

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 carbenici N-eterociclici di
rutenio: catalizzatori omogenei in reazioni
di idrogenazione e deidrogenazione

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Chiara Parise

RELATORE

Dott.ssa Rita Mazzoni

CORRELATORE

Dott.ssa Cristiana Cesari

Sessione II

Anno Accademico 2014-2015

Abstract

Il presente lavoro di tesi si inserisce in un progetto di ricerca volto alla sintesi di nuovi complessi di metalli di transizione per lo sviluppo di catalizzatori bifunzionali metallo-legante da impiegare in reazioni di catalisi omogenea, in particolare in reazioni redox quali idrogenazione e deidrogenazione attraverso il trasferimento di idrogeno. Il mio progetto ha riguardato la messa a punto della sintesi di complessi di Ru(0) che combinano leganti ciclopentadienonici e carbeni N-eterociclici e la sintesi dei corrispondenti complessi cationici per protonazione. Inoltre, è stato sintetizzato e caratterizzato un nuovo complesso cationico attraverso la metilazione del corrispondente complesso neutro. I complessi sintetizzati sono stati utilizzati come precursori di catalizzatori nella riduzione tramite trasferimento di idrogeno del 4-fluoroacetofenone, valutandone l'attività catalitica in relazione a leganti, additivi e controioni. Allo scopo di delineare qualche ipotesi sul meccanismo di reazione sono stati effettuati diversi studi sulla reattività dei complessi impiegati in catalisi, in particolare usando la piridina come agente di "trapping". Infine, è stato condotto uno studio preliminare dell'attività catalitica dei complessi sintetizzati nell'ossidazione di benzilalcol a benzaldeide.

Summary

The present work is part of a research project that involves the study of new ruthenium-based transition metal complexes in order to develop new metal-ligand bifunctional catalysts to employ in homogeneous catalytic systems, in particular in redox reactions such as hydrogenation and dehydrogenation through hydrogen transfer. My project is focused on the optimization of the synthesis of Ru(0) complexes that combines different ligands as tetraphenylcyclopentadienone and N-heterocyclic carbenes and the synthesis of the corresponding cationic complexes by protonation. Furthermore, it is reported the synthesis and characterization of a new cationic complex obtained by methylation of the corresponding neutral complex. All the prepared complexes were employed as catalyst precursors in the transfer hydrogenation of 4-fluoroacetophenone and their performances were investigated in relation to the type of ligands, additives and counterions. The reactivity of these ruthenium complexes was also investigated with the aim of delineate some hypothesis on the reaction mechanism, in particular employing pyridine as a trapping agent. Finally, preliminary studies on the oxidation of benzyl alcohol have been carried out.

1. INTRODUZIONE	1
1.1 Idrogenazione catalitica di doppi legami polari	1
1.1.1 Trasferimento di idruro	1
1.1.2 Formazione dell'idruro di rutenio	3
1.1.3 Ciclo catalitico con meccanismo a sfera esterna	4
1.2 Deidrogenazione	5
1.3 Reazione di trasferimento di idrogeno	7
1.3.1 Principali tappe dell'evoluzione degli studi sulla reazione di trasferimento di idrogeno	8
1.4 Il legante ciclopentadienonico nella catalisi bifunzionale: l'esempio del catalizzatore di Shvo	10
1.4.1 Sintesi	11
1.4.2 Reattività e struttura	12
1.4.3 Meccanismo catalitico del complesso di Shvo nell'idrogenazione	13
1.5 Carbeni N-eterociclici	15
1.5.1 Struttura e proprietà degli NHC	15
1.5.2 Sali di imidazolio e carbeni	16
1.5.3 Complessi di coordinazione di metalli di transizione con leganti NHC: sintesi, proprietà e applicazioni catalitiche	17
1.5.4 Complessi di rutenio-NHC come catalizzatori per la reazione di trasferimento di idrogeno	20
1.5.5 Complessi di rutenio-NHC come catalizzatori per la reazione di deidrogenazione	22
1.6 Sintesi di complessi Ru(0)-NHC	23
1.7 Complessi di rutenio con leganti carbenici 1,2,3-triazolilidenici e loro attività catalitica	24
1.8 Obiettivi della tesi	26
2. RISULTATI E DISCUSSIONI	28

2.1 Sintesi di complessi Ru(0)-NHC	28
2.2 Sintesi di complessi di Rutenio cationici per protonazione	30
2.3 Sintesi del complesso dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilmetossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio triflato (3a[OTf])	35
2.4 Attività catalitica dei complessi Ru(0)-NHC nella reazione di trasferimento di idrogeno	38
2.4.1 Riduzione per trasferimento di idrogeno del 4-fluoroacetofenone	38
2.4.1.1 Attività catalitica dei complessi 1a-c in presenza di cerio ammonio nitrato (CAN)	40
2.4.1.2 Attività catalitica del complesso 1a in presenza di diversi ossidanti	42
2.4.1.3 Attività catalitica dei complessi protonati 2a-c[OTf]	43
2.4.1.4 Attività catalitica del complesso protonato 2a[X] con diversi controioni	46
2.4.1.5 Attività catalitica del complesso 1a con aggiunta di acidi <i>in situ</i>	47
2.4.1.6 Attività catalitica del complesso 3a[OTf]	48
2.4.1.7 Attività catalitica del complesso 2a[OTf] in presenza di una base	49
2.4.1.8 Confronto tra i complessi con migliore attività nelle varie classi	50
2.4.2 Screening di diversi substrati	51
2.5 Studi preliminari dell'attività catalitica dei complessi Ru(0)-NHC nell'ossidazione di alcoli	53
2.6 Prove di reattività	57
2.6.1 Studio della reattività del complesso 1a	57
2.6.2 Reattività del complesso 1a in presenza di acidi	59
2.6.3 Studio della reattività dei complessi 2a[OTf]	60
2.6.4 Studio della reattività del complesso 3a	61
2.6.5 Studio dell'attivazione dei complessi 1a, 2a[OTf] e 3a[OTf] in presenza di un agente di "trapping": la piridina	62
2.6.6 Prove di reattività del complesso 2a[Cl]	66

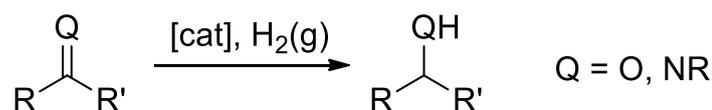
2.6.7 Studio dell'attivazione dei complessi 1b e 1b[OTf]	67
3. CONCLUSIONI	69
4. PARTE SPERIMENTALE	72
4.1 Procedura generale	72
4.2 Sintesi di complessi Ru(0)-NHC	74
4.2.1 Sintesi di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (1a)	74
4.2.2 Sintesi di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(3-(2-idrossietil)-1-metilimidazol-ilidene)rutenio (1b)	75
4.2.3 Sintesi di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio (1c)	77
4.3 Sintesi di complessi di Rutenio cationici	79
4.3.1 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato (2a[OTf])	79
4.3.2 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio cloruro (2a[Cl])	81
4.3.3 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio tetrafluoroborato (2a[BF ₄])	82
4.3.4 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(3-(2-idrossietil)-1-metilimidazol-ilidene)rutenio triflato (2b[OTf])	83
4.3.5 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio triflato (2c[OTf])	85
4.3.6 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilmetossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio triflato (3a[OTf])	86
4.4 Attività catalitica dei complessi Ru(0)-NHC nella reazione di trasferimento di idrogeno	88

4.4.1 Riduzione per trasferimento di idrogeno del 4-fluoroacetofenone	88
4.4.2 Riduzione per trasferimento di idrogeno dell'acetofenone	88
4.4.3 Riduzione per trasferimento di idrogeno del benzofenone	89
4.4.4 Riduzione per trasferimento di idrogeno della benzaldeide	89
4.4.5 Calcolo di conversione e resa da ^{19}F -NMR	90
4.4.6 Calcolo di conversione e resa da GC	91
4.5 Studi preliminari dell'attività catalitica dei complessi Ru(0)-NHC nell'ossidazione di alcoli	93
4.5.1 Ossidazione di benzil alcol in 1,2-diclorobenzene	93
4.5.2 Ossidazione di benzil alcol in toluene	93
4.5.3 Calcolo di conversione e resa da GC	94
4.6 Prove di reattività	94
4.6.1 Studio dell'attivazione del complesso 1a	94
4.6.2 Reattività del complesso 1a in presenza di acidi	97
4.6.3 Studio della reattività dei complessi cationici 2a[OTf] e 2a[Cl]	100
4.6.4 Studio della reattività del complesso cationico 3a[OTf]	106
4.6.5 Studio della reattività del complesso 1b	107
4.6.6 Studio della reattività del complesso 2b[OTf]	108

1. INTRODUZIONE

1.1 Idrogenazione catalitica di doppi legami polari

L'idrogenazione in fase omogenea gioca un ruolo fondamentale nello sviluppo della catalisi ed è probabilmente il tipo di reazione catalitica omogenea maggiormente studiata. In particolare l'idrogenazione catalitica di doppi legami polari (Schema 1.1) è una reazione chiave in chimica fine e, in questo ambito, lo sfruttamento di meccanismi bifunzionali metallo-legante sta portando ottimi risultati verso la riduzione selettiva di doppi legami polari che lascino intatti i doppi legami aromatici.¹



Schema 1.1 Idrogenazione di doppi legami polari: aldeidi (Q=O, R'=H), chetoni: (Q=O, R'=alchile,arile) o immine (Q=NR, R'=alchile arile).

Questo tipo di meccanismo è favorito da complessi dei metalli di transizione che contengono idrogeni acidi ed idrurici, che possono essere trasferiti a specie insature polari in condizioni blande. Ad oggi, i migliori risultati sono stati ottenuti con catalizzatori a base di rutenio(II), che lavorano con ottime attività e selettività superando spesso le prestazioni dei metalli storicamente usati per l'idrogenazione in fase omogenea (rodio e iridio).²

Il ciclo catalitico può essere suddiviso in due fasi:

- La reazione dell'idruro con il composto insaturo
- La rigenerazione dell'idruro dall'H₂

1.1.1 Trasferimento di idruro

Meccanismo a sfera interna

I meccanismi classici nelle reazioni di catalisi omogenea che coinvolgono metalli di transizione portano alla formazione di prodotti attraverso la coordinazione del reagente al metallo centrale. Si ritiene che l'idrogenazione di doppi legami polari da idruri di rutenio coinvolga la coordinazione dell'aldeide, chetone o immina ad un sito vacante di rutenio(II) generato per dissociazione di un legante, spesso il solvente.

Questa coordinazione nella sfera interna, o prima sfera di coordinazione, permette l'attivazione elettrofila del carbonio del gruppo carbonilico o imminico dallo ione metallico cosicché un legante idrurico in *cis* possa migrare su questo carbonio in β al metallo (Figura 1.1). In alcuni esempi il legante ancillare L, normalmente contenente un idrogeno acido legato ad un gruppo donatore, aumenta l'attivazione del substrato insaturo verso l'attacco dell'idruro.

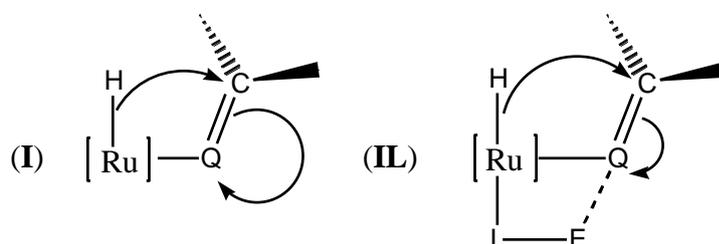


Figura 1.1 Attacco dell'idruro sul substrato insaturo coordinato (aldeide, chetone (Q=O) o immina (Q=NR)) nella prima sfera di coordinazione. La notazione [Ru] si riferisce allo ione (di solito Ru(II)) ed ai relativi leganti ancillari. La notazione IL indica l'addizionale attivazione da parte di un elettrofilo (E = H⁺, M⁺) su di un legante ancillare.

Meccanismo a sfera esterna

Attraverso meccanismi non classici il trasferimento di idruro al substrato può invece operare attraverso il coinvolgimento della seconda sfera di coordinazione (meccanismo a sfera esterna) del complesso di rutenio (Figura 1.2).³ La presenza di un elettrofilo esterno o internamente legato ad un legante ancillare attiva il carbonio di un gruppo C=O o C=NR, che normalmente presenta una scarsa affinità per l'idruro. Queste reazioni si prestano quindi all'idrogenazione selettiva dei doppi legami polari rispetto ai doppi legami C=C.

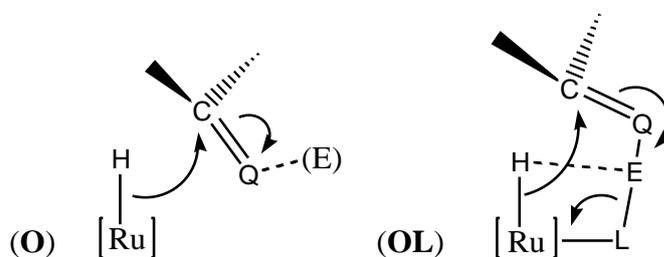


Figura 1.2 Attacco a sfera esterna dell'idruro sull'aldeide o il chetone (Q=O) o l'immina (Q=NR) insaturi. Normalmente un elettrofilo (E) spesso inserito in un legante ancillare assiste queste reazioni.

Per i meccanismi in cui i leganti sono direttamente coinvolti nel ciclo catalitico Noyori ha coniato il termine “*catalisi bifunzionale metallo-legante*”.⁴ Tipicamente in questi casi

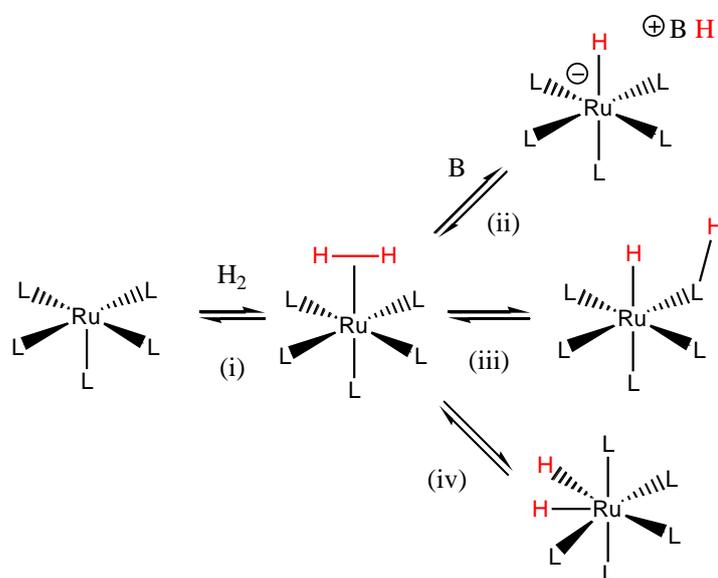
il legante ancillare contiene un protone (E=H in figura 1.2) che può essere trasferito quando viene trasferito l'idruro.

L'assegnazione di uno dei due meccanismi è abbastanza arbitraria in molti casi, in quanto è spesso difficile distinguere le due alternative. Quello che è certo è che per un meccanismo assistito dal legante i catalizzatori devono avere un legante ancillare in posizione *cis* rispetto all'idruro, che assiste lo step di trasferimento idrurico. In più questo legante deve possedere un gruppo OH o NH o un elettrofilo associato come ad esempio uno ione K^+ .

1.1.2 Formazione dell'idruro di rutenio

L'attivazione dell'idrogeno gassoso all'interno del ciclo catalitico avviene generalmente attraverso la coordinazione dell'idrogeno come legante η^2 al sito vacante del complesso di rutenio,⁵ dalla quale si possono generare tre diverse specie idruriche:

- nella maggioranza dei casi che coinvolgono il Ru(II), il legante subisce lo splitting eterolitico per dare l'idruro di rutenio ed una base protonata (Schema 1.2, ii).
- in presenza di determinati leganti, lo splitting eterolitico può essere intramolecolare per dare l'idruro ed un legante ancillare protonato (Schema 1.2, iii).
- è possibile inoltre, un'addizione ossidativa dell'idrogeno al Ru(II) che porta alla formazione di un complesso diidruro di Ru(IV) (Schema 1.2, iv)

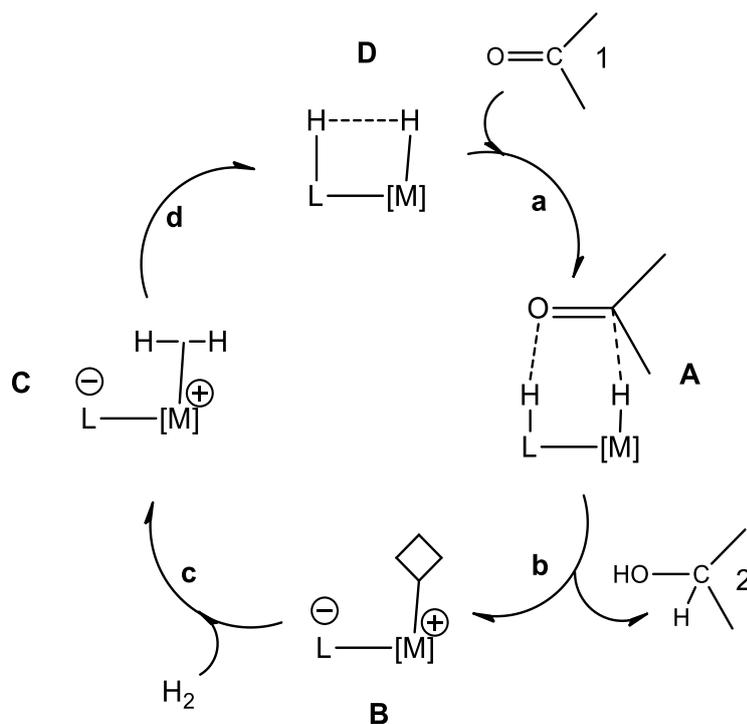


Schema 1.2 Formazione di idruri di rutenio per reazione con idrogeno

1.1.3 Ciclo catalitico con meccanismo a sfera esterna

E' stato dimostrato che i cicli catalitici che seguono meccanismi a sfera esterna e che coinvolgono direttamente il legante ancillare operano in condizioni più blande rispetto agli altri e mostrano una selettività maggiore nei confronti della riduzione dei doppi legami polari.⁵

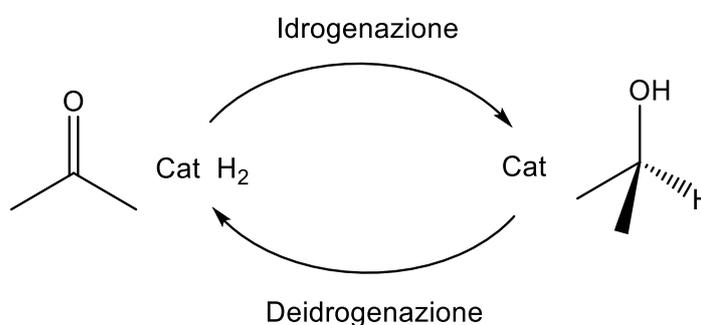
Nello schema 1.3 è riportato il ciclo catalitico completo: nel primo step (**a**) il substrato si coordina formando un'interazione di sfera esterna fra gli atomi del suo doppio legame polare, l'idruro del metallo ed il protone su uno dei leganti ancillari del complesso **D**. Si ha quindi la formazione di un interazione idrurica-protonica (struttura **A**) che permette il trasferimento simultaneo dell'idruro e del protone (step **b**) producendo il substrato idrogenato **2** ed il complesso di rutenio con un sito vacante di coordinazione **B**. Questo complesso a 16 elettroni è normalmente stabilizzato dalla donazione π dal legante deprotonato verso l'orbitale d-vuoto del metallo. L'idrogeno gassoso può di seguito essere coordinato al sito vacante (**c**) producendo un complesso di di-idrogeno intermedio **C**. Il legante di-idrogeno si rompe eteroliticamente nello step **d** per riformare il complesso idrurico originale **D**.



Schema 1.3 Schema generale per l'idrogenazione di doppi legami polari con H₂ gassoso. L'aggiunta di idruro al substrato nella sfera esterna di coordinazione è assistita dal legante ancillare.

1.2 Deidrogenazione

Il processo opposto all'idrogenazione viene chiamato deidrogenazione (Schema 1.4). La deidrogenazione consiste nella conversione di un substrato saturo in un prodotto insaturo in seguito alla perdita di idrogeno. Un esempio di deidrogenazione su larga scala è il processo di produzione dello stirene dall'etilbenzene.⁶

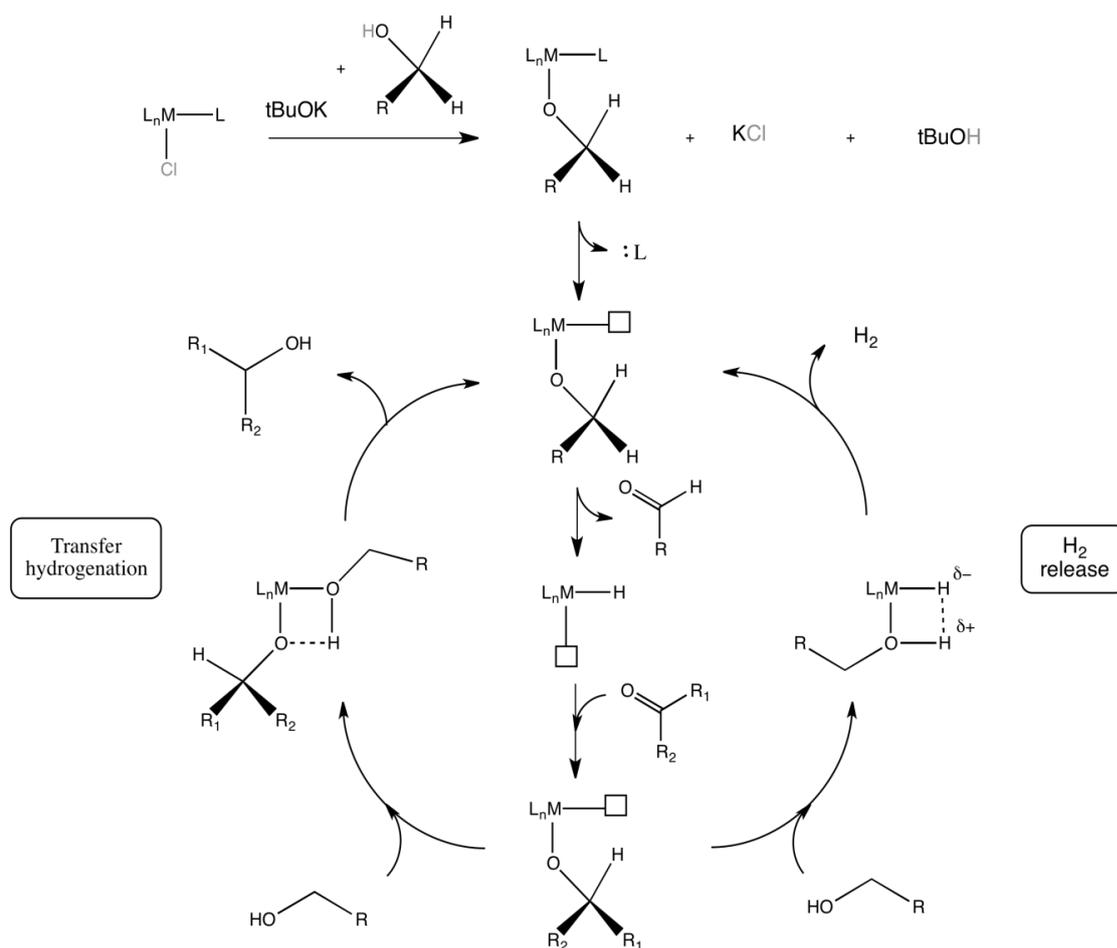


Schema 1.4 Idrogenazione e deidrogenazione

Come per l'idrogenazione, anche nel processo di deidrogenazione si possono distinguere due diversi meccanismi: meccanismo a sfera interna e meccanismo a sfera esterna.

Nel caso del meccanismo a sfera interna, solitamente i catalizzatori vengono attivati tramite una base ed è necessario riscaldare l'ambiente di reazione per ottenere la dissociazione di un legante labile. Il substrato si coordina al metallo e la dissociazione di un legante genera un sito vacante sul centro metallico. In questo modo, avviene una β -eliminazione dell'idruro e si ottiene il prodotto insaturo che viene rilasciato dal complesso metallico, come mostrato nello schema 1.5.

In seguito alla deidrogenazione, il catalizzatore viene rigenerato tramite il rilascio di H₂ oppure con il trasferimento di idrogeno ad un'altra molecola.

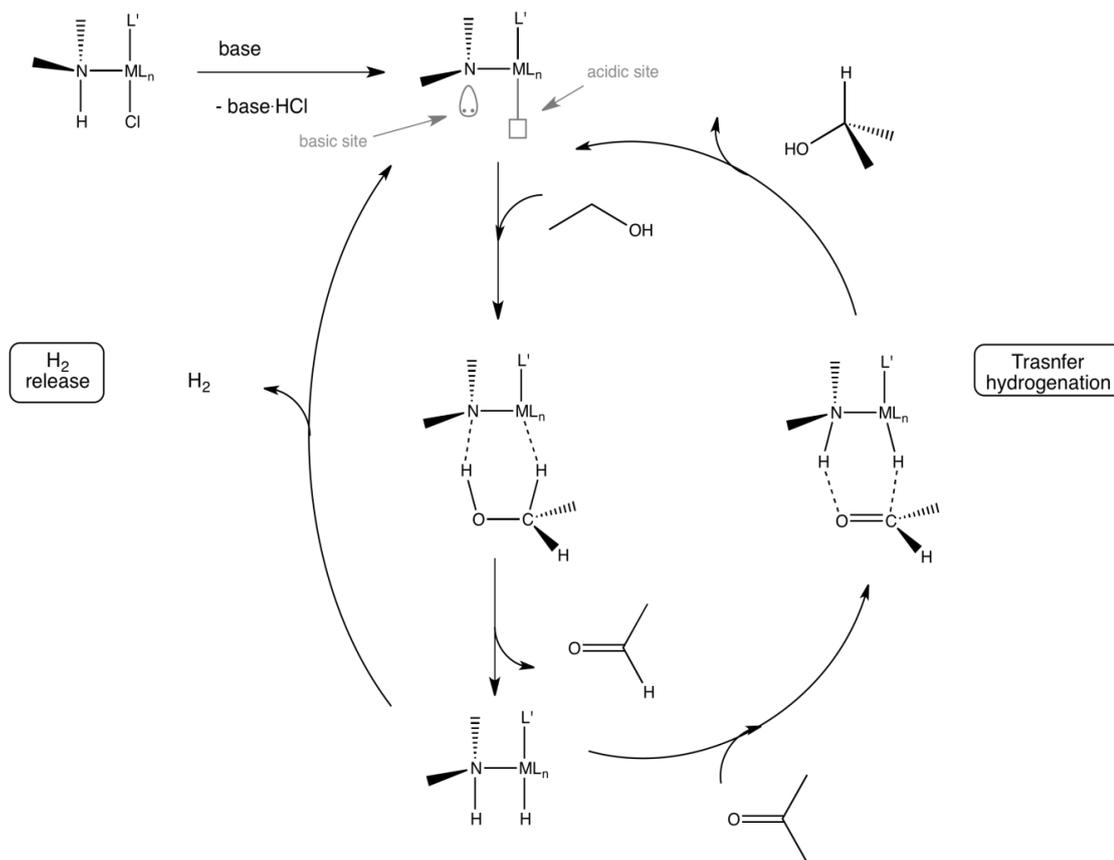


Schema 1.5 Deidrogenazione con meccanismo a sfera interna

I catalizzatori che seguono un meccanismo a sfera esterna sono caratterizzati dalla presenza di un sito basico, solitamente un azoto presente in uno dei leganti, e di un sito acido, sul centro metallico. Inoltre, in questo caso la deidrogenazione può essere condotta anche in assenza di una base, come avviene nei processi in cui si utilizza il catalizzatore di Shvo.

Lo schema 1.6 illustra il meccanismo catalitico, in cui la forma attiva del catalizzatore è una specie a 16 elettroni che in seguito alla deidrogenazione diventa un complesso a 18 elettroni.

Come nel caso del meccanismo a sfera interna, la rigenerazione del catalizzatore avviene tramite il rilascio di H_2 o il trasferimento di idrogeno ad un'altra molecola.



Schema 1.6 Deidrogenazione con meccanismo a sfera esterna

1.3 Reazione di trasferimento di idrogeno

Fra le due strategie che vengono utilizzate per i processi di idrogenazione ovvero l'idrogenazione diretta sotto pressione di H_2 e la reazione di trasferimento di idrogeno,⁷ quest'ultima consiste nella riduzione di una molecola da parte di una specie in grado di cedere atomi di idrogeno ed è un metodo conveniente e robusto per ottenere diversi composti idrogenati in quanto spesso consente di operare in condizioni più blande.

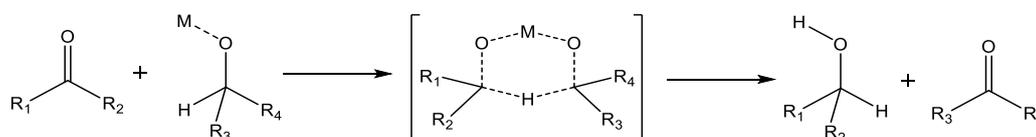
I principali vantaggi della reazione di trasferimento di idrogeno sono:

- non richiede l'utilizzo di H_2 pressurizzato e di apparecchiature speciali;
- i donatori di idrogeno sono facilmente reperibili, poco costosi e facili da maneggiare;
- i co-prodotti che derivano dall'ossidazione dei donatori di idrogeno possono essere riciclati;
- i catalizzatori generalmente utilizzati in queste trasformazioni sono comunemente diffusi e non eccessivamente sensibili;

1.3.1 Principali tappe dell'evoluzione degli studi sulla reazione di trasferimento di idrogeno

Le reazioni di trasferimento di idrogeno sono classificate, in base al tipo di catalizzatore, in: riduzioni di Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), reazioni catalizzate da metalli di transizione, reazioni organocatalitiche, riduzioni catalizzate da enzimi, processi termici e processi non catalitici.

La celebre riduzione MPV,⁸ pubblicata indipendentemente da Verley e Meerwein nel 1925, è stata la prima reazione di trasferimento di idrogeno di composti carbonilici. Nel processo MPV, un alcossido di alluminio agisce da promotore per la riduzione di un chetone al corrispondente alcol in presenza di un alcol secondario che funge da sorgente di idrogeno. Lo stato di transizione è un ciclo a sei in cui sia l'alcol riducente sia il composto carbonilico sono coordinati allo stesso centro metallico (Schema 1.7).



Schema 1.7 Trasferimento di idrogeno nella riduzione MPV attraverso uno stato di transizione ciclico

La riduzione MPV è molto utilizzata sia a livello accademico che in campo industriale, in particolare nel settore della preparazione di aromi, per via della buona chemoselettività verso i gruppi chetonici e delle blande condizioni di reazione. La necessità di utilizzare grandi quantità di reagenti, le reazioni secondarie che portano alla formazione di prodotti indesiderati e la sensibilità all'umidità sono svantaggi ormai ben noti.

La seconda tappa miliare della reazione di trasferimento di idrogeno riguarda la scoperta di sistemi catalitici che contengono metalli dei gruppi 8, 9, 10 e 11. Gli studi svolti dal gruppo di ricerca di Mitchell⁹ su un complesso idrurico di iridio rivelarono che tale complesso era in grado di catalizzare l'idrogenazione del cicloesano e di chetoni α,β -insaturi ai corrispondenti alcoli in presenza di isopropanolo. In seguito, Sasson e Blum¹⁰ dimostrarono che il complesso $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ era attivo nella reazione bifasica di trasferimento di idrogeno dell'acetofenone in presenza di isopropanolo ad alta temperatura e Chowdhury e Backvall¹¹ provarono che con l'aggiunta di una quantità catalitica di NaOH la reazione risultava 10^3 - 10^4 volte più veloce.

All'inizio degli anni '80 cominciarono i primi studi sulla reazione di trasferimento di idrogeno asimmetrica catalizzata da complessi di rutenio e da quel momento si è registrato un crescente interesse della ricerca in questo campo, culminato con l'assegnazione del premio Nobel a Noyori e Knowles nel 2001.¹² L'idrogenazione asimmetrica catalizzata da complessi di metalli di transizione è uno dei metodi più importanti per la produzione di composti chirali attraverso la riduzione di vari substrati insaturi. I vantaggi di questo tipo di trasformazione sono l'eccellente stereoselettività, la disponibilità di diverse sorgenti di idrogeno, la semplicità delle operazioni e l'utilizzo di catalizzatori poco sensibili alle condizioni di reazione. Il complesso $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-arene})(\text{N- arilsulfonil-DPEN})]$ (DPEN = 1,2-difeniletilen-1,2-diammina) (Figura 1.3), comunemente conosciuto come catalizzatore di Noyori, fu sintetizzato da Noyori e Ikariya nel 1995 e risulta attivo nell'idrogenazione stereoselettiva di diversi chetoni e immine.¹³

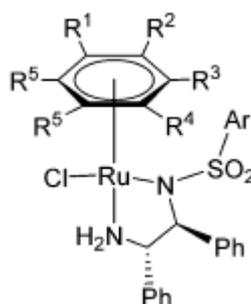


Figura 1.3 Catalizzatore di Noyori

I catalizzatori più comuni impiegati nelle reazioni di trasferimento di idrogeno sono complessi di Ir, Ru e Rh con leganti di vario tipo contenenti atomi donatori quali N, P, O e S. Una classe emergente di complessi organometallici (contenenti quindi leganti con donatori a base di carbonio) attivi in questo tipo di reazioni sono i carbeni N-eterociclici le cui proprietà come leganti in complessi metallici verranno descritte nel paragrafo 1.5.3. I primi ad utilizzare complessi con leganti NHC come catalizzatori nelle reazioni di idrogenazione furono Nolan e collaboratori,¹⁴ che progettaron e sintetizzarono i complessi di iridio $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{py})(\text{NHC})]\text{PF}_6$ mostrati in figura 1.4 (**1a-c**).

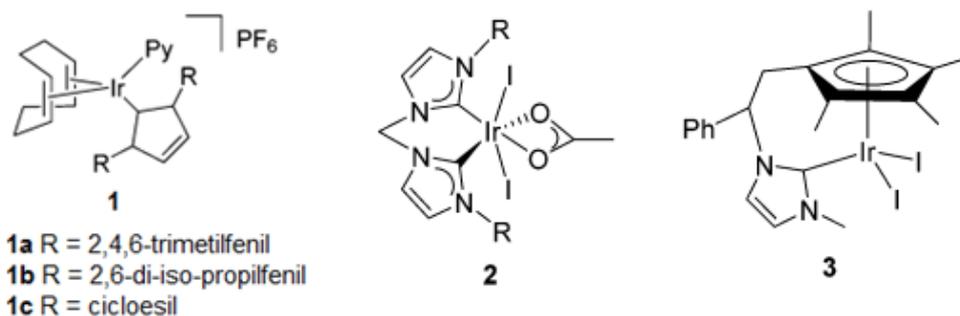


Figura 1.4 Complessi [Ir(NHC)] sintetizzati da Nolan (**1a-c**), Crabtree (**2**) e Royo (**3**)⁷

Questi complessi risultarono attivi nella riduzione per trasferimento di idrogeno di molti substrati, tra cui chetoni, olefine e nitroareni, in presenza di *i*PrOH come donatore di idrogeno. Sulla base del lavoro di Nolan sono stati sviluppati diversi complessi catalitici [Ir(NHC)], come quelli riportati dal gruppo di Crabtree¹⁵ che presentano un legante NHC chelante e risultano stabili all'aria e all'umidità (Figura 1.4, **2**), i complessi sintetizzati da Royo *et al.*¹⁶ in cui l'iridio è coordinato ad un legante ciclopentadienilico (Figura 1.4, **3**) e molti altri.

1.4 Il legante ciclopentadienonico nella catalisi bifunzionale: l'esempio del catalizzatore di Shvo

Come anticipato nei paragrafi precedenti i processi redox catalizzati da metalli giocano un ruolo cruciale nella sintesi di composti organici e “building blocks”. Inoltre la limitazione nella produzione di rifiuti e lo sviluppo di processi maggiormente sostenibili dal punto di vista ambientale sono obiettivi di grande interesse. Di conseguenza un elevato numero di catalizzatori per l'idrogenazione sono stati sviluppati e ancor più importante impiegati a livello industriale.¹⁷

Per variare le proprietà del catalizzatore i chimici hanno a lungo focalizzato la loro attenzione verso la modulazione delle proprietà steriche ed elettroniche dei leganti. In alternativa l'utilizzo di catalizzatori bifunzionali contenenti leganti “non-innocenti” è emerso come un concetto fondamentale nella modulazione della reattività e dell'attività catalitica dei complessi metallici.¹⁸

Allo scopo di mettere insieme questi due concetti il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio ha recentemente focalizzato la sua attenzione verso la sintesi di complessi di rutenio che combinano leganti non-innocenti quali i ciclopentadienoni con

leganti carbenici N-eterociclici, leganti famosi per la loro versatilità di sintesi che consente la variazione delle proprietà steriche ed elettroniche con facilità e che verranno descritti nel seguito dell'introduzione (paragrafo 1.5).

Tornando agli aspetti cooperativi del legante ciclopentadienonico lo vediamo principalmente impiegato nel complesso, famoso per il suo inventore con il nome di Shvo, che, sin dalla sua scoperta nella metà degli anni 80 si dimostra ancora oggi efficiente in una grande varietà di reazioni, prime fra tutte idrogenazione e ossidazione.

Il catalizzatore di Shvo¹⁹ (Figura 1.5) è un complesso dimerico di rutenio che si presenta come un solido cristallino stabile all'aria e all'umidità. Le sue principali applicazioni catalitiche riguardano la riduzione di alcheni, alchini, aldeidi, chetoni e immine per trasferimento di idrogeno, l'ossidazione di alcoli e ammine, la disproporzione di aldeidi ad esteri, l'isomerizzazione di alcol allilici, la risoluzione cinetica dinamica (DKR), il coupling amminico e le reazioni di idroborazione.²⁰

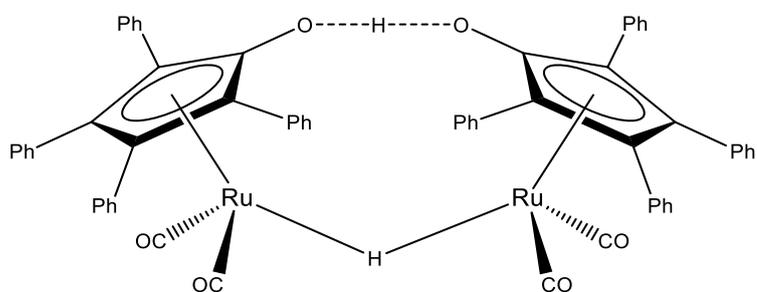


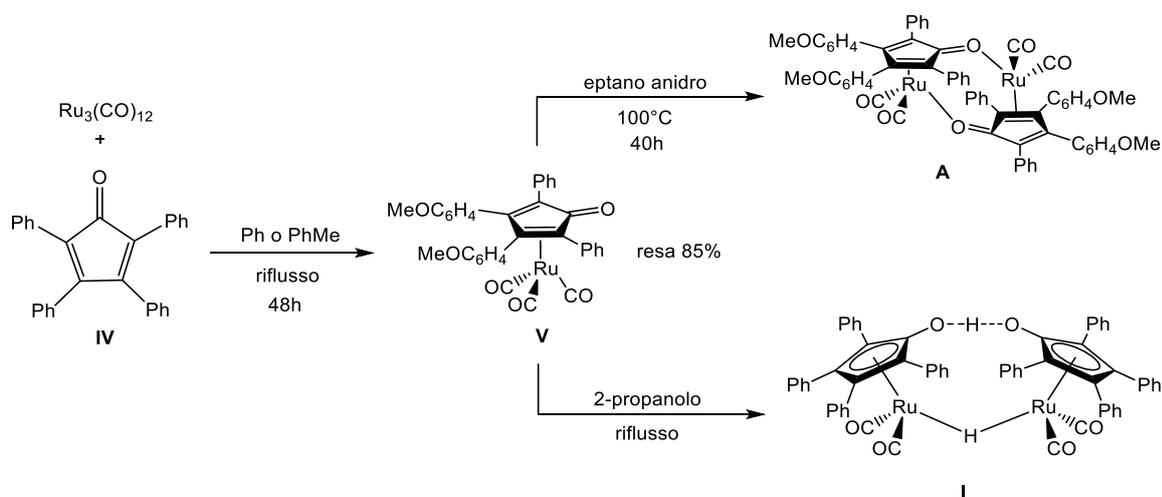
Figura 1.5 Complesso di Shvo

Il meccanismo catalitico nel quale è coinvolto il complesso di Shvo durante i processi di idrogenazione e deidrogenazione coinvolge sia il centro metallico che il legante ciclopentadienonico. Il catalizzatore di Shvo è infatti un esempio di catalizzatore bifunzionale metallo-legante.

