

**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

**Nuovi complessi carbenici-N-eterociclici di  
argento e rutenio:  
il ruolo del sale di imidazolio**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Silvia Conti

**RELATORE**

**Dott.ssa** Rita Mazzoni

**CORRELATORI**

**Dott.ssa** Cristiana Cesari

**Prof.** Valerio Zanotti

**Sessione II**

## *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 come, ad esempio, l'idrogenazione di doppi legami polari. In particolare, il mio progetto ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione di nuovi complessi carbonilici di rutenio che combinano diversi leganti quali tetrafenilciclopentadienoni e carbeni N-eterociclici. Inizialmente è stato preparato il complesso dimerico ciclopentadienonico di rutenio carbonilico dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)dimero, utilizzato come precursore in tutte le sintesi dei nuovi complessi di rutenio. Successivamente, sono stati preparati numerosi sali di imidazolio da impiegare come precursori dei leganti carbenici N-eterociclici e i corrispondenti complessi di argento. La reattività dei complessi di argento nei confronti del precursore dimerico di rutenio dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)dimero ha portato alla formazione di complessi differenti a seconda dell'ingombro sterico del legante carbenico N-eterociclico. È stato inoltre approfondito lo studio della reattività dei sali di imidazolio, variandone ingombro sterico e sostituenti, per combinazione diretta con il precursore dimerico di rutenio dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)dimero.

## *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, with the aim to employ these complexes in homogeneous catalytic systems such as the hydrogenation of polar double bonds. My project is focused particularly on the synthesis and characterization of new carbonylic ruthenium complexes that combines different ligands as tetraphenylcyclopentadienone and N-heterocyclic carbenes. At first the precursor dicarbonyl( $\eta^4$ -3,4-bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienone), various imidazolium salts (precursor of NHC ligands) and the corresponding silver complexes were synthesized. The reactivity of the silver complexes towards the dimeric precursor of ruthenium led to the formation of different complexes depending on the steric hindrance of the N-heterocyclic carbene ligand. It was also investigated the reactivity of imidazolium salts with different bulky substituents for direct combination with the dimeric ruthenium precursor.



# Indice

1 Introduzione	1
1.1 Idrogenazione catalitica di doppi legami polari – catalizzatori a base di Rutenio	1
1.1.1 Trasferimento di idruro	1
1.1.2 Formazione dell'idruro di rutenio	3
1.1.3 Ciclo catalico con meccanismo a sfera esterna	4
1.2 Natura del catalizzatore di Shvo ed il legante ciclopentadienone	5
1.2.1 Reattività	5
1.2.2 Struttura	6
1.2.3 Sintesi del catalizzatore di Shvo	7
1.2.4 Applicazioni del catalizzatore di Shvo	8
1.2.4.1 Meccanismo di reazione di idrogenazione	9
1.2.4.2 Applicazioni del catalizzatore di Shvo nell'upgrading di bio-oli	10
1.3 Carbeni N-eterociclici e complessi metallici	12
1.3.1. Sali di imidazolio e carbeni	13
1.3.2 Sintesi dei complessi	15
1.3.3 Proprietà e reattività dei carbeni N-eterociclici e dei loro complessi	16
1.4 Complessi carbenici N-eterociclici di rutenio in catalisi omogenea: stato dell'arte	18
1.4.1 Reazioni di idrogenazione	19
1.5 Obiettivo della tesi	23
2 Risultati e discussioni	25
2.1 Sintesi di sali di imidazolo	25
2.1.1 Sintesi di sali di imidazolio per alchilazione	25
2.1.2 Sintesi di sali di imidazolio per ciclizzazione	26
2.2 Reazioni di scambio del contro ione	27
2.3 Sintesi dei complessi di argento	28
2.4 Sintesi del legante ciclopentadienonico e dei corrispondenti complessi carbonilici di rutenio	30

2.4.1 Sintesi di	
3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (3)	30
2.4.2 Sintesi di	
dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)dimero (4)	30
2.4.3 Sintesi del	
triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio (5)	31
2.5 Sintesi di complessi di rutenio	32
2.5.1 Sintesi per reazione di transmetallazione	32
2.5.2 Sintesi di complessi dinucleari Ru-Ag-NHC.	40
2.5.3 Formazione di complessi cationici	44
2.6 Reattività del dimero di rutenio con i sali di imidazolo	49
2.7 Tentativi di rimozione del CO	55
2.7.1 Tentativi di rimozione del CO dal complesso (6a)	55
2.7.2 Tentativi di rimozione del CO dal complesso (8a[OTf])	57
3 Conclusioni	59
4 Parte sperimentale	61
4.1 Procedura generale	61
4.2 Sintesi di sali di imidazolio per alchilazione	63
4.2.1 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio ioduro (1a[I])	63
4.2.2 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio bromuro (1a[Br])	64
4.2.3 Sintesi di 1,3-dibenzilimidazolio bromuro (1b[Br])	65
4.2.4 Sintesi di 1,3-dibenzilimidazolio cloruro (1b[Cl])	66
4.2.5 Sintesi di 1-metil,3-tert-butil imidazolio ioduro (1c[I])	67
4.2.6 Sintesi di 1-isopropil,3-tert-butil imidazolio ioduro (1g[I])	68
4.3 Sintesi di sali di imidazolio per ciclizzazione	69
4.3.1 Sintesi di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio cloruro (1d[Cl])	69
4.3.2 Sintesi di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazoli bromuro (1d[Br])	71
4.3.3 Sintesi di 1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio cloruro (1e[Cl])	72

4.3.4 Sintesi di 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro (1f[Cl])	74
4.3.5 Sintesi di 1-metil,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolio ioduro (1h[I])	75
4.4 Reazioni di scambio del contro ione	77
4.4.1 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio trifluorometansolfonato (1a[OTf])	77
4.4.2 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio trifluorometilsulfonimide (1a[NTf <sub>2</sub> ])	78
4.4.3 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio esafluorofosfato (1a[PF <sub>6</sub> ])	79
4.4.4 Sintesi di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio esafluorofosfato (1d[PF <sub>6</sub> ])	80
4.4.5 Sintesi di 1,3-di-ter-butylimidazolio trifluorometansolfonato (1f[OTf])	81
4.4.6 Sintesi di 1,3-di-tert-butylimidazolio trifluorometilsulfonimide (1f[NTf <sub>2</sub> ])	82
4.5 Sintesi dei complessi di argento	83
4.5.1 Sintesi del complesso 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento ioduro (2a[I])	83
4.5.2 Sintesi di 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento triflato (2a[OTf])	84
4.5.3 Sintesi di 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento esafluorofosfato (2a[PF <sub>6</sub> ])	85
4.5.4 Reazione tra 1,3-dimetilimidazolio trifluorometilsulfonimide e ossido di argento	86
4.5.5 Sintesi del complesso 1,3-dibenzilimidazolo-ilidene argento bromuro (2b[Br])	87
4.5.6 Sintesi del complesso 1,3-dibenzilimidazolo-ilidene argento cloruro (2b[Cl])	88
4.5.7 Sintesi di 1-metil,3-tert-butylimidazol-ilidene argento ioduro (2c[I])	90
4.5.8 Sintesi di 1-isopropil,3-tert-butylimidazol-ilidene argento ioduro (2g[I])	91

4.5.9 Sintesi del complesso 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene argento bromuro (2d[Br])	92
4.5.10 Sintesi del complesso 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene argento cloruro 2d[Cl]	93
4.5.11 Sintesi del complesso 1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-ilidene argento cloruro (2e[Cl])	94
4.5.12 Sintesi di 1,3-di-tert-butylimidazol-ilidene argento cloruro (2f[Cl])	95
4.5.13 Reazione tra 1,3-di-ter-butylimidazolio trifluorometansolfonato e ossido di argento (2g[O])	96
4.5.14 Sintesi di 1-metil,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene argento ioduro (2h[I])	97
4.6 Sintesi del legante ciclopentadienonico e dei corrispondenti complessi carbonilici di rutenio	98
4.6.1 Sintesi di 3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (3)	98
4.6.2 Sintesi di dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)dimero (4)	99
4.6.3 Sintesi del triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio (5)	101
4.7.1 Sintesi di complessi di rutenio - Sintesi per reazione di transmetallazione	102
4.7.1.1 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (6a)	102
4.7.1.2 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dibenzilimidazolo-ilidene)rutenio (6b)	105
4.7.1.3 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil,3-tert-butylimidazol-ilidene)rutenio (6c)	108
4.7.2 Sintesi di complessi di rutenio - Formazione di complessi dinucleari Ru-Ag	110

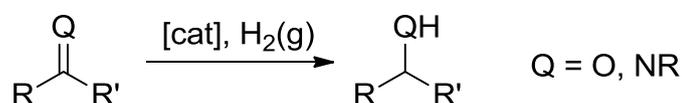
4.7.2.1 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene) argento cloruro]rutenio (7d)	110
4.7.2.2 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-ilidene)argento cloruro]rutenio (7e)	112
4.7.2.3 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-tert-butylimidazol-ilidene) argento cloruro]rutenio (6f)	113
4.7.2.4 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-isopropil,3-tert-butylimidazol-ilidene)argento ioduro]rutenio (7g)	114
4.7.2.5 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil,3-(2,6-iisopropilfenil)imidazol-ilidene)argento ioduro]rutenio (7h)	115
4.8 Sintesi di complessi di rutenio cationici	116
4.8.1 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile) (1,3-dimetil-ilidene) rutenio triflato (8a[OTf])	116
4.8.2 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene) rutenio cloruro (8a[Cl])	118
4.9 Reattività del dimero di Ru con i Sali di imidazolo	119
4.9.1 Reattività del dimero di Ru con 1,3-dimetilimidazolio ioduro Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(iodio)rutenio] [1,3-dimetilimidazolio] (9a[I])	119
4.9.2 Reattività del dimero di Ru con 1,3-dimetilimidazolio triflato Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(triflato)rutenio] [1,3-dimetilimidazolio] (9a[OTf])	121
4.9.3 Reattività del dimero di Ru con 1,3-dimetilimidazolio trifluorometilsulfonimmide	122

4.9.4 Reattività del dimero di Ru con 1,3-dibenzilimidazolio bromuro Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)- 2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(bromo)rutenio] [1,3-dibenzilimidazolio] (9b[Br])	123
4.9.5 Reattività del dimero di Ru con 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio cloruro Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)- 2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(cloro)rutenio] [ 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio]	124
4.9.6 Reattività del dimero di Ru con 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)- 2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(cloro)rutenio] [ 1,3-di-tert-butylimidazolio]	125
4.9.7 Reattività del dimero di Ru con 1,3-di-tert-butylimidazolio triflato	128
4.9.8 Reattività del dimero di Ru con 1,3-di-tert-butylimidazolio trifluorometilsulfonimmide	128
4.10 Tentativi di rimozione del CO dal complesso dirutenio neutro dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone) (1,3-dimetil-ilidene)rutenio	129
4.10.1 Reazione con (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO	129
4.10.2 Reazione in BuOH	129
4.10.3 Reazione in Autoclave	130
4.10.4 Reazione al Microonde	131
4.10.5 Reazione per fotolisi	132
4.11 Tentativi di rimozione del CO dal complesso di rutenio cationico dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile) (1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato	133
4.11.1 Reazione con (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO	133
4.11.2 Reazione per fotolisi	134

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 Idrogenazione catalitica di doppi legami polari – catalizzatori a base di Rutenio

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.<sup>1</sup>



*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).<sup>2</sup>

Il ciclo catalitico può essere suddiviso in due fasi:

- La reazione dell'idruro con il composto insaturo
- La rigenerazione dell'idruro dall'H<sub>2</sub>

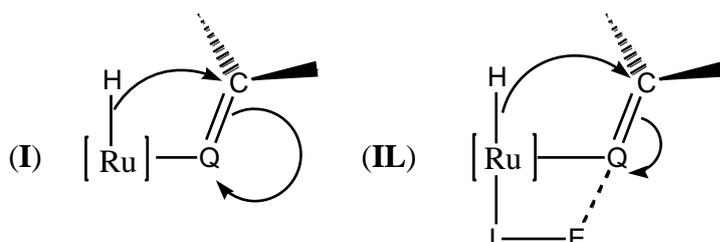
### 1.1.1 Trasferimento di idruro

#### 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  $\beta$  al metallo (Figura 1.1).

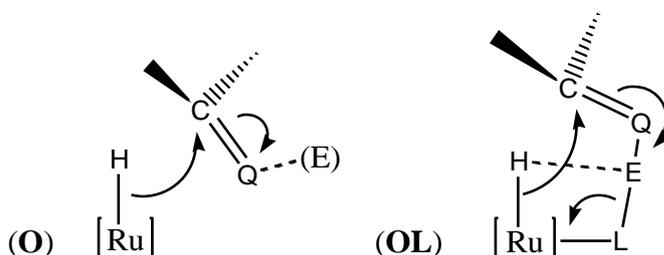
In alcuni esempi il legante ancillare L, normalmente contenente un idrogeno acido legato ad un gruppo donatore, aumenta l'attivazione del substrato insaturo verso l'attacco dell'idruro come mostrato in figura 2.1.



**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<sup>+</sup>, M<sup>+</sup>) 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).<sup>3</sup> 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”.<sup>4</sup>

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.

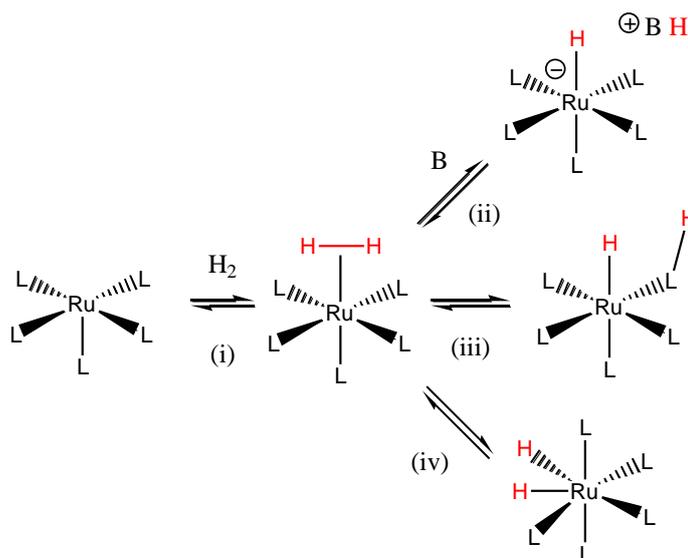
L'assegnazione di uno dei due meccanismi è abbastanza arbitraria in molti casi, in quanto è spesso difficile distinguere le due alternative.

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  $\eta^2$  al sito vacante del complesso di rutenio,<sup>5</sup> 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)

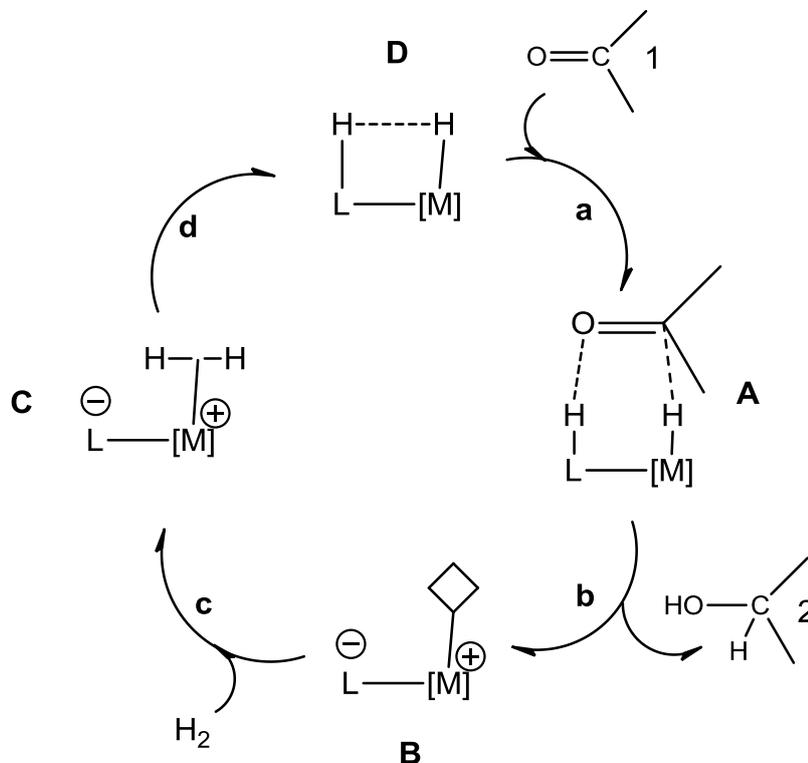


**Schema 1.2** Formazione di idruri di rutenio per reazione con idrogeno

### 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.<sup>5</sup>

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  $\pi$  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  $\text{H}_2$  gassoso. L'aggiunta di idruro al substrato nella sfera esterna di coordinazione è assistita dal legante ancillare.

## 1.2 Natura del catalizzatore di Shvo ed il legante ciclopentadienone

Il catalizzatore di Shvo<sup>6</sup> **I** (Figura 1.3), che ha preso il nome del suo scopritore, è un complesso dimerico di rutenio, stabile all'aria e all'umidità, che costituisce un stabile precursore per le specie catalitiche che vengono generate in situ. È stato largamente studiato e viene generalmente usato, in catalisi omogenea, nelle reazioni di idrogenazione di aldeidi, chetoni, alchini ed alcheni, per trasferimento di idrogeno, disproporzione di aldeidi ad esteri, isomerizzazione di alcol allilici, risoluzione cinetica dinamica (DKR), coupling amminico e per reazioni di idroborazione.<sup>7</sup>

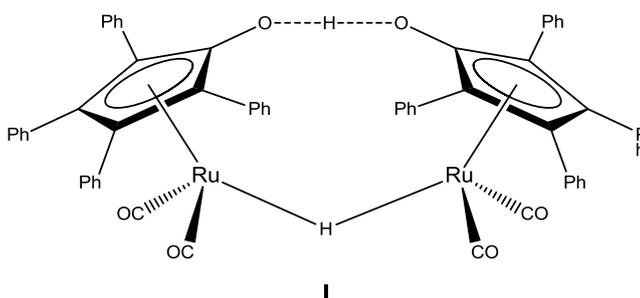
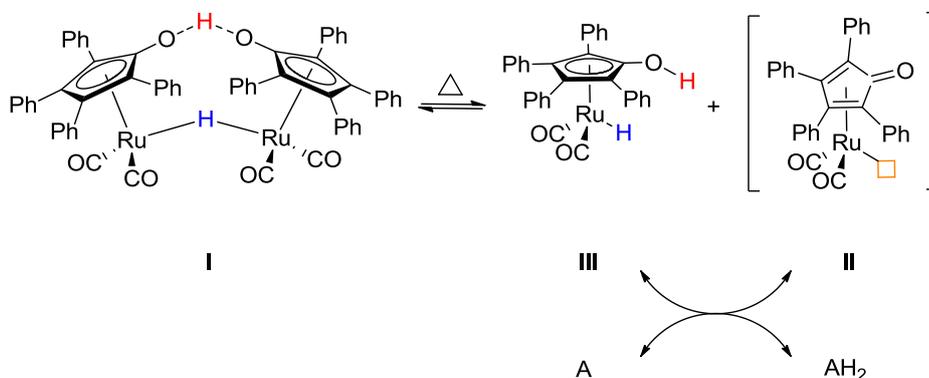


Figura 1.3 Catalizzatore di Shvo **I**

### 1.2.1 Reattività

Il complesso **I** risulta essere un versatile catalizzatore di rutenio ottenuto per stabilizzazione del metallo in un basso stato di ossidazione grazie alla presenza del legante ciclopentadienonico, coinvolto come parte attiva nella formazione del complesso. Il complesso dimerico **I** costituisce il precatalizzatore, che dissociandosi, in soluzione a caldo forma una specie monomerica ossidante **II** ed una specie monomerica riducente **III**. Le concentrazioni di tali specie attive sono governate da equilibrio; i composti **II** e **III** si interconvertono attraverso l'acquisizione o la perdita di "H<sub>2</sub>" in presenza di donatori (AH<sub>2</sub>) o accettori di idrogeno (A) come mostrato nello schema 1.4.



Schema 1.4 Catalizzatore di Shvo **I**: specie monomerica ossidante (**II**) e riducente (**III**), che interconvertono in presenza di accettore di idrogeno (A) o donatore di idrogeno (AH<sub>2</sub>).

Sebbene non siano ancora state ottenute forme cristalline di **II** e **III**, informazioni strutturali sono state acquisite mediante analisi NMR in soluzione, studi meccanicistici ed esperimenti di stabilizzazione dei complessi con agenti di “intrappolamento”. La struttura di **III** è ben caratterizzata mediante NMR, mentre per quanto riguarda **II** la formazione di un intermedio con un sito di coordinazione vacante è stata verificata attraverso la caratterizzazione di derivati ottenuti con agenti di “intrappolamento” (trapping agent), come leganti donatori di due elettroni (ad esempio,  $\text{PPh}_3$ ).<sup>8</sup>

### 1.2.2 Struttura

Le specie monomeriche dissociate sono un idruro di rutenio **III** ed una specie dicarbonilica coordinativamente insatura **II**. Quest'ultima specie addiziona un legante donatore al sito vacante molto rapidamente e spesso in modo reversibile. È importante notare che entrambi gli idrogeni a ponte della specie dimerica **I** rimangono legati allo stesso monomero **III** in seguito alla dissociazione. Quindi, al momento della dissociazione di **I** il rutenio del monomero **III** si trova nello stato di ossidazione +2, mentre il rutenio di **II** si trova formalmente nello stato di ossidazione 0.

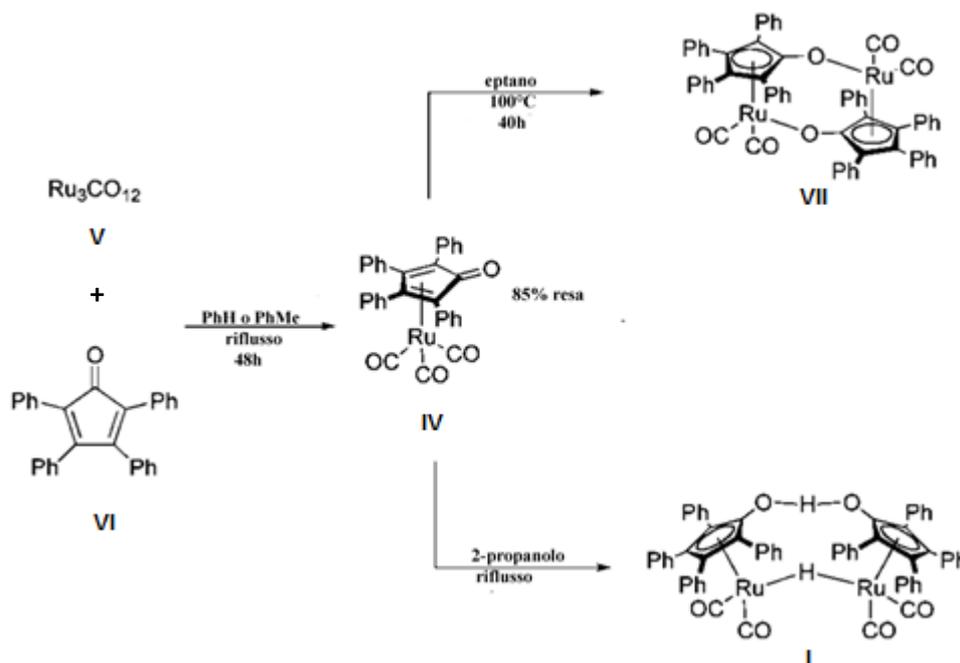
Considerando le proprietà ossidanti e riducenti dei due complessi monomerici, si nota che: la specie in stato di ossidazione minore **II**-Ru(0) è in grado di ossidare gli alcoli per estrazione concertata di  $\text{H}^+$  ed  $\text{H}^-$ , mentre la forma monomerica **III**-Ru(II), formalmente maggiormente ossidata, si comporta da agente riducente nella reazione inversa, ovvero l'idrogenazione di aldeidi e chetoni ad alcoli. Si ha un'interessante situazione in cui **II** e **III** possono essere considerati una coppia red-ox in cui l'agente riducente possiede formalmente un metallo in stato di ossidazione maggiore **III**-Ru(II) rispetto all'ossidante **II**-Ru(0). Questa contraddizione formale è causata dalla trasformazione di un legante ciclopentadienonico formalmente neutro in un legante idrossiciclopentadienile formalmente anionico per addizione di un catione formale ( $\text{H}^+$ ).

È forse più ragionevole pensare a queste due specie come se avessero il rutenio nello stesso stato di ossidazione Ru(II), con la forma ossidante connessa ad un legante dianionico  $\eta^5$ -alcossiciclopentadiene.

Studi meccanicistici diretti da Casey e Backvall<sup>8d,9</sup> hanno stabilito che il catalizzatore trasferisce una molecola di  $\text{H}_2$  mediante un idruro sul metallo di transizione (Ru-H in **III**) e un protone sul gruppo idrossilico del legante ciclopentadienilico (O-H in **III**), permettendo così di definire il complesso di Shvo come un catalizzatore bifunzionale metallo-legante.

### 1.2.3 Sintesi del catalizzatore di Shvo

Il primo metodo di sintesi del catalizzatore di Shvo si basava su una procedura a due step: il complesso triscarbonilico di rutenio monometrico (**IV**) coordinato ad un legante ciclopentadienonico viene preparato ed isolato e, successivamente, convertito nel dimero **I** come illustrato nello schema 1.5.



**Schema 1.5** Prima sintesi del catalizzatore di Shvo (**I** in basso) in due step

Nel primo step  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  viene scaldato a refluxo per un tempo elevato (>48h) in atmosfera inerte in un solvente aromatico anidro, quale benzene, toluene o mesitilene ottenendo il composto  $[\text{Ph}_4(\eta^4\text{-C}_4\text{CO})]\text{Ru}(\text{CO})_3$  (**IV**), un solido cristallino colore arancione. Nel secondo step si ottiene il catalizzatore di Shvo per refluxo di **IV** in 2-propanolo. Il composto dimerico **I** è stato originariamente identificato come  $\{[\text{Ph}_4(\eta^4\text{-C}_4\text{CO})\text{-Ru}_2(\text{CO})_2]\}_2$  (**7**)<sup>10</sup> successivamente isolato per refluxo di **IV** in eptano (Schema 1.5).<sup>11</sup>

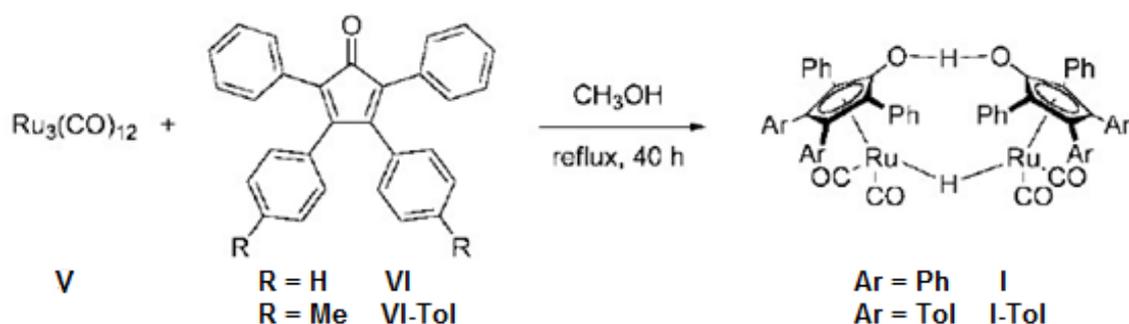
Tuttavia, Shvo ben presto osservò una risonanza protonica nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  a circa -18ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$  che integrava 1:40 rispetto ai protoni aromatici.<sup>12</sup> Questo stava ad indicare un ponte ad idruro formato dall'ossidazione del solvente 2-propanolo a refluxo. La posizione di questo idruro a ponte è stata caratterizzata per diffrazione ai raggi X sul composto cloro  $[\text{2,5-Ph}_2\text{-3,4-(p-ClC}_6\text{H}_4)_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})_2\text{H}(\text{CO})_4\text{Ru}_2](\mu\text{-H})$  **I-Cl** e metil sostituito **I-Tol** (Schema 1.6) dal quale è stata identificata la presenza di un altro ponte ad idrogeno tra i due carbonili dei due leganti ciclopentadienilici.

Nel complesso **I** lo stato di ossidazione formale di ambedue gli atomi di rutenio è +1, che risulta dai due elettroni necessari per l'ossidazione di un equivalente molare di 2-propanolo ad acetone per ogni due atomi di rutenio. Questa forma un equivalente di  $[\text{Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{COH})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}]$  (**III**) che eterodimerizza con **II** per formare **I**.

In letteratura sono riportate altre reazioni di sintesi per ottenere il composto **I**, tra le più importanti ci sono i processi di Backvall e di Casey.

Il primo suggerisce una procedura del tutto alternativa: riflusso in mesitilene di tetrafenilciclopentadienone e  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  seguito da purificazione su gel di silice per isolare il prodotto intermedio **IV** che viene successivamente trattato con una soluzione acquosa alcalina di acetone.<sup>13</sup> Il prodotto **I** è estratto con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Il secondo si basa su una sintesi più concisa del ditolil derivato del catalizzatore di Shvo,  $\{2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-tol}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$  **I-Tol**. In questa procedura il difenilditolilciclopentadienone viene fatto reagire a riflusso con  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  per 40h in metanolo per formare il composto **I** in un unico step con il 60% di resa.<sup>14</sup> Quest'ultima procedura (Schema 1.6) è di gran lunga più conveniente rispetto alla procedura a due step: il prodotto finale è isolato per filtrazione, lavato con acqua ed essiccato sotto vuoto.



**Schema 1.6:** Sintesi a step unico del catalizzatore di Shvo.

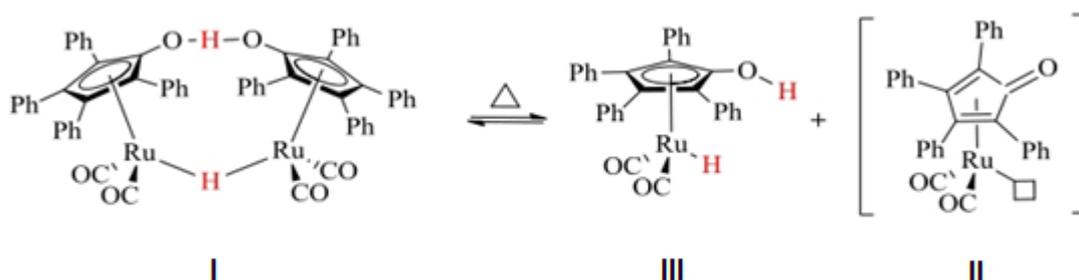
### 1.2.4 Applicazioni del catalizzatore di Shvo

Come già anticipato, il catalizzatore di Shvo risulta attivo in numerosi processi catalitici in fase omogenea: reazioni di ossidazione quali coupling ossidativo di alcoli primari ad esteri, ossidazione di alcoli a formare chetoni ed ossidazione di ammine ad immine, e reazioni di riduzione quali idrogenazione di chetoni ed alcheni ed idrogenazione di immine.

Di seguito, si riporta il meccanismo proposto per le reazioni di idrogenazione e si descrive l'utilizzo del complesso nell'upgrading di bioli, campo di interesse del gruppo di ricerca.

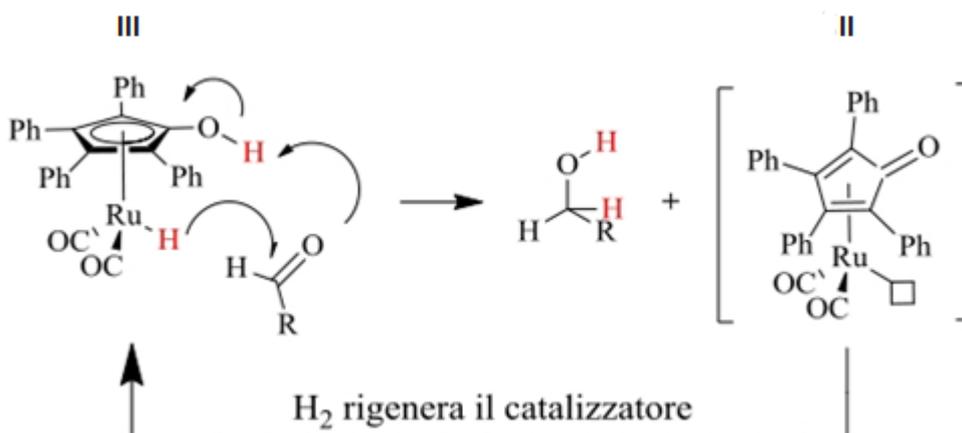
### 1.2.4.1 Meccanismo di reazione di idrogenazione

È possibile razionalizzare il meccanismo che caratterizza la reazione di idrogenazione catalizzata dal complesso di Shvo **I**, che si presenta sotto forma dimerica, possiede due atomi di rutenio legati da un idruro a ponte e contiene un legame a ponte di idrogeno che connette i due leganti ciclopentadienilici. A temperature superiori ai 90°C dissocia completamente in due forme monomeriche **III** e **II** come indicato nello schema 1.7.



**Schema 1.7** Meccanismo di dissociazione per l'azione catalitica del dimero di Shvo. □ = sito di coordinazione vacante.

La concentrazione di tali specie attive è governata da equilibrio e si ha interconversione tra **III** e **II** per donazione e ricezione di una molecola di idrogeno (Schema 1.8).



**Schema 1.8:** Meccanismo di trasferimento di idrogeno da parte delle specie attive al doppio legame polare. □ = sito di coordinazione vacante

La specie a 16 elettroni **II** ed il complesso a 18 elettroni **III** giocano un ruolo fondamentale nel ciclo catalitico: una volta avvenuta l'attivazione del catalizzatore per riscaldamento, la specie a 18 elettroni **III** cede con un meccanismo concertato l'idrogeno acido  $H^+$  legato all'ossigeno e l'idruro legato al metallo ad un doppio legame polare, riducendo così il doppio legame e generando la specie **II** instabile a 16 elettroni con un sito vacante (Schema 1.8) Di seguito **II** rompe eteroliticamente una molecola di  $H_2$

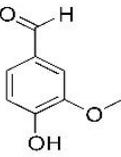
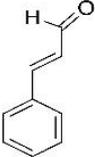
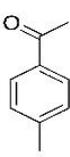
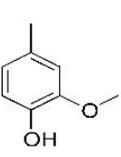
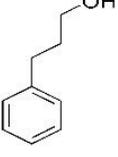
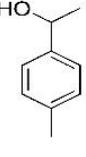
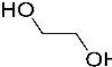
ripristinando il catalizzatore e chiudendo il ciclo catalitico. Questo tipo di meccanismo, che prevede l'azione concomitante di metallo e legante, consente di operare in condizioni blande e con elevate selettività e porta ad ottenere conversioni elevate con un basso consumo di idrogeno.

#### **1.2.4.2 Applicazioni del catalizzatore di Shvo nell'upgrading di bio-oli**

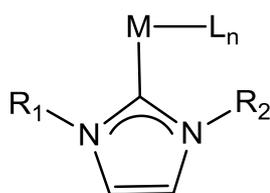
Il catalizzatore di Shvo è stato recentemente impiegato dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio per l'upgrading di bio-oli per idrogenazione in fase omogenea.<sup>15</sup> Come già detto, questo catalizzatore è in grado di idrogenare legami polari in condizioni blande senza idrogenare frammenti aromatici e di resistere in condizioni acide e acquose, in condizioni riducenti e di non decomporre alle elevate temperature. Risulta inoltre stabile alle condizioni presenti nella matrice di composti che costituiscono il bio-olio.

Le prove effettuate su composti modello e su una matrice reale ottenuta da pirolisi di pioppo bianco hanno mostrato come sia possibile ridurre selettivamente in condizioni blande ( $T=145^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ , cat 0.5mol%,  $t=1\text{h}$ ) con conversioni pressochè totali i doppi legami polari, che rappresentano la principale fonte di instabilità del bio-olio, lasciando intatti gli anelli aromatici.<sup>15</sup> Si è inoltre dimostrato che il catalizzatore mantiene la sua attività in presenza di acidi deboli e forti ed in solventi mono e bifasici (toluene e toluene/acqua). In tabella 1.1 sono riportati vari composti modello trattati con il catalizzatore di Shvo nelle condizioni di reazione precedentemente citate con le rispettive conversioni.

**Tabella 1.1** Substrati idrogenati con il catalizzatore di Shvo: si nota come nel caso del 4-metilfenilacetone si ha una resa leggermente inferiore alle altre. Condizioni di reazione: T=145°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, t=1h, cat 0.5mol%.

Substrates					
	↓ cat, [H <sub>2</sub> ]				
Products					
Conversions <sup>1</sup> H-NMR	>99%	>99%	77%	>99%	>99%

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 1.4.



**Figura 1.4** Legante carbenico N-eterociclico (NHC).

Questi leganti, che verranno di seguito descritti in dettaglio, 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 R<sub>1</sub> in figura 1.4) si consentirebbe la progettazione di reazioni di eterogeneizzazione del complesso su supporti insolubili (quali silice, idrotalcici, etc...), 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.

### 1.3 Carbeni N-eterociclici e complessi metallici

I carbeni sono stati, per lungo tempo, considerati unicamente come specie organiche altamente reattive utilizzate per introdurre un singolo atomo di carbonio nelle molecole.<sup>16</sup> Nel 1964, Fischer e Shrock furono i primi ad ottenere carbeni stabili nella sfera di coordinazione di metalli di transizione;<sup>17</sup> i complessi carbenici che ne derivano sono generalmente raggruppati in due categorie in base alle caratteristiche del formale doppio legame  $M=CR_2$  e dei sostituenti R: metallo carbeni di tipo Fischer e metallo carbeni di tipo Schrock (Figura 1.5)

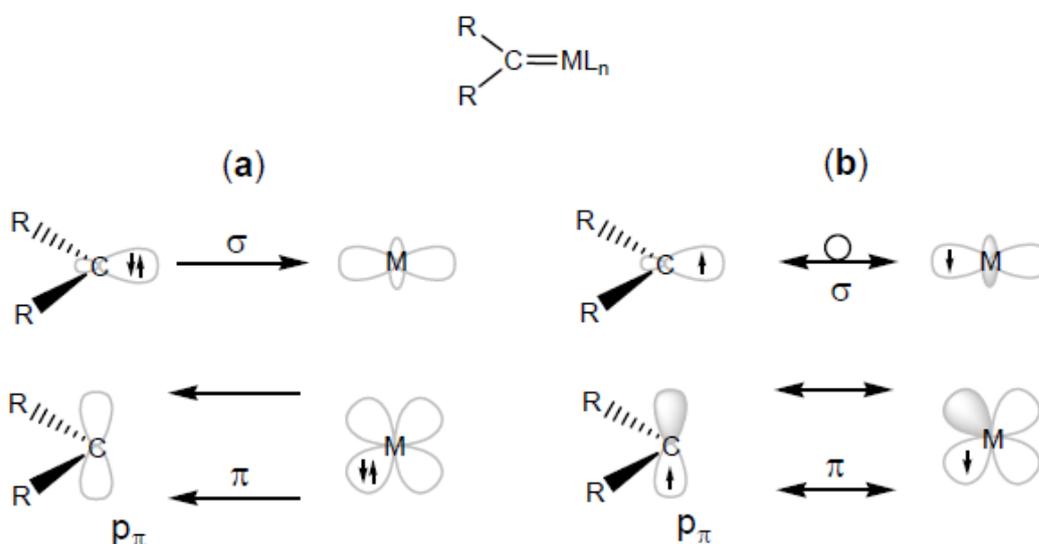


Figura 1.5 Carbeni di tipo Fischer (a) e carbeni di tipo Schrock (b)

Nel 1968, Wanzlick e Ofele<sup>18</sup> sintetizzarono per primi complessi metallici con leganti carbenici N-eterociclici, a partire da sali di imidazolio. Successivamente nel 1991, Arduengo et al.<sup>19</sup> isolarono il primo carbene N-eterociclico (NHC) non coordinato (Figura 1.6).

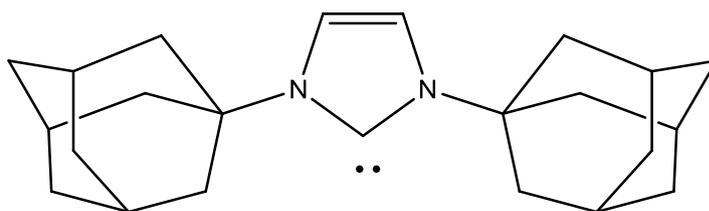


Figura 1.6 Il Primo carbene N-eterociclico libero stabile

Da allora si è sviluppato un crescente interesse, nell'ambito della chimica inorganica e metallorganica, nell'impiego di questi leganti come potenziali sostituti delle fosfine.

I carbeni, ottimi  $\sigma$ -donatori, sono leganti largamente usati per via delle loro proprietà steriche ed elettroniche, facilmente modulabili variando i sostituenti all'anello imidazolico. Gli NHC sono in grado di legarsi a svariati metalli di transizione oltre che ad altri elementi della tavola periodica, come evidenziato in figura 1.7.

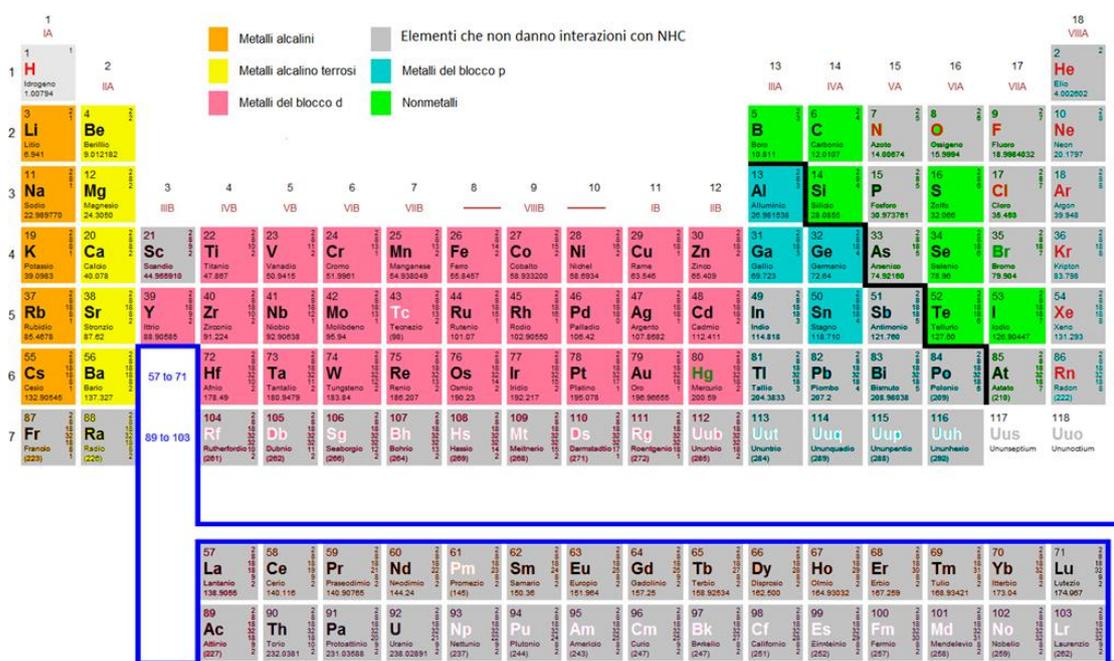


Figura 1.7 Elementi che danno legami con NHC

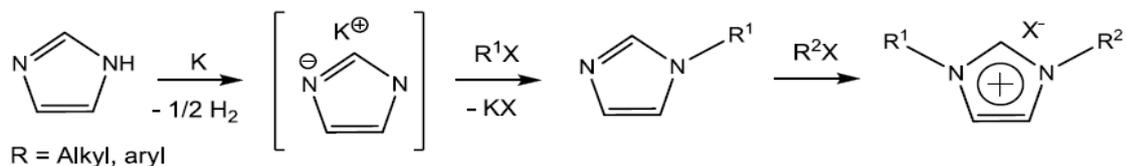
### 1.3.1. Sali di imidazolio e carbeni

Il metodo più versatile per ottenere carbeni stabili e sintetizzare complessi metallici con leganti NHC consiste nell'utilizzare il corrispondente sale di imidazolio.

