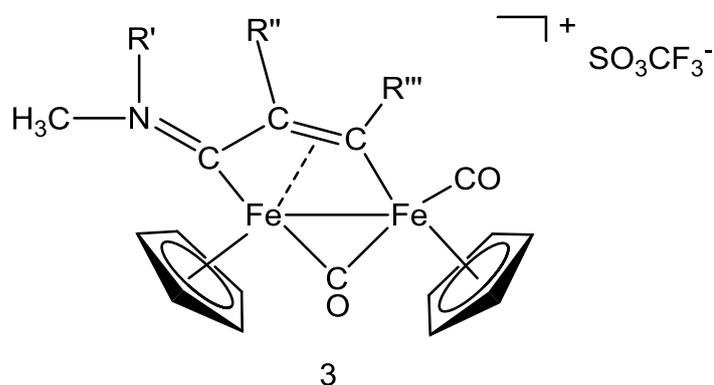
Schema 10

Il meccanismo ECCE si differenzia rispetto al meccanismo precedentemente descritto, per una diversa successione degli eventi E e C. Il primo step è analogo al precedente, ovvero il processo di riduzione di un atomo di Ferro. Successivamente il Fe ridotto subisce l'aggiunta di un protone presente nell'ambiente di reazione formando un intermedio idrurico. L'idruro formato reagisce in seguito con un secondo protone, presente anch'esso nell'ambiente, formando idrogeno molecolare coordinato all'atomo di Fe. H₂ viene liberato nel momento in cui il complesso subisce una seconda riduzione, permettendo al complesso di tornare nello stato di ossidazione iniziale.

Variando l'intorno chimico ai centri metallici si può influenzare il meccanismo, in quanto è possibile favorire uno stadio rispetto all'altro. Per esempio un legante elettrondonatore coordinato al metallo centrale ne aumenta la densità elettronica, favorendo un eventuale attacco da parte di un protone. In tal caso è probabile che avvenga prima un evento C (chimico) che uno E (elettrochimico). Nel caso di leganti scarsamente elettrondonatori, per far sì che il metallo possa addizionare H⁺, bisognerà aumentare la sua densità elettronica, di conseguenza prima avverrà la riduzione, evento elettrochimico, e poi l'evento chimico.

2.1 Studio dei complessi viniliminio

La prima categoria di complessi dinucleari del ferro con leganti a ponte studiata è quella dei complessi contenenti leganti viniliminio.



Complesso	R'	R''	R'''
3 a	Me	H	Ph
3 b	Me	H	CH ₂ OH
3 c	Me	SPh	CH ₂ OH

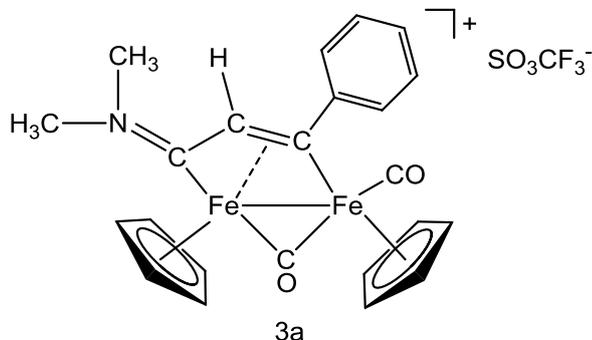
Schema 7

I motivi per cui sono stati inizialmente studiati questi complessi sono principalmente due: l'elevata stabilità strutturale conferita dalla presenza del legante C₃ a ponte e la possibilità di variare ampiamente la natura dei gruppi sostituenti (R' e soprattutto R'' e R'''). Per quanto riguarda il primo aspetto, la modalità di coordinazione del legante imminio insaturo tramite due legami σ e un legame π conferisce stabilità e ostacola la frammentazione del complesso in specie mononucleari. Questa frammentazione avviene invece più facilmente in analoghi complessi come [Fe₂(Cp)₂(CO)₄] (Schema 2) poiché il legante carbonile CO può facilmente passare da una coordinazione a ponte a quella terminale (flussionalità).

Riguardo la possibile natura dei gruppi R'' e R''', sono stati sintetizzati, in passato, un gran numero di complessi in cui tali gruppi possono essere di natura alchilica, arilica, o contenere eteroatomi (O, S, Si). Questo potrebbe, almeno in teoria, consentire di modificare in modo appropriato le proprietà elettroniche del legante, o permettere l'ancoraggio a superfici per realizzare dispositivi catalitici più efficienti. Ci siamo limitati a studiare in via preliminare solo pochi di questi complessi, precisamente quelli riportati nello schema 7.

Le procedure di sintesi e la caratterizzazione NMR, IR dei complessi **3a**, **3b**, **3c** sono già state riportate in letteratura [9]

2.1.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{:}\eta^3\text{-C(Ph)=CHC=N(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (3a**).**



Schema 11

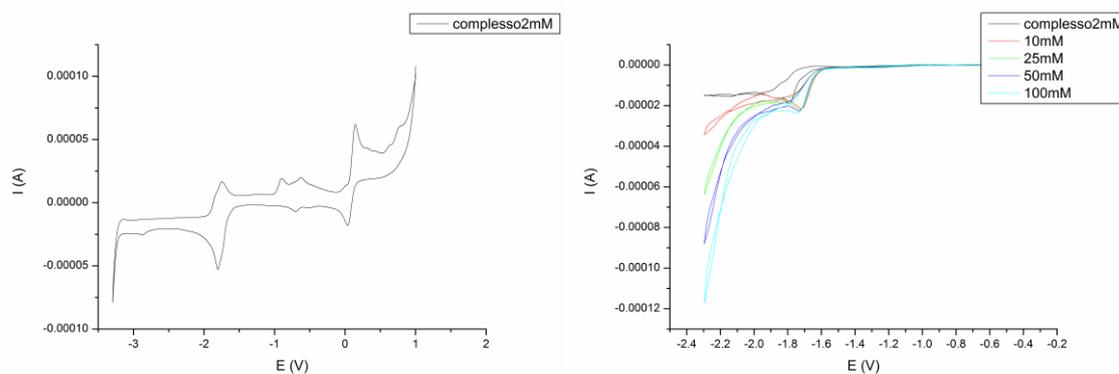
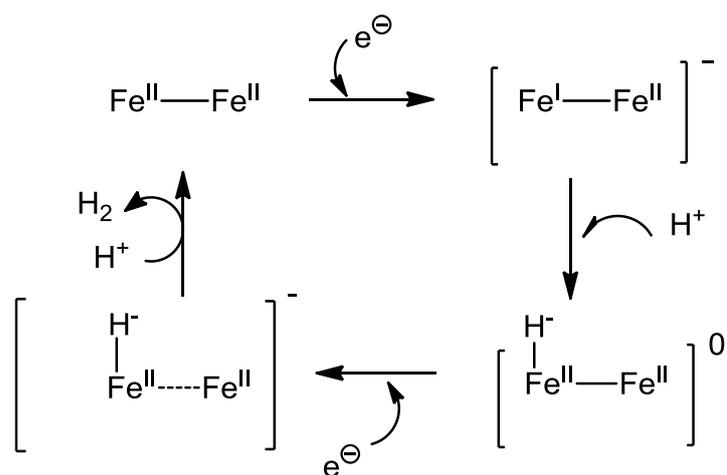


Figura 6

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **3a**, (Figura 6) mostra nella parte catodica, un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione pari a -1.775 V. Con l'aumentare della concentrazione di acido si osserva la diminuzione del picco anodico relativa alla coppia redox con potenziale formale E^1 -1.775 V, evidenziando come l'acido reagisca con la forma ridotta del complesso. Si osserva un leggero aumento della corrente di picco catodico di questa coppia indicando un leggero effetto di elettrocatalisi. Il potenziale a cui avviene la scarica dell'idrogeno è maggiore rispetto a quello in assenza di catalizzatore (valori meno negativi), probabilmente la carica positiva complessiva del complesso favorisce l'anticipo. Mediante i dati ottenuti si può ipotizzare anche il meccanismo (Schema 12) con il quale il complesso catalizza il processo.

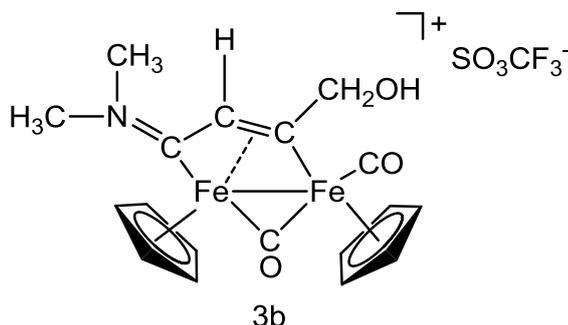


Schema 12

Il meccanismo ipotizzato in base ai dati sperimentali ottenuti è del tipo ECEC. Il primo step è la riduzione elettrochimica. Questo è dimostrato dalla presenza del picco reversibile che indica la formazione di una specie ridotta stabile. Inoltre dalla differenza di potenziale tra picco anodico e picco catodico della coppia redox presa in esame, siamo in grado di definire che il processo è mono elettronico. Il secondo step è un evento chimico ovvero l'attacco da parte del Ferro di un protone acido presente nell'ambiente di reazione. Questo è indicato dalla diminuzione del picco anodico all'aumentare della concentrazione di acido. Il terzo è un evento elettrochimico in quanto l'intensità di corrente del picco catodico della coppia tende ad aumentare. L'ultimo evento è chimico ovvero la formazione dell'idrogeno molecolare in seguito alla reazione della specie idrurica con un protone presente nell'ambiente. Questo passaggio non trova una conferma assoluta nei dati sperimentali in quanto il valore di anticipo del potenziale ed anche la quantità di corrente generata sono di poco maggiori rispetto a quelli in assenza di mediatore.

In questo caso la presenza del frammento C₃ e dei suoi diversi gruppi funzionali non porta benefici nei confronti dell'elettrocatalisi.

2.1.2 Caratterizzazione elettrochimica sul complesso : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{:}\eta^3\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{CHC}=\text{N}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2] [\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (3b**)**



Schema 13

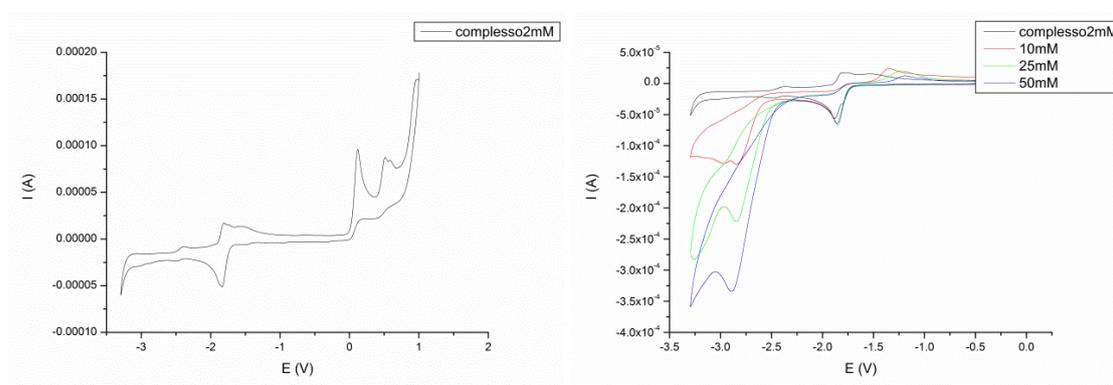
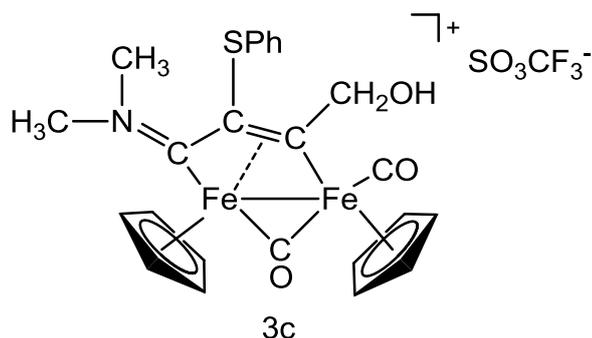


Figura 7

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **3b** (Figura 7), mostra nella parte catodica, due sistemi di picchi reversibili con potenziale formale di riduzione rispettivamente pari a : E^1 -1.822 V ed E^2 -2.438 V. Con l'aumentare della concentrazione di acido si osserva la diminuzione del picco anodico relativa alla coppia redox con potenziale formale E^1 -1.822 V, evidenziando come l'acido reagisca con la forma ridotta del complesso. Si osserva inoltre l'aumento di intensità del picco catodico della coppia redox preso in esame. Inoltre come per il composto **3a** il potenziale di scarica è anticipato rispetto al valore in assenza di mediatore. Anche in questo caso l'anticipo è riconducibile al fatto che il complesso di partenza è cationico e quindi facilmente riducibile.

Dai dati sperimentali si può ipotizzare un meccanismo identico a quello visto per il complesso **3a**, ovvero ECEC (Schema 12).

2.1.3 Caratterizzazione elettrochimica sul complesso : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^3\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{SPh})=\text{CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (3c**).**



Schema 14

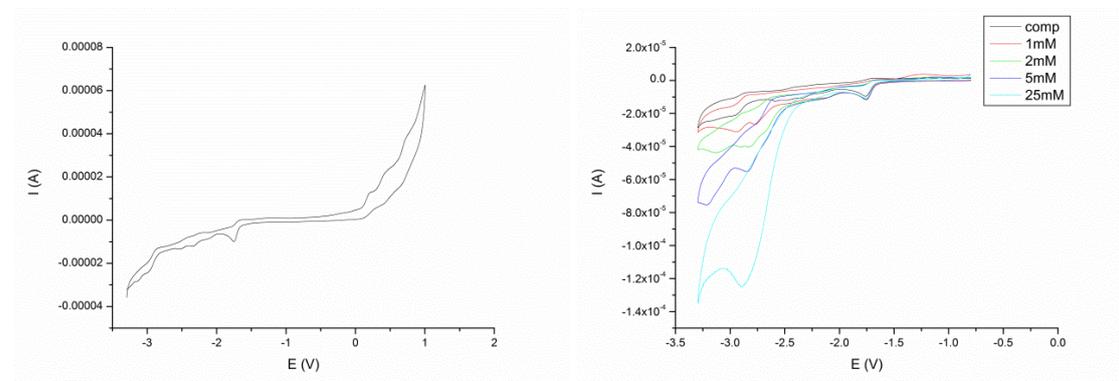


Figura 8

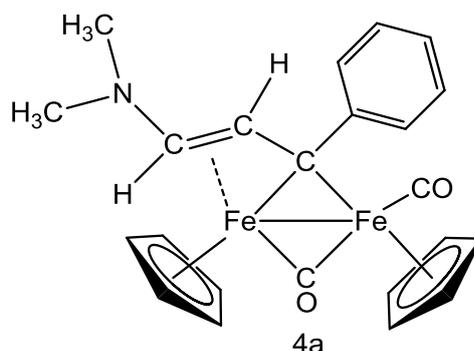
La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **3c** (Figura 8) mostra numerosi eventi elettrochimici. È impossibile attribuire i processi redox ad unico composto. La procedura di sintesi è piuttosto complessa così come la purificazione; questo spiegherebbe la complessità della caratterizzazione elettrochimica. Con l'aumentare della concentrazione di acido non si osserva nessun effetto sulle coppie redox. Il complesso non dà nessuna elettrocatalisi e l'inserimento del gruppo SPh non porta a nessun beneficio. Confrontandolo con il complesso **3b** dal quale si differenzia per il gruppo R'', gruppo SPh rispetto ad un protone, il risultato è completamente diverso. L'insieme dei risultati mostra che i complessi vinylimminio hanno scarse proprietà elettrocatalitiche per la generazione di idrogeno molecolare, visto i piccoli incrementi di corrente elettrica e di anticipo di potenziale. In particolare la presenza sul legante a ponte di eteroatomi (O e S) che in teoria potrebbero assolvere lo stesso ruolo dei leganti tiolati negli enzimi idrogenasi, non produce gli effetti desiderati. Anche il possibile vantaggio rappresentato dalla natura cationica dei complessi vinylimminio che certamente favorisce il primo stadio di riduzione, non si traduce in un significativo effetto catalitico sull'intero processo.

Una possibile spiegazione riguarda il carattere insaturo del legante a ponte: stadi successivi di riduzione e protonazione potrebbero generare specie stabili in cui il legante a ponte risulta idrogenato. Questa possibilità è suggerita dalle osservazioni sperimentali riguardanti la reattività dei complessi viniliminio. E' noto che questi possono subire addizione di idruro al legante vinilimmnio (il che equivale all'addizione di H⁺ e due elettroni, e successivamente di protonazione all'azoto. [10]

2.2. Studio complesso vinilalchilidene

La seconda famiglia di composti analizzati è quella dei complessi di vinilalchilidene. Come nei complessi di natura viniliminica è presente un legante C₃ per stabilizzare la struttura mediante una salda coordinazione a ponte costituita dall'unità alchilidenica e dal legame π con un gruppo olefinico. Nell'insieme, la modalità di coordinazione presenta analogie con allili a ponte. A differenza del complesso viniliminio il frammento C₃ è già ridotto. In questo modo si dovrebbe evitare che i vari stadi di riduzione e protonazione vadano ad interessare in modo prevalente il legante favorendo invece i processi che intervengono ai centri metallici per generare idrogeno.

2.2.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso [Fe₂{μ- η¹:η³-C(Ph)CH=CHN(Me)₂} (μ-CO)(CO)(Cp)₂] (4a).



Schema 15

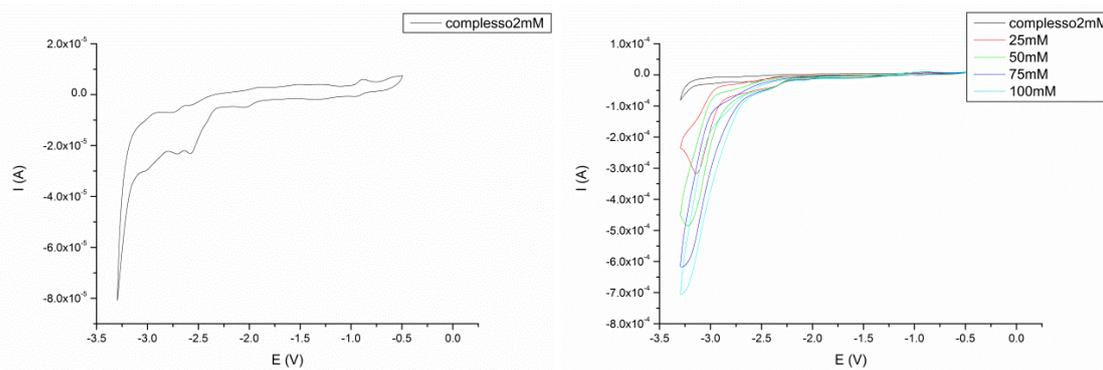


Figura 9

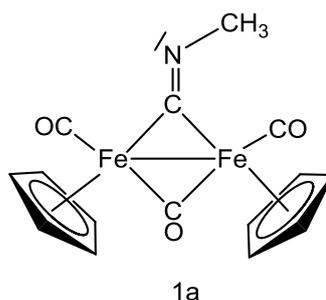
La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **4a** (Figura 9), mostra nella parte catodica un'onda di riduzione associata ad un processo irreversibile con potenziale pari a -2.601 V. La presenza di un processo irreversibile esclude un qualsiasi fenomeno elettrocatalitico in quanto la specie ridotta che si forma è instabile andando incontro a processi di frammentazione. Con l'aumentare della concentrazione di acido non notiamo nessuno effetto.