1.4.1 Sintesi

Il complesso di Shvo viene preparato per reazione fra il legante ciclopentadienonico e il precursore metallico $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Schema 1.8). E' interessante notare come questa reazione subisca un andamento differente a seconda del solvente impiegato. Ovvero effettuando la reazione in toluene si osserva la formazione del complesso triscarbonilico (V in schema 1.8), effettuando la reazione in *i*PrOH si può isolare il complesso dimerico

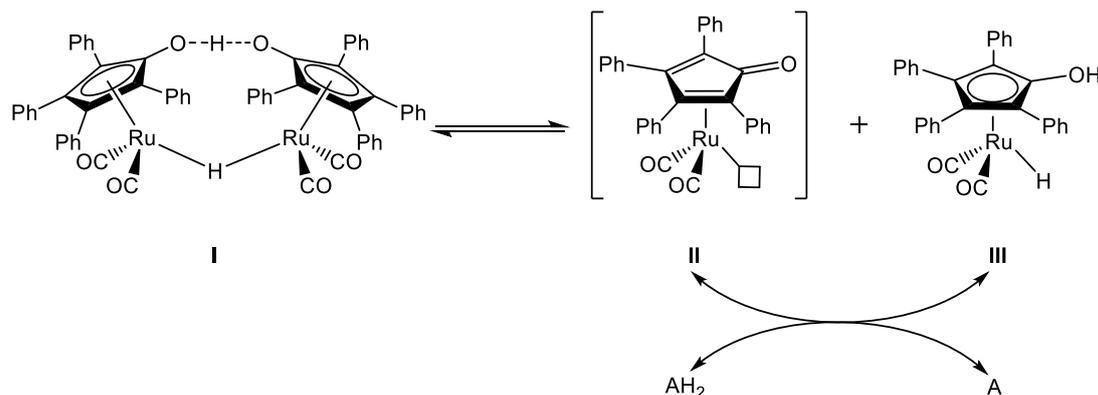
idruirico di Shvo e infine utilizzando eptano come solvente si ottiene la sintesi del complesso dinucleare **A** utilizzato, come verrà illustrato di seguito, come precursore per la sintesi dei complessi impiegati nella presente tesi.



Schema 1.8 Sintesi di complessi ciclopentadienonici e idrossiciclopentadienilici di rutenio.

1.4.2 Reattività e struttura

Il complesso di Shvo (**I**) è un catalizzatore di rutenio molto versatile in cui il legante ciclopentadienonico stabilizza il centro metallico che si trova in un basso stato di ossidazione. La dissociazione del precursore dimerico **I**, in soluzione a caldo, porta alla formazione di una specie monomeriche ossidante (**II**) e una specie monomeriche riducente (**III**). La concentrazione delle due specie attive è regolata da un equilibrio: i composti **II** e **III** interconvertono attraverso la perdita e l'acquisizione di H_2 in presenza di donatori e accettori di idrogeno, come mostrato nello schema 1.9.



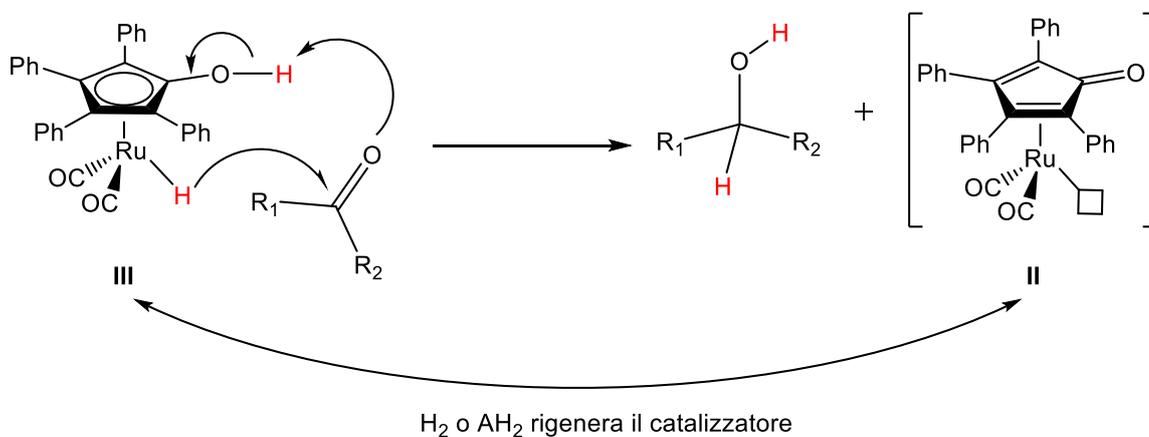
Schema 1.9 Dissociazione del catalizzatore di Shvo (**I**) con formazione della specie ossidante (**II**) e riducente (**III**) che interconvertono in presenza di accettore di idrogeno (**A**) o donatore di idrogeno (AH_2).

Durante la dissociazione della specie dimerica entrambi gli idrogeni a ponte rimangono associati allo stesso monomero, quindi si ottengono un idruro di rutenio (**III**) e una specie carbonilica coordinativamente insatura (**II**). Quest'ultima addiziona rapidamente un legante donatore di elettroni al sito vacante. In seguito alla dissociazione di **I**, il rutenio della specie riducente **III** viene a trovarsi in uno stato di ossidazione +2, mentre il rutenio della specie ossidante **II** si trova formalmente nello stato di ossidazione 0. Questa situazione di apparente controsenso, in cui la specie che si trova nello stato di ossidazione più alto agisce da riducente e la specie formalmente meno ossidata agisce da ossidante, può essere spiegata con la conversione del legante neutro ciclopentadienonico (con coordinazione η^4) nella forma anionica idrossiciclopentadienilica (con coordinazione η^5).

La struttura cristallina di **II** e **III** non è ancora stata determinata, ma grazie ai dati ottenuti tramite analisi NMR, studi meccanicistici ed esperimenti di stabilizzazione dei complessi con agenti di "trapping" è stato possibile ricavare informazioni strutturali sulle due specie. La struttura della specie riducente **III** è stata ben caratterizzata tramite analisi NMR, mentre la struttura della specie ossidante **II**, coordinativamente insatura, è stata ricavata attraverso l'analisi dei derivati ottenuti con agenti di "trapping".

1.4.3 Meccanismo catalitico del complesso di Shvo nell'idrogenazione

Nelle reazioni di idrogenazione la specie attiva che porta alla conversione del substrato nella sua forma ridotta è la specie riducente **III** come mostrato nello schema 1.10.



Schema 1.10 Meccanismo del trasferimento di idrogeno da parte della specie attiva **III** al doppio legame polare del substrato.

La specie a 16 elettroni **II** e il complesso a 18 elettroni **III** giocano un ruolo fondamentale nel ciclo catalitico. La specie riducente **III** cede con un meccanismo concertato l'idrogeno acido H^+ legato all'ossigeno del legante ciclopentadienilico e l'idruro legato al metallo ad un doppio legame polare, riducendo così il doppio legame e generando la specie instabile **II** a 16 elettroni con un sito di coordinazione vacante. Successivamente, la specie **II** ripristina il catalizzatore rompendo eteroliticamente una molecola di H_2 o attivando una fonte di idrogeno (ad esempio isopropanolo) e chiudendo così il ciclo catalitico.

Questo tipo di meccanismo, che prevede l'azione concomitante di metallo e legante, consente di operare in condizioni blande e con elevate selettività e porta ad ottenere conversioni elevate con un basso consumo di idrogeno.

Come anticipato precedentemente e considerando la versatilità di questo catalizzatore, il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi ha focalizzato la sua attenzione verso la sostituzione di un legante carbonilico con leganti di tipo carbenico N-eterociclico (NHC), come quelli mostrati in figura 1.6.

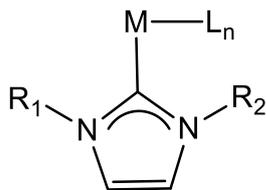


Figura 1.6 Legante carbenico N-eterociclico (NHC).

Questi leganti possono essere variamente funzionalizzati allo scopo di variare le proprietà elettroniche e steriche dei complessi derivati. Attraverso l'inserimento di un gruppo funzionale reattivo in catena laterale ad uno degli atomi di azoto dell'anello imidazolico (gruppo R₁ in figura 1.6) si consentirebbe la progettazione di reazioni di eterogeneizzazione del complesso su supporti insolubili (quali silice, idrotalcici, ecc...), nonché la progettazione di catalizzatori bifunzionali che sfruttino la sostituzione sul legante ancillare NHC. L'inserimento di gruppi funzionali reattivi darebbe, inoltre, la possibilità di progettare complessi dinucleari da impiegare in reazioni catalitiche di tipo tandem.

1.5 Carbeni N-eterociclici

Per lungo tempo i carbeni sono stati considerati unicamente come intermedi altamente reattivi nelle trasformazioni organiche. L'isolamento del primo carbene N-eterociclico (NHC) non coordinato ad un metallo, avvenuto nel 1991 ad opera di Arduengo *et al.*²¹ (Figura 1.7), ha portato ad un crescente interesse verso questa classe di composti.

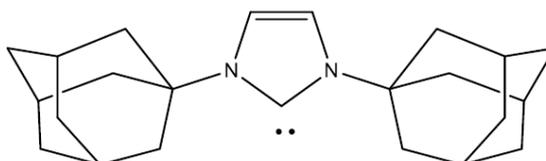


Figura 1.7 Primo carbene N-eterociclico libero isolato da Arduengo *et al.*

In particolare, gli NHC si sono rivelati eccellenti leganti per i metalli di transizione e come tali trovano numerose applicazioni in importanti trasformazioni catalitiche dell'industria chimica. Inoltre, possono formare composti di coordinazione con gli elementi del gruppo p e possono essere impiegati come organocatalizzatori.

1.5.1 Struttura e proprietà degli NHC

Gli NHC sono composti eterociclici contenenti un carbonio carbenico e uno o più atomi di azoto, a cui possono essere legati diversi sostituenti. La maggior parte dei carbeni presenta uno stato fondamentale di tripletto (di tipo Schrock), in cui i due elettroni non condivisi dell'atomo di carbonio risultano spaiati e occupano rispettivamente un orbitale sp^2 e un orbitale p. Al contrario, gli NHC appartengono alla classe dei carbeni singoletto (di tipo Fisher) in cui i due elettroni si trovano appaiati nell'orbitale sp^2 .

La stabilizzazione di questi composti è data principalmente dagli effetti elettronici degli atomi di azoto in α al carbonio carbenico: la differenza di elettronegatività tra C ed N comporta un effetto induttivo che abbassa l'energia dell'orbitale sp^2 occupato dell'atomo di carbonio (HOMO), mentre la donazione π dagli orbitali p degli atomi di azoto all'orbitale p vuoto del carbene (LUMO) conferisce stabilità per effetto mesomerico (Figura 1.8).

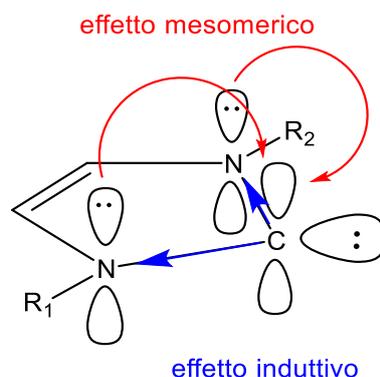


Figura 1.8 Effetti elettronici degli atomi di azoto in α al centro carbenico

Inoltre, la presenza di sostituenti ingombranti sugli atomi di azoto adiacenti al centro carbenico contribuisce a stabilizzare cineticamente il composto, sfavorendo la dimerizzazione alla corrispondente olefina.²²

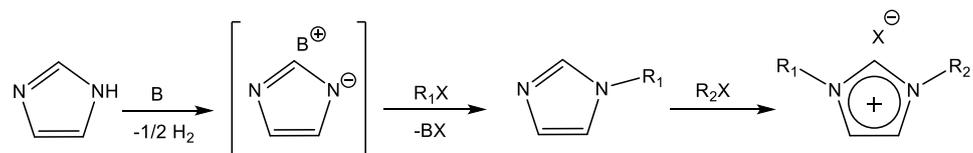
Gli NHC sono dei forti σ -donatori per via del doppietto elettronico dell'atomo di carbonio, situato nello stesso piano dell'anello eterociclico. Per questo motivo, a differenza della maggior parte dei carbeni, hanno un comportamento nucleofilo e possono formare complessi stabili con specie metalliche e non metalliche.

1.5.2 Sali di imidazolio e carbeni

Il metodo più comune per la sintesi di NHC stabili consiste nel partire dai corrispondenti sali di imidazolio. I sali di imidazolio si trovano, generalmente, a temperatura ambiente sotto forma di liquidi ionici e vengono usati in sintesi organica come solventi.

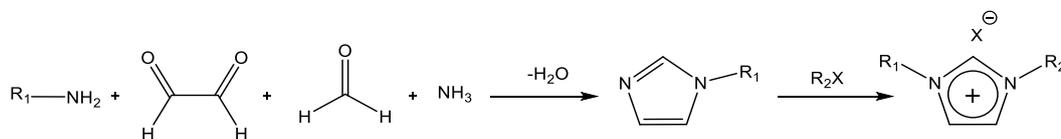
La sintesi dei sali di imidazolio può essere effettuata attraverso due diverse vie:²³

- Alchilazione degli atomi di azoto dell'anello imidazolico: l'atomo di azoto dell'imidazolo viene deprotonato per mezzo di una base e il sale che si forma viene funzionalizzato tramite alchilazione con un alogenuro alchilico. Aggiungendo un secondo equivalente di alchilante (con uguale o diverso gruppo R) si ottiene il sale di imidazolio (Schema 1.11).



Schema 1.11 Funzionalizzazione degli atomi di azoto dell'anello imidazolico

- Condensazione di un composto α di-carbonilico, un aldeide e due equivalenti di ammoniaca per ottenere l'imidazolo (o di un equivalente di ammoniaca e un equivalente di un'ammina per ottenere un imidazolo sostituito), dal quale derivare il sale di imidazolio corrispondente, attraverso l'alchilazione del secondo atomo di azoto dell'anello imidazolico (Schema 1.12).



Schema 1.12 Sintesi di un sale di imidazolio mediante reazione di condensazione seguita da alchilazione

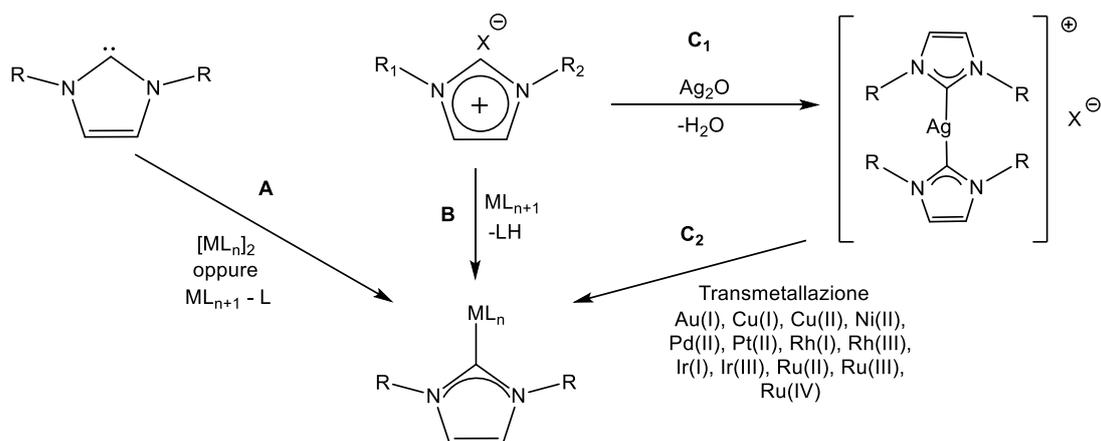
La generale applicabilità dei metodi di sintesi consente di variare la natura dei sostituenti R_1 e R_2 e di conseguenza le proprietà del legante NHC. Inserendo gli opportuni gruppi funzionali sui sostituenti è infatti possibile:

- Aumentare la stabilità del complesso attraverso la formazione di sistemi chelati;
- Promuovere emilabilità;
- Modificare i fattori elettronici e sterici nell'intorno del metallo;
- Indurre chiralità;
- Aumentare la solubilità in solventi polari;
- Immobilizzare i complessi su supporti organici e inorganici;
- Inserire un ulteriore sito di coordinazione.

1.5.3 Complessi di coordinazione di metalli di transizione con leganti NHC: sintesi, proprietà e applicazioni catalitiche

Come precedentemente anticipato, in seguito alla scoperta della possibilità di sintetizzare e caratterizzare NHC stabili si sono susseguiti numerosi studi sulle possibili applicazioni di questi composti, in particolare per quanto riguarda il loro utilizzo come leganti in complessi di metalli di transizione con applicazioni catalitiche.

Esistono diverse vie per la sintesi di complessi di coordinazione con leganti NHC, le più utilizzate sono riportate nello schema 1.13:



Schema 1.13 Strategie sintetiche per la produzione di complessi con leganti NHC

- Utilizzo del carbene libero sintetizzato per deprotonazione del sale di imidazolio corrispondente (metodo A);
- Reazione diretta del sale di imidazolio con composti metallici contenenti leganti basici (metodo B);
- Reazione diretta del sale di imidazolio con ossido di argento, per formare complessi N-eterociclici di argento (metodo C₁);
- Utilizzo di complessi N-eterociclici di argento come agenti transmetallanti di opportuni complessi metallici. Questa procedura consente di ottenere il complesso desiderato attraverso una reazione concertata dove l'ossido agisce da deprotonante e coordinante. Il complesso di argento è a questo punto disponibile per la reazione con una varietà di sali metallici o precursori organometallici (metodo C₂).

L'idea iniziale che i carbeni N-eterociclici fossero leganti esclusivamente σ -donatori è stata ormai abbandonata in seguito a numerosi studi teorici e sperimentali, che hanno dimostrato che per comprendere pienamente l'interazione M-NHC bisogna considerare anche il parziale carattere π del legame.²⁴

Come mostrato in figura 1.9, infatti, oltre alla donazione σ dall' orbitale sp^2 del carbene agli orbitali d vuoti del metallo (a) si ha una retrodonazione π dagli orbitali d pieni del metallo all'NHC (b) e una donazione π dall'NHC al centro metallico (c).

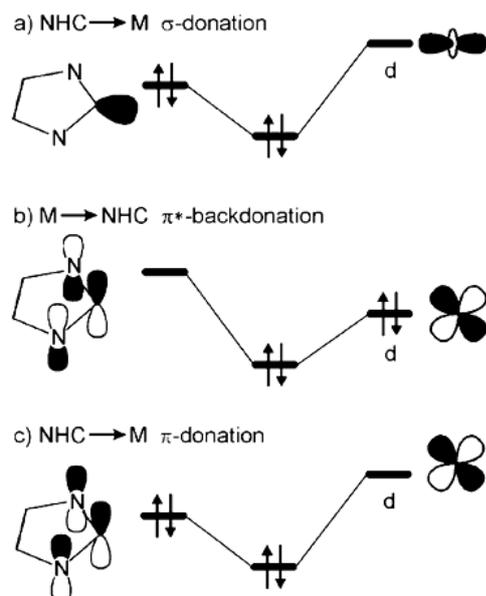


Figura 1.9 Interazione M-NHC²⁴

Il contributo dell'interazione π dipende dal tipo di NHC e può essere più o meno significativo, anche se in genere la coordinazione del carbene al metallo viene indicata con un legame singolo piuttosto che con un doppio legame, mentre il contributo π rimane circoscritto alla delocalizzazione nell'anello eterociclico. Questa rappresentazione riflette al meglio i dati sperimentali che riguardano la possibilità di rotazione attorno al legame M-NHC e mette in risalto le differenze tra i carbeni N-eterociclici e i carbeni di Fischer o Schrock (Figura 1.10).²²



Figura 1.10 NHC (*sinistra*) e carbene di Fischer o Schrock (*destra*) coordinati ad un metallo di transizione

Il forte carattere σ -donatore degli NHC permette l'instaurarsi di interazioni termodinamicamente stabili con i metalli di transizione, come evidenziato dalle elevate energie di dissociazione dei legami M-NHC che risultano maggiori degli analoghi complessi fosfinici; le fosfine infatti rappresentano un'altra classe di leganti ancillari nella chimica di coordinazione dei metalli di transizione.

Oltre a questo, il grande successo degli NHC come leganti è dovuto alla possibilità di modulare le loro proprietà steriche ed elettroniche, cambiando semplicemente i sostituenti presenti sugli atomi di azoto dell'anello. I sostituenti laterali, responsabili dell'ingombro sterico, non sono legati direttamente al carbonio carbenico che si coordina al metallo quindi non hanno effetti decisivi sulla densità elettronica del complesso, che è influenzata principalmente dalla natura dell'anello eterociclico. Questo permette di regolare indipendentemente le proprietà elettroniche e steriche dell'NHC, al contrario di quello che succede nel caso delle fosfine, dove i sostituenti risultano legati all'atomo di fosforo coordinato al centro metallico (Figura 1.11).²⁵

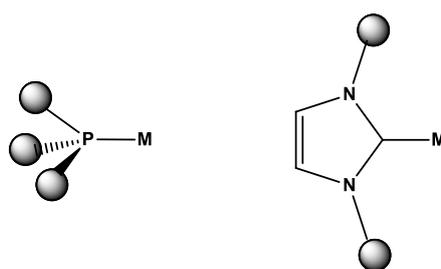


Figura 1.11 Interazione dei sostituenti laterali nelle fosfine e nei carbeni NHC

Per via delle peculiari caratteristiche appena descritte, gli NHC stanno gradualmente sostituendo i leganti più tradizionali, come le fosfine, nella chimica organometallica. Come precedentemente anticipato, infatti, i complessi di metalli di transizione con leganti NHC vengono utilizzati come catalizzatori omogenei in alcuni processi rilevanti dal punto di vista accademico o commerciale. Le due classi di reazioni più studiate sono il cross coupling catalizzato da Pd o da altri metalli e la metatesi di olefine catalizzata da Ru, ma i complessi ML_n -NHC trovano importanti applicazioni anche nell'idrogenazione e reazione di trasferimento di idrogeno catalizzate da complessi di Ir e Ru,²⁶ nell'attivazione di legami π catalizzata da Au²⁷ e nell'idrosililazione catalizzata da Rh e Pt.²⁸

1.5.4 Complessi di rutenio-NHC come catalizzatori per la reazione di trasferimento di idrogeno

I catalizzatori a base di rutenio sono i più utilizzati nei processi di idrogenazione per trasferimento di idrogeno. Negli ultimi anni sono stati approfonditi e sviluppati molti aspetti della catalisi ad opera di Ru come l'efficienza dei catalizzatori, la diversità dei leganti, l'uso di sistemi catalitici più "green" e più economici e gli studi meccanicistici.

La scelta dei leganti è fondamentale per quanto riguarda la selettività e l'attività del centro metallico e in seguito al grande successo degli NHC la ricerca si è recentemente focalizzata sullo sviluppo di sistemi catalitici [Ru(NHC)].

I complessi carbenici N-eterociclici di rutenio che contengono un gruppo piridinico (Figura 1.12) rappresentano una nuova classe di promettenti catalizzatori. Infatti, lo 0.1% mol del complesso **b** risulta essere sufficiente per la riduzione di un ampio range di chetoni e immine²⁹.

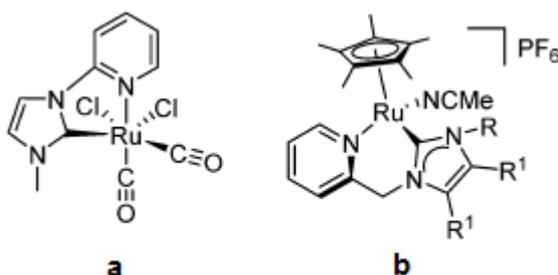


Figura 1.12 Complessi [Ru(NHC)] contenenti un gruppo piridinico⁷

Il gruppo di ricerca di Albrecht ha sintetizzato una serie di complessi di rutenio contenenti diversi tipi di NHC (Figura 1.13).³⁰ Tra questi, il complesso in cui il centro metallico risulta coordinato ad un doppio legame olefinico presente nella catena laterale dell'NHC (Figura 1.13, **a**) si è dimostrato un catalizzatore versatile ed efficiente nella riduzione di olefine, alchini, chetoni, nitrobenzene e benzonitrile in varie condizioni di reazione. Inoltre, studiando la doppia idrogenazione di chetoni α,β -insaturi catalizzata dallo stesso complesso si è osservato che l'intermedio enolico isomerizza al corrispondente chetone saturo prima di essere coinvolto nella seconda idrogenazione.

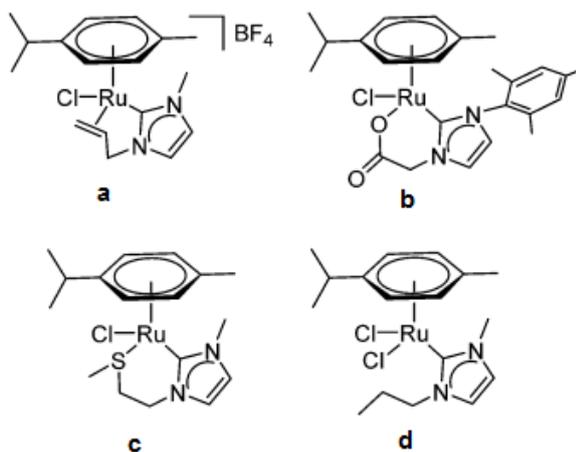


Figura 1.13 Complessi [Ru(NHC)] sintetizzati da Albrecht⁷

La maggior parte dei leganti NHC utilizzati nei catalizzatori per la reazione di trasferimento di idrogeno sono coordinati al rutenio come leganti monodentati. Lo sviluppo di leganti NHC chelanti è di grande interesse poiché permette di estendere il range dei possibili leganti carbenici N-eterociclici e di variare ulteriormente le loro proprietà. Il complesso **a** mostrato in figura 1.14 mostra un'eccellente attività catalitica nella riduzione di chetoni con un carico catalitico dello 0.1% mol.

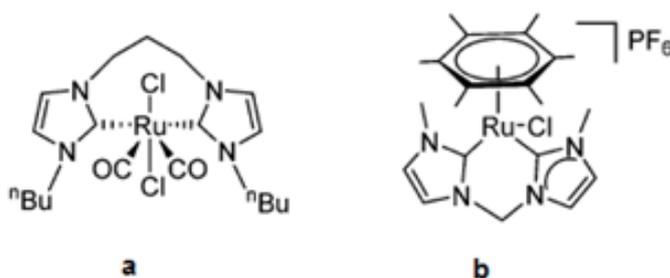


Figura 1.14 Complessi [Ru(NHC)] con leganti chelanti⁷

Peris e collaboratori³¹ hanno riportato che il complesso [Ru(η^6 -arene)(bis-NHC)] (Figura 1.14, **b**) porta a buoni risultati nella riduzione di CO₂ a formiato utilizzando iPrOH come fonte di idrogeno. La reazione viene condotta a 110°C e a 50 atm quindi il catalizzatore deve essere molto stabile; la presenza del legante bis-NHC sembra conferire al complesso la stabilità necessaria per svolgere la sua attività catalitica

1.5.5 Complessi di rutenio-NHC come catalizzatori per la reazione di deidrogenazione

L'ossidazione selettiva di alcoli ad aldeidi e chetoni è uno dei principali metodi per la formazione di gruppi carbonilici, che in seguito possono essere facilmente derivatizzati. L'interesse della ricerca in questo campo si è recentemente focalizzato sulla deidrogenazione ossidativa, che consiste nella trasformazione di un substrato saturo in un prodotto insaturo attraverso la perdita di idrogeno. I vantaggi di questo processo rispetto all'ossidazione con i classici sistemi ossidanti (tipicamente a base di Cr) è che si ha un minore impatto ambientale e una maggiore economia atomica. Inoltre, il principale coprodotto, l'idrogeno, può essere riciclato nei processi di idrogenazione.

Il gruppo di ricerca di Albrecht³² ha testato l'attività catalitica di una serie di complessi Ru(II)(η^6 -arene) con leganti carbenici 1,2,3-triazolilidenici (Figura 1.15) nell'ossidazione di benzilalcol a benzaldeide, in assenza di basi o agenti ossidanti.

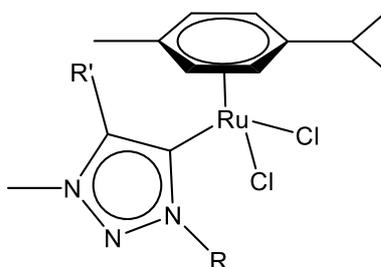


Figura 1.15 Complessi di rutenio con leganti carbenici 1,2,3-triazolilidenici

I risultati ottenuti indicano che la presenza del legante triazolilidenico comporta un incremento dell'attività catalitica del complesso dal momento che i complessi commerciali $[\text{RuCl}_2(\text{cym})]_2$ e $[\text{RuCpCl}(\text{PPh}_3)_2]$ risultano meno attivi. Viene inoltre riportato che con la variazione dei sostituenti presenti sul legante triazolilidenico si osserva una diversa attività catalitica del complesso: la presenza di sostituenti arilici rende il sistema meno reattivo mentre i sostituenti alchilici portano a risultati migliori in particolare quando si tratta di catene alifatiche lunghe. Infine, Albrecht *et al.* hanno confrontato le rese ottenute nell'ossidazione di vari alcoli primari e secondari, utilizzando un complesso come quello riportato in figura 1.15 in cui R e R' sono due catene di sei atomi di carbonio, giungendo alla conclusione che gli alcol benzilici vengono ossidati più facilmente degli alcol alifatici.

1.6 Sintesi di complessi Ru(0)-NHC

La maggior parte dei complessi $[\text{Ru}(\text{NHC})]$ descritti in letteratura sono sistemi in cui il metallo si trova formalmente nello stato di ossidazione +2, mentre la chimica dei complessi carbenici N-eterociclici di Ru(0) è essenzialmente limitata alla combinazione degli NHC (o dei loro precursori) con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ e $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$.³³ Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi, si è recentemente occupato della sintesi e della caratterizzazione di complessi di Ru(0) che combinino leganti ciclopentadienonici e carbeni N-eterociclici³⁴, al fine di sviluppare nuovi sistemi per applicazioni in catalisi omogenea ed in particolare in reazioni redox quali idrogenazione e deidrogenazione attraverso il trasferimento di idrogeno.

Questi complessi Ru(0)-NHC vengono sintetizzati attraverso una reazione a due stadi. Nel primo stadio i sali di imidazolio (Figura 1.16), utilizzati come precursori di NHC, vengono fatti reagire con Ag_2O per formare i corrispondenti complessi di argento.

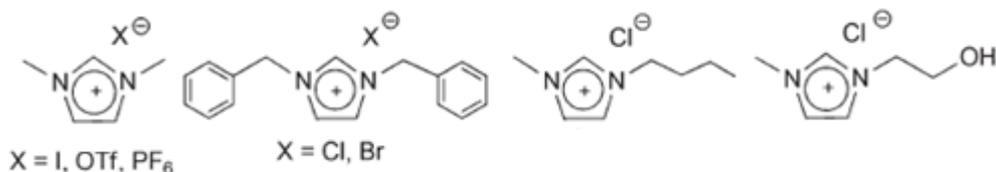
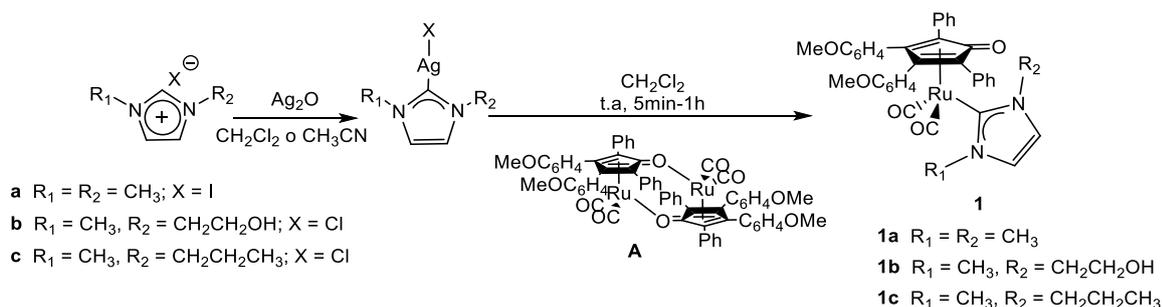


Figura 1.16 Sali di imidazolio precursori di NHC³⁴

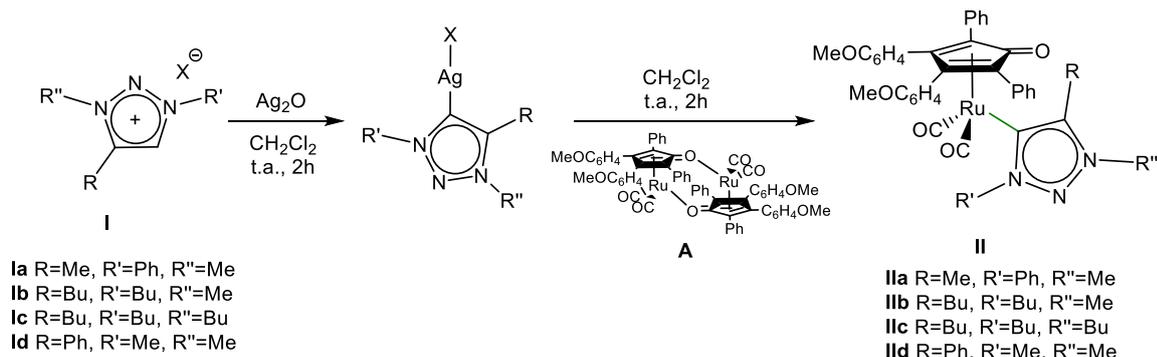
L'aggiunta *in situ* del precursore dimerico dicarbonil(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)rutenio dimero (**A**) porta alla formazione dei complessi carbenici N-eterociclici di rutenio (Schema 1.14). La reazione di transmetallazione è rapida e quantitativa e avviene anche in presenza di gruppi funzionali nelle catene laterali dei sostituenti presenti sugli atomi di azoto dell'anello imidazolico.



Schema 1.14 Sintesi di complessi carbenici N-eterociclici di rutenio(0)

1.7 Complessi di rutenio con leganti carbenici 1,2,3-triazolilidenici e loro attività catalitica

La stessa metodologia sintetica è stata poi estesa in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Martin Albrecht, ai leganti carbenici 1,2,3-triazolilidenici (Schema 1.15) i quali si sono dimostrati buoni precursori di catalizzatori per la reazione di trasferimento di idrogeno.³⁵



Schema 1.15 Sintesi dei complessi carbenici di rutenio con leganti 1,2,3 triazolilidenici

L'attività catalitica del complesso **IIa** è stata testata nella riduzione del 4-fluoroacetofenone utilizzando il solvente iPrOH come sorgente di idrogeno e lavorando con un carico catalitico di [Ru] del 5% mol (Tabella 1.1).

Tabella 1.1 Riduzione del 4-fluoroacetofenone in iPrOH³⁵

Test	Complesso Ru	Additivo	Resa (%) 8h	Resa (%) 24h
1	IIa	---	0	<5
2	A	---	96	
3	IIa	KOH	0	6
4	A	KOH	95	
5	IIa	HBF ₄	<5	31
6	A	HBF ₄	55	59
7	IIa	CAN	59	89
8	A	CAN	0	7
9	IIa	CAN+ HBF ₄	42	44
10	IIa	CAN+KOH	6	17

In assenza di additivi il complesso **IIa** risulta inattivo e non si osserva alcuna conversione, mentre il precursore dimerico **A** porta a conversione completa in 8h (Tabella 1.1, test 1,2). L'attività del complesso dimerico **A** può essere spiegata con la sua dissociazione in soluzione per formare le stesse specie attive derivanti dalla dissociazione del complesso di Shvo. L'aggiunta di un equivalente di cerio ammonio nitrato (CAN) nell'ambiente di reazione incrementa notevolmente l'attività di **IIa**, attraverso la formale ossidazione del centro metallico che comporta una diminuzione del carattere π del legame Ru-CO e di conseguenza facilita la dissociazione del legante carbonilico e l'attivazione del complesso. Al contrario, la presenza del CAN inibisce l'attività del precursore dimerico (Tabella 1.1, test 7,8).

Inoltre, sono stati effettuati dei test per valutare l'attività catalitica del complesso **IIa** nell'ossidazione del benzilalcol a benzaldeide operando in 1,2-diclorobenzene (DCB) a 150°C e con un carico catalitico di [Ru] del 5% mol (Tabella 1.2).

Tabella 1.2 Ossidazione del benzilalcol in DCB³⁵

Test	Complesso Ru	mol% CAN	Resa (%) 2h	Resa (%) 24h
1	IIa	---	<5	<5

2	---	10	25	80
3	---	5	12	42
4	---	2.5	12	31
5	IIa	10	57	97*
6	IIa	5	24	85
7	IIa	2.5	20	84
8	A	10	19	81

*Reazione completa in 8h

Mentre i complessi di Ru(II) brevemente descritti nel paragrafo 1.5.5 portano a elevate conversioni anche in assenza di una base o di un agente ossidante, i test effettuati con il complesso **IIa** mettono in evidenza come quest'ultimo risulti essenzialmente inattivo in assenza di additivi. In realtà, in queste condizioni di reazione il CAN è in grado di catalizzare l'ossidazione del benzilalcol anche senza il complesso di Ru, ma la presenza di entrambe le specie porta ai risultati migliori, come mostrato in tabella 1.2. Al contrario, con l'aggiunta del CAN al precursore dimerico **A** l'andamento della conversione rispecchia quello che si osserva in presenza del solo additivo, probabilmente per via della maggiore instabilità del complesso che porta alla sua rapida decomposizione.