I sali di imidazolio si trovano, generalmente, a temperatura ambiente sotto forma di liquidi ionici e vengono comunemente usati in sintesi organica come solventi. Presentano, inoltre, particolari proprietà chimico-fisiche e biologiche che permettono la loro applicazione in svariati aspetti della ricerca scientifica: in sintesi metallorganica e catalisi, come carburanti e nelle celle solari, come elettroliti in elettrochimica, come fase stazionaria in cromatografia, come matrice in spettrometria di massa, come supporto per l'immobilizzazione di enzimi, come cristalli liquidi, come agenti templanti nella sintesi di nano materiali, etc...

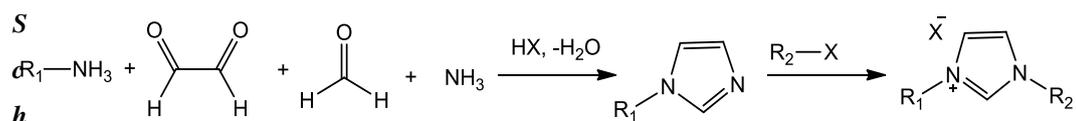
Generalmente, si distinguono due principali metodi di sintesi per la preparazione di sali di imidazolio:

- funzionalizzazione degli atomi di azoto dell'anello imidazolico (Schema 1.9) attraverso due reazioni di alchilazione successive.<sup>20</sup>



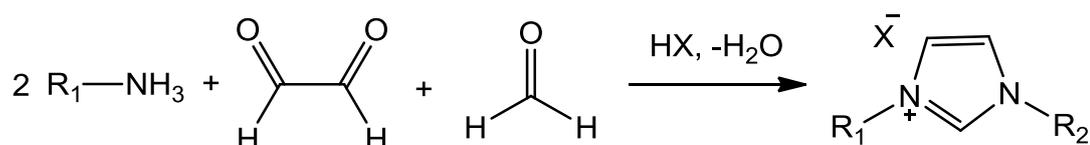
**Schema 1.9**

- ciclizzazione
  - condensazione di un composto  $\alpha$  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 1.10).



**Schema 1.10**

- condensazione di un composto  $\alpha$  di-carbonilico, un aldeide e due equivalenti di un'ammina aromatica per ottenere l'imidazolo, dal quale derivare il sale di imidazolio corrispondente, attraverso l'alchilazione del secondo atomo di azoto dell'anello imidazolico (Schema 1.11,  $R_1$  = aromatico)

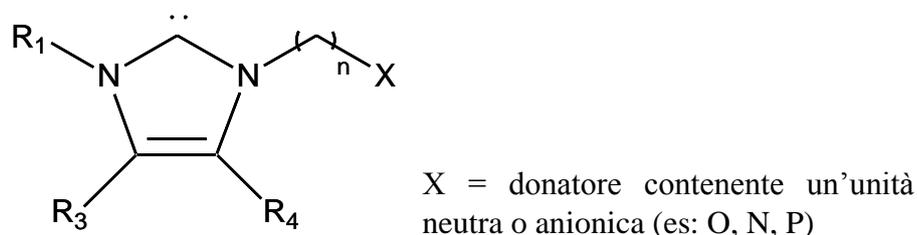


**Schema 1.11**

La generale applicabilità dei metodi di sintesi consente di variare la natura dei sostituenti R e di conseguenza le proprietà dei complessi da essi derivati. Inoltre l'introduzione di sostituenti contenenti eteroatomi (ossigeno, azoto o fosforo) può consentire il loro utilizzo come leganti di- o poli-dentati (Figura 1.8) in grado di:

- aumentare la stabilità del complesso per formazione di sistemi chelati;
- promuovere emilabilità;
- modificare i fattori elettronici e sterici intorno al metallo;

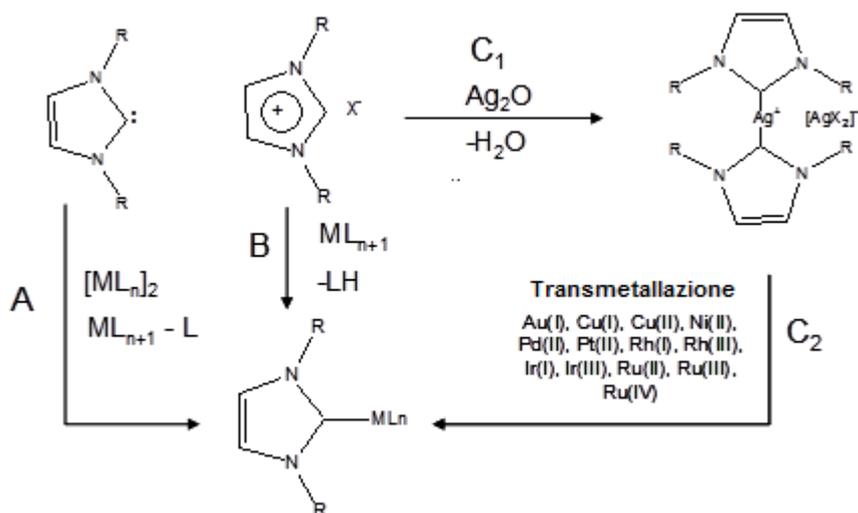
- indurre chiralità;
- aumentare la solubilità in solventi polari;
- essere utilizzato come punto di ancoraggio per l'immobilizzazione di complessi su supporti organici ed inorganici;
- fungere da ulteriore sito di coordinazione.



**Figura 1.8** Schematizzazione di leganti NHC ibridi con gruppi donatori in catena laterale

### 1.3.2 Sintesi dei complessi

Alcuni fra i più utilizzati metodi per la preparazione di complessi carbenici contenenti leganti N-eterociclici sono riassunti nello schema 1.12 e consistono in:



**Schema 1.12** Strategie sintetiche per la produzione di complessi con leganti NHC.

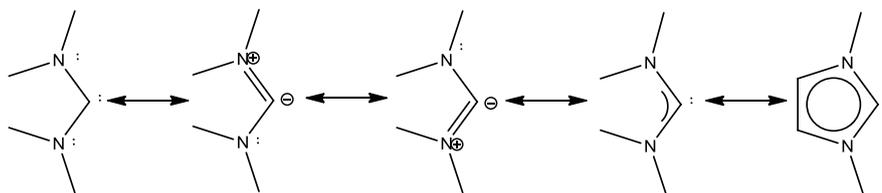
- 1) utilizzo del carbene libero sintetizzato per deprotonazione del sale di imidazolio corrispondente (metodo A)
- 2) reazione diretta del sale di imidazolio con composti metallici contenenti leganti basici (metodo B)
- 3) reazione diretta del sale di imidazolio con ossido di argento per la formazione di complessi N-eterociclici di argento (metodo C<sub>1</sub>).
- 4) 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 C<sub>2</sub>).

### 1.3.3 Proprietà e reattività dei carbeni N-eterociclici e dei loro complessi

I carbeni NHC sono composti generalmente stabili a temperatura ambiente e non decompongono fino a temperature di circa 200°C, sono però estremamente sensibili ad aria ed umidità.<sup>21</sup>

Un contributo alla stabilità di questi leganti è dato dalla risonanza del sistema<sup>20</sup>, come evidenziato nello schema 1.13:



**Schema 1.13** Strutture di risonanza del diaminocarbene parte del legante NHC e aromaticità

Questi composti possono fungere principalmente da:

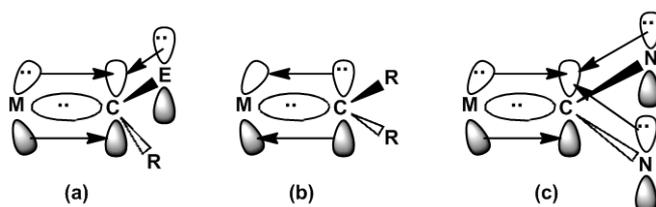
1. *agenti nucleofili*, ad esempio come catalizzatori in sintesi organica.<sup>22</sup>
2. *basi di Lewis* e formare addotti stabili con acidi di Lewis deboli e soft.<sup>23</sup>
3. *leganti neutri donatori di due elettroni*: agiscono come leganti  $\sigma$ . Possono sostituire leganti quali ammine, eteri e fosfine nella chimica di coordinazione.

Per comprendere come i carbeni N-eterociclici si legano al centro metallico è necessario fare un confronto con i legami che si formano nei metallo carbeni classici di Fischer e Schrock dei quali abbiamo accennato nell'introduzione di questo paragrafo.<sup>24</sup>

Il diagramma di orbitali molecolari (Figura 1.9) mostra che i carbeni di tipo Fischer (a) formano un legame  $\sigma$  con il metallo e presentano un orbitale p vuoto, capace di accettare densità elettronica, che viene stabilizzato da un significativo contributo  $\pi$  sia dai sostituenti eteroatomici che dal metallo. Questi carbeni risultano quindi più stabili con metalli di transizione ricchi di elettroni (late transition) a bassi stati di ossidazione.

I carbeni di Schrock (b) hanno invece tendenza a legarsi con metalli di transizione poveri di elettroni (early transition) ad alti stati di ossidazione. Una migliore  $\pi$  donazione dall'orbitale p pieno al  $d_{\pi}$  del metallo può essere raggiunta se gli orbitali d sono vuoti, buoni sostituenti risultano perciò quei gruppi che non siano  $\pi$  donatori.

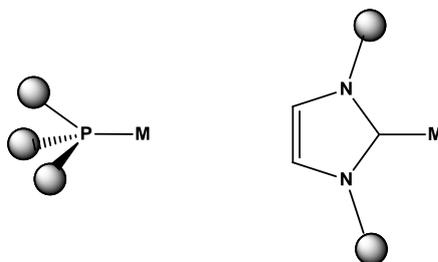
La stabilità del legame metallo-carbene N-eterociclico (c) è largamente dovuta alla presenza degli atomi di azoto in  $\alpha$  al carbonio carbenico che comporta un doppio effetto: il doppietto carbenico viene stabilizzato per effetto induttivo  $C \rightarrow N$ , dovuto alla differenza di elettronegatività tra C ed N, e si ha una contemporanea  $\pi$ -donazione dagli orbitali p degli atomi di azoto adiacenti all'orbitale p vuoto del carbene (effetto mesomerico:  $\pi N \rightarrow C$ ). Gli NHC, come già specificato, sono eccellenti donatori  $\sigma$ , mentre la retrodonazione da parte del metallo è ritenuta inferiore rispetto a quella di fosfine e carbonili.



**Figura 1.9** Diagramma degli orbitali di carbeni di tipo Fischer (a), Shrock (b) e N-eterociclici (c).

Grazie a queste caratteristiche i carbeni N-eterociclici, come precedentemente anticipato, formano complessi stabili con una elevata quantità di centri metallici sia elettrone-ricchi che elettrone-poveri, in vari stati di ossidazione.

Un altro aspetto interessante dei carbeni N-eterociclici è la possibilità di modulare l'ingombro sterico e le proprietà elettroniche dei sostituenti. Questa caratteristica li accomuna alle fosfine; in esse però, i sostituenti sono legati all'atomo di fosforo, che è un donatore di elettroni: i due effetti, sterico ed elettronico, non possono quindi essere separati. Nei leganti NHC le due proprietà possono essere modulate in modo indipendente poiché i sostituenti laterali, responsabili dell'ingombro sterico, non hanno effetti sulla densità elettronica in quanto non sono legati direttamente al carbonio carbenico (Figura 1.10).<sup>21</sup>



**Figura 1.10** Interazione dei sostituenti laterali nelle fosfine e nei carbeni NHC

Grazie a questa particolare chimica di coordinazione, i complessi con leganti NHC hanno delle proprietà più vantaggiose rispetto ai complessi fosfinici, come ad esempio:

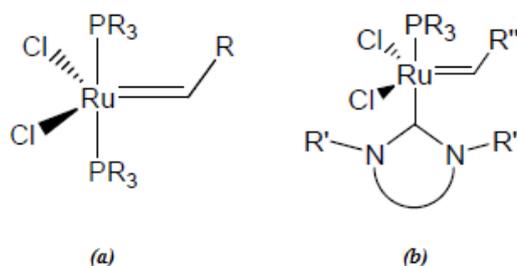
- resistenza a condizioni di reazione forzate (*e.g.* pH molto acidi, alte temperature);
- buona stabilità all'ossidazione;
- limitata dissociazione del legante in soluzione; ciò è attribuibile alla maggiore forza del legame M-CR<sub>2</sub> (44-54 kcal/mol) rispetto al legame M-PR<sub>3</sub> (25-37 kcal/mol); questo è stato dimostrato anche mediante calcoli DFT;<sup>25</sup>
- maggiore tolleranza ai gruppi funzionali dei substrati;
- attivazione dei centri metallici in svariati step catalitici chiave quali attivazione C-H e formazione di legami C-C, C-H, C-O.<sup>17</sup>

Ad oggi numerosissimi complessi contenenti leganti NHC sono stati impiegati in reazioni catalitiche in fase omogenea dimostrando, genericamente, proprietà complementari a quelle delle fosfine.<sup>26</sup>

Considerando la vastità della letteratura in proposito pubblicata negli ultimi dieci anni si è deciso, per la presente tesi, di descrivere la reattività dei complessi a base di rutenio.

#### 1.4 Complessi carbenici N-eterociclici di rutenio in catalisi omogenea: stato dell'arte

Il ruolo principale del rutenio nella chimica degli NHC dei metalli di transizione del gruppo 8 è una conseguenza diretta dell'interesse riscosso dai complessi [(NHC)Ru] nella metatesi di olefine. In particolare, il lavoro condotto da Grubbs *et al.*,<sup>27</sup> i primi a sfruttare i complessi alchidenici di rutenio in questo tipo di reazioni, ha portato allo sviluppo di specie con caratteristiche migliori grazie all'introduzione di un legante N-eterociclico al posto di una fosfina (Figura 1.11):



**Figura 1.11** Complesso di Grubbs di 1° generazione (a) e di 2° generazione (b) con legante NHC generico.

La sostituzione di una delle due fosfine con un legante NHC ha permesso di sintetizzare complessi eteroleptici, in cui è presente una fosfina labile, che dissociando dal metallo genera un intermedio a 14 elettroni, ed un legante carbenico non reattivo, capace di stabilizzare l'intermedio elettrone-deficiente, formato a seguito della dissociazione, in maniera migliore rispetto ad una fosfina.

Piccole modifiche nella sfera di coordinazione dei complessi con leganti NHC (sia elettroniche che steriche, ottenute modulando, ad esempio, la natura dell'anello imidazolico e variandone i sostituenti legati agli azoto) portano notevoli mutamenti nella stabilità e nella reattività dei complessi.<sup>28</sup>

Il grande interesse per questo tipo di reazioni ha comportato come svantaggio il fatto che, per un lungo periodo di tempo, non sono state investigate eventuali applicazioni catalitiche alternative di questa classe di complessi. Di recente,<sup>26</sup> complessi carbenici N-eterociclici di rutenio sono risultati essere attivi in reazioni di idrogenazione, isomerizzazione, polimerizzazione, sostituzione allylica e Diels-Alder; come, ad esempio, l'idrogenazione di chetoni e di olefine attivate in chetoni  $\alpha,\beta$ -insaturi a dare alcoli saturi, la conversione di nitrili e, in condizioni di reazione adatte, benzilammine tramite trasferimento di idrogeno, o ammidi per addizione di acqua.<sup>29</sup>

Nel prossimo paragrafo, l'attenzione verrà focalizzata sull'utilizzo di questi complessi nelle reazioni di idrogenazione.

#### **1.4.1 Reazioni di idrogenazione**

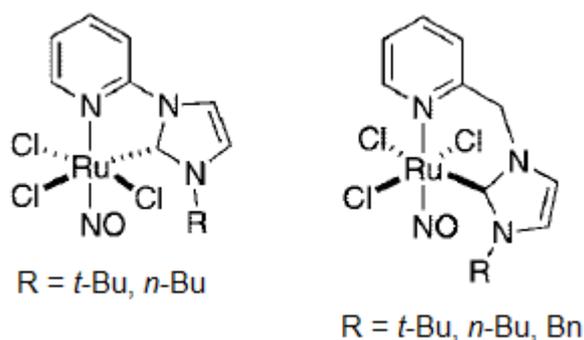
- **Trasferimento di idrogeno**

Come anticipato nei paragrafi 1.1 ed 1.2, la riduzione di composti carbonilici, usando donatori di idrogeno (tipicamente isopropanolo che viene ossidato ad acetone) o sfruttando lo splitting eterolitico di una molecola di H<sub>2</sub> gassosa attraverso un meccanismo bifunzionale metallo-legante, costituisce una valida alternativa all'utilizzo di complessi metallici diidrogenati.

In questo contesto, i complessi [(NHC)Ru] hanno mostrato eccellenti proprietà catalitiche e questa trasformazione è diventata una reazione di riferimento per lo sviluppo di nuovi composti.

Recentemente è stata sintetizzata una vasta gamma di complessi di rutenio con sostituenti carbenici N-donatori: tutti i composti sono stati testati nella reazione di trasferimento di

idrogeno di aril-metilchetoni in presenza di isopropanolo. A titolo di esempio, vengono riportati i composti nitrosilici sintetizzati da Chen<sup>30</sup> che presentano elevata attività (Figura 1.12):

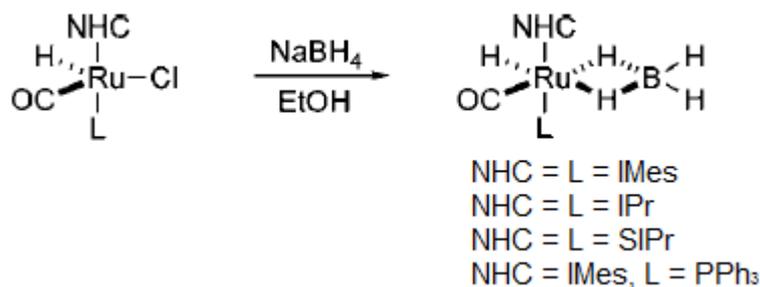


**Figura 1.12** Complessi di rutenio nitrosilici, NHC sostituiti

Il gruppo di ricerca di Beller<sup>31</sup> ha poi valutato il potenziale e il ruolo di un largo numero di NHC nell'idrogenazione dell'acetofenone: tra i diversi sostituenti possibili, l'isopropile è risultato il più attivo raggiungendo TOF di 346 h<sup>-1</sup> e TON fino a 4150. Analisi di tipo meccanicistico evidenziano la formazione di una specie diidrogenata di rutenio come agente riducente.

- **Idrogenazione in presenza di idrogeno molecolare**

Whittlesey e collaboratori<sup>32</sup> hanno recentemente combinato le capacità, come catalizzatori di riduzione mediata da idrogeno molecolare, di composti carbenici e di metalli boroidruri, per sviluppare una serie di complessi (Schema 1.14) in cui il gruppo BH<sub>4</sub> è legato al metallo tramite una coordinazione di tipo η<sup>2</sup>.



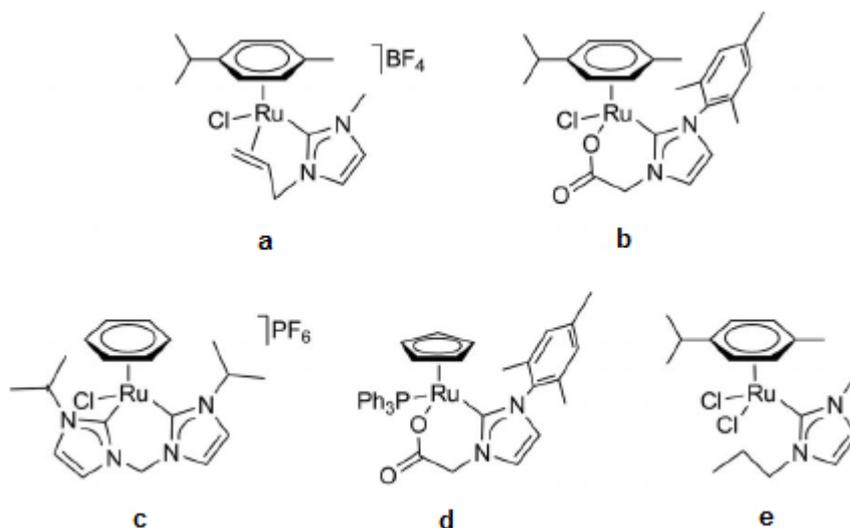
**Schema 1.14**

Questi catalizzatori mostrano buone attività nella riduzione di derivati dell'acetofenone condotta con P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 10 atm e, come nel caso di Beller, i complessi che presentano come legante il gruppo isopropilico risultano maggiormente attivi.

Un analogo studio condotto recentemente da Fogg<sup>33</sup> ha dimostrato che complessi del tipo [(IMes)RuHCl(L)-PCy<sub>3</sub>] danno prestazioni più alte nell'idrogenazione quando il legante H<sub>2</sub> è sostituito da un gruppo CO, che risulta più stabile nelle condizioni di reazione.

Attività catalitica è stata riportata anche per complessi NHC-η<sup>6</sup>arenici nell'idrogenazione di stirene e anidride carbonica<sup>34</sup> e [(NHC)Ru<sup>II</sup>] chelati nell'idrogenazione di CO in soluzione organica ed acquosa.<sup>35</sup>

Recentemente, Albrecht *et al*<sup>29</sup> hanno mostrato che i complessi di Ru(arene) (Figura 1.13), che contengono leganti chelanti bidentati NHC, sono precursori di efficienti catalizzatori per l'idrogenazione diretta con H<sub>2</sub>. I gruppi chelanti in questi complessi hanno un effetto pronunciato sulla loro attività e la loro stabilità.

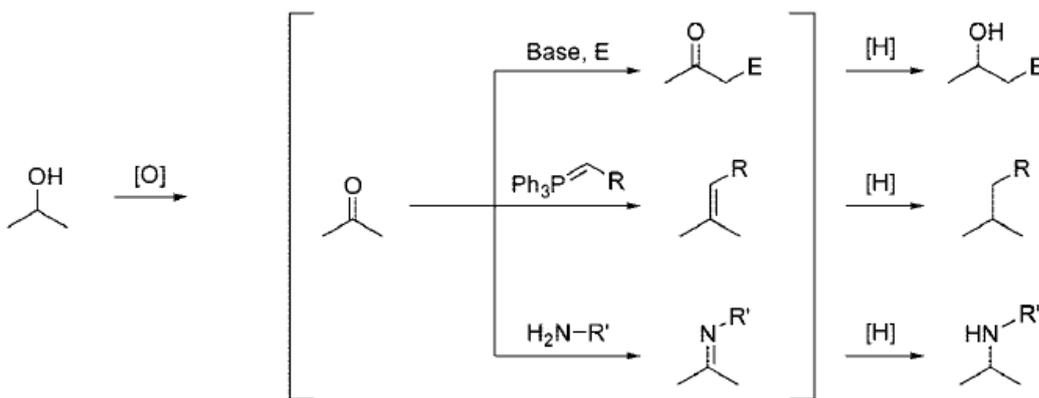


**Figura 1.13** Complessi di rutenio carbenici N-eterociclici chelati (**a-d**) e monodentati (**e**)

Mentre il gruppo donatore olefinico in **a** viene rapidamente idrogenato, con conseguente decomposizione del complesso e con predominante idrogenazione eterogenea, il gruppo carbossilato in **b** aumenta la stabilità del complesso.

- **Borrowing Hydrogen Processes**

Il processo di “borrowing hydrogen” consiste nella formazione di un legame C-C o di un legame C-N a partire da un semplice alcol: inizialmente si ha l'ossidazione dell'alcol al corrispondente composto carbonilico, seguita dalla formazione del doppio legame e, infine, dalla riduzione del legame stesso (Schema 1.15):

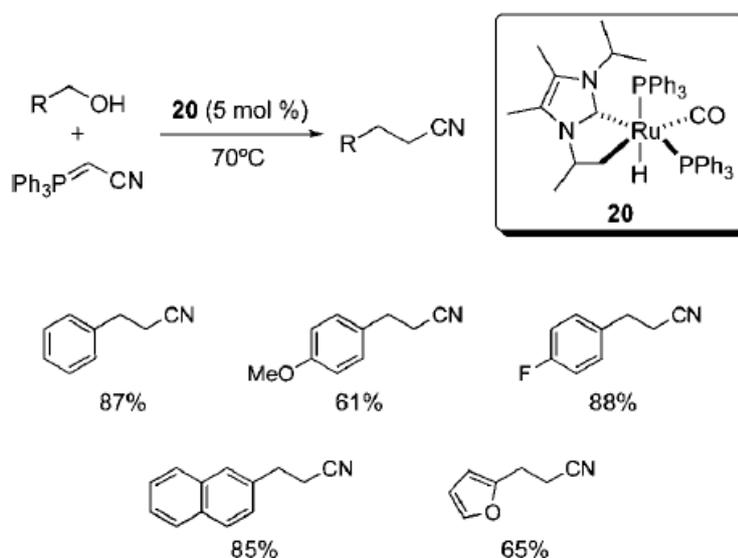


**Schema 1.15**

Queste reazioni sono molto interessanti perché permettono di “sorpasare” la bassa reattività degli alcoli e rappresentano un eccezionale esempio di efficienza chimica.

Whittlesey e Williams<sup>36</sup> hanno sviluppato un sistema catalitico che prevede l’utilizzo di complessi [(NHC)Ru] insaturi che subiscono l’attivazione del legame carbenico sul centro rutenico per ottenere specie Ru-H, che si pensa siano coinvolte nel ciclo catalitico di queste trasformazioni redox. Numerosi NHC sono stati confrontati, in diverse reazioni di ossidazione e riduzione, prima di essere utilizzati nei processi di “borrowing hydrogen”: i carbeni con sostituenti alchilici elettron-ricchi sono risultati i più efficienti (Schema 1.16).

In particolare, il complesso ciclometallato, mostrato nello schema 1.16, ha mostrato una buona attività, confermando il coinvolgimento della specie C-H attivata nel ciclo catalitico: dall’analisi su un gruppo di alcol benzilici è emerso che i sostituenti aromatici elettron-ricchi sono partner peggiori rispetto a quelli che mostrano carenza elettronica.



**Schema 1.16**

## 1.5 OBIETTIVO DELLA TESI

Sulla base di quanto descritto nell'introduzione, l'attenzione del gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi si è recentemente rivolta allo sviluppo di nuovi complessi di rutenio che combinano diversi leganti quali tetrafenilciclopentadienoni e carbeni N-eterociclici per lo sviluppo di catalizzatori bifunzionali metallo-legante. Il presente lavoro di tesi si inserisce nella fase iniziale del progetto sopradescritto attraverso il conseguimento dei seguenti obiettivi:

- sintesi e caratterizzazione di sali di imidazolio, differentemente sostituiti e con diversi controioni, da impiegare come precursori dei leganti carbenici N-eterociclici e dei relativi complessi di argento per reazione con  $\text{Ag}_2\text{O}$ .
- Studio della reattività del precursore dimerico di rutenio dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**4**) nei confronti dei complessi di argento.
- studio della reattività del precursore dimerico dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**4**) per combinazione diretta con i sali di imidazolio.
- Studi preliminari sono stati effettuati, in ultima analisi, sui nuovi complessi di rutenio nel tentativo di rimuovere un legante carbonilico al fine di ottenere complessi dimerico/idrurici del tipo di Shvo contenenti un legante NHC.



## 2. RISULTATI E DISCUSSIONI

### 2.1 Sintesi di sali di imidazolio

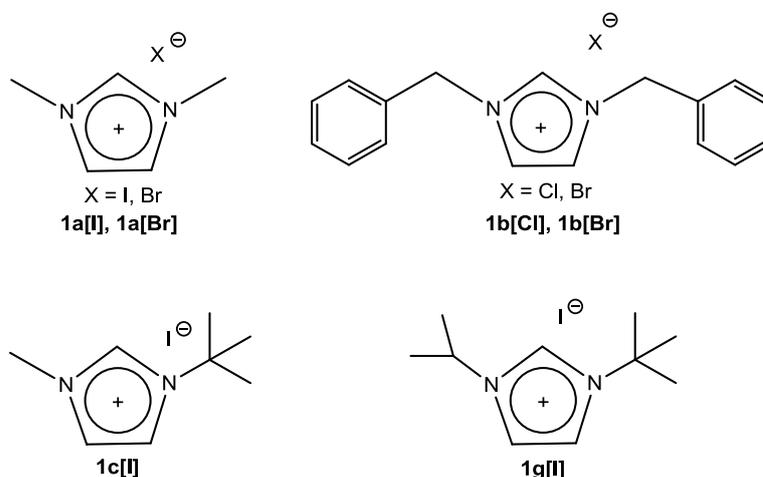
Come anticipato nella parte introduttiva, i sali di imidazolio possono essere sintetizzati attraverso reazione di bisalchilazione o attraverso reazione di ciclizzazione (vedi par 1.3.1). I sali di imidazolio preparati per il presente studio sono stati ottenuti attraverso queste due vie come di seguito riassunto.

#### 2.1.1 Sintesi di sali di imidazolio per alchilazione

I sali di imidazolio **1a[I]**, **1a[Br]**, **1b[Cl]**, **1b[Br]**, **1c[I]**, **1g[I]** (Figura 2.1) sono stati preparati seguendo procedure riportate in letteratura<sup>37,38</sup> per alchilazione dell'imidazolo con opportuno alogenuro alchilico in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$  o  $\text{CH}_3\text{CN}$  a temperatura ambiente ed ottenuti in rese tra il 34% e il 99%.

Tutti i composti sono stati caratterizzati tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ , gli spettri sono confrontabili con quelli riportati in letteratura (vedi parte sperimentale per maggiori dettagli).

In particolare, la formazione del sale **1a[I]** è stata confermata dallo spettro di massa ESI-MS che mostra lo ione molecolare  $[\text{M}]^+$  a 97 m/z e  $[2\text{M}+\text{I}]^+$  a 321 m/z.



**Figura 2.1** Sali di imidazolio ottenuti per alchilazione

### 2.1.2 Sintesi di sali di imidazolio per ciclizzazione

I sali di imidazolio **1d**[Cl], **1d**[Br], **1e**[Cl], **1f**[Cl], **1h**[Cl] (Figura 2.2) sono stati preparati seguendo procedure riportate in letteratura<sup>39,40,41,42</sup> per condensazione di ammine alifatiche o aromatiche opportunamente sostituite, gliossale e paraformaldeide in presenza di una fonte di alogenuro (HCl, TMSCl, HBr). Le reazioni sono state condotte in MeOH, EtOAc e toluene.

I composti sono stati ottenuti in rese tra il 34% e l'85% e sono stati caratterizzati tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR, gli spettri sono confrontabili con quelli riportati in letteratura.

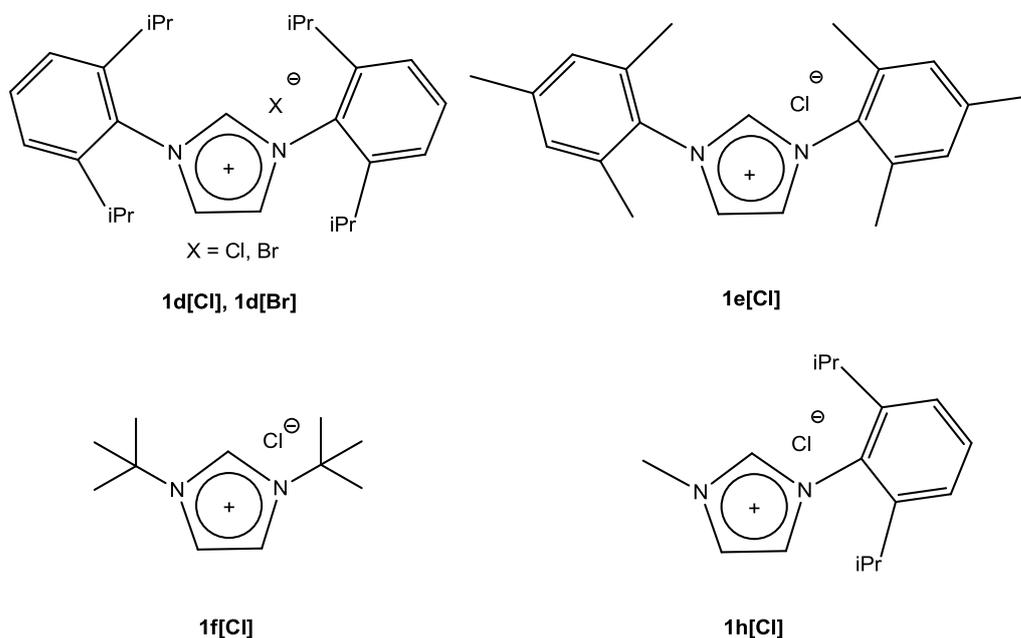


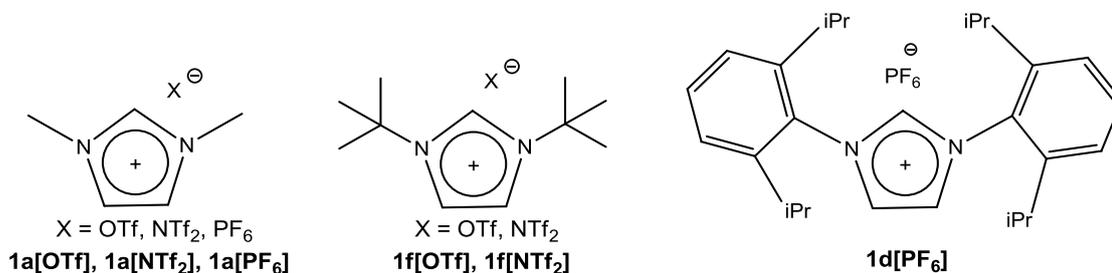
Figura 2.2 Sali di imidazolio ottenuti per ciclizzazione

## 2.2 Reazioni di scambio del controione

I sali di imidazolio **1a**[OTf], **1a**[NTf<sub>2</sub>], **1a**[PF<sub>6</sub>], **1f**[OTf], **1f**[NTf<sub>2</sub>], **1d**[PF<sub>6</sub>] (Figura 2.3) sono stati preparati per reazione tra i precursori **1a**[I], **1f**[Cl], **1d**[Cl] e un sale contenente il controione desiderato secondo le seguenti modalità:

- con LiOTf (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) a temperatura ambiente in acetone (purificazione per lavaggi con Et<sub>2</sub>O)
- con LiNTf<sub>2</sub> a temperatura ambiente in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (purificazione per estrazione in H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)
- con AgPF<sub>6</sub> a temperatura ambiente in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (purificazione per filtrazione)

La scelta di diversi solventi di reazione è legata alle diverse solubilità dei sali di imidazolio. I composti sono stati ottenuti con rese tra il 60% e il 99%.



**Figura 2.3** Sali di imidazolio ottenuti per scambio del controione

Tutti i composti sono stati caratterizzati tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>19</sup>F-NMR, in tabella 2.1 sono raccolti i chemical shift corrispondenti agli spettri <sup>19</sup>F-NMR:

**Tabella 2.1** Segnali <sup>19</sup>F-NMR dei composti **1a**[OTf], **1a**[NTf<sub>2</sub>], **1a**[PF<sub>6</sub>], **1f**[OTf], **1f**[NTf<sub>2</sub>], **1d**[PF<sub>6</sub>]

	$\delta$ OTf [ppm]	$\delta$ NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> [ppm]	$\delta$ PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> [ppm]
<b>1a</b>	-79.02 (s, 3F)	-79.66 (s, 6F)	-72.85 (d, 6F, $J_{\text{P-F}} = 757$ Hz)
<b>1f</b>	-78.35 (s, 3F)	-78.82 (s, 6F)	
<b>1d</b>			-72.83 (d, 6F, $J_{\text{P-F}} = 757$ Hz)

L'avvenuto scambio del controione è confermato dalla presenza, nello spettro <sup>19</sup>F-NMR, dei segnali tipici degli anioni considerati e dalla presenza, nello spettro <sup>1</sup>H-NMR, di uno solo set di segnali con chemical shift spostati rispetto a quelli relativi al sale di imidazolio di partenza.

### 2.3 Sintesi dei complessi di argento

La reazione diretta tra il sale di imidazolio e l'ossido di argento, condotta secondo procedure riportate in letteratura<sup>43,44,45,46</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{CH}_3\text{CN}$ , porta alla formazione dei complessi di argento di tipo **2**. A seconda dell'ingombro sterico dei sostituenti legati agli atomi di azoto imidazolici e della forza coordinante del controione, i complessi si stabilizzano nella forma biscoordinata (Figura 2.4: **2a**[I], **2a**[OTf], **2a**[PF<sub>6</sub>]) o nella forma monocoordinata (Figura 2.5: **2b**[Br], **2b**[Cl], **2f**[Cl], **2d**[Br], **2d**[Cl], **2e**[Cl], **2c**[I], **2g**[I], **2h**[I]).

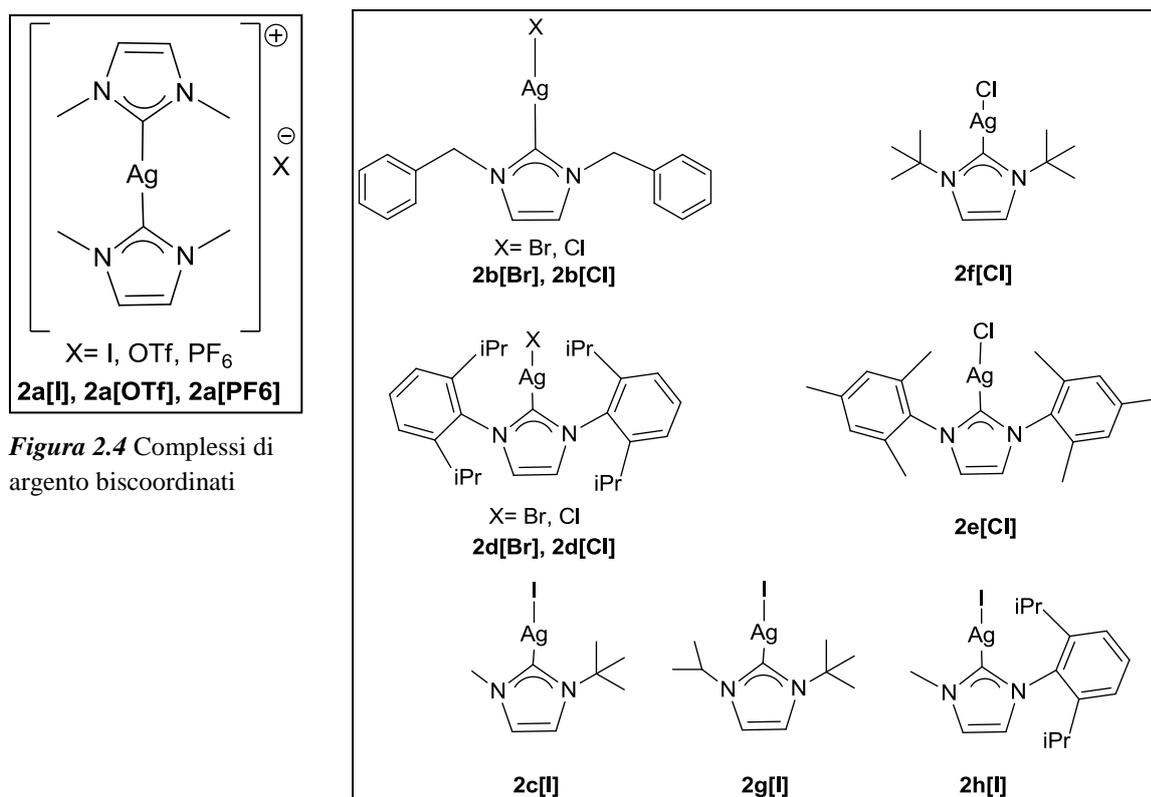


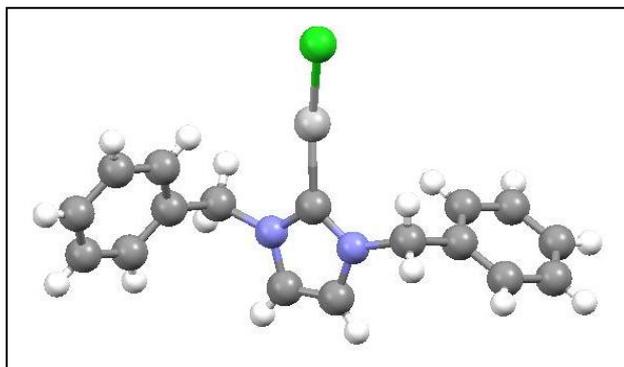
Figura 2.5 Complessi di argento monocoordinati

Tutti i composti sono stati ottenuti in rese quantitative e caratterizzati tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>19</sup>F-NMR, gli spettri risultano confrontabili con quelli riportati in letteratura.

La formazione dei complessi è verificata dalla scomparsa del segnale relativo al protone acido NCHN, e da un leggero spostamento nel chemical shift degli altri segnali.

La formazione di **2a**[I] è stata confermata inoltre dallo spettro di massa ESI-MS che mostra lo ione molecolare  $[\text{M}+\text{H}]^+$  a 299 m/z e  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  a 321 m/z.