In base ai dati ottenuti abbiamo deciso di non proseguire gli studi sui complessi di natura vinilalchilidenica.

2.3 Studio di complessi con leganti a ponte C_1 .

I modesti risultati elettrocatalitici ottenuti con complessi sopra descritti ci hanno indotto a studiare complessi con leganti a ponte più semplici, ovvero contenenti un solo atomo di carbonio a ponte (leganti C_1). Come precedentemente citato uno dei motivi della scarsa efficienza dei complessi con leganti C_3 pare essere la possibile riduzione e protonazione del legante insaturo con la formazione di specie stabili. Leganti a ponte di tipo C_1 dovrebbero favorire processi elettrochimici e chimici centrati invece sui metalli e tali da promuovere l'attività catalitica. Nello stesso tempo i leganti C_1 esaminati dovrebbero garantire un'elevata stabilità strutturale ed evitare eventuali reazioni di frammentazione. In questa categoria rientrano varie famiglie di complessi che si differenziano principalmente per la natura del legante a ponte che può essere di origine ammino-carbinica, tiocarbinica e carbenica. Inoltre è stato studiato un complesso con un legante a ponte di natura isonitrilica.

2.3.1 Complesso con legante a ponte isonitrilico



Schema 16

Il complesso **1a** si differenzia rispetto al dimero commerciale $\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_4$ dalla presenza di un legante isonitrilico a ponte.

2.3.1.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CNMe})$ (**1a**)

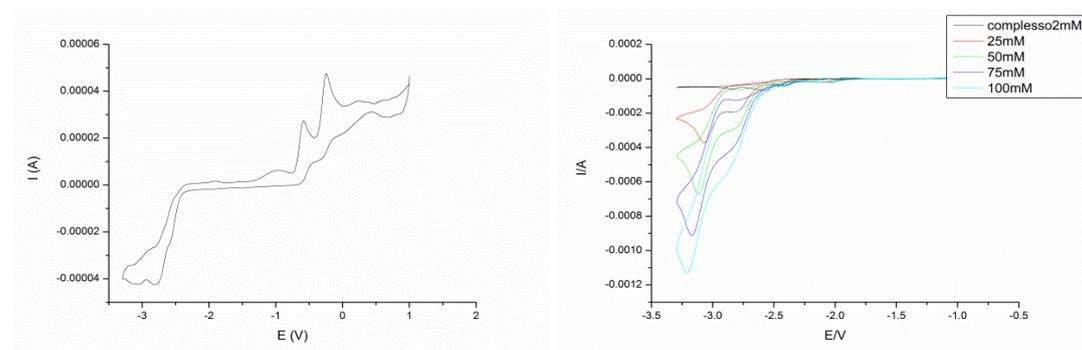
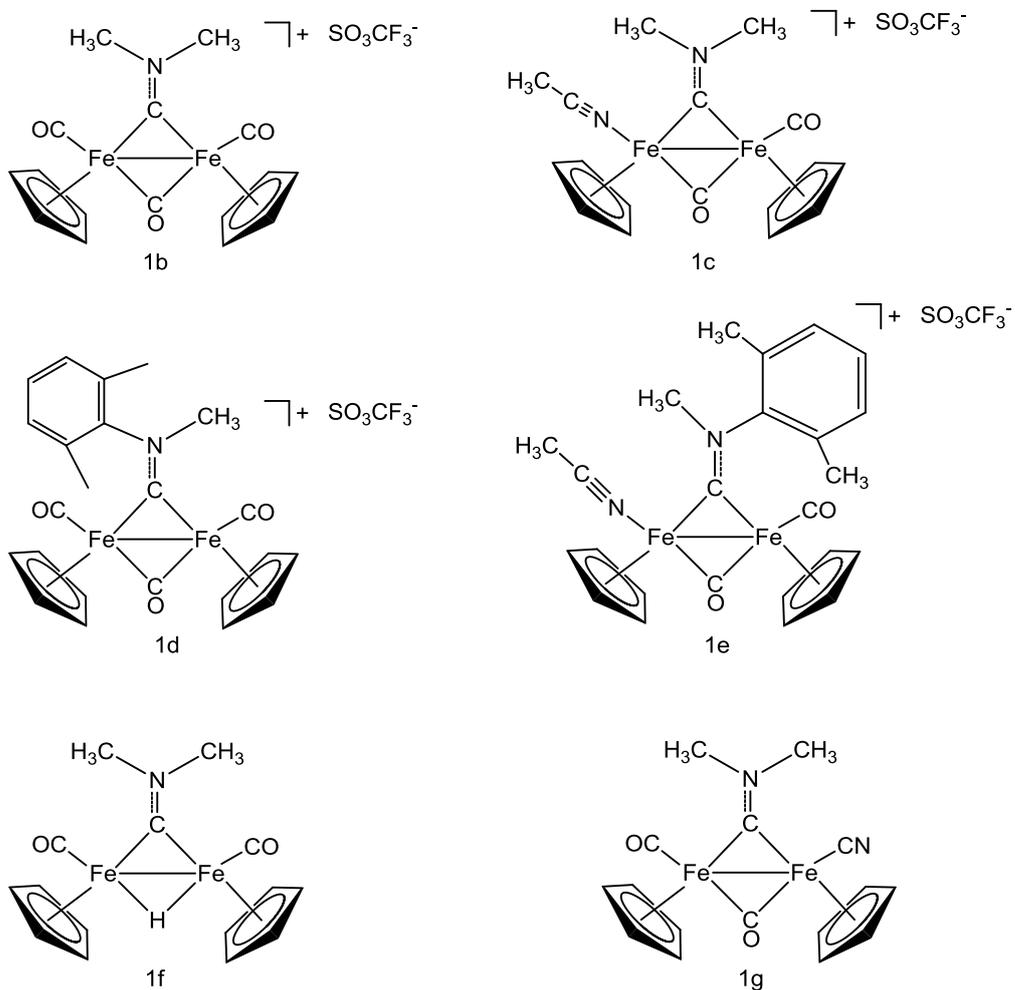


Figura 9

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1a** (Figura 9) nella parte catodica mostra 3 onde associate a dei processi irreversibili. I valori di potenziali di picco di riduzione sono rispettivamente pari a E^1 -2.584 V, E^2 -2.800 V ed E^3 -3.061 V. La presenza di onde irreversibili esclude qualsiasi evento di tipo elettrocatalitico in quanto il complesso ridotto risulta essere particolarmente instabile. In presenza di acido si osserva la presenza di una nuova coppia redox il cui potenziale formale è dipendente dalla concentrazione di acido acetico. Nonostante non si riscontrino una riduzione dell'overpotential abbiamo osservato un incremento di corrente elettrica dovuta alla scarica dell'idrogeno.

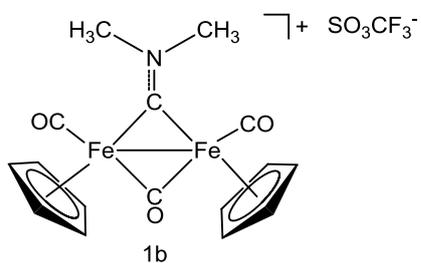
2.3.2 Complessi con legante a ponte di natura carbo-amminica

Nello schema seguente sono rappresentati tutti i complessi ammino-carbinici analizzati.



Schema 17

2.3.2.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso [Fe₂{μ-CN(Me₂)}(μ-CO)(CO)₂(Cp)₂] (**1b**)



Schema 18

Il complesso **1b** si differenzia rispetto al complesso **1a** dalla presenza di un gruppo metilico in più legato all'azoto.

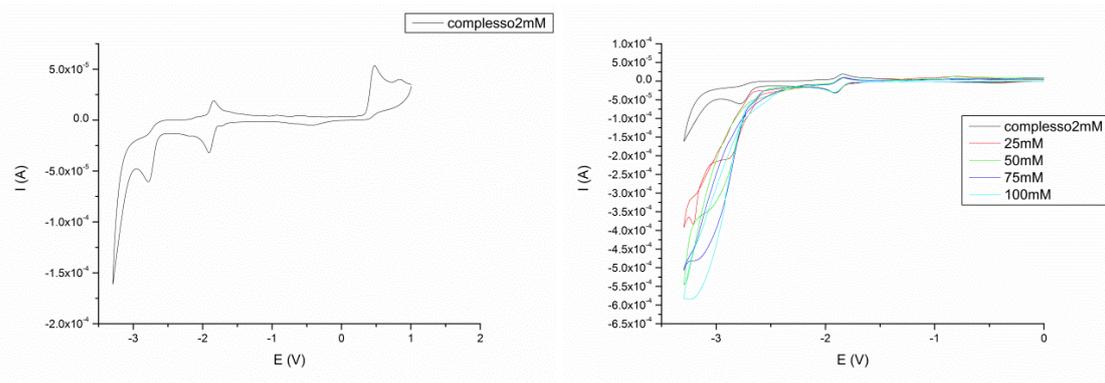
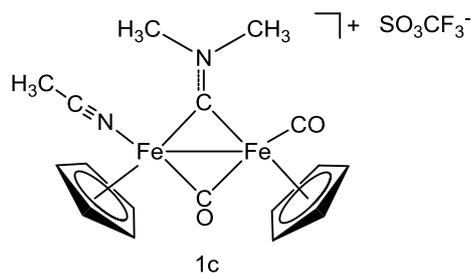


Figura 10

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1b** (Figura 10), nella parte catodica mostra un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione pari a -1.874 V. Con l'aumentare della concentrazione di acido non si nota nessuna attività elettrocatalitica della coppia redox presa in esame.

2.3.2.2 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me}_2)\}(\mu\text{-CO})(\text{NCMe})(\text{CO})(\text{Cp})_2]$ (**1c**)



Schema 19

A differenza del complesso precedente **1b** il complesso in esame **1c** presenta al posto di un carbonile, un legante nitrilico molto più labile. In questo modo cerchiamo di favorire il processo di interconversione aumentando l'accessibilità sul centro catalitico

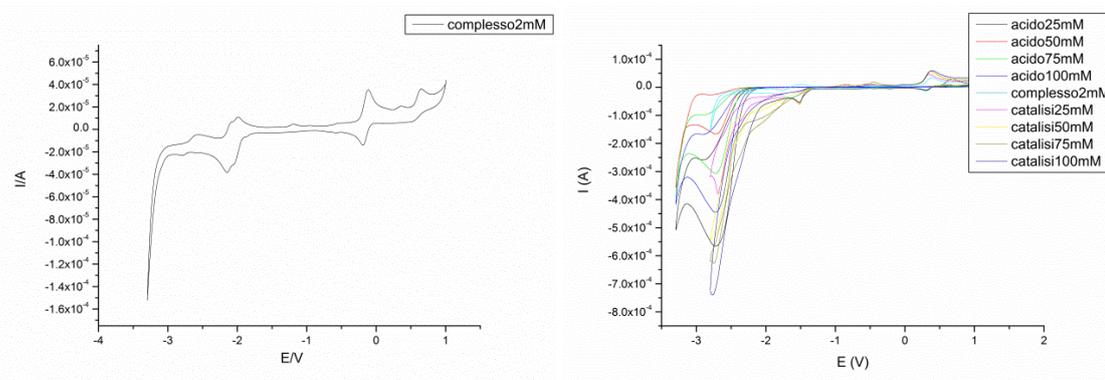
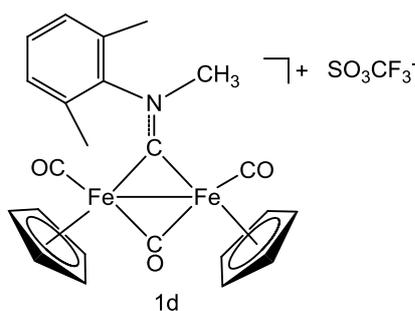


Figura 11

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1c** (Figura 11), nella parte catodica mostra 3 sistemi di picchi reversibili con potenziale formale di riduzione rispettivamente pari a : E^1 -2.020 V, E^2 -2.112 V e E^3 -2.690 V. I ΔE di picco $E1$ e $E2$ di circa 70 mV suggeriscono che il processo è mono-elettronico. Le caratterizzazioni voltammetriche in presenza di acido acetico evidenziano un suo effetto sul comportamento elettrochimico del complesso. Con l'aumentare della concentrazione di acido si osserva la diminuzione del picco anodico relativo alla coppie redox con potenziale formale rispettivamente pari a E^1 -2.020 V ed E^2 -2.112 V, evidenziando come l'acido reagisca con la forma ridotta del complesso. Si osserva un leggero aumento della corrente di picco catodico di queste coppie indicando un leggero effetto di elettrocatalisi. La scarica di idrogeno avviene ad un potenziale catodico leggermente inferiore rispetto a quello in assenza di catalizzatore. In base ai dati sperimentale si può ipotizzare che il meccanismo catalitico è identico a quello dei complessi **3a** e **3b**, ossia di tipo ECEC (Schema 12). Anche in questo caso l'ultimo evento rappresenta essenzialmente lo stadio lento del processo poiché la quantità di idrogeno generata non è elevata. Il dato ottenuto risulta interessante poiché indica come la presenza di un sito di coordinazione più accessibile possa favorire il processo elettrocatalitico.

2.3.2.3 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})(\text{Xyl})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ (**1d**)



Schema 20

Il complesso **1d** si differenzia dal composto **1b** precedentemente analizzato dalla presenza di un gruppo xilile al posto di un gruppo metile coordinato sull'atomo di azoto. Si cerca di capire che influenza può avere tale modifica nei confronti del processo di interconversione.

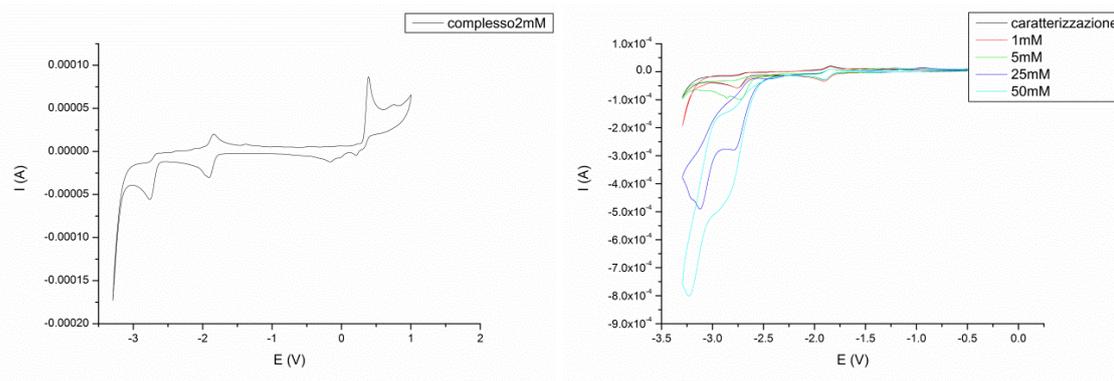
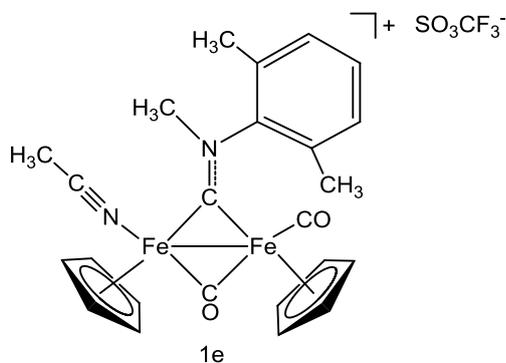


Figura 12

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1d** (Figura 12) nella parte catodica mostra un sistema di picchi reversibili con potenziale formale di riduzione pari a -1.875 V. Con l'aumentare della concentrazione di acido non si osservano effetti elettrocatalitici sulla prima coppia. Nonostante non si riscontri una riduzione dell'overpotential abbiamo tuttavia osservato un incremento di corrente elettrica dovuta alla scarica dell'idrogeno.

2.3.2.4 Caratterizzazione elettrochimica $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})(\text{Xyl})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)(\text{Cp})_2] (\mathbf{1e})$



Schema 21

Il complesso **1e** si differenzia dal complesso **1d** dalla presenza di un legante labile (nitrile) al posto un legante stabile come il carbonile. Si vuole cercare di verificare se la maggiore accessibilità al centro metallico possa veramente favorire il processo di interconversione come già visto con **1c**.

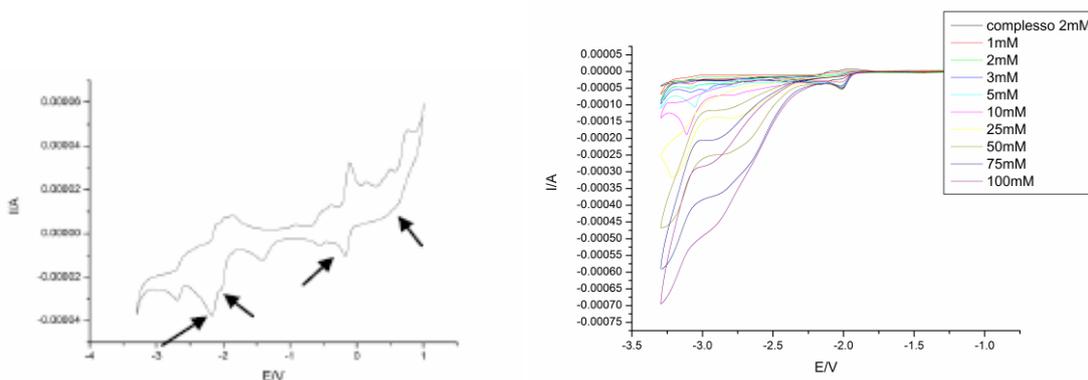
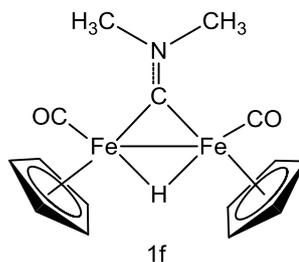


Figura 13

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1e** (Figura 13) presenta numerose onde catodiche ed anodiche di intensità di corrente variabile. I picchi minori si riferiscono ad impurezze contenute nel campione analizzato. Nella parte catodica si osservano due sistemi di picchi reversibili con potenziale formale di riduzione rispettivamente E^1 -2.011 V ed E^2 -2.128 V. Con l'aumentare della concentrazione di acido si osserva la diminuzione del picco anodico relativo delle coppie redox prese in esame, evidenziando come l'acido reagisca con la forma ridotta del complesso. Si osserva un leggero aumento della corrente di picco catodico di queste coppie indicando un leggero effetto di elettrocatalisi. Anche in questo caso si osserva un leggero anticipo del potenziale in cui avviene la scarica dell'idrogeno. Dai dati sperimentali siamo in grado di definire come per i complessi **3a**, **3b** ed **1c** il meccanismo con il quale catalizza il processo di interconversione. Anche in questo caso il meccanismo è di tipo ECEC. Il secondo evento C ovvero il rilascio di idrogeno è ancora il processo lento del processo. A differenza dei complessi attivi visti prima (**3a-b**), la velocità con cui avviene il secondo evento chimico è maggiore. Questo è stato possibile determinarlo effettuando delle prove con una velocità di scansione più elevata.