1.8 Obiettivi della tesi

Verificata l'attività catalitica dei complessi di rutenio **IIa-d** appena descritti l'attenzione si è quindi rivolta ad estendere lo studio ai corrispondenti complessi imidazolilidenici allo scopo di valutarne l'attività catalitica da confrontare con i congeneri triazolilidenici e la reattività per mettere a punto sistemi maggiormente attivi e studiarne il meccanismo catalitico. E' quindi in questo ambito che si va ad inserire il mio lavoro di tesi che ha riguardato i seguenti obiettivi:

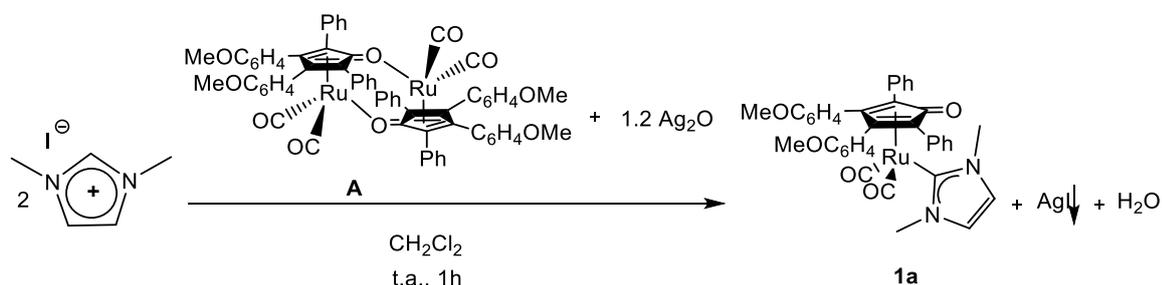
- Messa a punto della sintesi dei complessi **1a-c** e dei derivati cationici **2a-c** ottenuti per protonazione;
- Sintesi di un nuovo complesso attraverso la metilazione di **1a**;
- Studio dell'attività catalitica dei complessi sintetizzati nella reazione di trasferimento di idrogeno (riduzione di aldeidi e chetoni) in relazione a leganti, additivi e controioni;

- Studio della reattività dei complessi sintetizzati allo scopo di delineare qualche ipotesi sul meccanismo di reazione;
- Studio preliminare dell'attività catalitica di un complesso sintetizzato nell'ossidazione di benzilalcol a benzaldeide.

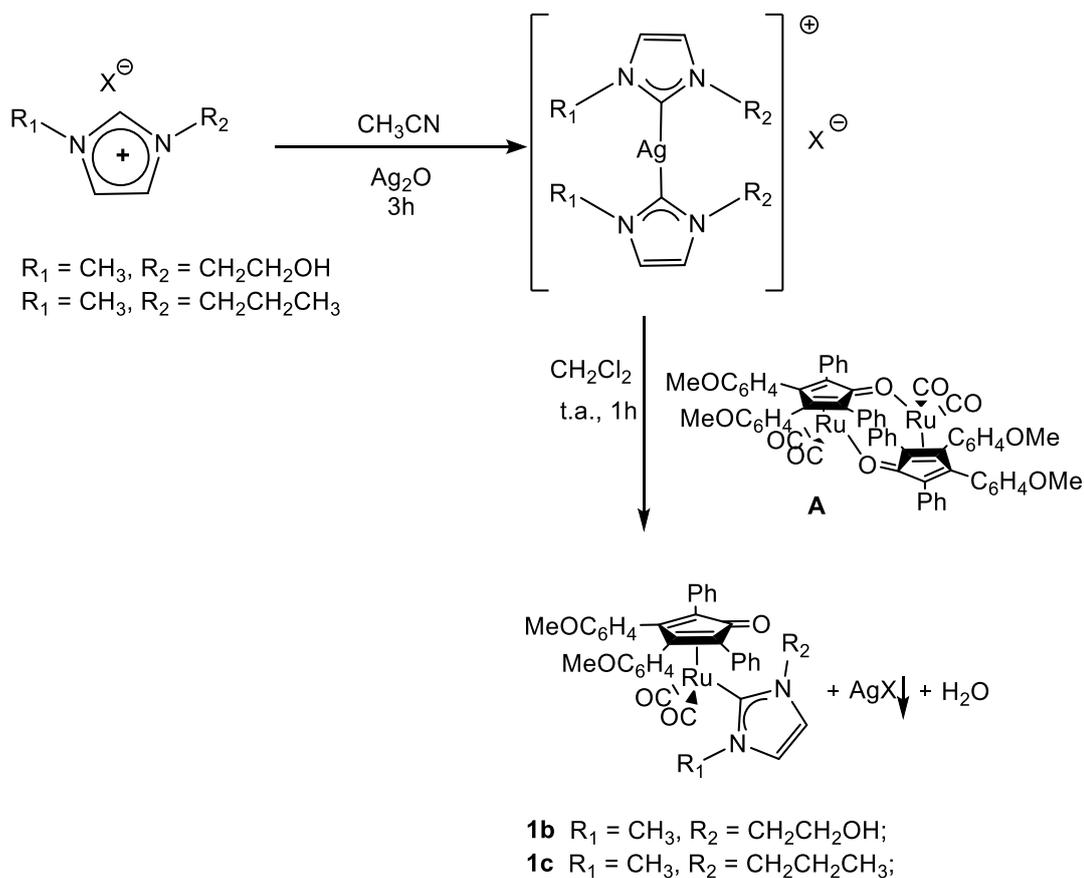
2. RISULTATI E DISCUSSIONI

2.1 Sintesi di complessi Ru(0)-NHC

Il complesso dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**1a**) è stato sintetizzato ottimizzando la sintesi precedentemente riportata dal gruppo di ricerca,³⁴ ossia aggiungendo il precursore dimerico **A** direttamente alla soluzione in CH_2Cl_2 contenente il sale di imidazolio e l'ossido di argento Ag_2O . In questo modo, la reazione avviene in un unico step in cui il complesso di argento che si forma per reazione tra sale di imidazolio e Ag_2O reagisce immediatamente con il dimerico di rutenio, portando alla formazione di **1a** con resa quantitativa (Schema 2.1).



Per la sintesi dei complessi dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(3-(2-idrossietil)-1-metilimidazol-ilidene)rutenio (**1b**) e dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio (**1c**), invece, è stata seguita la procedura messa a punto dal gruppo di ricerca (Schema 2.2).



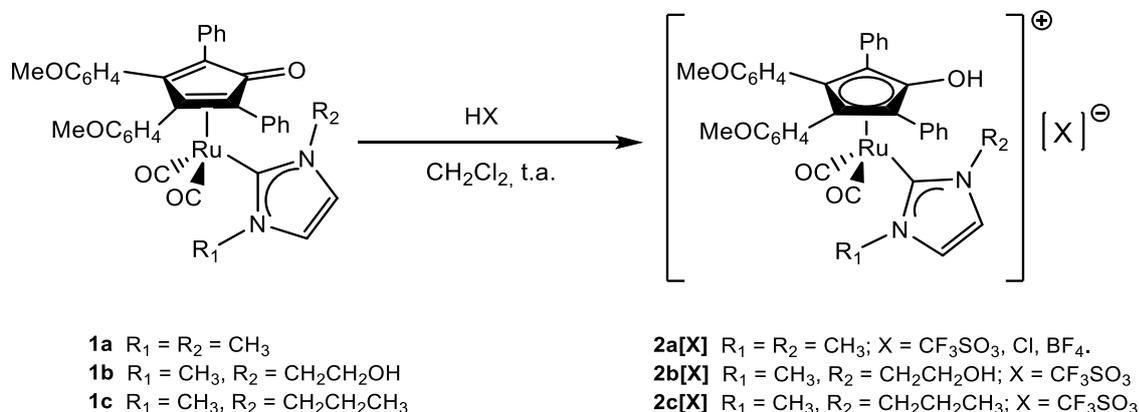
Schema 2.2 Sintesi dei complessi **1b** e **1c**

In questo caso, si ha un primo step in cui il sale di imidazolio reagisce con Ag_2O per formare il corrispondente complesso di argento a cui viene successivamente aggiunto il precursore dimerico **A**. La reazione di transmetallazione è quantitativa e istantanea e porta alla formazione dei complessi neutri **1b** e **1c**.

La formazione dei complessi **1a-c** viene seguita tramite spettroscopia IR osservando la scomparsa delle bande caratteristiche del complesso **A** ($\nu(\text{CO})$: 2018 cm^{-1} , 1967 cm^{-1}) e la comparsa delle bande relative allo stretching dei carbonili terminali dei complessi monomerici (e.g. **1a** $\nu(\text{CO})$: 2004 cm^{-1} , 1945 cm^{-1}), spostate verso frequenze più basse per via del forte carattere σ -donatore dell’NHC. Gli spettri IR dei tre complessi **1a-c** risultano molto simili tra loro, anche se nel caso del complesso **1b** le bande relative allo stretching dei carbonili terminali cadono a frequenze un po’ più alte, mentre si osserva una diminuzione dell’energia di legame del CO presente sul ciclopentadienone (**1b** $\nu(\text{CO})$: 2011 cm^{-1} , 1952 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$: 1558 cm^{-1} vs. 1586 cm^{-1} per **1a**). Questo può essere spiegato con la formazione di un legame a idrogeno tra il gruppo carbonilico del ciclopentadienone e il gruppo $-\text{OH}$ presente nella catena laterale del carbene, come confermato dall’analisi diffrattometrica con raggi X.

2.2 Sintesi di complessi di Rutenio cationici per protonazione

I complessi cationici **2a**[OTf], **2a**[Cl], **2a**[BF₄], **2b**[OTf] e **2c**[OTf] vengono sintetizzati per protonazione dei corrispondenti complessi neutri **1a**, **1b** e **1c** con diversi acidi inorganici (Schema 2.3).



Schema 2.3 Sintesi dei complessi di tipo 2

La reazione di protonazione viene effettuata per aggiunta di un acido in leggero eccesso alla soluzione del complesso neutro (**1**) e porta alla formazione del corrispondente complesso cationico in resa quantitativa. Seguendo la reazione tramite spettroscopia IR si osserva uno spostamento delle bande relative allo stretching dei carbonili terminali verso frequenze più alte (Figura 2.1) come ci si aspettava (*e.g.* **1a** $\nu(\text{CO})$: 2004 cm⁻¹, 1945 cm⁻¹ vs. **2a**[OTf] $\nu(\text{CO})$: 2037 cm⁻¹, 1985 cm⁻¹) (Figura 2.1). Infatti, con la trasformazione dei complessi di tipo **1** in complessi di tipo **2** si ha la formale ossidazione del Ru(0) a Ru(II), con conseguente diminuzione della retrodonazione sul legame Ru-CO.

La protonazione comporta anche un cambiamento di coordinazione del legante da η^4 , caratteristica della forma ciclopentadienonica a η^5 , caratteristica della forma ciclopentadienilica, come evidenziato dalla scomparsa della banda relativa allo stretching del legame C=O a 1586 cm⁻¹.

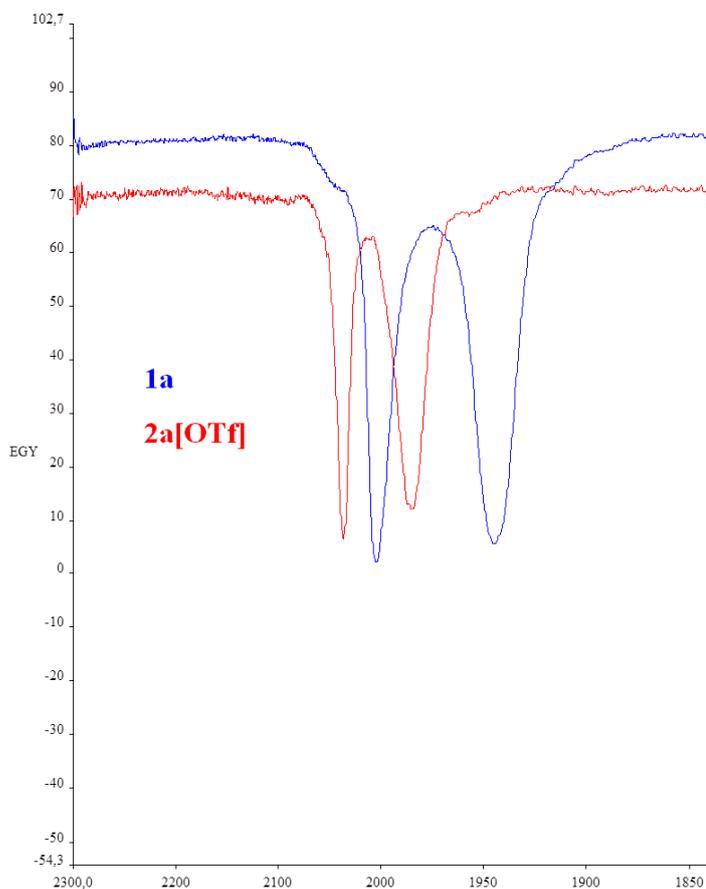


Figura 2.1 Spettro IR in CH_2Cl_2 dei complessi **1a** e **2a[OTf]** a confronto.

Tutti i complessi vengono, inoltre, caratterizzati tramite spettroscopia NMR e spettrometria di massa ESI-MS. Si riporta a titolo di esempio la caratterizzazione ^1H -NMR del complesso **2a[OTf]** (Figura 2.2) nel quale si nota un leggero spostamento, rispetto al corrispondente complesso neutro **1a**, dei chemical shift dei segnali dei protoni del legante ciclopentadienilico e dei CH del carbene che cadono nella zona aromatica. Inoltre, a δ 3.71 ppm si osserva il singoletto relativo ai gruppi $-\text{OCH}_3$ mentre a δ 3.27 ppm risuonano i metili legati agli azoti dell'anello imidazolico.

Il segnale del gruppo ossidrilico risulta non visibile. Spettri analoghi si osservano per i complessi del tipo **2[X]**.

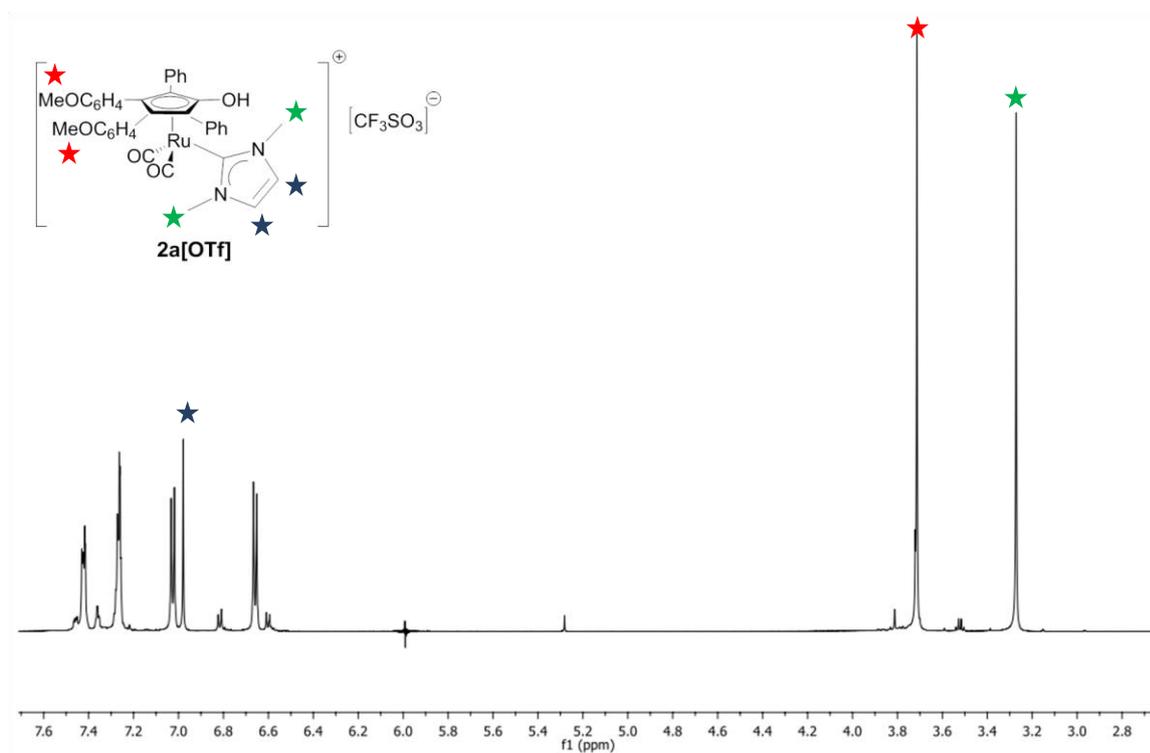


Figura 2.2 Spettro $^1\text{H-NMR}$ di **2a[OTf]** in CDCl_3

Per quanto riguarda gli spettri $^{13}\text{C-NMR}$ (Figura 2.3), l'avvenuta protonazione del complesso è confermata dalla scomparsa del segnale del $\text{C}=\text{O}$ del ciclopentadienone (*e.g.* **1a**: 169.33 ppm) e la comparsa di un segnale attribuibile al C-OH del ciclopentadienile (*e.g.* **2a[OTf]**: 142.77 ppm), a campi più alti. In maniera analoga anche il segnale del carbonio carbenico si sposta a campi più alti (*e.g.* **1a**: 172.72 ppm vs. **2a[OTf]**: 161.35 ppm) mentre si osserva uno spostamento dei segnali dei carboni quaternari del ciclopentadienone verso campi più bassi [*e.g.* **1a**: 103.85 ppm ($\text{C}_{2,5}$), 78.46 ppm ($\text{C}_{3,4}$) vs. **2a[OTf]**: 104.85 ppm ($\text{C}_{2,5}$), 87.90 ppm ($\text{C}_{3,4}$)], indicativo del passaggio da una coordinazione η^4 ad una coordinazione η^5 .

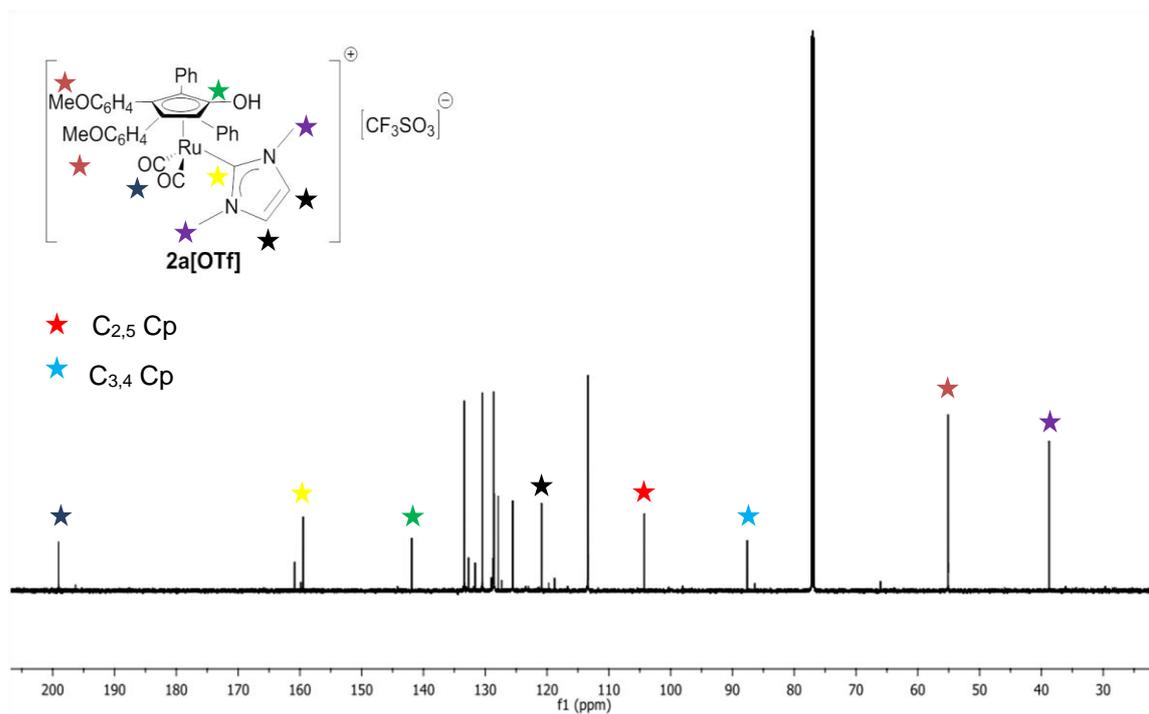


Figura 2.3 Spettro ^{13}C -NMR di **2a[OTf]** in CDCl_3

Lo spettro ^{19}F -NMR (CDCl_3) dei complessi **2a[OTf]**, **2b[OTf]** e **2c[OTf]** presenta il segnale dell'anione triflato a -78.37 ppm, mentre nel caso del complesso **2a[BF₄]** si osserva un segnale a -152.01 ppm attribuibile all'anione tetrafluoroborato.

Lo spettro di massa ESI-MS del complesso **2a[OTf]** mostra lo ione molecolare a 699 m/z, così come lo spettro del complesso **2a[Cl]** dal momento che i due complessi differiscono solo per quanto riguarda il controione negativo.

E' stato infine possibile verificare la struttura dei complessi **2a[OTf]** e **2b[OTf]** allo stato solido tramite analisi diffrattometrica su cristallo singolo (Figura 2.4). Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti tramite doppio strato toluene/esano.

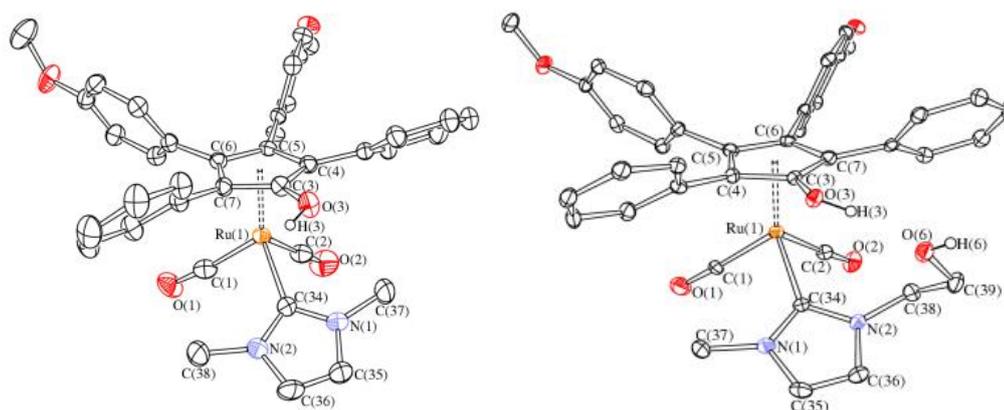
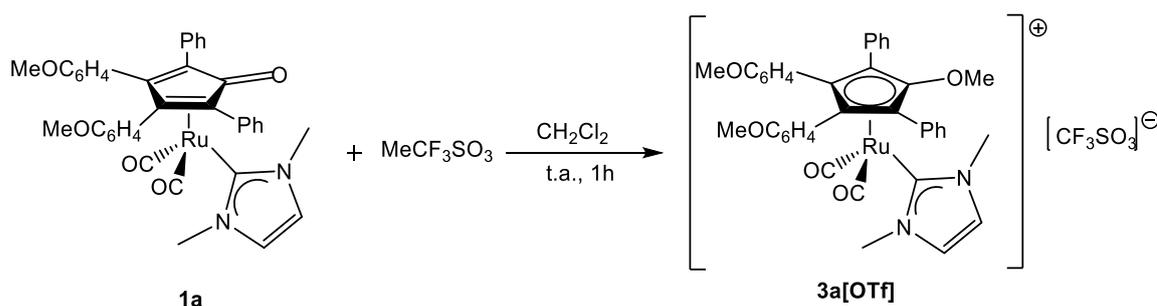


Figura 2.4 Struttura a raggi X dei complessi **2a[OTf]** (sinistra) e **2b[OTf]** (destra).

Le analisi cristallografiche a raggi X confermano l'avvenuta protonazione all'atomo di ossigeno dell'anello ciclopentadienonico. Come conseguenza l'interazione C(3)-O(3) [rispettivamente 1.335(6) e 1.339(9) Å per **2a[OTf]** e **2b[OTf]**] risulta sensibilmente allungata se confrontata con i corrispondenti complessi neutri del tipo **1** [e.g., 1.246(13) Å]³⁴ e mostra il carattere di un legame singolo C(sp²)-O. Inoltre la distanza Ru(1)-C(3) [rispettivamente 2.323(5) e 2.319(7) Å per **2a[OTf]** e **2b[OTf]**] risulta ridotta rispetto ai congeneri neutri del tipo **1** [e.g., 2.511(11) Å]³⁴ ma allo stesso tempo comparabile con le distanze Ru(1)-C(4-7) [2.227(5)- 2.290(5) Å, media 2.253(10) Å per **2a[OTf]**; 2.271(8)-2.221(7) Å, media 2.248(12) Å per **2b[OTf]**]. Di conseguenza il legante protonato in **2a[OTf]** e **2b[OTf]** è meglio descritto come un legante η⁵-ciclopentadienilico. Il gruppo O(3)-H(3) di **2a[OTf]** è coinvolto in un legame ad idrogeno intermolecolare con l'anione [CF₃SO₃]⁻ [O(3)-H(3) 0.885(10) Å, H(3)⋯O(301) 1.80(3) Å, O(3)⋯O(301) 2.626(5) Å, <O(3)H(3)O(301) 155(5)°]. Al contrario, il gruppo O(3)-H(3) del complesso **2b[OTf]** forma un legame ad idrogeno intramolecolare con l'ossigeno O(6) della catena laterale del legante NHC [O(3)-H(3) 0.84 Å, H(3)⋯O(6) 1.83 Å, O(3)⋯O(6) 2.646(7) Å, <O(3)H(3)O(6) 163.7°]. L'interazione rutenio carbene Ru(1)-C(34) [rispettivamente 2.101(5) e 2.109(7) Å per **2a[OTf]** e **2b[OTf]**] risulta praticamente inalterata rispetto ai corrispondenti complessi neutri del tipo **1** [e.g., 2.117(3) Å].³⁴

2.3 Sintesi del complesso dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilmetossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio triflato (**3a**[OTf])

Il complesso **3a**[OTf] viene sintetizzato per reazione del complesso **1a** con un leggero eccesso di MeCF_3SO_3 . Quando si utilizza una soluzione di agente metilante parzialmente idrolizzata si osserva anche la formazione del complesso **2a**[OTf], quindi per isolare il prodotto metilato è necessario neutralizzare con una base il complesso protonato e una volta ottenuto il complesso neutro si procede con una separazione per precipitazione in toluene/esano e successiva filtrazione (Schema 2.4).



Schema 2.4 Sintesi del complesso **3a**[OTf]

Il prodotto ottenuto si presenta come un solido grigio e risulta essere meno solubile nei solventi organici più comuni (come CH_2Cl_2 , CH_3CN , CHCl_3) rispetto ai corrispondenti complessi di tipo **1** e **2**. Lo spettro IR, registrato in CH_2Cl_2 , presenta le due bande dei carbonili terminali a 2045 cm^{-1} e 1995 cm^{-1} , spostate di circa 40 cm^{-1} verso frequenze più alte rispetto al complesso di partenza **1a**, in seguito alla formale ossidazione del centro metallico da Ru(0) a Ru(II) e al cambiamento di coordinazione del legante da η^4 a η^5 .

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ (Figura 2.5) si osservano i seguenti segnali: tra 7.34 e 6.65 ppm cadono i protoni aromatici del legante ciclopentadienilico, a 7.52 ppm si trova un singoletto attribuibile ai CH dell'anello imidazolico, a 3.74 ppm il segnale dei due gruppi $-\text{OCH}_3$ legati ai fenili del legante, a 3.50 ppm il segnale dei metili legati all'azoto del carbene ed infine a 3.19 ppm compare il singoletto del metile legato all'ossigeno del legante metossiciclopentadienilico.

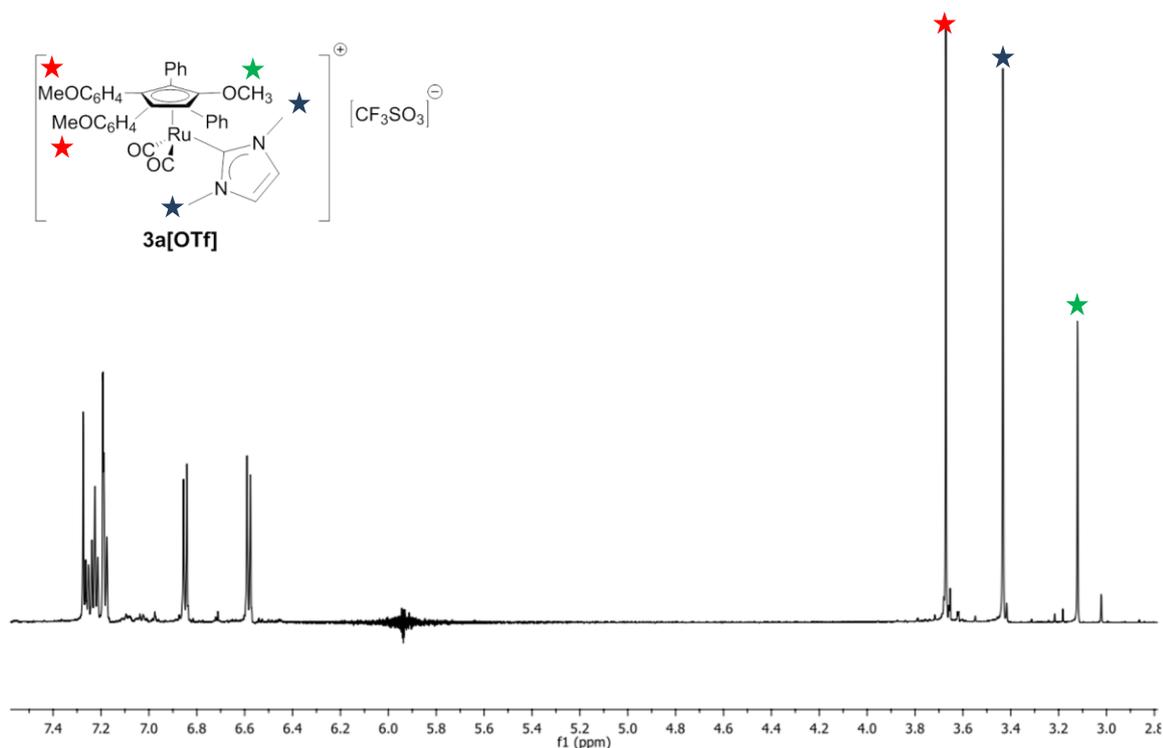


Figura 2.5 Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $3\mathbf{a}[\text{OTf}]$ in CDCl_3

I segnali più significativi nello spettro $^{13}\text{C-NMR}$ (Figura 2.6) sono quello relativo al carbonio carbenico che si trova a 159.74 ppm e quello del gruppo metossilico sul legante ciclopentadienilico che cade a 61.93 ppm. Il resto dello spettro non mostra differenze importanti se confrontato con lo spettro del complesso protonato $2\mathbf{a}[\text{OTf}]$, mentre confrontandolo con lo spettro del reagente di partenza $1\mathbf{a}$ si osserva la scomparsa del segnale del $\text{C}=\text{O}$ del ciclopentadienone ($1\mathbf{a}$: 169.33 ppm) e la comparsa di un segnale attribuibile al C-OH del ciclopentadienile ($3\mathbf{a}[\text{OTf}]$: 138.62 ppm), a campi più alti. Inoltre, i segnali dei carboni quaternari del ciclopentadienone si spostano verso campi più bassi [$1\mathbf{a}$: 103.85 ppm ($\text{C}_{2,5}$), 78.46 ppm ($\text{C}_{3,4}$) vs. $3\mathbf{a}[\text{OTf}]$: 103.48 ppm ($\text{C}_{2,5}$), 93.57 ppm ($\text{C}_{3,4}$)] in seguito al passaggio da una coordinazione η^4 ad una coordinazione η^5 .

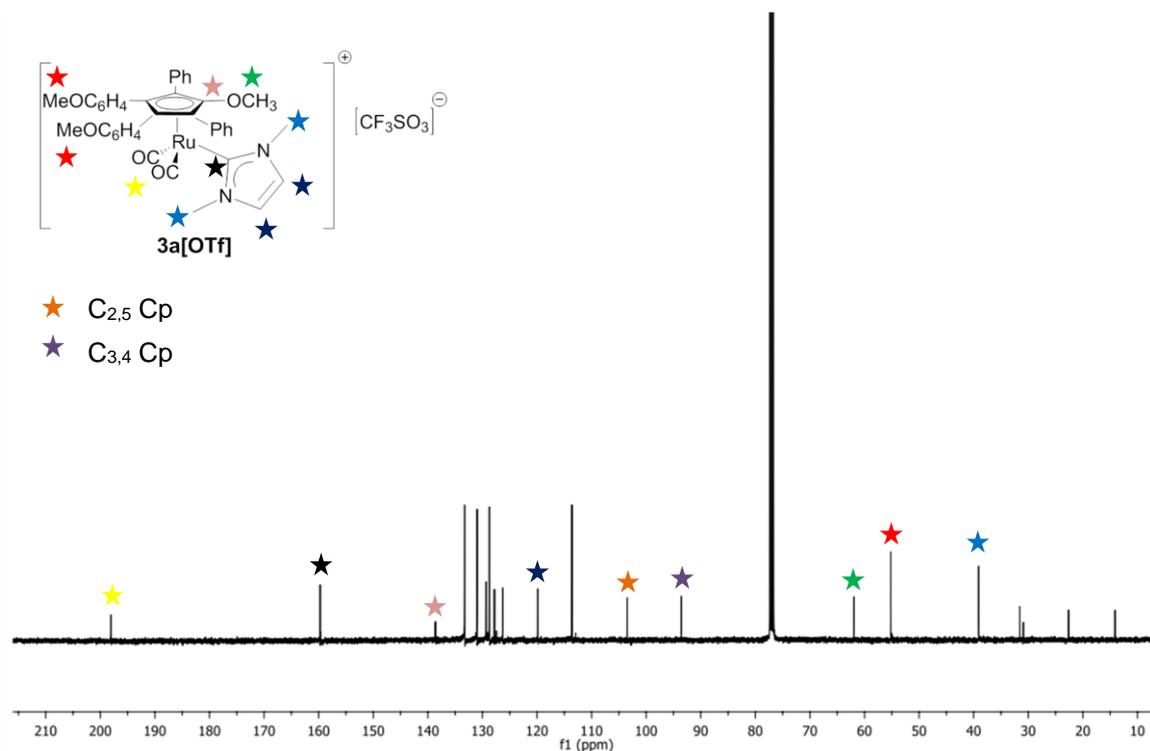


Figura 2.6 Spettro ^{13}C -NMR di $3\text{a}[\text{OTf}]$ in CDCl_3

Lo spettro ^{19}F -NMR presenta il segnale del controione triflato a -78.23 ppm.

La formazione del prodotto metilato è confermata anche dallo spettro di massa ESI-MS che mostra lo ione molecolare $[\text{M}^+]$ a 713 m/z e $[\text{M}^-]$ a 149 m/z. (Figura 2.7).

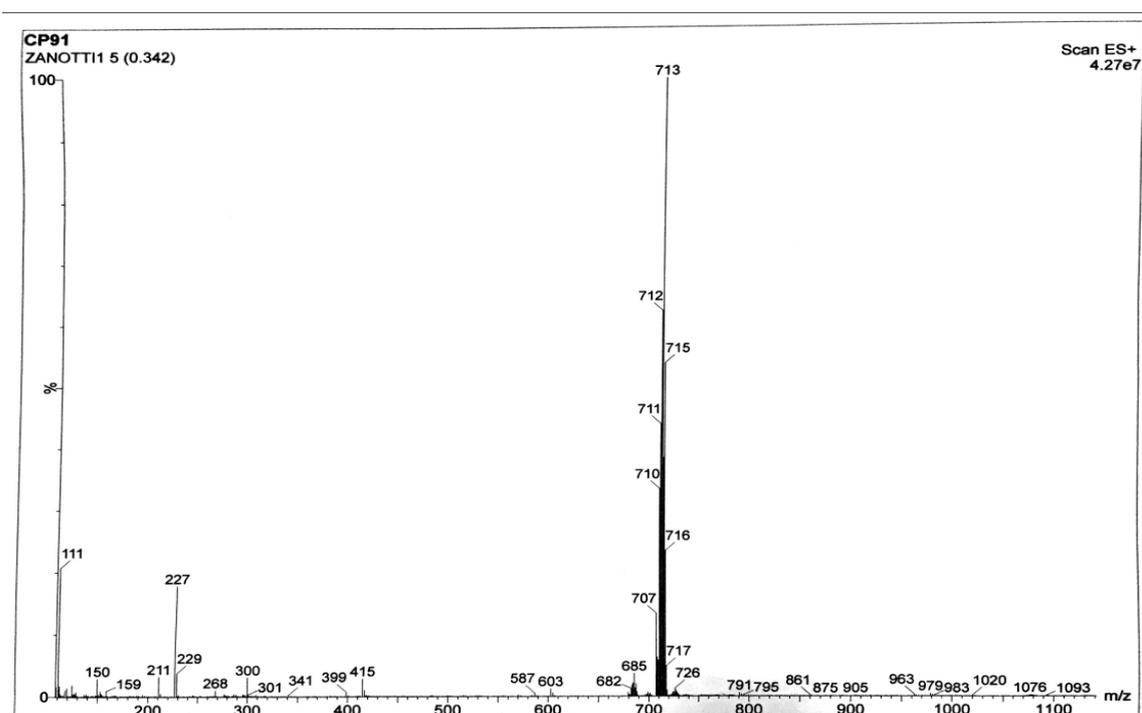


Figura 2.7 Spettro ESI-MS (+) di $3\text{a}[\text{OTf}]$ in CH_3CN

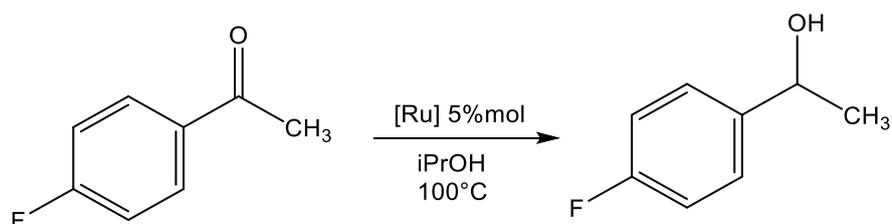
2.4 Attività catalitica dei complessi Ru(0)-NHC nella reazione di trasferimento di idrogeno

Una volta sintetizzati i complessi **1a-c**, **2a-c** e **3a**, è stata valutata la loro attività catalitica nelle reazioni di trasferimento di idrogeno. Come discusso nella parte introduttiva, infatti, complessi di questo tipo possono essere utilizzati come precursori di catalizzatori bifunzionali metallo-legante per l'idrogenazione di diversi substrati aventi doppi legami polari.³⁵

Le reazioni vengono condotte in iPrOH alla temperatura di 100°C, quindi lo stesso solvente svolge la funzione di sorgente di idrogeno, consentendo la riduzione del substrato attraverso la cessione di un protone e di un idruro.

2.4.1 Riduzione per trasferimento di idrogeno del 4-fluoroacetofenone

Il substrato modello utilizzato per valutare e confrontare l'attività catalitica dei diversi complessi è il 4-fluoroacetofenone, che viene idrogenato a 4-fluorofeniletanolo (Schema 2.5).



Schema 2.5 Riduzione del 4-fluoroacetofenone catalizzata da [Ru]

I test catalitici effettuati hanno permesso di studiare l'attivazione dei complessi **1a-c** in presenza di diversi additivi e di comparare la reattività dei complessi neutri del tipo **1** con quella dei corrispondenti complessi cationici **2a-c** e **3a** ottenuti per protonazione o metilazione.

In tabella 2.1 vengono riportate le conversioni ottenute dopo 8h e 24h di reazione lavorando nelle seguenti condizioni generali, a meno che non sia diversamente specificato: carico catalitico del 5% mol, 3 mL di iPrOH, temperatura 100°C, un equivalente di additivo per centro catalitico, agitazione della soluzione di complesso e additivo per 10 minuti prima dell'aggiunta del substrato.