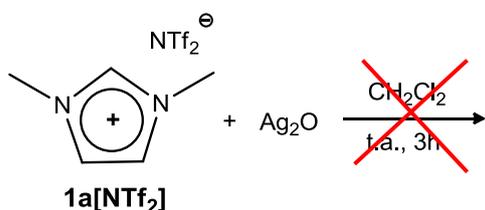
Nel caso del complesso **2b[Cl]** sono stati ottenuti cristalli utili per l'analisi diffrattometrica su cristallo singolo (Figura 2.6). Nonostante il complesso sia già presente in letteratura, la struttura a raggi X non è stata precedentemente depositata sul cambridge database, risulta quindi nuova e viene di seguito riportata. Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti tramite doppio strato  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Etp}$ .



**Figura 2.6** Struttura a raggi X del complesso **2b[Cl]**.

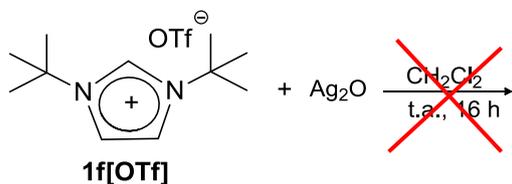
La distanza di legame Ag-C<sub>NHC</sub> {Ag(1)-C(1)} risulta essere 2.089 Å.

Si sottolinea inoltre che, in due casi, la reazione tra il sale di imidazolio e l'ossido di argento non ha portato alla formazione di un composto di tipo **2** (schema 2.1, schema 2.2):



**Schema 2.1**

Si ipotizza che, nel caso dell' $\text{NTf}_2^-$ , la reazione non avvenga a causa della formazione di una coppia ionica stabile che blocca la reattività del sale di imidazolio stesso.



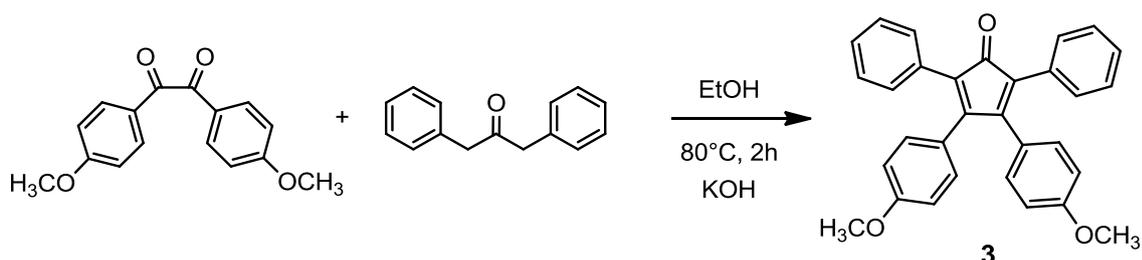
**Schema 2.2**

Si ipotizza che, nel caso dell' $\text{OTf}^-$ , sia dovuto all'ingombro sterico dei sostituenti tert-butilici che impedisce la formazione del complesso biscoordinato che ci si aspetterebbe nel caso di un anione poco coordinante come  $\text{OTf}^-$  (vedi ad esempio **2a[OTf]** in figura 2.4).

## 2.4 Sintesi del legante ciclopentadienonico e dei corrispondenti complessi carbonilici di rutenio

### 2.4.1 Sintesi di 3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (3)

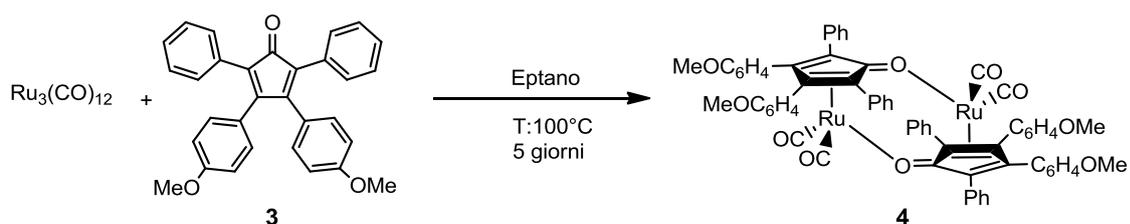
Il legante 3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**3**) è stato preparato seguendo una sintesi riportata in letteratura<sup>47</sup> ed ottenuto in resa del 95% (Schema 2.3). Si è scelto il legante funzionalizzato con un gruppo  $-\text{OCH}_3$  in para all'anello fenilico poiché presenta un segnale diagnostico facilmente distinguibile all'analisi NMR.



Schema 2.3

### 2.4.2 Sintesi di dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (4)

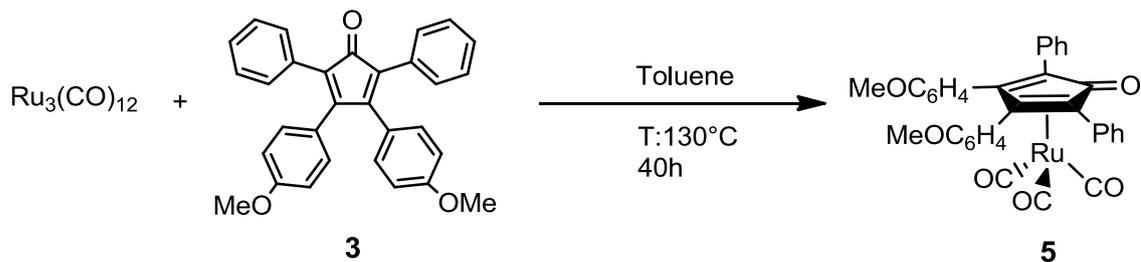
Il complesso dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**4**) è stato preparato seguendo una sintesi riportata in letteratura<sup>48</sup> ed ottenuto con resa del 80% (Schema 2.4). Il complesso **4** è stato utilizzato di seguito come precursore nella sintesi di tutti i nuovi complessi di rutenio discussi in questa tesi.



Schema 2.4

### 2.4.3 Sintesi del triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio (**5**)

Il complesso triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio (**5**) è stato preparato seguendo una sintesi riportata in letteratura<sup>7</sup> (Schema 2.5), ottenuto con resa del 36% e caratterizzato, tramite  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ed IR, con il principale scopo di mettere in relazione la sua caratterizzazione in soluzione con quella dei nuovi complessi, come discusso nel paragrafo seguente.

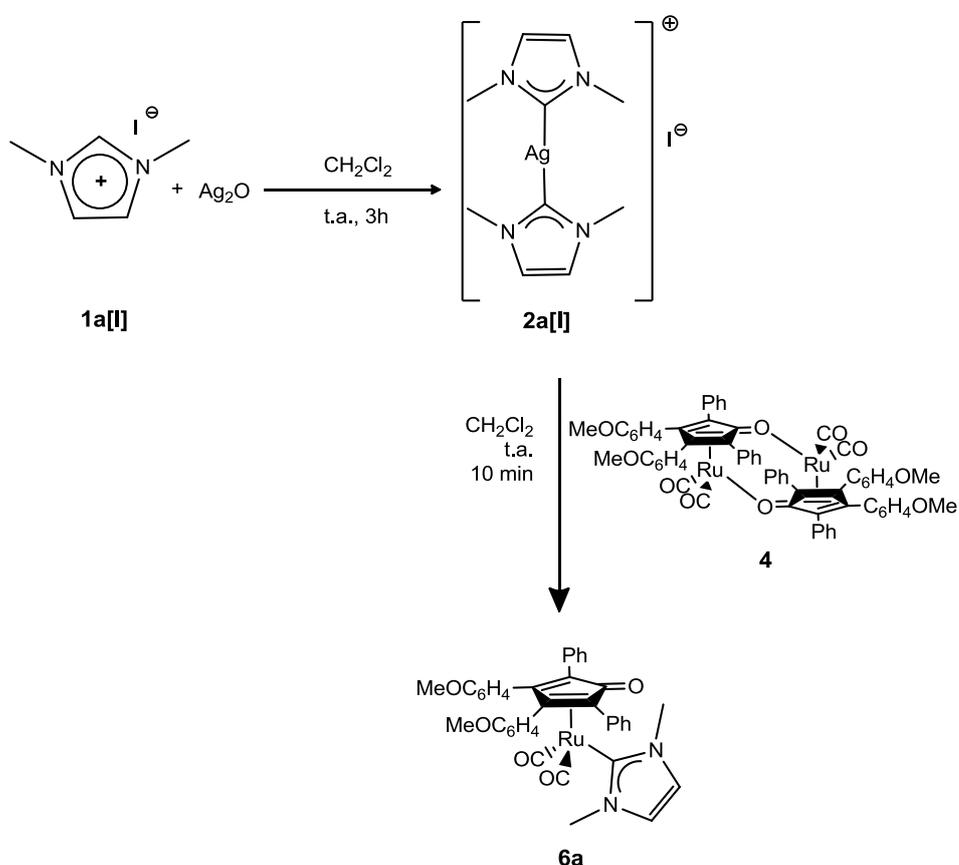


Schema 2.5

## 2.5 Sintesi di complessi di rutenio

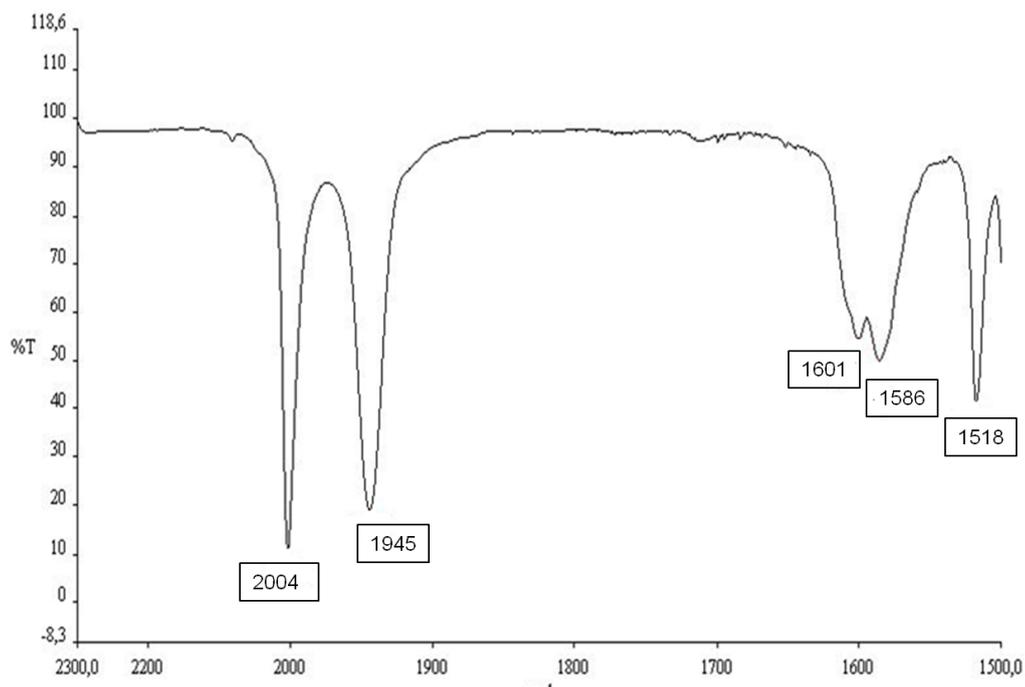
### 2.5.1 Sintesi per reazione di transmetallazione

Il complesso dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**) viene sintetizzato attraverso una reazione in due stadi: il primo prevede la reazione tra il sale di imidazolio **1a[I]** e argento ossido per ottenere il complesso **2a[I]** che viene di seguito fatto reagire *in situ* con il dimero **4** in quantità stechiometrica (Schema 2.6). Il prodotto **6a**, che si presenta come un solido marrone chiaro, si ottiene con resa quantitativa filtrando il grezzo di reazione, evaporando il solvente sottovuoto e lavando il solido ottenuto con Et<sub>2</sub>O.



**Schema 2.6**

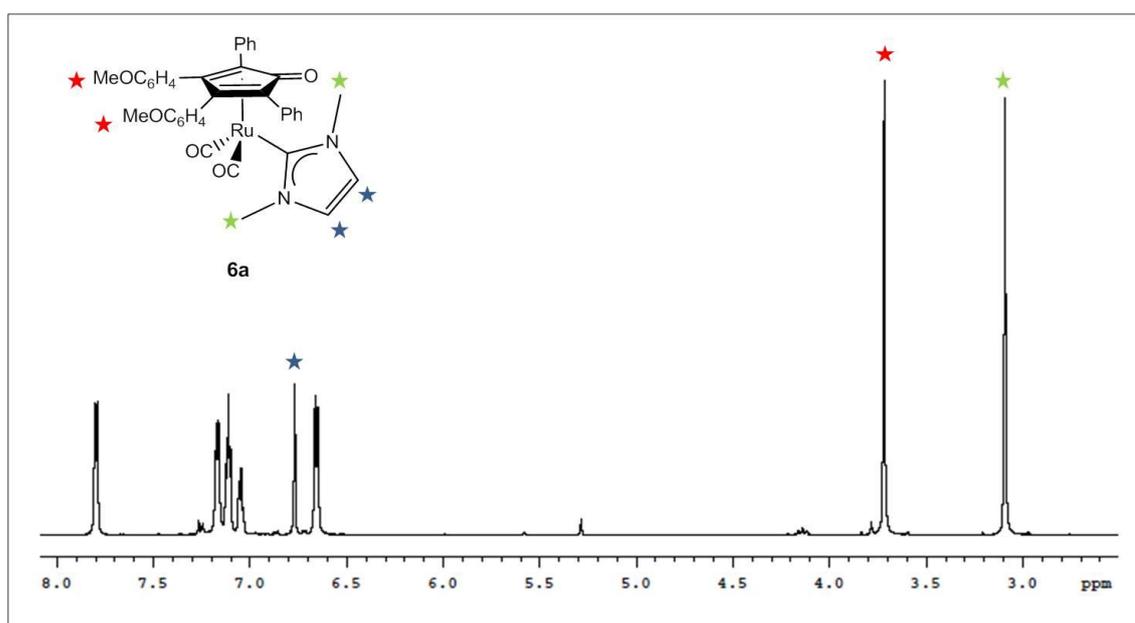
La reazione viene seguita tramite spettroscopia IR osservando la scomparsa delle bande relative allo stretching dei carbonili terminali del complesso **4** ( $\nu(\text{CO})$ : 2018  $\text{cm}^{-1}$ , 1967  $\text{cm}^{-1}$ ) e la concomitante comparsa delle bande del complesso monomero **6a**: due bande relative allo stretching dei CO terminali rispettivamente a 2004  $\text{cm}^{-1}$  e 1945  $\text{cm}^{-1}$ , due bande relative allo stretching del doppio legame C=C rispettivamente a 1601  $\text{cm}^{-1}$  e 1518  $\text{cm}^{-1}$  e una banda relativa allo stretching del doppio legame C=O a 1586  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2.7).



**Figura 2.7** Spettro IR del complesso **6a**.

Il prodotto viene inoltre identificato tramite tecniche spettroscopiche in soluzione quali NMR ed ESI-MS.

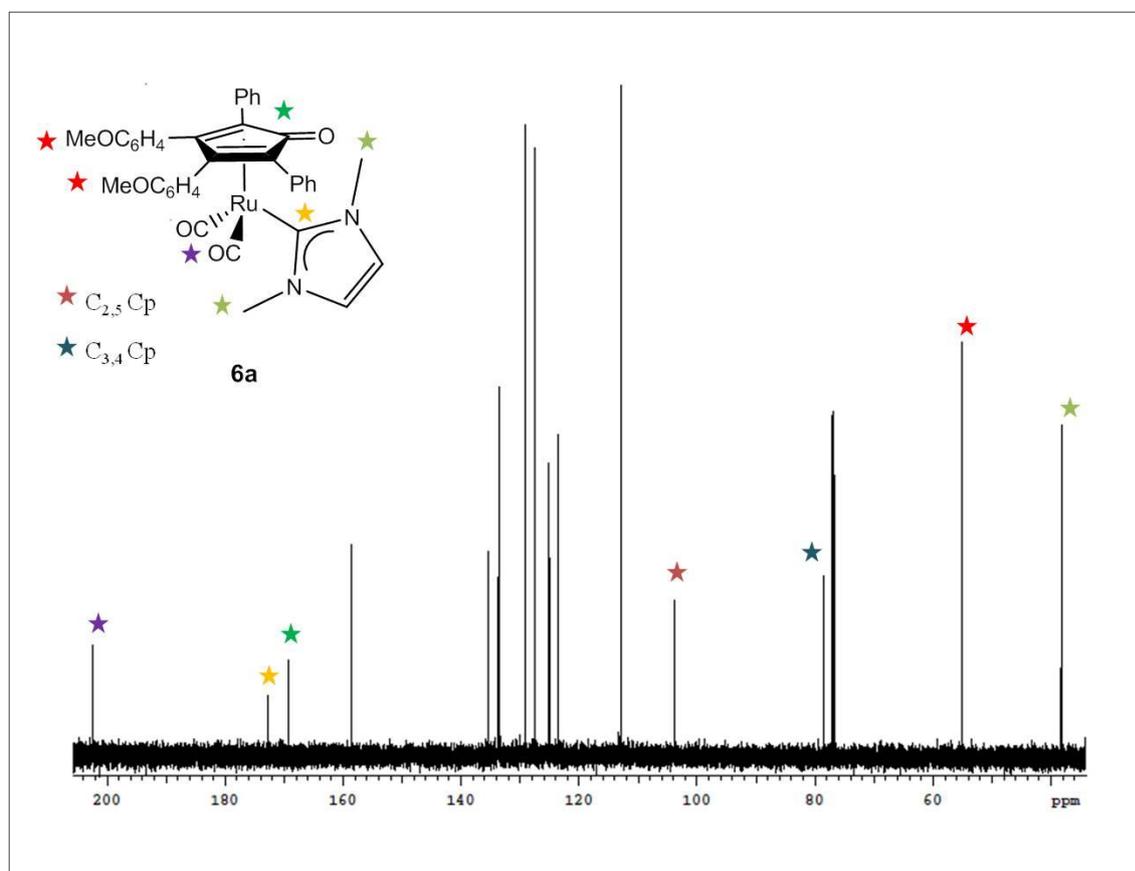
In figura 2.8 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) che mostra, nella zona tra 7.79-6.65 ppm, i segnali relativi ai CH aromatici del legante tetraarilciclopentadienonico, a  $\delta$  6.76 ppm il segnale relativo ai CH dell'anello imidazolico del legante carbenico N-eterociclico, a  $\delta$  3.71 ppm il segnale relativo al gruppo -OMe e a  $\delta$  3.09 ppm il segnale relativo ai metili legati agli atomi di azoto imidazolici.



**Figura 2.8** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso **6a** in  $\text{CDCl}_3$ .

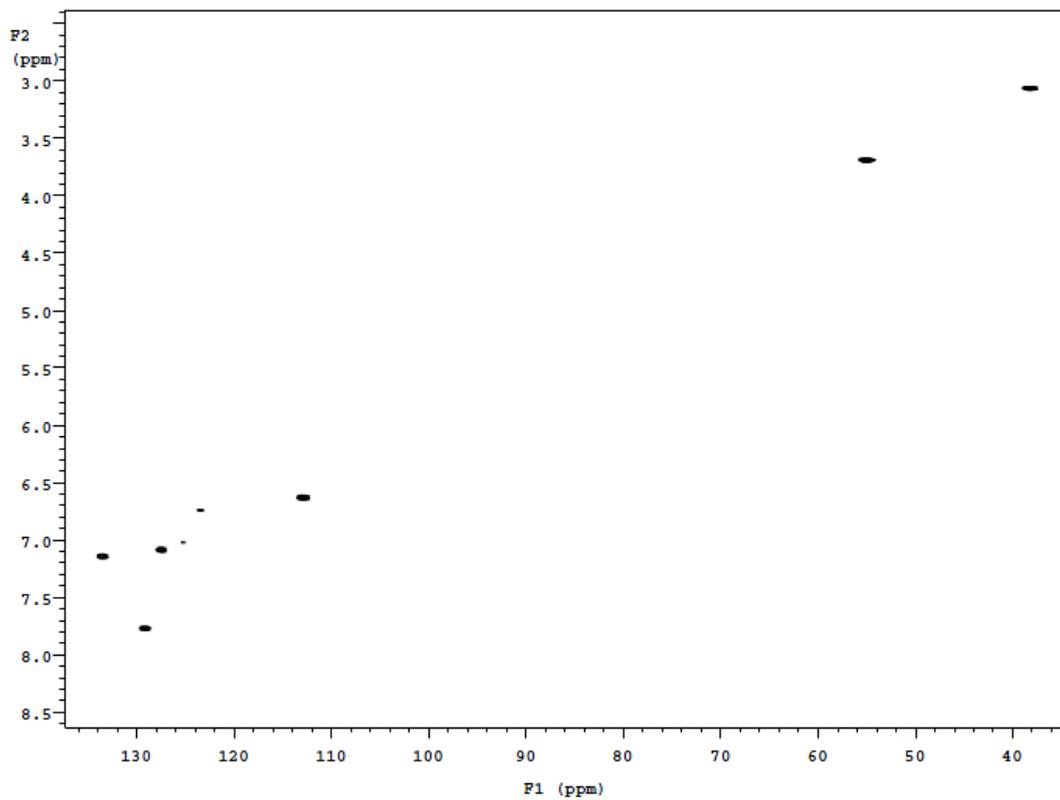
La formazione del complesso è confermata dalla scomparsa del segnale relativo al protone acido del sale di imidazolio (**1a**[I],  $\delta$  10.02 ppm); si nota, inoltre, lo spostamento verso campi più alti del segnale dell'anello imidazolico (**1a**[I]  $\delta$  7.39 ppm) e del segnale dei gruppi metilici legati all'azoto (**1a**[I],  $\delta$  4.09 ppm).

L'interpretazione dello spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (Figura 2.9) può essere così riassunta: il segnale relativo al carbonio carbenico legato al rutenio ( $\delta$  172.72 ppm) permette di confermare la formazione del legame fra il metallo e il legante NHC. La struttura proposta per **6a** è inoltre confermata dalla risonanza relativa ai CO terminali a  $\delta$  202.47 ppm e al carbonile del legante ciclopentadienonico a  $\delta$  169.33 ppm. Altri segnali diagnostici sono identificabili a  $\delta$  103.85 ppm e a  $\delta$  78.46 ppm relativi rispettivamente ai carboni  $\text{C}_{2,5}$  e  $\text{C}_{3,4}$  dell'anello ciclopentadienonico.

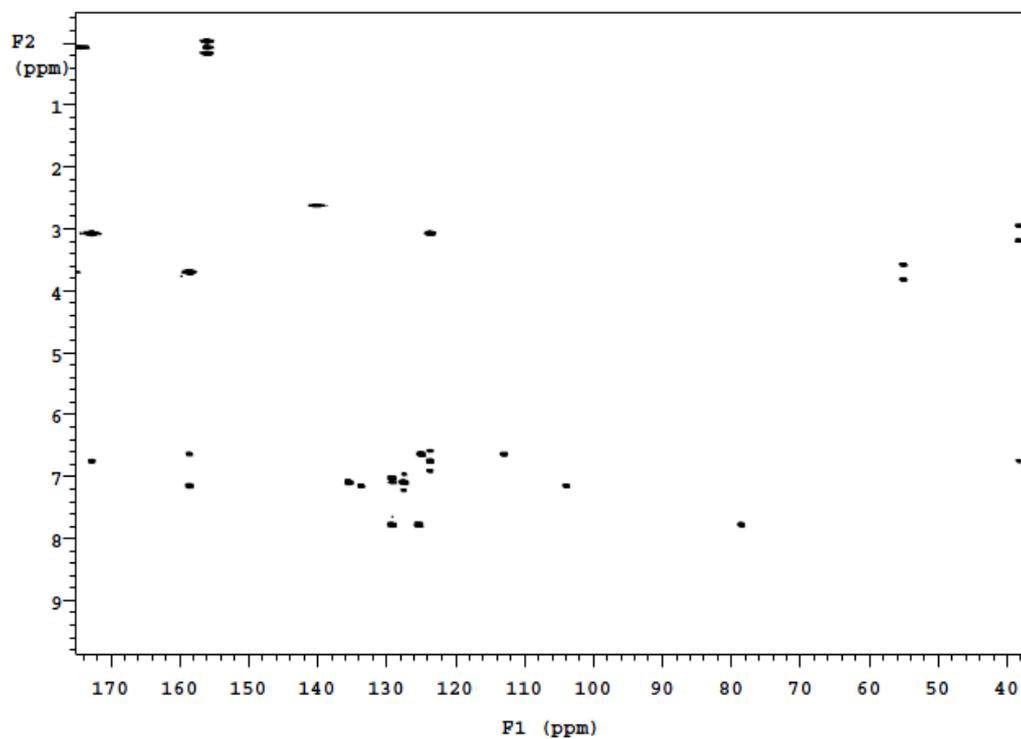


**Figura 2.9** Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del complesso **6a** in  $\text{CDCl}_3$ .

Le caratterizzazioni sopradescritte sono in linea con l'ipotesi di una coordinazione dell'anello ciclopentadienonico al metallo di tipo  $\eta^4$ . Inoltre le attribuzioni descritte per lo spettro  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR sono state confermate attraverso esperimenti bidimensionali quali HSQC e HMBC riportati in figura 2.10 e 2.11 dai quali è possibile identificare rispettivamente le correlazioni dirette (HSQC) e a distanza (HMBC) fra protoni e carbonio.

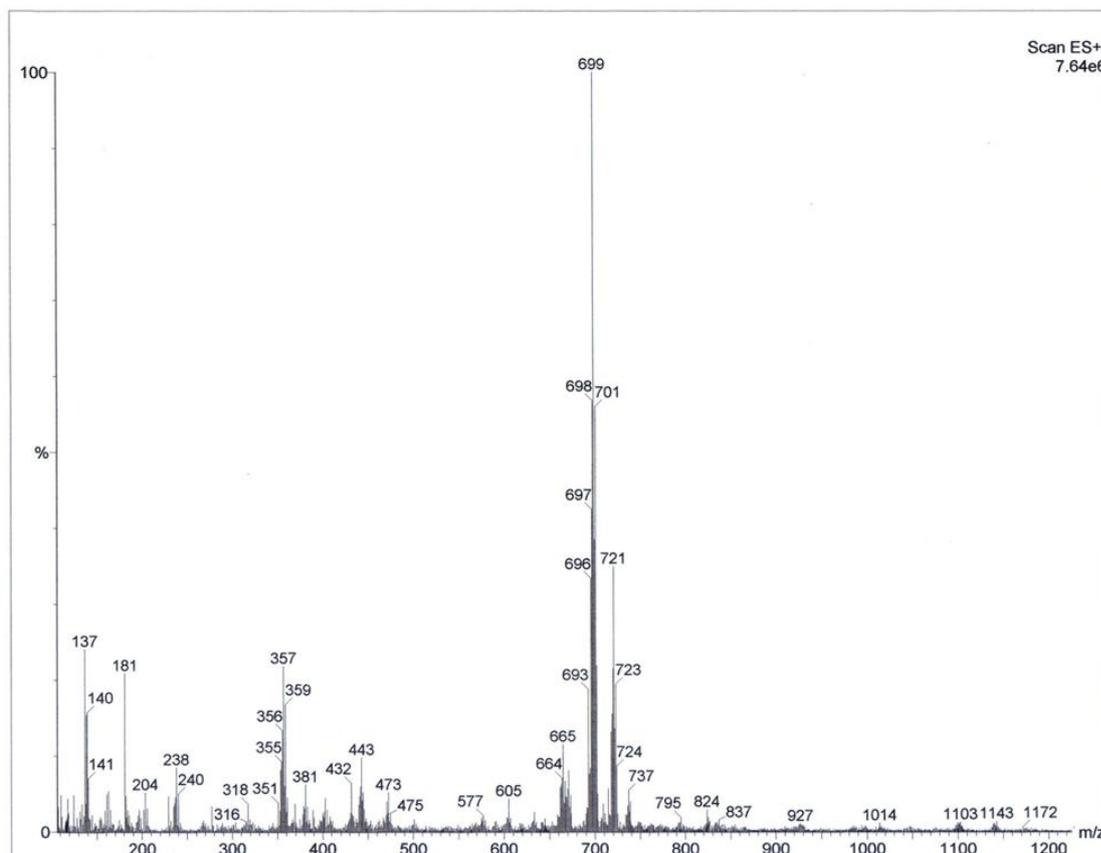


*Figura 2.10* Spettro bidimensionale HSQC del complesso **6a** in CDCl<sub>3</sub>.



*Figura 2.11* Spettro bidimensionale HMBC del complesso **6a** in CDCl<sub>3</sub>.

La formazione del prodotto è inoltre confermata dallo spettro di massa ESI-MS che mostra lo ione molecolare  $[M+H]^+$  a 699 m/z e  $[M + Na]^+$  a 721 m/z (Figura 2.12)



**Figura 2.12** Spettro di massa ESI-MS del complesso **6a**.

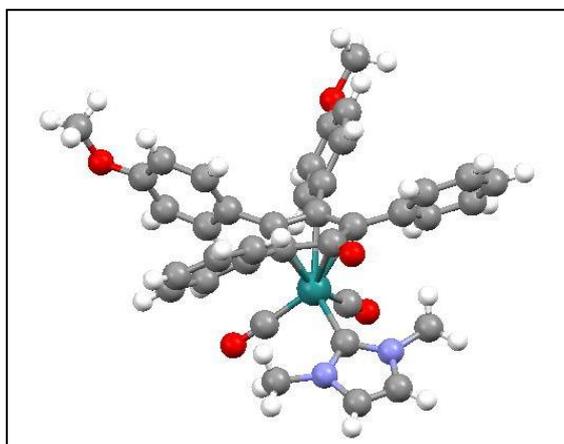
Ulteriore conferma della struttura proposta per il complesso **6a** in soluzione viene data dal confronto con la caratterizzazione del legante libero **3** e del complesso [triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)]rutenio (**5**). Confrontando i relativi spettri IR si può infatti notare come la banda del gruppo C=O nel caso di **6a** (Figura 2.7) risulta spostata a frequenze minori rispetto a quelle del legante ciclopentadienonico libero **3** ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1708  $\text{cm}^{-1}$ ) e a quelle del complesso triscarbonilico **5** ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1638  $\text{cm}^{-1}$ ). L'avvenuta coordinazione del legante NHC è confermata dalla presenza delle due bande attribuite al complesso monomerico **6a** (Figura 2.7) a frequenze minori rispetto alle tre relative al complesso triscarbonilico **5** ( $\nu(\text{CO})$ : 2079, 2025, 2005  $\text{cm}^{-1}$ ), comportamento imputabile alla maggior retrodonazione da parte del metallo.

Per quel che riguarda il confronto degli spettri  $^{13}\text{C}$ -NMR, in linea a quanto mostrato dallo spettro IR, si può notare lo spostamento dei segnali del complesso a campi più bassi rispetto ai relativi segnali di **3** e di **5** come mostrato in tabella 2.2.

**Tabella 2.2** Confronto fra i “chemical shift” dei complessi **3**, **5** e **6a**.

	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6a</b>
CO terminali [ppm]		194.53	202.47
C=O $\delta$ [ppm]	200.18	173.96	169.33
C-OCH <sub>3</sub> $\delta$ [ppm]	159.77	159.44	158.54
C <sub>2,5</sub> ciclopentadienone $\delta$ [ppm]	154.02	107.15	103.85
C <sub>3,4</sub> ciclopentadienone $\delta$ [ppm]	124.70	82.25	78.46
-OCH <sub>3</sub> $\delta$ [ppm]	55.15	55.15	55.00

E' stato infine possibile verificare la struttura del complesso **6a** allo stato solido tramite analisi diffrattometrica su cristallo singolo (Figura 2.13). Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti tramite doppio strato CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O.



**Figura 2.13** Struttura a raggi X del complesso **6a**.

Dall'analisi della struttura si riportano di seguito le principali distanze di legame:

- la distanza Ru-C<sub>NHC</sub> {Ru(1)-C(34)} risulta essere 2.117 Å.
- le distanze Ru-C {Ru(1)-C(5); Ru(1)-C(6); Ru(1)-C(4); Ru(1)-C(7); Ru(1)-C(3)(C=O)} tra il metallo e gli atomi di carbonio dell'anello ciclopentadienonico sono comprese tra 2.206-2.470 Å, la distanza maggiore è quella relativa al legame Ru-C=O in linea con una coordinazione di tipo  $\eta^4$ , compatibile inoltre con la distanza O-C {O(3)-C(3)} del gruppo carbonilico dell'anello ciclopentadienonico (1.245 Å) e con le distanze C-C {C(3)-C(4); C(3)-C(7); C(4)-C(5); C(5)-C(6); C(6)-C(7)} tra gli atomi di carbonio dell'anello ciclopentadienonico, comprese tra 1.475-1.426 Å.

- le distanze Ru-C {Ru(1)-C(1); Ru(1)-C(2)} tra il metallo e l'atomo di carbonio dei CO terminali risultano pari a 1.893 Å e 1.874 Å, mentre le distanze O-C {O(1)-C(1); O(2)-C(2)} tra l'atomo di ossigeno e l'atomo di carbonio dei CO terminali sono 1.128 Å e 1.151 Å.

La sintesi dei complessi **6b,c** avviene secondo le stesse modalità di reazione portando alla formazione quantitativa dei complessi riportati in figura 2.14.

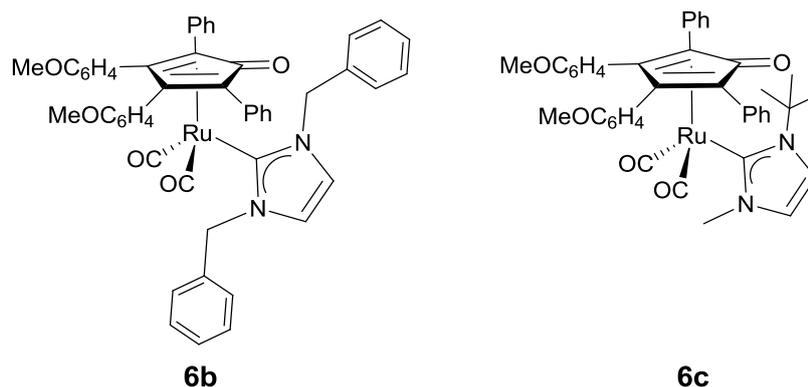


Figura 2.14 Complessi **6b**, **6c**

La reazione di transmetallazione fra i complessi di argento **2b[Br]**, **2b[Cl]**, **2c[I]** e il dimero di rutenio **4** viene in tutti i casi seguita attraverso spettroscopia IR (Tabella 2.3):

Tabella 2.3 Confronto spettri IR dei complessi **6b**, **6c**

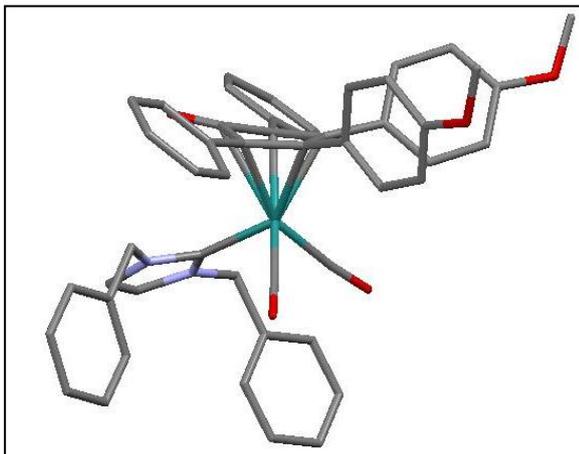
	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{C}=\text{C}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{C}=\text{O}) [\text{cm}^{-1}]$
<b>6b</b>	2006, 1947	1604, 1517	1587
<b>6c</b>	1996, 1933	1604, 1518	1587

La sopradescritta caratterizzazione IR e le corrispondenti caratterizzazioni NMR in soluzione risultano in linea con quanto descritto per il complesso **6a** e permettono di confermare la formazione dei complessi.

È interessante notare come il complesso **6b** presenti gli stessi spettri IR,  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  sia che venga preparato facendo reagire il complesso **2b[Br]** che il complesso **2b[Cl]** con il composto **4**: il controione del reagente di partenza non influenza la formazione del complesso, portando in entrambi i casi alla formazione del complesso **6b**.

I segnali al  $^{13}\text{C}$ -NMR dei complessi **6b** e **6c** relativi al carbonio carbenico cadono rispettivamente a  $\delta$  174.74 ppm (**6b**) e a  $\delta$  182.15 ppm (**6c**) a campi più bassi rispetto al corrispondente segnale a  $\delta$  172.72 ppm di **6a**.

Nel caso del complesso **6b** è stato possibile verificare la struttura allo stato solido tramite analisi diffrattometrica su cristallo singolo. Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti tramite doppio strato toluene/esano (Figura 2.15).

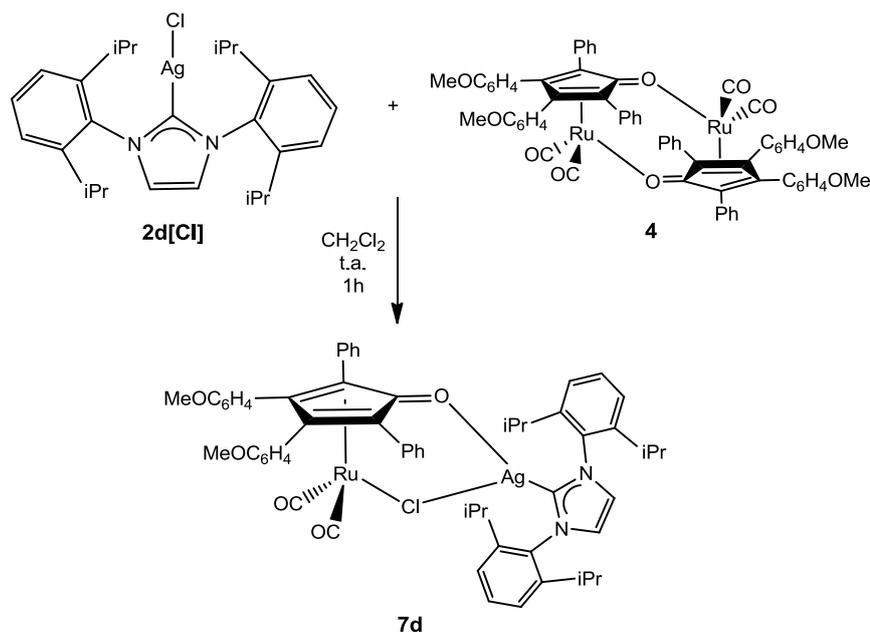


**Figura 2.15** Struttura a raggi X del complesso **6b**

Ad ulteriore conferma di quanto precedentemente detto, le distanze di legame ricavate dall'analisi della struttura di **6b** risultano molto simili a quelle del complesso **6a**: in particolare, la distanza Ru-C<sub>NHC</sub> {Ru(1)-C(34)} risulta essere 2.103 Å, valore molto vicino alla stessa distanza nel complesso **6a** (2.117Å).

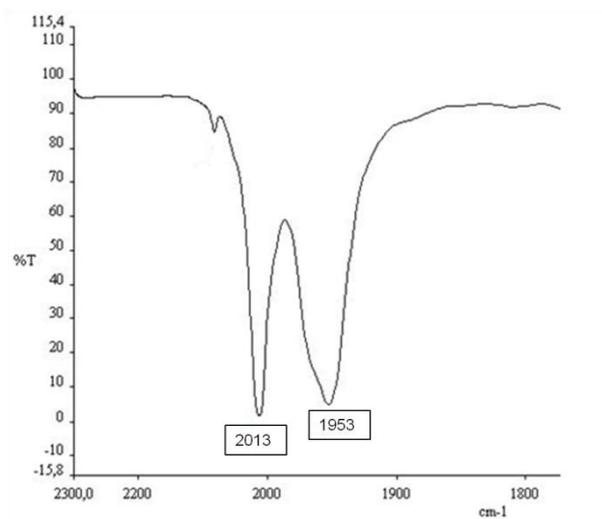
## 2.5.2 Sintesi di complessi dinucleari Ru-Ag-NHC

La reazione tra il complesso di argento **2d[Cl]** e il dimero **4** porta alla formazione del complesso [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene)argento cloruro]rutenio (**7d**) secondo lo schema 2.7 sotto riportato. Il prodotto **7d**, che si presenta come un solido marrone scuro, si ottiene con resa quantitativa filtrando il grezzo di reazione, evaporando il solvente sottovuoto e lavando il solido ottenuto con Et<sub>2</sub>O.



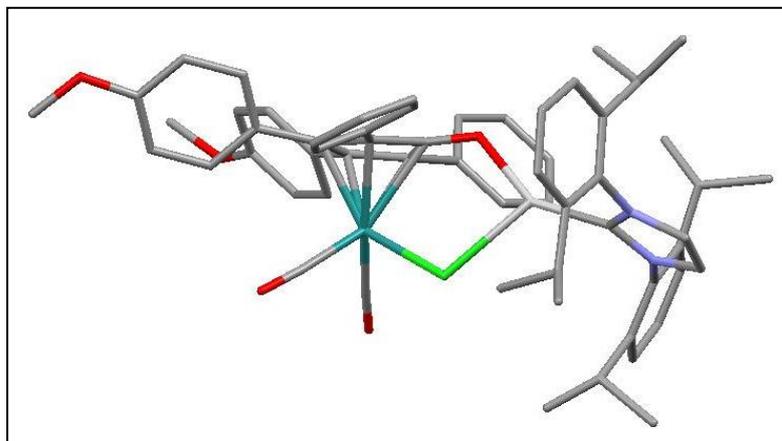
*Schema 2.7*

La reazione viene seguita tramite spettroscopia IR: si osserva la comparsa di due bande relative allo stretching dei carbonili terminali a 2013 cm<sup>-1</sup>, 1953 cm<sup>-1</sup> (Figura 2.15). Questi valori si trovano a frequenze minori rispetto a quelle del complesso **4** ( $\nu(\text{CO})$ : 2018 cm<sup>-1</sup>, 1967 cm<sup>-1</sup>) e a frequenze maggiori rispetto a quelle dei complessi **6**.



*Figura 2.15* Spettro IR del complesso **7d**: zona dei carbonili terminali.

La struttura del complesso **7d** è stata ottenuta tramite analisi diffrattometrica, allo stato solido, su cristallo singolo (Figura 2.16). Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti tramite doppio strato  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Etp}$ .



**Figura 2.16** Struttura a raggi X del complesso **7d**.

Come evidenziato dalla struttura, a seguito dell'apertura del dimero **4** si ha la formazione di un complesso dinucleare Ru-Ag con un atomo di cloro a ponte fra l'atomo di rutenio e l'atomo di argento. Quest'ultimo non funziona da agente transmetallante ma rimane legato al carbene e stabilizza il complesso attraverso la formazione di un legame con l'ossigeno del gruppo carbonilico del legante ciclopentadienonico.