Il risultato ottenuto conferma ulteriormente l'ipotesi in parte già verificata con il complesso **1c** che la maggior accessibilità al sito attivo favorisce il processo di interconversione.

2.3.2.5 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-H})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2\}$ (**1f**)



Schema 22

Il complesso **1f** si differenzia dai precedenti in quanto al posto del carbonile a ponte è presente un atomo di H. L'ipotesi di partenza è quella di sfruttare la presenza di un idrogeno già coordinato al metallo per formare poi più facilmente l'idrogeno molecolare.

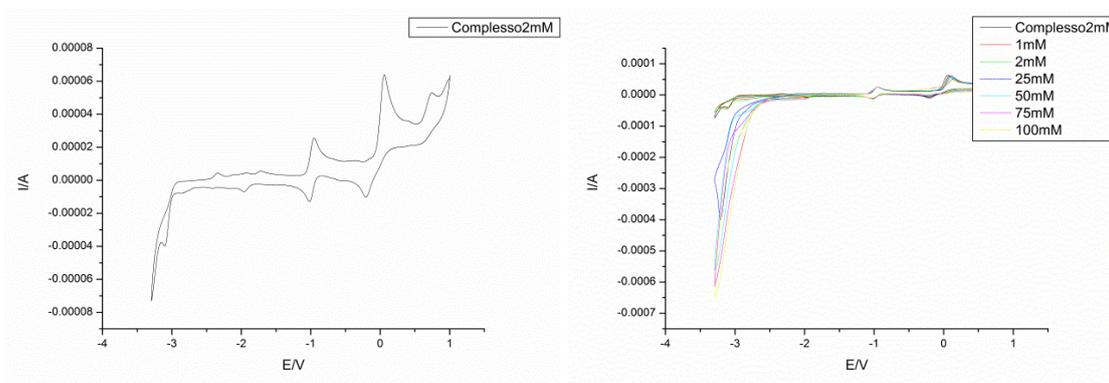
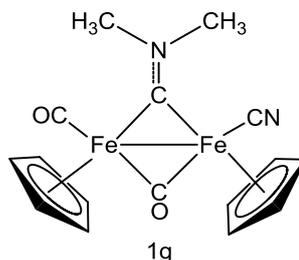


Figura 14

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1f**, (Figura 14) mostra nella parte catodica un'onda associata ad un processo irreversibile con potenziale -3.108 V. La presenza dell'evento irreversibile indica la formazione durante l'analisi di un composto ridotto instabile. La presenza di acido in soluzione non modifica il comportamento elettrochimico del composto in esame.

Il risultato finale è che il complesso **1f** risulta essere troppo stabile per funzionare da catalizzatore.

2.3.2.6 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2]$ (**1g**)



Schema 23

Il complesso **1g** si differenzia rispetto al complesso **1b** dalla presenza di un legante CN^- al posto di un carbonile terminale. La presenza del gruppo CN^- , legante anionico, riduce il complesso rendendolo neutro. L'obiettivo dell'analisi è capire gli effetti che un legante σ -donatore direttamente coordinato al metallo può avere nei confronti del processo di interconversione.

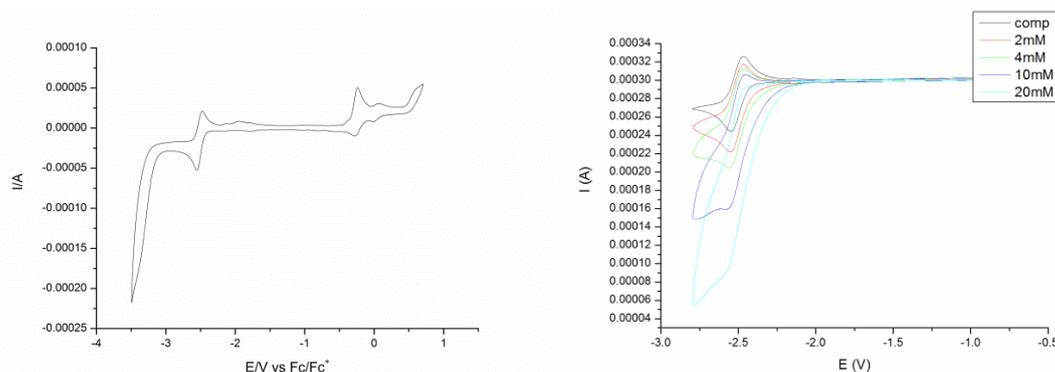


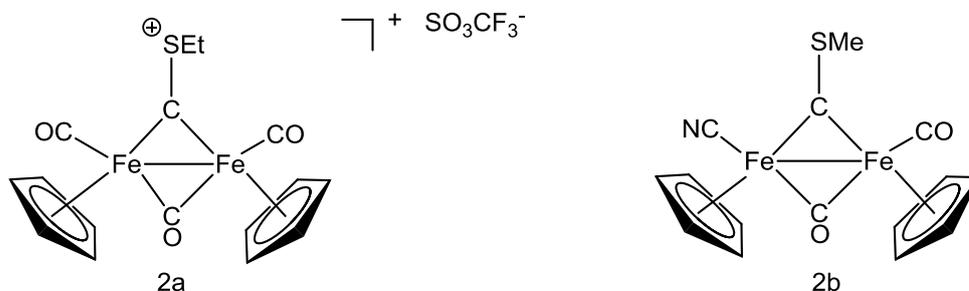
Figura 15

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1g** (Figura 15), mostra nella parte catodica un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione -2.516 V . La coppia redox con potenziale formale a -2.516 V è prossima alla scarica dell'idrogeno sull'elettrodo nudo. Il ΔE di picco di circa 80 mV suggerisce che il processo reversibile preso in esame è mono-elettronico. Con l'aumentare della concentrazione di acido si osserva la diminuzione del picco anodico relativa alla coppia redox analizzata, evidenziando come l'acido reagisca con la forma ridotta del complesso. Il forte aumento della corrente di picco catodico relativo a questa coppia suggerisce una buona attività elettrocatalitica. Il complesso è un mediatore redox efficace per l'evoluzione dell'idrogeno. Il meccanismo ipotizzato per questo complesso è di tipo ECEC, identico a quello rappresentato nello Schema 12. I dati ottenuti

confermano l'importanza di avere un gruppo CN^- coordinato direttamente con il metallo centrale, visto la buona quantità di idrogeno prodotta.

2.3.3 Complessi con legante a ponte di natura tiocarbinica

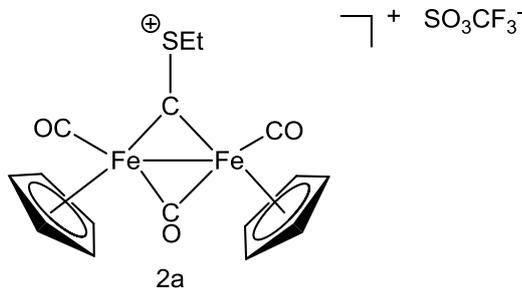
Nello schema seguente sono rappresentati i complessi tiocarbinici analizzati.



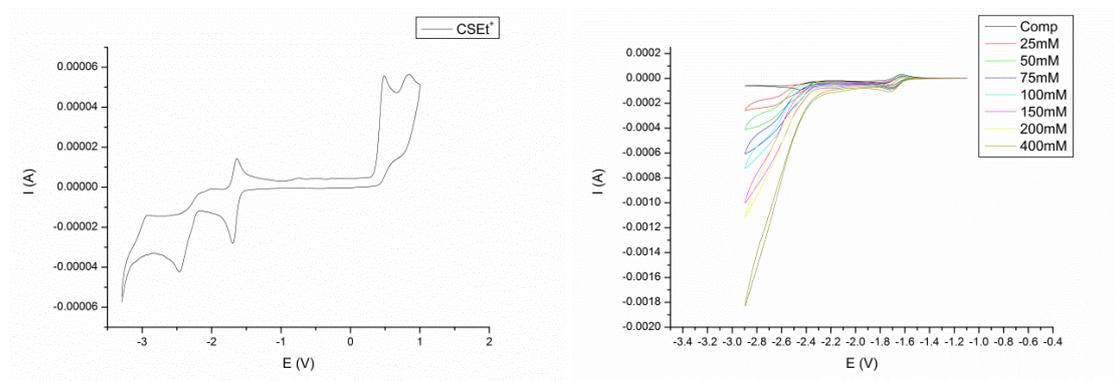
Schema 5

I complessi rappresentati nello schema 5 sono caratterizzati dalla presenza di un gruppo SR' . Questo tipo di eteroatomo è sempre presente nei leganti a ponte delle idrogenasi naturali più efficienti.

2.3.3.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SEt})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (2 a)



Schema 24



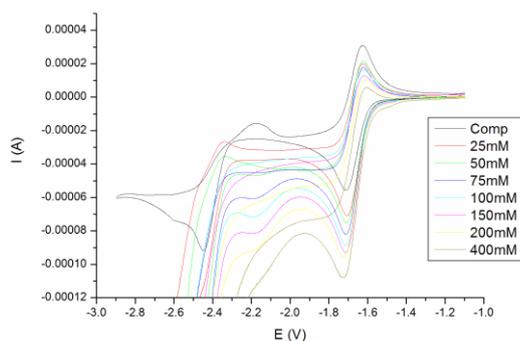
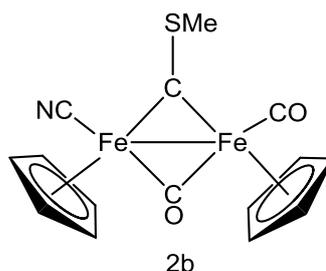


Figura 16

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **2a** (Figura 16), mostra nella parte catodica : un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione -1.670. Il ΔE di picco di circa 56 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Le prove effettuate con acido acetico hanno evidenziato un leggero evento elettrocatalitico, mentre quelle effettuate con un acido più concentrato un evento interessante. Il voltammogramma registrato in Figura 16 rappresenta la caratterizzazione in acido forte. Con l'aumentare della concentrazione di acido forte ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) si osserva la diminuzione del picco anodico relativa alla coppia redox presa in esame, evidenziando come l'acido reagisca con la forma ridotta del complesso. Si osserva inoltre un aumento della corrente di picco catodico di questa coppia indicando un effetto di elettrocatalisi. In questo caso si osserva un interessante anticipo del potenziale in cui avviene la scarica dell'idrogeno di almeno 0.6 V rispetto al potenziale di scarica in assenza di catalizzatore. Probabilmente la natura cationica del complesso favorisce l'anticipo. I dati ottenuti confermano l'importanza di avere un legante contenente S nell'intorno chimico del centro metallico. Anche per questo complesso il meccanismo di reazione è di tipo ECEC rappresentato nello schema 12.

2.3.3.2 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SMe})\}\{\mu\text{-CO}(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2\}]$ (**2b**)



Schema 25

Il complesso tiocarbinico **2b** si differenzia principalmente dal complesso **2a** dalla presenza di un gruppo CN⁻ al posto di un CO terminale. L'obiettivo è di confermare l'effetto positivo che il gruppo CN⁻ ha nei confronti del processo di interconversione.

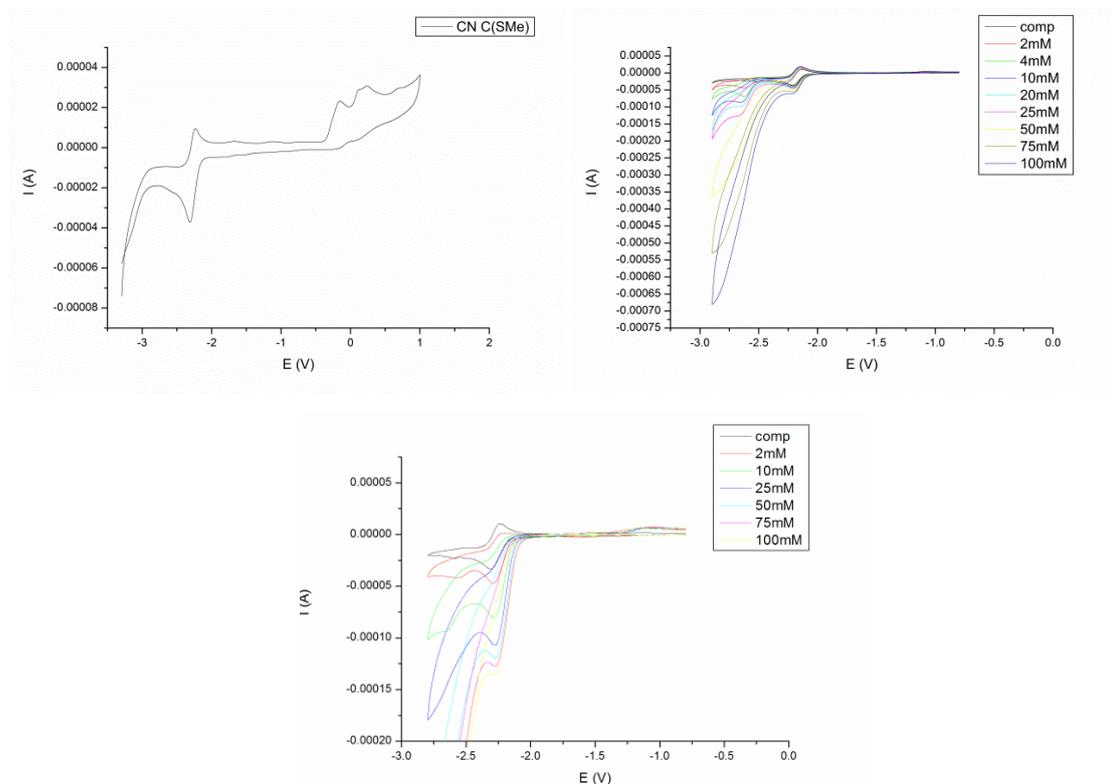


Figura 17

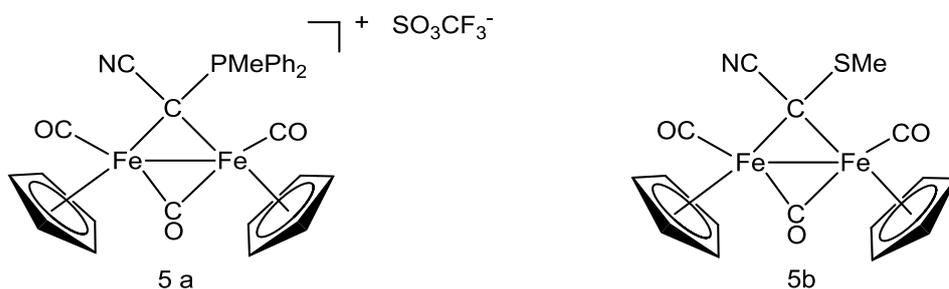
La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **2b** (Figura 17), mostra nella parte catodica, un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione pari a -2.272 V. Il ΔE di picco di circa 81 mV suggerisce che il processo preso in esame è mono-elettronico. Con l'aumentare della concentrazione di acido si osserva la diminuzione del picco anodico relativa alla coppia redox con potenziale formale rispettivamente pari a $E -2.272$ V, evidenziando come l'acido reagisca con la forma ridotta del complesso. Si osserva un forte aumento della corrente di picco catodico di questa coppia che indica un forte attività elettrocatalitica. Il potenziale di scarica dell'idrogeno in presenza di catalizzatore è prossimo al valore in assenza di catalizzatore ma la quantità di idrogeno prodotta è molto elevata.

Attraverso i dati sperimentali possiamo dedurre che anche per questo complesso il meccanismo più probabile è tipo ECEC. A differenza delle prove con i complessi attivi visti precedentemente, il secondo evento chimico non è più lo stadio lento della reazione visto la grande quantità di idrogeno generata. La presenza del CN⁻ favorisce sicuramente

la produzione di idrogeno rendendo il complesso neutro, e al contempo rendendo meno favorevole la prima riduzione che difatti avviene ad un potenziale catodico elevato.

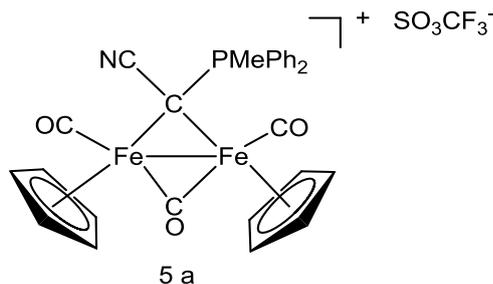
2.3.4. Complessi con legante a ponte di natura carbenica

Nello schema seguente sono rappresentati i complessi carbenici analizzati. I due complessi esaminati sono, rispettivamente, di natura cationica e neutra, contengono eteroatomi nel legante a ponte ed un gruppo CN, non direttamente legato al metallo ma come sostituente sul carbonio.



Schema 6

2.3.4.1 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{CN})(\text{PMePh}_2)\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (**5 a**)



Schema 26

Il complesso **5a** si differenzia dal dimero di partenza dalla presenza di un legante a ponte funzionalizzato con un gruppo CN ed un gruppo PR_3 . L'obiettivo di questa prova è verificare l'eventuale influenza del gruppo CN sul processo di interconversione pur non essendo direttamente collegato al centro metallico.

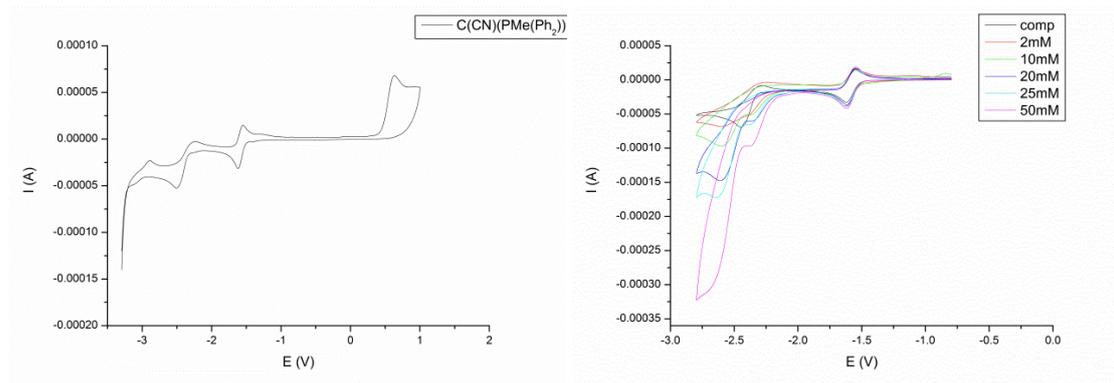
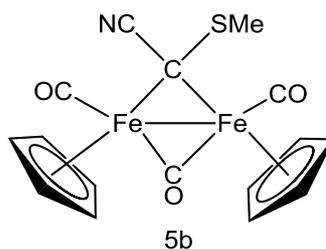


Figura 18

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **5a** (Figura 18), mostra nella parte catodica, un sistema di picchi quasi reversibile ed un sistema di picchi reversibile. Il potenziale formale di riduzione di E^1 è -1.585 V, mentre il potenziale formale di riduzione E^2 è -2.402 V. Il ΔE di picco dell'evento reversibile di circa 67 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Nonostante la presenza di due eventi reversibili all'aumentare della concentrazione di acido non si è notato nessun fenomeno di tipo elettrocatalitico. I dati ottenuti dimostrano che il gruppo CN per favorire il processo di interconversione deve essere direttamente coordinato al metallo centrale.