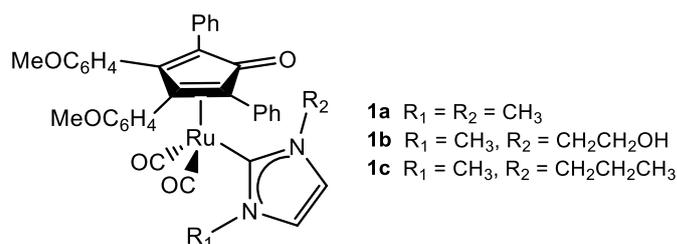
Tabella 2.1 Riduzione del 4-fluoroacetofenone catalizzata da [Ru]

Test	[Ru]	Additivo	Conversione (%) 8h	Conversione (%) 24h
1	1a	---	0	0
2	1b	---	0	0
3	1c	---	0	0
4	1a	CAN	25	61
5	1a^a	CAN	7	27
6	1a^b	CAN	35	39
7	1b	CAN	10	25
8	1c	CAN	11	87
9	1a	NaIO ₄	0	0
10	1a	benzochinone	25	55
11	2a[OTf]	Hg ^c	12	20
12	2a[OTf]	---	58	97
13	2a[OTf]^a	---	5	29
14	2a[OTf]	KO ^t Bu ^d	14	35
15	2a[Cl]	---	16	24
16	2a[BF₄]	---	41	71
17	1a^e	CF ₃ SO ₃ H	32	>99 ^f
18	1a	H ₂ SO ₄	45	92
19	1a	HNO ₃	60	65
20	3a[OTf]	---	53	64
21	2b[OTf]	---	35	46 ^g
22	2c[OTf]	---	9	60

a) carico catalitico ridotto a 1% mol; b) agitazione della soluzione di complesso e CAN per 30 minuti prima dell'aggiunta del substrato; c) 2 gocce di Hg; d) 1.5 equivalenti di KO^tBu per centro catalitico; e) 1.2 equivalenti di CF₃SO₃H per centro catalitico; f) resa del 70% per via della formazione di un sottoprodotto derivante dall'eterificazione dell'alcol prodotto con il solvente; g) resa del 35% per via della formazione di un sottoprodotto non identificato.

I complessi neutri **1a-c** non mostrano alcuna attività catalitica in assenza di additivi (Tabella 2.1, test 1-3), probabilmente perché in queste condizioni non si riesce ad arrivare alla dissociazione di un legante CO che porterebbe alla formazione di una specie attiva a 16 elettroni, in grado di iniziare il ciclo catalitico.

2.4.1.1 Attività catalitica dei complessi 1a-c in presenza di cerio ammonio nitrato (CAN)



L'aggiunta di un agente ossidante, come il CAN (Tabella 2.1, test 4-8), favorisce la dissociazione del CO e quindi la generazione della specie attiva coordinativamente insatura, attraverso la formale ossidazione del Ru(0) a Ru(II). Nei complessi neutri, infatti, la densità elettronica del centro metallico è ulteriormente arricchita dal legante NHC che è un forte σ -donatore. L'ossidazione a Ru(II) rende il centro metallico più elettron povero e indebolisce il legame Ru-CO diminuendone il carattere π , come indicato nello spettro IR dallo spostamento delle bande carboniliche verso frequenze maggiori. I risultati dei test catalitici effettuati con il complesso **1a** in presenza di 1 equivalente molare di CAN (Tabella 2.1, test 4) confermano quanto appena descritto, dal momento che dopo 24h si raggiunge una conversione del 61%. Lo spettro IR registrato sulla miscela di fine reazione presenta due set di bande nella zona dei carbonili terminali: i segnali a 2004 cm^{-1} e 1945 cm^{-1} sono caratteristici del complesso di partenza **1a**, mentre i segnali a 2050 cm^{-1} e 1981 cm^{-1} sono relativi ad una specie che non è stato possibile isolare, ma che potrebbe essere la specie attiva responsabile della catalisi.

Riportando in grafico la conversione del substrato in funzione del tempo di reazione (Grafico 2.1) si può osservare come nelle prime ore di reazione la conversione cresce più lentamente perché si ha un tempo di induzione per l'attivazione del complesso da parte del CAN.

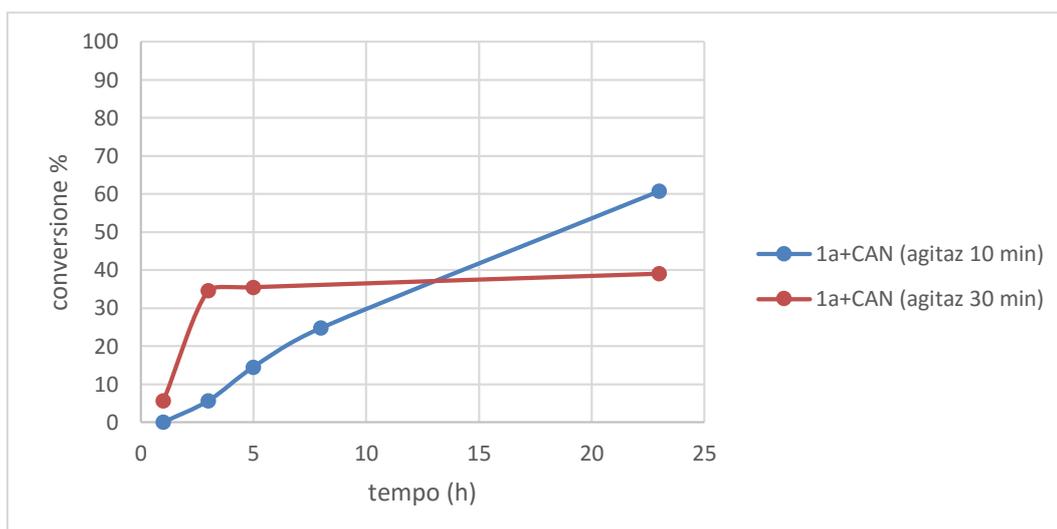


Grafico 2.1 Confronto della conversione del 4-fluoroacetofenone ottenuta con il complesso **1a** in presenza di CAN variando il tempo di agitazione

Per cercare di diminuire questo tempo di induzione e velocizzare l'attivazione del catalizzatore è stata effettuata una prova aumentando il tempo di agitazione tra complesso e CAN prima dell'aggiunta del substrato, passando da 10 a 30 minuti (Tabella 2.1, test 6). In questo modo la reazione sembra partire prima per poi fermarsi dopo circa 3h, come mostrato nel grafico 2.1. Si ipotizza che ciò avvenga per via della parziale decomposizione del complesso **1a** quando viene lasciato per più tempo in presenza di CAN in assenza di substrato.

Al fine di trovare le condizioni che permettano la migliore attivazione del precursore da parte del CAN sono state effettuate due prove con il complesso **1a** in presenza di 0.5 e 2 equivalenti di ossidante, ma in entrambi i casi si ottengono dati poco riproducibili e discordanti, forse per via del minore controllo sull'attivazione del complesso, che può dare decomposizione.

Analizzando le miscele di fine reazione sembra che una parte del complesso rimanga nella forma inattiva e non prenda parte alla catalisi, quindi si è pensato che un carico catalitico dell'1% molare potesse essere sufficiente per catalizzare la trasformazione del substrato (Tabella 2.1, test 5). Quello che si osserva invece è una diminuzione della conversione, che dopo 24h risulta essere del 27%, molto minore rispetto a quella ottenuta con il 5% molare di complesso. Quindi diminuendo il carico catalitico rallenta l'attivazione da parte del CAN ed aumenta il tempo di induzione.

Il confronto tra i risultati dei test effettuati con i complessi **1a-c** in presenza di CAN mette in evidenza l'influenza dei sostituenti presenti sugli atomi di azoto del legante carbenico sull'attività catalitica dei complessi (Grafico 2.2). Infatti, il complesso **1a** risulta più attivo del complesso **1b** e fino a 8h sembra più attivo anche del complesso **1c**, che però raggiunge una conversione finale dell'87%. La scarsa attività di **1b** potrebbe essere determinata dalla presenza del gruppo funzionale -OH nella catena laterale del carbene, che potrebbe portare a una disattivazione del complesso in ambiente di reazione (Tabella 2.1, test 4, 7, 8).

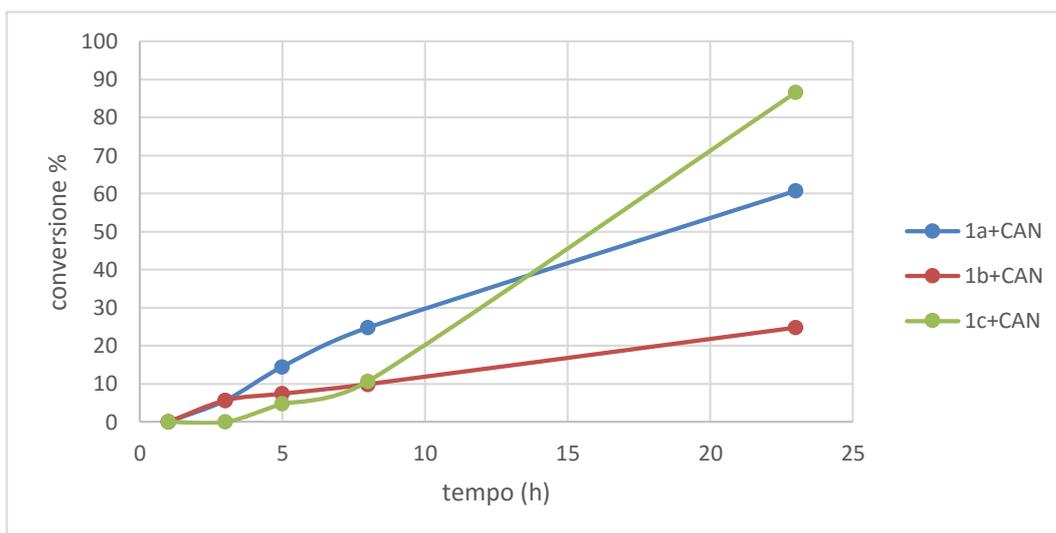
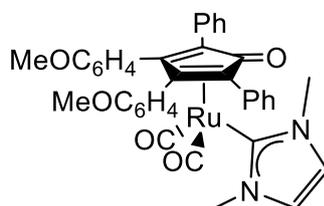


Grafico 2.2 Confronto della conversione del 4-fluoroacetofenone ottenuta con i complessi **1a-c** in presenza di CAN

2.4.1.2 Attività catalitica del complesso **1a** in presenza di diversi ossidanti



1a

Allo scopo di valutare la possibilità di utilizzare altri agenti ossidanti sono stati impiegati come additivi il sodio periodato e il benzochinone (Grafico 2.3): l'aggiunta di 1 equivalente di NaIO_4 al complesso **1a** sciolto in *i*PrOH non ha alcun effetto (Tabella 2.1, test 9), infatti dopo 24h non si osserva alcuna conversione. Al contrario, il benzochinone

è in grado di attivare il complesso, portando ad una conversione del 25% dopo 8h e del 55% dopo 24h (Tabella 2.1, test 10).

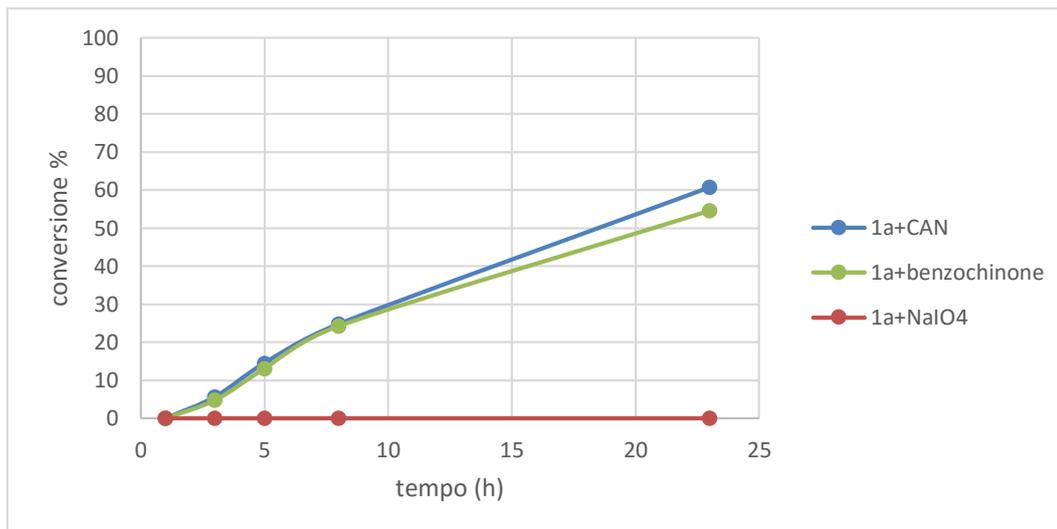
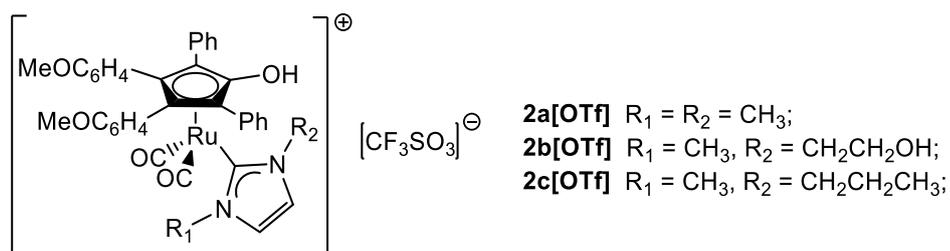


Grafico 2.3 Confronto della conversione del 4-fluoroacetofenone ottenuta con il complesso **1a** in presenza di diversi ossidanti

L'andamento della conversione risulta del tutto paragonabile a quello che si osserva quando si usa il CAN come agente ossidante, anche se nel caso del benzochinone la conversione finale rimane leggermente più bassa. Per verificare che la catalisi avvenga effettivamente ad opera del complesso di rutenio, è stato effettuato un test catalitico con il solo benzochinone (prova in bianco) ma dopo 24h non risulta esserci alcuna conversione. Inoltre, è stata effettuata una prova catalitica con il precursore dimerico di rutenio (**A**), privo di legante carbenico, in presenza di 1 equivalente di benzochinone e dopo sole 3h si arriva a conversione completa. Questo indica che il benzochinone non inibisce l'attività del dimero, cosa che invece accade con il CAN come dimostrato precedentemente.³⁵

2.4.1.3 Attività catalitica dei complessi protonati **2a-c[OTf]**



Le prove effettuate con il complesso neutro **1a** hanno messo in evidenza l'importanza dell'ossidazione del centro metallico al fine di ottenere un complesso attivo nella riduzione del 4-fluoroacetofenone. Per questo motivo sono stati sintetizzati i complessi protonati **2a-c[OTf]**, le cui attività catalitiche sono state studiate nelle stesse condizioni di reazione dei complessi del tipo **1**, ma senza l'aggiunta di additivi ossidanti (Tabella 2.1, test 12, 21, 22).

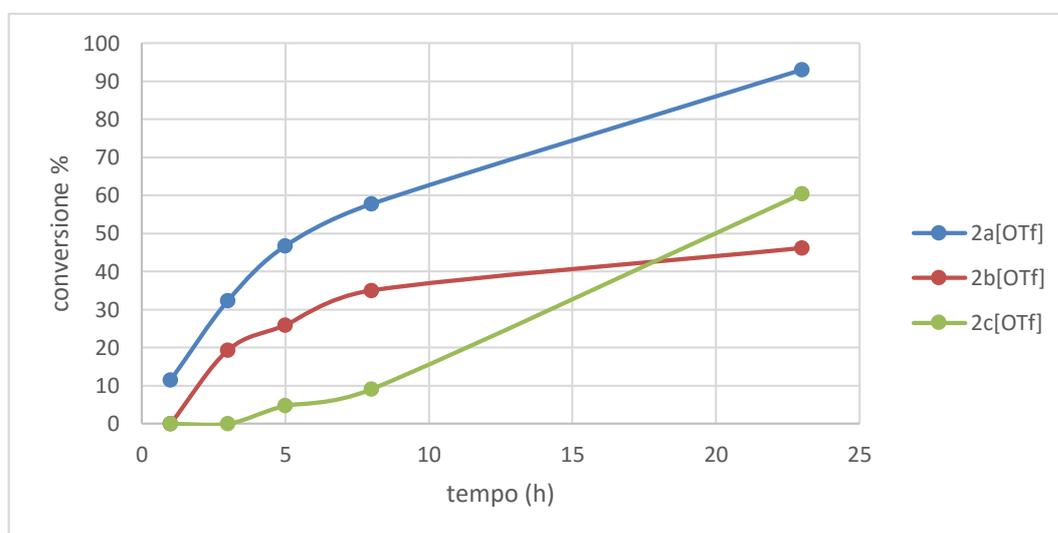


Grafico 2.4 Confronto della conversione del 4-fluoroacetofenone ottenuta con i complessi **2a-c[OTf]**

Come si può osservare dal grafico 2.4, i complessi cationici **2a-c[OTf]** presentano lo stesso comportamento dei corrispondenti complessi neutri in presenza di un additivo, confermando che l'attività catalitica è influenzata anche dai sostituenti sugli azoti del legante carbenico coordinato al centro metallico. La reazione catalizzata dal complesso **2c[OTf]** sembra partire più lentamente, ma raggiunge una conversione a 24h più alta di quella del complesso **2b[OTf]**. Quest'ultimo, infatti, potrebbe disattivarsi in ambiente di reazione per via del gruppo funzionale $-OH$ presente nella catena del sostituito legato all'atomo di azoto del carbene. Inoltre, nel caso del complesso **2b[OTf]** si osserva la formazione di un sottoprodotto non ancora identificato, per cui la resa dopo 24h risulta essere del 35%.

Il complesso **2a[OTf]** risulta essere il più attivo tra tutti i complessi cationici testati e porta ad una conversione del 58% dopo 8h e del 97% dopo 24h (Tabella 2.1, test 12). Lo spettro IR della miscela di fine reazione presenta le bande caratteristiche del complesso di partenza **2a[OTf]** e quelle del complesso neutro **1a**, che probabilmente si forma durante la catalisi in seguito alla deprotonazione del complesso cationico.

Per verificare l'eventuale possibilità di riutilizzare il catalizzatore **2a[OTf]** ovvero se lo stesso catalizzatore risulta ancora attivo dopo 24h di reazione si è valutata la sua attività in un secondo ciclo di reazione, cioè una volta raggiunta la totale conversione del 4-fluoroacetofenone al corrispondente alcol si è aggiunto alla miscela di catalisi un altro equivalente di substrato.

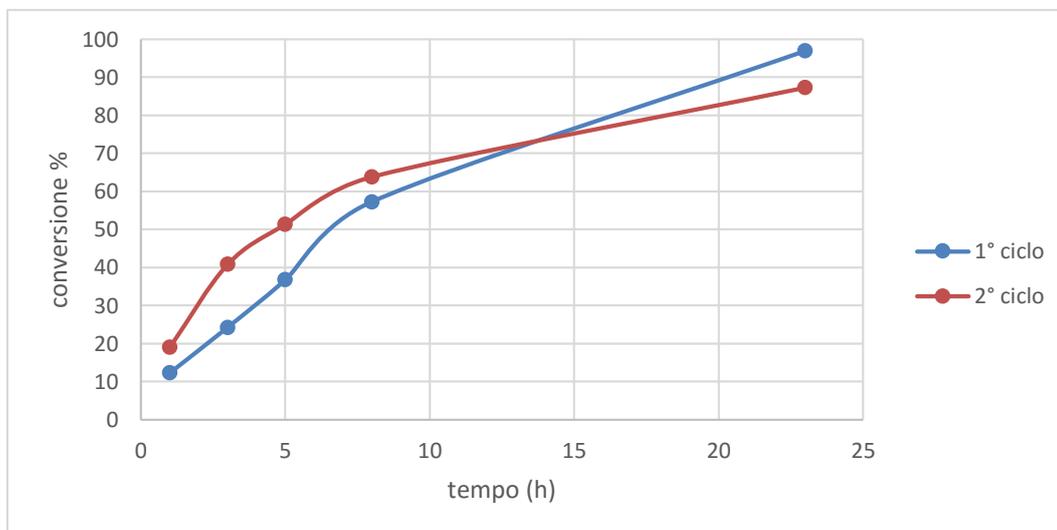


Grafico 2.5 Conversione del 4-fluoroacetofenone ottenuta con il complesso **2a[OTf]** nel primo e nel secondo ciclo

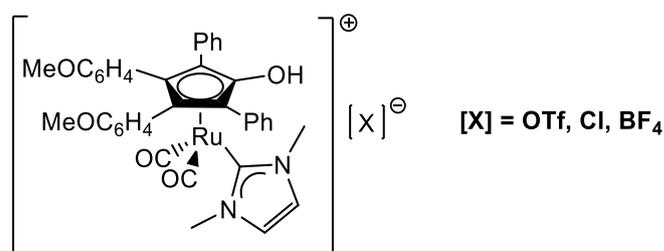
Come si può osservare dal grafico 2.5 nel secondo ciclo il tempo di induzione risulta molto minore, allo stesso tempo però dopo 24h si ottiene una conversione di poco inferiore (87%). Mentre la diminuzione del tempo di induzione è chiaramente imputabile al fatto che il pre-catalizzatore alla seconda aggiunta di substrato era già stato attivato, il peggioramento della conversione può essere attribuito sia ad una parziale decomposizione del catalizzatore che ad un'interazione fra il prodotto (che aumenta di concentrazione) e il catalizzatore che rallenta la formazione del prodotto. Questo esperimento ci consente quindi di dire che il catalizzatore non è disattivato dopo il primo ciclo, ma non di valutare la possibilità di riciclarlo.

Ulteriori esperimenti verranno sviluppati in futuro una volta messa a punto una procedura per recuperare quantitativamente il catalizzatore dall'ambiente di reazione. La conversione in questo test non coincide con la resa, che risulta essere del 78% a causa della formazione di un sottoprodotto derivante dall'eterificazione in ambiente acido del 4-fluorofeniletanolo con iPrOH, favorita dalla presenza di una maggiore concentrazione di prodotto.

Riducendo il carico catalitico del complesso **2a[OTf]** all'1% molare (Tabella 2.1, test 13) si osserva una notevole diminuzione dell'attività catalitica e si arriva ad una conversione finale del 29%, molto minore rispetto a quella ottenuta con il 5% molare. Questo risulta in linea con il comportamento del corrispondente complesso neutro **1a** in presenza di CAN (Tabella 2.1, test 4-5).

Per verificare che la catalisi sia effettivamente di tipo omogeneo, è stato effettuato un test catalitico aggiungendo al complesso **2a[OTf]** due gocce di mercurio (Tabella 2.1, test 11). La conversione raggiunta dopo 24h risulta piuttosto bassa, probabilmente per via dell'interazione di Hg con il complesso e con il 4-fluoroacetofenone, ma il fatto che si osservi comunque la formazione di una certa quantità di prodotto esclude che la catalisi avvenga ad opera di eventuali nanoparticelle di rutenio che si potrebbero formare nell'ambiente di reazione. Infatti, come riportato in letteratura, la presenza del mercurio blocca del tutto la catalisi di tipo eterogeneo.³⁶

2.4.1.4 Attività catalitica del complesso protonato **2a[X]** con diversi controioni



Come anticipato nel paragrafo 2.2 la protonazione del complesso **1a** è stata inoltre effettuata con altri acidi inorganici portando alla formazione di complessi cationici che mostrano una diversa attività catalitica a seconda delle caratteristiche del controione (Tabella 2.1, test 12, 15, 16). Il complesso **2a[Cl]** porta ad una conversione del 24% dopo 24h, di molto inferiore rispetto a quella ottenuta con il complesso **2a[OTf]**. Dato che il cloruro è un anione coordinante, si può ipotizzare che in ambiente di reazione il cloro vada a coordinarsi al rutenio inibendo così l'attività catalitica del complesso. Il complesso **2a[BF₄]** mostra invece un comportamento intermedio (Grafico 2.6).

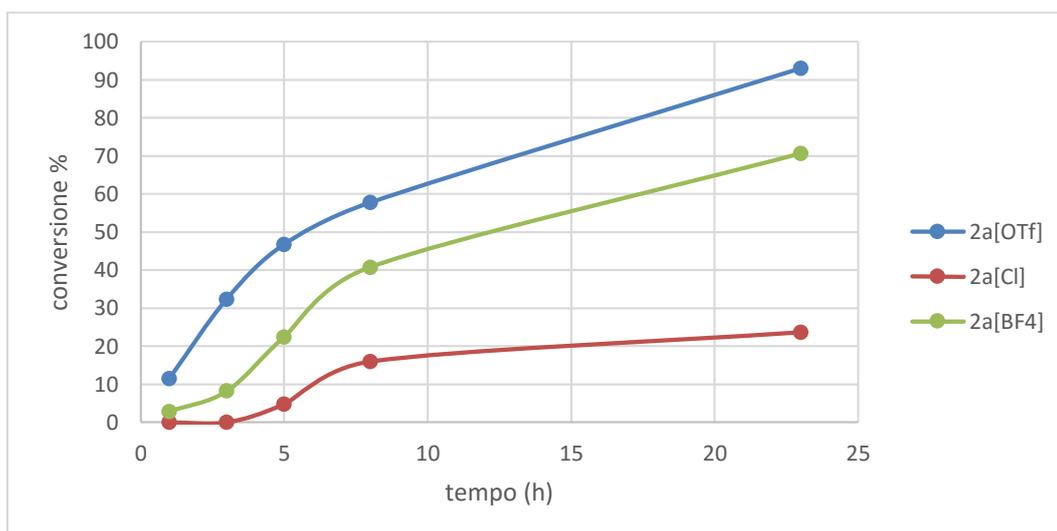
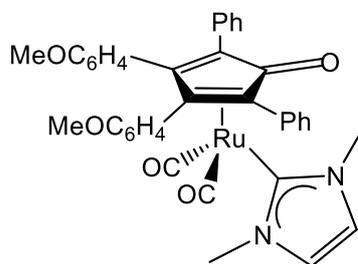


Grafico 2.6 Confronto della conversione del 4-fluoroacetofenone ottenuta con i complessi **2a**[X] aventi diversi controioni

2.4.1.5 Attività catalitica del complesso **1a** con aggiunta di acidi *in situ*



1a

Oltre a testare l'attività catalitica dei complessi cationici preformati, è stata studiata l'attività del complesso **1a** con l'aggiunta di acidi *in situ* (Tabella 2.1, test 17-19). L'aggiunta di $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (Tabella 2.1, test 17) porta ad una conversione finale completa come nel caso del complesso **2a**[OTf], ma si osserva una diminuzione di selettività dovuta alla formazione di un sottoprodotto derivante dall'eterificazione in ambiente acido del 4-fluorofeniletanolo con *i*PrOH, per cui la resa finale risulta del 70%. Inoltre il tempo di induzione è maggiore quando l'acido viene aggiunto *in situ*, perché prima che il complesso cominci a catalizzare la trasformazione del substrato deve avvenire la protonazione che lo rende attivo. La caratterizzazione della miscela di fine catalisi conferma la presenza del complesso cationico **2a**[OTf]. Come mostrato nel grafico 2.7, i migliori risultati si ottengono con l'aggiunta di H_2SO_4 (Tabella 2.1, test 18), con cui dopo 8h si raggiunge una conversione del 45% e dopo 24h del 92%. La conversione finale è

più alta di quella che si ottiene quando al complesso **1a** viene aggiunto il CAN, ed è paragonabile a quella del complesso cationico **2a[OTf]** come mostrato nel grafico 2.7. È stato effettuato un test catalitico con H₂SO₄ in iPrOH, per verificare se l'acido catalizzasse la reazione anche in assenza del complesso di rutenio (prova in bianco), ma dopo 24h non è stata osservata alcuna conversione del substrato. Con l'aggiunta di HNO₃ (Tabella 2.1, test 19) si ottiene una conversione finale del 65%, ma già dopo 8h sembra che si arrivi ad un plateau. I diversi risultati ottenuti possono essere spiegati confrontando la forza di coordinazione del controione, infatti il potere coordinante del controione nitrato potrebbe spiegare la minor attività catalitica del complesso corrispondente, in linea con quanto osservato nel test catalitico con **2a[Cl]** come pre-catalizzatore (Tabella 2.1, test 15).

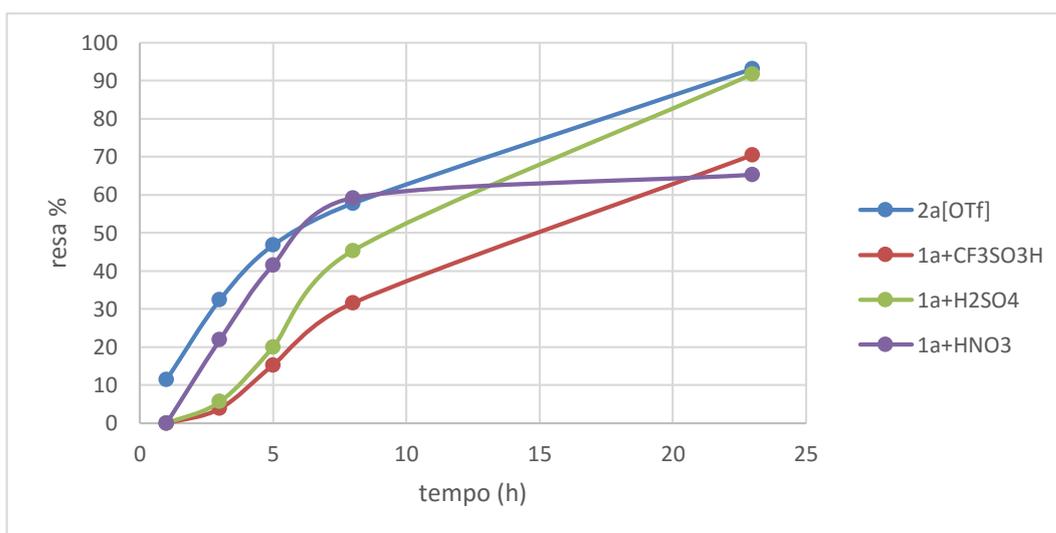
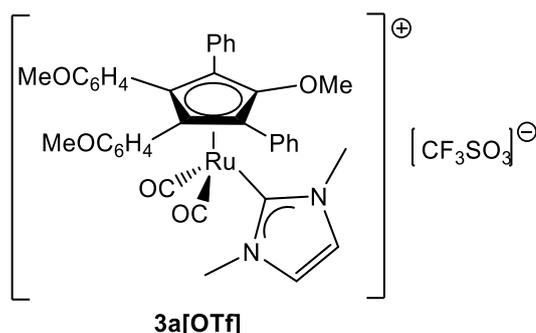


Grafico 2.7 Confronto della resa in 4-fluorofeniletanolo ottenuta con il complesso **1a** con aggiunta di acidi *in situ*

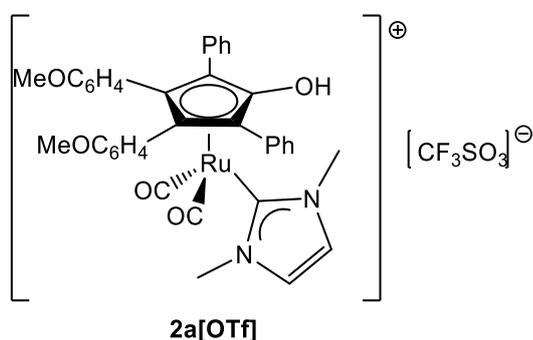
2.4.1.6 Attività catalitica del complesso **3a[OTf]**



Allo scopo di valutare il ruolo del gruppo ossidrilico dell'anello ciclopentadienilico sull'attività catalitica dei complessi del tipo **2** è stato preparato il complesso metilato

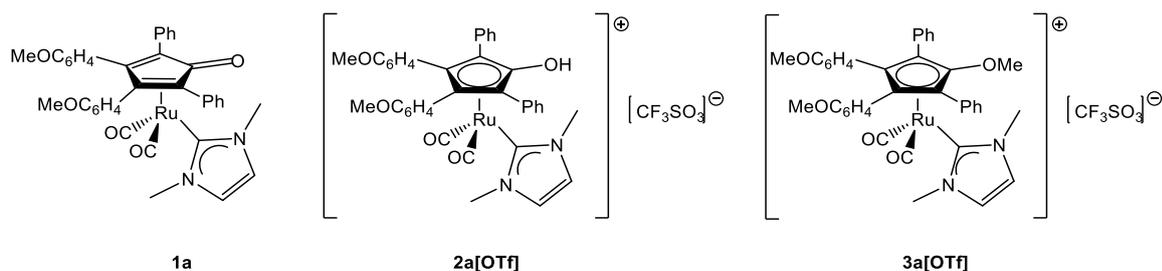
3a[OTf] il quale, abbastanza sorprendentemente, risulta attivo nonostante il gruppo ossidrilico sul legante ciclopentadienilico sia sostituito da un gruppo metossilico e il protone non possa quindi prendere parte al ciclo catalitico (Tabella 2.1, test 20). Per questo motivo, il raggiungimento di una conversione del 64% dopo 24h è risultato inaspettato. Sono state fatte diverse supposizioni riguardo l'attività catalitica del complesso **3a[OTf]** a partire dal ciclo catalitico proposto per il catalizzatore di Shvo descritto nell'introduzione (paragrafo 1.4.3) e da una valutazione delle forze acido/base (pKa) in gioco nelle specie intermedie ipotizzate. Al momento l'unica cosa che si può escludere è che avvenga un meccanismo a sfera interna in quanto l'attività catalitica del complesso correlato [RuCp(CO)₂OTf] che non contiene ossigeni sul ciclopentadienile è nulla. Approfondimenti su questo aspetto della ricerca sono tuttora in fase di studio.

2.4.1.7 Attività catalitica del complesso **2a[OTf]** in presenza di una base



L'aggiunta di una base come il KO^tBu (Tabella 2.1, test 14) alla soluzione in iPrOH del complesso **2a[OTf]** ha un effetto negativo sulla conversione del substrato, probabilmente a causa della deprotonazione del catalizzatore che porta alla formazione della specie inattiva **1a** identificata nella miscela di fine reazione.

2.4.1.8 Confronto tra i complessi con migliore attività nelle varie classi



Dopo aver effettuato vari test catalitici con diverse classi di composti (complessi neutri con aggiunta di additivi, complessi neutri con aggiunta di acidi *in situ*, complessi cationici protonati, complesso cationico metilato) vengono messi a confronto i risultati ottenuti con i complessi che risultano più attivi in ogni classe. Confrontando l'andamento della conversione del 4-fluoroacetofenone nei test effettuati con i complessi **1a** in presenza di CAN, **1a** con aggiunta di H₂SO₄ *in situ*, **2a[OTf]** e **3a[OTf]** (Grafico 2.8), si osserva che il complesso cationico ottenuto per protonazione mostra la migliore attività catalitica, arrivando a dare una conversione del substrato quasi totale (97%) dopo 24h (Tabella 2.1, test 12). Con il complesso **1a** con aggiunta di H₂SO₄ si raggiunge una conversione del 92% dopo 24h (Tabella 2.1, test 18), ma fino a 8h il complesso risulta meno attivo del complesso **2a[OTf]**. Il complesso metilato **3a[OTf]**, invece, porta ad una conversione finale del 64%, paragonabile a quella del complesso neutro attivato dal CAN (Tabella 2.1, test 4,20).

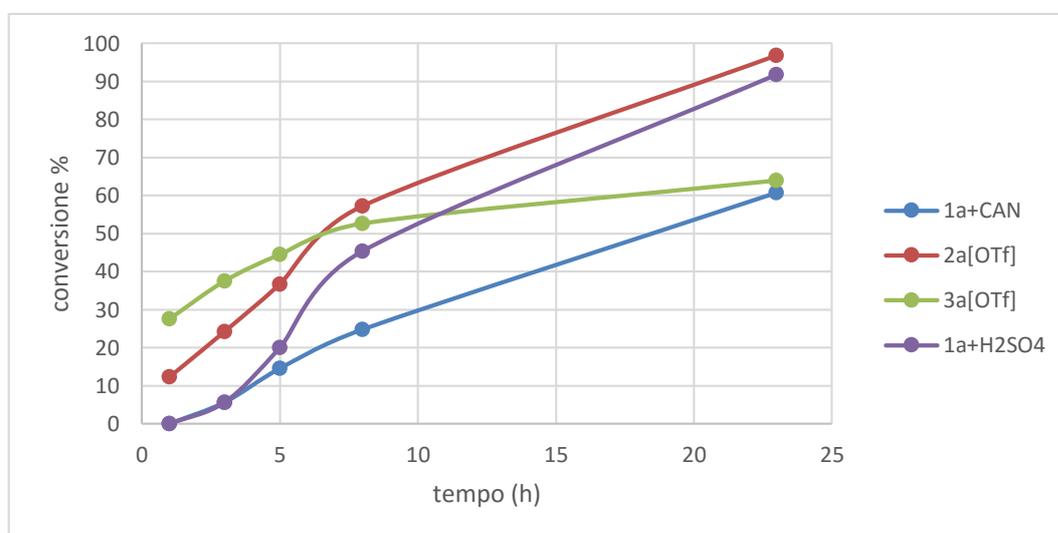
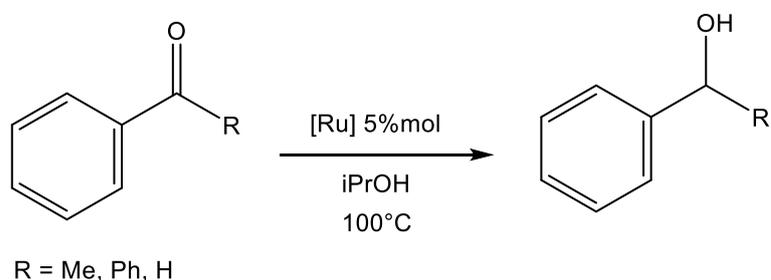


Grafico 2.8 Confronto della conversione del 4-fluoroacetofenone ottenuta con i complessi **1a** in presenza di CAN, **1a** con aggiunta di H₂SO₄ *in situ*, **2a[OTf]** e **3a[OTf]**

2.4.2 Screening di diversi substrati

L'attività catalitica del complesso **1a** e della forma protonata **2a[OTf]** è stata valutata anche nei confronti di altri substrati, quali acetofenone, benzofenone e benzaldeide, operando nelle stesse condizioni della riduzione del 4-fluoroacetofenone.

In questi test catalitici la conversione è stata valutata tramite analisi GC (Tabella 2.2).



Schema 2.6 Riduzione di acetofenone, benzofenone e benzaldeide catalizzata da [Ru]

Tabella 2.2 Riduzione di diversi substrati catalizzata da [Ru]

Test	Substrato	[Ru]	Additivo	Conversione (%) 8h	Conversione (%) 24h
1		1a	CAN	10	77
2		2a[OTf]	---	15	68
3		1a	CAN	0	42
4		2a[OTf]	---	0	36
5		1a	CAN	31	39
6		2a[OTf]	---	>99	

Il pre-catalizzatore **2a[OTf]** risulta molto più attivo nell'idrogenazione della benzaldeide (Tabella 2.2, test 6), poiché le aldeidi sono substrati che hanno una maggiore tendenza a ridursi rispetto ai chetoni. Per quanto riguarda i chetoni presi in esame, la scala di attività sembra essere collegata alle loro proprietà elettron-attrattori: 4-fluoroacetofenone > acetofenone > benzofenone (Tabella 2.2, test 2,4). Nel caso del 4-fluoroacetofenone, si può ipotizzare infatti che la presenza del fluoro sull'anello aromatico velocizzi la reazione, per via del suo effetto elettron-attrattore che rende il carbonio del gruppo carbonilico più elettrofilo. Il benzofenone viene idrogenato molto lentamente, infatti fino a 8h non si osserva conversione, probabilmente a causa del suo maggiore ingombro sterico. I test catalitici effettuati sulla benzaldeide, inoltre, hanno dato come risultato una curva della conversione in funzione del tempo tipica delle cinetiche di primo ordine. Questo conferma quanto ipotizzato, ossia che nei casi precedentemente riportati non si osserva il raggiungimento di un plateau per via dell'elevato tempo di induzione (Grafico 2.9).