Dall'analisi della struttura si riportano di seguito le principali distanze di legame:

- la distanza  $\text{Ag-C}_{\text{NHC}}$  {Ag(1)-C(34)} risulta essere 2.086 Å.
- è interessante notare come, la diversa coordinazione dell'atomo di Ru e dell'atomo di O del gruppo carbonilico, rispetto a quella dei complessi di tipo **6** in cui si ha la formazione del legame Ru-carbene, non sembra influenzare l'interazione Ru-anello ciclopentadienonico. Confrontando le distanze riportate in tabella 2.4, si evidenzia come queste risultino pressoché invariate:

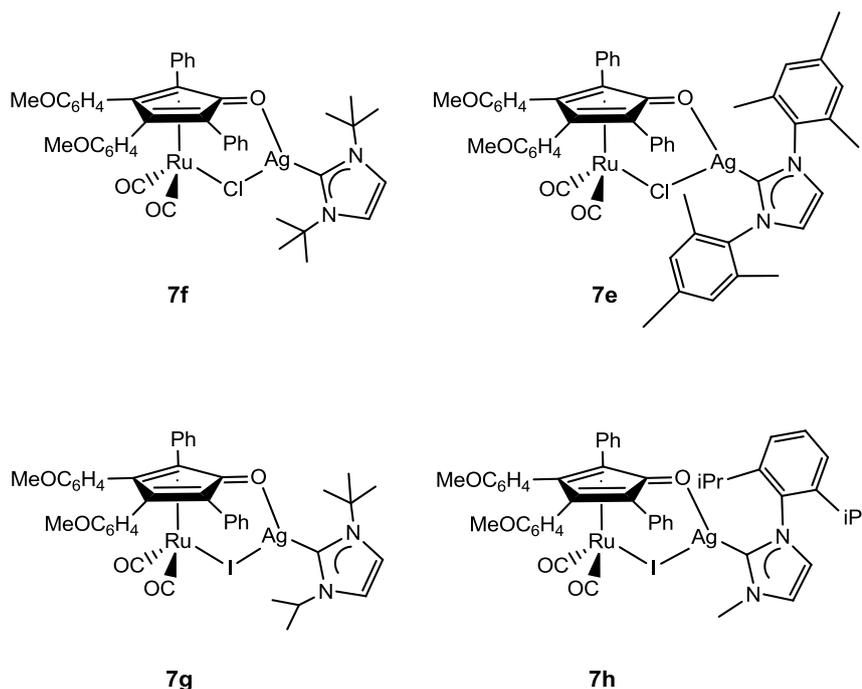
**Tabella 2.4** Confronto tra le distanze di legame dei composti **6a** e **7d**

	<b>6a</b>	<b>7d</b>
<b>Ru-C [Å]</b> Ru(1)-C(5); Ru(1)-C(6); Ru(1)-C(4); Ru(1)-C(7); Ru(1)-C(3)(C=O)	2.206-2.470	2.190-2.424
<b>O-C [Å]</b> O(3)-C(3)	1.245	1.246
<b>C-C [Å]</b> C(3)-C(4); C(3)-C(7); C(4)-C(5); C(5)-C(6); C(6)-C(7)	1.426-1.475	1.437-1.471
<b>Ru-C [Å]</b> Ru(1)-C(1); Ru(1)-C(2)	1.874-1.893	1.865-1.873
<b>O-C [Å]</b> O(1)-C(1); O(2)-C(2)	1.128-1.151	1.142-1.149

Ad ulteriore conferma di quanto appena detto, considerando l'analisi  $^1\text{H-NMR}$  del complesso **7d** è possibile notare come lo spettro non presenti variazioni significative nei chemical shift rispetto allo spettro relativo al complesso **6a**; in particolare il segnale diagnostico dell'O-CH<sub>3</sub> per il primo complesso si trova a  $\delta$  3.68 ppm e per il secondo a  $\delta$  3.71 ppm.

Si ipotizza che la formazione del complesso di tipo **7** sia dovuta al forte ingombro sterico dei sostituenti legati agli atomi di azoto imidazolici, che impedisce l'ottenimento di una coordinazione diretta Ru-C<sub>carbenico</sub> tramite reazione di transmetallazione. Questa ipotesi è stata verificata utilizzando una serie di complessi di argento variamente ingombrata come descritto nel seguito.

La sintesi dei complessi **7e**, **7f**, **7g**, **7h** viene condotta seguendo le stesse condizioni di sintesi adottate per il complesso **7d** portando alla formazione quantitativa dei complessi riassunti in figura 2.17, caratterizzati attraverso spettroscopia IR e  $^1\text{H-NMR}$ .

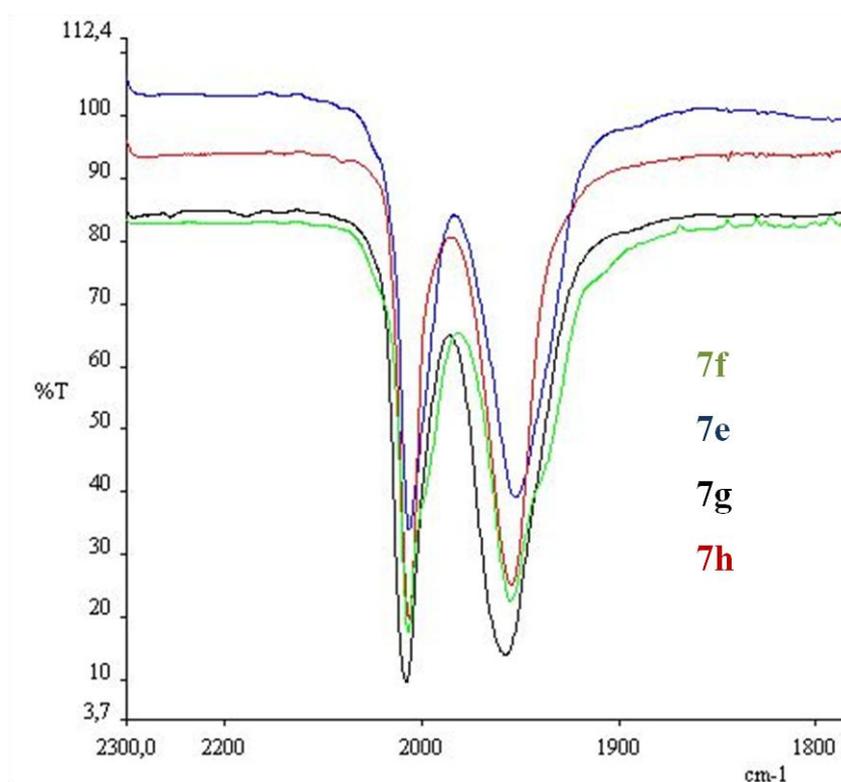


**Figura 2.17** Complessi **7e**, **7f**, **7g**, **7h**

La reazione fra i complessi di argento **2f**[Cl], **2e**[Cl], **2g**[I], **2h**[I] e il dimero di rutenio **4** viene in tutti i casi seguita attraverso spettroscopia IR (Tabella 2.5, Figura 2.17):

**Tabella 2.5** confronto fra le frequenze IR di **7e**, **7f**, **7g**, **7h**

	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{C}=\text{C}) [\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{C}=\text{O}) [\text{cm}^{-1}]$
<b>7f</b>	2014, 1955	1608, 1518	1587
<b>7e</b>	2013, 1954	1608, 1517	1587
<b>7g</b>	2016, 1958	1609, 1518	1577
<b>7h</b>	2014, 1955	1609, 1518	1577



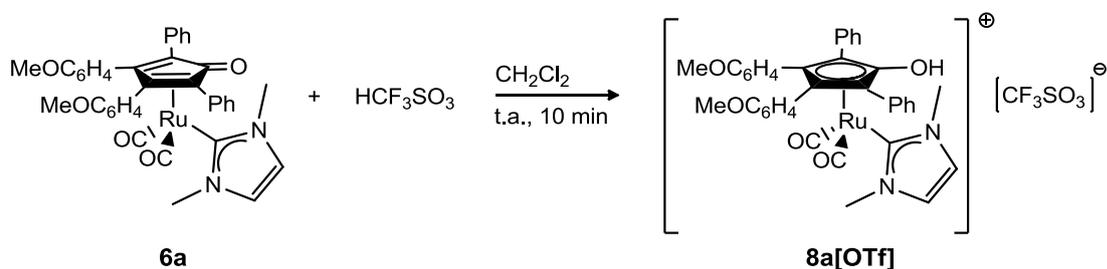
**Figura 2.17** Spettro IR dei complessi **7e**, **7f**, **7g**, **7h**: zona dei carbonili terminali.

Per questi quattro complessi, come per il complesso **7d**, le bande relative allo stretching dei carbonili terminali risultano a frequenze minori rispetto a quelle del composto dimerico **4** ( $\nu(\text{CO})$ :  $2018 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1967 \text{ cm}^{-1}$ ) e a frequenze maggiori rispetto a quelle dei complessi **6**. Il fatto che i valori si trovino nello stesso range di quelli del complesso **7d** ( $\nu(\text{CO})$ :  $2013 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1953 \text{ cm}^{-1}$ ) avvalorata l'ipotesi della formazione di complessi dinucleari Ru-Ag con l'inserzione dell'atomo di alogenuro a ponte fra l'atomo di rutenio e l'atomo di argento. È interessante notare, inoltre, come la formazione dei complessi sia indipendente dall'alogenuro presente nel reagente di partenza.

Infine, è importante sottolineare che i composti di tipo **7**, seppure stabili per breve periodo, tendono a decomporre sia quando si trovano in soluzione che allo stato solido. Per i composti tutti i composti (**7d**, **7e**, **7f**, **7g**, **7h**) non è ancora stato possibile identificare la natura del prodotto di decomposizione.

### 2.5.3 Formazione di complessi cationici

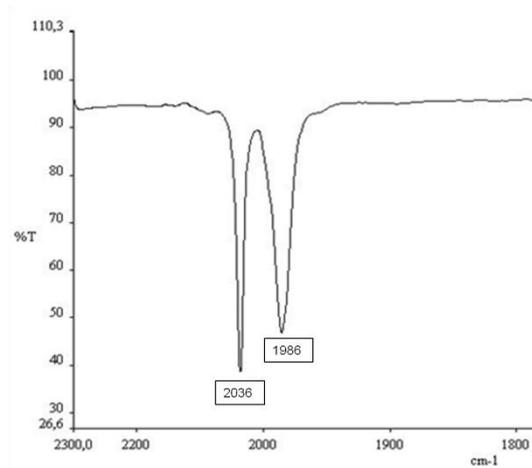
La protonazione del complesso **6a** avviene per reazione con  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  in eccesso e porta alla formazione del complesso dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato **8a[OTf]** (schema 2.8) con resa quantitativa. **8a[OTf]** viene purificato attraverso lavaggi con  $\text{Et}_2\text{O}$  e si presenta come un solido rosa chiaro.



*Schema 2.8*

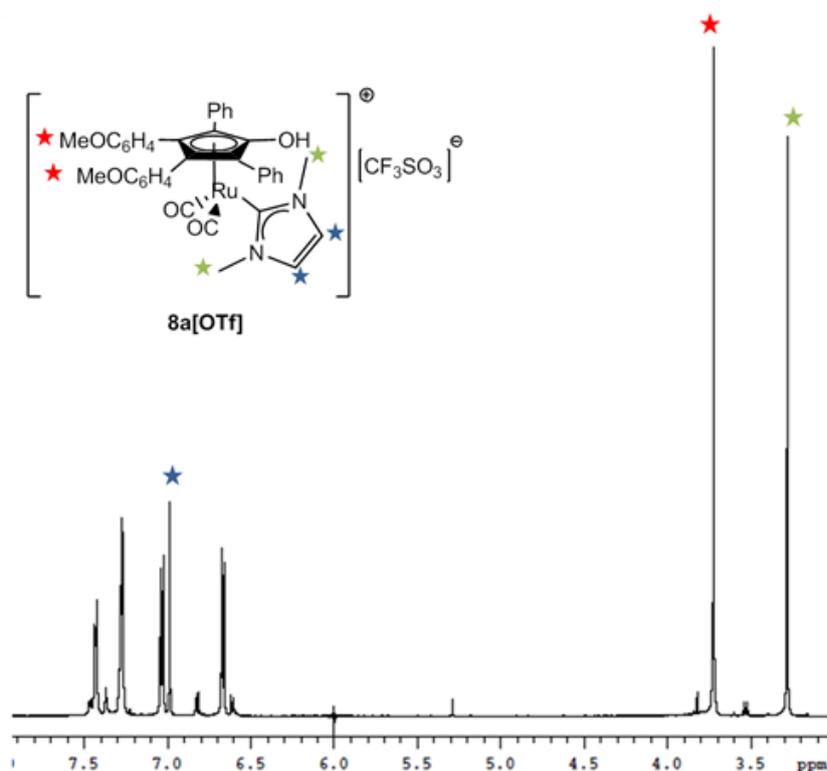
La reazione viene seguita tramite spettroscopia IR, osservando lo spostamento, a frequenze più alte, delle bande relative allo stretching dei carbonili terminali da  $2004\text{cm}^{-1}$  e  $1945\text{cm}^{-1}$  del complesso **6a** a  $2037\text{cm}^{-1}$  e  $1986\text{cm}^{-1}$  del complesso **8a[OTf]** (Figura 2.18) Questo spostamento è indice dell'avvenuta protonazione del complesso che implica un cambiamento di coordinazione da  $\eta^4$ , caratteristica del legante nella forma ciclopentadienonica, ad  $\eta^5$ , caratteristica del legante nella forma ciclopentadienilica.

Quanto affermato è ulteriormente confermato dalla scomparsa della banda relativa allo stretching del legame  $\text{C}=\text{O}$  ( $1586\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 2.18** Spettro IR del complesso **8a[OTf]**: zona dei carbonili terminali.

Il prodotto viene inoltre identificato tramite tecniche spettroscopiche in soluzione quali NMR ed ESI-MS.



**Figura 2.19** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso **8a[OTf]** in  $\text{CDCl}_3$

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 2.19) del complesso **8a[OTf]** mostra i seguenti segnali: nella zona tra 7.43-7.01 ppm si trovano i segnali relativi ai CH aromatici del legante ciclopentadienonico, a  $\delta$  6.97 ppm il segnale relativo ai CH dell'anello imidazolico dell'NHC, a  $\delta$  3.71 ppm il segnale relativo al gruppo -OMe e a  $\delta$  3.27 ppm il segnale relativo ai metili legati agli atomi di azoto imidazolici.

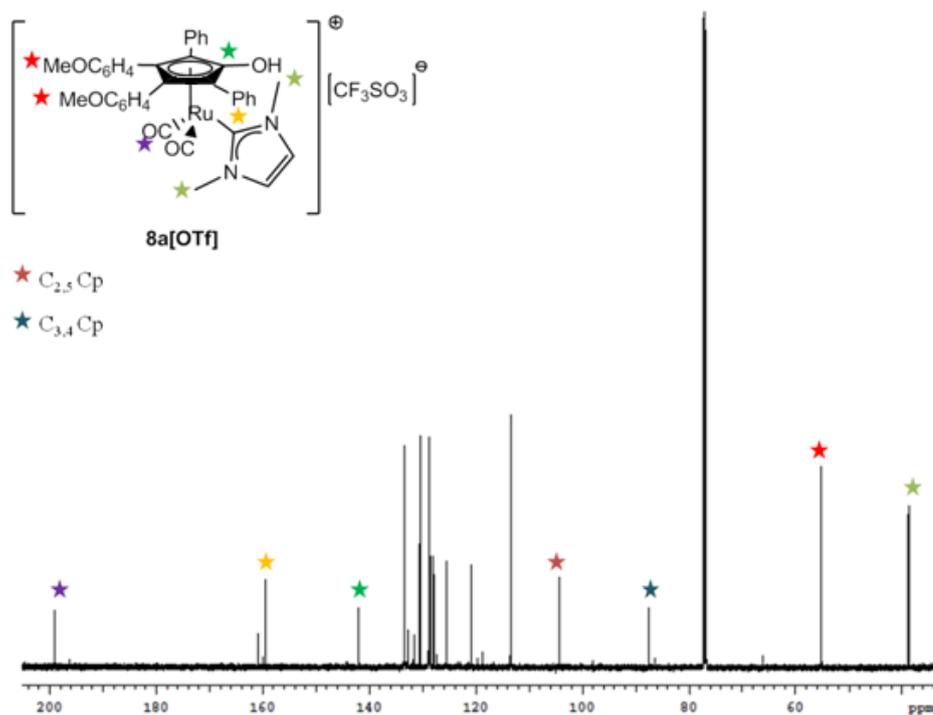


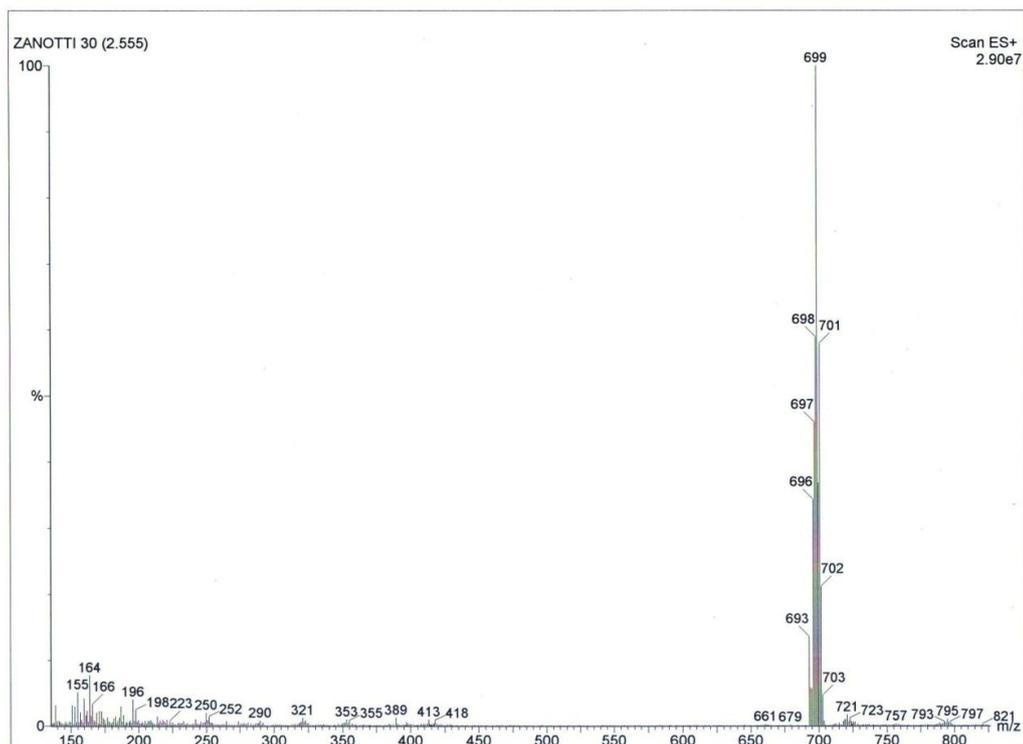
Figura 2.20 Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del complesso **8a[OTf]** in  $\text{CDCl}_3$ .

Considerando lo spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 2.20), l'avvenuta protonazione del gruppo carbonilico è confermata dallo spostamento del segnale da  $\delta$  169.33 ppm ( $\text{C}_1=\text{O}$ , Cp) del complesso **6a** a  $\delta$  142.77 ppm ( $\text{C}-\text{OH}$ , Cp) del complesso **8a[OTf]**. Si nota, inoltre, uno spostamento significativo del segnale relativo al carbonio carbenico legato all'atomo di rutenio da  $\delta$  172.72 ppm di **6a** a  $\delta$  161.35 ppm di **8a[OTf]**. Gli altri segnali non mostrano spostamenti importanti.

Lo spettro  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) mostra il segnale a  $\delta$  -78.34ppm del anione triflato.

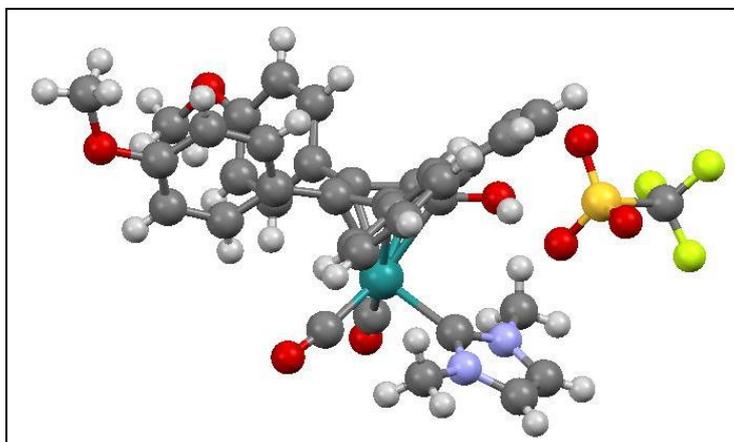
Le caratterizzazioni sopradescritte verificano la formazione di un complesso cationico e l'ipotesi di una coordinazione dell'anello ciclopentadienilico al metallo di tipo  $\eta^5$ . Inoltre le attribuzioni descritte per lo spettro  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR sono state confermate attraverso esperimenti bidimensionali quali HSQC e HMBC.

La formazione del prodotto è inoltre confermata dallo spettro di massa ESI-MS che mostra lo ione molecolare  $[\text{M}]^+$  a 699 m/z (Figura 2.21) e  $[\text{M}]^-$  a 149 m/z.



**Figura 2.21** Spettro di massa ESI-MS del complesso **8a[OTf]**.

E' stato infine possibile verificare la struttura del complesso **8a[OTf]** allo stato solido tramite analisi diffrattometrica su cristallo singolo (Figura 2.22). Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti tramite doppio strato toluene/esano.



**Figura 2.22** Struttura a raggi X del complesso **8a[OTf]**.

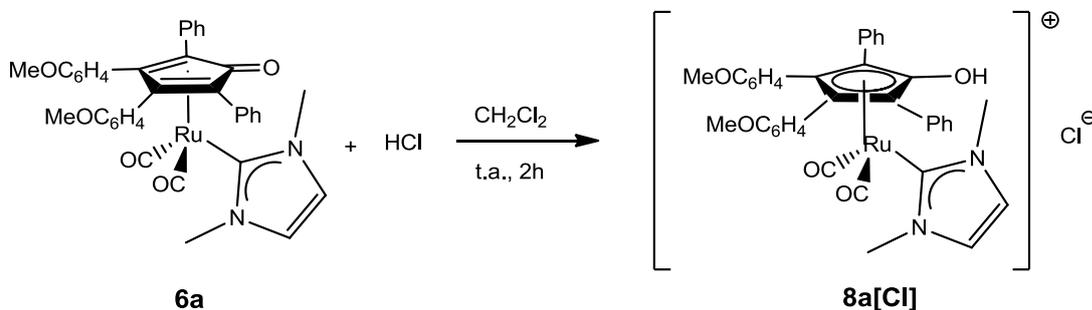
Dall'analisi della struttura si riportano di seguito le principali distanze di legame:

- la distanza Ru-C<sub>NHC</sub> {Ru(1)-C(34)} risulta essere 2.101 Å.
- le distanze Ru-C {Ru(1)-C(5); Ru(1)-C(6); Ru(1)-C(4); Ru(1)-C(7); Ru(1)-C(3)(C-OH)} tra il metallo e gli atomi di carbonio dell'anello ciclopentadienilico sono comprese tra 2.227-2.323 Å, mentre la distanza O-C {O(3)-C(3)} del gruppo C-OH dell'anello ciclopentadienilico è pari a 1.335 Å. Dal confronto con le

distanze di legame del complesso neutro **6a**, la distanza del legame ossidrilico C-OH (1.335 Å) risulta maggiore rispetto a quella del C=O del **6a** (1.245 Å) e le distanze fra il rutenio e i cinque atomi di carbonio dell'anello ciclopentadienilico variano in un range più ristretto (vedi paragrafo 2.5.1) ad ulteriore conferma dell'aromatizzazione dell'anello ciclopentadienonico a idrossiciclopentadienilico ( $\eta^4 \rightarrow \eta^5$ ).

- la distanza O-H {O(3)-H(3)} risulta essere 0.885 Å.
- le distanze Ru-C {Ru(1)-C(1); Ru(1)-C(2)} tra il metallo e l'atomo di carbonio dei CO terminali risultano pari a 1.882 Å e 1.881 Å, mentre le distanze O-C {C(1)-O(1); C(2)-O(2)} tra l'atomo di ossigeno e l'atomo di carbonio dei CO terminali sono 1.146 Å e 1.143 Å.

La protonazione del complesso **6a** è stata condotta anche per reazione con una soluzione acquosa di HCl in eccesso che ha portato alla formazione del complesso dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio cloruro (**8a[Cl]**) (schema 2.9). Il prodotto si presenta come un solido rosa chiaro e viene ottenuto in resa quantitativa.

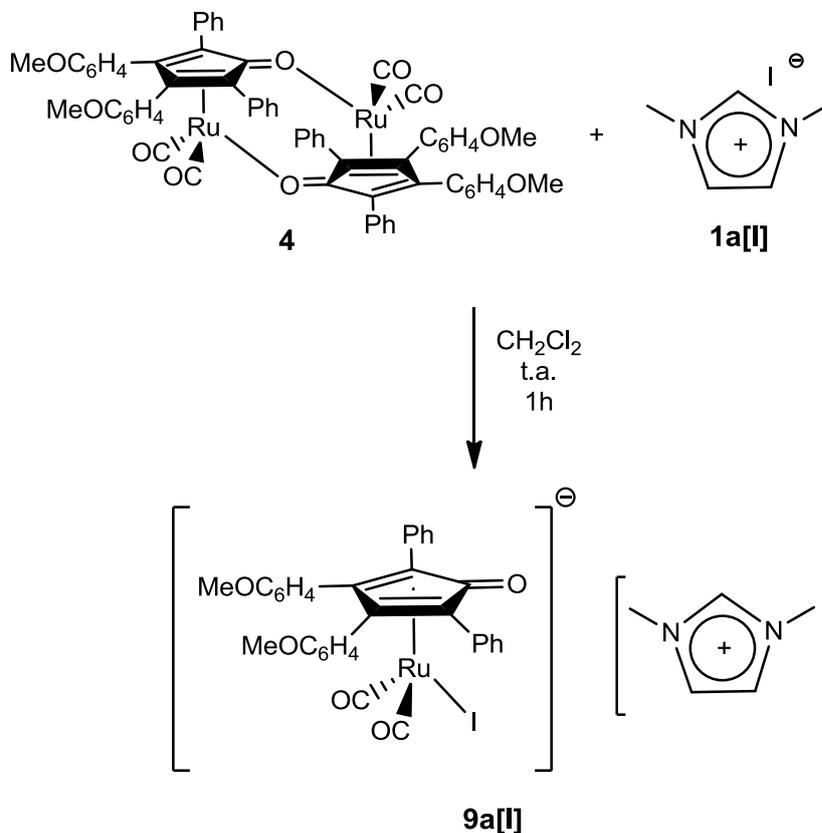


*Schema 2.9*

La caratterizzazione del prodotto, eseguita tramite spettroscopia IR, NMR ed ESI-MS, risulta in linea con quella del complesso **8a[OTf]**.

## 2.6 Reattività del dimero di rutenio (4) con i sali di imidazolio

Facendo reagire il sale di imidazolio **1a[I]** e il dimero di rutenio **4** secondo lo schema **2.10** sotto riportato, si ottiene il complesso dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(iodio)rutenio][1,3-dimetilimidazolio] (**9a[I]**).

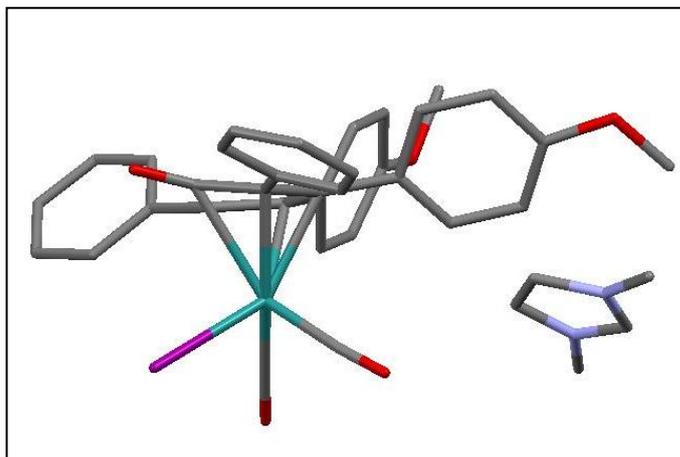


*Schema 2.10*

La reazione viene seguita tramite spettroscopia IR: si osserva la scomparsa delle bande relative allo stretching dei carbonili terminali del complesso **4** ( $\nu(\text{CO})$ :  $2018\text{ cm}^{-1}$ ,  $1967\text{ cm}^{-1}$ ) e la concomitante comparsa di due bande a  $2004\text{ cm}^{-1}$  e  $1945\text{ cm}^{-1}$ . Sono presenti, inoltre, due bande relative allo stretching del doppio legame C=C rispettivamente a  $1604\text{ cm}^{-1}$  e  $1518\text{ cm}^{-1}$  e una banda relativa allo stretching del doppio legame C=O a  $1579\text{ cm}^{-1}$ .

Il prodotto viene identificato, allo stato solido, tramite analisi diffrattometrica e, in soluzione, tramite tecniche spettroscopiche quali NMR ed ESI-MS

Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti tramite doppio strato toluene/esano. La struttura del complesso **9a[I]** è riportata in figura 2.22.



**Figura 2.22** Struttura a raggi X di **9a[I]**

Come evidenziato dalla struttura, a seguito dell'apertura del dimero **4** si ha la coordinazione dello ione ioduro al frammento del complesso di rutenio a formare un complesso anionico, il cui controione è il sale di imidazolio. Anione e controione formano di fatto una coppia ionica stabile in soluzione.

L'analisi della struttura evidenzia che le distanze caratteristiche dell'interazione Ru-anello ciclopentadienonico sono in linea con quelle dei complessi di tipo **6**. La distanza Ru-I {Ru(1)-I(1)} risulta essere 2.760 Å.

La formazione del complesso **9a[I]** è inoltre confermata dallo spettro di massa ESI-MS che mostra il frammento di rutenio negli ioni negativi a 729 m/z e il sale di imidazolio negli ioni positivi a 97 m/z. (Figura 2.23)

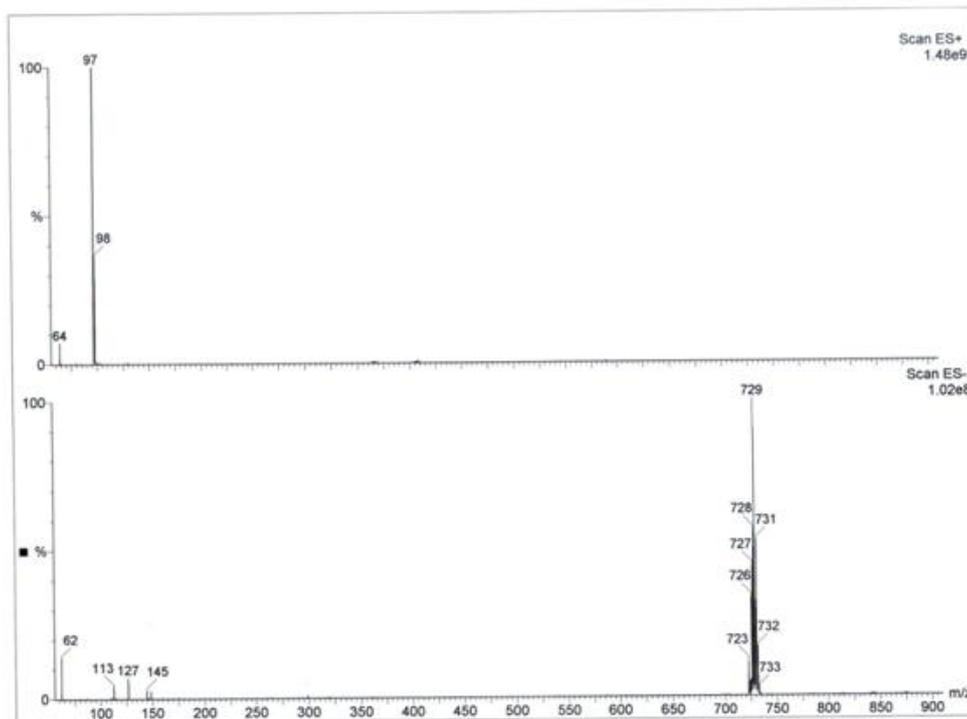


Figura 2.23 Spettro di massa ESI-MS del complesso **9a[I]**.

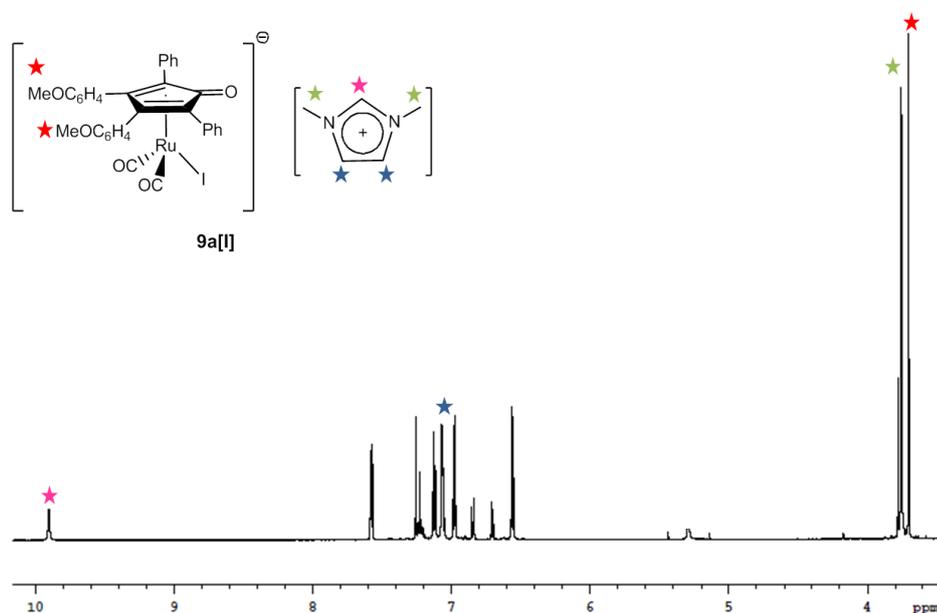


Figura 2.24 Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso **9a[I]** in  $\text{CDCl}_3$ .

In figura 2.24 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): la presenza del sale di imidazolio come controione è confermata dal segnale relativo al protone acido dell'anello imidazolico a  $\delta$  9.91 ppm. Confrontando questo spettro con quello di **1a[I]** si può notare come i chemical shift siano spostati a campi più alti. In particolare, nella zona tra 7.58-6.55 ppm si trovano i segnali relativi ai CH aromatici del legante

tetraarilciclopentadienonico, a  $\delta$  7.07 ppm il segnale relativo ai CH dell'anello imidazolico, a  $\delta$  3.75 ppm il segnale relativo ai metili legati agli atomi di azoto imidazolici e a  $\delta$  3.70 ppm il segnale relativo al gruppo metossi.

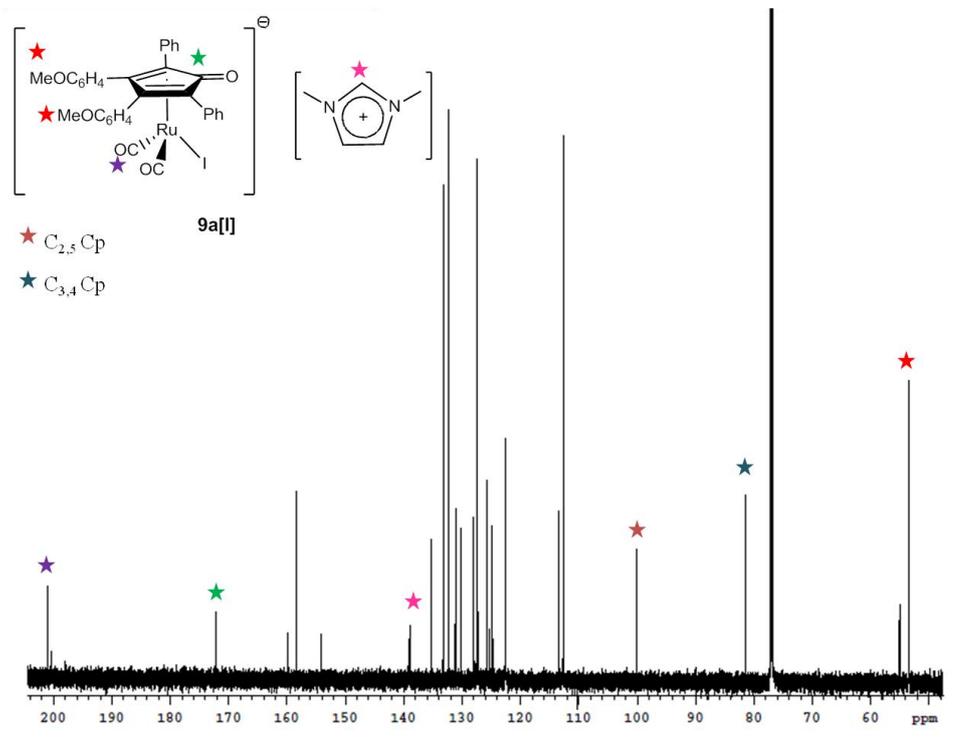
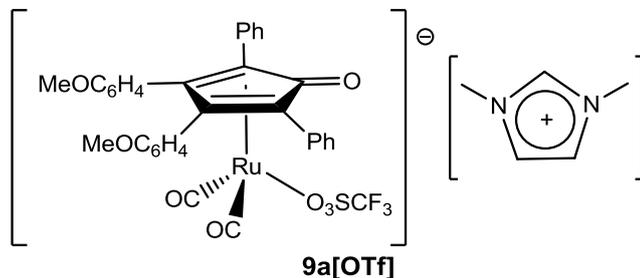


Figura 2.25 Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del complesso **9a[I]** in  $\text{CDCl}_3$ .

In linea con quanto osservato nell'analisi  $^1\text{H}$ -NMR, nello spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (Figura 2.25) si può notare la presenza a  $\delta$  138.96 ppm del segnale relativo al carbonio NCHN dell'anello imidazolico. Confrontando questo spettro con quello del complesso **6a**, si può notare uno spostamento del segnale del carbonile del legante ciclopentadienonico a  $\delta$  172.12 ppm (**6a**,  $\delta$  169.33 ppm) e dei segnali relativi ai carboni quaternari  $\text{C}_{2,5}$  e  $\text{C}_{3,4}$  dell'anello ciclopentadienonico a  $\delta$  100.09 ppm e  $\delta$  81.40 ppm (**6a**,  $\delta$  103.85 ppm e  $\delta$  78.46 ppm).

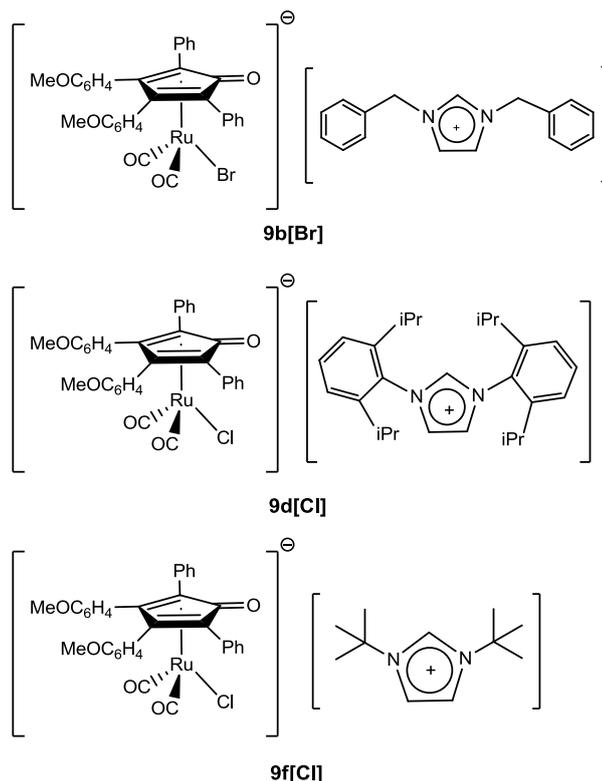
Le attribuzioni descritte per lo spettro  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR sono state confermate attraverso esperimenti bidimensionali HSQC e HMBC.

La stessa reazione è stata condotta tra il dimero **4** e i sali di imidazolio **1a[OTf]** e **1a[NTf<sub>2</sub>]**. Nel primo caso si ha la formazione di un composto di tipo **9** (**9a[OTf]**, figura 2.26), come confermato dall'analisi IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR e <sup>19</sup>F-NMR; nel secondo caso non avviene la reazione.



**Figura 2.26** Composto **9a[OTf]**

Si è passati quindi allo studio della reattività del dimero di rutenio **4** con i sali di imidazolio, **1b[Br]**, **1d[Cl]**, **1f[Cl]**, **1f[NTf<sub>2</sub>]**, **1f[OTf]** che è stato condotto nelle stesse condizioni soprascritte ad ha portato alla formazione dei composti **9b[Br]**, **9d[Cl]**, **9f[Cl]** (Figura 2.27):



**Figura 2.27** Composti **9b[Br]**, **9d[Cl]**, **9f[Cl]**

Tutte le reazioni vengono seguite tramite spettroscopia IR e i composti caratterizzati tramite <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR. In tabella 2.7 si riportano i dati più significativi, che risultano in linea a quelli del complesso **9a[I]**: le frequenze relative agli stretching dei

carbonili terminali e i segnali relativi al carbonio NCHN dell'anello imidazolico. Questo permette di confermare la formazione di complessi di tipo **9**.

Tabella 2.7 Caratterizzazione composti **9b[Br]**, **9d[Cl]**, **9f[Cl]**

	<b>9b[Br]</b>	<b>9d[Cl]</b>	<b>9f[Cl]</b>
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	2006, 1945	2000, 1937	2001, 1938
$\delta \text{NCHN} [\text{ppm}]$	138.96	135.13	134.16
$\delta \text{C=O} [\text{ppm}]$	171.34	170.80	172.10
$\delta \text{C}_{2,5}\text{ciclopentadienone} [\text{ppm}]$	99.47	100.01	100.20
$\delta \text{C}_{3,4}\text{ciclopentadienone} [\text{ppm}]$	81.98	88.56	82.47

E' stato possibile verificare la struttura del complesso **9f[Cl]** allo stato solido tramite analisi diffrattometrica su cristallo singolo (Figura 2.28). Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti tramite doppio strato  $\text{CDCl}_3/\text{EtP}$ .