2.3.4.2 Caratterizzazione elettrochimica del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{CN})(\text{SMe})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ (**5b**)



Schema 27

Il complesso **5b** si differenzia dal complesso **5a** precedentemente analizzato dalla presenza di un gruppo tiolato rispetto ad un gruppo di natura fosfinica. Obiettivo della prova verificare se i gruppi CN^- e SMe interferiscono positivamente nel processo di interconversione.

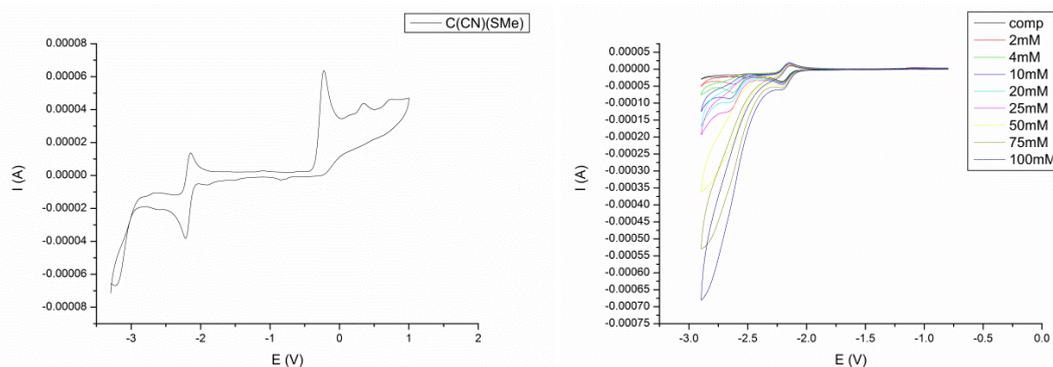


Figura 19

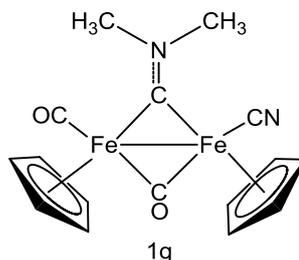
La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **5b** (Figura 19), mostra nella parte catodica, un sistema di picchi reversibile

Il potenziale formale di riduzione di E^1 è -2.180 V. Il ΔE di picco dell'evento reversibile di circa 73 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Nonostante la presenza di un evento reversibile la caratterizzazione in presenza di acido non ha mostrato nessun evento elettrochimico. I dati ottenuti confermano che un gruppo σ -donatore può giocare un ruolo chiave nel processo di interconversione soltanto se è strettamente coordinato al sito attivo. In questo complesso la presenza di un gruppo SR non porta nessun beneficio al processo di interconversione.

L'insieme dei risultati mostra che la natura del legante C_1 e di quelli ancillari legati terminalmente ad uno dei due atomi metallici sono in grado di influenzare notevolmente le caratteristiche elettrochimiche del complesso. Come prevedibile, la presenza di leganti labili (nitrile) legati al metallo centrale favorisce l'attività catalitica aumentando l'accessibilità al sito attivo e quindi favorendo la protonazione al centro metallico. I risultati hanno evidenziato due fattori che promuovono l'attività catalitica: la presenza di un atomo di zolfo nel legante a ponte (complessi **2a**, **2b**), e la presenza di un legante CN^- direttamente coordinato al metallo. E' opportuno rilevare che questi due fattori sono presenti anche negli enzimi idrogenasi naturali. Quindi benché i complessi dinucleari del Ferro da noi studiati si differenziano in larga misura da quelli presenti nelle idrogenasi naturali, permangono alcune interessanti analogie.

Infine complessi con leganti idrurici o carbenici risultano essere troppo stabili. La stabilità del complesso idrurico è nota [11]. Per le strutture carbeniche una possibile spiegazione può essere che il carbonio a ponte è di tipo sp^3 ed il suo carattere "satturo" non è in grado di promuovere reazioni di riduzione ai centri metallici.

2.4 Ancoraggio del catalizzatore sull'elettrodo



Schema 23

Durante le prove voltammetriche sul composto **1g** si è osservato un comportamento elettrochimico particolare. Il comportamento riscontrato denota la presenza di un deposito attivo sulla superficie dell'elettrodo. L'elettrodo così modificato è stato provato nella soluzione di ACN + TBHF classica, il voltammogramma ottenuto è simile a quello del complesso **1g** in soluzione. Questa prova si indica che il materiale depositato è largamente simile al complesso **1g**. Si sono quindi studiate le condizioni necessarie per far avvenire la deposizione. Dopo una lunga indagine sono state valutate diverse ipotesi, tra cui quella che la deposizione fosse dovuta a delle interazioni chimiche tra il legante CN^- del complesso e il carbonio dell'elettrodo. Infine si è scoperto che la deposizione dipende esclusivamente dalla presenza di argento nell'ambiente di reazione; l'argento è liberato in piccolissime quantità dall'elettrodo di riferimento. Ulteriori indagini hanno permesso di stabilire le condizioni ottimali per depositare il complesso sull'elettrodo: 20 cicli ad un potenziale da -3.496 V a 1.004 V con una velocità di scan rate pari a 0.05 v/s in una soluzione di ACN con una concentrazione rispettivamente di: complesso 2 mM, 0.1 mM AgNO_3 e TBHF 0.1 M.

In seguito è stata studiata l'attività catalitica dell'elettrodo su cui si è formato il deposito utilizzando concentrazioni di acido crescenti. I dati ottenuti sono soddisfacenti in quanto anche in questo caso si osserva l'aumento della corrente del picco catodico e la scomparsa di quello anodico (Figura 20) confermando il ruolo elettrocatalitico del complesso.

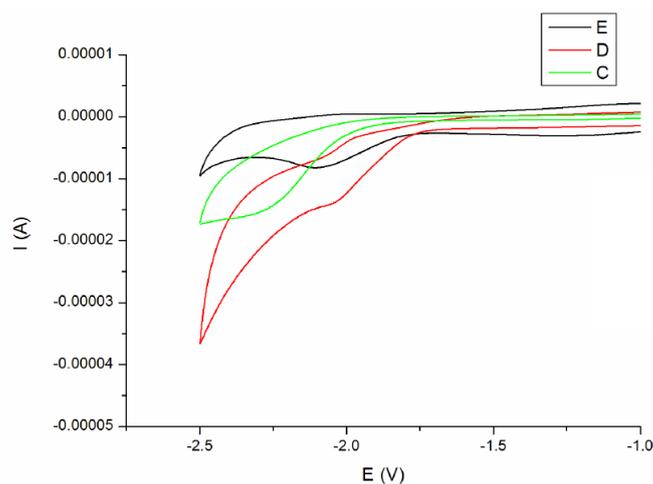


Figura 20

E = elettrodo in soluzione ACN + TBHF

C = elettrodo nudo in soluzione ACN + TBHF + acido

D = elettrodo modificato in soluzione ACN + TBHF + acido

L'elettrodo modificato è stato inoltre analizzato in una soluzione acquosa in presenza di tampone fosfato (pH 7) ad un potenziale da -1.5 V a 0.5V ad una velocità di scan rate pari a 0.05 m/s. Anche in questo i risultati ottenuti sono particolarmente interessanti. Come si può vedere nella Figura 21, nel caso dell'elettrodo modificato si osserva una riduzione del overpotential (potenziale al quale avviene la scarica di idrogeno) che nel caso dell'elettrodo nudo non osserviamo. I voltammogrammi rappresentati in Figura 21 sono riferiti non alla coppia ferrocene/ferrocenio ma al S.H.E.

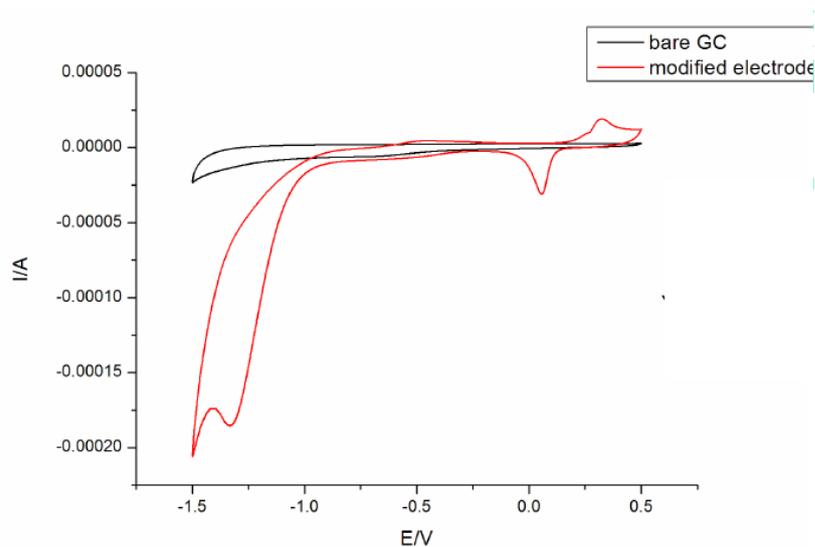


Figura 21

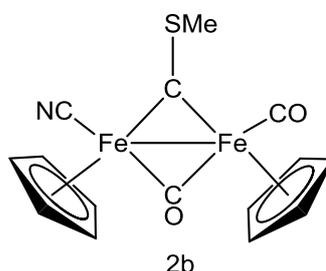
Allo stadio attuale gli studi sono in una fase ancora preliminare e non è dato conoscere con precisione le caratteristiche del materiale depositato sull'elettrodo ed il ruolo dell'argento nella deposizione. Tuttavia i risultati ottenuti e le buone proprietà catalitiche osservate incoraggiano a proseguire gli studi in questa direzione.

3. Conclusioni e prospettive future

I risultati del lavoro svolto indicano che complessi dinucleari del Ferro contenenti legante a ponte al carbonio (in particolare leganti C₁ carbini, ma anche leganti C₃) manifestano le interessanti proprietà catalitiche per la generazione di idrogeno molecolare. L'indicazione di maggior rilievo che ne deriva è che la ricerca di catalizzatori per la formazione di idrogeno da "water-splitting" non è necessariamente confinata a specie che riproducono il centro attivo delle idrogenasi [FeFe], ma che anche altri complessi metallorganici potrebbero dimostrare analoghe proprietà.

Nello studio effettuato sono state analizzate diverse categorie di complessi dinucleari che si differenziano tra loro per la natura del legante a ponte e per i leganti ancillari terminali. Leganti a ponte al carbonio come carbini, carbeni, viniliminio e vinilalchilidene si sono dimostrati in grado di impedire la frammentazione dei composti dinucleari nel corso dei vari step chimici ed elettrochimici del processo.

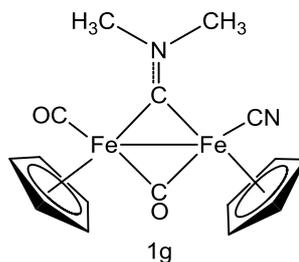
Tra tutti i complessi analizzati i più efficienti sono i complessi di natura tiocarbinica e i complessi in cui un legante CN⁻ è direttamente coordinato al metallo centrale.



Schema 25

E' opportuno rilevare che questi due fattori sono presenti anche negli enzimi idrogenasi naturali. Quindi benché i complessi dinucleari del Ferro da noi studiati si differenziano in larga misura da quelli presenti nelle idrogenasi naturali, permangono alcune interessanti analogie. Dati sperimentali ottenuti evidenziano come anche una maggior accessibilità al sito metallico possa favorire il processo di interconversione.

E' stato inoltre osservato e studiato preliminarmente un metodo di ancoraggio del complesso **1g** sulla superficie dell'elettrodo.



Schema 23

Il deposito formato mostra un'attività elettrocatalitica simile a quella del complesso in soluzione. In seguito alla sua deposizione, il deposito ha mostrato una interessante attività elettrocatalitica nei confronti del processo di interconversione dell'idrogeno anche in presenza di soluzione acquose in assenza di qualsiasi aggiunta di acido. La natura delle specie depositate sull'elettrodo non è ancora perfettamente conosciuta; lo studio è ancora nella fase iniziale e in futuro sarà necessario approfondire questo aspetto. Il fenomeno della deposizione risulta particolarmente interessante e promettente in prospettiva futura, in quanto molti lavori recentemente riportati in letteratura evidenziano la difficoltà nell'ancorare specie attive ad elettrodi, con l'obiettivo di creare dispositivi da utilizzare in catalisi eterogenea.

4. Parte sperimentale

4.1 Sintesi e Caratterizzazione

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

I solventi : diclorometano (CH_2Cl_2)(dcm), tetraidrofurano (THF), acetonitrile (CH_3CN) e etere di petrolio (Etp), sono stati distillati su appropriato agente anidrificante (Na su benzofenone per THF, CaH_2 per CH_2Cl_2 e CH_3CN ed infine lega Na/K per Etp) e conservati su setacci molecolari.

I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati tramite metodi spettroscopici (NMR,IR).

Gli spettri IR sono stati eseguiti con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum 2000 utilizzando una cella di NaCl (spessore 1mm) per le soluzioni. La precisione sul numero d'onda registrato è $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Gli spettri NMR sono stati registrati a 298 K impiegando lo strumento Varian Mercury Plus VX 400 (^1H , 399.9; ^{13}C , 100.6 MHz). Tutti i valori di chimica shift sono stati riportati in ppm (scala δ) utilizzando come standard interno tetrametilsilano (TMS) o la risonanza del residuo protonico non deuterato: CDCl_3 (^1H -NMR : 7.26, ^{13}C -NMR: 77.1) e CD_3CN (^1H -NMR : 1.94, ^{13}C -NMR: 1.32, 118.26)

Le procedure di sintesi per i prodotti **1b**, **1c**, **1d**, **1e** e **1g**, sono state modificate rispetto a quelle riportate in letteratura. [17]. La procedura di sintesi per il prodotto **1h** è stata modificata rispetto a quella riportata in letteratura. [11]. Le procedure e le caratterizzazione dei prodotti **2a**, **5a** e **5b** sono già state riportate in letteratura, rispettivamente [14][15][16]. Le procedure di sintesi dei complessi **3a**, **3b**, **3c** e **4a** sono state modificate rispetto a quelle riportate in letteratura. [9]. La procedura di sintesi e caratterizzazione del complesso **1a** è già stata riportata in letteratura.[18]

4.2 Misure Elettrochimiche

Le misure elettrochimiche sono state condotte mediante la tecnica della voltammetria ciclica. I voltammogrammi sono stati registrati in una cella elettrochimica a tre elettrodi, con un potenziostato CHI 660 C in una soluzione deareata di aceto nitrile (ACN), contenente tetrabutyl ammonio esafluoruro fosfato (TBHF) 0.1 M utilizzato come elettrolita di supporto. L'elettrodo di lavoro utilizzato è un disco di Glassy Carbon di diametro 3 mm, sottoposto precedentemente a pulizia meccanica con carta vetrata di diverse granulometrie e lappatura tramite Al_2O_3 (0.045 μM). L'elettrodo di riferimento utilizzato è un elettrodo *home made* Ag / AgNO_3 0.1M, e i potenziali riportati in questo elaborato sono riferiti alla coppia Ferrocene / Ferrocenio come consigliato dalla IUPAC. [12] Il contro elettrodo utilizzato è costituito da un filo di platino. In tutte le prove svolte è stata utilizzata la compensazione della resistenza .

I vari complessi analizzati (concentrazione 2mmol) sono stati caratterizzati in voltammetria ciclica (scan rate 0.05 v/s, 5 cicli), tra il limite catodico e anodico di scarica del solvente.

Le proprietà catalitiche dei complessi verso la riduzione H^+ / H_2 sono state studiate sempre in voltammetria ciclica (scan rate 0.05 v/s) in una soluzione acetonitrile (ACN)-TBHF (0.1M) contenenti acido acetico a diverse concentrazioni (tra 1 e 100 mmol).

Nel caso in cui il voltammogramma non sia stabile (eventuale passivazione dell'elettrodo), le prove di catalisi sono state effettuate tra -0.496 V e circa -3.496 V.

Tutti i complessi analizzati mostravano processi redox. Nel caso in cui il comportamento della coppia redox sia reversibile è stato calcolato il suo potenziale formale (E°) come semisomma del potenziale di picco anodico e del potenziale di picco catodico. Nel caso in cui il processo sia irreversibile o quasi reversibile è stato utilizzato il potenziale di picco.

Il numeri di elettroni scambiati è stato calcolato per i processi reversibili dalla differenza tra il potenziale di picco anodico e il potenziale di picco catodico (ΔE_p). Nel caso tale valore sia circa 59 mV (solitamente maggiore) viene scambiato un solo elettrone. [13]

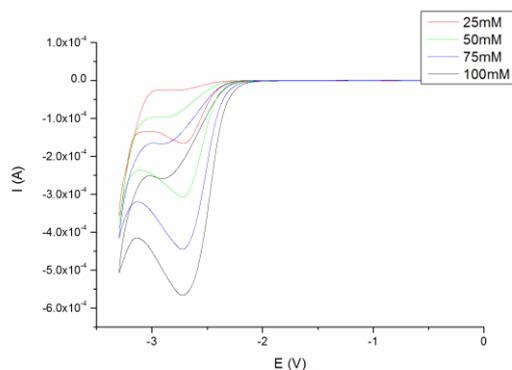
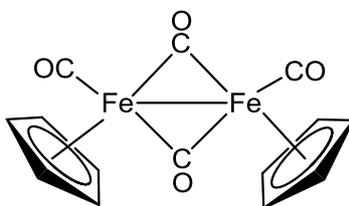


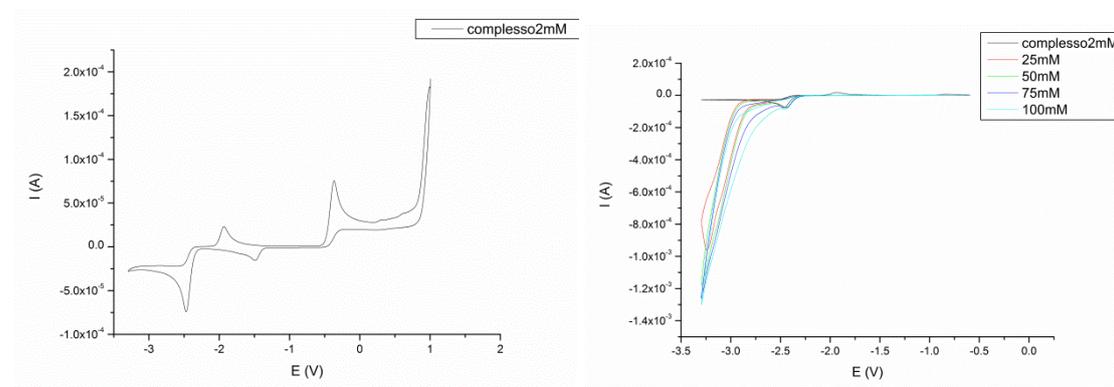
Figura 22

Il voltammogramma rappresentato in Figura 22 è ottenuto dalla soluzione di partenza ACN + TBHF in assenza di mediatore redox.