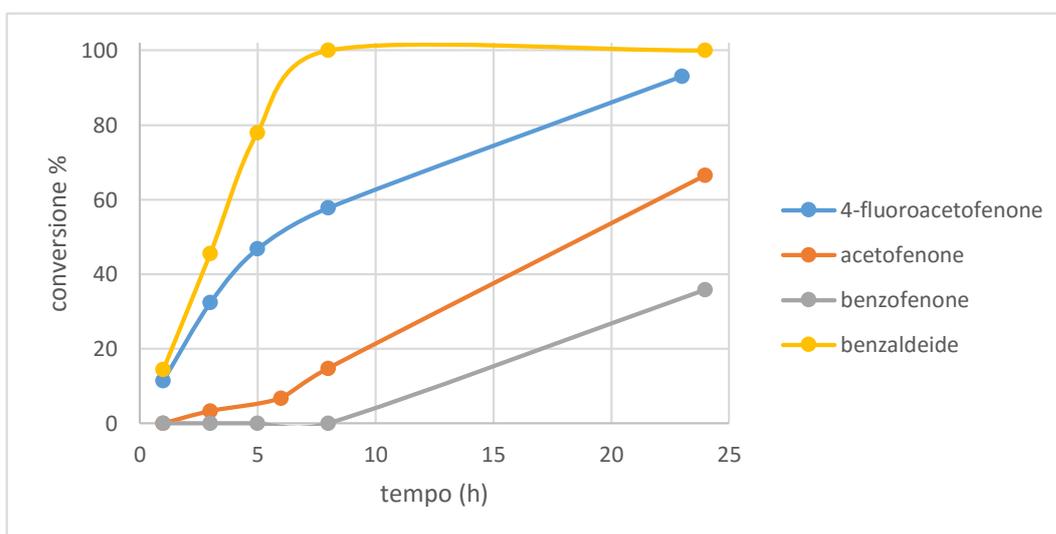
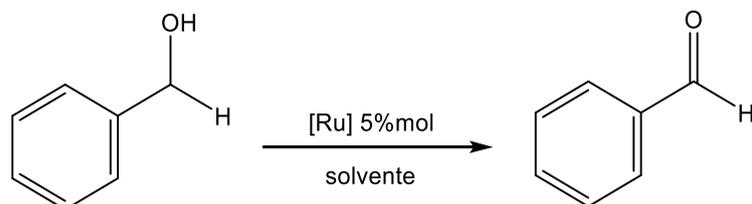


Grafico 2.9 Confronto della conversione di diversi substrati ottenuta utilizzando il complesso **2a[OTf]**.

2.5 Studi preliminari dell'attività catalitica dei complessi Ru(0)-NHC nell'ossidazione di alcoli

L'attività catalitica dei complessi è stata inoltre valutata nella reazione di ossidazione di alcoli, i risultati di seguito presentati sono ancora a livello preliminare e saranno oggetto di ulteriori approfondimenti.

La reazione presa come modello è l'ossidazione del benzilalcol a benzaldeide.



Schema 2.7 Ossidazione del benzilalcol a benzaldeide catalizzata da [Ru]

I primi test sono stati effettuati in 1,2-diclorobenzene (DCB) alla temperatura di 150°C, sulla base di quanto riportato in un precedente lavoro con complessi di rutenio del tipo **1** aventi però un legante carbenico 1,2,3-triazolilidenico invece che imidazolilidenico.² Successivamente le condizioni di reazione sono state ottimizzate sostituendo il DCB con il toluene e abbassando la temperatura a 110°C.

In tabella 2.3 vengono riportati i principali risultati ottenuti lavorando nelle seguenti condizioni generali, a meno che non sia diversamente specificato: carico catalitico del 5% mol, 3 mL di solvente (DCB o toluene) e 1 mL di CH₃CN nei test in cui si aggiunge il CAN come additivo (il CAN risulta poco solubile sia in DCB che in toluene), riscaldamento a 150°C nel caso dell'utilizzo di DCB e 110°C nel caso del toluene, un equivalente di additivo per mole di catalizzatore, agitazione della soluzione di complesso e additivo per 10 minuti prima dell'aggiunta del substrato.

Tabella 2.3 Ossidazione del benzilalcol catalizzata da [Ru]

Test	[Ru]	Additivo	Conversione (%) 8h	Conversione (%) 24h
1	1a^a	CAN	21	34
2	1a^a	---	71	75
3	1a^b	---	16	67
4	1a^b	CAN	0	18
5	2a[OTf]^a	---	60	66
6	2a[OTf]^b	---	72	80

a) solvente: DCB; b) solvente: toluene; c) 2 equivalenti di benzochinone per mole di catalizzatore; d) conversione >99% dopo 1h.

Il complesso **1a** in presenza di CAN in 1,2-diclorobenzene mostra un'attività catalitica scarsa [conversione del 21% in 8h e del 34% in 24h (Tabella 2.3, test 1)], al contrario di quanto osservato nelle reazioni di trasferimento di idrogeno, quest'ultima risulta migliore in assenza di additivi in cui si raggiunge una conversione del 54% dopo solo 1h di reazione e del 75% dopo 24h (Tabella 2.3, test 2).

Si può ipotizzare che la temperatura più elevata (150°C) permetta l'attivazione del complesso attraverso la dissociazione di un CO senza bisogno dell'ossidazione del Ru(0). L'analisi IR della miscela di fine reazione del test effettuato con **1a** mostra la presenza di un set di bande a 2045 cm⁻¹ e 1965 cm⁻¹ la cui attribuzione è ancora sotto studio. Conducendo la reazione in toluene e abbassando la temperatura di reazione a 110°C si giunge a conclusioni analoghe per quanto riguarda l'influenza del CAN sul complesso di rutenio, infatti l'additivo sembra inibire la sua attività catalitica portando ad una conversione finale del 18% (Tabella 2.3, test 4). Invece, in assenza di CAN, il complesso **1a** in toluene porta ad una conversione del 67% in 24h (Tabella 2.3, test 3). Confrontando i risultati dei test catalitici effettuati in toluene con quelli dei test effettuati in DCB (Grafico 2.10) si nota che le reazioni in DCB hanno un tempo di induzione molto minore, probabilmente per via della differente temperatura a cui si lavora nei due casi che come anticipato potrebbe favorire il rilascio di un legante carbonilico e la concomitante liberazione di un sito di coordinazione.

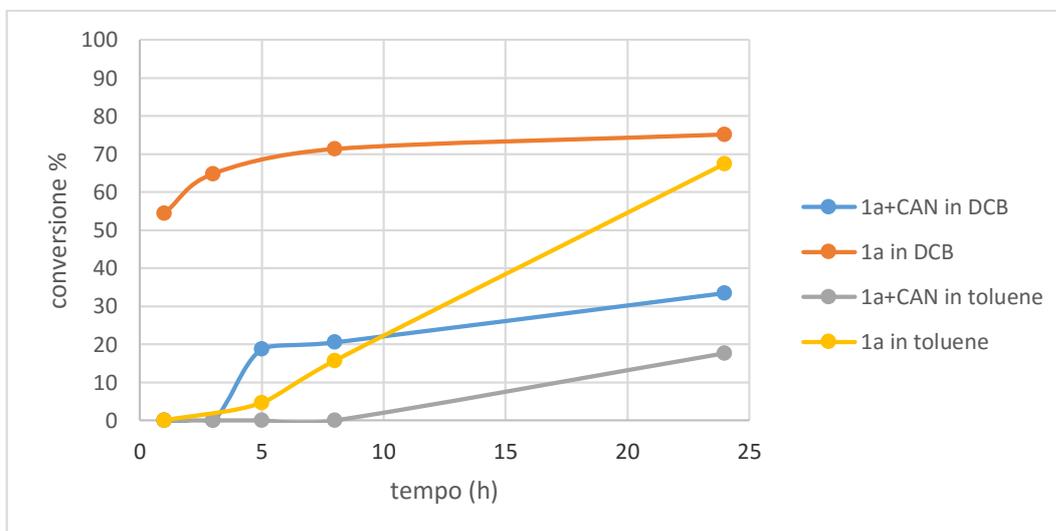


Grafico 2.10 Confronto della conversione del benzilalcol ottenuta con il complesso **1a** in diverse condizioni operative

Impiegando il complesso cationico **2a[OTf]** come pre-catalizzatore, la reazione catalitica condotta in DCB raggiunge, dopo solo 1h, una conversione del 48% e dopo 24h del 66% ma si osserva che, già dopo 5h, sembra arrivare ad un plateau (Tabella 2.3, test 5). Ripetendo la reazione in toluene la conversione finale (24h) arriva fino all'80% (Tabella 2.3, test 6) e anche qui si può notare come la maggior parte del substrato viene trasformata già nelle prime 5h di reazione (Grafico 2.11). Questo potrebbe suggerire che la quantità di **2a[OTf]** presente nell'ambiente di reazione non è sufficiente per arrivare a conversione totale dal momento che l'attività catalitica del complesso sembra esaurirsi dopo qualche ora.

Al fine di verificare ciò è stato effettuato un test in cui dopo 5h di reazione viene aggiunto un altro 5% mol di **2a[OTf]**. L'andamento della conversione indica che l'aggiunta di un altro equivalente di catalizzatore non comporta un aumento di conversione. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che all'aumentare della conversione aumenta la quantità di prodotto (benzaldeide) nell'ambiente di reazione, che potrebbe portare ad una condizione di equilibrio in cui la reazione di ossidazione e di riduzione vanno in competizione, il che spiegherebbe perché si arriva ad un plateau dopo poche ore di catalisi. Inoltre, essendo l'ossidazione del substrato accompagnata dallo sviluppo di idrogeno molecolare, la sua presenza nell'ambiente di reazione potrebbe favorire la reazione di riduzione del prodotto e quindi rappresentare un limite per la conversione.

Per questo motivo è stato effettuato un test con il complesso **2a[OTf]** in toluene con l'aggiunta di 2 equivalenti di benzoquinone, la cui funzione è quella di catturare l'idrogeno che si libera spostando l'equilibrio verso la reazione di ossidazione del benzilalcol. I risultati ottenuti confermano quanto ipotizzato dal momento che in queste condizioni dopo solo 1h di reazione la conversione raggiunge il 100%.

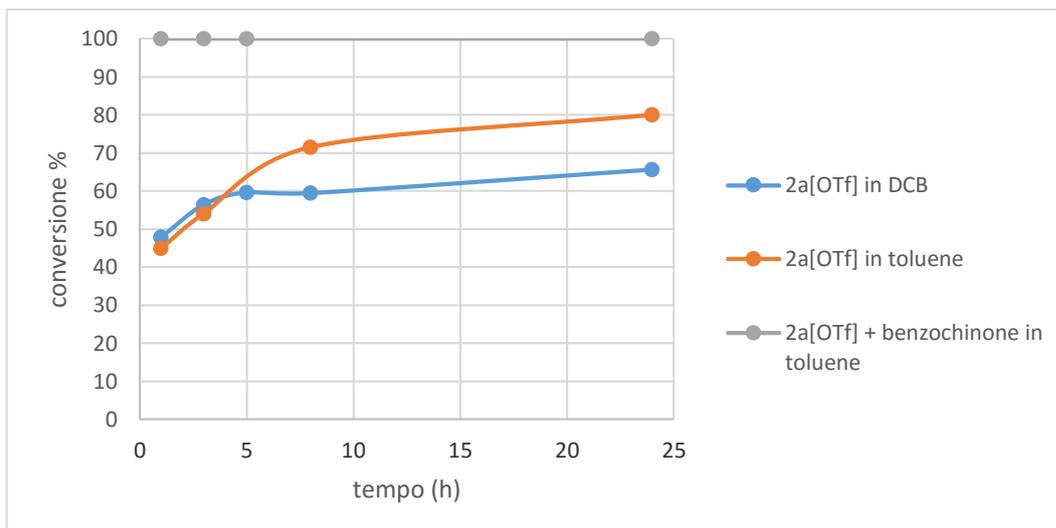
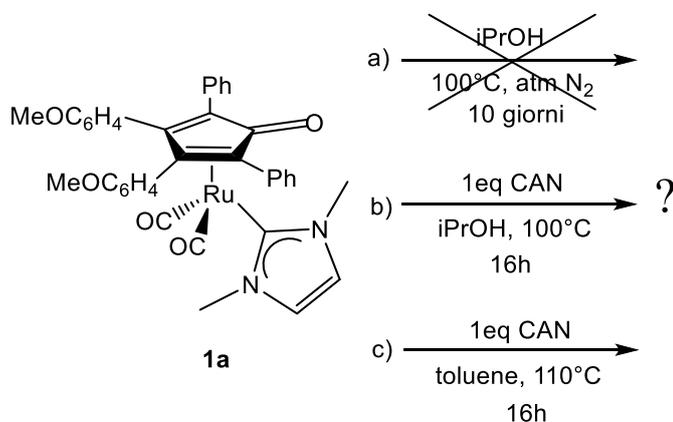


Grafico 2.11 Confronto della conversione del benzilalcol ottenuta con il complesso **2a[OTf]** in diverse condizioni operative

2.6 Prove di reattività

Al fine di comprendere il comportamento dei complessi di rutenio impiegati in catalisi sono state effettuate numerose prove di reattività. L'analisi tramite spettroscopia IR e NMR delle miscele di reazione ha permesso di ottenere molte informazioni utili, tuttavia non sempre si è arrivati ad una completa identificazione dei prodotti, a causa della difficoltà nell'interpretare spettri di miscele in cui sono presenti molte specie. Per questo motivo in alcuni casi l'interpretazione dei risultati si limita ad ipotesi che sembrano trovare riscontri sperimentali, ma necessitano di ulteriori approfondimenti. Al contrario, per alcune prove è stato possibile verificare l'avvenuta formazione di nuovi complessi, identificati anche tramite spettrometria di massa ESI-MS.

2.6.1 Studio della reattività del complesso **1a**



Schema 2.8 Prove di reattività del complesso **1a**

Il complesso **1a** dopo 10 giorni in soluzione di iPrOH alla temperatura di 100°C (Schema 2.8, test a) non ha subito trasformazioni, dal momento che lo spettro IR della miscela di reazione presenta le sole bande del complesso di partenza.

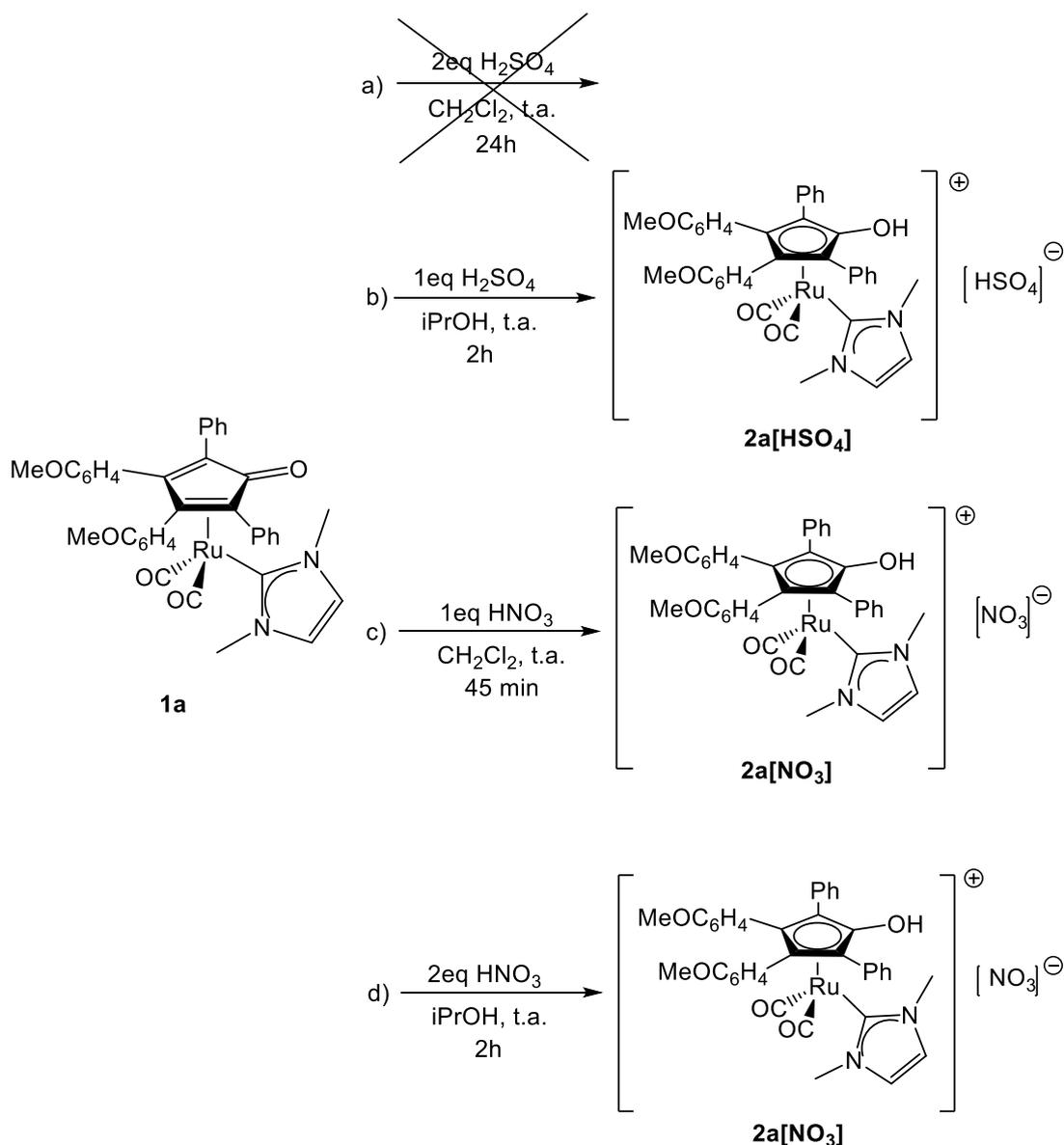
Ripetendo la stessa prova in presenza di CAN (Schema 2.8, test b), quindi riproducendo le stesse condizioni dell'ambiente catalitico della reazione di trasferimento di idrogeno, si osserva la parziale trasformazione del complesso **1a** in altre specie non ancora identificate. Nonostante non sia stato possibile effettuare una precisa caratterizzazione di questi prodotti, lo spostamento delle bande IR relative allo stretching dei carbonili terminali verso frequenze più alte ($\nu(\text{CO})$: 2051, 2033, 1981 cm^{-1} vs. **1a**: $\nu(\text{CO})$: 2004, 1945 cm^{-1}) indica che l'interazione tra il complesso e l'additivo ossidante ha come effetto una formale ossidazione del rutenio. Questi risultati sono in linea con quanto osservato

durante i test catalitici e confermano che il complesso **1a** in assenza di additivi è molto stabile in soluzione e non è in grado di generare la specie attiva a 16 elettroni che darebbe inizio al ciclo catalitico. Al contrario, il CAN permette l'attivazione del complesso facilitando la dissociazione di un legante carbonilico attraverso l'ossidazione del metallo centrale.

Diversamente, il complesso **1a** in toluene in presenza di CAN mantenuto alla temperatura di 110°C per 16h (Schema 2.8, test c) subisce decomposizione, come evidenziato dallo spettro IR della miscela di fine reazione, dove scompaiono completamente le bande dei carbonili terminali.

Il diverso comportamento del complesso in iPrOH e in toluene potrebbe essere dovuto alla differenza di temperatura, ma anche al fatto che se si libera un sito di coordinazione in seguito alla dissociazione del CO, in iPrOH si può formare una specie idrurica in cui un idruro ceduto dal solvente completa la sfera di coordinazione del rutenio stabilizzando il complesso. Al contrario, la specie a 16 elettroni in toluene non può stabilizzarsi in alcun modo e questo porta alla sua completa decomposizione.

2.6.2 Reattività del complesso **1a** in presenza di acidi



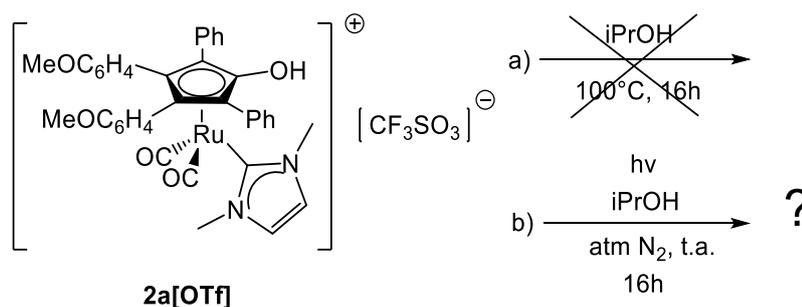
Schema 2.9 Prove di reattività del complesso **1a** in presenza di acidi

Visti i risultati positivi dei test catalitici effettuati con il complesso **1a** e l'aggiunta di acidi *in situ*, sono stati sintetizzati i complessi cationici **2a** $[\text{HSO}_4]$ e **2a** $[\text{NO}_3]$. Aggiungendo 1 equivalente di HNO_3 (soluzione acquosa al 65%) ad **1a** in CH_2Cl_2 si ottiene il complesso protonato **2a** $[\text{NO}_3]$ (Schema 2.9, test c), che è stato caratterizzato tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$. La formazione dello stesso complesso avviene anche in *i*PrOH, ma in questo caso il tempo di reazione è più lungo e bisogna aggiungere 2 equivalenti di acido (Schema 2.9, test d).

Con l'aggiunta di 1 equivalente di H₂SO₄ (soluzione acquosa al 98%) al complesso **1a** in CH₂Cl₂, dopo 24h non avviene nessuna reazione di protonazione (Schema 2.9, test a). Al contrario, eseguendo la medesima reazione in iPrOH, dopo 2h, si ottiene il corrispondente complesso cationico **2a[HSO₄]** la cui formazione è confermata tramite analisi IR e ¹H-NMR (Schema 2.9, test b). Quest'ultimo esperimento ci consente di verificare l'effettiva protonazione in ambiente catalitico ma rimane di difficile interpretazione il fatto che in CH₂Cl₂ non avviene la reazione. Si potrebbe imputare alla miscibilità del solvente e della soluzione di acido ma anche questa interpretazione va in contrasto con la formazione del complesso sia con HNO₃ che con HCl. Al momento quindi non siamo in grado di fornire una spiegazione per questo comportamento.

Entrambi i complessi **2a[NO₃]** e **2a[HSO₄]** sono cationici e all'IR presentano uno spostamento delle bande relative allo stretching dei carbonili verso frequenze più alte, come precedentemente descritto nel paragrafo 2.2 per gli altri complessi del tipo **2** (**2a[HSO₄]**: $\nu(\text{CO})$: 2036, 1986 cm⁻¹ e **2a[NO₃]** $\nu(\text{CO})$: 2034, 1982 cm⁻¹ vs. **1a**: $\nu(\text{CO})$ = 2004, 1945 cm⁻¹).

2.6.3 Studio della reattività dei complessi **2a[OTf]**



Schema 2.10 Prove di reattività del complesso **2a[OTf]**

Lasciando il complesso **2a[OTf]** in iPrOH alla temperatura di 100°C per 16h non si osserva alcuna trasformazione (Schema 2.10, test a), dal momento che lo spettro IR della miscela di reazione presenta solo le bande caratteristiche del complesso di partenza. Questo sembrerebbe essere in contrasto con i risultati dei test catalitici, che mostrano invece come il complesso **2a[OTf]** sia in grado di attivarsi senza bisogno di additivi, al contrario del complesso neutro **1a**. In realtà questo potrebbe essere spiegato dal fatto che, a seguito della dissociazione di un legante carbonilico si forma la specie attiva a 16 elettroni che però, in quanto instabile, in presenza di substrato dà via al ciclo catalitico

mentre, in queste condizioni, si stabilizza sotto forma del complesso di partenza **2a[OTf]** attraverso il recupero del legante carbonilico presente nell'ambiente di reazione a seguito del raffreddamento della miscela. Ulteriori prove che hanno dato conferma del distacco del carbonile e dell'attivazione del complesso sono descritte nel paragrafo 2.6.5.

Una prova analoga sul complesso **2a[OTf]** è stata condotta mediante irraggiamento UV (Schema 2.10, test b). Lo spettro IR della miscela di reazione registrato dopo 16h, presenta le bande caratteristiche del complesso cationico di partenza e indica una parziale decomposizione del complesso data la presenza del legante ciclopentadienonico libero. Inoltre la presenza di una banda intensa a 1950 cm^{-1} suggerisce la presenza di un ulteriore complesso di rutenio con un solo carbonile terminale che potrebbe derivare dalla sostituzione di un carbonile con il controione triflato verso la formazione di un complesso neutro [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)triflato]rutenio (Figura 2.8).

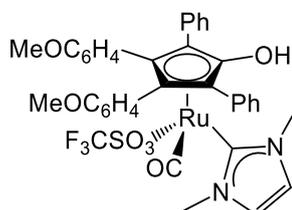
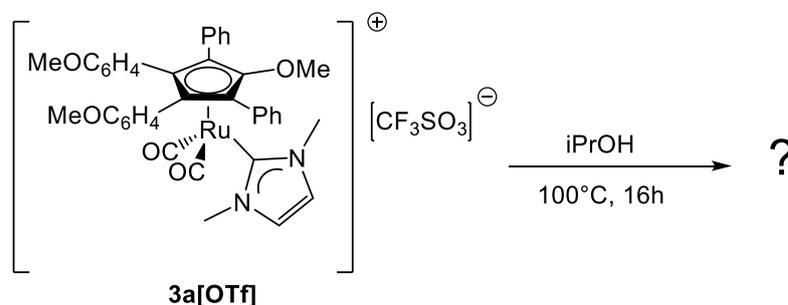


Figura 2.8 [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)triflato]rutenio.

2.6.4 Studio della reattività del complesso **3a**



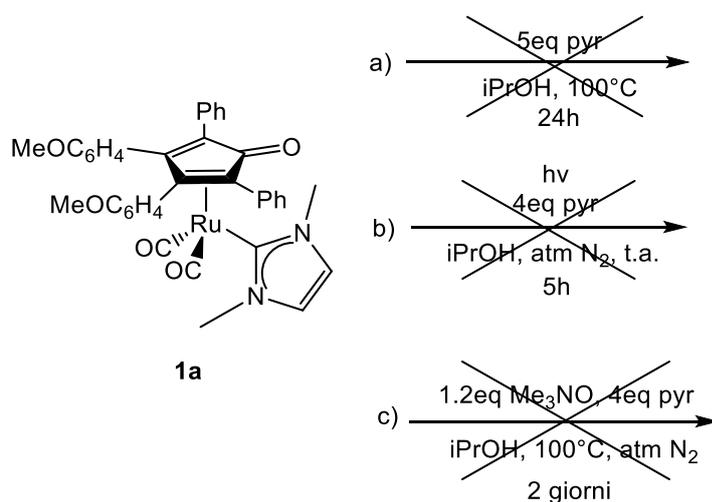
Schema 2.11 Prova di reattività del complesso **3a[OTf]**

Il complesso **3a[OTf]** è stato lasciato in iPrOH alla temperatura di 100°C per 16h (Schema 2.11). L'analisi della miscela di reazione tramite spettroscopia IR indica la presenza della specie di partenza **3a[OTf]** e, probabilmente, di un complesso di rutenio con un solo carbonile terminale come evidenziato dalla comparsa di una singola banda a

1946 cm^{-1} . Anche in questo caso si può ipotizzare la formazione di un complesso neutro in cui il rutenio risulta coordinato al carbene, a un carbonile e al triflato (Figura 2.8).

2.6.5 Studio dell'attivazione dei complessi **1a**, **2a[OTf]** e **3a[OTf]** in presenza di un agente di "trapping": la piridina

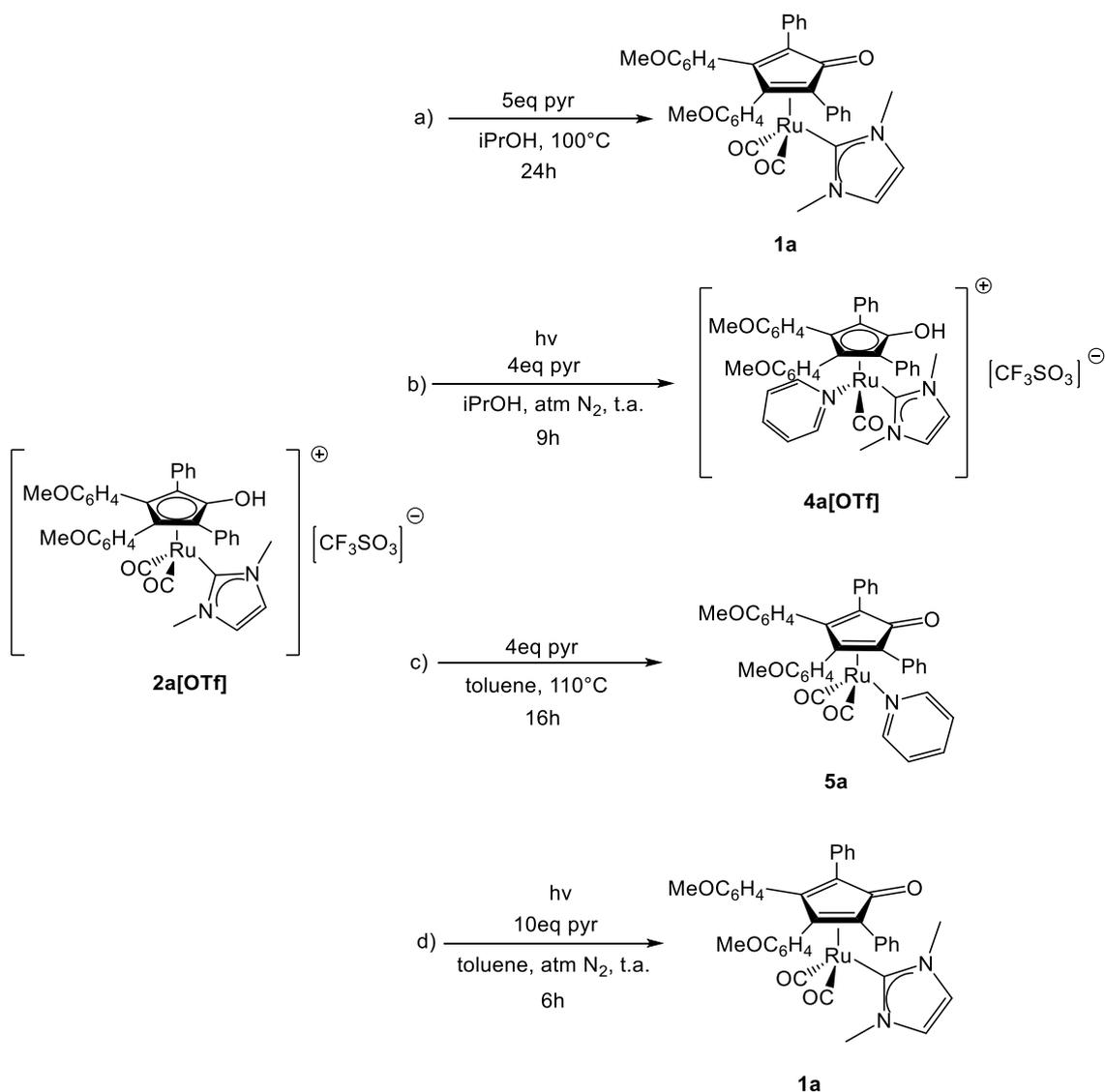
L'attivazione dei complessi in ambiente catalitico consiste nella dissociazione di un legante carbonilico che lascia un sito di coordinazione vacante. Il solvente *i*PrOH dovrebbe cedere un idruro e un protone al complesso, generando la specie idrurica attiva che dovrebbe far partire il ciclo catalitico che trasforma il substrato nel corrispondente alcol. Analizzando le miscele di fine catalisi tramite $^1\text{H-NMR}$ non si osserva la presenza di idruri, che cadono in una zona caratteristica a campi molto alti (ppm negativi), quindi si può ipotizzare che a fine reazione i complessi idrurici si stabilizzino trasformandosi nella forma più stabile in cui il rutenio è nuovamente coordinato a due carbonili terminali. Per tentare di isolare gli intermedi reattivi sono state effettuate delle prove di attivazione dei complessi **1a**, **2a[OTf]** e **3a[OTf]** usando la piridina come agente di "trapping". In questo modo, il sito vacante generato nel caso in cui avvenga la dissociazione di un CO viene occupato dalla piridina e si forma un complesso abbastanza stabile da poter essere identificato.



Schema 2.12 Tentativi di attivazione di **1a** in presenza di piridina

I tentativi di attivazione del complesso neutro **1a** in presenza di un eccesso di piridina sono stati effettuati scaldando una soluzione del complesso in *i*PrOH e mediante irraggiamento UV (Schema 2.12, test a, b).

Inoltre è stata effettuata una prova aggiungendo Me₃NO ad una soluzione del complesso in iPrOH (Schema 2.12, test c), poiché questa base viene usata comunemente in chimica organometallica come agente di decarbonilazione. Tutte le prove appena descritte hanno dato risultati negativi e confermano ancora una volta la necessità di aggiungere un additivo ossidante al complesso **1a** per favorire la dissociazione del carbonile.

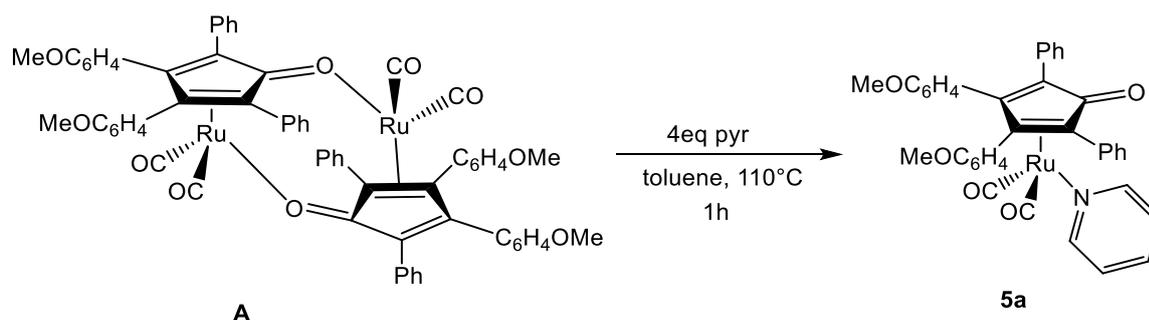


Schema 2.13 Tentativi di attivazione di **2a[OTf]** in presenza di piridina

Le prove di reattività condotte sul complesso protonato **2a[OTf]** in presenza di piridina hanno portato a diversi risultati. Scaldando il complesso a 100°C in iPrOH (Schema 2.13, test a) si osserva la sua parziale trasformazione nella forma neutra **1a**, questo può essere giustificato dal fatto che la piridina stessa possa deprotonare il complesso cationico.

Sottoponendo il complesso **2a[OTf]** a irraggiamento UV, invece, nel giro di 9h si osserva la comparsa, nello spettro IR, di una singola banda a 1943 cm^{-1} che suggerisce la formazione di un complesso di rutenio in cui il metallo centrale è coordinato ad un carbonile, al legante carbenico e alla piridina. Questa nuova specie, ottenuta con una resa del 16%, è stata identificata come carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)piridina]rutenio triflato (**4a[OTf]**) (Schema 2.13, test b); la sua formazione è inoltre confermata dallo spettro ESI-MS che presenta lo ione molecolare a 671 m/z attribuibile al complesso **4a[OTf]** a seguito della perdita, in condizioni di massa, del carbonile e della piridina dalla sfera di coordinazione del rutenio.

Scaldando il complesso **2a[OTf]** a 110°C in toluene per 16h, invece, si osserva la de-coordinazione di un legante carbenico dal metallo centrale e quindi la formazione del complesso [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)piridina] rutenio (**5a**) (Schema 2.13, test c), dove l’NHC è stato sostituito dalla piridina. Conferma dell’avvenuta formazione della specie **5a** è data dal confronto con la medesima reazione effettuata sul precursore dimerico di rutenio **A** (Schema 2.14).

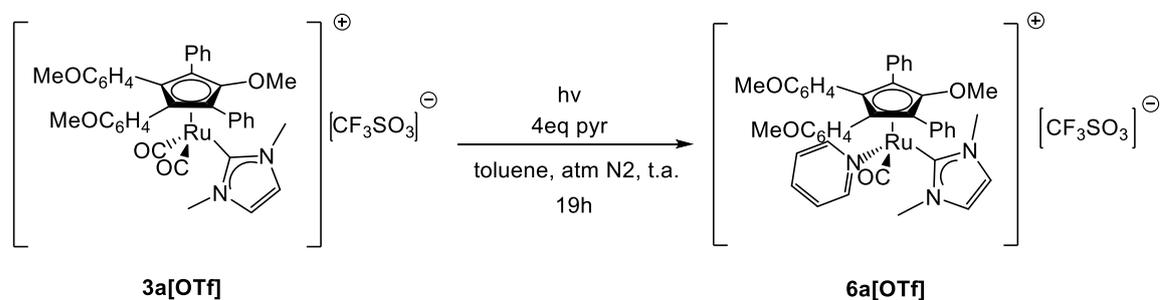


Schema 2.14 Reazione del precursore dimerico di rutenio **A** con la piridina

Lo spettro IR della miscela di reazione presenta, infatti, un solo set di bande relativo agli stretching dei carbonili terminali a 2013 cm^{-1} e 1952 cm^{-1} , le stesse che si osservano nello spettro IR della reazione sul complesso **2a[OTf]** (Schema 2.13, test c).

Infine, è stato effettuato un tentativo di attivazione del complesso **2a[OTf]** in presenza di piridina in toluene mediante irraggiamento UV (Schema 2.13, test d), il cui risultato è stata la parziale deprotonazione con formazione del corrispondente complesso neutro **1a** come osservato per il test a (Schema 2.14).

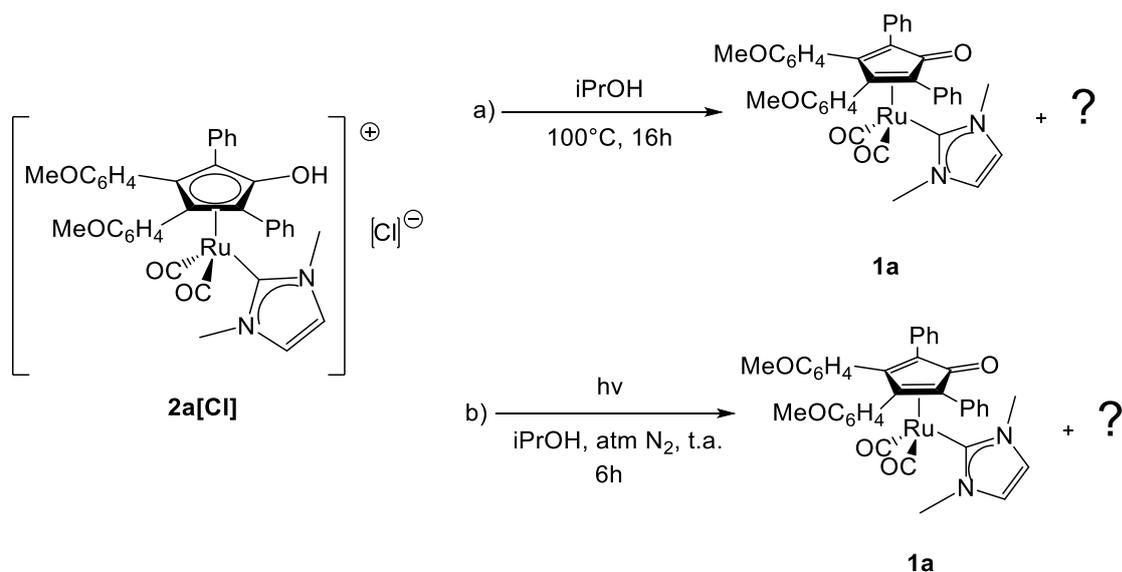
Per quel che riguarda la reattività di **2a[OTf]** appena descritta risulta difficile razionalizzare il diverso comportamento osservato nelle varie condizioni di reazione prese in esame, la deprotonazione infatti come sopra descritto può essere imputata alla presenza della piridina, mentre risulta più difficile giustificare come a riflusso in toluene sia favorito il distacco dell’NHC sotto forma di sale di imidazolio, mentre sotto irraggiamento UV in iPrOH si osservi il distacco del carbonile.