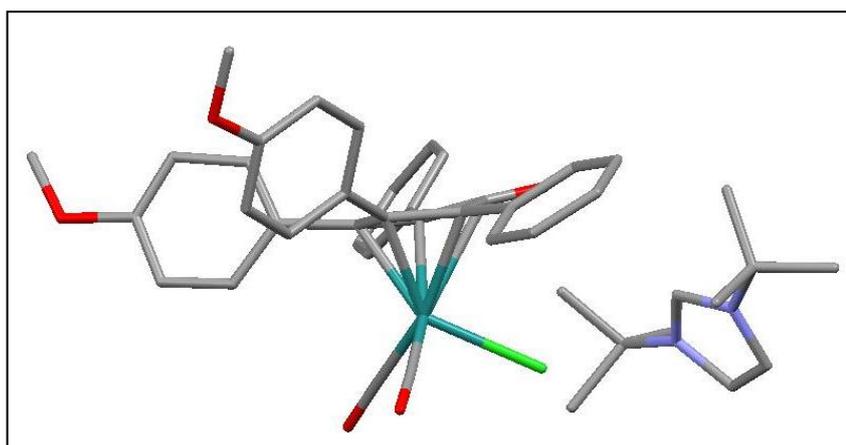


Figura 2.28 Struttura a raggi X di **9f[Cl]**

Come nel caso di **9a[I]**, la struttura di **9f[Cl]** mostra la coordinazione, a seguito dell'apertura del dimero **4**, dello ione cloruro al frammento del complesso di rutenio: si forma il complesso anionico con il sale di imidazolio libero come controione. L'analisi della struttura evidenzia che le distanze caratteristiche dell'interazione Ru-anello ciclopentadienonico sono in linea con quelle dei complessi di tipo **6**. La distanza Ru-Cl {Ru(1)-Cl(1)} risulta essere 2.446 Å.

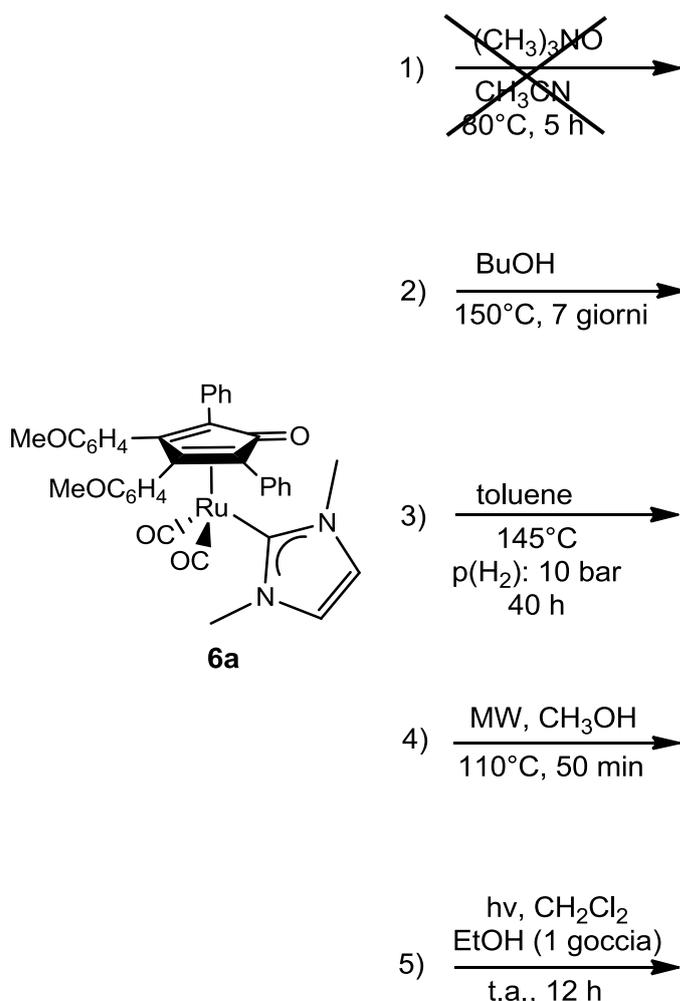
La reazione tra il dimero di rutenio **4** e i sali di imidazolio **1f[NTf<sub>2</sub>]** e **1f[OTf]** non ha portato alla formazione di un composto di tipo **9**: si ipotizza che questo sia dovuto al forte ingombro sterico dei sostituenti tert-butilici sul sale di imidazolio e alla scarsa reattività di questa classe di composti quando sono coinvolte le specie  $\text{NTf}_2^-$  e  $\text{OTf}^-$  come controione (vedi paragrafo 2.3).

## 2.7 Tentativi di rimozione del CO

### 2.7.1 Tentativi di rimozione del CO dal complesso 6a

Come anticipato nell'introduzione (vedi par 1.5), al fine di ottenere un complesso dimerico/idrurico del tipo di Shvo in cui un carbonile è sostituito da un legante NHC, si sono effettuati diversi tentativi di rimozione di un gruppo CO dal complesso **6a**. Si sono utilizzate cinque diverse condizioni di reazione (Schema 2.11) che permettessero di raggiungere temperature elevate e di sfruttare l'irradiazione UV e la reattività di  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ , reagente tipicamente usato per questo tipo di reazioni. Tutti i tentativi hanno portato all'ottenimento di una miscela di prodotti stabili, caratterizzati mediante spettroscopia IR. Si tratta di risultati preliminari che richiedono approfondimenti dal punto di vista della caratterizzazione: sono state effettuate analisi di tipo NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC, HMBC) su alcuni dei grezzi di reazione finora ottenuti, che sono però risultate di difficile interpretazione in quanto non in linea con i prodotti che erano stati ipotizzati. Allo scopo di isolare i prodotti ottenuti sono stati effettuati numerosi tentativi di cristallizzazione che, finora, non hanno consentito di ottenere cristalli singoli utili alla caratterizzazione tramite cristallografia a raggi X.

L'analisi approfondita di queste miscele di reazione sarà soggetta di studi futuri allo scopo di ottenere informazioni sulla complessa reattività di questi sistemi nelle condizioni prese in esame.



**Schema 2.11**

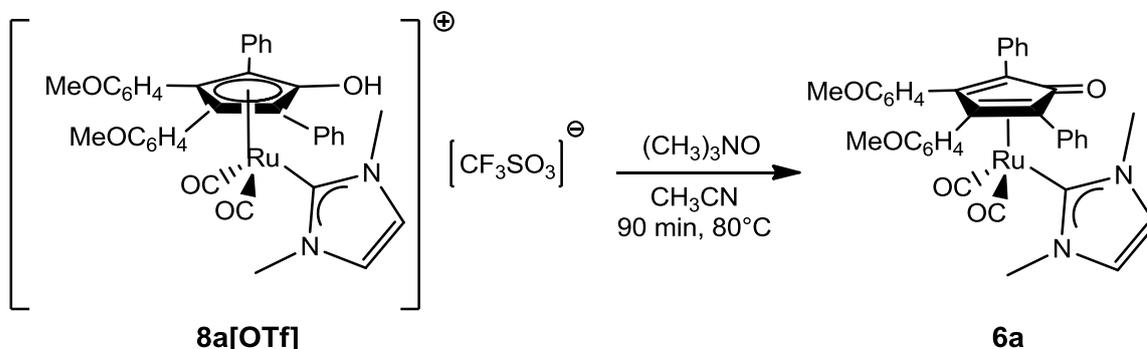
Dall'analisi degli spettri IR è, comunque, già possibile definire alcuni importanti dettagli. In particolare, nel primo e nel quarto tentativo, lo spettro IR, registrato a fine reazione, mostra le bande caratteristiche del complesso di partenza (**6a**,  $\nu(\text{CO})$ :  $2004 \text{ cm}^{-1}$  e  $1945 \text{ cm}^{-1}$ ), ad indicare la non avvenuta reazione. Il complesso **6a** risulta quindi stabile, nelle condizioni impiegate, in presenza di  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  e al riscaldamento.

Gli spettri IR registrati negli altri tre tentativi hanno mostrato la scomparsa delle bande caratteristiche del complesso **6a**. In particolare, nel caso della reazione in BuOH, nella zona degli stretching dei carbonili si registra la presenza di un solo segnale ( $\nu(\text{CO})$ :  $1936 \text{ cm}^{-1}$ ): questo costituisce una buona indicazione sulla possibile formazione del prodotto desiderato; ulteriori analisi quali NMR ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , HSQC e HMBC) non vengono riportate in quanto ancora in fase di studio.

Sia per la reazione condotta in autoclave che mediante irradiazione UV, dalle analisi IR è emersa la formazione di diverse miscele di prodotti che non sono stati ancora identificati.

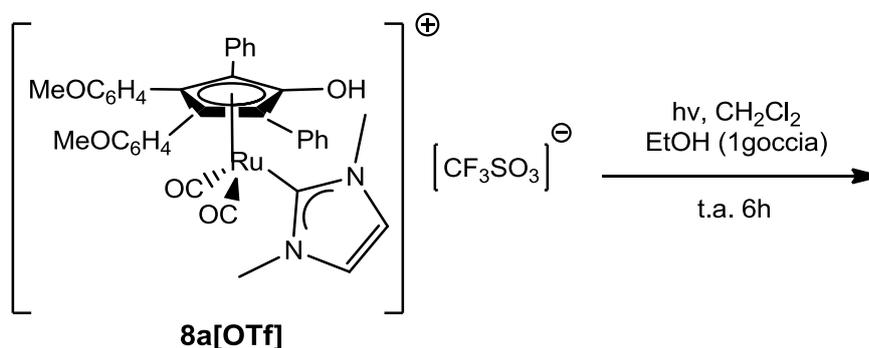
### 2.7.2 Tentativi di rimozione del CO dal complesso 8a[OTf]

Per facilitare l'estrazione del gruppo CO si sono effettuati due tentativi sul complesso di rutenio cationico 8a[OTf], secondo gli schemi di reazione 2.12 e 2.13 sottoriportati.



Schema 2.12

L'analisi IR, al termine della reazione, mostra le due bande dei carbonili terminali rispettivamente a  $2004\text{ cm}^{-1}$  e  $1945\text{ cm}^{-1}$  identificative del complesso 6a; si osserva quindi una reazione di tipo acido-base che porta alla formazione del prodotto 6a, fornendo una conferma della stabilità del complesso in queste condizioni.



Schema 2.13

La reazione viene seguita tramite spettroscopia IR: si osserva la formazione di una miscela di prodotti differenti da quelli ottenuti, seguendo lo stesso procedimento, per il complesso 6a. Al termine della reazione, lo spettro IR mostra un'unica banda molto intensa a  $1723\text{ cm}^{-1}$ .

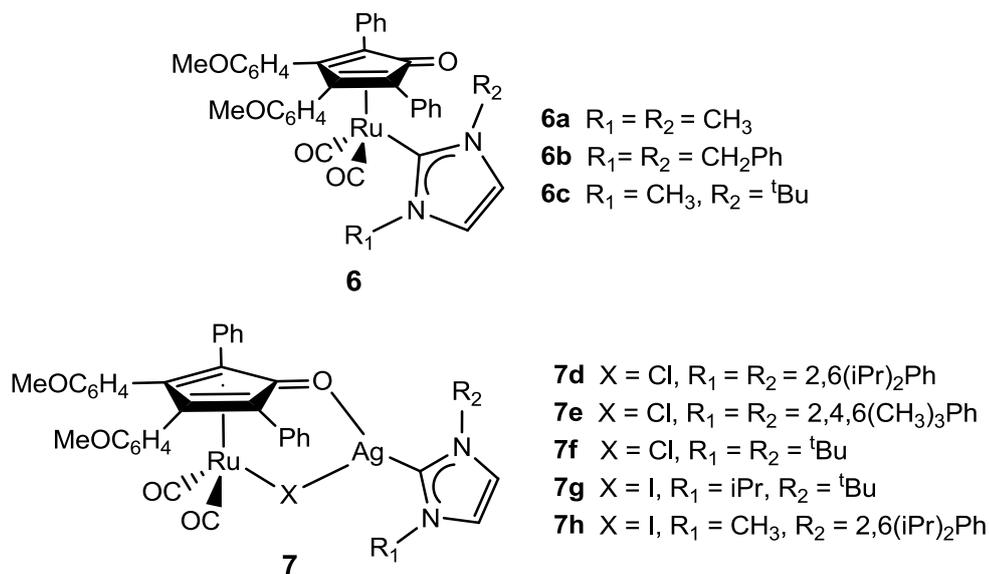
Tutti i prodotti formati, durante i tentativi di rimozione del CO, non sono stati ancora identificati e saranno oggetto di studi futuri.



### 3. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi sono stati sintetizzati numerosi sali di imidazolio differentemente sostituiti e con diversi controioni: **1a**[I], **1a**[Br], **1b**[Cl], **1b**[Br], **1c**[I], **1g**[I], **1d**[Cl], **1d**[Br], **1e**[Cl], **1f**[Cl], **1h**[Cl], **1a**[OTf], **1a**[NTf<sub>2</sub>], **1a**[PF<sub>6</sub>], **1f**[OTf], **1f**[NTf<sub>2</sub>], **1d**[PF<sub>6</sub>] e i corrispondenti complessi di argento rispettivamente biscoordinati **2a**[I], **2a**[OTf], **2a**[PF<sub>6</sub>] e monocoordinati **2b**[Br], **2b**[Cl], **2f**[Cl], **2d**[Br], **2d**[Cl], **2e**[Cl], **2c**[I], **2g**[I], **2h**[I].

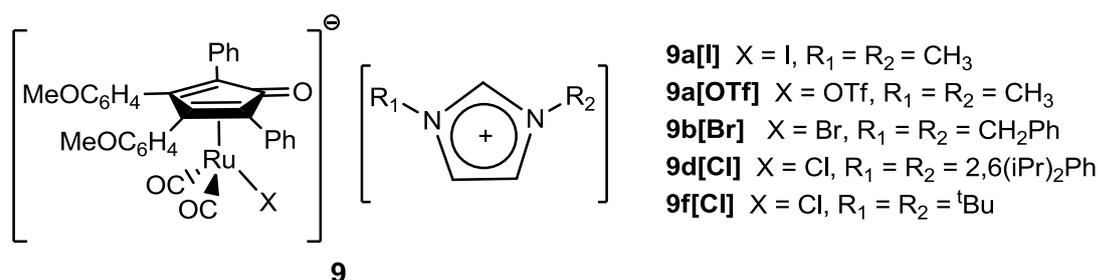
In funzione dell'ingombro sterico del sale di imidazolio precursore, la reazione tra i complessi di argento e il complesso dimerico di rutenio dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**4**) ha portato all'ottenimento di due diverse classi di complessi carbonilici di rutenio: complessi di rutenio di tipo **6**, ottenuti tramite reazione di transmetallazione, e complessi dinucleari Ru-Ag di tipo **7**, riportati in figura 3.1.



**Figura 3.1** Complessi di tipo **6** e **7**.

I complessi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR, NMR ed ESI-MS. Per i composti **6a**, **6b**, **7d** è stato possibile verificare la struttura allo stato solido tramite analisi diffrattometrica su cristallo singolo. Sono stati poi sintetizzati i complessi cationici di tipo **8** per protonazione del complesso **6a** con acido cloridrico **8a**[Cl] e acido triflico **8a**[OTf]; anche in questo caso, è stato possibile verificare la struttura allo stato solido del composto **8a**[OTf] tramite analisi diffrattometrica su cristallo singolo.

Sorprendentemente, la combinazione diretta dei sali di imidazolio con il precursore dimerico **4** ha portato, a seguito dell'apertura dello stesso, alla coordinazione dei controioni dei sali di imidazolio al frammento del complesso di rutenio con formazione di complessi anionici, che hanno come controione il sale di imidazolio. Anione e controione formano di fatto una coppia ionica stabile in soluzione. La reazione è immediata ed è stato possibile isolare e caratterizzare numerosi complessi di tipo **9** (Figura 3.2) per alcuni dei quali (**9a**[I], **9f**[Cl]) è stata verificata la struttura tramite diffrazione a raggi X.



**Figura 3.2** Coppia ionica di tipo **9**.

Infine, sono stati effettuati diversi tentativi di rimozione di un legante CO, al fine di ottenere un complesso dimerico/idrurico del tipo di Shvo in cui un carbonile è sostituito da un legante NHC, che hanno portato all'ottenimento di una miscela di prodotti diversi e stabili che non sono ancora stati identificati. L'analisi approfondita di queste miscele di reazione sarà oggetto di studi futuri allo scopo di ottenere informazioni sulla complessa reattività di questi sistemi nelle condizioni prese in esame.

## 4. PARTE SPERIMENTALE

### 4.1 Procedura generale

Tutte le reazioni con reagenti o substrati organometallici sono state condotte in atmosfera inerte di argon o di azoto utilizzando la tecnica Schlenk e una linea vuoto-azoto. La vetreria è stata sfiammata sotto vuoto (0,05 mmHg) con heat gun.

I solventi: diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), tetraidrofurano (THF), etere etilico ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), etere di petrolio (Etp) e acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) sono stati degasati e distillati su appropriato agente anidrificante (Na su benzofenone per THF e  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CaH}_2$  per  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ , lega Na-K per Etp) e conservati in atmosfera inerte su setacci molecolari. Il solvente acetone è stato degasato e conservato su setacci molecolari in atmosfera inerte. Gli altri solventi impiegati: etil acetato (EtOAc), cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ), metanolo (MeOH), etanolo (EtOH), eptano e toluene sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

I reagenti KOH, NaOH, trietilammina ( $\text{NEt}_3$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , trirutenio-dodecacarbonile ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) (Strem), metil ioduro, metil bromuro, isopropil ioduro, acido bromidrico, argento esafluorofosfato, litio bis(trifluorometan)-sulfonimide, argento ossido, 1-metilimidazolo, 1,3difetil-2propanone, 1-benzilimidazolo, benzilbromuro, benzilcloruro, paraformaldeide, tert-butil ammina, 2,6-dimetilanilina, 2,6-diisopropilanilina, 2,6-diisopropilanilina, gliossale, acido acetico,  $\text{TMSCl}$ ,  $t\text{BuOMe}$ , 2,4,6-trimetilanilina,  $\text{AgPF}_6$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6\text{LiNO}_4\text{S}_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  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 2000 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 ( $^1\text{H}$ , 300.1;  $^{13}\text{C}$ , 75.5 MHz), Varian Mercury Plus VX 400 ( $^1\text{H}$ , 399.9;  $^{13}\text{C}$ , 100.6 MHz), Varian Inova 600 ( $^1\text{H}$ , 599.7;  $^{13}\text{C}$ , 150.8 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala  $\delta$ ), utilizzando come standard interno tetrametilsilano (TMS) o la risonanza del residuo protonico non deuterato:  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ -NMR: 7.26,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 77.1),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^1\text{H}$ -NMR: 4.80).

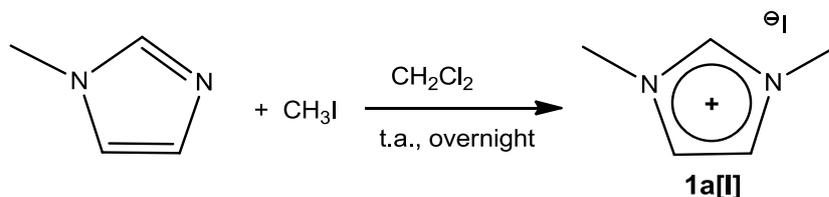
Le analisi ESI-MS sono state eseguite tramite iniezione di una soluzione del prodotto in metanolo in uno spettrometro di massa Waters ZQ 4000.

Le reazioni condotte al microonde sono state effettuate con uno strumento Milestone PRO 16/24 “High throughputrotor” usando vials in teflon equipaggiati con sensori di temperatura e pressione. La potenza dello strumento è stata regolata a 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 sali di imidazolio per alchilazione

### 4.2.1 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio ioduro (**1a[I]**)<sup>37</sup>



#### Procedura

In uno Schlenk da 50 mL, in atmosfera inerte, si prepara una soluzione di 1-metilimidazolo (6.09mmol, 0.485mL) in 15mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro purificato su allumina. Si aggiunge CH<sub>3</sub>I in eccesso (18.3mmol, 1.14mL) e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione per tutta la notte. Si evapora il solvente sotto vuoto, si ottiene un solido bianco identificato come 1,3-dimetilimidazolio ioduro (**1a[I]**) tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR ed ESI-MS in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 10.02 (s, 1H, NCHN)

7.39 (s, 2H, CHim)

4.09 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN)

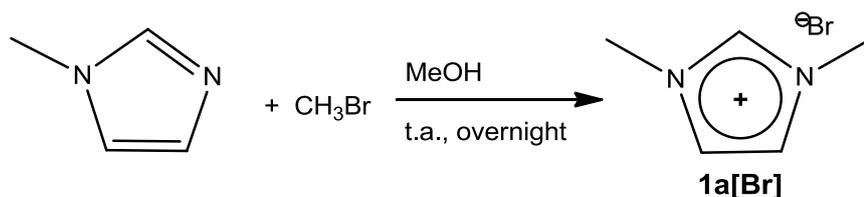
δ (ppm): 8.72 (s, 1H, NCHN)

7.38 (s, 2H, CHim)

3.84 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>)

ESI-MS (m/z) (+) = 97 [M]<sup>+</sup>; 321 [2M+I]<sup>+</sup>, (-) = 127 [I]<sup>-</sup>

#### 4.2.2 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio bromuro (**1a[Br]**)<sup>37</sup>



##### Procedura

In uno Schlenk da 50 mL, in atmosfera inerte, si prepara una soluzione di 1-metilimidazolo (2.44mmol, 0.194mL) in 15mL di MeOH. Si aggiunge una soluzione di CH<sub>3</sub>Br al 20% in MeOH (7.31mmol, 3.94mL) e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione per tutta la notte. Si evapora il solvente sotto vuoto e si ottiene un solido giallo ocra identificato come 1,3-dimetilimidazolio bromuro (**1a[Br]**) tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

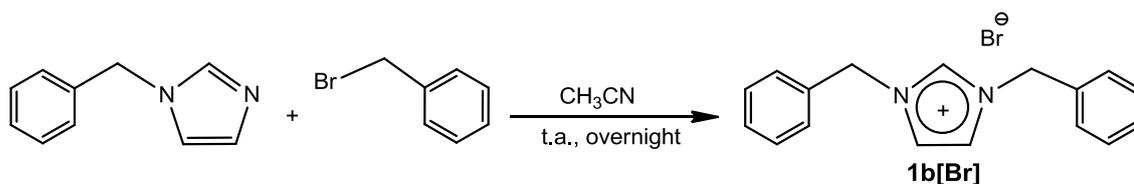
δ (ppm): 9.55 (s, 1H, NCHN)

7.39 (s, 1H, CHim)

7.14 (s, 1H, CHim)

4.09 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>)

### 4.2.3 Sintesi di 1,3-dibenzilimidazolio bromuro (**1b[Br]**)<sup>38</sup>



#### Procedura

In uno Schlenk da 50 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.48g di 1-benzilimidazolo (3.00mmol) in 15mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro. Si aggiungono 0.34mL di benzilbromuro (3.00mmol) e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione per tutta la notte. Si evapora il solvente sotto vuoto e si ottiene un olio giallo chiaro viscoso. Il prodotto, lavato con 10mL di  $\text{Et}_2\text{O}$  e 10mL di Etp, viene identificato come 1,3-dibenzilimidazolio bromuro (**1b[Br]**) tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

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

$\delta$  (ppm): 10.94 (s, 1H, NCHN)

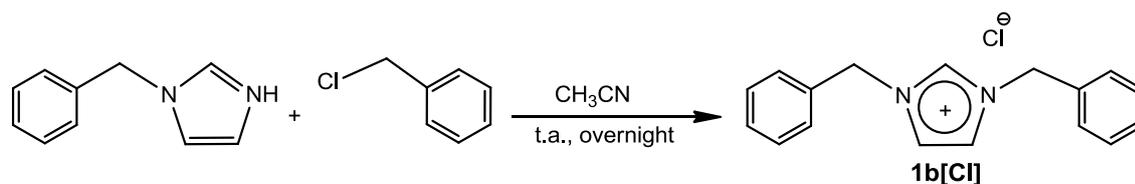
7.46 (m, 4H, CHph)

7.39 (m, 6H, CHph)

7.15 (d,  $J=1.5\text{Hz}$ , 2H, CHim)

5.55 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{ph}$ )

#### 4.2.4 Sintesi di 1,3-dibenzilimidazolio cloruro (**1b[Cl]**)<sup>38</sup>



##### Procedura

In uno Schlenk da 50 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.48g di 1-benzilimidazolo (3.00mmol) in 15mL di CH<sub>3</sub>CN anidro. Si aggiungono 0.34mL di benzilcloruro (3.00mmol) e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione per tutta la notte. Si evapora il solvente sotto vuoto e si ottiene un olio incolore. Si aggiungono 10mL di Et<sub>2</sub>O e si nota la precipitazione di un solido bianco, lavato con Etp, identificato come 1,3-dibenzilimidazolio cloruro (**1b[Cl]**) tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

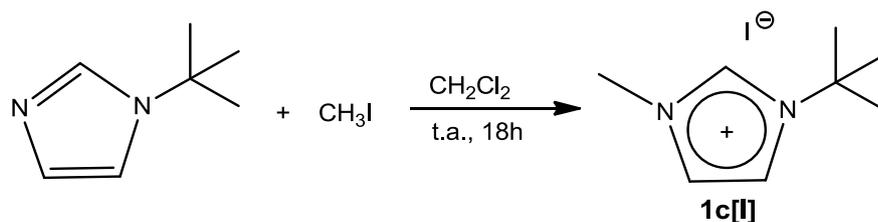
δ (ppm): 11.44 (s, 1H, NCHN)

7.47-7.18 (m, 10H, CH<sub>ph</sub>)

7.02 (br, 2H, CH<sub>im</sub>)

5.57 (s, 4H, CH<sub>2</sub>ph)

#### 4.2.5 Sintesi di 1-metil,3-tert-butil imidazolio ioduro (**1c[I]**)<sup>38</sup>



##### Procedura

In uno Schlenk da 50 mL, in atmosfera inerte, si prepara una di 1-tertbutilimidazolo (0.40mmol, 0.050g) in 1mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Si aggiunge  $\text{CH}_3\text{I}$  (2.0mmol, 0.125mL) e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione, a temperatura ambiente, per 18h. A fine reazione, si filtra la miscela, si lava il solido con Etp ed  $\text{Et}_2\text{O}$  e si evapora il solvente sotto vuoto. Si ottiene un solido arancio identificato come 1-metil,3-tert-butil imidazolio ioduro (**1c[Cl]**) tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$  con resa del 40%

##### Caratterizzazione

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

$\delta$  (ppm): 9.89 (s, 1H,  $\text{NCHN}$ )

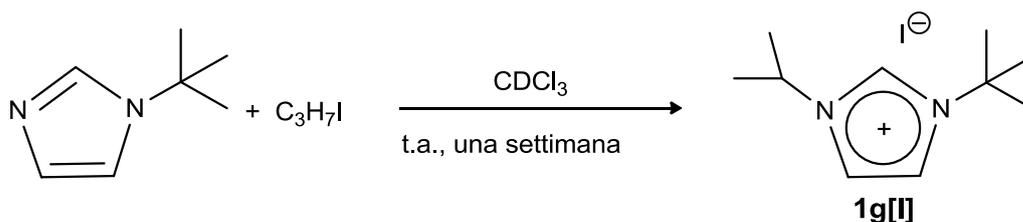
7.52 (s, 1H,  $\text{CHim}$ )

7.47 (s, 1H,  $\text{CHim}$ )

4.06 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ )

1.64 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{tBu}$ )

#### 4.2.6 Sintesi di 1-isopropil,3-tert-butil imidazolio ioduro (**1g[I]**)



#### Procedura

In uno Schlenk da 50 mL, in atmosfera inerte, si prepara una soluzione di 1-tertbutylimidazolo (0.32mmol, 0.040g) in 1mL di  $CDCl_3$ . Si aggiunge  $C_3H_7I$  (1.62mmol, 0.275g) e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione, a temperatura ambiente, per una settimana. A fine reazione, si filtra la miscela, si lava il solido con Etp ed  $Et_2O$  e si evapora il solvente sotto vuoto. Si ottiene un solido bianco identificato come 1-isopropil,3-tert-butil imidazolio ioduro (**1g[I]**) tramite analisi  $^1H$ -NMR con resa del 34%.

#### Caratterizzazione

$^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $CDCl_3$ )

$\delta$  (ppm): 10.10 (m, 1H, NCHN)

7.49 (m, 2H, CHim)

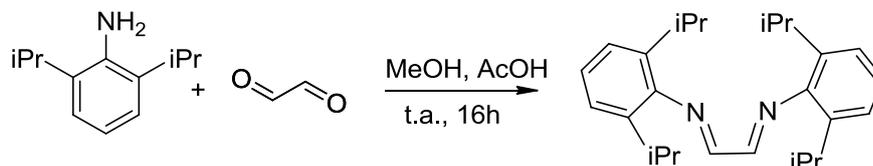
5.13 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 2H, CHiPr)

1.66-1.52 (m, 15 H,  $CH_3$ iPr,  $CH_3$ tBu)

## 4.3 Sintesi di sali di imidazolio per ciclizzazione

### 4.3.1 Sintesi di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio cloruro (**1d[Cl]**)<sup>39</sup>

*Sintesi di 1,4-bis-(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diaza-butadiene*



#### Procedura

In un pallone da 250mL, si pongono 53mL (0.282mol) di una soluzione al 90% di 2,6-diisopropilanilina e 0.25mL di acido acetico in 63mL di MeOH termostato a 50°C. Si aggiungono 22.7mL (0.141mol) di una soluzione al 30% di glicosale in 63mL di MeOH e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente. Si osserva un aumento di temperatura, indice di reazione esotermica.. Dopo circa 20 minuti, si osserva la formazione di un abbondante precipitato di colore giallo chiaro. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente per 10h. A fine reazione si ottiene una sospensione di colore giallo ocra, che viene filtrata e lavata con abbondante MeOH (il solido cambia colore e diventa giallo/arancio). Dopo avere evaporato il solvente sotto vuoto, si conserva il prodotto in atmosfera inerte a -20°C.

Il prodotto 1,4-bis-(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diazo butadiene, ottenuto con una resa del 75%, si presenta come un solido giallo pallido.

#### Caratterizzazione

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

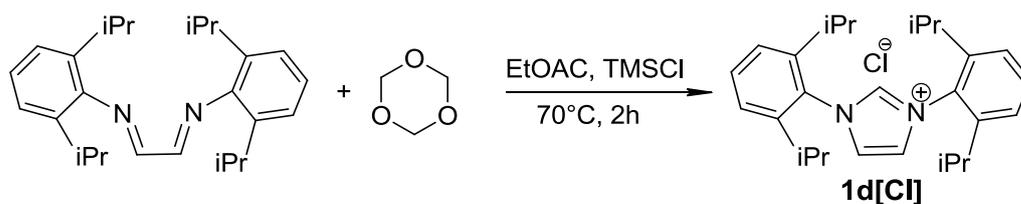
δ (ppm): 8.19 (s, 2H, CH<sub>im</sub>)

7.27 (m, 6H, CH<sub>ph</sub>)

3.03 (sep, *J* = 6.8 Hz, 4H, CH<sub>iPr</sub>)

1.28 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H, CH<sub>3iPr</sub>)

### Sintesi di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio cloruro<sup>39b</sup>



### Procedura

In un pallone da 500mL, si sciolgono 10g (26.5mmol) di 1,4-bis-(2,6-diisopropilfenil)-1,4-diaza-butadiene e 0.796g (26.5mmol) di paraformaldeide in 245mL di EtOAc anidro. Si aggiungono poi, goccia a goccia, 3.36mL (26,5mmol) di TMSCl in 4mL di EtOAc, ottenendo una soluzione giallo arancio che viene mantenuta a 70°C, sotto agitazione, per 2h. Raggiunta la temperatura, si osserva la formazione di un precipitato e la sospensione diventa color giallo ocra. A fine reazione, si raffredda la miscela a 10°C, si filtra la sospensione e si lava il solido con EtOAc e <sup>t</sup>BuOMe. Dopo avere evaporato il solvente sotto vuoto, si conserva il prodotto in atmosfera inerte a -20°C.

Il prodotto 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio (**1d[Cl]**) cloruro si presenta come un solido rosa pallido, è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto con una resa del 85%.

### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 10.19 (s, 1 H, NCHN)

8.12 (s, 2 H, CHim)

7.67 (m, 2 H, *p*-CHph)

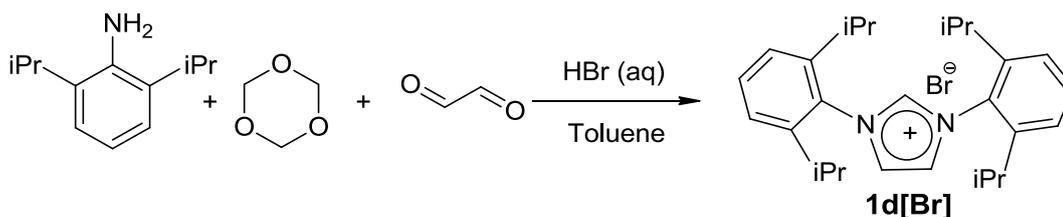
7.52 (m, 4 H, *m*-CHph)

2.34 (sep, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CHiPr)

1.25 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>iPr)

1.18 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>iPr)

### 4.3.2 Sintesi di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio bromuro (**1d[Br]**)



#### Procedura

In un Schlenk da 100 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.30g (10mmol) di paraformaldeide in 10mL di toluene. Mantenendo la soluzione sotto agitazione, si aggiungono goccia a goccia 1.89mL (10mmol) di una soluzione al 90% di 2,6-diisopropilanilina. Si ottiene così una soluzione torbida di colore bianco che si mantiene a 40°C, sotto agitazione, fino a che non diviene limpida. Si raffredda in bagno di ghiaccio e acqua e si aggiungono 1.89mL (10mmol) di una soluzione al 90% di 2,6-diisopropilanilina; dopo aver tolto il bagno di ghiaccio si aggiungono 1.49mL (13mmol) di HBr (soluzione acquosa al 48%) goccia a goccia e 1.60mL (10mmol) di gliossale (30% in H<sub>2</sub>O) goccia a goccia. Si lascia la miscela di agitazione, sotto agitazione, a 40°C per 18h. Si aggiunge una soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> fino a neutralizzazione e si estrae la fase organica con Et<sub>2</sub>O (3x30mL). Si evapora il solvente sottovuoto e si ottiene un solido bianco che viene sciolto con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; si separa la fase organica e si evapora il solvente.

Il prodotto 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio bromuro (**1d[Br]**) si presenta come solido giallo, è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto con una resa del 80%.

#### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 9.86 (s, 1 H, NCHN)

8.12 (s, 2 H, CHim)

7.58 (m, 2 H, *p*-CHph)

7.36 (m, 4 H, *m*-CHph)

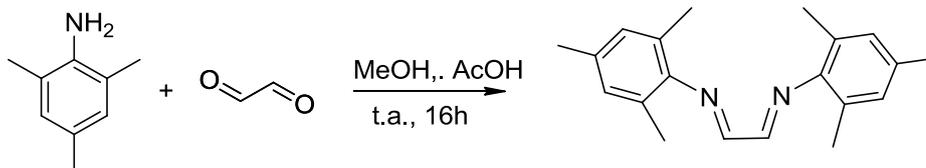
2.44 (sep, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CHiPr)

1.30 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>iPr)

1.25 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>iPr)

### 4.3.3 Sintesi di 1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio cloruro (1e[Cl])<sup>40</sup>

*Sintesi di 1,4-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-1,4-diazo butadiene*



#### Procedura

In un pallone da 250mL, si pongono 53mL (0.370mol) di una soluzione al 98% di 2,4,6-trimetilanilina e 0.5mL di acido acetico in 100mL di MeOH termostato a 50°C. Si aggiungono 29.8mL (0.849mol) di una soluzione al 30% di gliossale in 100mL di MeOH e si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente. Si osserva un aumento di temperatura, indice di reazione esotermica. Dopo circa 10 minuti, si osserva la formazione di un precipitato di colore giallo. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente per 16h. A fine reazione si ottiene una sospensione di colore giallo acceso, che viene filtrata e lavata con abbondante MeOH. Dopo avere evaporato il solvente sotto vuoto, si conserva il prodotto in atmosfera inerte a -20°C.

Il prodotto 1,4-bis-(2,4,6-dimetilfenil)-1,4-diazo butadiene, ottenuto con una resa del 88%, si presenta come un solido giallo.

#### Caratterizzazione

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

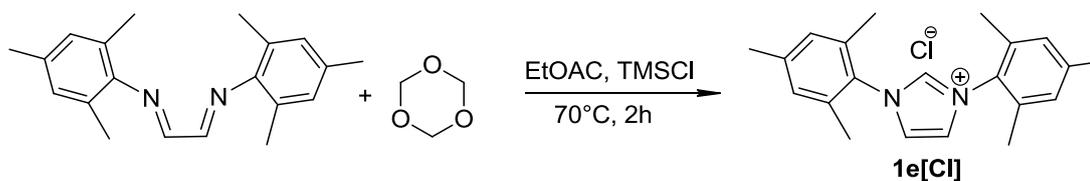
δ (ppm): 8.13 (s, 2H, NCHN)

6.93 (s, 4H, CH<sub>ph</sub>)

2.32 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>ph)

2.19 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>ph)

*Sintesi di 1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio cloruro*<sup>39b</sup>



Procedura

In un pallone da 500mL, si sciolgono 10.0g (35.9mmol) di 1,4-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-1,4-diazo butadiene e 1.08g (35.9mmol) di paraformaldeide in 250mL di EtOAc anidro. Si aggiungono poi, goccia a goccia in 10 minuti, 4.56mL (35.9mmol) di TMSCl in 5mL di EtOAc e si mantiene la soluzione a 70°C, sotto agitazione, per 2 h. Inizialmente la soluzione ha un colorazione bruna che, con il procedere del tempo, si schiarisci e diventa arancione. A fine reazione, si raffredda la miscela con un bagno di ghiaccio, si filtra la sospensione e si lava il solido con EtOAc, <sup>t</sup>BuOMe. Dopo avere evaporato il solvente sotto vuoto, si conserva il prodotto in atmosfera inerte a -20°C.

Il prodotto 3-di-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio (**1e[Cl]**) cloruro si presenta come un solido arancione ed è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto con una resa del 58%.

Caratterizzazione

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

δ (ppm): 10.9 (s, 1H, NCHN)

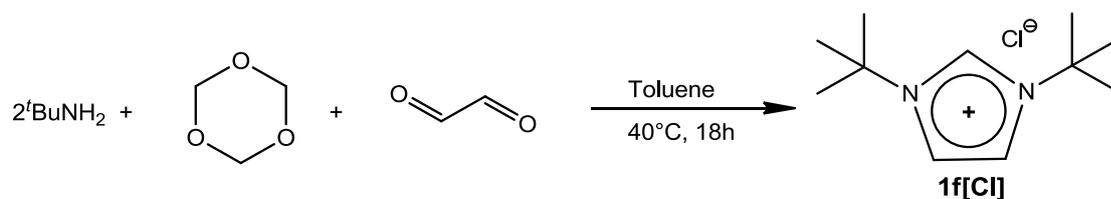
7.60 (s, 2H, CHim)

7.02 (s, 4H, CHph)

2.33 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>ph)

2.18 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>ph)

#### 4.3.4 Sintesi di 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro (**1f[Cl]**)<sup>41</sup>



##### Procedura

In un pallone da 250mL si sciolgono 3.00g (0.10mmol) di paraformaldeide in 100mL di toluene. Mantenendo la soluzione sotto agitazione, si aggiungono goccia a goccia 10,6mL (0.10mol) di *t*BuNH<sub>2</sub>. Si ottiene così una soluzione torbida di colore bianco che si mantiene a 40°C, sotto agitazione, fino a che non diviene limpida. Si raffredda in bagno di ghiaccio e acqua e si aggiungono 10.6mL (0.10mol) di *t*BuNH<sub>2</sub>, 33.3mL di HCl (4N, soluzione acquosa) goccia a goccia e 15.2mL di gliossale (30% in H<sub>2</sub>O) goccia a goccia. Si lascia la miscela di reazione, sotto agitazione, a 40°C per 18 h. Si aggiunge una soluzione acquosa di NaHCO<sub>3</sub> fino a neutralizzazione e si estrae la fase organica con Et<sub>2</sub>O (3x30mL). Si evapora il solvente al rotavapor, si scioglie il solido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, si filtra, si anidrifca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si ripete la filtrazione e si lava con abbondante CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Il solido ottenuto viene lavato con EtOAc mantenendolo sotto agitazione per una notte. Dopo aver rimosso il solvente, si ottiene un solido bianco identificato come 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro ioduro (**1f[Cl]**) tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR con resa del 34%

##### Caratterizzazione

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

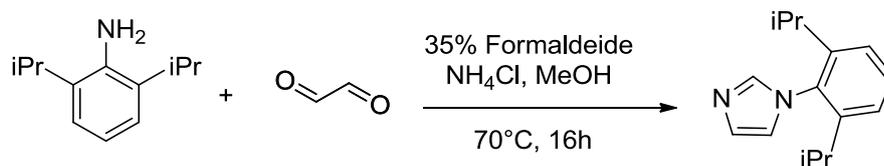
δ (ppm): 10.44 (s, 1H, NCHN)

7.44 (s, 2H, CHim)

1.79 (s, 18H, CH<sub>3</sub>, *t*Bu)

### 4.3.5 Sintesi di 1-metil, 3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolio ioduro (1h[I])<sup>42</sup>

Sintesi di 1-(2,6-diisopropilfenil)imidazolo



#### Procedura

In un pallone da 250 mL, si pongono 10.4mL (0.05mol) di una soluzione al 90% di 2,6-diisopropilanilina in 25mL di MeOH e si aggiungono 8.0 (0.05mol) di una soluzione di gliossale al 30%, si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente per 16h. La miscela di reazione assume una colorazione giallo ocra, ad essa si aggiungono 5.35g (0.1mol) di NH<sub>4</sub>Cl e 3.0g (0.1mol) di paraformaldeide in soluzione acquosa e si lascia per 1h a refluxo a 70°C. A fine reazione vengono sgocciolati 7mL di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) nell'arco di 10 minuti e la miscela mantenuta a refluxo per altre 4h. Si evapora il solvente sotto vuoto e il solido scuro ottenuto è diluito con 13g di ghiaccio e neutralizzato con 25mL di una soluzione acquosa di KOH al 40%. La miscela di reazione risultante è trattata con Et<sub>2</sub>O (3x150mL), la fase organica è estratta e anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dopo aver evaporato il solvente sottovuoto il solido ottenuto è purificato attraverso cromatografia su colonna di silice (eluente Etp:EtOAc 1:1). Il prodotto 1-(2,6-diisopropilfenil)imidazolo è stato ottenuto con una resa del x% è identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR per confronto con la letteratura.

#### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 7.54 (s, 1 H, NCHN)

7.45 (s, 1 H, CHim)

7.27 (s, 1 H, CHim)

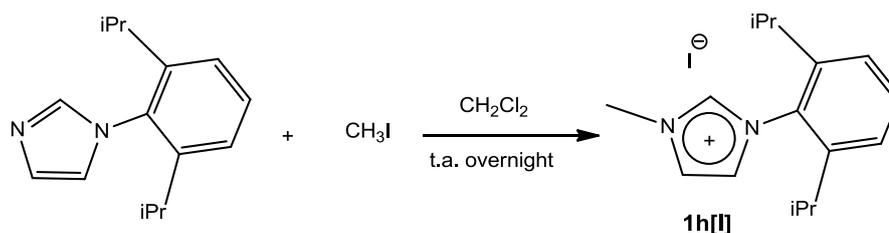
7.25 (m, 2 H, *p*-CHph)

6.97 (m, 4 H, *m*-CHph)

2.38 (sep, *J* = 6.8 Hz, 4 H, CHiPr)

1.14 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>iPr)

### Sintesi di 1-metil, 3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolio ioduro



### Procedura

In uno Schlenk da 50 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.35g (1.53mmol) di 1-(2,6-diisopropilfenil)imidazolo in 15mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.48mL (7.65mmol) di  $\text{CH}_3\text{I}$  e si mantiene la miscela di reazione a temperatura ambiente sotto agitazione per tutta la notte. A fine reazione, si filtra la miscela, si lava il solido con Etp ed  $\text{Et}_2\text{O}$  e si evapora il solvente sotto vuoto. Si ottiene un solido arancio identificato come 3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolio ioduro (**1h[I]**) tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$  con resa del 70%.

### Caratterizzazione

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

$\delta$  (ppm): 9.45 (s, 1 H, NCHN)

8.04-7.16 (m, 5H, CHim, CHph)

7.27 (s, 1 H, CHim)

7.25 (m, 2 H, *p*-CHph)

6.97 (m, 4 H, *m*-CHph)

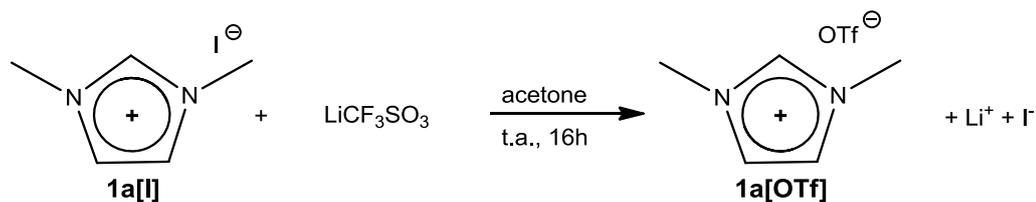
4.36 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>)

2.56 (sep,  $J = 6.8$  Hz, 4 H, CHiPr)

1.09 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>iPr)

## 4.4 Reazioni di scambio del contro ione

### 4.4.1 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio trifluorometansolfonato (1a[OTf])



#### Procedura

In uno schlenk da 100 mL in atmosfera inerte, si pongono 2.00 g (8.93 mmol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro e 2.09 g di LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (13.4 mmol) e si sciolgono in 20 mL di acetone. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per 16h a temperatura ambiente. A fine reazione si nota la formazione di un precipitato bianco, si separa la soluzione gialla sovrastante e si secca il solido sotto vuoto. Si purifica il prodotto tramite 3 lavaggi con Et<sub>2</sub>O anidro (3x25 mL). Il prodotto 1,3-dimetilimidazolio trifluorometansolfonato (**1a[OTf]**), è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR ed ottenuto con una resa del 70%.

#### Caratterizzazione

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, D<sub>2</sub>O)

δ (ppm): 8.59 (s, 1H, NCHN)

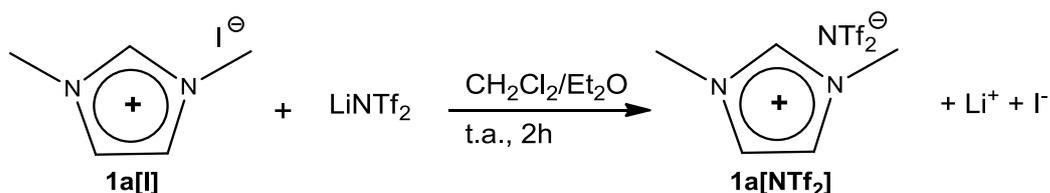
7.35 (s, 2H, CHim)

3.83 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>)

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, D<sub>2</sub>O)

δ(ppm): -79.02 (s, 3F)

#### 4.4.2 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio trifluorometilsulfonimide (**1a**[NTf<sub>2</sub>])



##### Procedura

In uno schlenk da 100mL in atmosfera inerte, si pongono 0.20g (1.00mmol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro in soluzione di 10mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 0.43g (1.50mmol) di C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>LiNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> in soluzione di 7mL di Et<sub>2</sub>O. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per 2h a temperatura ambiente. A fine reazione si nota la separazione di due fasi. Si evapora il solvente sotto vuoto, si scioglie il grezzo di reazione in H<sub>2</sub>O e si estrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si anidrifica la fase organica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e si filtra il solido lavandolo con abbondante CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Il prodotto 1,3-dimetilimidazolio trifluorometilsulfonimide (**1a**[NTf<sub>2</sub>]), che si presenta come un olio di colore giallo chiaro, è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR e <sup>19</sup>F-NMR ed ottenuto con una resa del 60%.

Il sale di imidazolio è risultato solubile in THF e non solubile in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, diossano e toluene.

##### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 8.43 (s, 1H, NCHN)

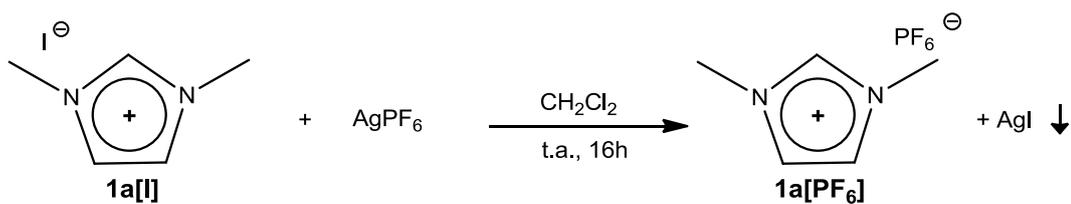
7.25 (s, 2H, CHim)

3.81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ(ppm): -79.66 (s, 6F)

#### 4.4.3 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio esafluorofosfato (1a[PF<sub>6</sub>])



In uno schlenk da 100 mL in atmosfera inerte, si pongono 0.50 g (2.23 mmol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro e 0.85 g (3.35 mmol) di AgPF<sub>6</sub> e si sciolgono in 15 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillato. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per 16h a temperatura ambiente. A fine reazione si nota la formazione di un precipitato bianco (AgI), si filtra su celite e si evapora il solvente sotto vuoto.

Il prodotto 1,3-dimetilimidazolio esafluorofosfato (**1a[PF<sub>6</sub>]**), si presenta come un solido bianco, è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR ed ottenuto con una resa del 70%.

##### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 9.32 (s, 1H, NCHN)

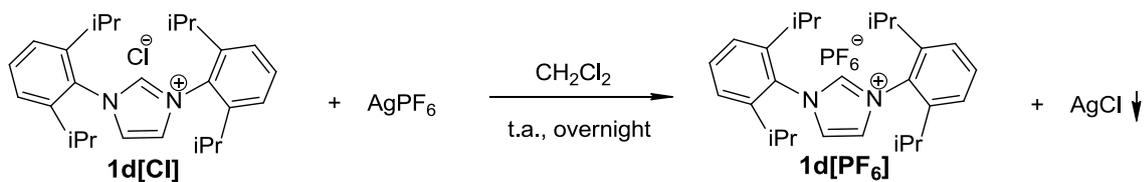
7.19 (s, 2H, CHim)

4.00 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>)

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ(ppm): -72.85 (d, 6F, J<sub>P-F</sub> = 757 Hz)

#### 4.4.4 Sintesi di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio esafluorofosfato (**1d[PF<sub>6</sub>]**)



##### Procedura

In uno schlenk da 100 mL, in atmosfera inerte, si pongono 0.100 g (0.239 mmol) di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio cloruro e 0.85 g (0.358 mmol) di  $\text{AgPF}_6$  e si sciolgono in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per 16h a temperatura ambiente. A fine reazione si nota la formazione di un precipitato bianco ( $\text{AgCl}$ ), si filtra su celite e si evapora il solvente sotto vuoto.

Il prodotto 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio esafluorofosfato (**1d[PF<sub>6</sub>]**), che si presenta come un solido bianco, è stato identificato tramite  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{19}\text{F-NMR}$  ed ottenuto in resa del 70%.

##### Caratterizzazione

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

$\delta$  (ppm): 9.22 (s, 1 H, NCHN)

7.72 (s, 2 H, CHim)

7.58 (m, 2H, *p*-CHph)

7.36 (m, 4 H, *m*-CHph)

2.39 (sep,  $J = 6.8$  Hz, 4 H, CHiPr)

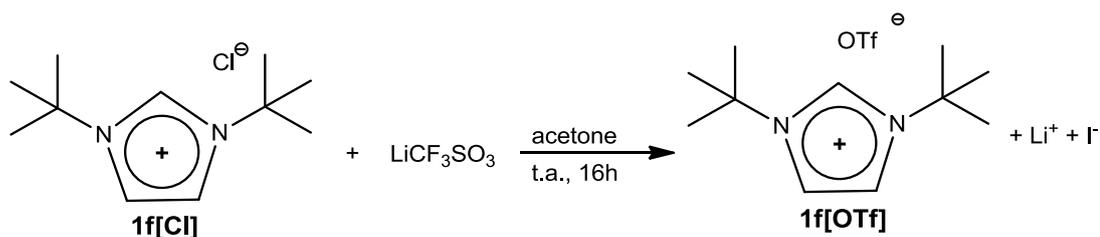
1.27 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3\text{iPr}$ )

1.20 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3\text{iPr}$ )

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

$\delta$ (ppm): -72.83 (d, 6F,  $J_{\text{P-F}} = 757$  Hz)

#### 4.4.5 Sintesi di 1,3-di-ter-butylimidazolio trifluorometansolfonato (1f[OTf])



##### Procedura

In uno schlenk da 100mL in atmosfera inerte, si pongono 50.0mg (0.23mmol) di 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro e 50.5mg di LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (0.35mmol) e si sciolgono in 10.0 mL di acetone. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per 16h a temperatura ambiente. A fine reazione si nota la formazione di un precipitato bianco, si separa la soluzione gialla sovrastante e si secca il solido sotto vuoto. Si purifica il prodotto tramite 3 lavaggi con Et<sub>2</sub>O anidro (3x25mL). Il prodotto 1,3-di-tert-butylimidazolio trifluorometansolfonato (**1f[OTf]**), è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR e <sup>19</sup>F-NMR ed ottenuto con resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 9.16 (s, 1H, NCHN)

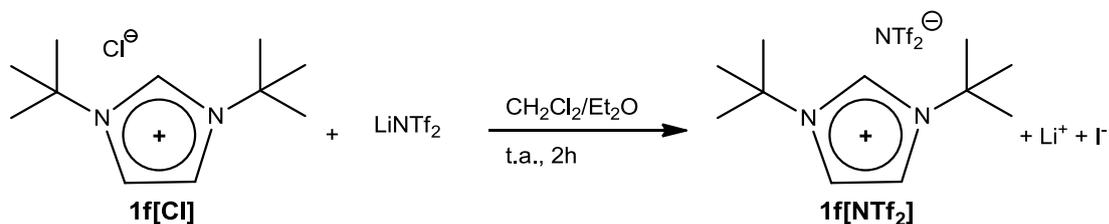
7.39 (s, 2H, CH<sub>im</sub>)

1.75 (s, 18H, CH<sub>3</sub>, tBu)

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ(ppm): -78.35 (s, 3F)

#### 4.4.6 Sintesi di 1,3-di-tert-butylimidazolio trifluorometilsulfonimide (1f[NTf<sub>2</sub>])



##### Procedura

In uno schlenk da 100mL in atmosfera inerte, si pongono 0.20g (1.00mmol) di 1,3-dimetilimidazolio cloruro in soluzione di 10mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 0.43g (1.50mmol) di C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>LiNO<sub>4</sub>S<sub>2</sub> in soluzione di 7mL di Et<sub>2</sub>O. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per 2h a temperatura ambiente. A fine reazione si nota la separazione di due fasi. Si evapora il solvente sotto vuoto, si scioglie il grezzo di reazione in H<sub>2</sub>O e si estrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si anidrifica la fase organica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e si filtra il solido lavandolo con abbondante CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Il prodotto 1,3-di-tert-butylimidazolio trifluorometilsulfonimide (**1f[NTf<sub>2</sub>]**), che si presenta come un olio di colore giallo chiaro, è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR e <sup>19</sup>F-NMR ed ottenuto con una resa del 64%.

##### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 8.61 (s, 1H, NCHN)

7.48 (s, 2H, CHim)

1.70 (s, 18H, CH<sub>3</sub>, tBu)

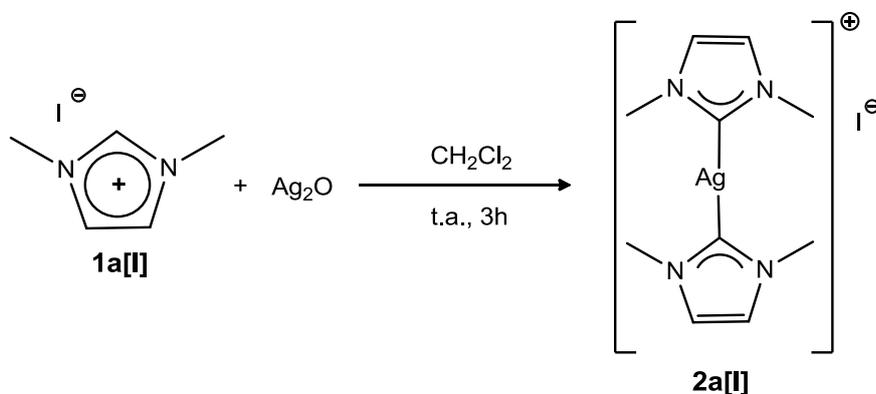
<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ(ppm): -78.82 (s, 6F)

## 4.5 Sintesi dei complessi di argento

### 4.5.1 Sintesi del complesso 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento ioduro

(**2a[I]**)<sup>43</sup>



#### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.075g (0.35mmol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro in 5mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.093g (0.40mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione sotto agitazione per 3 ore a temperatura ambiente. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco.

Il prodotto 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento ioduro (**2a[I]**), è stato identificato tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  ed ESI-MS ed ottenuto con resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

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

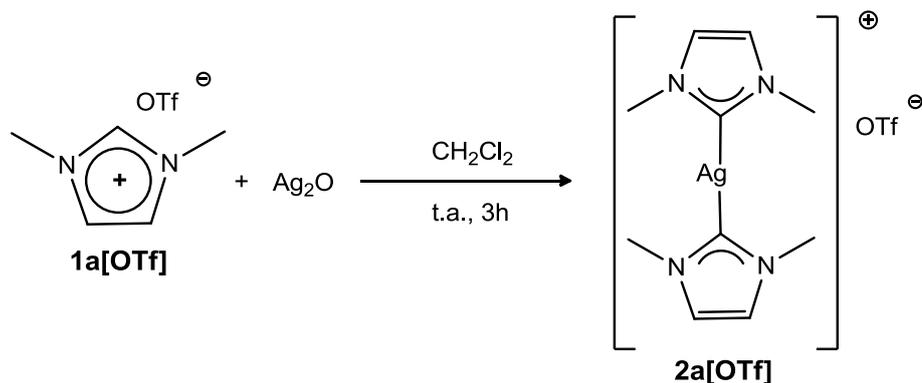
$\delta$  (ppm): 6.97 (s, 2H,  $\text{CHim}$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (399.9 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ )

$\delta$  (ppm): 7.66 (s, 2H,  $\text{CHim}$ ), 3.83 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ )

ESI-MS (m/z) (+) = 299  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; 321  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ; (-) = 127  $[\text{I}]^-$

#### 4.5.2 Sintesi di 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento triflato (**2a[OTf]**)



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.075g (0.35mmol) di 1,3-dimetilimidazolio triflato in 5mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.093g (0.40mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione sotto agitazione, a temperatura ambiente, per 3h. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco.

Il prodotto 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento triflato (**2a[OTf]**) è stato identificato tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{19}\text{F-NMR}$  ed ottenuto con resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

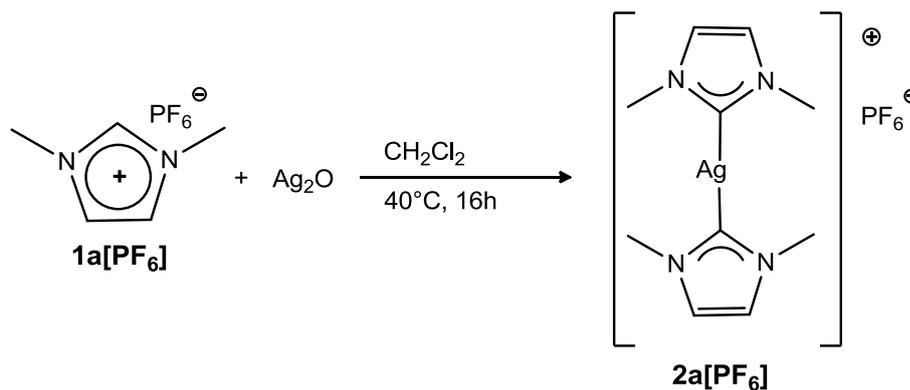
$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  (ppm): 6.96 (s, 2H, CHim), 3.90 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ )

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

$\delta$ (ppm): -78.38 (s, 3F)

#### 4.5.3 Sintesi di 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento esafluorofosfato **2a**[PF<sub>6</sub>]



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.075g (0.35mmol) di 1,3-dimetilimidazolio esafluorofosfato in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Si aggiungono 0.093g (0.40mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si mantiene la reazione sotto agitazione, a 40°C, per 16h. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con Et<sub>2</sub>O anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco.

Il prodotto 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento esafluorofosfato (**2a**[PF<sub>6</sub>]) è stato identificato tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e <sup>19</sup>F-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

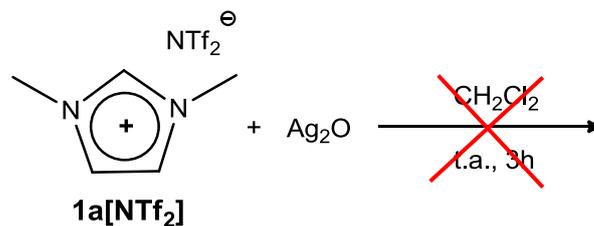
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ (ppm): 7.00 (s, 2H, CH<sub>im</sub>), 3.84 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>)

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ(ppm): -72.91 (d, 6F, J<sub>P-F</sub> = 757 Hz)

#### 4.5.4 Reazione tra 1,3-dimetilimidazolio trifluorometilsulfonimide e ossido di argento



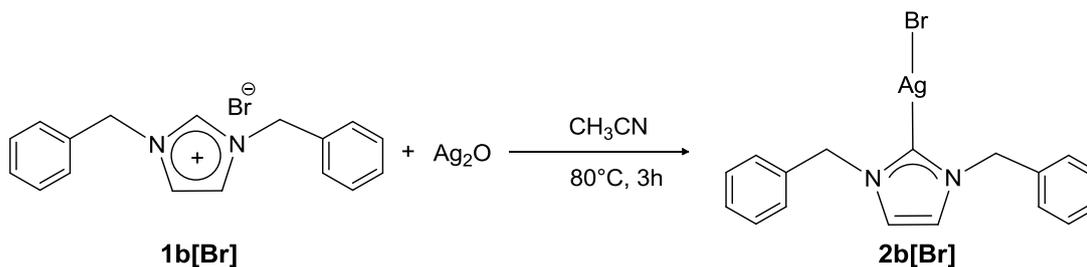
##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.075g (0.35mmol) di 1,3-dimetilimidazolio trifluorometilsulfonimide in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Si aggiungono 0.093g (0.40mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si mantiene la reazione sotto agitazione, a temperatura ambiente, per 3 ore. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con Et<sub>2</sub>O anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco.

Lo spettro ottenuto tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR mostra i picchi del solo reagente di partenza.

#### 4.5.5 Sintesi del complesso 1,3-dibenzilimidazolo-ilidene argento bromuro

(**2b[Br]**)



#### Procedura

In uno Schlenck da 100mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.027g (0,083mmol) di 1,3-dibenzilimidazolio bromuro in 10.0mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro. Si aggiungono 0.023g (0.099mol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a  $80^\circ\text{C}$  per 3h. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore scuro.

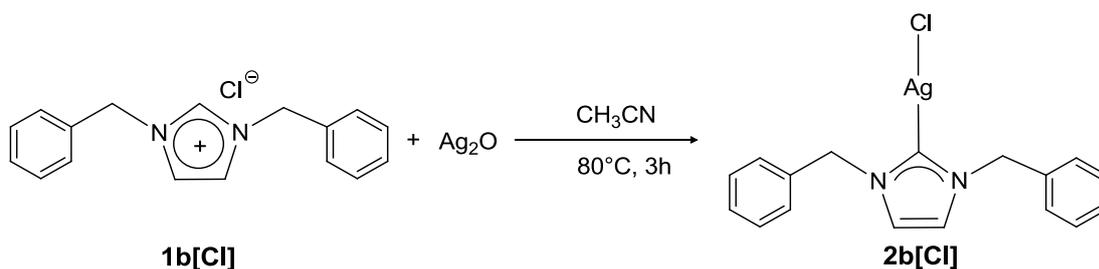
Il prodotto 1,3-dibenzilimidazolo-ilidene argento bromuro (**2b[Br]**) è stato identificato tramite  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

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

$\delta$  (ppm): 7.29-7.18 (m, 10H,  $\text{CHph}$ ), 6.99 (s, 2H,  $\text{CHim}$ ), 5.21 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{ph}$ )

#### 4.5.6 Sintesi del complesso 1,3-dibenzilimidazolo-ilidene argento cloruro (**2b[Cl]**)<sup>44</sup>



##### Procedura

In uno Schlenck da 100mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.024g (0,083mmol) di 1,3-dibenzilimidazolio cloruro in 10.0mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro. Si aggiungono 0.023g (0,099mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a  $80^\circ\text{C}$  per 3 ore.

Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore scuro.

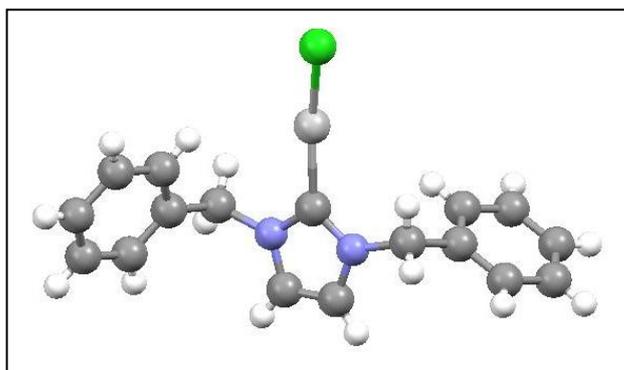
Il prodotto 1,3-dibenzilimidazolo-ilidene argento cloruro (**2b[Cl]**) è stato identificato tramite  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

$\delta$  (ppm): 7.34-7.24 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{ph}}$ ), 7.05 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ )

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

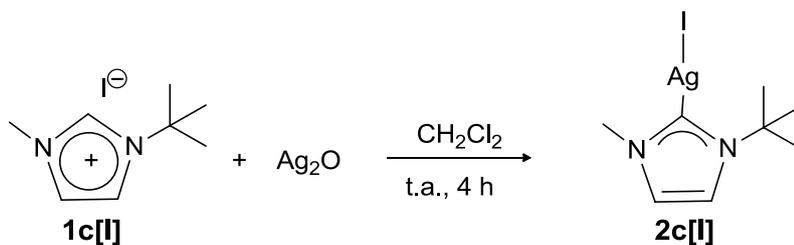


**Figura 4.1** Struttura a raggi X del complesso **2b[Cl]**

**Tabella 4.1** Dati cristallografici di **2b[Cl]**

Identification code	<b>2b[Cl]</b>	
Empirical formula	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> Ag Cl N <sub>2</sub>	
Formula weight	391.64	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.1352(9) Å b = 10.0028(11) Å c = 10.5175(11) Å	α = 88.1710(10)°. β = 68.1080(10)°. γ = 85.0180(10)°.
Volume	791.14(15) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.644 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.437 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	392	
Crystal size	0.21 x 0.19 x 0.12 mm <sup>3</sup>	

#### 4.5.7 Sintesi di 1-metil,3-tert-butylimidazol-ilidene argento ioduro (2c[I])



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.026g (0.098mmol) di 1-metil,3-tert-butil imidazolio ioduro in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Si aggiungono 0.027g (0.117mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si mantiene la reazione sotto agitazione per 4h a temperatura ambiente. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con Et<sub>2</sub>O anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco.

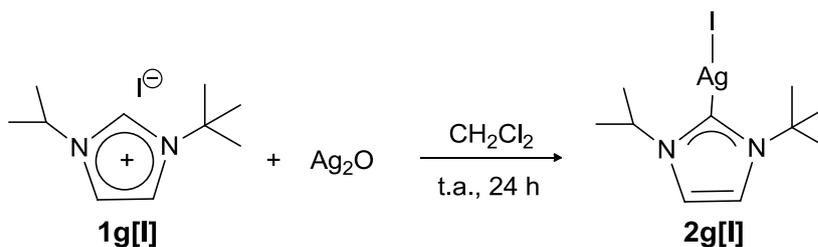
Il prodotto 1-metil,3-tert-butylimidazol-ilidene argento ioduro (**2c[I]**) è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 7.14 (s, *J* = 2.4 Hz, 1H, CHim), 6.93 (s, *J* = 2.4 Hz, 1H, CHim), 3.77 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 9H, CH<sub>3</sub>tBu)

#### 4.5.8 Sintesi di 1-isopropil,3-tert-butylimidazol-ilidene argento ioduro (2g[I])



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.031g (0.11mmol) di 1-isopropil,3-tert-butil imidazolio ioduro in 5mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.029g (0.13mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione sotto agitazione per 24h a temperatura ambiente. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco.

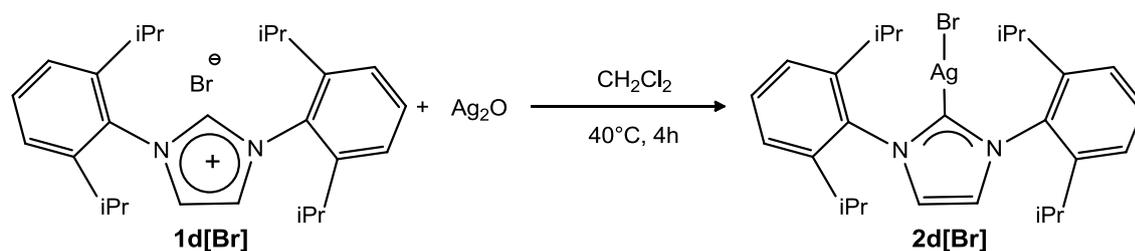
Il prodotto 1-isopropil,3-tert-butylimidazol-ilidene argento ioduro (**2g[I]**) è stato identificato tramite  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

$\delta$  (ppm): 7.16 (s,  $J = 2$  Hz, 1H, CHim), 6.97 (s,  $J = 2$  Hz, 1H, CHim), 4.83 (sep,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CHiPr), 1.72 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{tBu}$ ), 1.46 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3\text{iPr}$ )

#### 4.5.9 Sintesi del complesso 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene argento bromuro (2d[Br])



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.038g (0.083mmol) di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio bromuro in 10mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Si aggiungono 0.023g (0.099mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a 40°C per 3 ore. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con Et<sub>2</sub>O anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco sporco.

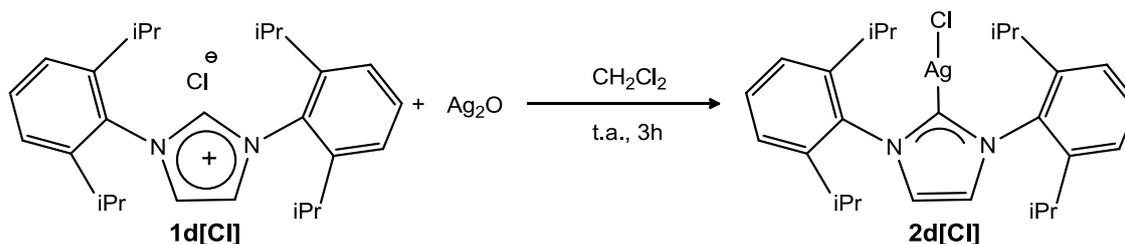
Il prodotto 1,4-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene argento bromuro (2d[Br]) si presenta come un solido bianco ed è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 7.49 (m, 2H, CH<sub>ph</sub>), 7.30 (m, 4H, CH<sub>ph</sub>), 7.21 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 2.54 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>iPr</sub>), 1.28 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.20 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>)

#### 4.5.10 Sintesi del complesso 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene argento cloruro (**2d[Cl]**)<sup>45</sup>



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.070g (0.17mmol) di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio cloruro in 10.0mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.029g (0.12mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a  $40^\circ\text{C}$  per 3 ore. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco sporco.

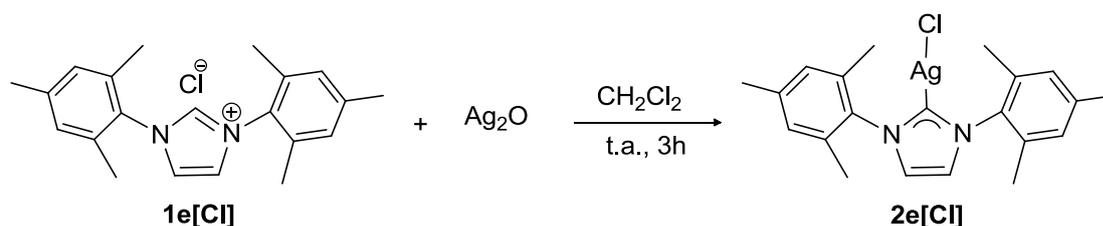
Il prodotto 1,4-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene argento ioduro (**2d[Cl]**) è stato identificato tramite  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

$\delta$  (ppm): 7.49 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, *p-CH*ph), 7.29 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, *m-CH*ph), 7.21 (s, 2H, *CH*im), 2.54 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4H, *CH*iPr), 1.23 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ iPr), 1.18 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ iPr)

#### 4.5.11 Sintesi del complesso 1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-ilidene argento cloruro (2e[Cl])



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.028g (0,083mmol l) di 1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio cloruro in 10mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Si aggiungono 0.023g (0,099mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a 40°C per 3 ore. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con Et<sub>2</sub>O anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco sporco.

Il prodotto 1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-ilidene argento cloruro (2e[Cl]) è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

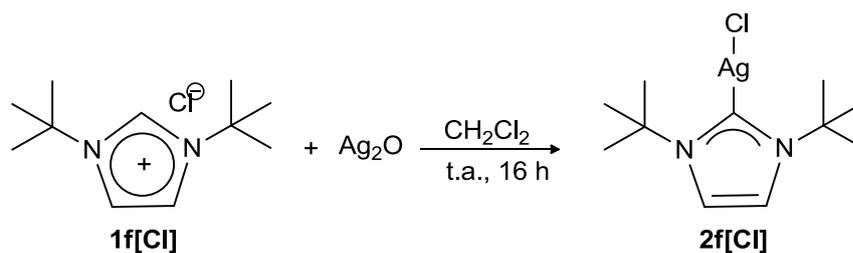
δ (ppm): 7.21 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, NCH)

6.99 (d, *J* = 0.8 Hz, 4H, *m*-CHph)

2.35 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>ph)

2.07 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>ph)

#### 4.5.12 Sintesi di 1,3-di-tert-butylimidazol-ilidene argento cloruro (**2f[Cl]**)



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.018g (0.083mmol) di 1,3-di-tert-butylimidazolium cloruro in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Si aggiungono 0.023g (0.099mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si mantiene la reazione sotto agitazione per 3h a temperatura ambiente. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con Et<sub>2</sub>O anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore scuro.

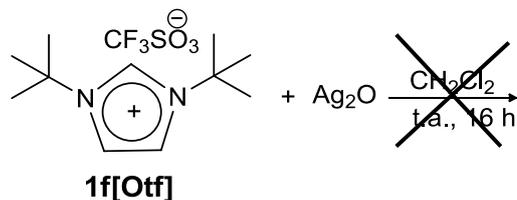
Il prodotto 1,3-di-tert-butylimidazol-ilidene argento cloruro (**2f[Cl]**) è stato identificato tramite <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

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

δ (ppm): 7.11 (s, 2H, CHim), 1.76 (s, 18H, CH<sub>3</sub>iPr)

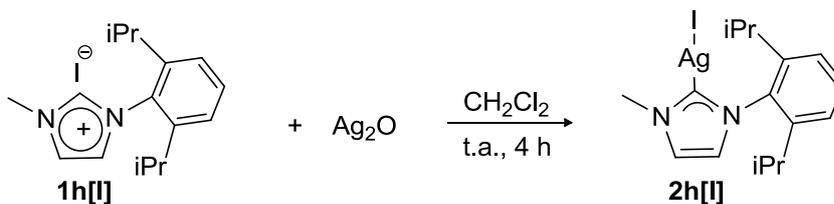
#### 4.5.13 Reazione tra 1,3-di-ter-butylimidazolio trifluorometansolfonato e ossido di argento



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.018g (0.083mmol) di 1,3-di-tert-butylimidazolio triflato in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Si aggiungono 0.023g (0.099mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si mantiene la reazione sotto agitazione per 16h a temperatura ambiente. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con Et<sub>2</sub>O anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore scuro. Lo spettro ottenuto tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR mostra i picchi del solo reagente di partenza, si decide di lasciare la soluzione a 40°C per ulteriori 24h. Si ripete l'analisi <sup>1</sup>H-NMR e, anche in questo caso, lo spettro mostra i picchi del solo reagente di partenza. Si evapora il solvente sotto vuoto, si aggiunge CH<sub>3</sub>CN e si lascia la miscela di reazione a 80°C per 16h. Lo spettro ottenuto tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR della miscela di reazione mostra i picchi del solo reagente di partenza.

#### 4.5.14 Sintesi di 1-metil,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene argento ioduro (**2h[I]**)<sup>46</sup>



##### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.038g (0.10mmol) di 1-metil,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazolioduro in 5mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.028g (0.12mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione sotto agitazione per 4 ore a temperatura ambiente. Mantenendo l'atmosfera inerte, si filtra la miscela di reazione su celite e si lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro. Si evapora il solvente sotto vuoto ottenendo un solido di colore bianco sporco.

Il prodotto 1-metil,3-tert-butylimidazol-ilidene argento ioduro (**2h[I]**) è stato identificato tramite  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

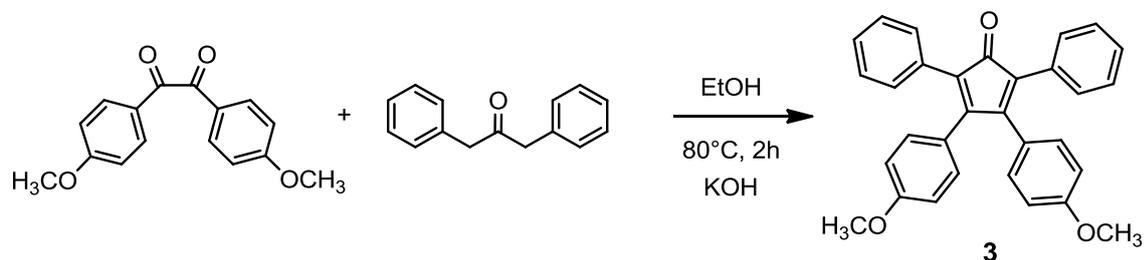
##### Caratterizzazione

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

$\delta$  (ppm): 7.46 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $p\text{-CHph}$ ), 7.23 (m, 2H,  $\text{CHph}$ ), 7.17 (m, 1H,  $\text{CHim}$ ), 6.98 (m, 1H,  $\text{CHim}$ ), 3.98 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.35 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CHiPr}$ ), 1.22 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3\text{iPr}$ ), 1.10 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3\text{iPr}$ )

## 4.6 Sintesi del legante ciclopentadienonico e dei corrispondenti complessi carbonilici di rutenio

### 4.6.1 Sintesi di 3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**3**)<sup>47</sup>



#### Procedura

In un pallone da 250mL, munito di refrigerante, si scalda a riflusso una soluzione di 1,2-Bis(4-metossifenil)etan-1,2-dienone (8.00g, 29.6mmol) e 1,3-difenilpropan-2-one (6.22g, 29.6mmol) in etanolo (150mL). Raggiunta la temperatura di 80°C si aggiunge KOH (1.66g, 29.6mmol). La reazione procede sotto agitazione per 2h. Si nota la formazione di un precipitato viola identificato come 3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**3**). Si recupera il solido tramite filtrazione e si lava con etanolo (3x20mL). (Resa: 95%).

#### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{C=O})$ : 1708 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C=C})$  1607 cm<sup>-1</sup>, 1510 cm<sup>-1</sup>;

IR (eptano):  $\nu(\text{C=O})$ : 1715 cm<sup>-1</sup>;

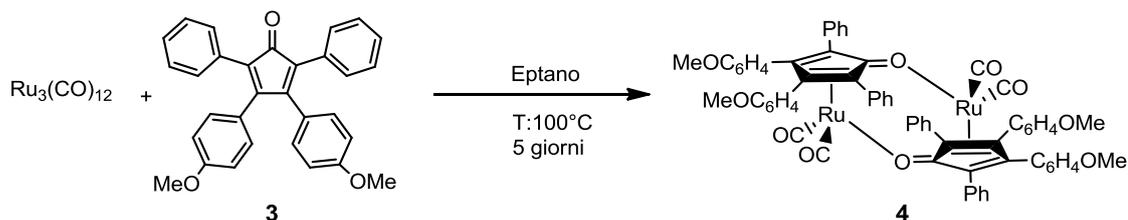
<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  (ppm): 7.24 (m, 10H, aromatici), 6.87-6.84 (m, 4H, aromatici), 6.73-6.70 (m, 4H, aromatici), 3.79 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  (ppm): 200.18 (C=O), 159.77 (-COCH<sub>3</sub>), 154.02 (C<sub>2,5</sub> Cp), 131.15 (CH aromatici), 130.14 (CH aromatici), 127.99 (CH aromatici), 127.19 (CH aromatici), 125.27 (Cq aromatici), 124.70 (C<sub>3,4</sub>, Cp), 113.38 (-CHCOCH<sub>3</sub> aromatici), 55.15 (-OCH<sub>3</sub>).

#### 4.6.2 Sintesi di dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**4**)<sup>48</sup>



##### Procedura

In un pallone da 500 mL, in atmosfera inerte, si pongono 1.04g (2.35mmol) di 3,4 Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone. Si scioglie il legante in 120mL di eptano, precedentemente anidrificato con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, e si aggiungono 0.50g (0.78mmol) di Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. Si monta il refrigerante e si lascia la miscela di reazione a riflusso a 100°C per 5 giorni.

Si segue la reazione tramite analisi IR fino alla scomparsa della banda di assorbimento caratteristica di Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> a 2060 cm<sup>-1</sup>.

A fine reazione si osserva la formazione di un precipitato di colore giallo scuro; si purifica il prodotto per filtrazione lavandolo con abbondante eptano anidro. Si ottengono 1.15g (0.96mmol) di dicarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero **4** identificato tramite spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR ed ottenuto con resa dell'80%.

##### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$ : 2018 cm<sup>-1</sup>, 1967 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1610 cm<sup>-1</sup>, 1577 cm<sup>-1</sup>, 1519 cm<sup>-1</sup>;

IR (diossano):  $\nu(\text{CO})$ : 2016 cm<sup>-1</sup>, 1966 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1610 cm<sup>-1</sup>, 1577 cm<sup>-1</sup>, 1520 cm<sup>-1</sup>;

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

$\delta$  (ppm): 7.10-6.40 (m, 36H, CH aromatici), 3.60 (s, 12H, -OCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  (ppm): 206.91 (CO), 169.65 (C<sub>1</sub>=O), 158.53 (-COCH<sub>3</sub>), 132.70 (CH aromatici), 131.04 (C<sub>q</sub> aromatici), 130.96 (C<sub>q</sub> aromatici), 130.58 (CH aromatici), 127.66 (C<sub>q</sub> aromatici), 126.27 (CH aromatici), 122.67 (C<sub>q</sub> aromatici), 113.32 (-CHCOCH<sub>3</sub> aromatici), 112.54 (CH aromatici), 97.78 (C<sub>2,5</sub> Cp), 87.76 (C<sub>3,4</sub> Cp), 54.90 (-OCH<sub>3</sub>).

$^1\text{H-NMR}$  (399.9 MHz, Tol-d8)

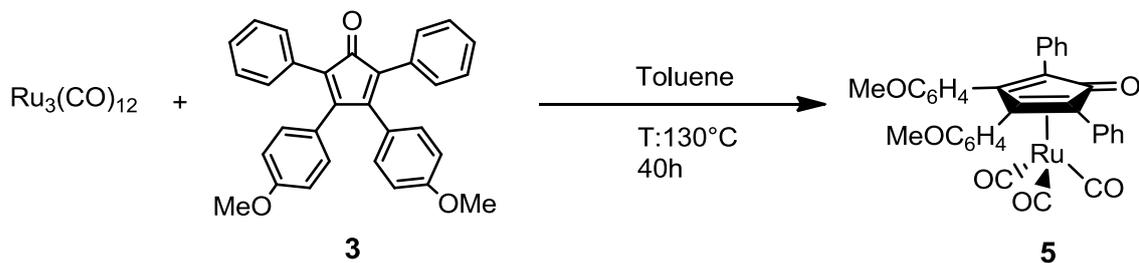
$\delta$  (ppm): 7.46-6.22 (m, 36H, CH aromatici), 2.96 (s, 12H,  $-\text{OCH}_3$ );

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (100.6 MHz, Tol-d8)

$\delta$  (ppm): 200.9 (CO), 171.27 ( $\text{C}_1=\text{O}$ , anello ciclopentadienonico), 159.33 ( $-\text{COCH}_3$  aromatici), 133.23-123.04 (CH aromatici), 113.71 ( $-\text{CHCOCH}_3$  aromatici), 98.88 ( $\text{C}_{2,5}$  Cp), 88.37 ( $\text{C}_{3,4}$  Cp), 54.20 ( $-\text{OCH}_3$ ).