4.3 $\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_4$ (prodotto commerciale)



Caratterizzazione elettrochimica

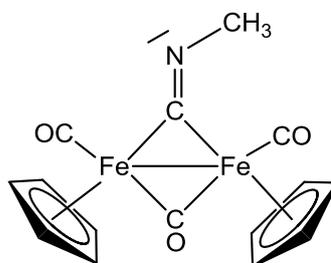


dimero commerciale	E_{red}^1		E_{ox}^1
Cinetica	quasi reversibile		irreversibile
Potenziale (V)	-2.470	-1.934	-0.366
Intensità (A)	-7.081×10^{-5}	2.297×10^{-5}	7.515×10^{-5}

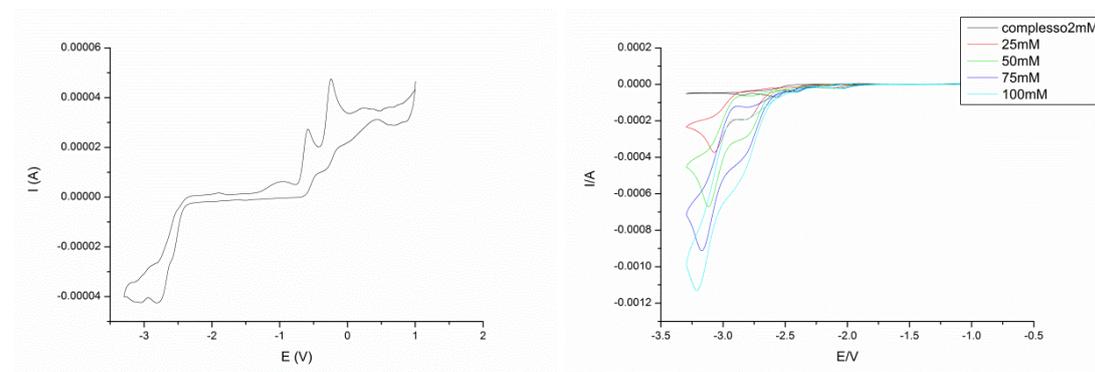
La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del dimero commerciale mostra un sistema di picchi quasi reversibile nella parte catodica con potenziale di picco di riduzione pari a -2.470 V e un'onda di ossidazione irreversibile a -

0.366 V. Le prove effettuate in presenza di acido non mostrano attività elettrocatalitica della coppia redox in riduzione.

4.3.1 $\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CNMe})$ (**1a**)



Caratterizzazione elettrochimica

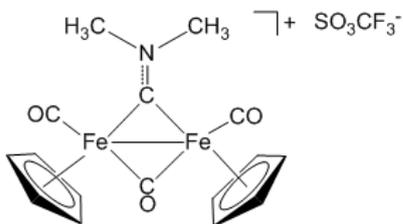


1a	E_{red}^3	E_{red}^2	E_{red}^1	E_{ox}^1	E_{ox}^2
Cinetica	irreversibile	irreversibile	irreversibile	irreversibile	irreversibile
Potenziale (V)	-3.061	-2.800	-2.584	-0.583	-0.240
Intensità (A)	-2.255×10^{-6}	-1.636×10^{-5}	-2.175×10^{-5}	2.482×10^{-5}	2.667×10^{-5}

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1a** nella parte catodica mostra 3 onde associate a dei processi irreversibili. I valori di potenziali di picco di riduzione sono rispettivamente pari a E^1 -2.584 V, E^2 -2.800 V ed E^3 -3.061 V. Le prime due onde si sovrappongono parzialmente e i valori di picco sono determinati in modo approssimato. Nella parte anodica si osservano due onde associate a due processi irreversibili. I potenziali di ossidazione di picco sono rispettivamente pari a : E_1 -0.583 V e E_2 -0.240 V. In presenza di acido si osserva la presenza di una nuova

coppia di redox il cui potenziale formale è dipendente dalla concentrazione di acido acetico.

4.3.2 Sintesi di $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ (**1b**)



Procedura

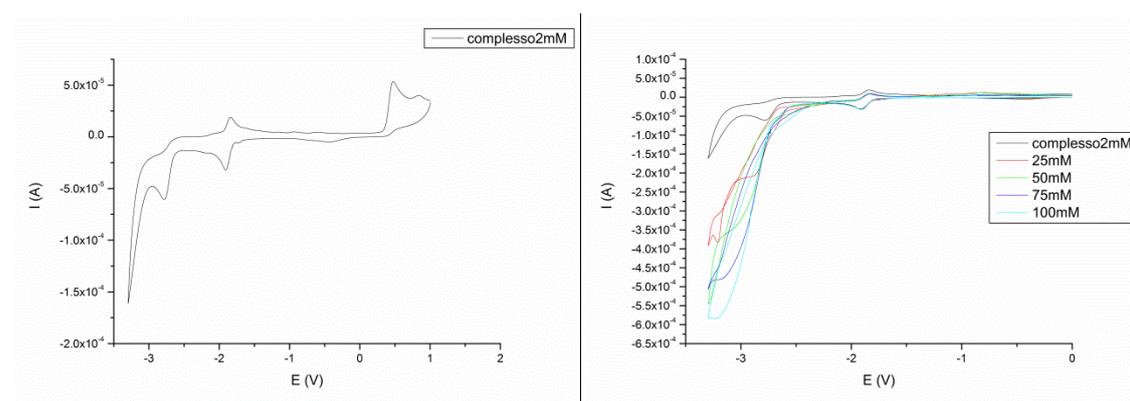
All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 8 gr (0.02mol) di aminocarbino in dcm (70ml) e si aggiungono circa 2mL di metil triflato (0.02 mol); si lascia in agitazione per mezz'ora a temperatura ambiente. La miscela di reazione viene poi cromatografata su colonna di allumina in atmosfera inerte: il prodotto, di color rosso, viene eluito con MeOH dopo aver eluito precedentemente con dcm per eliminare possibili impurezze.

Caratterizzazione :

IR (CH₂Cl₂) ν max (cm⁻¹) : 2022 vs (CO), 1990 m (CO), 1836 s (μ-CO), 1603 m (μ-CN).

¹H NMR (CD₃CN) : δ 5.27 (s, 10H, Cp); δ 4.13 (s, 6H, NMe₂).

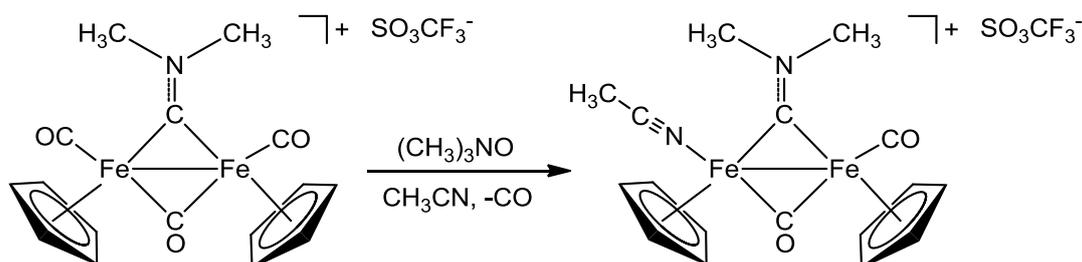
Caratterizzazione elettrochimica



1b	E_{red}^2	E_{red}^1		E_{ox}^1	
Cinetica	irreversibile	reversibile		quasi reversibile	
Potenziale (V)	-2.756	-1.909	-1.839	0.458	-0.196
Intensità (A)	-5.108×10^{-5}	-2.497×10^{-5}	-1.974×10^{-5}	6.171×10^{-5}	-6.183×10^{-6}

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1b**, nella parte catodica mostra un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione pari a -1.874 V e un'onda associata ad un processo irreversibile con potenziale -2.756 V. Nella parte anodica si osserva un sistema di picchi quasi reversibile con potenziale di picco di ossidazione pari a 0.458 V. Le prove effettuate in presenza di acido non mostrano attività elettrocatalitica delle due coppie redox in riduzione.

4.3.3 Sintesi di : $[Fe_2\{\mu-CN(Me)_2\}(\mu-CO)(NCMe)(CO)(Cp)_2]$ (**1c**)



Procedura

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 270 mg (0.5 mmol) di **1b** in acetonitrile (20 ml) e si aggiungono circa 75 mg di Me_3NO (1 mmol); si lascia in agitazione per mezz'ora a temperatura ambiente. A reazione terminata si fa evaporare il

solvente *in vacuo*. Il solvato-complesso così ottenuto viene disciolto in una piccola aliquota di dcm e purificato tramite filtrazione su celite, condotta in atmosfera inerte. Il prodotto di color rosso-marrone viene eluito con dcm.

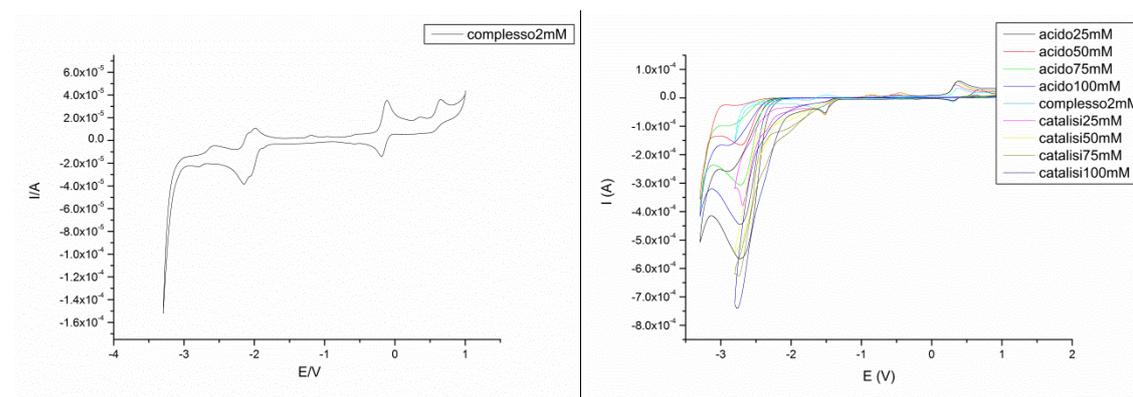
Caratterizzazione :

IR (CH₂Cl₂) v max (cm⁻¹) : 1984 vs (CO), 1815 s (μ-CO), 1584 m (μ-CN).

¹H NMR (CD₃CN) : δ 4.98, 4.86 (s, 10H, Cp); 4.66, 4.31 (s, 6H, N-Me); 1.92 (s, 3H, NCMe)

¹³C-NMR (CD₃CN) : δ 330.4 (μ-C); 266.2 (μ-CO); 211.2 (CO); 130.7 (MeCN); 88.7, 87.0 (Cp); 53.2 (N-Me); 4.4 (MeCN).

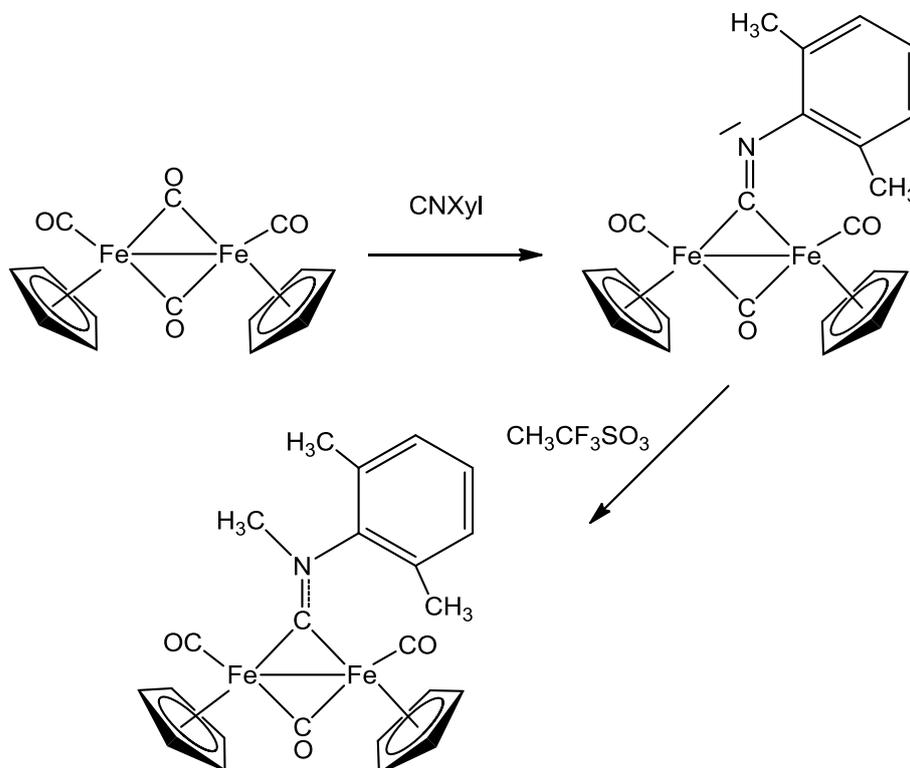
Caratterizzazione elettrochimica



1c	E_{red}³		E_{red}²		E_{red}¹		E_{ox}¹		E_{ox}²
Cinetica	reversibile		reversibile		reversibile		reversibile		irr.
Potenziale (V)	-2.800	-2.579	-2.146	-2.077	-2.053	-1.987	-0.111	-0.191	-0.318
Intensità (A)	-2.832 x10 ⁻⁶	3.529 x10 ⁻⁶		1.476 x10 ⁻⁵	-2.550 x10 ⁻⁵		2.817 x10 ⁻⁵	-1.862 x10 ⁻⁵	1.282 x10 ⁻⁵

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1c**, nella parte catodica mostra 3 sistemi di picchi reversibili con potenziale formale di riduzione rispettivamente pari a : E^1 -2.020 V, E^2 -2.112 V e E^3 -2.690 V. Le prime due onde di riduzione sono parzialmente sovrapposte. I ΔE di picco E^1 e E^2 di circa 70 mV suggeriscono che il processo è mono-elettronico. Nella parte anodica si osserva un sistema di picchi reversibile con potenziale di picco di ossidazione pari a -0.111 V e un'onda associata ad un processo irreversibile con potenziale -0.318 V.

4.3.4 Sintesi di : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})(\text{Xyl})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ (**1 d**)



Procedura

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 7.33 g (0.02 mol) di $\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_4$ in acetonitrile (35 mL) e si aggiungono 1.70 g di Xylil-isocianuro (0.01 mol); si porta a temperatura di riflusso e si lascia in agitazione per almeno 6 ore. La miscela di $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CNMeXyl}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2] + \text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_4$ viene sciolta in dcm (30-40 mL) e si aggiunge $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ (1 equivalente, 1.4 mL), si lascia in agitazione per 4 h. La miscela di reazione viene poi cromatografata su colonna di allumina impaccata con una miscela 70:30 dcm-Etp, in atmosfera inerte: il prodotto, di color rosso, viene eluito con MeOH

dopo aver eluito precedentemente con dcm per eliminare possibili impurezze e dimero non reagito.

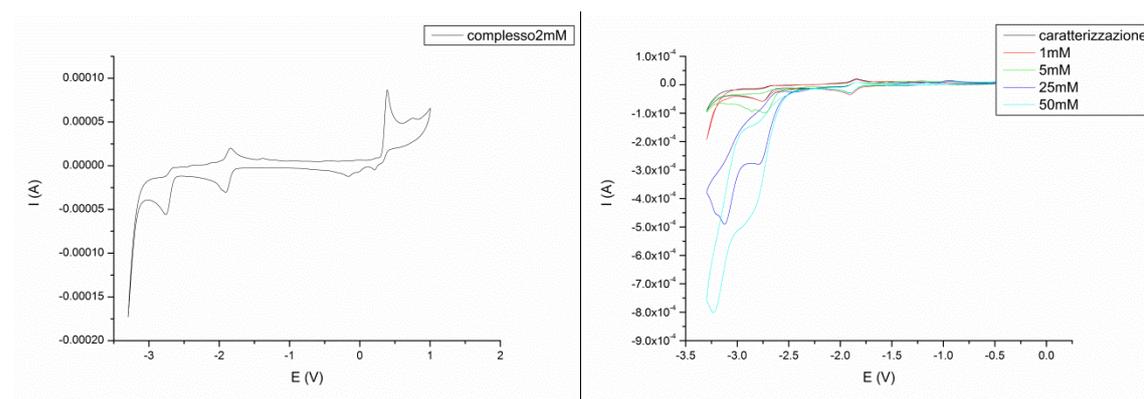
Caratterizzazione :

IR (CH₂Cl₂) v max (cm⁻¹) : 2034 vs (CO), 1992 m (CO), 1839 s (μ-CO), 1528 w (μ-CN).

¹H NMR (CDCl₃) : δ 7.34-7.28 (m, 3H, Me₂C₆H₃); 5.44, 4.78 (s, 10H, Cp); 4.42 (s, 3H, N-Me); 2.66, 2.10 (s, 6H, Me₂C₆H₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) : δ 327.8 (μ-C); 253.9 (μ-CO); 208.6 (CO); 133.7-129.8 (Me₂C₆H₃); 91.1, 91.3 (Cp); 56.3 (N-Me); 19.3, 18.1 (Me₂C₆H₃)

Caratterizzazione elettrochimica

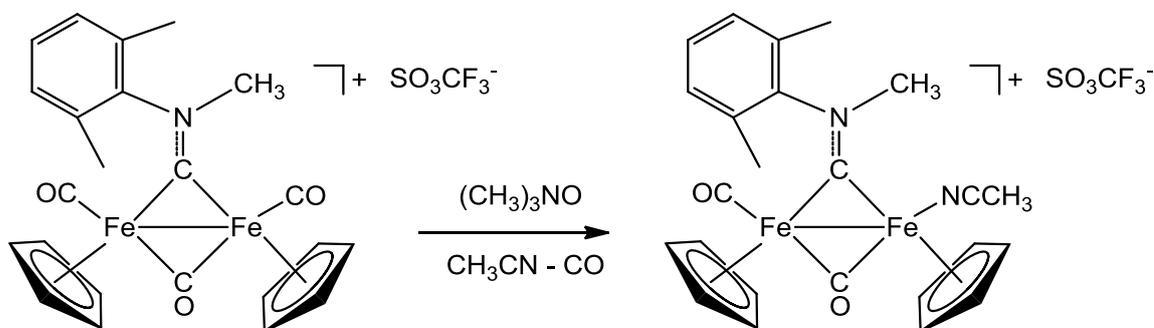


1d	E_{red}²	E_{red}¹		E_{ox}¹
Cinetica	irreversibile	reversibile		irreversibile
Potenziale (V)	-2.761	-1.909	-1.841	0.381
Intensità (A)	-4.404x10 ⁻⁵	-2.648x10 ⁻⁵	1.783x10 ⁻⁵	8.112x10 ⁻⁵

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1d** nella parte catodica mostra un sistema di picchi reversibili con potenziale formale di riduzione pari a -1.875 V. Il ΔE di picco di circa 70 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Nella parte catodica è inoltre presente un'onda associata ad un

processo irreversibile con potenziale -2.761 V. Nella parte anodica si osserva un'onda associata ad un processo irreversibile con potenziale 0.381 V.

4.3.5 Sintesi di : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})(\text{Xyl})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)(\text{Cp})_2] (\mathbf{1e})$



Procedura

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono circa 310 mg (0.5mmol) di **1d** in acetonitrile (20ml) e si aggiungono circa 75 mg di Me_3NO (1 mmol); si lascia in agitazione per mezz'ora a temperatura ambiente. A reazione terminata si fa evaporare il solvente *in vacuo*. Il solvato-complesso così ottenuto viene disciolto in una piccola aliquota di dcm e purificato tramite filtrazione su celite, condotta in atmosfera inerte. Il prodotto di color rosso-bruno viene eluito con dcm.