Schema 2.15 Tentativo di attivazione del complesso **3a[OTf]** in presenza di piridina

Il complesso **3a[OTf]** sottoposto a irraggiamento UV in presenza di un eccesso di piridina si trasforma parzialmente nel complesso **6a[OTf]** in cui un gruppo carbonilico è stato sostituito dalla piridina, come osservato nella prova con il complesso protonato **2a[OTf]** (Schema 2.13, test b). Anche in questo caso la resa risulta molto bassa probabilmente a causa della poca solubilità del complesso **3a[OTf]** in toluene. L’identificazione del prodotto **6a[OTf]** è stata effettuata tramite analisi IR e ESI-MS. Lo spettro IR presenta le bande caratteristiche del complesso iniziale non reagito (**3a[OTf]**) e una banda intensa a 1948 cm^{-1} che viene attribuita al complesso **6a[OTf]**. Ulteriore conferma si ha tramite analisi ESI-MS in MeOH che rileva lo ione molecolare relativo a **6a[OTf]** a 764 m/z . E’ importante sottolineare come effettuando lo spettro di massa ESI-MS in MeOH anziché in CH_3CN è stato possibile osservare lo ione molecolare in cui sia la piridina che l’NHC sono coordinati al rutenio. L’acetonitrile, infatti, è un solvente coordinante che può andare a sostituire la piridina nella sfera di coordinazione del rutenio per effetto di massa.

2.6.6 Prove di reattività del complesso 2a[Cl]



Schema 2.16 Prove di reattività del complesso **2a[Cl]**

Come per i complessi precedenti anche la reattività del complesso **2a[Cl]** è stata studiata tramite attivazione per riscaldamento e irraggiamento UV.

Il complesso **2a[Cl]** è stato scaldato a 100°C in *i*PrOH per 16h e la miscela di reazione è stata analizzata tramite spettroscopia IR (Schema 2.16, test a). Lo spettro presenta le bande caratteristiche del complesso neutro **1a** a 2004 cm⁻¹ e 1945 cm⁻¹, più tre bande a 2048 cm⁻¹, 2020 cm⁻¹ e 1967 cm⁻¹. Si può ipotizzare la presenza di tre specie: il complesso neutro **1a**, un complesso neutro nel quale il cloruro ha sostituito un carbonile [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)cloro]rutenio ($\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 1967 cm⁻¹) (Figura 2.9), e un terzo complesso contenente due carbonili per il quale non siamo ancora in grado di ipotizzare una struttura ($\nu(\text{CO})$ (CH₂Cl₂): 2048 cm⁻¹, 2020 cm⁻¹).

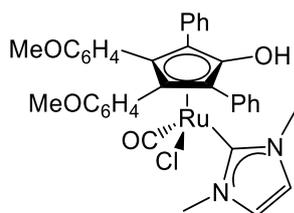
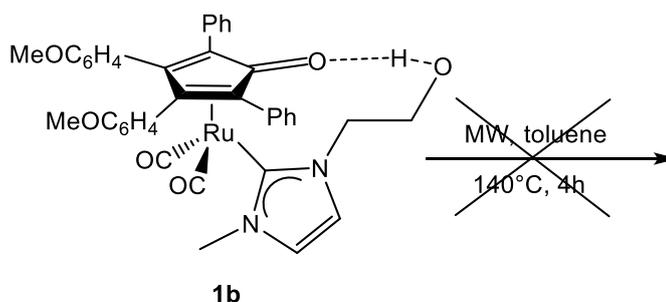


Figura 2.9 [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)cloro]rutenio

La reazione condotta per irraggiamento di **2a[Cl]** in *i*PrOH ha portato alla parziale deprotonazione del complesso con formazione del corrispondente complesso neutro **1a** in

miscela con altre specie non identificate (Schema 2.16, test b). Lasciando la miscela a riposo per 1 giorno si è formato un precipitato che è stato separato dalla soluzione per filtrazione. Dallo spettro IR del precipitato si osserva la possibilità di separare il complesso neutro **1a** dalla miscela, mentre lo spettro IR della soluzione mostra la presenza del complesso cationico di partenza **2a[Cl]** e di alcune bande non attribuibili a specie conosciute.

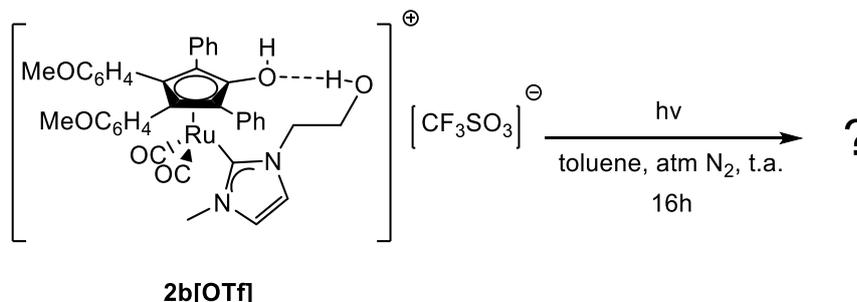
2.6.7 Studio dell'attivazione dei complessi **1b** e **1b[OTf]**



Schema 2.17 Reattività del complesso **1b** in reattore a microonde

Al fine di avere qualche informazione in più riguardo la reattività del complesso **1b**, che risulta meno attivo in catalisi se paragonato agli altri complessi carbenici di rutenio testati (**1a** e **1c**), è stata investigata la sua stabilità alle radiazioni microonde.

Il complesso **1b** sciolto in toluene è stato posto in un reattore a microonde alla temperatura di 140°C per 4h (Schema 2.17). Analizzando la miscela di reazione tramite spettroscopia IR, si osservano solo le bande caratteristiche del complesso di partenza, che indicano la non avvenuta reazione, il complesso **1b** risulta quindi stabile sotto radiazioni a microonde.



Schema 2.18 Reattività del complesso **2b[OTf]** sotto irraggiamento UV

Si è voluta anche studiare la reattività del corrispondente complesso cationico **2b[OTf]** poiché anch'esso mostra un'attività catalitica inferiore se paragonato a **2a[OTf]** e **2c[OTf]**. La reazione condotta per irraggiamento UV di **2b[OTf]** in toluene (Schema

2.18) porta alla formazione di un prodotto non ancora identificato. Infatti, dallo spettro IR della miscela di reazione risulta essere presente il complesso di partenza **2b[OTf]**, ma si osserva anche la crescita di una banda a 1950 cm^{-1} che potrebbe essere attribuita ad un complesso neutro con un solo carbonile terminale. La sfera di coordinazione in questo caso potrebbe essere completata sia dal triflato che da un'attivazione intramolecolare del gruppo $-\text{CH}_2\text{OH}$ in catena laterale. In questo senso si è ipotizzata la possibile formazione di un legame fra il rutenio ed un gruppo acilico formatosi in seguito a deidrogenazione dell'alcol in catena laterale (Figura 2.10). Questo tipo di reattività giustificherebbe anche la comparsa di un banda IR nella zona tipica dei doppi legami $\text{C}=\text{O}$ (1723 cm^{-1}). Questa ipotesi è inoltre supportata dalla reattività di un complesso di iridio, riportato in letteratura, contenente un legante NHC come quello contenuto nel complesso **2b[OTf]** il quale si trasforma nel complesso $[\text{IrCp}^*\text{INHC}-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}]$ in seguito a ossidazione (deidrogenazione) e ciclometallazione.³⁷ Purtroppo ulteriori caratterizzazioni quali ESI-MS e NMR non ci hanno consentito di verificare una delle due ipotesi.

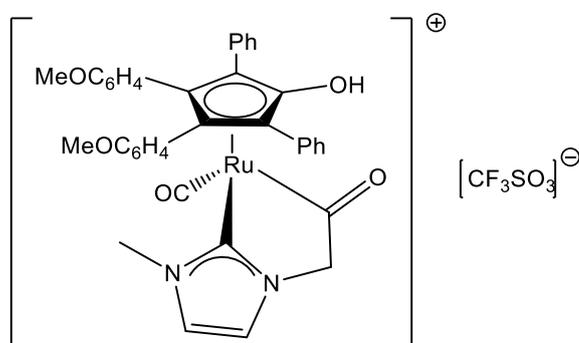


Figura 2.10 Ipotetica attivazione intramolecolare di **2b[OTf]**

3. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata ottimizzata la sintesi del complesso di Ru(0) **1a** e sono stati sintetizzati i complessi cationici **2a-c[X]** per protonazione dei corrispondenti complessi neutri di tipo **1** con diversi acidi. Inoltre è stato preparato un nuovo complesso cationico (**3a**) tramite metilazione di **1a** (Figura 3.1).

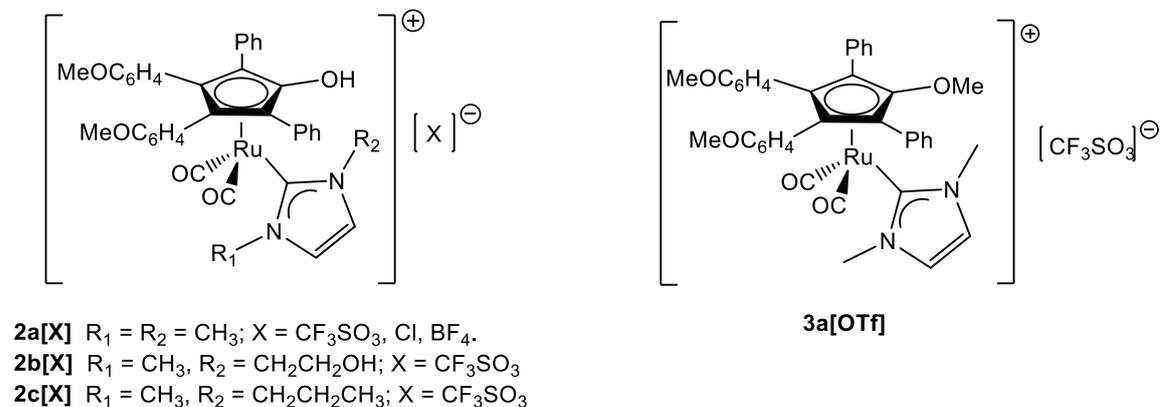


Figura 3.1 Complessi cationici protonati **2a-c[X]** e complesso metilato **3a**

I complessi sintetizzati sono stati utilizzati come precursori di catalizzatori nella reazione di trasferimento di idrogeno del 4-fluoroacetofenone, che si riduce a 4-fluorofeniletanolo. Le reazioni sono state condotte in iPrOH alla temperatura di 100°C, quindi lo stesso solvente svolge la funzione di sorgente di idrogeno, consentendo la riduzione del substrato attraverso la cessione di un protone e di un idruro.

L'attività catalitica dei complessi neutri e cationici è stata studiata in relazione al tipo di leganti (variando i sostituenti dell'NHC), additivi (CAN, benzochinone, NaIO₄, aggiunta di acidi *in situ*) e controioni (CF₃SO₃⁻, BF₄⁻ e Cl⁻). I complessi neutri **1a-c** non mostrano alcuna attività catalitica in assenza di additivi probabilmente perché in queste condizioni non si riesce ad arrivare alla dissociazione di un legante CO che porterebbe alla formazione della specie attiva. I corrispondenti complessi cationici **2a-c[X]**, invece, risultano attivi anche in assenza di agenti ossidanti poiché in seguito alla protonazione si ha la formale ossidazione del Ru(0) a Ru(II), con conseguente diminuzione della retrodonazione sul legame Ru-CO come confermato dalla caratterizzazione tramite spettroscopia IR e NMR. I test effettuati con i complessi **2a[X]** indicano che l'attività catalitica è influenzata anche dal potere coordinante del controione. Infine, il complesso metilato **3a[OTf]** abbastanza sorprendentemente, risulta attivo nonostante il gruppo

ossidrilico sul legante ciclopentadienilico sia sostituito da un gruppo metossilico e il protone non possa quindi prendere parte al ciclo catalitico.

Nel grafico 3.1 viene riportato il confronto tra i risultati ottenuti con i complessi che risultano più attivi in ogni classe:

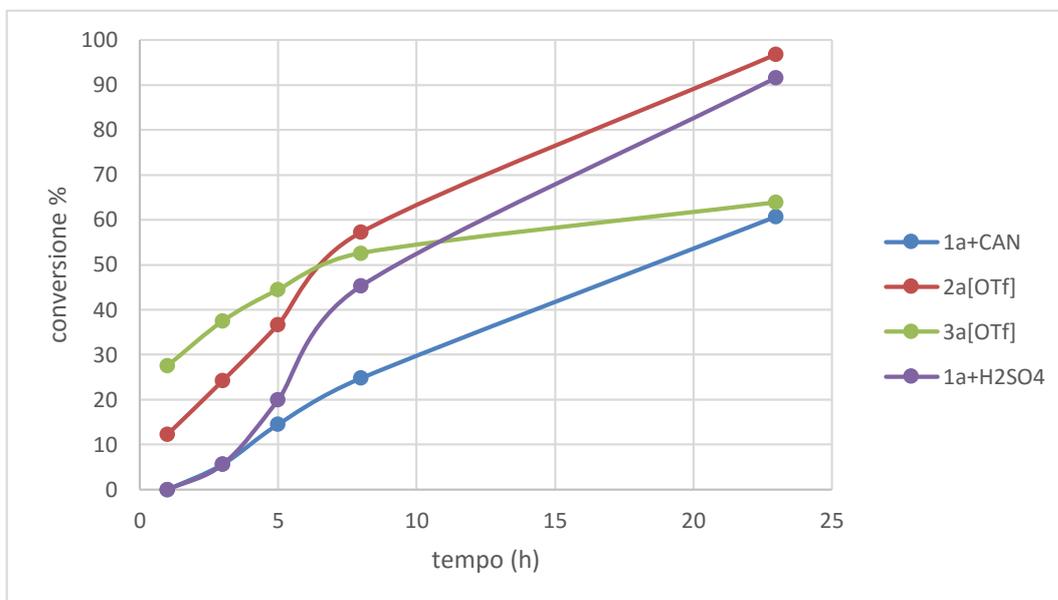
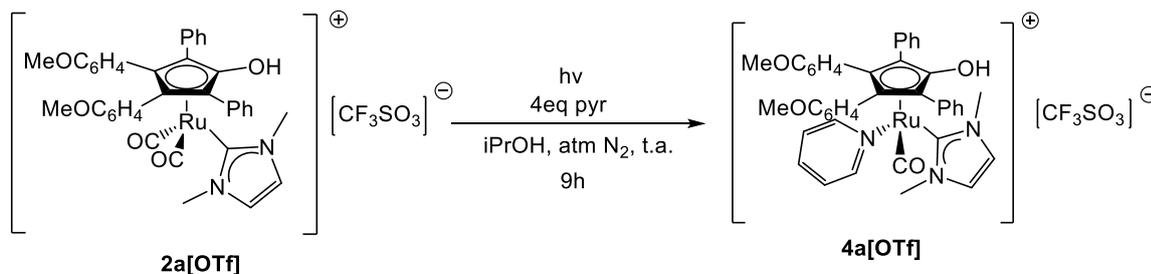


Grafico 3.1 Confronto della conversione del 4-fluoroacetofenone ottenuta con i complessi **1a** in presenza di CAN, **1a** con aggiunta di H₂SO₄ in situ, **2a[OTf]** e **3a[OTf]**

Le prove di reattività dei complessi impiegati in catalisi hanno permesso di raccogliere informazioni sul meccanismo di reazione. In particolare, le prove effettuate con la piridina come agente di “trapping” hanno consentito di isolare la specie attiva che probabilmente si forma in ambiente catalitico in seguito alla dissociazione di un legante CO dal complesso di rutenio (Schema 3.1). Questo sembra essere il passaggio chiave che dà inizio al ciclo catalitico che porta alla trasformazione del substrato.



Schema 3.1 Attivazione del complesso **2a[OTf]** in presenza di piridina

Infine, è stato condotto uno studio preliminare dell’attività catalitica dei complessi **1a** e **2a[OTf]** nell’ossidazione di benzilalcol a benzaldeide. Al contrario di quanto osservato

nelle reazioni di trasferimento di idrogeno, l'aggiunta del CAN al complesso **1a** sembra inibirne l'attività, mentre il complesso **2a[OTf]** in presenza di benzochinone porta conversione totale dopo solo 1h di reazione. La funzione del benzochinone dovrebbe essere quella di catturare l'idrogeno che si libera durante l'ossidazione del substrato spostando l'equilibrio verso la formazione di benzaldeide.

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1 Procedura generale

Tutte le reazioni con reagenti o 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), etere etilico (Et_2O), acetonitrile (CH_3CN) sono stati degasati e distillati su appropriato agente anidrificante (Na su benzofenone per Et_2O , CaH_2 per CH_2Cl_2 e CH_3CN) e conservati in atmosfera inerte su setacci molecolari. Gli altri solventi impiegati: etil acetato (EtOAc), 2-propanolo (iPrOH), etanolo (EtOH), toluene, 1,2-diclorobenzene, eptano, esano, sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

I reagenti idrossido di potassio (KOH), terbutossido di potassio (KOtBu), ossido di argento (Ag_2O), trirutenio-dodecacarbonile ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$), metil ioduro, metil triflato, 1-metilimidazolo, 1,2-bis(4-metossifenil)etan-1,2-dienone, 1,3-difenilpropan-2-one, acido triflico, acido cloridrico, acido nitrico, acido solforico, $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, piridina, cerio ammonio nitrato (CAN), periodato di sodio, trimetilammina-N-ossido, dodecano, 4-fluoroacetofenone, acetofenone, benzofenone, benzaldeide, benzochinone, feniletanolo, difenilmetanolo, alcol benzilico, sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

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

Gli spettri IR sono stati eseguiti con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One utilizzando una cella di NaCl (spessore 1 mm) per le soluzioni.

Gli spettri NMR sono stati registrati a 298 K impiegando gli strumenti Varian Inova 300 (^1H , 300.1; ^{13}C , 75.5 MHz), Varian Mercury Plus VX 400 (^1H , 399.9; ^{13}C , 100.6 MHz), Varian Inova 600 (^1H , 599.7; ^{13}C , 150.8 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono 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), Toluene- d_8 (^1H -NMR 2.08 ppm, ^{13}C -NMR: 20.4 ppm), CD_3CN (^1H -NMR: 1.94, ^{13}C -NMR: 118.26), 2-propanolo- d_8 (^1H -NMR 3.89 ppm, ^{13}C -NMR: 62.9 ppm).

Le analisi ESI-MS sono state eseguite tramite iniezione di una soluzione del prodotto in metanolo in uno spettrometro di massa Waters ZQ 4000.

I dati cristallografici sono stati acquisiti utilizzando un diffrattometro Bruker APEX II equipaggiato con un detector CCD.

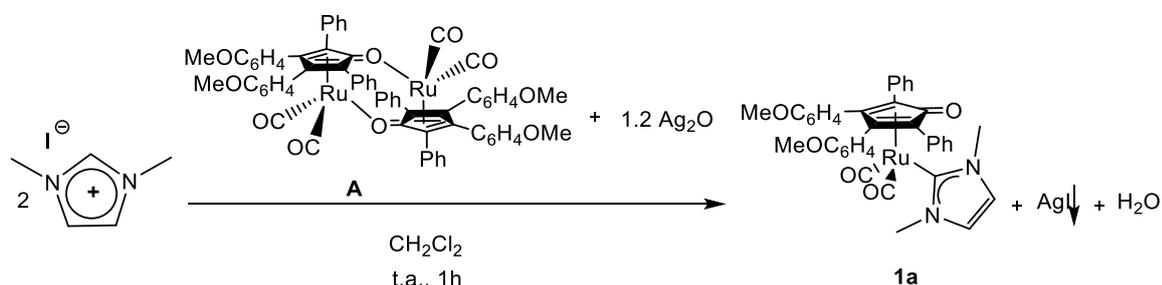
Le analisi gas cromatografiche sono state eseguite per iniezione di 1 μ L della soluzione dei campioni utilizzando il gas-cromatografo Agilent Technologies 7890A. E' stata utilizzata una colonna capillare Agilent 19091J-433 HP-5 con il 5% fenil-metil silossano 30.0 m x 250 μ m x 0.25 μ m nominale.

Le reazioni condotte al microonde sono state effettuate con uno strumento Milestone PRO 16/24 "High throughputrotor" usando vials in teflon equipaggiati con sensori di temperatura e pressione. La potenza dello strumento è stata regolata a 600 W. La programmata di temperatura prevede una rampa della durata di 5 minuti sino al raggiungimento della temperatura di reazione desiderata. Al termine i campioni sono stati raffreddati a temperatura ambiente. Tutte le reazioni sono state monitorate mediante sensori di temperatura e pressione, mentre la potenza delle microonde è stata regolata automaticamente dallo strumento, sempre restando all'interno di un range compreso tra 0 e 100 W, in modo da mantenere costante la temperatura di reazione.

Gli esperimenti condotti mediante irradiazione UV utilizzano una lampada a vapori di mercurio, ricoperta in quarzo, ad alta pressione (Helios Italquartz UV12F). La lampada lavora con una potenza di 125 W ed è munita di un sistema di raffreddamento ad acqua. Lo spettro di emissione, fornito dal costruttore, mostra diverse linee di emissione nella regione della radiazione UV. I picchi più intensi si trovano tra 315 e 365 nm.

4.2 Sintesi di complessi Ru(0)-NHC

4.2.1 Sintesi di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**1a**)



Procedura

In uno Schlenck da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.074 g ($3.32 \cdot 10^{-4}$ mol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro in 15 mL di CH_2Cl_2 anidro. Si aggiungono 0.092 g ($3.98 \cdot 10^{-4}$ mol) di Ag_2O e 0.200 g ($1.66 \cdot 10^{-4}$ mol) di dicarbonil(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**A**). Si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente per 1h. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo il sistema in atmosfera inerte, e si lava con CH_2Cl_2 anidro. Infine si evapora il solvente sotto vuoto. Il prodotto ottenuto viene identificato come dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**1a**) tramite spettroscopia IR e NMR.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2004 cm^{-1} , 1945 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1586 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1601 cm^{-1} , 1518 cm^{-1}

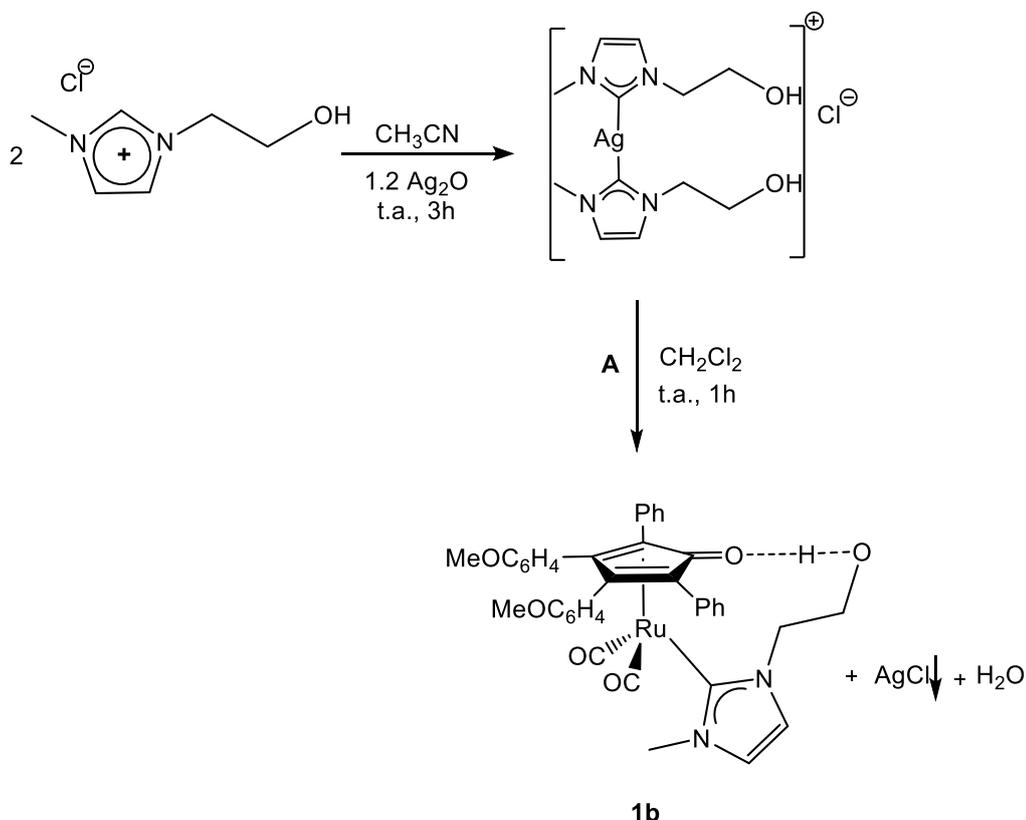
$^1\text{H-NMR}$ (599.7 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.79 (m, 4H, CH aromatici), 7.17-7.04 (m, 10H, CH aromatici), 6.76 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.65 (m, 4H, CH aromatici), 3.71 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.09 (s, 6H, NCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 202.47 (CO), 172.72 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 169.33 ($\text{C}_1=\text{O}$, Cp), 158.54 ($-\text{COCH}_3$), 135.43 (C_q aromatici), 133.62 (CH aromatici), 129.16 (CH aromatici), 127.43 (CH aromatici), 125.27 (C_q aromatici), 124.90 (CH aromatici), 123.62

(CH_{NHC}), 112.93 (CH aromatici), 103.85 (C_{2,5}, Cp), 78.46 (C_{3,4}, Cp), 55.00 (-OCH₃), 38.23 (-NCH₃)

ESI-MS (m/z) (+) = 699 [M+H]⁺; 721 [M + Na]⁺

4.2.2 Sintesi di dicarbonil-(η⁴-3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(3-(2-idrossietil)-1-metilimidazol-ilidene)rutenio (1b)



Procedura

In uno Schlenck da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.014 g ($8.3 \cdot 10^{-5}$ mol) di 3-(2-idrossietil)-1-metilimidazolio cloruro in 15 mL di CH₃CN anidro. Si aggiungono 0.023 g ($9.9 \cdot 10^{-5}$ mol) di Ag₂O e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente per 3h. Si evapora il solvente sotto vuoto e si ridiscioglie il solido ottenuto in 15 mL di CH₂Cl₂ anidro. Si aggiungono alla soluzione 0.050 g di A ($4.2 \cdot 10^{-5}$ mol) e si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 1h. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo il sistema in atmosfera inerte, e si lava con CH₂Cl₂ anidro. Infine si evapora il solvente sotto vuoto. Il prodotto ottenuto viene identificato come dicarbonil-(η⁴-3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-

dienone)(3-(2-idrossietil)-1-metilimidazol-ilidene)rutenio (**1b**) tramite spettroscopia IR e NMR.

Caratterizzazione:

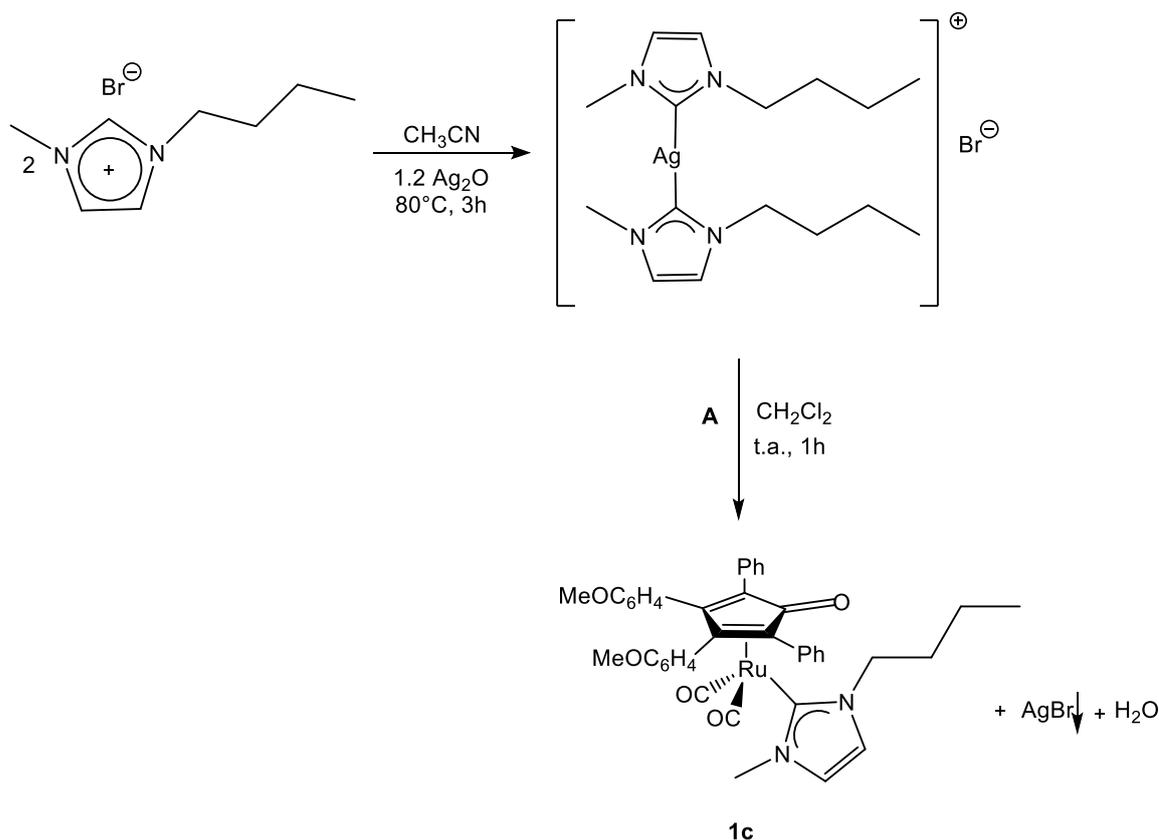
IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 2011 cm⁻¹, 1952 cm⁻¹, $\nu(\text{C=O})$ 1558 cm⁻¹; $\nu(\text{C=C})$ 1609 cm⁻¹, 1518 cm⁻¹

¹H-NMR (399.9 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.67 (m, 4H, CH aromatici), 7.17-7.07 (m, 10H, CH aromatici), 7.01 (s, 1H, CH_{NHC}), 6.86 (s, 1H, CH_{NHC}), 6.65 (m, 4H, CH aromatici), 3.86 (m, 2H, -NCH₂-), 3.72 (s, 6H, -OCH₃), 3.22 (s, 3H, -NCH₃), 3.15 (m, 2H, -CH₂OH)

¹³C-NMR (150.8MHz, CDCl₃) δ (ppm): 201.82(C=O), 172.88 (C_{carbenico}), 166.15 (C=O, Cp), 158.67 (-COCH₃), 134.07 (C_q, aromatici), 133.64 (CH, aromatici), 129.73 (CH, aromatici), 127.65 (CH, aromatici), 125.82 (C_q, aromatici), 124.26 (CH, aromatici), 124.23(CH_{NHC}), 121.03 (CH_{NHC}), 112.95 (CH, aromatici), 104.98 (C_{2,5}, Cp), 80.68 (C_{3,4}, Cp), 58.94 (-NCH₂-), 55.04 (-OCH₃), 52.47 (-CH₂OH), 38.29 (-NCH₃)

ESI-MS (m/z) (+): 729 [M+H]⁺; 751 [M + Na]⁺

4.2.3 Sintesi di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio (**1c**)



Procedura

In uno Schlenk da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.073 g ($3.32 \cdot 10^{-4}$ mol) di 1-metil-3-butylimidazolio bromuro in 15 mL di CH_3CN anidro. Si aggiungono 0.092 g ($3.98 \cdot 10^{-4}$ mol) di Ag_2O e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione a 80°C per 3h. Si evapora il solvente sotto vuoto e si ridiscioglie il solido ottenuto in 15 mL di CH_2Cl_2 anidro. Si aggiungono alla soluzione 0.200 g di **A** ($1.66 \cdot 10^{-4}$ mol) e si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 1h. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo il sistema in atmosfera inerte, e si lava con CH_2Cl_2 anidro. Infine si evapora il solvente sotto vuoto. Il prodotto ottenuto viene identificato come dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio (**1c**) tramite spettroscopia IR e NMR.

Caratterizzazione:

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2003 cm^{-1} , 1943 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1586 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1600 cm^{-1} , 1517 cm^{-1}

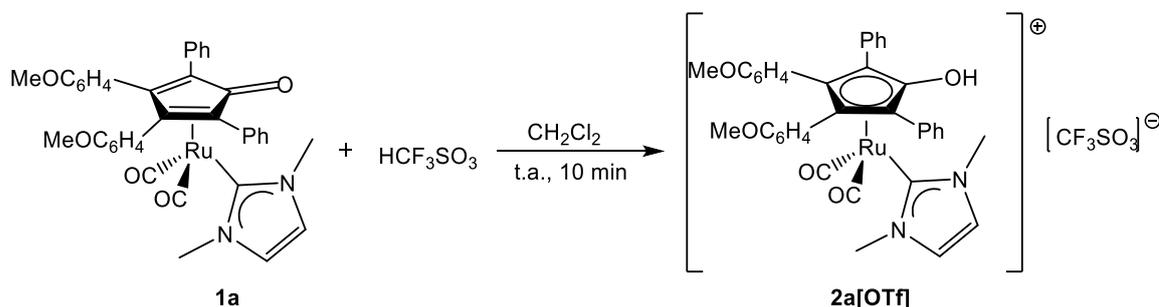
$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.67-6.63 (m, 18H, CH aromatici), 7.82 (s, 1H, CH_{NHC}), 6.77 (s, 1H, CH_{NHC}), 3.69 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.31 (m, 2H, $-\text{NCH}_2$), 3.05 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$), 1.39, 0.89 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.72 ($-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8MHz, CDCl_3) δ (ppm): 202.44 (CO), 172.23 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 169.50 ($\text{C}=\text{O}$, Cp), 158.50 ($-\text{COCH}_3$), 135.41-112.90 (C aromatici), 124.04 (CH_{NHC}), 121.41 (CH_{NHC}), 103.88 ($\text{C}_{2,5}$, Cp), 78.35 ($\text{C}_{3,4}$, Cp), 54.97($-\text{OCH}_3$), 50.22($-\text{NCH}_2$), 38.12 ($-\text{NCH}_3$), 33.24, 19.38 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 13.72 ($-\text{CH}_3$)

ESI-MS (m/z) (+): 741 $[\text{M}+\text{H}]^+$

4.3 Sintesi di complessi di Rutenio cationici

4.3.1 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato (**2a[OTf]**)



Procedura

In uno Schlenck da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.100g ($1.43 \cdot 10^{-5}$ mol) di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**1a**) in 10 mL di CH_2Cl_2 anidro. Si aggiungono 1.52 mL ($1.7 \cdot 10^{-5}$ mol) di HCF_3SO_3 (soluzione 0.98% in CH_2Cl_2) e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente per 10 minuti. Si evapora il solvente sotto vuoto e si lava il solido con esano.

Il prodotto viene identificato come dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato (**2a[OTf]**) tramite spettroscopia IR, $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ ed è ottenuto in resa quantitativa.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2037 cm^{-1} , 1985 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1611 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.43 (m, 4H, CH aromatici), 7.27-7.01 (m, 10H, CH aromatici), 6.97 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.65 (m, 4H, CH aromatici), 3.71 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.27 (s, 6H, NCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 199.64 (CO), 161.35 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 159.88 ($-\text{COCH}_3$), 142.77 (C-OH, Cp), 133.86 (CH aromatici), 130.93 (CH aromatici), 129.07 (CH aromatici), 128.38 (C_q aromatici), 125.27 (C_q aromatici), 125.97 (CH aromatici), 121.40 (CH_{NHC}), 113.81 (CH aromatici), 104.85 ($\text{C}_{2,5}$, Cp), 87.90 ($\text{C}_{3,4}$, Cp), 55.55 ($-\text{OCH}_3$), 39.23 ($-\text{NCH}_3$)

^{19}F -NMR (282.4 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -78.34

ESI-MS (m/z) (+) = 699 $[\text{M}]^+$; 149 $[\text{M}]^-$

Si ottengono cristalli adatti all'analisi diffrattometrica con raggi X tramite doppio strato toluene/esano (Figura 4.1, Tabella 4.1).

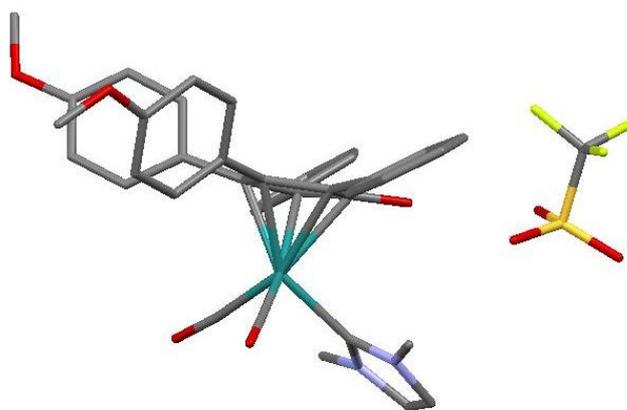
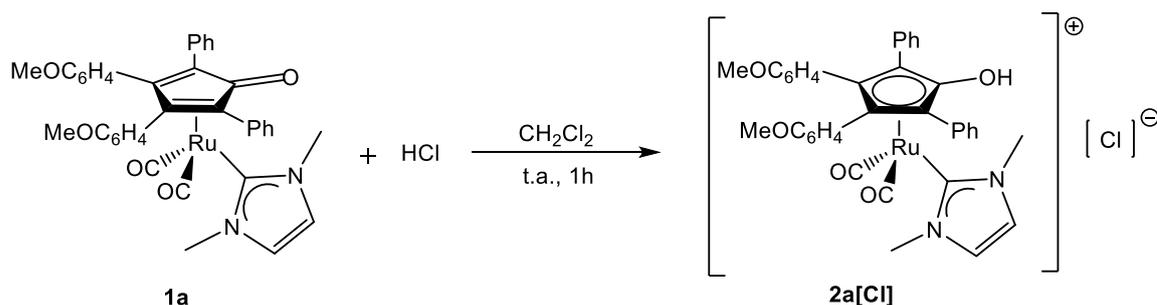


Figura 4.1 Struttura a raggi X del complesso **2a[OTf]**

Tabella 4.1 Dati cristallografici di **2a[OTf]**

Identification code	2a[OTf]	
Empirical formula	$\text{C}_{42.50}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_8\text{RuS}$	
Formula weight	893.87	
Temperature	294(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	$a = 24.1374(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.9455(10)$ Å	$\beta = 114.6170(10)^\circ$.
	$c = 24.6819(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$8094.6(10)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.467 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.508 mm ⁻¹	
F(000)	3656	
Crystal size	0.19 x 0.16 x 0.12 mm ³	

4.3.2 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio cloruro (**2a[Cl]**)



Procedura

In uno Schlenck da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.060g ($8.61 \cdot 10^{-5}$ mol) di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**1a**) in 10 mL di CH_2Cl_2 anidro. Si aggiungono 2 gocce di HCl al 37% e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 ora. Si evapora il solvente sotto vuoto e si lava il solido con esano.