Il complesso **4** risulta stabile allo stato solido all'aria e all'umidità. Se lasciato in soluzione di diclorometano decompone, nell'arco di 4 ore, ad una miscela di composti, non ancora identificati, che presentano i seguenti stretching carbonilici all'IR:  $2024\text{ cm}^{-1}$ ,  $1968\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.6.3 Sintesi del triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio (**5**)



#### Procedura

In uno Schlenk da 100 mL, in atmosfera inerte, si pongono 0.62g (1.41mmol) di 3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**3**) e si sciolgono in 30mL di toluene anidro. Si aggiungono 0.30g (0.47mmol) di  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Si mantiene la reazione a refluxo a  $130^\circ\text{C}$  per circa 40 h, seguendone l'andamento tramite analisi IR fino alla scomparsa della banda di assorbimento caratteristica di  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  a  $2060\text{ cm}^{-1}$ . Dopo aver evaporato il solvente sotto vuoto, il grezzo di reazione viene lavato con  $\text{Et}_2\text{O}$  (3x10mL) e ripreso nella minima quantità di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Il prodotto viene purificato tramite cromatografia su colonna di silice (eluente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  90:10). Si isolano 0.32g di solido marrone chiaro identificato come triscarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio (**5**) con resa del 38%.

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ :  $2083\text{ cm}^{-1}$ ,  $2027\text{ cm}^{-1}$ ,  $2014\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})$ :  $1638\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1609\text{ cm}^{-1}$ ,  $1518\text{ cm}^{-1}$ ;

IR (eptano)  $\nu(\text{CO})$ :  $2079$ ,  $2025$ ,  $2005\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})$ :  $1610\text{ cm}^{-1}$

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

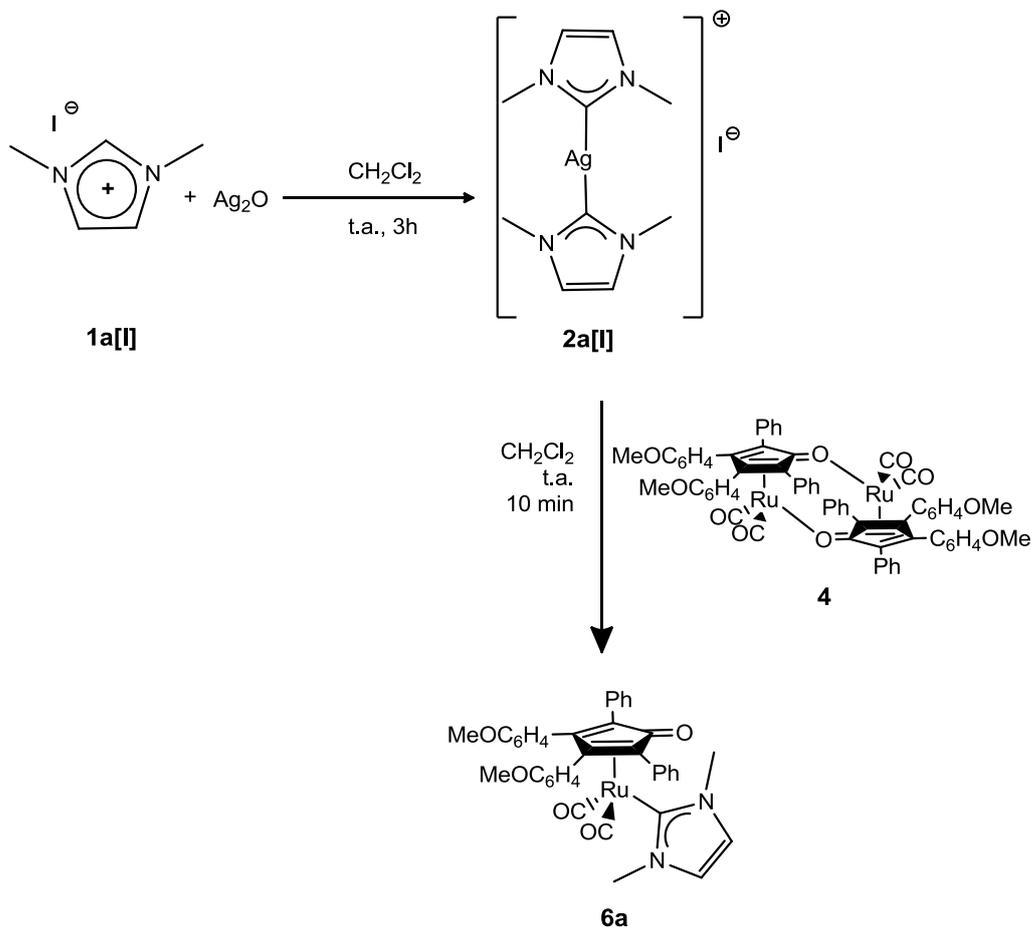
$\delta$  (ppm): 7.48-6.62 (m, 18H, CH aromatici) 3.74 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ );

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  (ppm): 194.53 (CO), 173.96 ( $\text{C}_1=\text{O}$ ), 159.44 ( $-\text{COCH}_3$  aromatici), 133.21 (CH aromatici), 131.68 ( $\text{C}_q$  aromatici), 130.98 (CH aromatici), 128.02 (CH aromatici), 127.29 (CH aromatici), 121.67 ( $\text{C}_q$  aromatici), 113.34 ( $-\text{CHCOCH}_3$  aromatici), 107.15 ( $\text{C}_{2,5}$  Cp), 82.25 ( $\text{C}_{3,4}$  Cp), 55.15 ( $-\text{OCH}_3$ ).

## 4.7.1 Sintesi di complessi di rutenio - Sintesi per reazione di transmetallazione

### 4.7.1.1 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**)



#### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.149g (0.665mmol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro in 15mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.185g (0.798mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 3 ore a temperatura ambiente. Si nota la formazione di un precipitato solido di colore scuro. Alla miscela di reazione, si aggiungono 0.400g (0.332mmol) di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 10 min. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto. Si sono ottenuti 0.208g di un solido color rosa/marrone chiaro identificato come

dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**) con resa del 90%. Il complesso risulta parzialmente solubile in Et<sub>2</sub>O.

#### Reazione in tubo NMR

In un tubo NMR J Young, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.011g (0.050mmol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro in 0.7mL di CDCl<sub>3</sub>. Si aggiungono 0.014g (0.060mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si mantiene la reazione, sotto agitazione tramite sonicatore, per 2h a temperatura ambiente. Si effettua un'analisi <sup>1</sup>H-NMR per verificare la formazione del sale di argento e la scomparsa del sale di imidazolio libero. Si aggiungo 0.030g (0.025mmol) di **4**, si agita leggermente e si ripete l'analisi <sup>1</sup>H-NMR. La formazione di **6a** è istantanea e quantitativa, non si riesce ad apprezzare il passaggio da sale di argento a **6a**. Ripetendo l'analisi dopo 10 minuti, lo spettro risulta inalterato.

Il prodotto **6a** è stato analizzato tramite spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, ESI-MS e cristallografia a raggi X.

#### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ (CO): 2004 cm<sup>-1</sup>, 1945 cm<sup>-1</sup>, 1586 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (C=C) 1601 cm<sup>-1</sup>, 1518 cm<sup>-1</sup>

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

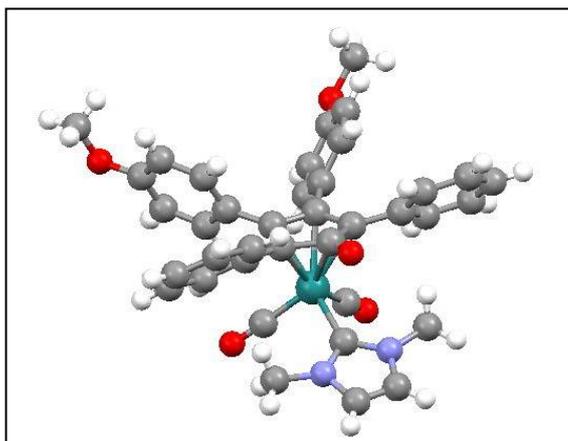
$\delta$  (ppm): 7.79 (m, 4H, CH aromatici), 7.17-7.04 (m, 10H, CH aromatici), 6.76 (s, 2H, CH Im), 6.65 (m, 4H, CH aromatici), 3.71 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 3.09 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>, Im);

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

$\delta$  (ppm): 202.47 (CO), 172.72 (C<sub>carbene</sub>), 169.33 (C<sub>1</sub>=O, Cp), 158.54 (-COCH<sub>3</sub>), 135.43 (C<sub>q</sub> aromatici), 133.62 (CH aromatici), 129.16 (CH aromatici), 127.43 (CH), 125.27 (C<sub>q</sub> aromatici), 124.90 (CH aromatici), 123.62 (CH, Im), 112.93 (CH aromatici), 103.85 (C<sub>2,5</sub>, Cp), 78.46 (C<sub>3,4</sub>, Cp), 55.00 (-OCH<sub>3</sub>), 38.23 (CH<sub>3</sub>, Im)

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

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

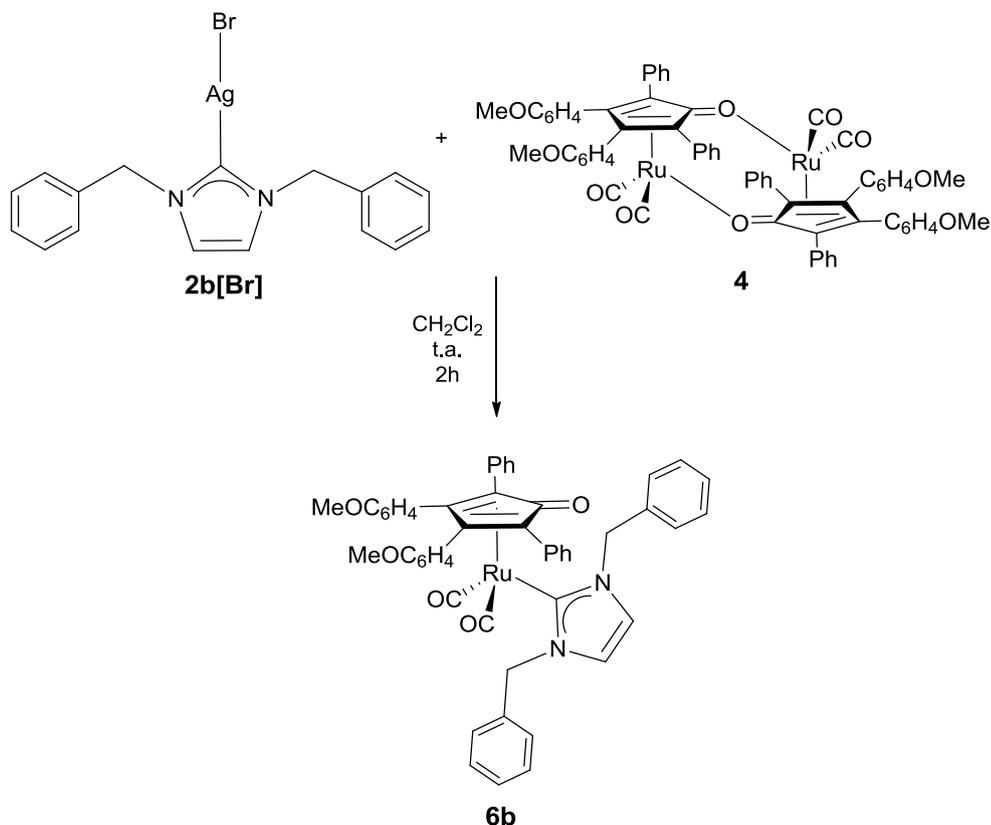


**Figura 4.2** Struttura a raggi X del complesso **6a**.

**Tabella 4.2** Dati cristallografici di **6a**

Identification code	<b>6a</b>	
Empirical formula	$\text{C}_{38.50} \text{H}_{34} \text{Cl} \text{N}_2 \text{O}_{5.50} \text{Ru}$	
Formula weight	749.20	
Temperature	295(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/c	
Unit cell dimensions	$a = 16.2736(16) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 13.5024(13) \text{ \AA}$	$\beta = 113.2960(10)^\circ$ .
	$c = 17.6132(17) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$3554.7(6) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.400 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$0.563 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1536	
Crystal size	$0.18 \times 0.16 \times 0.12 \text{ mm}^3$	

#### 4.7.1.2 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dibenzilimidazolo-ilidene)rutenio (**6b**)



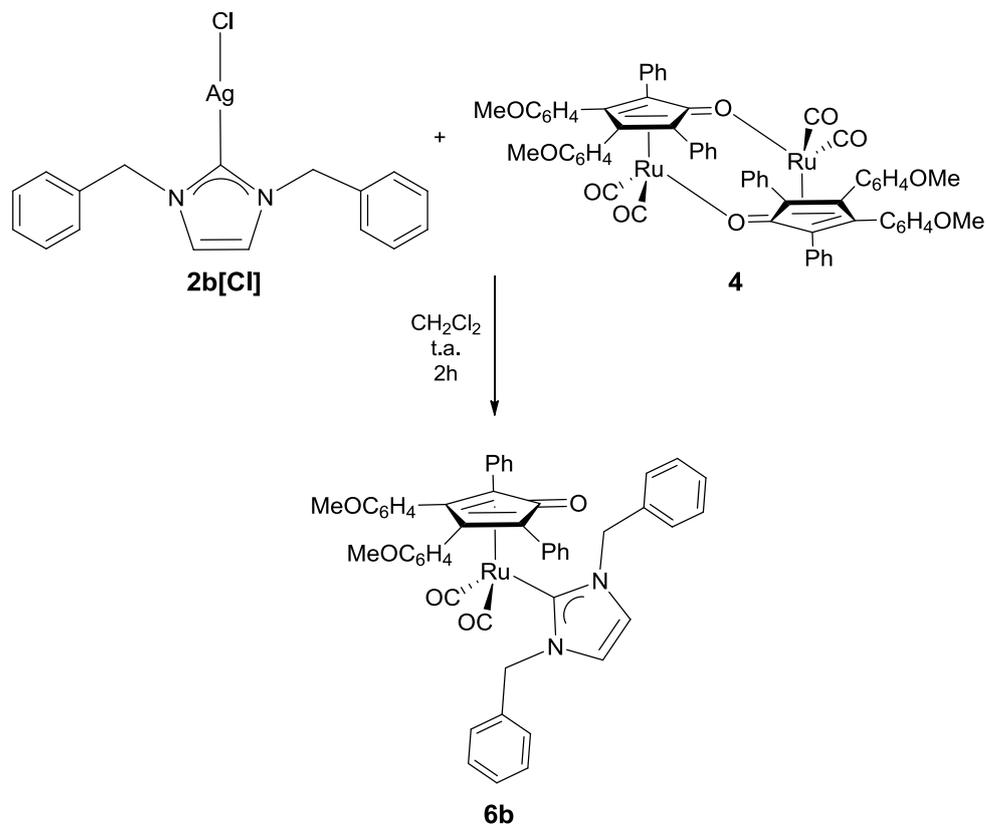
#### Procedura

In uno Schlenck da 100mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.027g (0,083mmol) di 1,3-dibenzilimidazolio bromuro in 10 mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro. Si aggiungono 0.023g (0.09mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a  $80^\circ\text{C}$  per 3 ore. Si evapora il solvente sotto vuoto, si scioglie il solido in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro, si aggiungono 0.050g (0.042mmol) di dimero di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 2 ore.

Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto. Si lava il solido con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro (3x10mL).

Il solido viene identificato come dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dibenzilimidazolo-ilidene)rutenio (**6b**) tramite spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

Lo stesso complesso **6b** viene ottenuto eseguendo la reazione delle stesse condizioni a partire dal complesso di argento **2b[Cl]**.



### Procedura

In uno Schlenck da 100mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.027g (0.083mmol) di 1,3-dibenzilimidazolio cloruro in 10mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro. Si aggiungono 0.023g (0.099mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a  $80^\circ\text{C}$  per 3 ore. Si evapora il solvente sotto vuoto, si scioglie il solido in 10mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro, si aggiungono 0.050g (0.042mmol) di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 2h.

Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto. Si lava il solido con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro (3x10mL).

Il solido viene identificato come dicarbonyl-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dibenzilimidazolo-ilidene)rutenio (**6b**) tramite spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu(\text{CO})$ : 2006 cm<sup>-1</sup>, 1947 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1603 cm<sup>-1</sup>, 1518 cm<sup>-1</sup>

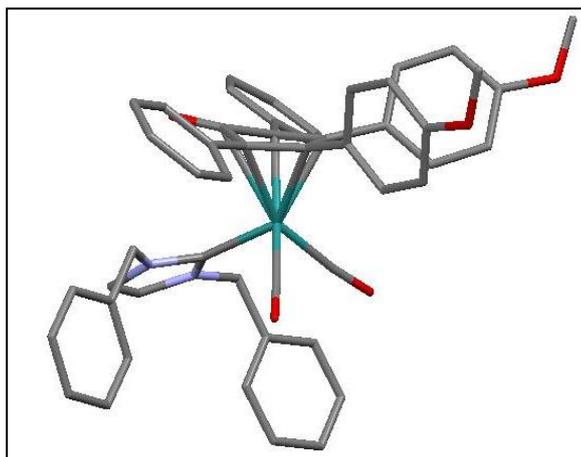
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  (ppm): 7.85-6.52 (m, 30H, CH aromatic, CHim), 4.67 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.69 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>)

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

$\delta$  (ppm): 201.69 (CO), 174.73 (C<sub>carbene</sub>), 169.90 (C<sub>1</sub>=O, Cp), 158.54 (-COCH<sub>3</sub>), 136.13-112.90 (aromatici, CHim), 104.03 (C<sub>2,5</sub>, Cp), 78.87 (C<sub>3,4</sub>, Cp), 54.99, 54.27 (CH<sub>2</sub>Ph, -OCH<sub>3</sub>).

Si ottengono cristalli adatti all'analisi diffrattometrica con raggi X tramite doppio strato toluene/esano (Figura 4.3, Tabella 4.3).



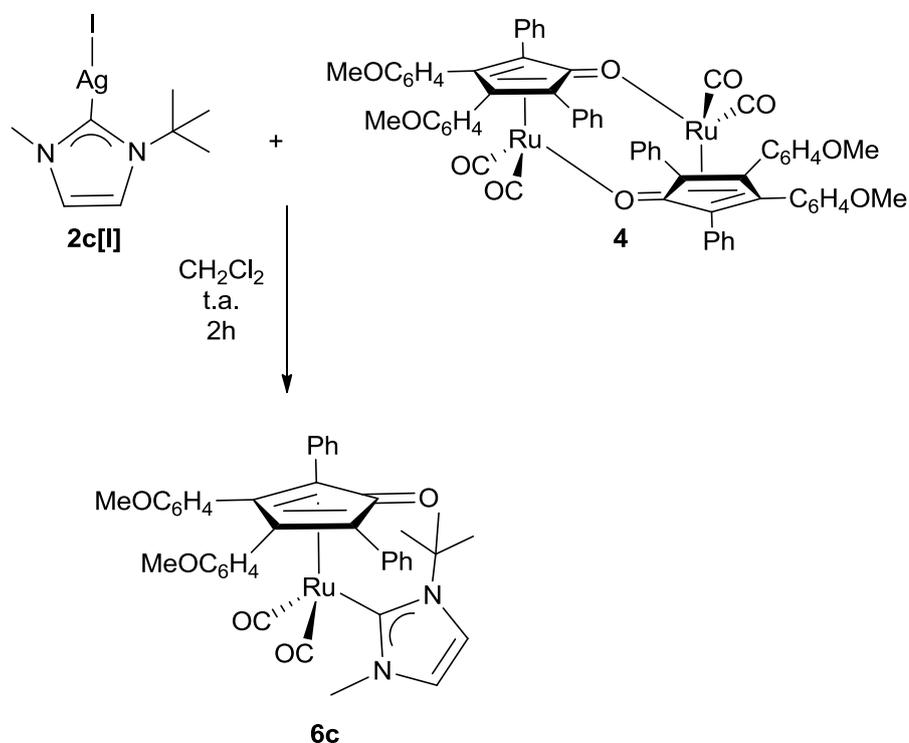
**Figura 4.3** Struttura a raggi X del complesso **6b**

**Tabella 4.3** Dati cristallografici di **6b**

Identification code	<b>6b</b>	
Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ru	
Formula weight	849.91	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 14.602(4) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 15.790(4) Å	$\beta = 101.118(3)^\circ$ .

	$c = 17.850(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$4038.4(19) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.398 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$0.440 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1752	
Crystal size	$0.15 \times 0.13 \times 0.10 \text{ mm}^3$	

#### 4.7.1.3 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilclopenta-2,4-dienone)(1-metil,3-tert-butylimidazol-ilidene)rutenio (**6c**)



#### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.026g (0.097mmol) di 1-metil,3-tert-butil imidazolio ioduro in 10.0mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.027g (0.17mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione sotto agitazione per 4 ore a temperatura ambiente. Alla miscela di reazione, si aggiungono 0.059g (0.049mmol) di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 2 ore a temperatura ambiente. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto. Si lava il solido con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro (3x10mL).

Il solido viene identificato come dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil,3-tert-butylimidazol-ilidene)rutenio (**6c**) tramite spettroscopia IR e spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ :  $1996\text{ cm}^{-1}$ ,  $1933\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1604\text{ cm}^{-1}$ ,  $1518\text{ cm}^{-1}$

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

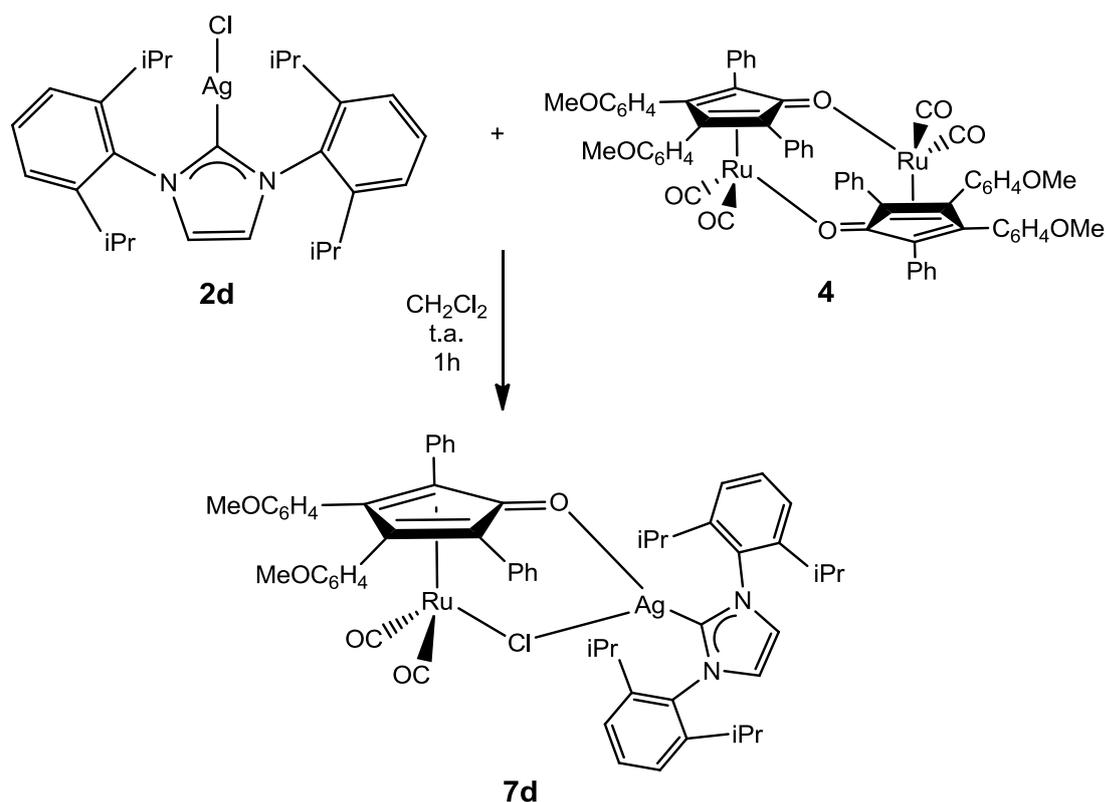
$\delta$  (ppm): 7.73 (d, 1H, CHim), 7.71-6.62 (CH aromatic, 18H), 6.08 (d, 1H, CHim), 3.71 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.24 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 1.31 (s, 9H,  $\text{CH}_3$  tBu)

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

$\delta$  (ppm): 203.75 (CO), 182.15 ( $\text{C}_{\text{carbene}}$ ), 168.31 ( $\text{C}_1=\text{O}$ , Cp), 158.29 ( $-\text{COCH}_3$ ), 149.03 (CHim), 135.86-112.73 (aromatici, CHim), 103.18 ( $\text{C}_{2,5}$ , Cp), 79.42 ( $\text{C}_{3,4}$ , Cp), 77.20 (Cq tBu), 56.62 (Cq tBu), 55.00 ( $-\text{OCH}_3$ ), 37.63 ( $\text{NCH}_3$ ), 29.69 ( $\text{CH}_3$  tBu).

## 4.7.2 Sintesi di complessi di rutenio - Sintesi di complessi dinucleari Ru-Ag-NHC

### 4.7.2.1 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene)argento cloruro]rutenio (**7d**)



#### Procedura

In uno Schlenk da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.070g (0.17mmol) di 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio cloruro in 10mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.047g (0.20mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a  $40^\circ\text{C}$  per 3 ore. Alla miscela di reazione, si aggiungono 0.100g (0.083mmol) di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 1 ora a temperatura ambiente. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0649 grammi di un solido color marrone scuro identificato come [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene)argento cloruro]rutenio (**7d**) con resa quantitativa.

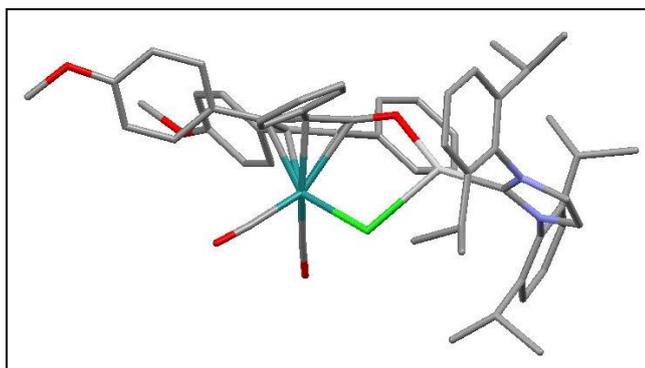
Si analizza il prodotto tramite spettroscopia IR e  $^1\text{H-NMR}$ .

### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu(\text{CO})$ : 2013 cm<sup>-1</sup>, 1953 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1608 cm<sup>-1</sup>, 1518 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 7.57-6.51 (aromatici, CHim), 3.68 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 2.53 (sep.,  $J = 6.8$  Hz, 4H, CH iPr), 1.28 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub> iPr), 1.22 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub> iPr)

Si ottengono cristalli adatti all'analisi diffrattometrica con raggi X tramite doppio strato CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>P (Figura 4.4, Tabella 4.4).

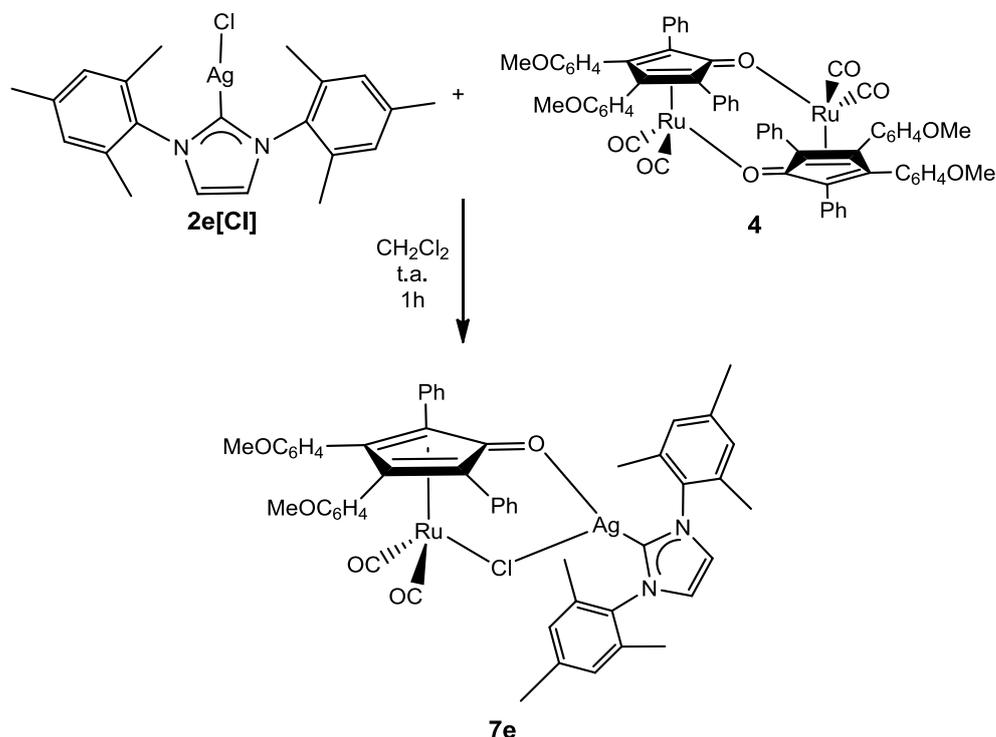


**Figura 4.4** Struttura a raggi X del complesso **7d**.

**Tabella 4.4** Dati cristallografici di **7d**

Identification code	<b>7d</b>	
Empirical formula	C <sub>63</sub> H <sub>67</sub> Ag Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5.25</sub> Ru	
Formula weight	1216.03	
Temperature	295(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 15.6360(14) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 20.8474(19) Å	$\beta = 90.6730(10)^\circ$ .
	c = 38.030(4) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	12396(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.303 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.693 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	5008	
Crystal size	0.19 x 0.16 x 0.13 mm <sup>3</sup>	

#### 4.7.2.2 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-ilidene)argento cloruro]rutenio (**7e**)



#### Procedura

In uno Schlenk da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.028g ( $8.31 \cdot 10^{-5}$  mol) di 1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio cloruro in 10mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.023g ( $9.97 \cdot 10^{-5}$  mol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 3 ore. Alla miscela di reazione, si aggiungono 0.050g ( $4.17 \cdot 10^{-5}$  mol) di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 1 ora a temperatura ambiente. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto. Si lava il solido con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro (3x10mL).

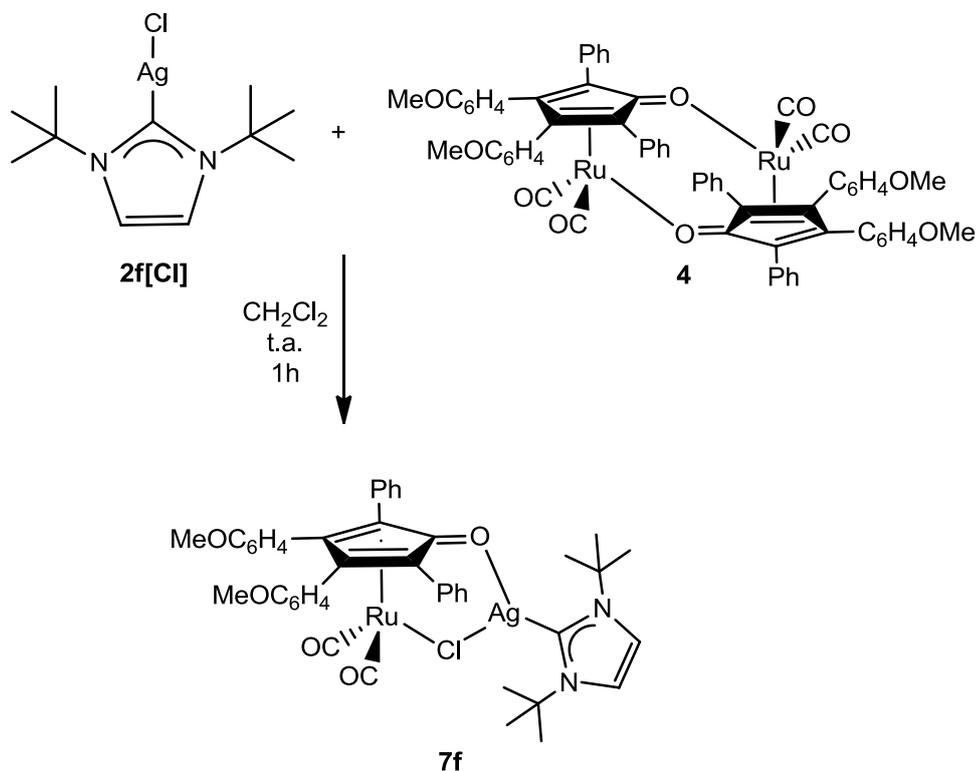
Il solido viene identificato come [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-ilidene)argento cloruro]rutenio (**7e**) tramite spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ :  $2013\text{cm}^{-1}$ ,  $1954\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1608\text{cm}^{-1}$ ,  $1517\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (399.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.25-6.41 (aromatici, CHim), 3.59 (s, 6H, - $\text{OCH}_3$ ), 2.35 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3\text{ph}$ ), 1.91 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3\text{ph}$ )

**4.7.2.3 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-tert-butylimidazol-ilidene)argento cloruro] rutenio (**7f**)**



Procedura

In uno Schlenk, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.018g ( $8.31 \cdot 10^{-5}$  mol) di 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro in 10mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro.

0.023g ( $9.97 \cdot 10^{-5}$  mol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 3 ore a temperatura ambiente. Si nota la formazione di un precipitato solido di colore scuro. Alla miscela di reazione, si aggiungono 0.050g ( $4.15 \cdot 10^{-5}$  mol) di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 2 ore a temperatura ambiente. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto. Si lava il solido con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro (3x10mL).

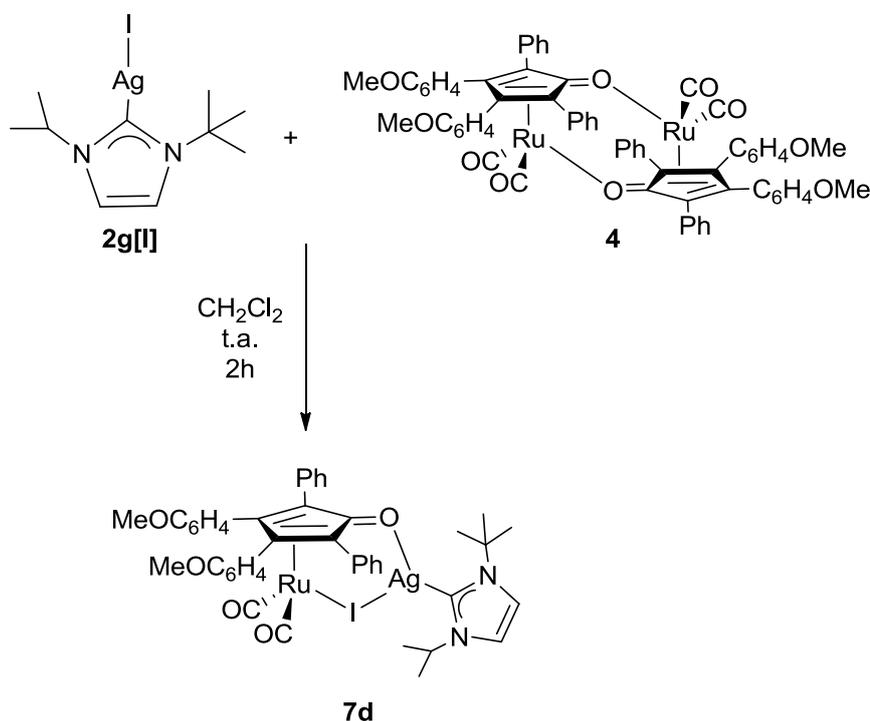
Il solido viene identificato come [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-di-tert-butylimidazol-ilidene)argento cloruro] rutenio (**7f**) tramite spettroscopia IR e  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ :  $2014 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1955 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1608 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1518 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.50-6.55 (aromatici, CHim, 20H), 3.70 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 1.60 (s, 18H, CH<sub>3</sub> tBu)

#### 4.7.2.4 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-isopropil,3-tert-butylimidazol-ilidene)argento ioduro]rutenio (**7g**)



#### Procedura

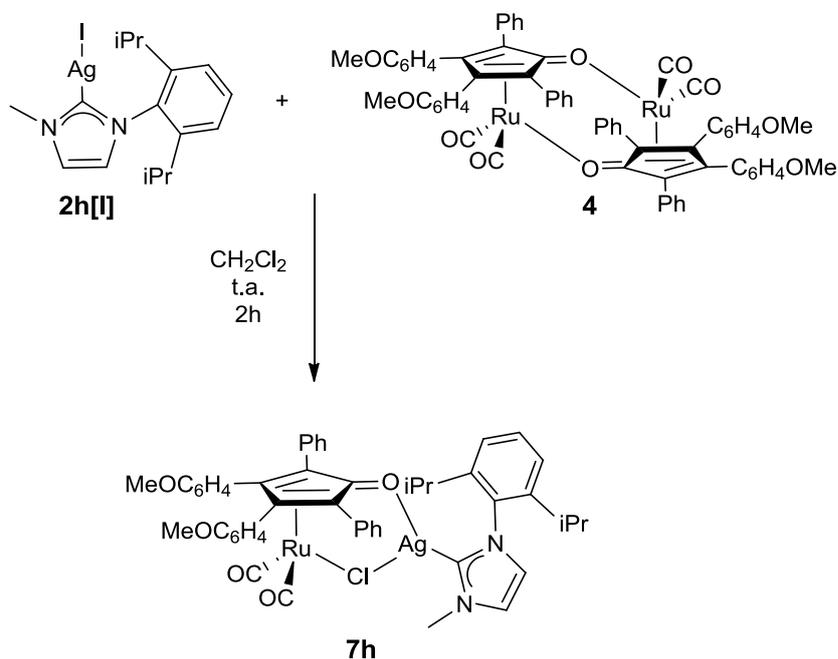
In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.031g (0.11mmol) di 1-isopropil,3-tert-butil imidazolio ioduro in 10.0mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.029g (0.13mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione sotto agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. Alla miscela di reazione, si aggiungono 0.064g ( $5.32 \cdot 10^{-5}$  mol) di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 2 ore a temperatura ambiente. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto. Si lava il solido con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro (3x10mL). Il solido viene identificato come [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-isopropil,3-tert-butylimidazol-ilidene)argento ioduro]rutenio (**7g**) tramite spettroscopia IR e spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ : 2016  $\text{cm}^{-1}$ , 1958  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1609  $\text{cm}^{-1}$ , 1518  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.54-6.56 (aromatici, CHim, 20H), 3.71 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 4.52 (m, 1H, CH, iPr), 1.56 (s, 9H, CH<sub>3</sub> tBu), 1.31 (d, 6H, J = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>, iPr)

**4.7.2.5 Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene)argento ioduro]rutenio (7h)**



Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte e protetto dalla luce, si sciolgono 0.038g (0.10mmol) di 1-metil,3-(2,6-diisopropilfenil) imidazolio ioduro in 10.0mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.028g (0.12mmol) di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e si mantiene la reazione sotto agitazione per 3 ore a temperatura ambiente. Alla miscela di reazione, si aggiungono 0.061g ( $5.09 \cdot 10^{-5}$  mol) di **4** e si mantiene la reazione, sotto agitazione, per 2 ore. Si filtra la sospensione su celite, mantenendo in atmosfera inerte, lavando con abbondante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro ed, infine, si evapora il solvente sotto vuoto. Si lava il solido con  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro (3x10mL).

Il solido viene identificato come [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil,3-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-ilidene)argento ioduro]rutenio (**7h**) tramite spettroscopia IR e spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

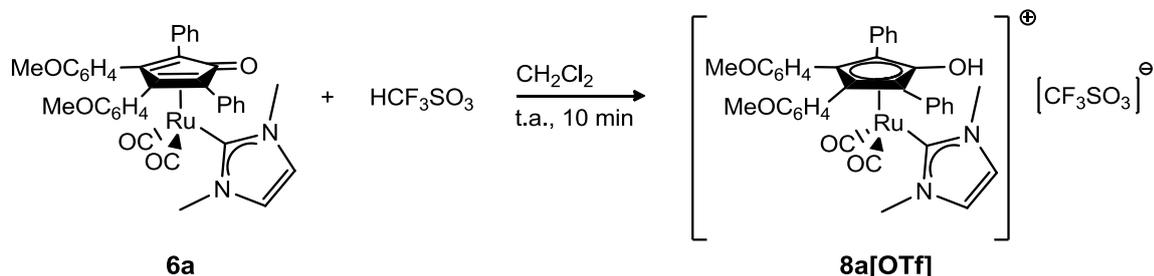
Caratterizzazione (CCd86)

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ : 2014  $\text{cm}^{-1}$ , 1955  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1609  $\text{cm}^{-1}$ , 1518  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.53-6.54 (aromaticI, CHim), 3.73 (3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.72 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 2.33 (sep.,  $J = 6.8$  Hz, 2H, CH iPr), 1.20 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$  iPr), 1.09 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$  iPr)

## 4.8 Sintesi di complessi di rutenio cationici

### 4.8.1 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato (**8a[OTf]**)



#### Procedura

In uno Schlenck da 100 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.100g (0.143mmol) di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**) in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 2.54mL (0.287mmol) di  $\text{HCF}_3\text{SO}_3$  (soluzione all'1%) e si mantiene la reazione sotto agitazione per 10 minuti a temperatura ambiente. All'aggiunta dell'acido trifico la soluzione cambia colore passando da giallo scuro a rosso scuro. Si evapora il solvente sotto vuoto e si lava il solido  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro (3x10mL).

Il solido viene identificato come dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato (**8a[OTf]**) tramite spettroscopia IR e spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ : 2037  $\text{cm}^{-1}$ , 1985  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1611  $\text{cm}^{-1}$ , 1520  $\text{cm}^{-1}$

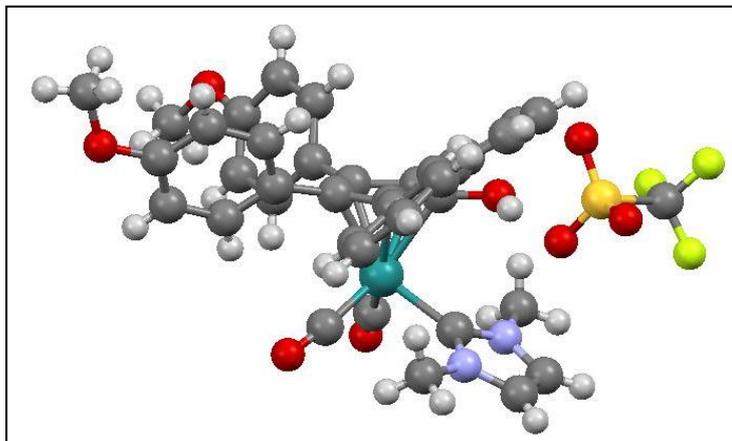
$^1\text{H-NMR}$  (599.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.43 (m, 4H, CH aromatici), 7.27-7.01 (m, 10H, CH aromatici), 6.97 (s, 2H, CH Im), 6.65 (m, 4H, CH aromatici), 3.71 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.27 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ , Im);

$^{13}\text{C-NMR}$  (150.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (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), 125.27 ( $\text{C}_q$  aromatici), 128.38 ( $\text{C}_q$  aromatici), 125.97 (CH aromatici), 121.40 (CH, Im), 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 ( $\text{CH}_3$ , Im).