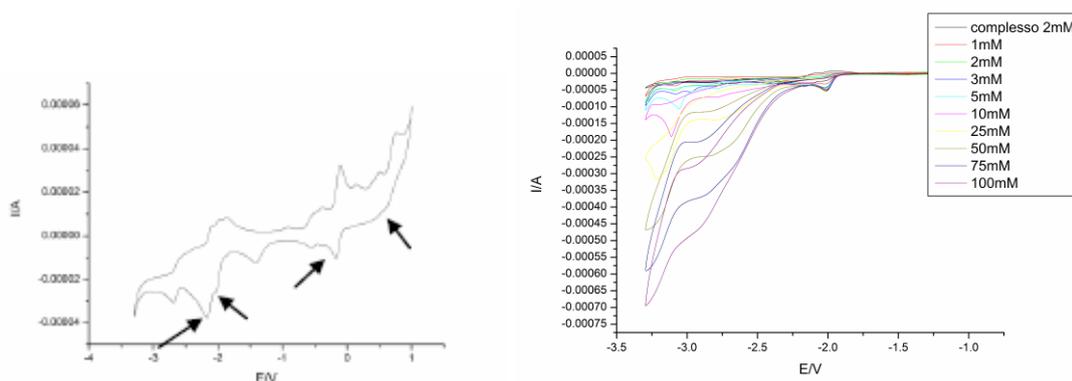
Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) ν_{max} (cm^{-1}) 1988 vs (CO), 1820 s ($\mu\text{-CO}$), 1523 m ($\mu\text{-CN}$).

^1H NMR (CDCl_3) : δ 7.42-7.02 (m, 3H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$); 5.11, 5.00, 4.46, 4.32 (s, 10H, Cp); 4.81 (s, 3H, N-Me); 2.69, 2.13 (s, 6H, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$); 2.01 (3H, NMe)

^{13}C -NMR (CDCl_3) : δ 338.9 ($\mu\text{-C}$); 265.0 ($\mu\text{-CO}$); 212.1 (CO); 148.5-128.9 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ MeCN); 88.4, 88.1 (Cp); 54.8 (N-Me); 19.5, 18.1 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$); 4.8 (MeCN).

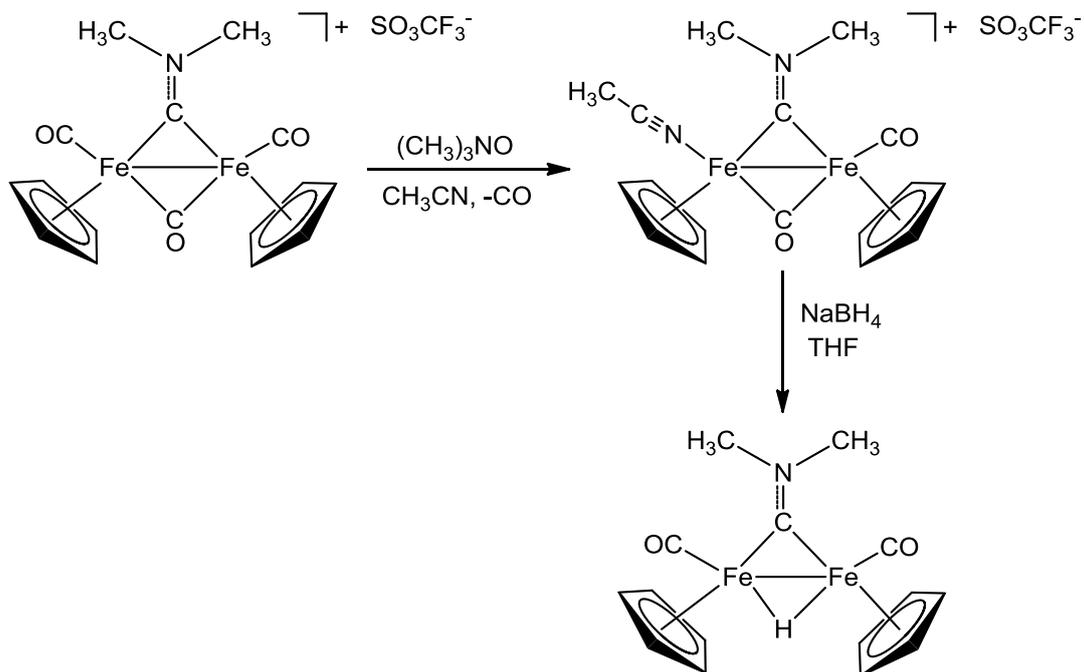
Caratterizzazione elettrochimica



1e	E_{red}²		E_{red}¹		E_{ox}¹		E_{ox}²
Cinetica	reversibile		reversibile		reversibile		irr.
Potenziale (V)	-2.168	-2.087	-2.041	-1.981	-0.105	-0.172	0.750
Intensità (A)	-1.201 x10 ⁻⁵	6.985 x10 ⁻⁶	-1.691 x10 ⁻⁵	8.934 x10 ⁻⁶	2.062 x10 ⁻⁵	-1.330 x10 ⁻⁵	1.729 x10 ⁻⁵

Il voltammogramma del complesso **1e** ottenuto presenta numerose onde catodiche ed anodiche di intensità di corrente variabile. I picchi minori si riferiscono ad impurezze contenute nel campione analizzato. Nella parte catodica si osservano due sistemi di picchi reversibili con potenziale formale di riduzione rispettivamente E¹ -2.011 V ed E² 2.128 V. I ΔE di picco di circa 60 mV e 80 mV suggeriscono che i due processi reversibili sono mono-elettronici. Nella parte anodica si osserva un sistema di picchi reversibile ed un onda di ossidazione associata ad un processo irreversibile. Il potenziale formale di ossidazione è E – 0139 V mentre il potenziale di picco di ossidazione dell'evento irreversibile è 0.750 V. Il ΔE di picco di circa 65 mV suggerisce che il processo di ossidazione reversibile è mono-elettronico.

4.3.6 Sintesi di $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-H})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ (**1 f**)



Procedura

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 270 mg di prodotto **1b** (0.5 mmol) in THF (20mL) e si aggiungono circa 5 equivalenti di NaBH_4 (poco attivo); la soluzione viene lasciata a temperatura ambiente per una mezz'ora. A reazione terminata si fa evaporare il solvente *in vacuo*. Il prodotto ottenuto viene disciolto in una piccola aliquota di dcm e cromatografato in atmosfera inerte con allumina per disattivare eventuale NaBH_4 non reagito.

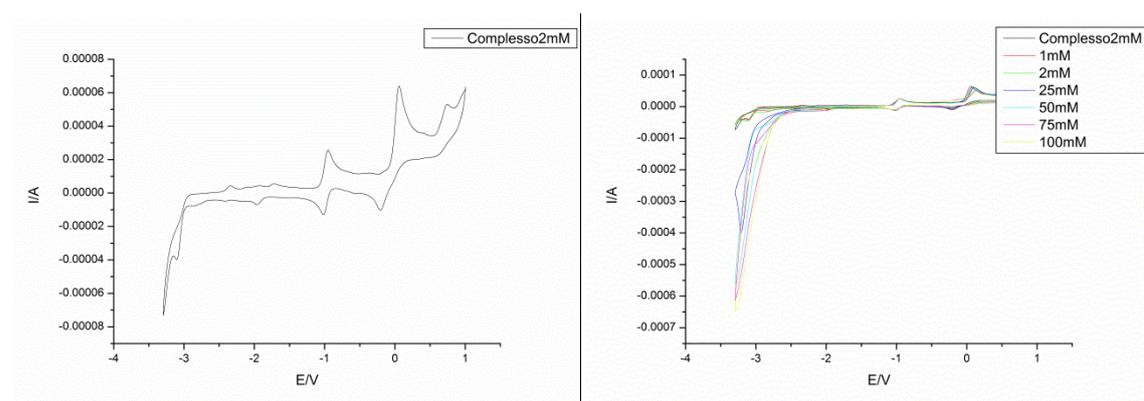
Caratterizzazione :

IR (CH_2Cl_2) ν max (cm^{-1}) : 1935 vs, 1891 w (CO), 1646 w-m (C=N)

^1H NMR (CD_3CN) : δ 4.64.(10H, s, Cp), 4.09 6H, s, N-Me), -17.75 ($\mu\text{-H}$)

^{13}C -NMR (CD_3CN) : δ 338.4 ($\mu\text{-CNMe}_2$), 217.2 (CO), 81.4 (Cp), 51.1 (N-Me₂)

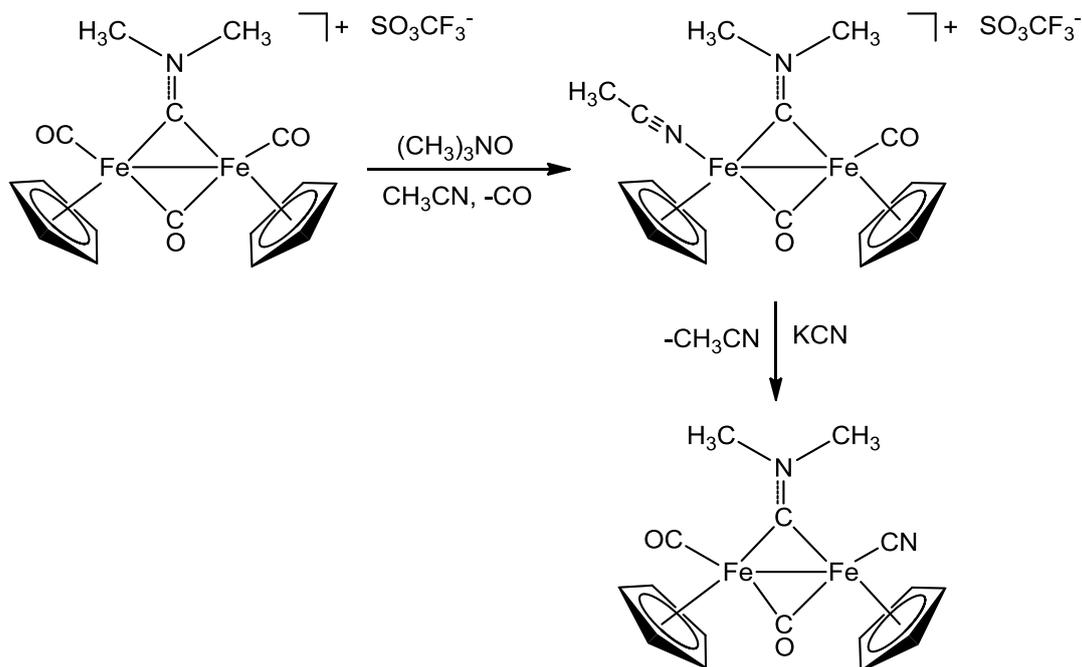
Caratterizzazione elettrochimica



1f	E_{red}^1	E_{ox}^1		E_{ox}^2		E_{ox}^3
Cinetica	irreversibile	reversibile		quasi reversibile		irreversibile
Potenziale (V)	-3.108	-0.951	-1.016	0.067	0.200	0.762
Intensità (A)	-3.224 $\times 10^{-5}$	2.351 $\times 10^{-5}$	-1.880 $\times 10^{-5}$	5.352 $\times 10^{-5}$	-2.640 $\times 10^{-5}$	1.742 $\times 10^{-5}$

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1f**, mostra nella parte catodica un'onda associata ad un processo irreversibile con potenziale -3.108 V. Nella parte anodica si osserva : un sistema di picchi quasi reversibile, un sistema di picchi reversibile ed un'onda associata ad un processo irreversibile con potenziale 0.762 V. I potenziali formali di ossidazione sono rispettivamente : E^1 -0.984 V ed E^2 0.134 V.

4.3.7 Sintesi di $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-CN}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2]$ (1 g)



Procedura :

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 270 mg di prodotto **1b** (0.5 mmol) in 15 mL di THF e si aggiungono 130 mg di KCN (2 mmol); si porta a temperatura di riflusso e si lascia in agitazione per circa 6 h. La reazione dà origine ai due isomeri (cis e trans). Si monitora il decorso della reazione tramite spettroscopia IR; nello specifico dallo spostamento delle bande dei CO (terminale e a ponte) e dalla comparsa di una banda a 2090 cm⁻¹ inerente all'attacco del gruppo CN⁻ sul Fe. Di fondamentale importanza controllare la scomparsa della banda a 2124 cm⁻¹ caratteristica del reagente di partenza, in quanto diventa poi impossibile separarlo dall' isomero cis (inutili sia cristallizzazione che cromatografia) Si evapora il solvente *in vacuo*, si scioglie il prodotto nella minima quantità di dcm e si purifica la miscela di prodotti tramite una colonna cromatografica di allumina usando inizialmente come eluente una miscela etere di petrolio-dcm (30:70), per compattare la fase verde contenente il prodotto trans e separarla dalla testa (impurezze e isomero cis). Si eluisce poi con dcm puro. Evitare l'utilizzo del THF in quanto, in colonna in presenza di allumina si genera un sottoprodotto difficile da separare dal prodotto desiderato. Separata la frazione trans

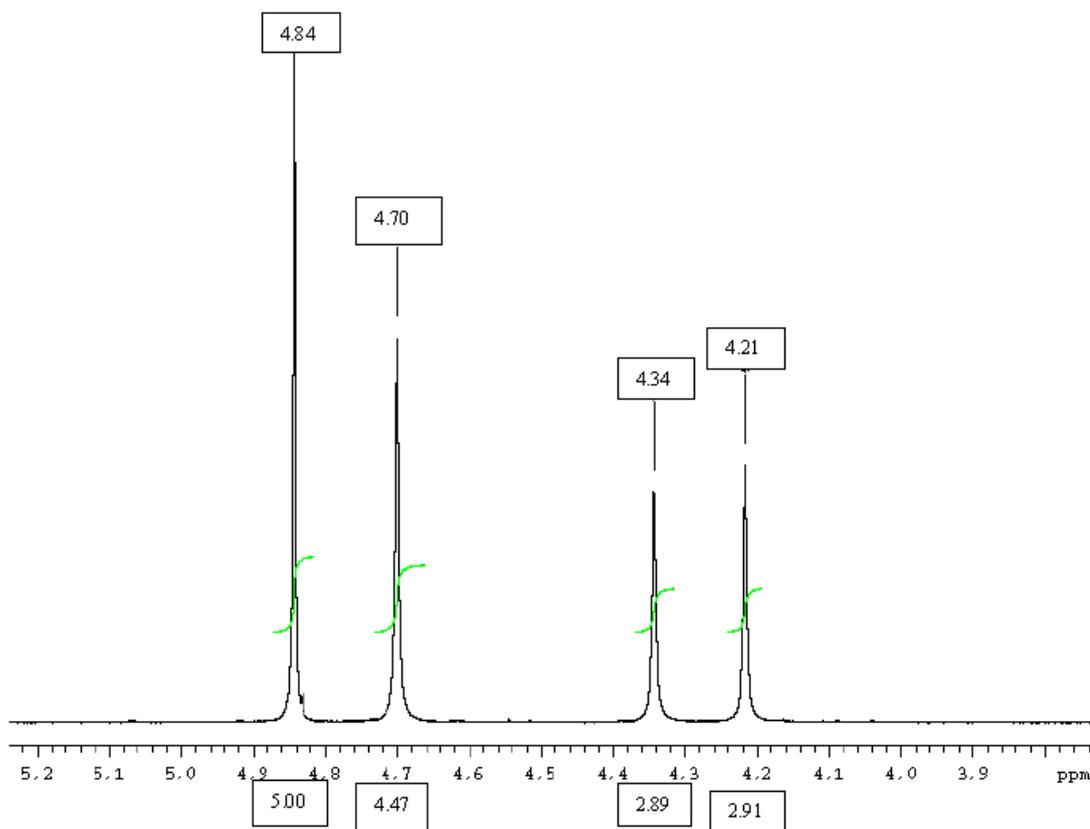
(color verde) si eluisce con MeOH ottenendo la frazione contenente l'isomero cis (color marrone). Resa isomero trans 10-15%

Caratterizzazione :

Isomero trans:

IR (CH₂Cl₂) v max (cm⁻¹) : 1962vs (CO), 1805s (μ-CO); 2090m (CN)

¹H NMR (CDCl₃) δ 4.21 [s, 3H, N(CH₃)(Me)]; 4.34 [s, 3H, N(Me)(CH₃); 4.70 (s, 5H, Cp); 4.84 (s, 5H, Cp).

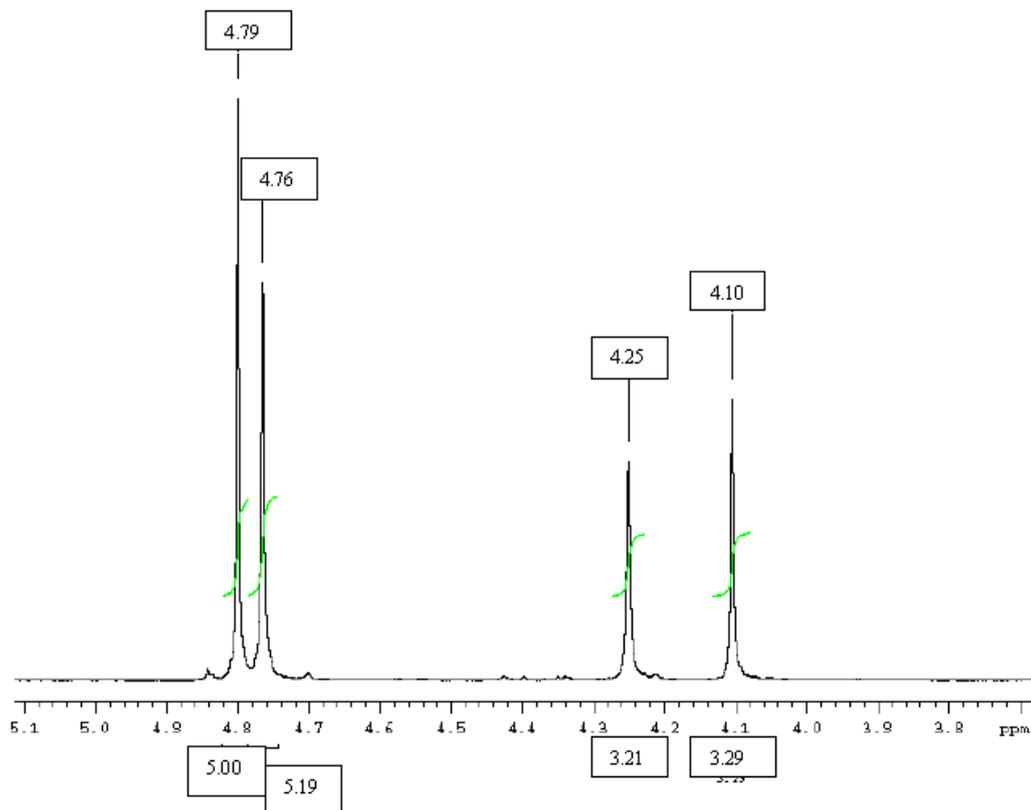


Isomero cis:

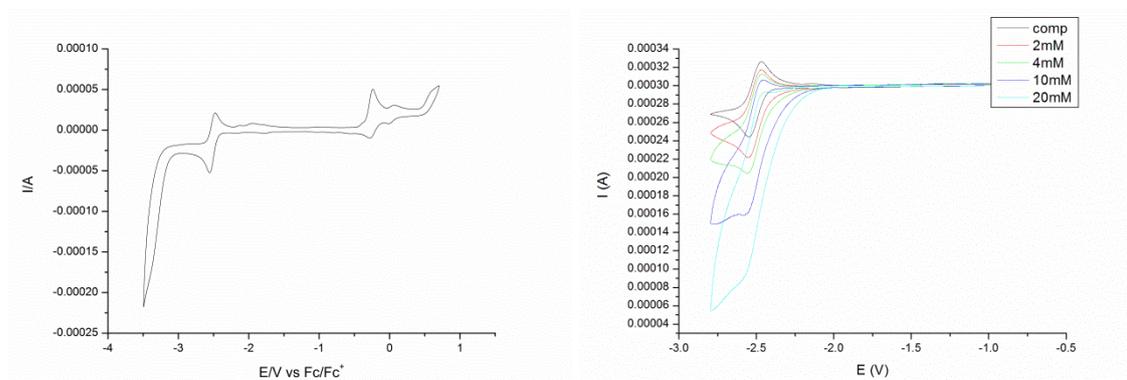
IR (CH₂Cl₂) v max (cm⁻¹) : 1980vs (CO), 1804s (μ-CO); 2092m (CN)

¹H NMR (CDCl₃) δ 4.10 [s, 3H, N(CH₃)(Me)]; 4.25 [s, 3H, N(Me)(CH₃); 4.76 (s, 5H, Cp); 4.79 (s, 5H, Cp).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ 329.4 (μ-CNMe₂), 264.3 (μ-CO), 211 (CO), 140.8 (CN) 87.4 (Cp) 87.1 (Cp), 53.1 (N-Me), 52.4 (N-Me)



Caratterizzazione elettrochimica

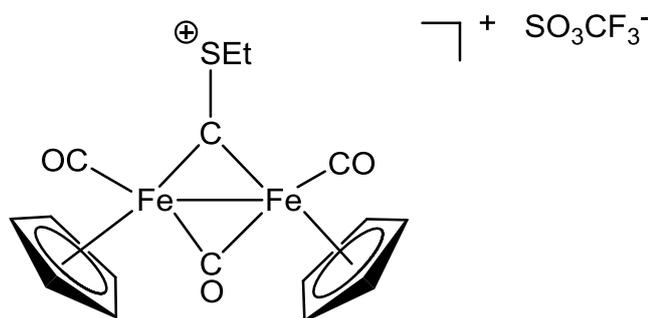


1g	E_{red}^1		E_{ox}^1		E_{ox}^2		E_{ox}^3
Cinetica	reversibile		reversibile		reversibile		irr.
Potenziale (V)	-2.556	-2.476	-0.239	-0.271	0.065	-0.012	~0.690
Intensità (A)	-5.019 $\times 10^{-5}$	3.658 $\times 10^{-5}$	4.669 $\times 10^{-5}$	-1.635 $\times 10^{-5}$	4.915 $\times 10^{-6}$	-7.351 $\times 10^{-6}$	2.529 $\times 10^{-5}$

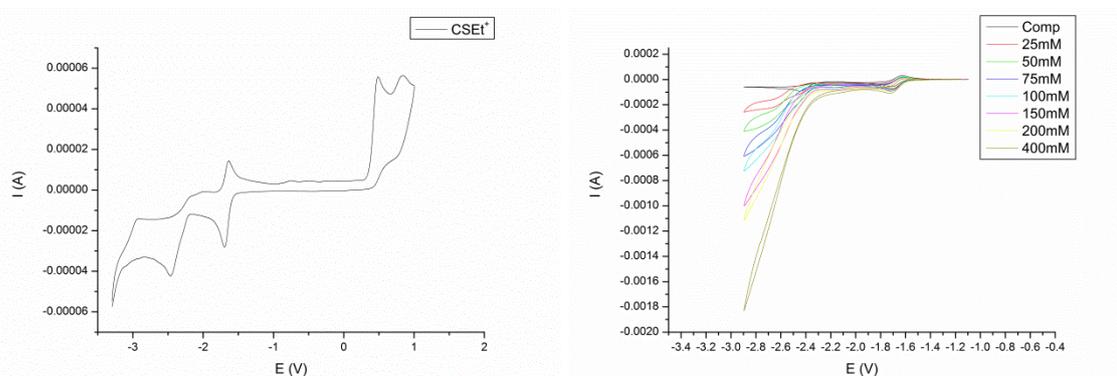
La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **1g**, mostra nella parte catodica un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di

riduzione -2.516 V. ΔE di picco di circa 80 mV suggerisce che il processo reversibile preso in esame è mono-elettronico. Nella parte anodica si osservano due sistemi di picchi reversibile ed un'onda associata ad un processo irreversibile con potenziale 0.690 V. I potenziali formali di ossidazione sono rispettivamente : E^1 -0.255 V ed E^2 0.039 V. La coppia redox con potenziale formale a -2.516 V è prossima alla scarica dell'idrogeno sull'elettrodo nudo.

4.3.8 $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SEt})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2] [\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (**2a**)



Caratterizzazione elettrochimica

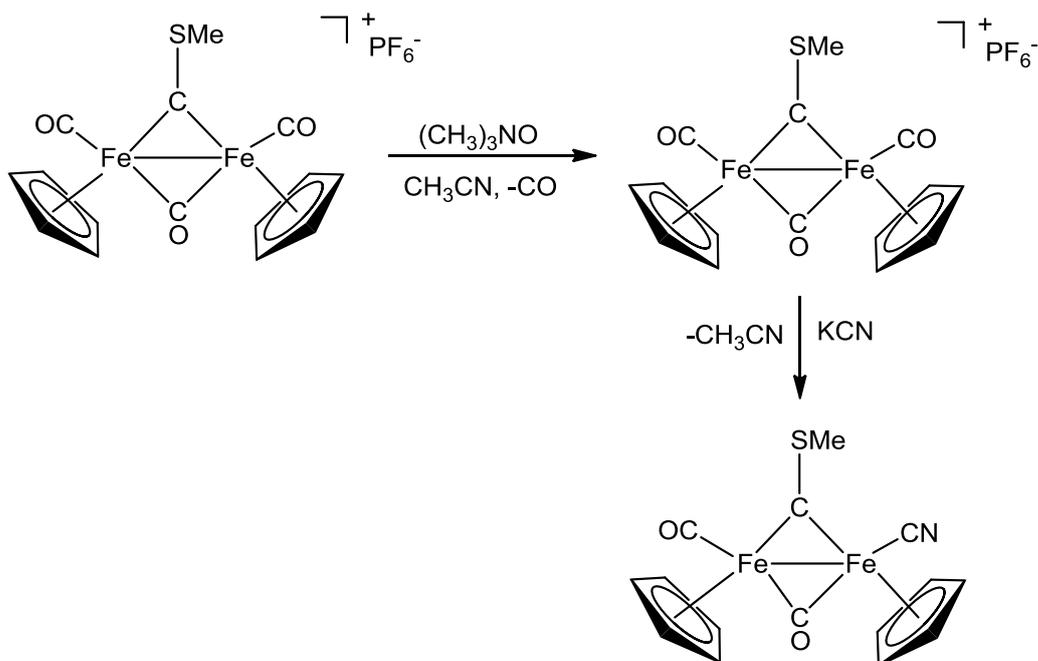


2a	E_{red}^2	E_{red}^1		E_{ox}^1	E_{ox}^2
Cinetica	irreversibile	reversibile		irreversibile	irreversibile
Potenziale (V)	-2.479	-1.698	-1.642	0.530	0.893
Intensità (A)	-2.731×10^{-5}	-2.713×10^{-5}	2.415×10^{-5}	4.377×10^{-5}	

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **2a**, mostra nella parte catodica : un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione -1.670 ed un'onda associata ad un processo irreversibile con potenziale -2.479

V. Il ΔE di picco di circa 56 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. La prima onda di riduzione è parzialmente sovrapposta. Nella parte anodica si osservano due onde associate a due processi irreversibili con potenziale rispettivamente pari a : E^1 0.530 V ed E^2 0.893 V.

4.3.9 Sintesi del complesso $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SMe})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2] (\mathbf{2b})$



Procedura

La procedura di sintesi del complesso di partenza $\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SMe})\}(\text{CO})_3(\text{Cp})_2$ è riportata in letteratura.[14] La procedura di sintesi del prodotto $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{SMe})\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{CN})(\text{Cp})_2]$ è identica alla procedura vista per il complesso **1g**.

Caratterizzazione

IR-isomero cis (CH_2Cl_2) ν max (cm^{-1}) : 1999vs (CO), 1819s ($\mu\text{-CO}$); 2100m (CN)

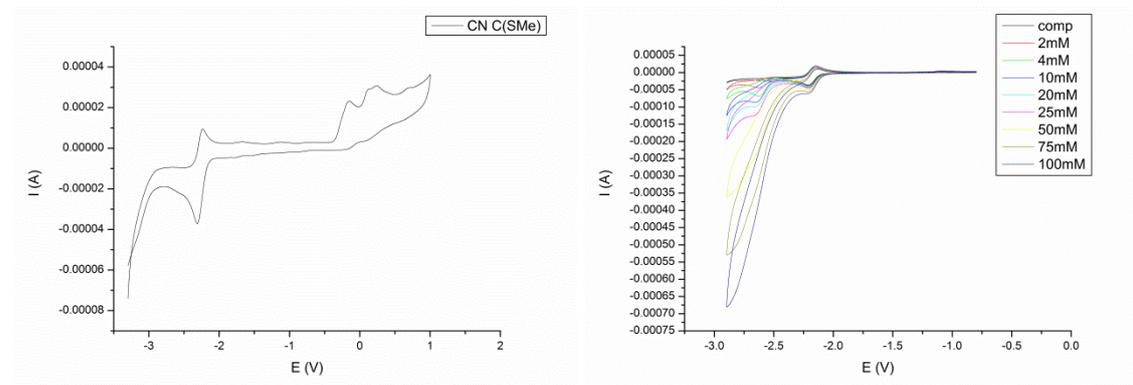
¹H NMR isomero cis (CDCl_3) δ 3.49 [s, 3H, S(*Me*)]; 4.91 (s, 5H, Cp); 4.90 (s, 5H, Cp).

IR isomero trans (CH_2Cl_2) ν max (cm^{-1}) : 1981vs (CO), 1819s ($\mu\text{-CO}$); 2100m (CN)

¹H NMR isomero trans (CDCl_3) δ 3.54 [s, 3H, S(*Me*)]; 4.96 (s, 5H, Cp); 4.86 (s, 5H, Cp).

^{13}C -NMR cis + trans (CDCl_3): δ 408.3 (br, $\mu\text{-C(SMe)}$), 259.6 (br, $\mu\text{-CO}$), 210.1, 209.2 (CO), 136. (br, CN) 91,90,89,88 (Cp).

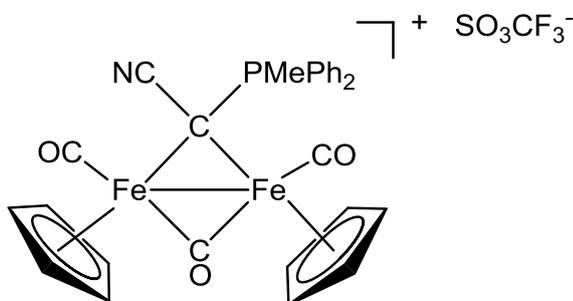
Caratterizzazione elettrochimica



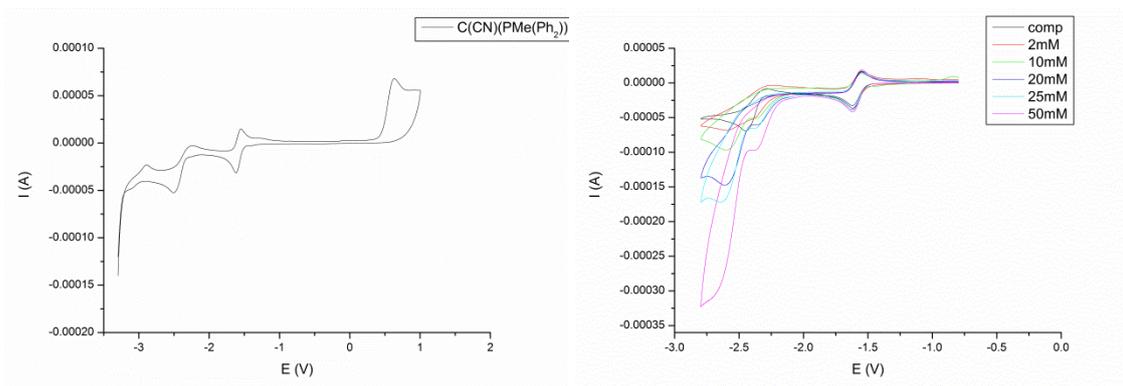
2b	E_{red}^1		E_{ox}^1	E_{ox}^2
Cinetica	reversibile		irreversibile	irreversibile
Potenziale (V)	-2.312	-2.231	-0.143	0.300
Intensità (A)	-3.181×10^{-5}	1.948×10^{-5}	1.990×10^{-5}	1.003×10^{-5}

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **2b**, mostra nella parte catodica, un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione pari a -2.272 V. Il ΔE di picco di circa 81 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Nella parte anodica si osservano due onde associate a due processi irreversibili con potenziale rispettivamente pari a : E^1 -0.143 V ed E^2 0.300 V.

4.3.10 $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C}(\text{CN})(\text{PMePh}_2)\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (**5a**)



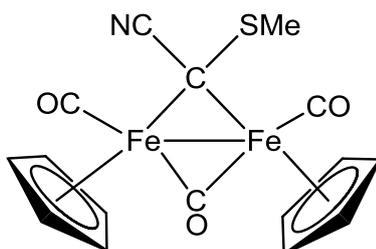
Caratterizzazione elettrochimica



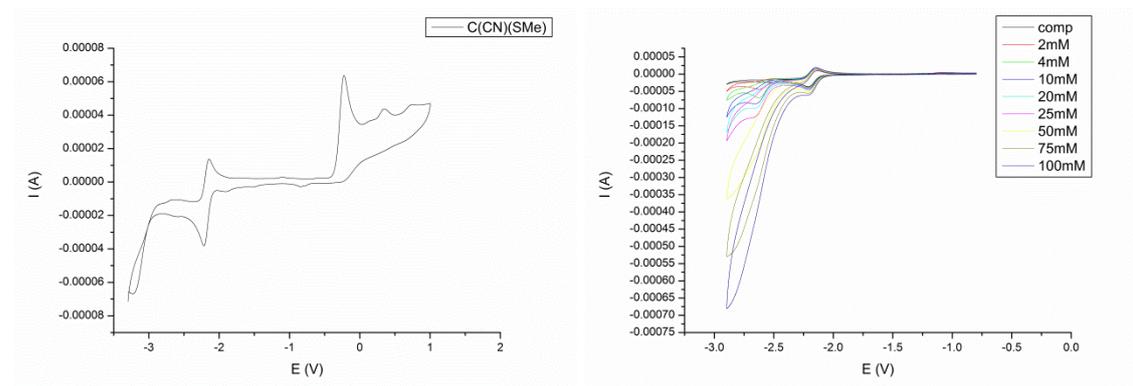
5a	E_{red}^2		E_{red}^1		E_{ox}^1
Cinetica	quasi reversibile		reversibile		irreversibile
Potenziale (V)	-2.505	-2.298	-1.618	-1.551	0.674
Intensità (A)	-3.958×10^{-5}	1.538×10^{-5}	-2.954×10^{-5}	2.413×10^{-5}	4.497×10^{-5}

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **5a**, mostra nella parte catodica, un sistema di picchi quasi reversibile ed un sistema di picchi reversibile. Il potenziale formale di riduzione di E^1 è -1.585 V, mentre il potenziale formale di riduzione E^2 è -2.402 V. Il ΔE di picco dell'evento reversibile di circa 67 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Nella parte anodica si osserva un' onda associata ad un processo irreversibile con potenziale pari a 0.674 V.

4.3.11 $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-C(CN)(SMe)}\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})_2(\text{Cp})_2]$ (**5b**)



Caratterizzazione elettrochimica

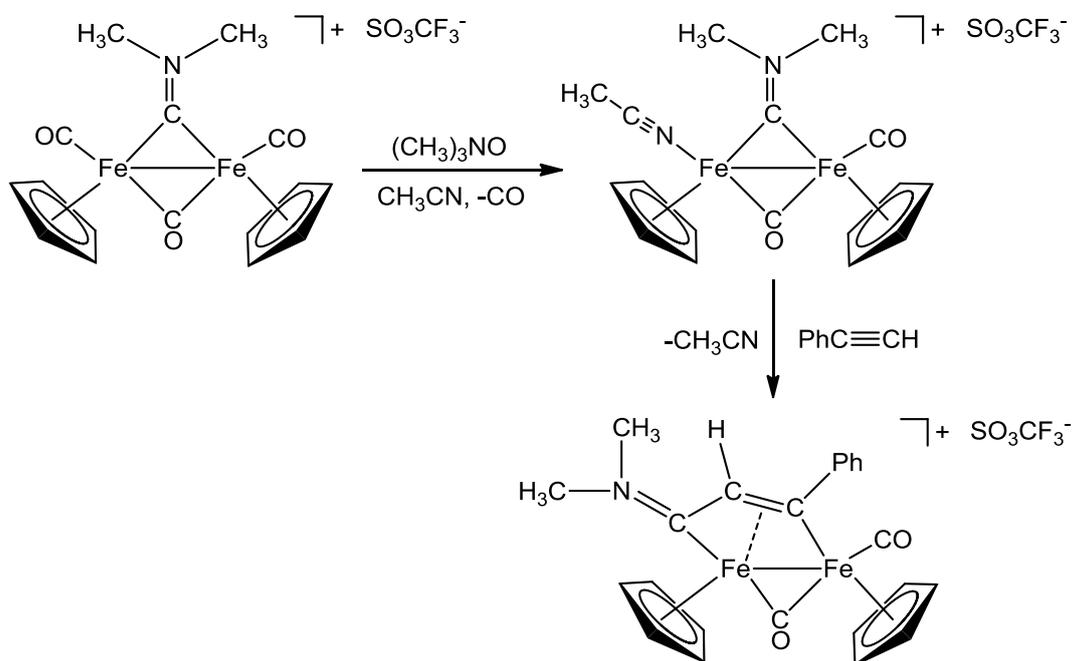


5b	E_{red}^2	E_{red}^1		E_{ox}^1	E_{ox}^2
Cinetica	irreversibile	reversibile		irreversibile	irreversibile
Potenziale (V)	-3.229	-2.216	-2.143	-0.167	0.421
Intensità (A)	-4.656×10^{-5}	-3.248×10^{-5}	2.496×10^{-5}	5.396×10^{-5}	4.199×10^{-6}

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **5b**, mostra nella parte catodica, un sistema di picchi reversibile ed un' onda associata ad un processo irreversibile con potenziale -3.229 V.

Il potenziale formale di riduzione di E^1 è -2.180 V. Il ΔE di picco dell'evento reversibile di circa 73 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Nella parte anodica si osservano due onde associate a due processi irreversibili con potenziale di ossidazione rispettivamente pari a : E^1 -0.167 V ed E^2 0.421 V.