Il prodotto viene identificato come dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio cloruro (**2a[Cl]**) tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ ed è ottenuto in resa quantitativa.

Caratterizzazione

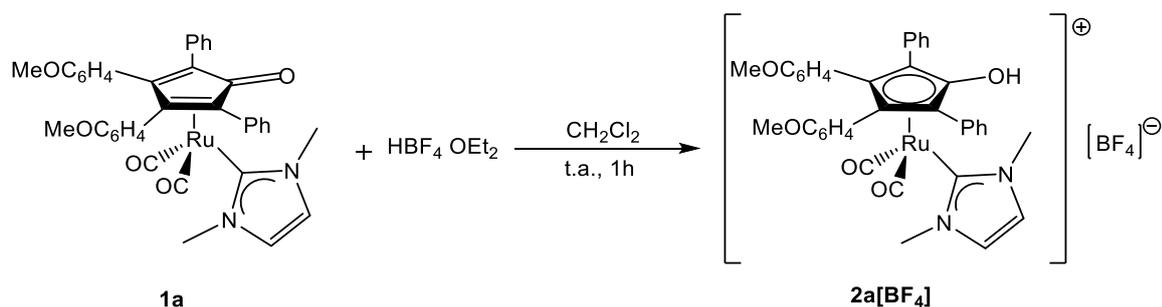
IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2033 cm^{-1} , 1981 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1611 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.57 (m, 4H, CH aromatici), 7.23-7.03 (m, 10H, CH aromatici), 6.93 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.65 (m, 4H, CH aromatici), 3.71 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.32 (s, 6H, $-\text{NCH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 199.79 (CO), 162.42 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 159.24 ($-\text{COCH}_3$), 144.52 (C-OH, Cp), 133.47 (CH aromatici), 130.95 (CH aromatici), 128.60 (CH aromatici), 128.18 (C_q aromatici), 125.35 (CH aromatici), 121.60 (CH_{NHC}), 113.24 (CH aromatici), 104.55 ($\text{C}_{2,5}$, Cp), 86.61 ($\text{C}_{3,4}$, Cp), 55.09 ($-\text{OCH}_3$), 39.22 ($-\text{NCH}_3$)

ESI-MS (m/z) (+) = 699 $[\text{M}]^+$

4.3.3 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio tetrafluoroborato (**2a**[BF₄])



Procedura

In uno Schlenck da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.050g ($7.17 \cdot 10^{-5}$ mol) di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**1a**) in 10 mL di CH₂Cl₂ anidro. Si aggiungono 11.8 μ L di HBF₄·OEt₂ ($8.59 \cdot 10^{-5}$ mol) e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 ora. Si evapora il solvente sotto vuoto e si lava il solido con esano.

Il prodotto viene identificato come dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio tetrafluoroborato (**2a**[BF₄]) tramite spettroscopia IR e ¹H-NMR e ¹³C-NMR ed è ottenuto in resa quantitativa.

Caratterizzazione

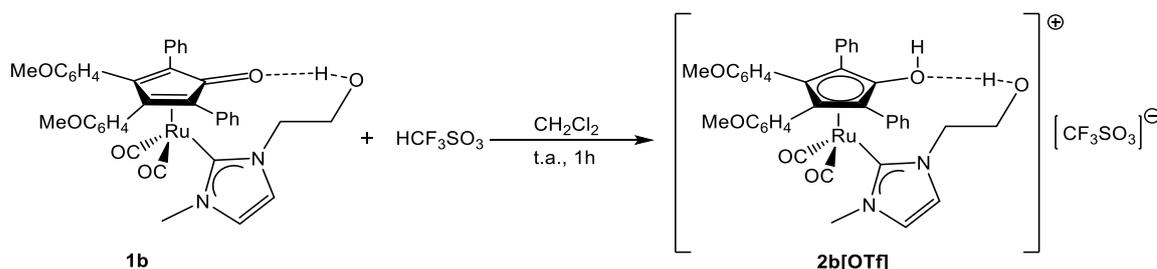
IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})$: 2038 cm⁻¹, 1987 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1611 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹

¹H-NMR (399.9 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.42 (m, 4H, CH aromatici), 7.31-7.03 (m, 10H, CH aromatici), 7.05 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.68 (m, 4H, CH aromatici), 3.74 (s, 6H, -OCH₃), 3.29 (s, 6H, NCH₃)

¹³C-NMR (150.8 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 199.06 (CO), 160.82 (C_{carbene}), 159.57 (-COCH₃), 141.82 (C-OH, Cp), 133.43 (CH aromatici), 130.40 (CH aromatici), 128.80 (CH aromatici), 128.78 (C_q aromatici), 127.89 (C_q aromatici), 125.74 (CH aromatici), 120.80 (CH_{NHC}), 113.47 (CH aromatici), 104.31 (C_{2,5}, Cp), 87.51 (C_{3,4}, Cp), 55.15 (-OCH₃), 38.75 (-NCH₃)

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -152.01

4.3.4 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(3-(2-idrossietil)-1-metilimidazol-ilidene)rutenio triflato (**2b[OTf]**)



Procedura

In uno Schlenck da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.050g ($6.87 \cdot 10^{-5}$ mol) di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(3-(2-idrossietil)-1-metilimidazol-ilidene)rutenio (**1b**) in 10 mL di CH_2Cl_2 anidro. Si aggiungono 0.73 mL ($8.24 \cdot 10^{-5}$ mol) di HCF_3SO_3 (soluzione 0.98% in CH_2Cl_2) e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 ora. Si evapora il solvente sotto vuoto e si lava il solido con esano.

Il prodotto viene identificato come dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(3-(2-idrossietil)-1-metilimidazol-ilidene)rutenio triflato (**2b[OTf]**) tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ ed è ottenuto in resa quantitativa.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2038 cm^{-1} , 1988 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.46 (m, 4H, CH aromatici), 7.30-7.03 (m, 10H, CH aromatici), 7.40 (s, 1H, CH_{NHC}), 7.01 (s, 1H, CH_{NHC}), 6.68 (m, 4H, CH aromatici), - CH_2 - non visibili, 3.73 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.24 (s, 3H, $-\text{NCH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 206.97 (CO), 162.98 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 159.58 ($-\text{COCH}_3$), 142.23 (C-OH, Cp), 133.41 (CH aromatici), 130.49 (CH aromatici), 128.84 (CH) 128.62 (C_q aromatici), 126.08 (C_q aromatici), 123.02 (CH aromatici), 120.75 (CH_{NHC}), 113.48 (CH aromatici), $\text{C}_{2,5}$ e $\text{C}_{3,4}$ (Cp) non visibili, 58.43 ($-\text{NCH}_2$), 55.14 ($-\text{OCH}_3$), 51.82 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 38.45 ($-\text{NCH}_3$)

^{19}F -NMR (282.4 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -78.37

Si ottengono cristalli adatti all'analisi diffrattometrica con raggi X tramite doppio strato $\text{CDCl}_3/\text{Esano}$ (Figura 4.2, Tabella 4.2).

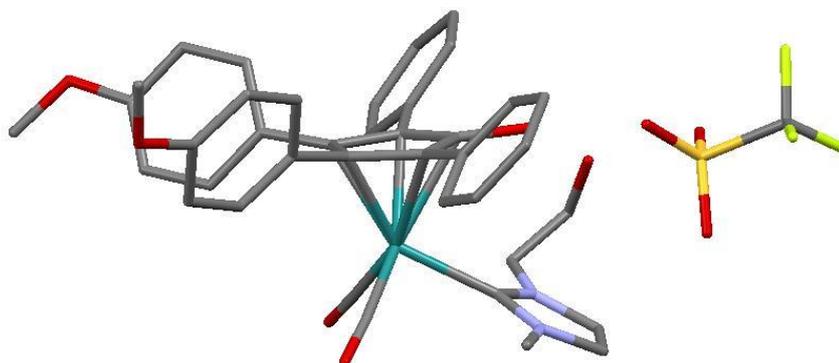
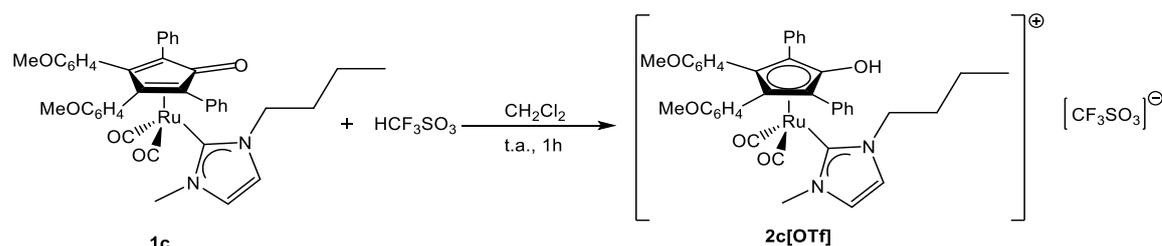


Figura 4.2 Struttura a raggi X del complesso **2b[OTf]**

Tabella 4.2 Dati cristallografici di **2b[OTf]**

Identification code	2b[OTf]	
Empirical formula	$\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_9\text{RuS}$	
Formula weight	997.20	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 12.0563(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 20.5906(11)$ Å	$\beta = 95.724(3)^\circ$.
	$c = 35.1658(19)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$8686.3(8)$ Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.525 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.662 mm ⁻¹	
F(000)	4048	
Crystal size	0.19×0.16×0.12 mm ³	

4.3.5 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio triflato (**2c[OTf]**)



Procedura

In uno Schlenck da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.100g ($1.35 \cdot 10^{-4}$ mol) di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio (**1c**) in 10 mL di CH_2Cl_2 anidro. Si aggiungono 1.39 mL ($1.57 \cdot 10^{-4}$ mol) di HCF_3SO_3 (soluzione 0.98% in CH_2Cl_2) e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 ora. Si evapora il solvente sotto vuoto e si lava il solido con esano.

Il prodotto viene identificato come dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio triflato (**2c[OTf]**) tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ ed è ottenuto in resa quantitativa.

Caratterizzazione

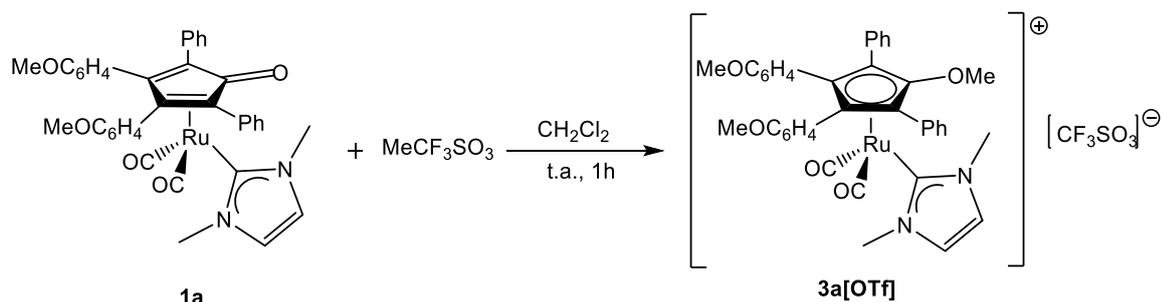
IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2035 cm^{-1} , 1984 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.44 (m, 4H, CH aromatici), 7.28-7.02 (m, 10H, CH aromatici), 7.05 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.66 (m, 4H, CH aromatici), 3.72 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.32 (s, 3H, NCH_3), 3.70 (m, 2H, $-\text{NCH}_2$), 1.49-0.97 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.77 (m, 3H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 199.27 (CO), 160.57 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 159.47 ($-\text{COCH}_3$), 142.83 (C-OH, Cp), 133.43 (CH aromatici), 130.55 (CH aromatici), 128.60 (CH aromatici), 128.09 (C_q aromatici), 126.24 (C_q aromatici), 123.02 (CH aromatici), 121.01 (CH_{NHC}), 113.39 (CH aromatici), 104.42 ($\text{C}_{2,5}$, Cp), 87.45 ($\text{C}_{3,4}$, Cp), 55.13 ($-\text{OCH}_3$), 50.81 ($-\text{NCH}_2$), 38.91 ($-\text{NCH}_3$), 32.97, 19.48 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 13.65 ($-\text{CH}_3$)

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -78.37

4.3.6 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilmetossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio triflato (**3a[OTf]**)



Procedura

In uno Schlenk da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.100g (0.143 mmol) di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**1a**) in 10 mL di CH_2Cl_2 anidro. Si aggiungono 47 μL (0.429 mmol) di MeCF_3SO_3 e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 ora.

Se la soluzione del reagente metilante ha subito idrolisi nel tempo, formando HCF_3SO_3 e H_2O , si deve neutralizzare il complesso cationico **2a[OTf]** formatosi: Si evapora il solvente sotto vuoto per rimuovere l'eccesso di metilante, si aggiungono 0.032 g (0.286 mmol) di $\text{KO}t\text{Bu}$ in 10 mL di CH_2Cl_2 anidro e si mantiene sotto agitazione per 1 ora. Dopo aver evaporato il solvente si precipita il prodotto in una miscela toluene/esano e lo si recupera tramite filtrazione.

Il solido viene identificato come dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilmetossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio triflato (**3a[OTf]**) tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2045 cm^{-1} , 1995 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1521 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.34-7.24 (m, 10H, CH aromatici), 7.52 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.93 (m, 4H, CH aromatici), 6.65 (m, 4H, CH aromatici), 3.74 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.50 (s, 6H, NCH_3), 3.19 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 198.05 (CO), 159.74 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 159.71 ($-\text{COCH}_3$), 138.62 (C-OH, Cp), 133.25 (CH aromatici), 130.97 (CH aromatici), 129.32

(CH aromatici), 128.73 (Cq aromatici), 127.81 (Cq aromatici), 126.28 (CH aromatici), 119.85 (CH_{NHC}), 113.59 (CH aromatici), 103.48 (C_{2,5}, Cp), 93.57 (C_{3,4}, Cp), 61.93 (-OCH₃, Cp), 55.20 (-OCH₃), 39.10 (-NCH₃)

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -78.23

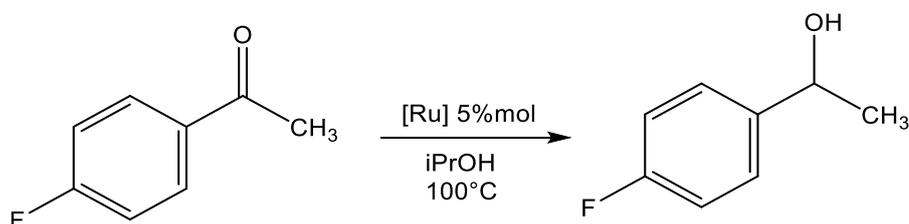
¹H-NMR (599.7 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 7.40-7.31 (m, 10H, CH aromatici), 7.13 (s, 2H, CH_{NHC}), 7.04 (m, 4H, CH aromatici), 6.66 (m, 4H, CH aromatici), 3.68 (s, 6H, -OCH₃), 3.43 (s, 6H, NCH₃), 2.99 (s, 3H, -OCH₃)

¹³C-NMR (150.8 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 199.52 (CO), 161.90 (C_{carbene}), 160.59 (-COCH₃), 141.45 (C-OH, Cp), 134.53 (CH aromatici), 132.34 (CH aromatici), 129.66 (CH aromatici), 129.28 (Cq aromatici), 128.24 (Cq aromatici), 126.22 (CH aromatici), 121.71 (CH_{NHC}), 114.04 (CH aromatici), 104.86 (C_{2,5}, Cp), 93.24 (C_{3,4}, Cp), 62.47 (-OCH₃, Cp), 55.87 (-OCH₃), 39.71 (-NCH₃)

ESI-MS (m/z) (+) = 713 [M]⁺; 149 [M]⁻

4.4 Attività catalitica dei complessi Ru(0)-NHC nella reazione di trasferimento di idrogeno

4.4.1 Riduzione per trasferimento di idrogeno del 4-fluoroacetofenone



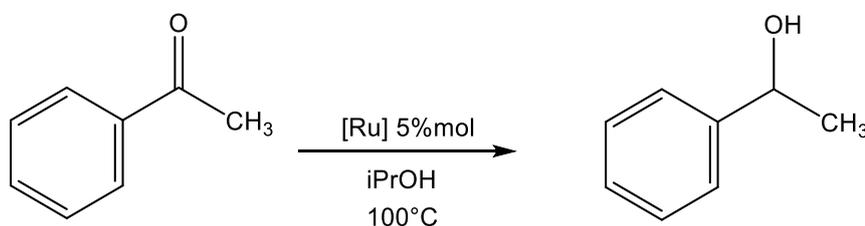
In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si scioglie il complesso di Ru (5% mol, 15 μmol) in 3 mL di iPrOH. Raggiunta la temperatura di 100°C si aggiungono 36.4 μL di 4-fluoroacetofenone (300 μmol).

Quando viene utilizzato un additivo (CAN, benzochinone, sodio periodato) si sciolgono separatamente il complesso e l'additivo e una volta unite le due soluzioni si lascia sotto agitazione per 10 minuti a 100°C prima di aggiungere il substrato.

La conversione viene calcolata tramite ^{19}F -NMR. I campioni sono preparati prelevando dalla miscela di reazione aliquote di 0.05 mL e aggiungendo 0.5 mL di CDCl_3 .

La miscela di fine reazione viene caratterizzata tramite spettroscopia IR e ^1H -NMR, dopo aver evaporato il solvente ed effettuato un lavaggio con esano per rimuovere il substrato e il prodotto.

4.4.2 Riduzione per trasferimento di idrogeno dell'acetofenone

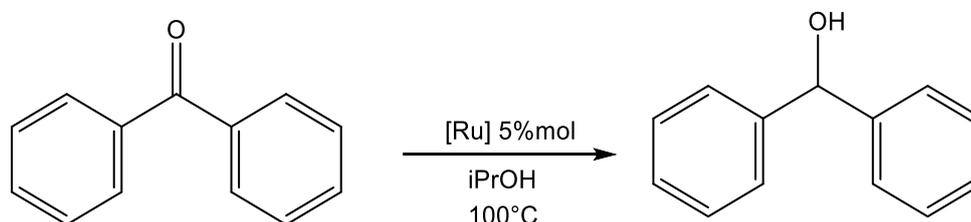


In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si scioglie il complesso di Ru (5% mol, 15 μmol) in 5 mL di iPrOH. Raggiunta la temperatura di 100°C si aggiungono 34.9 μL di acetofenone (300 μmol).

Quando viene utilizzato il CAN come additivo si sciolgono separatamente il complesso e l'additivo e una volta unite le due soluzioni si lascia sotto agitazione per 10 minuti a 100°C prima di aggiungere il substrato.

La conversione viene calcolata tramite analisi GC. La miscela di fine reazione viene caratterizzata tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$, dopo aver evaporato il solvente ed effettuato un lavaggio con esano per rimuovere il substrato e il prodotto.

4.4.3 Riduzione per trasferimento di idrogeno del benzofenone

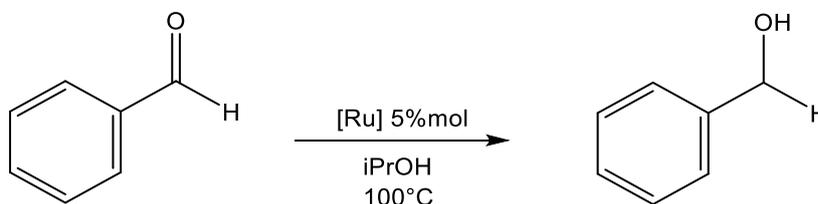


In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si scioglie il complesso di Ru (5% mol, 15 μmol) in 5mL di iPrOH. Raggiunta la temperatura di 100°C si aggiungono 54.7 mg di benzofenone (300 μmol).

Quando viene utilizzato il CAN come additivo si sciolgono separatamente il complesso e l'additivo e una volta unite le due soluzioni si lascia sotto agitazione per 10 minuti a 100°C prima di aggiungere il substrato.

La conversione viene calcolata tramite analisi GC. La miscela di fine reazione viene caratterizzata tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$, dopo aver evaporato il solvente ed effettuato un lavaggio con esano per rimuovere il substrato e il prodotto.

4.4.4 Riduzione per trasferimento di idrogeno della benzaldeide



In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si scioglie il complesso di Ru (5% mol, 15 μmol) in 5mL di iPrOH. Raggiunta la temperatura di 100°C si aggiungono 30.6 μL di benzaldeide (300 μmol).

Quando viene utilizzato il CAN come additivo si sciolgono separatamente il complesso e l'additivo e una volta unite le due soluzioni si lascia sotto agitazione per 10 minuti a 100°C prima di aggiungere il substrato.

La conversione viene calcolata tramite analisi GC. La miscela di fine reazione viene caratterizzata tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$, dopo aver evaporato il solvente ed effettuato un lavaggio con esano per rimuovere il substrato e il prodotto.

4.4.5 Calcolo di conversione e resa da $^{19}\text{F-NMR}$

Per valutare l'andamento della conversione tramite spettroscopia $^{19}\text{F-NMR}$ si integrano i picchi del 4-fluoroacetofenone (-105 ppm), del 4-fluorofeniletanolo (-116 ppm) e degli eventuali sottoprodotti formati, assegnando il valore 1 all'area del picco relativo al substrato (Figura 4.3).

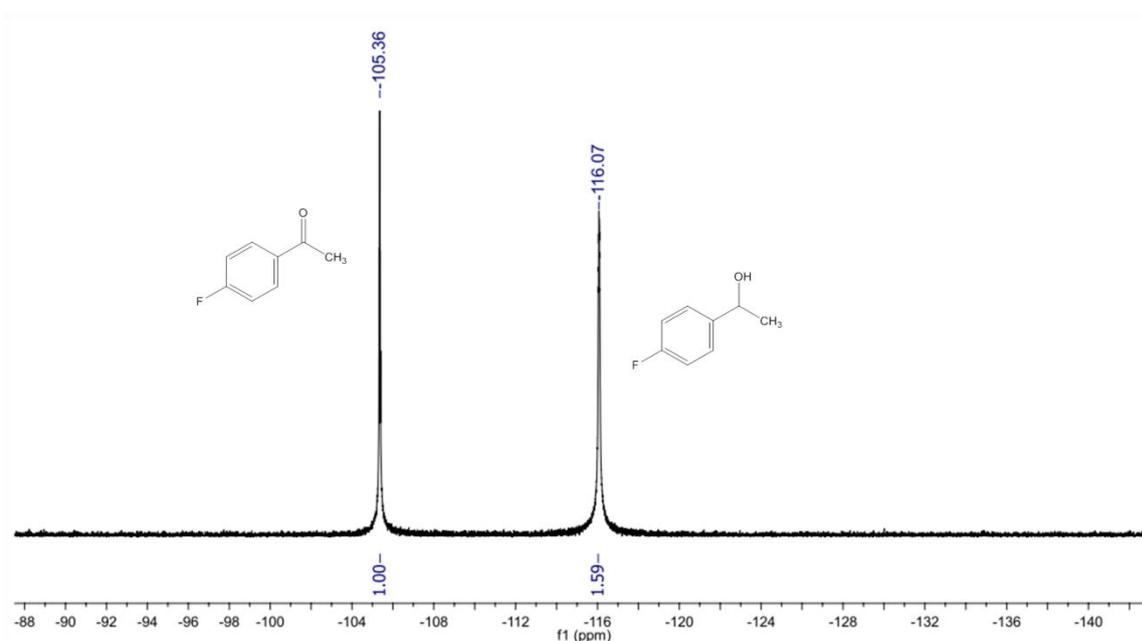


Figura 4.3 Esempio di spettro $^{19}\text{F-NMR}$ per il calcolo della conversione del 4-fluoroacetofenone.

La conversione viene determinata dividendo la somma degli integrali dei prodotti per la somma di tutti gli integrali (prodotti e substrato), mentre la resa è data dal rapporto tra l'integrale del prodotto di interesse e la somma degli integrali di prodotti e substrato. A titolo di esempio viene riportato il calcolo relativo allo spettro in figura 4.3:

$$\text{conversione \%} = \frac{1.59}{1.00 + 1.59} \cdot 100 = 61\%$$

4.4.6 Calcolo di conversione e resa da GC

I campioni dei test catalitici da analizzare tramite GC sono preparati prelevando 50 μL dalla miscela di reazione, aggiungendo 18 μL (0.08M) di dodecano e diluendo con iPrOH per arrivare al volume finale di 1 mL. Si filtra la soluzione su un pad di celite-allumina in una pasteur per rimuovere il complesso di rutenio e si procede con l'iniezione nella GC. In tabella 4.3 è riportato il metodo gas-cromatografico utilizzato per l'analisi di miscele acetofenone/feniletanolo e benzaldeide/alcol benzilico.

Tabella 4.3 Metodo gas-cromatografico per l'analisi di miscele acetofenone/feniletanolo e benzaldeide/alcol benzilico.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Velocità ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Hold Time
50	---	2
250	20	---

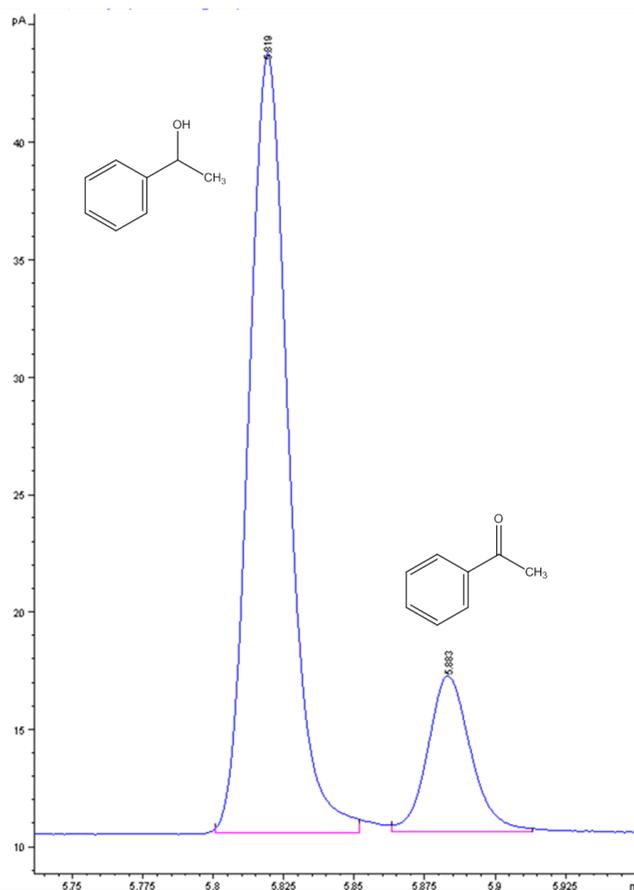


Figura 4.4 Esempio di cromatogramma della miscela acetofenone/feniletanolo

Per l'analisi delle miscele benzofenone/difenilmetanolo è necessario cambiare metodo (Tabella 4.4), poiché con il precedente i picchi delle due specie risultano sovrapposti.

Tabella 4.4 Metodo gas-cromatografico per l'analisi di miscele benzofenone/difenilmetanolo.

Temperatura (°C)	Velocità (°C/min)	Hold Time
50	---	2
150	20	---
180	2	---
250	20	---

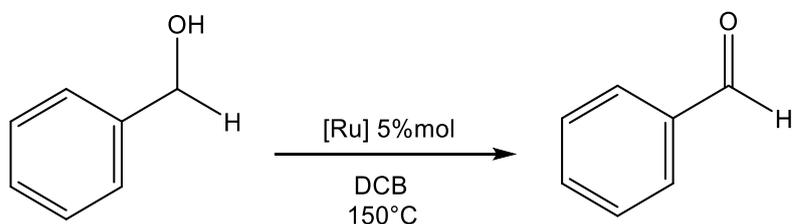
I parametri utilizzati per l'analisi GC sono:

- Volume iniettato: 1 μ L
- Split: 1:100

Per poter determinare la conversione e la resa è necessario, innanzitutto, costruire delle rette di taratura per i substrati e i relativi prodotti, iniettando delle soluzioni a concentrazioni note crescenti. A questo punto, per ogni campione si calcola il rapporto tra le aree dei picchi di substrato/prodotto e dello standard fornite dal cromatogramma e, nota la pendenza della corrispondente retta di taratura, si risale alla concentrazione, ed è così possibile determinare la conversione.

4.5 Studi preliminari dell'attività catalitica dei complessi Ru(0)-NHC nell'ossidazione di alcoli

4.5.1 Ossidazione di benzil alcol in 1,2-diclorobenzene

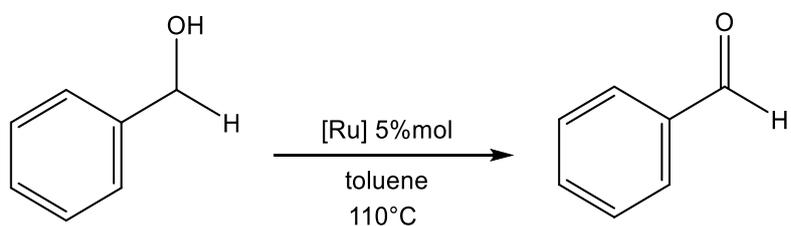


In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si scioglie il complesso di Ru (5%mol, 9.5 μ mol) in 3mL di 1,2-diclorobenzene (DCB). Raggiunta la temperatura di 150°C si aggiungono 19.7 μ L di benzil alcol (190 μ mol).

Quando viene utilizzato il CAN come additivo si sciolgono separatamente il complesso in DCB (3mL) e l'additivo in CH₃CN (1mL), poiché il CAN risulta insolubile in 1,2-diclorobenzene, e una volta unite le due soluzioni si lascia sotto agitazione per 10 minuti prima di aggiungere il substrato.

La conversione viene calcolata tramite analisi GC.

4.5.2 Ossidazione di benzil alcol in toluene



In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si scioglie il complesso di Ru (5%mol, 9.5 μ mol) in 3mL di toluene. Raggiunta la temperatura di 110°C si aggiungono 19.7 μ L di benzil alcol (190 μ mol).

Quando viene utilizzato il CAN come additivo si sciolgono separatamente il complesso in toluene (3mL) e l'additivo in CH₃CN (1mL) e una volta unite le due soluzioni si lascia sotto agitazione per 10 minuti prima di aggiungere il substrato.

La conversione viene calcolata tramite analisi GC.

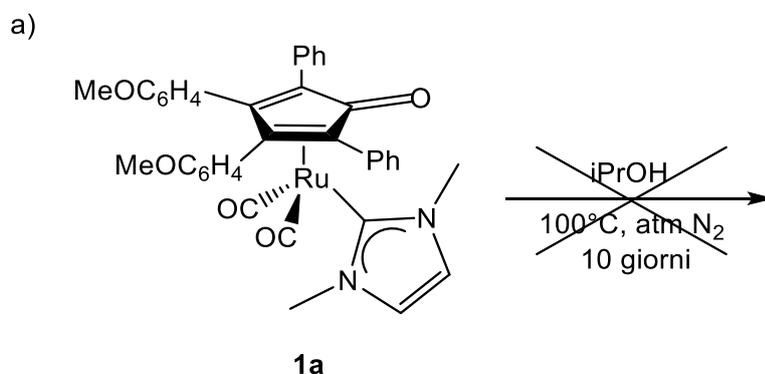
4.5.3 Calcolo di conversione e resa da GC

I campioni dei test catalitici da analizzare tramite GC sono preparati prelevando 50 μL dalla miscela di reazione, aggiungendo 18 μL (0.08M) di dodecano e diluendo con EtOAc per arrivare al volume finale di 1 mL. Si filtra la soluzione su un pad di celite-allumina in una pasteur per rimuovere il complesso di rutenio e si procede con l'iniezione nella GC.

Il metodo gas-cromatografico utilizzato per l'analisi delle miscele e la procedura di calcolo per determinare la conversione sono stati precedentemente descritti nel paragrafo 4.4.6.

4.6 Prove di reattività

4.6.1 Studio dell'attivazione del complesso **1a**

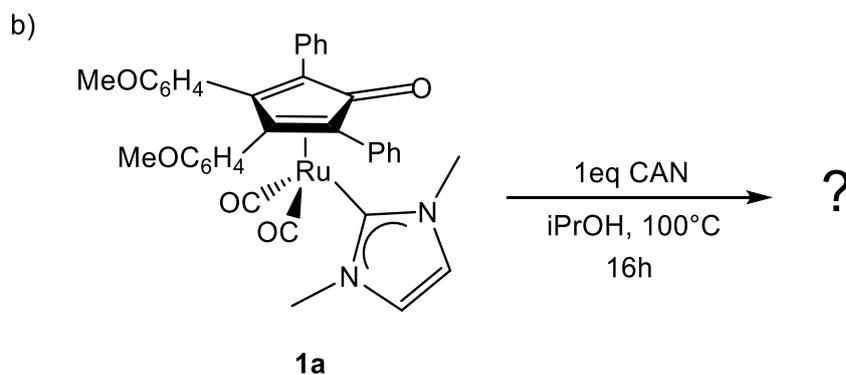


Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, mantenuto in atmosfera inerte di N₂, si sciolgono 0.050 g ($7.16 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 10 mL di iPrOH e si lascia sotto agitazione a 100°C. Dopo 10 giorni si registra uno spettro IR che mostra le bande caratteristiche del complesso **1a** di partenza.

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})$: 2004 cm⁻¹, 1945 cm⁻¹, $\nu(\text{C=O})$ 1586 cm⁻¹; $\nu(\text{C=C})$ 1601 cm⁻¹, 1518 cm⁻¹

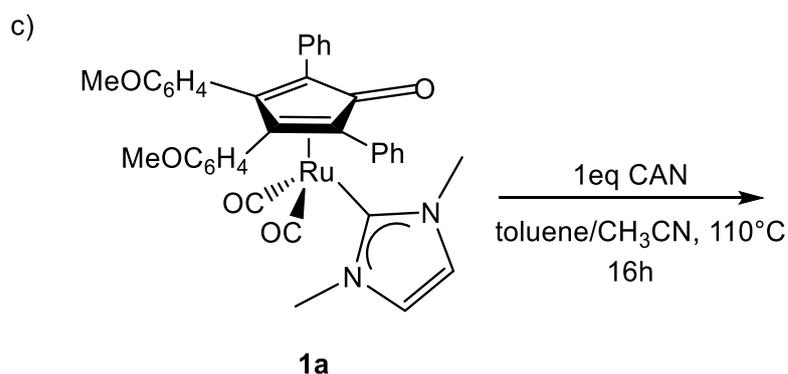


Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.010 g ($1.5 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 3 mL di iPrOH. Dopo aver aggiunto 0.008 g ($1.5 \cdot 10^{-5}$ mol) di CAN si lascia sotto agitazione a 100°C. Dopo 16h viene registrato un spettro IR che mostra la presenza di più set di bande nella zona dei carbonili, tra esse è possibile identificare la presenza del complesso di partenza **1a** in miscela con altre specie di cui non è stato possibile individuare l'entità. Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ risulta di difficile interpretazione.

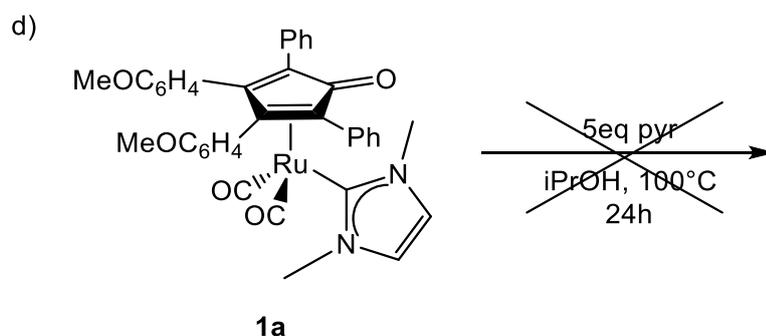
Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2051 cm^{-1} , 2033 cm^{-1} , 2004 cm^{-1} (**1a**), 1981 cm^{-1} , 1945 cm^{-1} (**1a**).



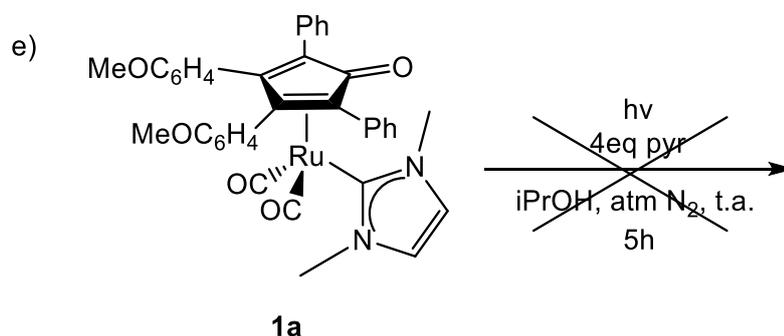
Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.025 g ($3.58 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 3 mL di toluene. In 1 mL di CH_3CN si sciolgono 0.020 g ($3.58 \cdot 10^{-5}$ mol) di CAN e si uniscono alla soluzione del complesso di Ru. La reazione viene mantenuta sotto agitazione a 110°C per 16h. L'analisi IR mostra che a fine reazione scompaiono completamente le bande dei carbonili terminali. Il complesso subisce decomposizione.



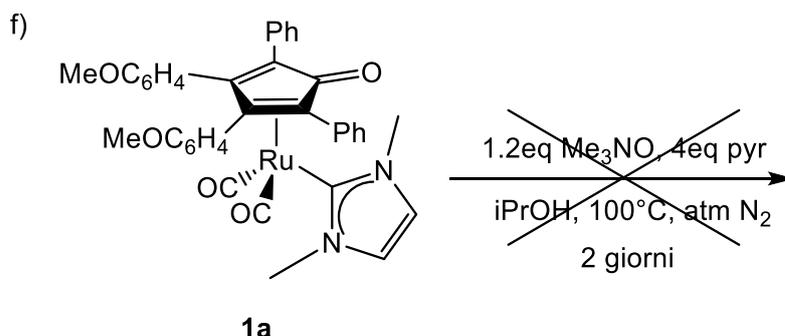
Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.017 g ($2.43 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 5 mL di iPrOH. Si aggiungono 10 μ L ($1.22 \cdot 10^{-4}$ mol) di piridina e si lascia sotto agitazione a 100°C per 24h. Lo spettro IR presenta solo le bande attribuibili al complesso di partenza **1a**.



Procedura

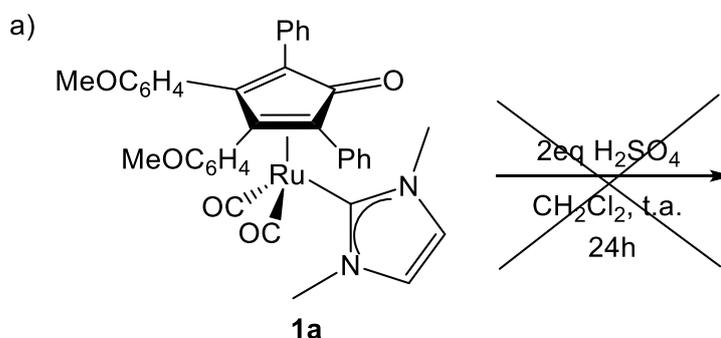
In uno Schlenk a 3 colli, uno chiuso, uno collegato alla linea di azoto e uno collegato al raccordo per lo sfiato dell'azoto, vengono posti 0.050 g ($7.16 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** e 23 μ L ($2.87 \cdot 10^{-4}$ mol) di piridina in 25 mL di iPrOH. La lampada UV, dotata di refrigerante, viene inserita nello Schlenk ed il tutto viene ricoperto con alluminio per incrementare la riflessione dei raggi UV all'interno dell'ambiente di reazione. Si chiude la camera contenente la strumentazione in modo da evitare uscita e ingresso di radiazione e si accende la lampada UV. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente e sotto irradiazione per 5h. Dopo 3h si effettua un primo check tramite spettroscopia IR. Lo spettro presenta le bande caratteristiche del complesso di partenza **1a**. Dopo altre 2h si ripete l'analisi ma non si evidenziano cambiamenti.



Procedura

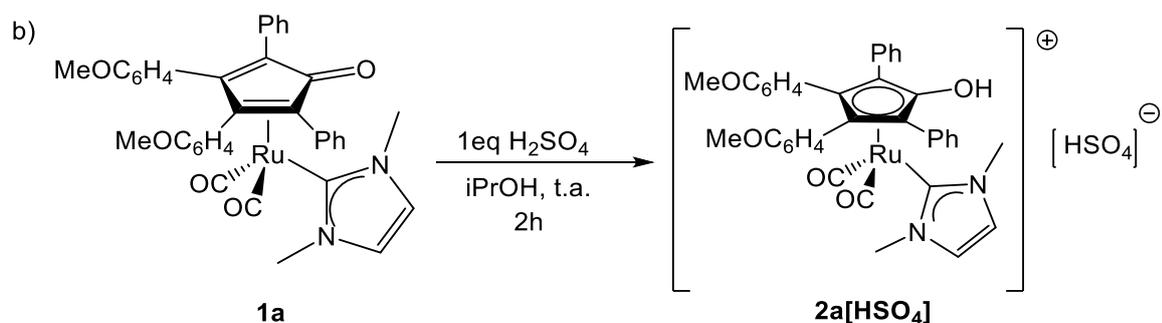
In un pallone da 100 mL munito di refrigerante e mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.050 g ($7.16 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 40 mL di iPrOH. Dopo aver aggiunto 0.010 g ($8.59 \cdot 10^{-5}$ mol) di Me₃NO e 23 μ L ($2.86 \cdot 10^{-4}$ mol) di piridina, si lascia sotto agitazione a 100°C. Dopo 2 giorni viene registrato un spettro IR in cui sono presenti le bande del complesso di partenza **1a**.

4.6.2 Reattività del complesso **1a** in presenza di acidi



Procedura

In uno Schlenck, mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.050 g ($7.16 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 10 mL di CH₂Cl₂ anidro. Si aggiungono 381 μ L di H₂SO₄ (soluzione in H₂O diluita 1:100 da H₂SO₄ concentrato) e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente. Dopo 1h si effettua un'analisi della miscela di reazione tramite spettroscopia IR e si osservano le bande del complesso di partenza **1a**. Dopo l'aggiunta di altri 381 μ L di H₂SO₄ la reazione viene lasciata sotto agitazione per 24h, ma nello spettro IR continuano ad essere presenti solo le bande del complesso **1a**, che indicano la non avvenuta reazione di protonazione.



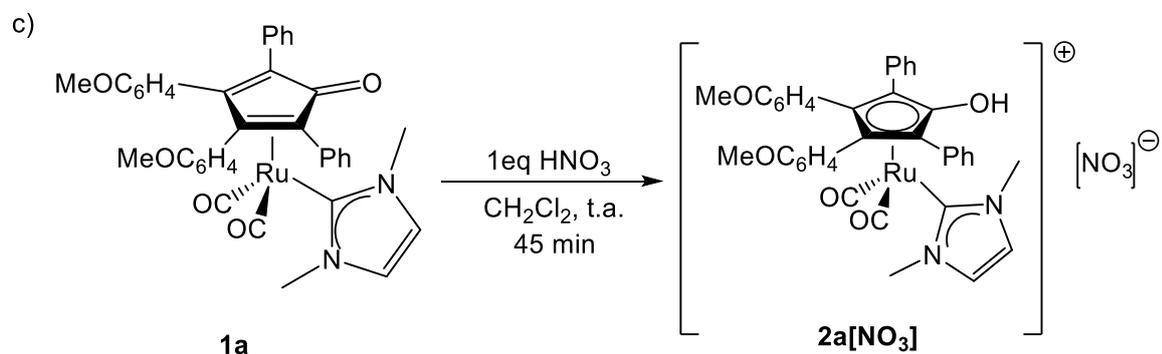
Procedura

In uno Schlenck da 100 mL mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.050g ($7.16 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 10 mL di iPrOH. Si aggiungono 381 μL di H₂SO₄ (soluzione in H₂O diluita 1:100 da H₂SO₄ concentrato) e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente per 2h. L'analisi IR indica l'avvenuta formazione del corrispondente complesso protonato dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilmetossiciclopentadienile)(1-metil-3-butylimidazol-ilidene)rutenio idrogenosolfato **2a[HSO₄]**.

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})$: 2036 cm⁻¹, 1986 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm⁻¹, 1521 cm⁻¹

¹H-NMR (399.9 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.42 (m, 4H, CH aromatici), 7.30-7.02 (m, 10H, CH aromatici), 7.07 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.67 (m, 4H, CH aromatici), 3.73 (s, 6H, -OCH₃), 3.30 (s, 6H, NCH₃);



Procedura

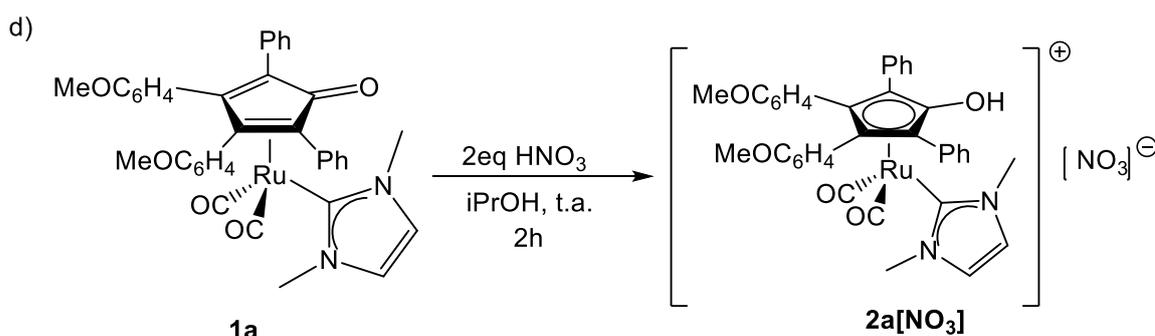
In uno Schlenck, mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.010 g ($1.43 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro. Si aggiungono 59.6 μL di HNO₃ (soluzione in H₂O diluita 1:100 da HNO₃ concentrato) e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente per 45 minuti. L'analisi IR indica l'avvenuta formazione del corrispondente complesso

protonato dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5- difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio nitrato **2a**[NO₃].

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) ν (CO): 2034 cm⁻¹, 1982 cm⁻¹, ν (C=C) 1608 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹

¹H-NMR (399.9 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.64 (m, 4H, CH aromatici), 7.27-7.09 (m, 10H, CH aromatici), 6.86 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.66 (m, 4H, CH aromatici), 3.73 (s, 6H, -OCH₃), 3.21 (s, 6H, NCH₃);



Procedura

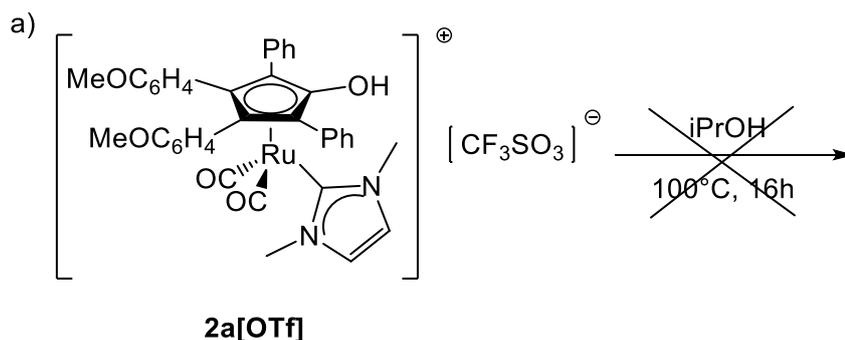
In uno Schlenck, mantenuto in atmosfera inerte, si sciolgono 0.010 g ($1.43 \cdot 10^{-5}$ mol) di **1a** in 5 mL di iPrOH. Si aggiungono 59.6 μ L di HNO₃ (soluzione in H₂O diluita 1:100 da HNO₃ concentrato) e si mantiene sotto agitazione a temperatura ambiente. Dopo 45 minuti si effettua un'analisi della miscela di reazione tramite spettroscopia IR e si osserva un doppio set di bande, che indicano la parziale trasformazione del complesso di partenza **1a** in un complesso cationico. Si aggiungono altri 59.6 μ L di HNO₃ e dopo 1h si ha la completa formazione del corrispondente complesso protonato dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5- difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio nitrato **2a**[NO₃].

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) ν (CO): 2033 cm⁻¹, 1981 cm⁻¹, ν (C=C) 1610 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹

¹H-NMR (399.9 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.51 (m, 4H, CH aromatici), 7.26-7.03 (m, 10H, CH aromatici), 6.92 (s, 2H, CH_{NHC}), 6.66 (m, 4H, CH aromatici), 3.72 (s, 6H, -OCH₃), 3.30 (s, 6H, NCH₃);

4.6.3 Studio della reattività dei complessi cationici **2a[OTf]** e **2a[Cl]**

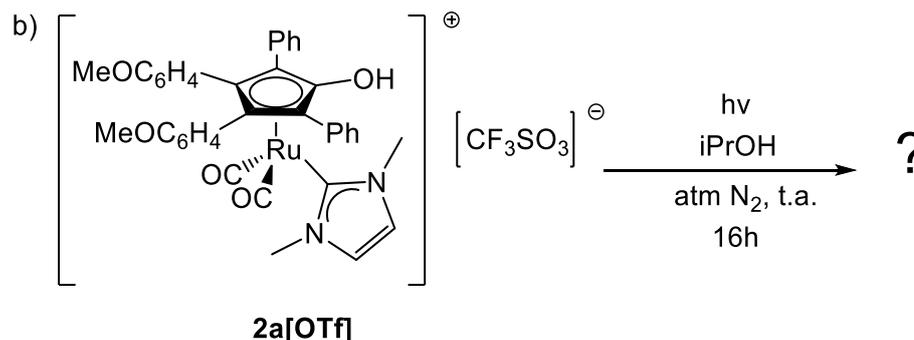


Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.013 g ($1.5 \cdot 10^{-5}$ mol) di **2a[OTf]** in 3 mL di iPrOH e si lascia sotto agitazione a 100°C. Dopo 16h viene registrato un spettro IR che mostra le bande caratteristiche del complesso cationico di partenza **2a[OTf]**.

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})$: 2037 cm⁻¹, 1985 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1611 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹



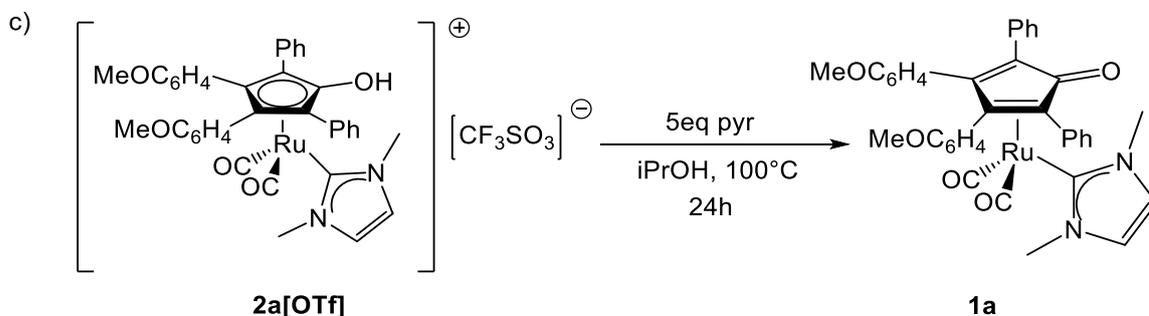
Procedura

In uno Schlenck a 3 colli, uno chiuso, uno collegato alla linea di azoto e uno collegato al raccordo per lo sfiato dell'azoto, vengono posti 0.030 g ($3.54 \cdot 10^{-5}$ mol) di **2a[OTf]** in 25 mL di iPrOH. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente e sotto irradiazione UV per 16h. L'analisi tramite spettroscopia IR evidenzia la presenza del complesso cationico **2a[OTf]** di partenza. Inoltre la comparsa di una banda a 1950 cm⁻¹ suggerisce la presenza di un ulteriore complesso di rutenio con un solo carbonile terminale che potrebbe derivare dalla sostituzione di un carbonile con il controione triflato verso la formazione di un complesso neutro [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)triflato]rutenio. Si

osserva inoltre parziale decomposizione del complesso data la presenza del legante ciclopentadienonico libero.

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})$: 2036 cm⁻¹(**2a[OTf]**), 1986 cm⁻¹(**2a[OTf]**), 1950 cm⁻¹, 1705 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1608 cm⁻¹, 1518 cm⁻¹

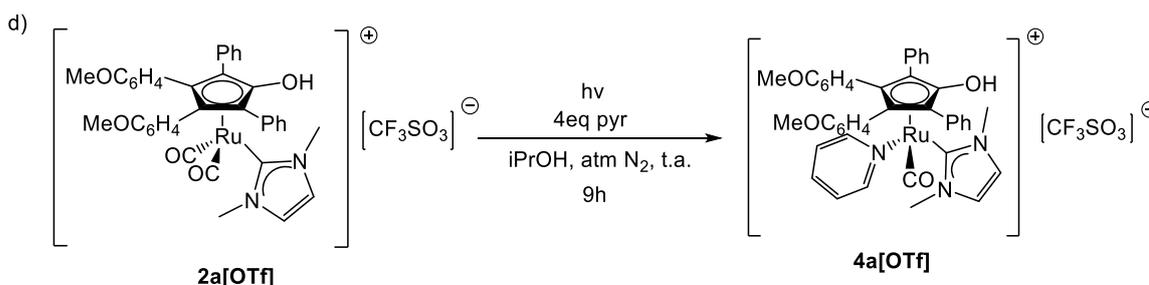


Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.021 g ($2.47 \cdot 10^{-5}$ mol) di **2a[OTf]** in 5 mL di iPrOH. Si aggiungono 10 μL ($1.22 \cdot 10^{-4}$ mol) di piridina e si lascia sotto agitazione a 100°C per 24h. Lo spettro IR presenta un doppio set di bande, attribuibili al complesso di partenza (**2a[OTf]**) e al corrispondente complesso neutro (**1a**).

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})$: 2036 cm⁻¹ (**2a[OTf]**), 2004 cm⁻¹ (**1a**), 1985 cm⁻¹ (**2a[OTf]**), 1946 cm⁻¹ (**1a**), 1705 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1608 cm⁻¹, 1516 cm⁻¹



Procedura

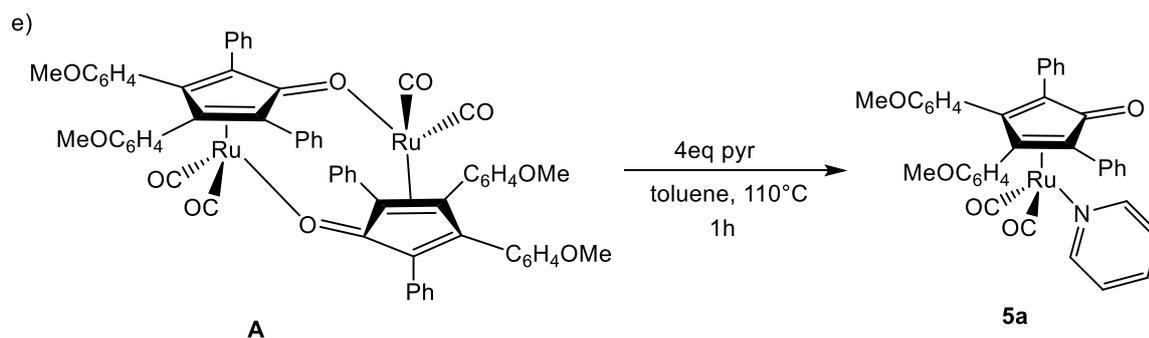
In uno Schlenk a 3 colli, uno chiuso, uno collegato alla linea di azoto e uno collegato al raccordo per lo sfiato dell'azoto, vengono posti 0.060 g ($7.08 \cdot 10^{-5}$ mol) di **2a[OTf]** in 25

mL di iPrOH. Si aggiungono 11.5 μL ($2.83 \cdot 10^{-4}$ mol) di piridina e si lascia la miscela sotto agitazione a temperatura ambiente e sotto irradiazione UV. Dopo 3h si effettua un primo check tramite spettroscopia IR. Lo spettro presenta le bande caratteristiche del complesso di partenza **2a[OTf]** e una banda a 1943 cm^{-1} che può essere attribuita al complesso [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)piridina]rutenio triflato (**4a[OTf]**) in cui il rutenio risulta coordinato a un carbonile, all’NHC e alla piridina. Si aggiungono altri 11.5 μL di piridina e si effettuano altri due check, uno dopo 3h e uno dopo 6h, ma non si evidenziano cambiamenti. Il complesso **4a[OTf]** viene ottenuto con una resa finale del 16%. Lo spettro NMR risulta complicato a causa della co-presenza di diversi prodotti che ne rendono difficile l’interpretazione.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2036 cm^{-1} (**2a[OTf]**), 1985 cm^{-1} (**2a[OTf]**), 1943 cm^{-1} (**4a[OTf]**), $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}

ESI-MS (m/z) (+) (CH_3CN) = 671 [M-CO-py]^+

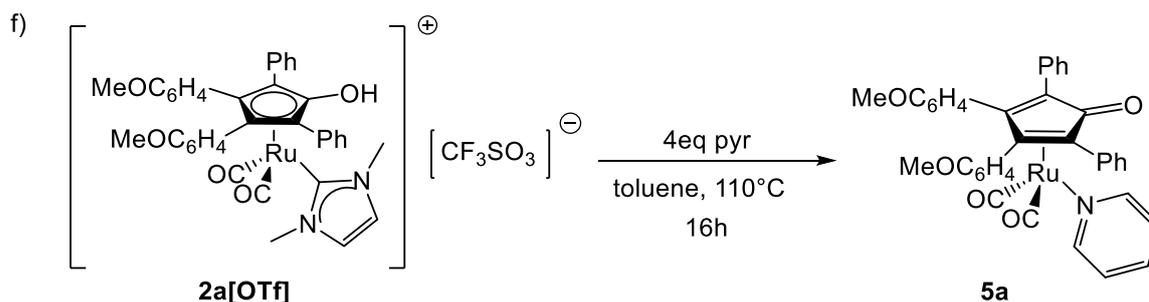


Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.011 g ($9.28 \cdot 10^{-6}$ mol) di **A** in 3 mL di toluene. Si aggiungono 3 μL ($3.71 \cdot 10^{-5}$ mol) di piridina e si lascia sotto agitazione a 110°C per 1h. L’analisi della miscela di reazione tramite spettroscopia IR mostra la formazione del complesso [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)piridina] rutenio (**5a**) in cui il metallo risulta coordinato a due gruppi carbonilici e alla piridina. Lo spettro NMR risulta di difficile interpretazione.

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})$: 2013 cm⁻¹, 1952 cm⁻¹, 1607 cm⁻¹, 1537 cm⁻¹

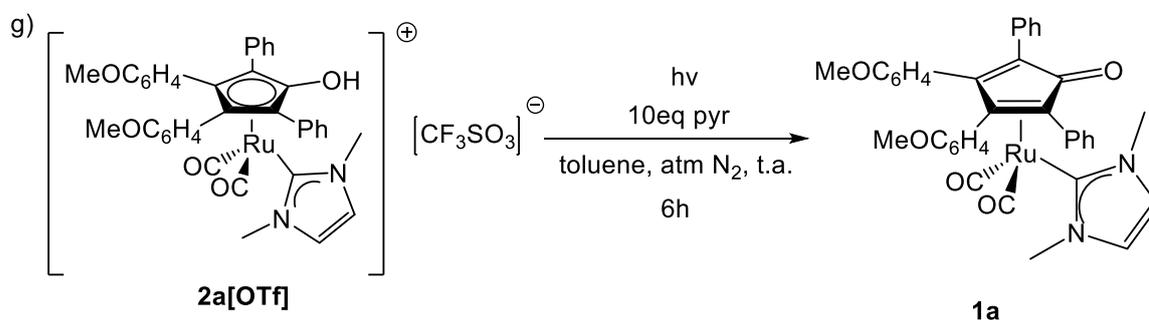


Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.008 g ($9.44 \cdot 10^{-6}$ mol) di **2a[OTf]** in 3 mL di toluene. Si aggiungono 3 μL ($3.71 \cdot 10^{-5}$ mol) di piridina e si lascia sotto agitazione a 110°C per 16h. L'analisi della miscela di reazione tramite spettroscopia IR mostra la formazione del complesso [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)piridina] rutenio (**5a**) dove il carbene coordinato al rutenio è stato sostituito dalla piridina. Lo spettro NMR risulta di difficile interpretazione.

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})$: 2013 cm⁻¹, 1952 cm⁻¹, 1607 cm⁻¹, 1537 cm⁻¹



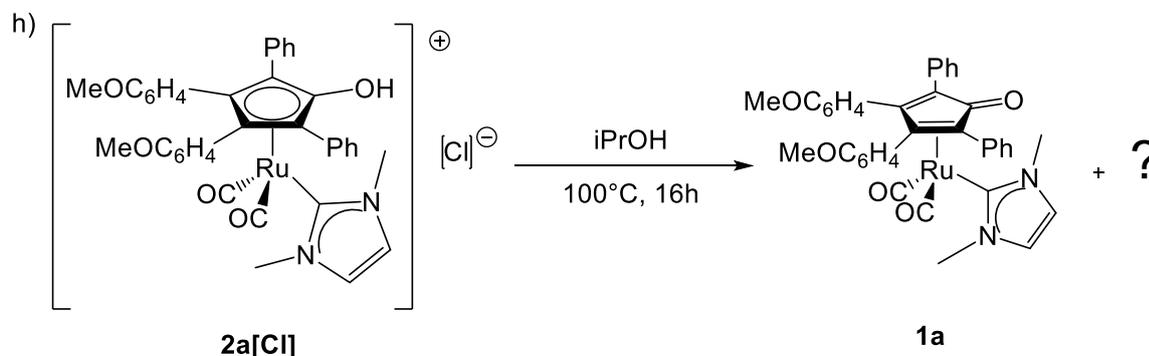
Procedura

In uno Schlenck a 3 colli, uno chiuso, uno collegato alla linea di azoto e uno collegato al raccordo per lo sfiato dell'azoto, vengono posti 0.050 g ($5.90 \cdot 10^{-5}$ mol) di **2a[OTf]** in 25 mL di toluene. Si aggiungono 48 μL ($1.18 \cdot 10^{-4}$ mol) di piridina e si lascia la miscela sotto agitazione a temperatura ambiente e sotto irradiazione UV. Dopo 3h si effettua un primo

check tramite spettroscopia IR. Lo spettro presenta le bande caratteristiche del complesso di partenza **2a[OTf]** e le bande del complesso neutro **1a** cm^{-1} .

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2036 cm^{-1} (**2a[OTf]**), 2004 cm^{-1} (**1a**), 1985 cm^{-1} (**2a[OTf]**), 1946 cm^{-1} (**1a**), $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1608 cm^{-1} , 1516 cm^{-1}

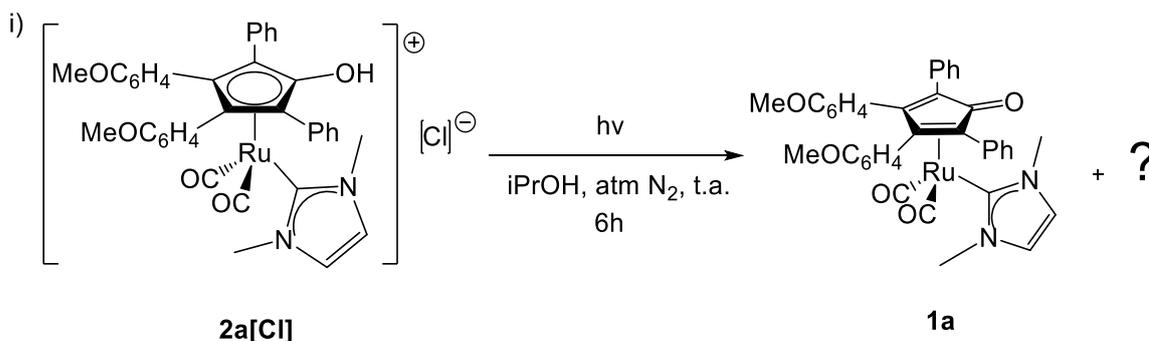


Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.024 g ($3.27 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) di **2a[Cl]** in 3 mL di iPrOH e si lascia sotto agitazione a 100°C per 16 h . La miscela di reazione viene analizzata tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$. Dall'analisi IR si può ipotizzare la formazione di tre specie. Il complesso neutro **1a**, un complesso neutro nel quale il cloruro ha sostituito un carbonile [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)cloro]rutenio ($\nu(\text{CO}) = 1967 \text{ cm}^{-1}$), un complesso neutro nel quale il cloruro ha sostituito il legante NHC [dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilidrossiciclopentadienile) cloro]rutenio. Gli spettri NMR derivanti dalla miscela di reazione risultano di difficile interpretazione.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2048 cm^{-1} , 2020 cm^{-1} , 2004 cm^{-1} (**1a**), 1967 cm^{-1} , 1945 cm^{-1} (**1a**), 1702 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1608 cm^{-1} , 1519 cm^{-1}



Procedura

In uno Schlenck a 3 colli, uno chiuso, uno collegato alla linea di azoto e uno collegato al raccordo per lo sfiato dell'azoto, vengono posti 0.057 g ($7.77 \cdot 10^{-5}$ mol) di **2a[Cl]** in 25 mL di iPrOH. La miscela viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente e sotto irradiazione UV per 3h, poi si effettua un check tramite spettroscopia IR. Lo spettro presenta le bande caratteristiche del complesso di partenza **2a[Cl]** e le bande del corrispondente complesso neutro. Dopo altre 3h sotto irradiazione la miscela viene lasciata a riposo per 1 giorno e si osserva la formazione di un precipitato. La soluzione e il precipitato vengono separati per filtrazione e analizzati tramite spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$. Dallo spettro IR del precipitato si osserva la possibilità di separare il complesso neutro **1a** dalla miscela. Mentre lo spettro IR della soluzione mostra la presenza di due nuove bande per le quali non è stato possibile ipotizzare una attribuzione. Gli spettri NMR derivanti dalla miscela di reazione risultano di difficile interpretazione.

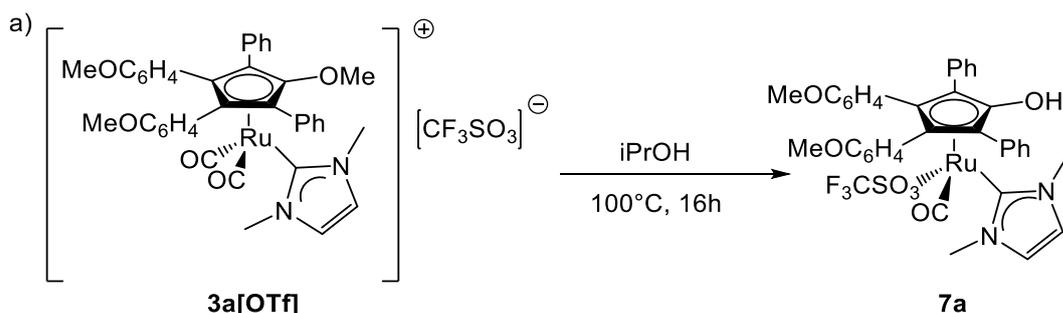
Caratterizzazione precipitato

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2005 cm^{-1} (**1a**), 1944 cm^{-1} (**1a**), 1702 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1517 cm^{-1}

Caratterizzazione soluzione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2068 cm^{-1} , 2034 cm^{-1} , 2004 cm^{-1} (**1a**), 1985 cm^{-1} , 1945 cm^{-1} (**1a**), 1702 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1517 cm^{-1}

4.6.4 Studio della reattività del complesso cationico 3a[OTf]

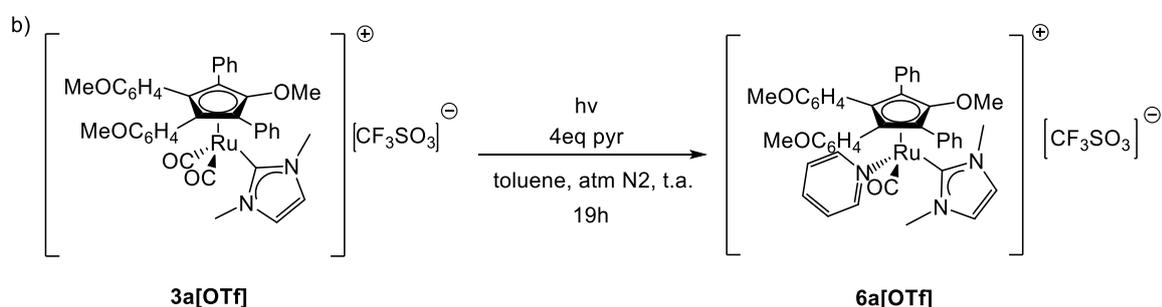


Procedura

In un palloncino a due colli munito di refrigerante, si sciolgono 0.024 g ($3.27 \cdot 10^{-5}$ mol) di **3a[OTf]** in 3 mL di iPrOH e si lascia sotto agitazione a 100°C per 16h. Lo spettro IR della miscela di reazione presenta le bande del complesso di partenza **3a[OTf]** e una banda a 1946 cm^{-1} che suggerisce la presenza di un ulteriore complesso di rutenio con un solo carbonile terminale che potrebbe derivare dalla sostituzione di un carbonile con il controione triflato verso la formazione di un complesso neutro [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilmetossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)triflato]rutenio (**7a**). Lo spettro NMR risulta di difficile interpretazione.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2044 cm^{-1} (**3a[OTf]**), 1995 cm^{-1} (**3a[OTf]**), 1946 cm^{-1} (**7a**), $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}



Procedura

In uno Schlenck a 3 colli, uno chiuso, uno collegato alla linea di azoto e uno collegato al raccordo per lo sfiato dell'azoto, vengono posti 0.050 g ($5.80 \cdot 10^{-5}$ mol) di **3a[OTf]** in 25 mL di toluene. Si aggiungono 18.7 μL ($2.32 \cdot 10^{-4}$ mol) di piridina e si lascia la miscela sotto agitazione a temperatura ambiente e sotto irradiazione per 19h, effettuando dei

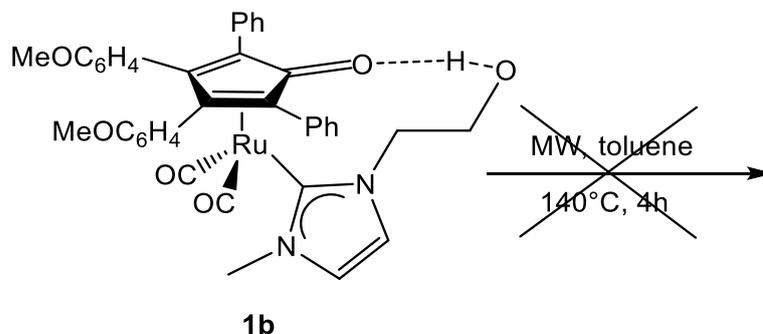
check IR ogni 3h. Il complesso **3a[OTf]** non è del tutto solubile in toluene, quindi una parte rimane sotto forma di precipitato. Lo spettro della miscela di reazione presenta le bande caratteristiche del complesso di partenza **3a[OTf]** e una banda a 1948 cm^{-1} che può essere attribuita al complesso [carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilmetossiciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)piridina]rutenio triflato (**6a[OTf]**) in cui il rutenio risulta coordinato a un carbonile, all’NHC e alla piridina. Lo spettro NMR risulta complicato a causa della copresenza di diversi prodotti che ne rendono difficile l’interpretazione.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2043 cm^{-1} (**3a[OTf]**), 1994 cm^{-1} (**3a[OTf]**), 1948 cm^{-1} (**6a[OTf]**), 1702 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}

ESI-MS (m/z) (+) (MeOH) = 764 [M]^+ ; 149 [M]^-

4.6.5 Studio della reattività del complesso **1b**



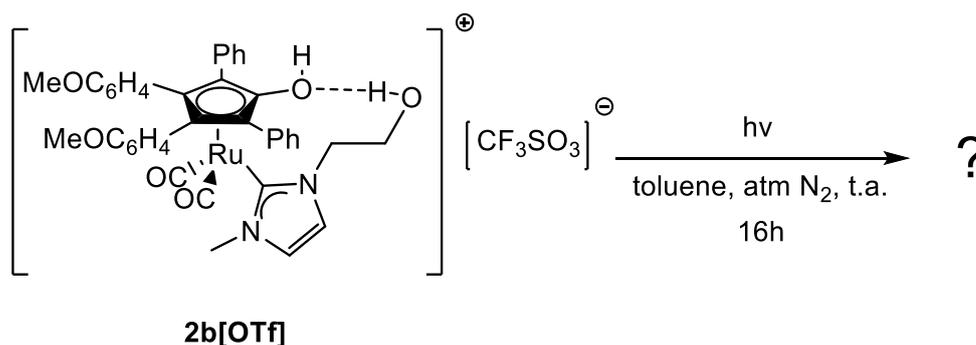
Procedura

In un contenitore di Teflon da 75 mL dotato di agitatore magnetico, si sciolgono 0.050 g ($6.87 \cdot 10^{-5}$) di **1b** in 10 mL di toluene. Il contenitore viene chiuso con un tappo munito di sensore di temperatura e posto nel forno a microonde. La miscela di reazione è scaldata a 140°C per 4h e analizzata tramite spettroscopia IR che mostra la presenza del solo reagente di partenza, ad indicare la non avvenuta reazione.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2007 cm^{-1} , 1949 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1608 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}

4.6.6 Studio della reattività del complesso 2b[OTf]



Procedura

In uno Schlenck a 3 colli, uno chiuso, uno collegato alla linea di azoto e uno collegato al raccordo per lo sfiato dell'azoto, vengono posti 0.030 g ($3.42 \cdot 10^{-5}$ mol) di **2b[OTf]** in 25 mL di toluene. La miscela viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente e sotto irradiazione UV per 16h. Alla fine della reazione si effettua un'analisi tramite spettroscopia IR e NMR. Dallo spettro IR risulta la presenza del complesso di partenza **2b[OTf]**. Cresce inoltre una banda a 1950 cm^{-1} che potrebbe essere attribuita ad un complesso neutro con un solo carbonile terminale. La sfera di coordinazione in questo caso potrebbe essere completata sia dal triflato che da un'attivazione intramolecolare del gruppo $-\text{CH}_2\text{OH}$ in catena laterale. In questo senso si è ipotizzata la possibile formazione di un legame fra il rutenio ed un gruppo acilico formatosi in seguito a deidrogenazione dell'alcol in catena laterale.³⁷ Questo tipo di reattività giustificherebbe anche la comparsa di un banda IR nella zona tipica dei doppi legami $\text{C}=\text{O}$ (1723 cm^{-1}). Purtroppo ulteriori caratterizzazioni quali ESI-MS e NMR non ci hanno consentito di verificare una delle due ipotesi.

Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 2038 cm^{-1} (**2b[OTf]**), 1987 cm^{-1} (**2b[OTf]**), 1950 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1605 cm^{-1} , 1519 cm^{-1}

Bibliografia

- ¹ Handbook of Homogeneous Hydrogenation (Eds.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- ² a) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345; b) B. R. James, *Catal. Today*, **1997**, *37*, 209; c) F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2159; d) R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2008; e) H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Splinder, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 103.
- ³ R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 40.
- ⁴ K. J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, 285.
- ⁵ S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 2201-2237
- ⁶ D. H. James, W. M. Castor, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- ⁷ D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 6621–6686
- ⁸ a) A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1925**, *37*, 537–542; b) H. Meerwein, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1925**, *444*, 221–238.
- ⁹ a) Y. M. Haddad, H. B. Henbest, J. Husbands, T. R. Mitchell, *Proc. Chem. Soc. London*, **1964**, 361-365; b) J. Trochagr, H. B. Henbest, *Chem. Commun.*, **1967**, 544–544; c) M. McPartli, R. Mason, *Chem. Commun.*, **1967**, 545–546.
- ¹⁰ a) Y. Sasson, J. Blum, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, *12*, 2167–2170; b) J. Blum, Y. Sasson, S. Iflah, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *13*, 1015–1018; c) Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 1887–1896.
- ¹¹ R. L. Chowdhury, J. Backvall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1063–1064.
- ¹² R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2008–2022.

-
- ¹³ A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2521–2522.
- ¹⁴ A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2001**, *20*, 4246–4252.
- ¹⁵ M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3596–3604.
- ¹⁶ A. P. da Costa, M. Viciano, M. Sanaú, S. Merino, J. Tejada, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2008**, *27*, 1305–1309.
- ¹⁷ a) D. J. Ager, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3340; b) H. Shimizu, I. Nagasaki, K. Matsumara, N. Sayo, T. Saito, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1385; c) N. B. Johnson, I. C. Lennon, P. H. Moran, J. A. Ramsden, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1291.
- ¹⁸ a) V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 270; b) O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1440; c) O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 21.
- ¹⁹ Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7400
- ²⁰ B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312
- ²¹ A. J. Arduengo, R.L. Harlow, M.A. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361–363
- ²² M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature*, **2014**, *510*, 485–496
- ²³ F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3122–3172
- ²⁴ H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7032–7060
- ²⁵ R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5451–5457
- ²⁶ A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2781–2800

-
- ²⁷ N. Marion, S.P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1776–1782
- ²⁸ B. Marciniak, *Advances in Silicon Science*, **2009**, *1*, 3–51
- ²⁹ F. E. Fernández, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5793–5802.
- ³⁰ a) S. Horn, M. Albrecht, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8802–8804; b) S. Horn, C. Gandolfi, M. Albrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2863–2868.
- ³¹ S. Sanz, A. Azua, E. Peris, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 6339–6343.
- ³² D. Canseco-Gonzalez, M. Albrecht, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 7424.
- ³³ a) J. A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5389; b) J. A. Cabeza, M. Damonte, E. Perez-Carreno, *Organometallics*, **2012**, *31*, 8355; c) J. A. Cabeza, M. Damonte, P. Garcia-Alvarez, E. Perez-Carreno, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2813; d) C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6343; e) L. Benhamou, J. Wolf, V. Cesar, A. Labande, R. Poli, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics*, **2009**, *28*, 6981.
- ³⁴ C. Cesari, S. Conti, S. Zacchini, V. Zanotti, M. C. Cassani, R. Mazzoni, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 17240-17243
- ³⁵ C. Cesari, R. Mazzoni, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *J. Organomet. Chem*, **2015**, **2015**, 793, 256.
- ³⁶ a) D. R. Anton, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **1983**, *2*, 855; b) J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *198*, 317; c) C. Gandolfi, M. Heckenroth, A. Neels, G. Laurency, M Albrecht, *Organometallics* **2009**, *28*, 5112–5121
- ³⁷ Y. F. Han, G.-X. Jin, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 2799-2823