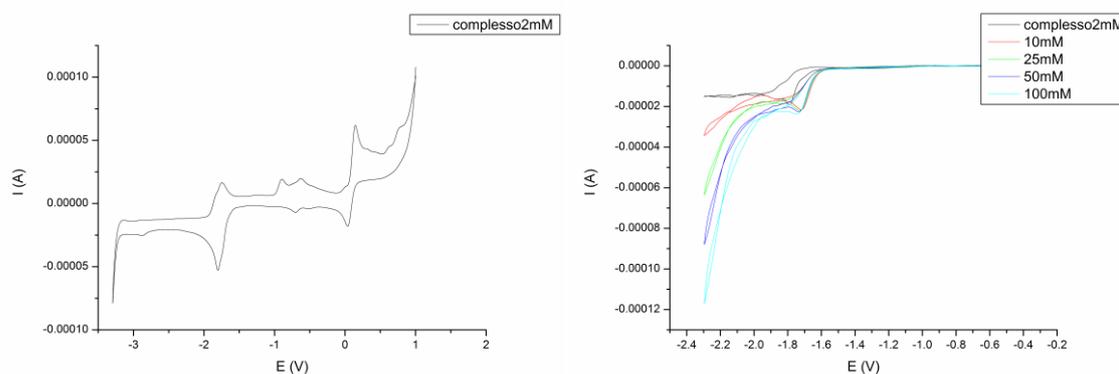
4.3.12 Sintesi di : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{:}\eta^3\text{-C(Ph)=CHC=N(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2] [\text{SO}_3\text{CF}_3]$
(3a)



Procedura :

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 270 mg di prodotto **1b** (0.5 mmol) in dcm (20mL) e si aggiunge 1 ml di fenilacetilene (9 mmol); si porta a temperatura di riflusso e si lascia in agitazione per 4 ore. La miscela di reazione viene portata a temperatura ambiente e purificata tramite filtrazione su celite, condotta in atmosfera inerte, usando dcm come eluente. Il prodotto ottenuto è di color marrone scuro.

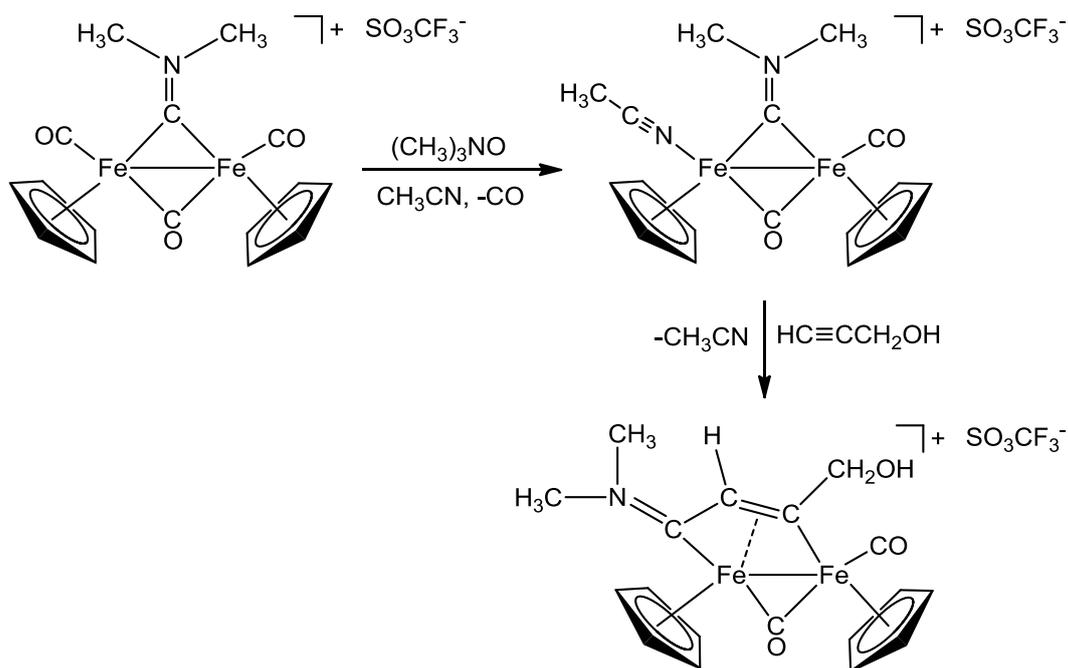
Caratterizzazione elettrochimica



3a	E_{red}¹		E_{ox}¹	
Cinetica	reversibile		reversibile	
Potenziale (V)	-1.803	-1.746	0.146	0.038
Intensità (A)	-5.029x10 ⁻⁵	2.769x10 ⁻⁵	5.156x10 ⁻⁵	-3.461x10 ⁻⁵

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **3a**, mostra nella parte catodica, un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione pari a -1.775 V. Il ΔE di picco dell'evento reversibile di circa 57 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Nella parte anodica si osserva un sistema di picchi reversibile con potenziale formale di ossidazione pari a 0.092 V. Il ΔE di picco dell'evento reversibile di circa 57 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico.

4.3.13 Sintesi di $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\sigma\text{-}\eta^3\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{CHC}=\text{N}(\text{Me})_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2][\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (**3b**)



Procedura

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 270 mg di prodotto **1b** (0.5mmol) in dcm (20mL) e si aggiunge 0.6 mL di alcol propargilico (10 mmol); si porta a temperatura di riflusso e si lascia in agitazione per 4 ore. La miscela di reazione viene portata a

temperatura ambiente e purificata tramite filtrazione su celite usando dcm come eluente ottenendo un prodotto color marrone scuro. Per purificare ulteriormente il prodotto si effettuano più lavaggi con un non solvente (etere di petrolio). Le operazioni di purificazione sono entrambi condotte in atmosfera inerte

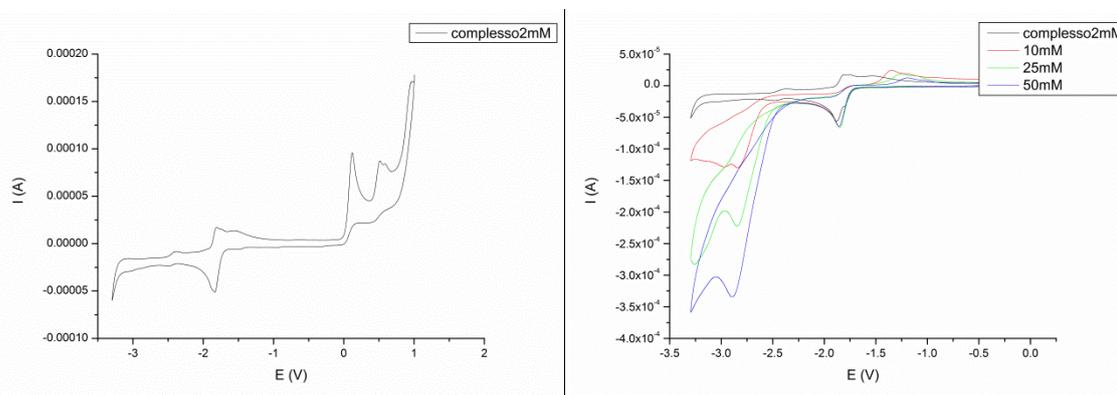
Caratterizzazione :

IR (CH₂Cl₂) v max (cm⁻¹) : 1991 vs (CO); 1806 s (μ-CO); w 1681 (C=N)

¹H NMR (CDCl₃): δ 6.16, 5.88 (dd, CH₂OH); 5.25 (s, 1H, C_βH); 5.22, 5.02 (s, 10H, Cp); 5.00 (t, 1H, OH); 3.80, 3.25 (s, 6H, N-Me)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ 257.4 (μ-CO); 226.5 (C_α); 209.7, 209.4 (CO+C_γ); 89.1, 87.3 (Cp); 75.3 (CH₂OH); 50.9, 44.8 (N-Me); 46.5 (C_β).

Caratterizzazione elettrochimica

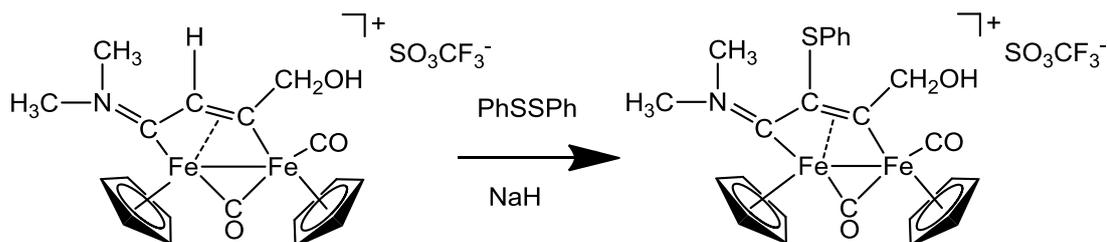


3b	E_{red}²		E_{red}¹		E_{ox}¹	E_{ox}²
Cinetica	reversibile		reversibile		irreversibile	irreversibile
Potenziale (V)	-2.493	-2.383	-1.833	-1.811	0.121	0.514
Intensità (A)	-2.471 x10 ⁻⁶	6.396 x10 ⁻⁶	-4.707 x10 ⁻⁵	2.517 x10 ⁻⁵	9.167 x10 ⁻⁵	4.188 x10 ⁻⁵

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso, mostra nella parte catodica, due sistemi di picchi reversibile con potenziale formale di riduzione rispettivamente pari a : E¹ -1.822 V ed E² -2.438 V. Il ΔE di picco del primo

evento reversibile di circa 22 mV suggerisce che il processo è mono-elettronico. Le due onde di riduzione sono parzialmente sovrapposte. Nella parte anodica si osservano due onde associate a due processi irreversibili con potenziale rispettivamente pari a : E¹ 0.121V ed E² 0.514 V.

4.3.14 Sintesi di : [Fe₂{μ- η¹:η³-C(CH₂OH)C(SPh)=CN(Me)₂} (μ-CO)(CO)(Cp)₂] [SO₃CF₃] (3c)



Procedura :

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 175 mg di **3b** (0.3 mmol) in 20 mL di THF e si aggiungono circa 650 mg di PhSSPh (3 mmol) e circa 100 mg di NaH (4.2 mmol) in tre aliquote successive. L'aggiunta di NaH non avviene in un'unica aliquota per evitare che la reazione possa prendere vie indesiderate. Si lascia in agitazione per 2 ore a temperatura ambiente osservando un cambiamento del colore della miscela di reazione da rosso a verde-marrone. A reazione terminata si filtra in atmosfera inerte su un pad di allumina con THF come eluente per eliminare eventuali impurezze presenti. Si evapora il solvente *in vacuo*, si scioglie il prodotto in una piccola aliquota di dcm e si purifica tramite una colonna cromatografica di allumina. La colonna viene condotta con eluenti a polarità crescente, il prodotto (banda verde) scende con MeOH.

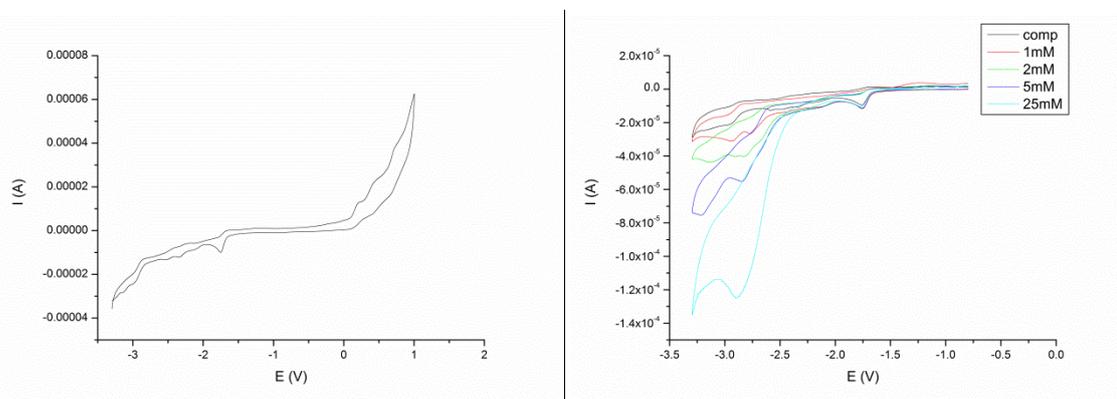
Caratterizzazione :

IR (CH₂Cl₂) ν max (cm⁻¹) : 1988vs (CO), 1818s (μ-CO), 1671m CαN

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.37-7.14 (5H, Ph); 5.50, 4.49 (s, 10H, Cp); 4.02 (s, 3 H, C_γMe); 3.80, 3.36 (s, 6 H, NMe).

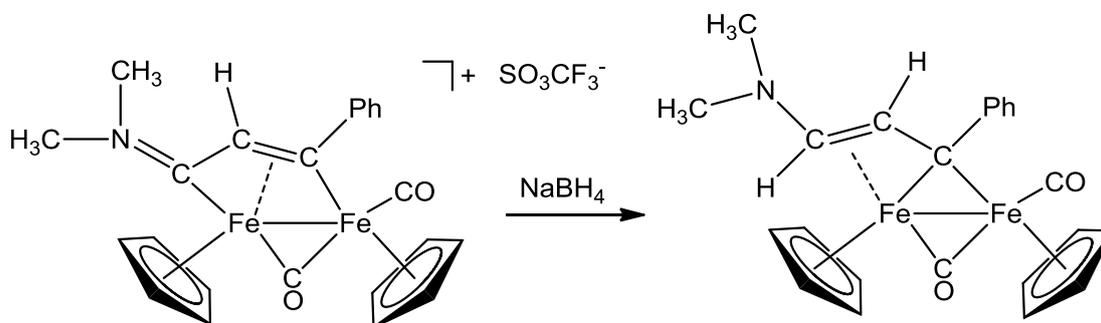
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 251.9 ($\mu\text{-CO}$); 223.6 ($\text{C}\alpha$); 211.0, 209.0 (CO e $\text{C}\gamma$); 135.1 (C_{ipso} , Ph); 129.8, 127.0, 126.9 (C_{arom}); 90.0, 88.4 (Cp); 63.5 ($\text{C}\beta$); 40.0 ($\text{C}\gamma\text{Me}$); 48.1, 44.9 (NMe_2)

Caratterizzazione elettrochimica



Nei voltammogrammi mostrano numerosi eventi elettrochimici. È impossibile attribuire i processi redox ad unico composto.

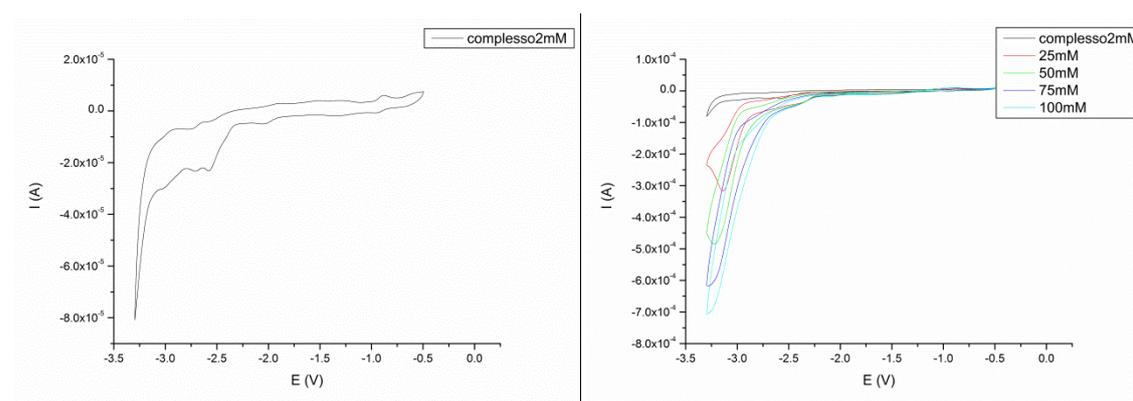
4.3.15 Sintesi di : $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C(Ph)CH=CHN(Me)}_2\}(\mu\text{-CO})(\text{CO})(\text{Cp})_2]$ (**4 a**)



Procedura

All'interno di uno Schlenk da 100 mL, si sciolgono 200 mg di **3a** (0.33 mmol) in THF (20mL) e si aggiungono circa 100 mg di NaBH_4 (2.63 mmol); la soluzione viene lasciata a temperatura ambiente per una mezz'ora. A reazione terminata si fa evaporare il solvente *in vacuo*. Il prodotto ottenuto viene disciolto in una piccola aliquota di dcm e cromatografato in atmosfera inerte con allumina per disattivare eventuale NaBH_4 non reagito. Il prodotto ottenuto è di color verde scuro.

Caratterizzazione elettrochimica



4a	E_{red}^1	E_{ox}^1	E_{ox}^2	E_{ox}^3
Cinetica	irreversibile	irreversibile	irreversibile	irreversibile
Potenziale (V)	-2.601	0.213	0.587	0.841
Intensità (A)	-1.594×10^{-5}	1.226×10^{-5}	2.486×10^{-5}	2.727×10^{-5}

La caratterizzazione elettrochimica tramite voltammetria ciclica (CV) del complesso **4a**, mostra nella parte catodica un'onda di riduzione associata ad un processo irreversibile con potenziale pari a -2.601 V. Nella parte anodica si osservano tre onde associate a tre processi irreversibili con potenziale di ossidazione rispettivamente pari a : E^1 0.213 V, E^2 0.587 V ed E^3 0.841 V.

Riferimenti bibliografici :

- [1] N. Armaroli and V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, 4, 21.
- [2] J.L.C. Roswell and O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670.
- [3] a) R. Crabtree, *Organometallics* **2011**, 30, 17 ; b) R. Crabtree, K.J. Young, L.A. Martini, R.L. Milot et al, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2503.
- [4] Y. Nicolet, B.J. Lemon, J.C. Fontecilla-Camps, J.W. Peters, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 138.
- [5] V.S. Thoi, Y. Sun, J.R. Long and C.J. Chang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 2388.
- [6] R. Mejia-Rodriguez, D. Chong, J.H. Reibenspies, M.P. Soriaga and M.Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12004.
- [7] E.S. Donovan, G.A.N. Felton, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 711, 25.
- [8] a) R. Mazzoni, M. Salmi, V. Zanotti, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10174 ; b) L. Busetto, P.M. Maitlis, V. Zanotti *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 470.
- [9] V.G. Albano, L. Busetto, F. Marchetti, M. Monari, S. Zacchini and V. Zanotti, *Organometallics* **2003**, 22, 1326.
- [10] a) V.G. Albano, L. Busetto, F. Marchetti, M. Monari, S. Zacchini, V. Zanotti, *Organometallics* **2004**, 23, 3348 ; b) V.G. Albano, L. Busetto, F. Marchetti, M. Monari, S. Zacchini, V. Zanotti, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4666.
- [11] V.G. Albano, L. Busetto, M. Monari, V. Zanotti, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 600, 163.
- [12] G. Gritzner and J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56, 461.
- [13] F. Marken, A. Neudeck and A.M. Bond, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiment and Application* edited by F. Scholz, Springer, Berlin, **2002**.
- [14] a) M.H. Quick and R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1123 ; b) M.H. Quick and R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 160, 231
- [15] L. Busetto, L. Carlucci, V. Zanotti, V.G. Albano, M. Monari, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 1125.
- [16] L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, *Gazz. Chim. Ital.*, **1988**, 118, 671.
- [17] a) G. Cox, C. Downing, A.R. Manning, P. Mcardle, D. Cunningham, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 438, 143 ; b) K. Boss, C. Downing, A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509, 197.
- [18] R.D. Adams and F.A. Cotton, *Synth. React. Inorg. Metal-Organic Chem.*, **1974**, 4, 477.