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (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 4.5, Tabella 4.5).

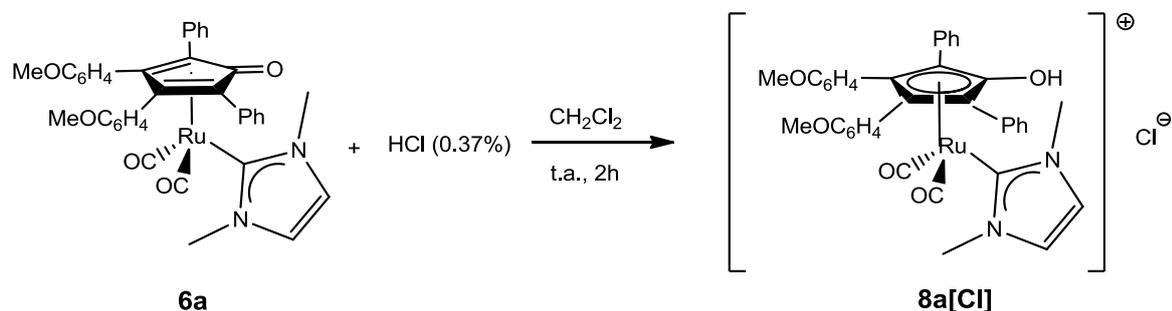


**Figura 4.5** Struttura a raggi X del complesso **8a[OTf]**

**Tabella 4.5** Dati cristallografici di **8a[OTf]**

Identification code	<b>8a[OTf]</b>	
Empirical formula	$\text{C}_{42.50} \text{H}_{37} \text{F}_3 \text{N}_2 \text{O}_8 \text{Ru S}$	
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 <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.467 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.508 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3656	
Crystal size	0.19 x 0.16 x 0.12 mm <sup>3</sup>	

#### 4.8.2 Sintesi di dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio cloruro (**8a[Cl]**)



##### Procedura

In uno Schlenk da 100 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.023g ( $3.30 \cdot 10^{-5}$  mol) di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**) in 5 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. Si aggiungono 0.55 mL ( $6.60 \cdot 10^{-5}$  mol.mmol) di HCl (soluzione acquosa allo 0.37%) e si mantiene la reazione, sotto agitazione per 2 ore, a temperatura ambiente. Si evapora il solvente sotto vuoto e il solido viene identificato come dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio cloruro (**8a[Cl]**) tramite spettroscopia IR e spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  ed ottenuto in resa quantitativa.

##### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ :  $2033 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1981 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$   $1611 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1520 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (599.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.57 (m, 4H, CH aromatici), 7.23-7.03 (m, 10H, CH aromatici), 6.93 (s, 2H, CH Im), 6.65 (m, 4H, CH aromatici), 3.71 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.03 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ , Im);

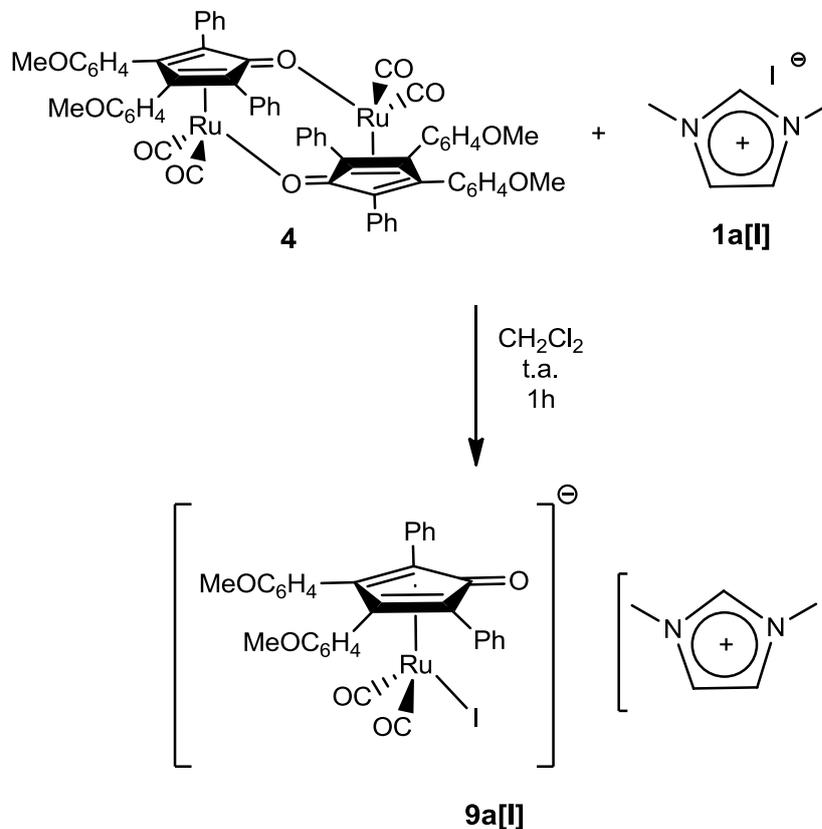
$^{13}\text{C-NMR}$  (150.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 199.79 (CO), 162.42 ( $\text{C}_{\text{carbene}}$ ), 159.24 ( $-\text{COCH}_3$ ), 144.52 (C-OH, Cp), 133.47 (CH aromatici), 130.95 (CH aromatici), 128.60 (CH aromatici), 128.18 ( $\text{C}_q$  aromatici), 125.35 (CH aromatici), 121.60 (CH, Im), 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 ( $\text{CH}_3$ , Im).

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

## 4.9 Reattività del dimero di Ru con i Sali di imidazolio

### 4.9.1 Reattività del dimero di Ru con 1,3-dimetilimidazolio ioduro

Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(iodio)rutenio][1,3-dimetilimidazolio] (**9a[I]**)



#### Procedura

In uno Schlenck da 20 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.011g (0.0499mmol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro (**1a[I]**) in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si aggiungono 30mg (0.0249mmol) di **4** e si lascia, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 1h. Si evapora il solvente sotto vuoto e il solido viene identificato come dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(iodio)rutenio][1,3-dimetilimidazolio] (**9a[I]**) tramite spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, (HSQC-HMBC, DEPT), ESI-MS ed ottenuto in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu(\text{CO})$ : 2004cm<sup>-1</sup>, 1944 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1604 cm<sup>-1</sup>, 1518 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (599,7 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 9.91 (s, NCHN), 7.58-6.55 (aromatici), 7.07 (s, 2H, CHim), 3.75 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>, Im), 3.70 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}$ -NMR (150.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 201.00 (CO), 172.12 ( $\text{C}_1=\text{O}$ , Cp), 158.40 (-COCH<sub>3</sub>), 138.96 (NCHN), 135.21-112.66 (aromatici), 122.55 (CHim), 100.09 ( $\text{C}_{2,5}$ , Cp), 81.40 ( $\text{C}_{3,4}$ , Cp), 55.01 (-OCH<sub>3</sub>), 36.55 (CH<sub>3</sub>, Im)

ESI-MS (m/z) (+) = 97 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>; (-) = 729 [ $\text{M}$ ]<sup>-</sup>

Si ottengono cristalli adatti all'analisi diffrattometrica con raggi X tramite doppio strato toluene/esano (Figura 4.6, Tabella 4.6).

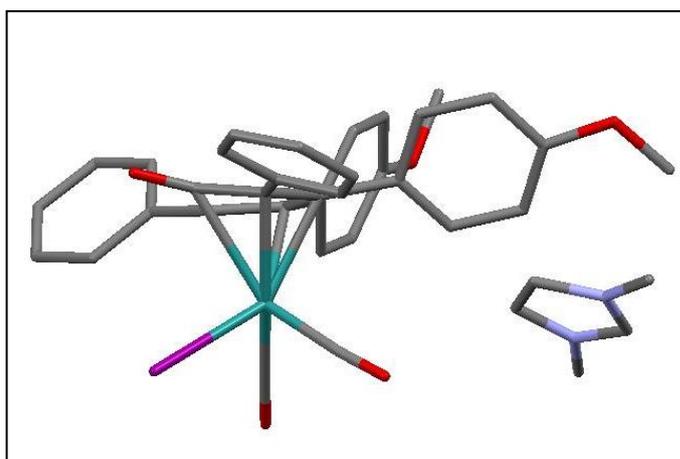


Figura 4.6 Struttura a raggi X di **9a[I]**

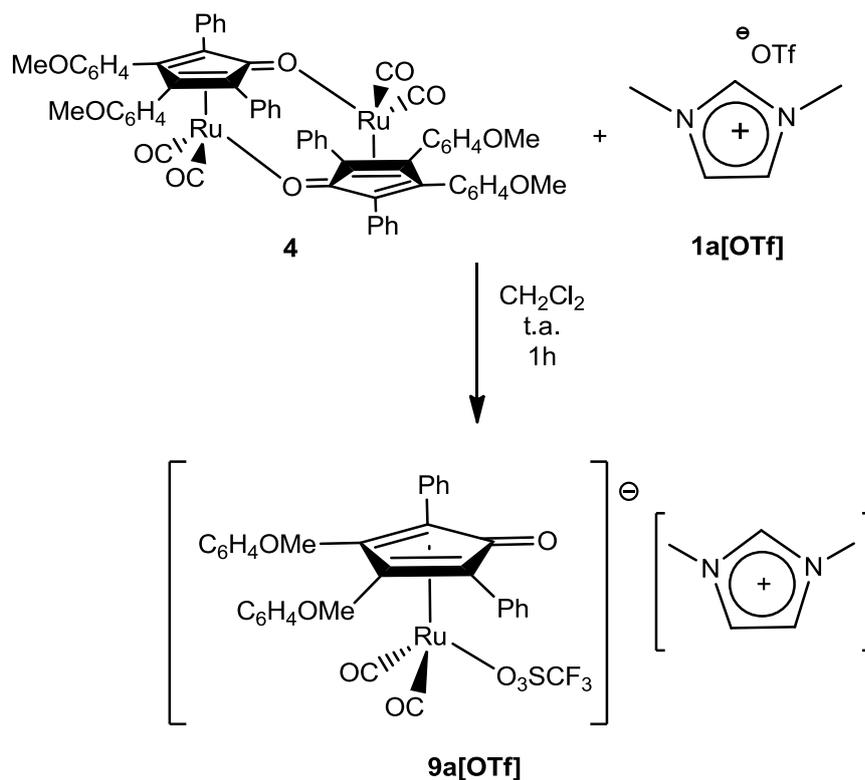
Tabella 4.6 Dati cristallografici di **9a[I]**

Identification code	<b>9a[I]</b>	
Empirical formula	$\text{C}_{38} \text{H}_{33} \text{I N}_2 \text{O}_5 \text{Ru}$	
Formula weight	825.63	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 10.0781(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 79.250(2)^\circ$
	$b = 10.2434(13) \text{ \AA}$	$\beta = 86.754(2)^\circ$
	$c = 17.587(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 74.504(2)^\circ$
Volume	$1718.8(4) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.595 \text{ Mg/m}^3$	

Absorption coefficient	1.400 mm <sup>-1</sup>
F(000)	824
Crystal size	0.16 x 0.13 x 0.11 mm <sup>3</sup>

#### 4.9.2 Reattività del dimero di Ru con 1,3-dimetilimidazolio triflato

Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(triflato)rutenio][1,3-dimetilimidazolio] (**9a[OTf]**)



#### Procedura

In uno Schlenck da 20 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.012g (0.0499mmol) di 1,3-dimetil imidazolio triflato (**1a[IOTf]**) in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si aggiungono 30mg (0.0249mmol) di **4** e si lascia, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 2h. Si evapora il solvente sotto vuoto e il solido viene identificato come dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(triflato)rutenio][1,3-dimetilimidazolio] (**9a[OTf]**) tramite spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR e <sup>19</sup>F-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

### Caratterizzazione

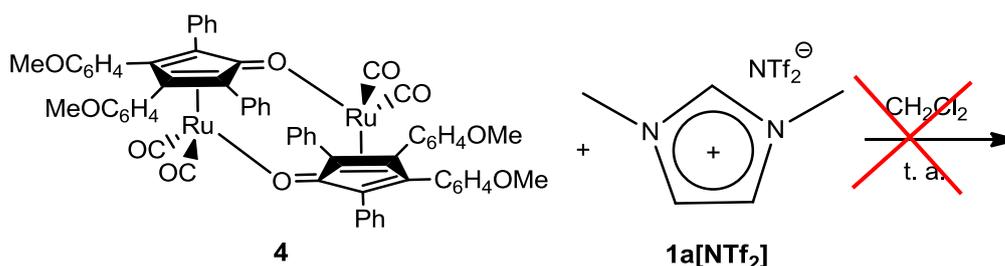
IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu(\text{CO})$ : 2004 cm<sup>-1</sup>, 1944 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1604 cm<sup>-1</sup>, 1518 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (599.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 9.71 (s, NCHN), 7.85-6.55 (aromatici), 7.19 (s, 2H, CHim), 3.80 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>, Im), 3.70 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (150.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 201.09 (CO), 172.13 (C<sub>1</sub>=O, Cp), 158.38 (-COCH<sub>3</sub>), 138.24 (NCHN), 135.20-112.64 (aromatici), 122.85 (CHim), 100.24 (C<sub>2,5</sub>, Cp), 81.34 (C<sub>3,4</sub>, Cp), 54.99 (-OCH<sub>3</sub>), 36.62 (CH<sub>3</sub>, Im)

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): -78.61 (s, 3F)

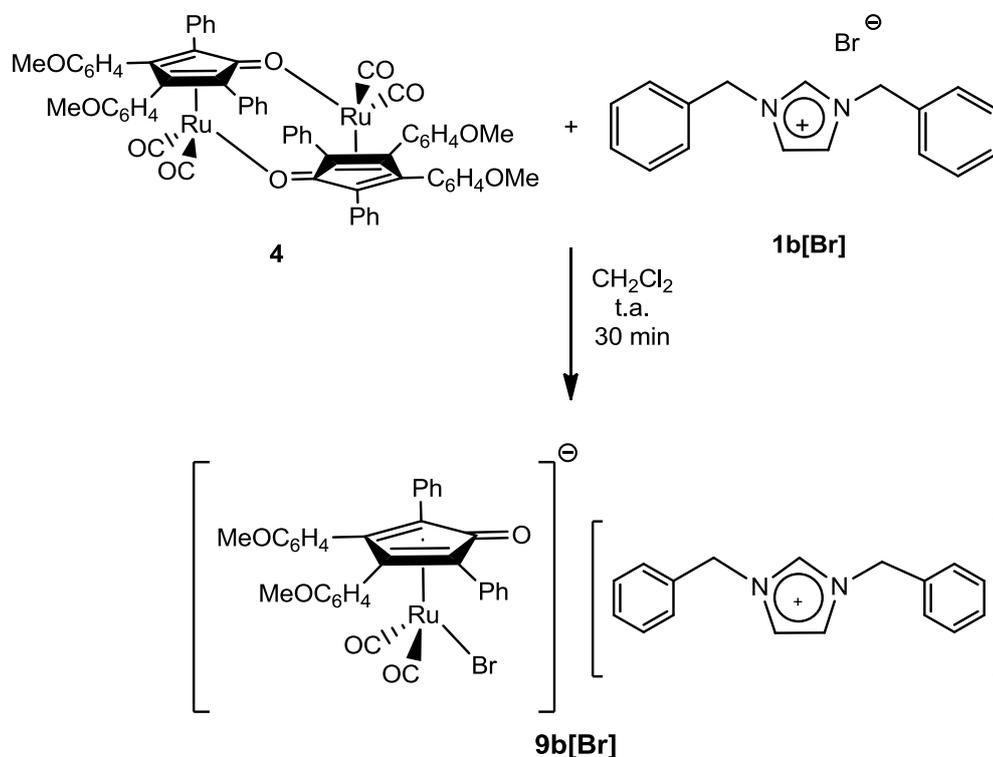
### 4.9.3 Reattività del dimero di Ru con 1,3-dimetilimidazolio trifluorometilsulfonimide



In uno Schlenck da 20 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.012g (0.0499mmol) di 1,3-dimetil imidazolio triflato in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si aggiungono 30mg (0.0249mmol) di **4** e si lascia, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 2h. Si evapora il solvente sotto vuoto. Lo spettro ottenuto tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR della miscela di reazione mostra i picchi dei soli reagenti.

#### 4.9.4 Reattività del dimero di Ru con 1,3-dibenzilimidazolio bromuro

##### Sintesi di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilcyclopenta-2,4-dienone)(bromo)rutenio][1,3-dibenzilimidazolio] (**9b[Br]**)



#### Procedura

In uno Schlenck da 20 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.011g (0.0332mmol) di 1,3-dibenzil imidazolio bromuro (**1b[Br]**) in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si aggiungono 20.0mg (0.0166mmol) di **4** e si lascia, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 30 minuti. Si evapora il solvente sotto vuoto e il solido viene identificato come dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilcyclopenta-2,4-dienone)(bromo)rutenio][1,3-dibenzilimidazolio] (**9b[Br]**) tramite spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

#### Caratterizzazione

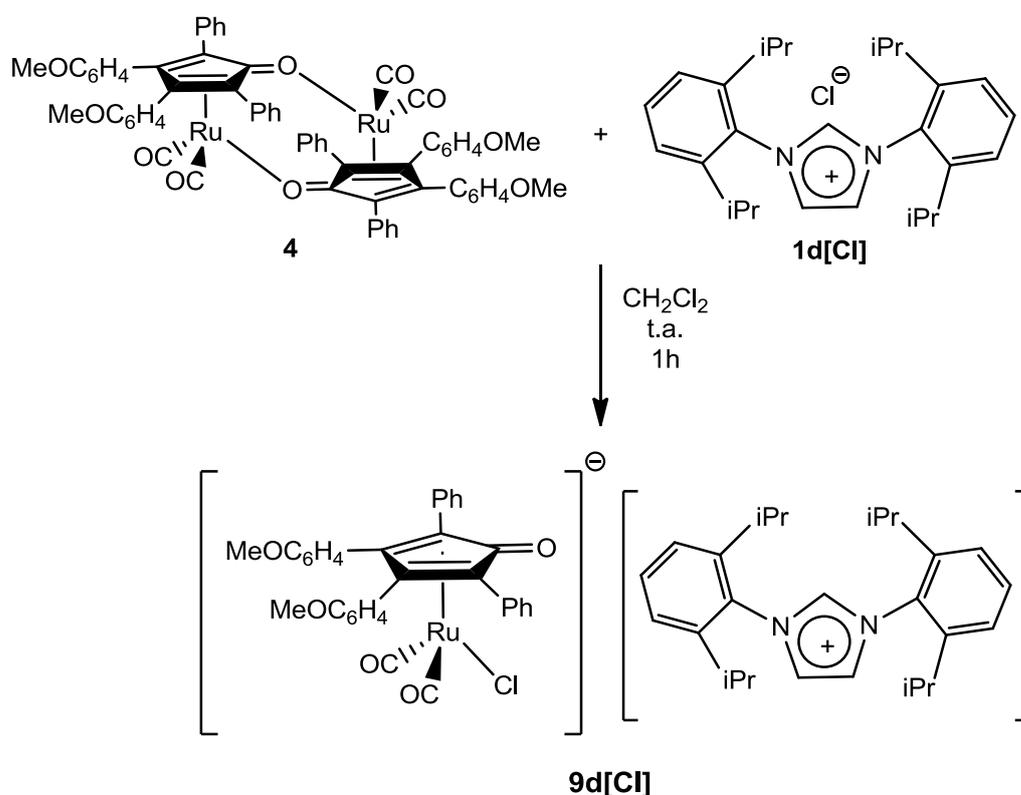
IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ (CO): 2006 cm<sup>-1</sup>, 1945 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (C=C) 1605 cm<sup>-1</sup>, 1517 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (599,7 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 10.66 (s, NCHN), 7.66-6.54 (aromatici, CHim), 5.08 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Ph, Im), 3.70 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>);

$^{13}\text{C}$ -NMR (150.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 200.85 (CO), 171.34 ( $\text{C}_1=\text{O}$ , Cp), 158.42 ( $-\text{COCH}_3$ ), 138.96 (NCHN), 136.13-112.67 (aromatic, CHim), , 99.47 ( $\text{C}_{2,5}$ , Cp), 81.98 ( $\text{C}_{3,4}$ , Cp), 55.01 ( $-\text{OCH}_3$ ), 53.26 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ , Im)

#### 4.9.5 Reattività del dimero di Ru con 1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio cloruro

Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(cloro)rutenio][1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio] (**9d[Cl]**)



#### Procedura

In uno Schlenck da 20 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.013g (0.0332mmol) di 1,3-di(2,6-diisopropilfenil)imidazolio cloruro (**1d[Cl]**) in 5.00mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Si aggiungono 20.0mg (0.0166mmol) di **4** e si lascia, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 1h. Si evapora il solvente sotto vuoto e il solido viene identificato come [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(cloro)rutenio][1,3-di-(2,6-diisopropilfenil)-imidazolio] (**9d[Cl]**) tramite spettroscopia IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, ESI-MS ed ottenuto in resa quantitativa.

### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu(\text{CO})$ : 2000 cm<sup>-1</sup>, 1937 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1607 cm<sup>-1</sup>, 1517 cm<sup>-1</sup>

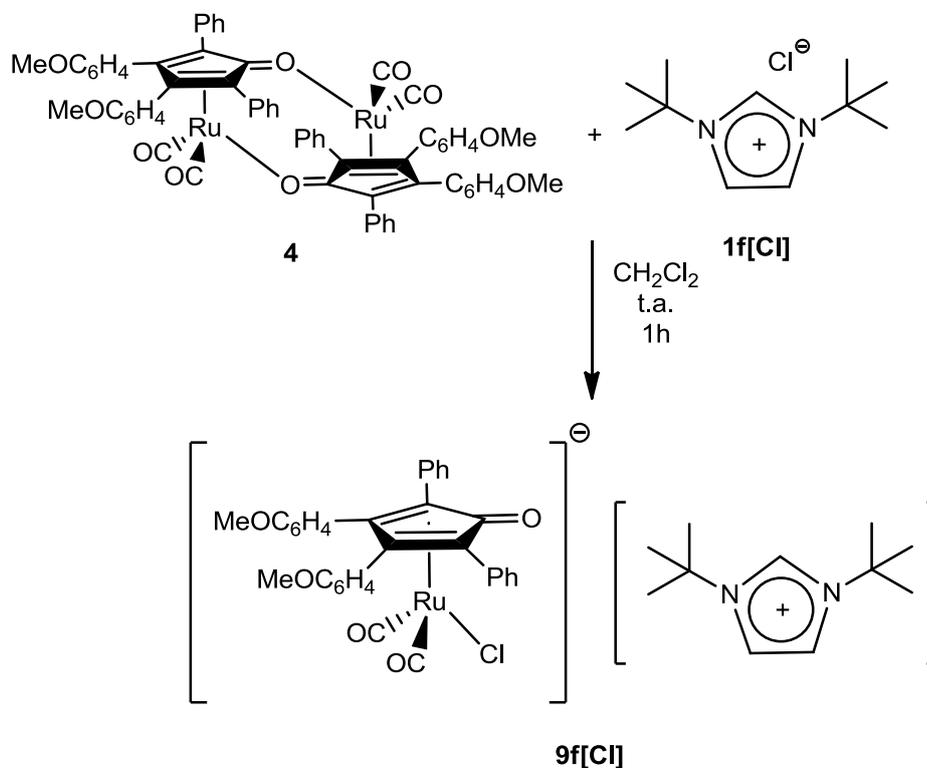
<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.54 (s, NCHN), 7.98 (s, 2H, CH Im), 7.57-6.51 (aromatici), 3.67 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 2.41 (sep., J = 6.8 Hz, 4H, CH iPr), 1.28 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub> iPr), 1.14 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub> iPr)

<sup>13</sup>C-NMR (150.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 201.76 (CO), 170.80 (C<sub>1</sub>=O, Cp), 158.15 (-COCH<sub>3</sub>), 135.13 (NCHN), 145.15-112.49 (aromatici), 128.30 (CHim), 100.01 (C<sub>2,5</sub>, Cp), 88.56 (C<sub>3,4</sub>, Cp), 54.94 (-OCH<sub>3</sub>), 28.84 (CH, iPr), 24.72 (CH<sub>3</sub>, iPr), 23.77 (CH<sub>3</sub>, iPr)

ESI-MS (m/z) (+) = 389 [ImIPr]<sup>+</sup>; 602 {[Ru(CO)<sub>2</sub>CpO] + Na<sup>+</sup>}

#### 4.9.6 Reattività del dimero di Ru con 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro

Sintesi di [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(cloro)rutenio][1,3-di-tert-butylimidazolio] (9f[Cl])



### Procedura

In uno Schlenck da 20 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.010g (0.0499mmol) di 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro (**1f[Cl]**) in 5.00mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si aggiungono 30.0mg (0.0249mmol) di **4** e si lascia, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 1h.

Si evapora il solvente sotto vuoto e il solido viene identificato come [dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(cloro)rutenio][1,3-di-tert-butylimidazolio] (**9f[Cl]**) tramite spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ed ottenuto in resa quantitativa.

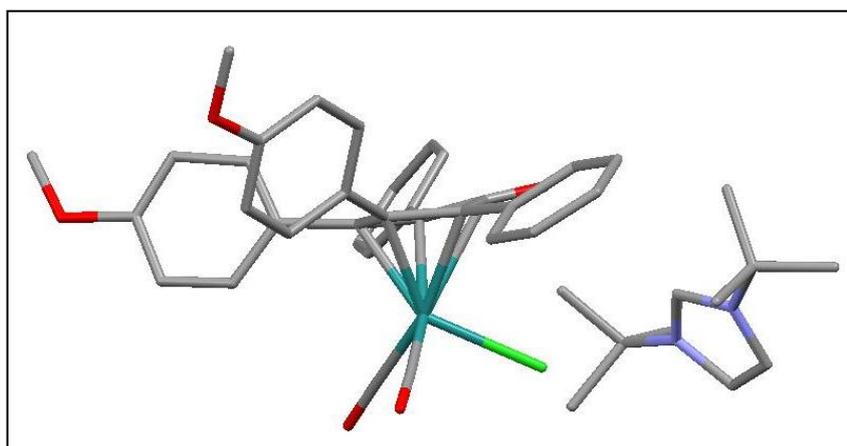
### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu(\text{CO})$ : 2001 cm<sup>-1</sup>, 1938 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1607 cm<sup>-1</sup>, 1518 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (599,7 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 9.81 (s, NCHN), 7.62-6.52 (aromatici), 7.36 (s, 2H, CH Im), 3.68 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 1.59 (s, 18H, CH<sub>3</sub> <sup>t</sup>Bu)

<sup>13</sup>C-NMR (150.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 201.76 (CO), 171.10 (C<sub>1</sub>=O, Cp), 158.16 (-COCH<sub>3</sub>), 134.16 (NCHN), 135.32-112.45 (aromatici), 119.50 (CHim), 100.20 (C<sub>2,5</sub>, Cp), 82.47 (C<sub>3,4</sub>, Cp), 60.50 (Cq, <sup>t</sup>Bu), 54.91 (-OCH<sub>3</sub>), 30.01 (CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu)

Si ottengono cristalli adatti all'analisi diffrattometrica con raggi X tramite doppio strato CDCl<sub>3</sub>/EtP (Figura 4.7, Tabella 4.7).

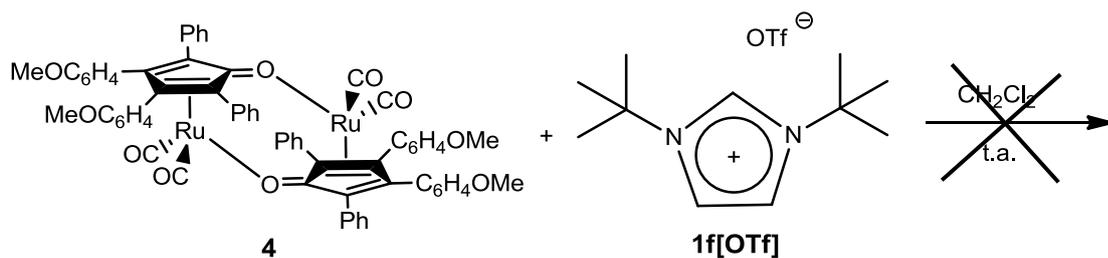


**Figura 4.7** Struttura a raggi X di **9f[Cl]**

**Tabella 4.7** Dati cristallografici di **9f[Cl]**

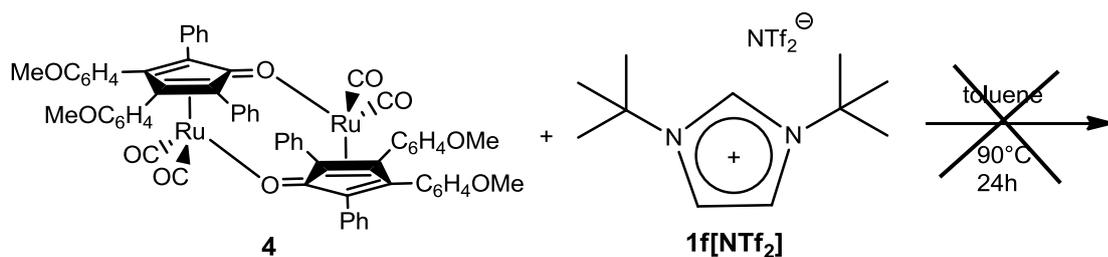
Identification code	<b>9f[Cl]</b>	
Empirical formula	$C_{44.50} H_{46} Cl_2 N_2 O_5 Ru$	
Formula weight	860.80	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 40.674(11) \text{ \AA}$ $b = 10.346(3) \text{ \AA}$ $c = 24.634(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ . $\beta = 122.090(3)^\circ$ . $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$8782(4) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	$1.302 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$0.523 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3560	
Crystal size	$0.18 \times 0.16 \times 0.14 \text{ mm}^3$	

#### 4.9.7 Reattività del dimero di Ru con 1,3-di-tert-butylimidazolio triflato



In uno Schlenck da 20 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.010g (0.0499mmol) di 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro (**1f**[OTf]) in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si aggiungono 30.0mg (0.0249mmol) di **4** e si lascia, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 1h. Si evapora il solvente sotto vuoto. Lo spettro ottenuto tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR della miscela di reazione mostra i picchi dei soli reagenti.

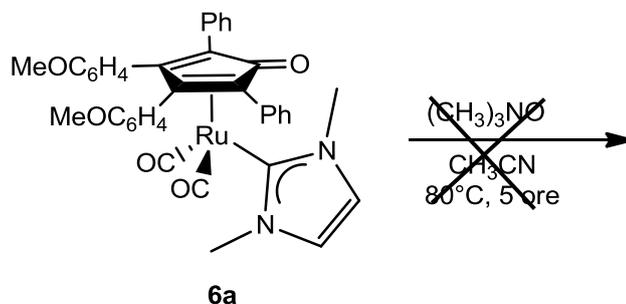
#### 4.9.8 Reattività del dimero di Ru con 1,3-di-tert-butylimidazolio trifluorometilsulfonimide



In uno Schlenck da 20 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.010g (0.0499mmol) di 1,3-di-tert-butylimidazolio cloruro (**1f**[NTf<sub>2</sub>]) in 5mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si aggiungono 30.0mg (0.0249mmol) di **4** e si lascia, sotto agitazione, a temperatura ambiente per 1h. Si evapora il solvente sotto vuoto. Lo spettro ottenuto tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR della miscela di reazione mostra i picchi dei soli reagenti.

## 4.10 Tentativi di rimozione del CO dal complesso di rutenio neutro dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio

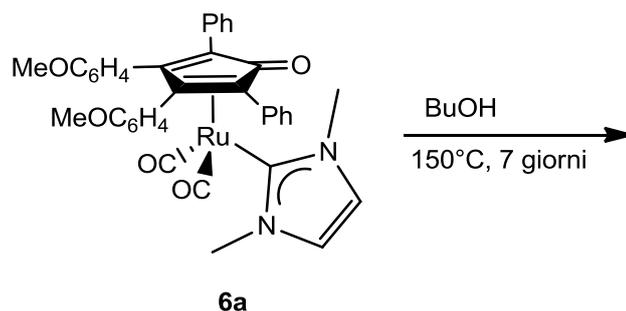
### 4.10.1 Reazione con $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$



#### Procedura

In uno Schlenck da 50 mL, in atmosfera inerte, si pongono 0.010g (0.014mmol) di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**) e 0.001g (0.014mmol) di  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  in 10mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  distillato. La miscela reazione viene lasciata sotto agitazione a riflusso a  $80^\circ\text{C}$  per 5 ore. Si segue la reazione tramite spettroscopia IR ma al termine delle 5 ore le bande IR caratteristiche del complesso di rutenio di partenza risultano invariate ad indicare la non avvenuta reazione.

### 4.10.2 Reazione in BuOH



#### Procedura

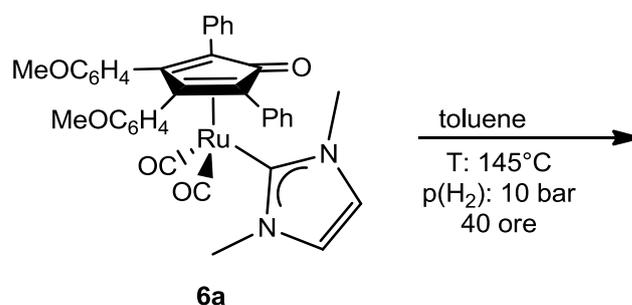
In un pallone da 50 mL si pongono 0.043g (0.062mmol) di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**) in 15 mL di BuOH, la sospensione viene lasciata sotto agitazione a riflusso a  $130^\circ\text{C}$  per 7 giorni. Si segue la reazione tramite spettroscopia IR, al termine della reazione lo spettro

IR mostra solo una banda nella zona dei carbonili terminali. Il solvente è stato evaporato sotto vuoto e il solido ottenuto ridisciolti nella minima quantità di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e purificato per precipitazione per aggiunta di Etp. Si ottiene così un solido marrone che è stato completamente caratterizzato tramite spettroscopia IR. Sono stati registrati gli spettri <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HSQC e HMBC, ma richiedono un approfondimento per l'interpretazione in quanto non linea con la formazione del prodotto target.

#### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu(\text{CO})$ : 1936 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1607 cm<sup>-1</sup>, 1517 cm<sup>-1</sup>

#### 4.10.3 Reazione in Autoclave



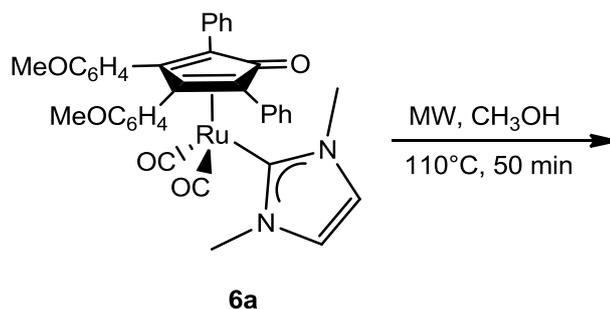
#### Procedura

L'autoclave viene caricato con 0.05g (0.072mmol) di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**) e 30 mL di toluene. Prima di aggiungere l'idrogeno, l'autoclave viene caricato e scaricato tre volte con azoto ( $p(\text{N}_2)$ : 40 atm) allo scopo di eliminare l'ossigeno dall'ambiente di reazione. Di seguito viene aggiunto H<sub>2</sub> fino a raggiungere una pressione di 10atm. Il reattore viene scaldato a 145°C e lasciato sotto agitazione meccanica per 2h. Al termine della reazione il riscaldamento è spento e la miscela di reazione lasciata raffreddare a temperatura ambiente, il solvente viene evaporato e il grezzo di reazione viene analizzato tramite spettroscopia IR e <sup>1</sup>H-NMR. L'interpretazione dello spettro non viene riportata in quanto ancora in fase di studio.

#### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ : 2004 cm<sup>-1</sup>, 1949 cm<sup>-1</sup>, 1919 cm<sup>-1</sup>, 1897 cm<sup>-1</sup>, 1700 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.10.4 Reazione al Microonde



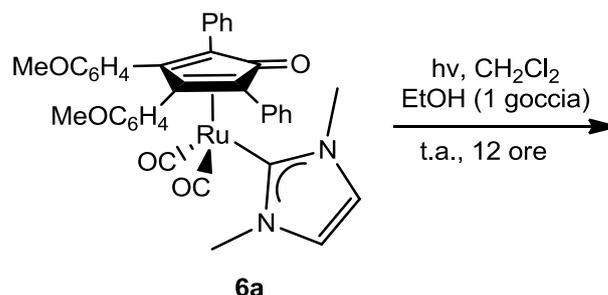
##### Procedura

In un contenitore di Teflon da 75 mL dotato di agitatore magnetico, si sciolgono 0.05g (0.072mmol) di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilcyclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**) in 12 mL di MeOH. Il contenitore è chiuso con un coperchio munito di sensore di temperatura e posto nel forno a microonde. La miscela di reazione è scaldata a 110°C per 50min. Al termine della reazione si osserva la formazione di un precipitato scuro che è analizzato tramite spettroscopia IR. L'analisi IR,  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  mostrano le bande a 2004  $\text{cm}^{-1}$  e 1945  $\text{cm}^{-1}$  caratteristiche del complesso di rutenio **6a** di partenza.

##### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ : 2004  $\text{cm}^{-1}$ , 1945  $\text{cm}^{-1}$ , 1586  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1601  $\text{cm}^{-1}$ , 1518  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.10.5 Reazione per fotolisi



#### Procedura

In uno Schlenck a 3 colli, uno collegato alla linea azoto, un secondo al raccordo per lo sfiato di azoto e il terzo tappato, sono caricati 0.05g (0.072mmol) di dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio (**6a**), 50 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  distillato e una goccia di EtOH. La lampada UV, dotata di refrigerante, si inserisce nello schlenck ed il tutto si copre con alluminio così da incrementare la riflessione dei raggi UV all'interno dell'ambiente di reazione, infine, 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 si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente e sotto irradiazione per 12 ore. Ogni 2 ore si effettua un check di reazione: si spegne la lampada, si fa raffreddare per circa 90min e si analizza attraverso spettroscopia IR. Dopo 12 ore di reazione la soluzione, analizzata tramite spettroscopia IR e  $^1\text{H-NMR}$ , evidenzia la scomparsa del reagente di partenza e la formazione di una miscela di prodotti non ancora identificati.

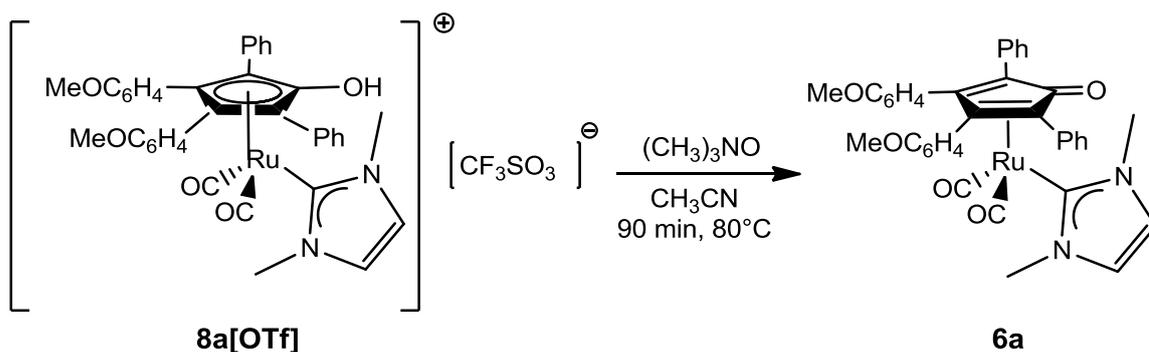
#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 6h:  $\nu$ : 2043  $\text{cm}^{-1}$ , 2006  $\text{cm}^{-1}$ , 1992  $\text{cm}^{-1}$ , 1945  $\text{cm}^{-1}$

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 12h:  $\nu$ : 2044  $\text{cm}^{-1}$ , 1993  $\text{cm}^{-1}$ , 1968  $\text{cm}^{-1}$ , 1944  $\text{cm}^{-1}$ , 1733  $\text{cm}^{-1}$  (molto intensa)

**4.11 Tentativi di rimozione del CO dal complesso di rutenio cationico dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato**

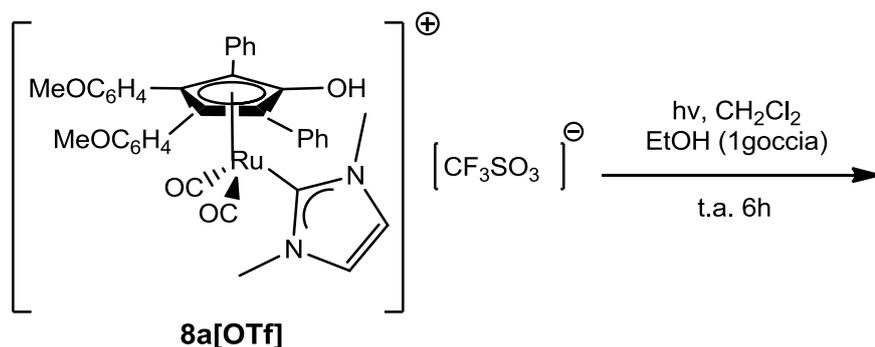
**4.11.1 Reazione con  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$**



Procedura

In uno Schlenk da 50 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.023g (0.033mmol) di dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato (**8a[OTf]**) in 5 mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  distillato poi si aggiungono 0.002g (0.033mmol) di  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ . La miscela reazione viene lasciata sotto agitazione a riflusso a  $80^\circ\text{C}$  per 90 minuti. Al termine della reazione si analizza la soluzione tramite spettroscopia IR che mostra le due bande dei carbonili terminali rispettivamente a  $2004\text{ cm}^{-1}$  e  $1945\text{ cm}^{-1}$  identificative del complesso di rutenio neutro dicarbonil-( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio **6a**.

#### 4.11.2 Reazione per fotolisi



#### Procedura

La medesima reazione di fotolisi effettuata sul complesso di rutenio neutro **6a** (Par. 4.10.5) si ripete sul complesso cationico **8a[OTf]**, dicarbonil-( $\eta^5$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopentadienile)(1,3-dimetil-ilidene)rutenio triflato. In uno schlenck si pongono 0.05g (0.071mmol) di **8a[OTf]**, 50mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  distillato e una goccia di EtOH; l'irradiazione UV è condotta per 6 h sotto agitazione a temperatura ambiente. Ogni 2h la soluzione è analizzata tramite spettroscopia IR e si osserva la formazione di una miscela di prodotti differenti da quelli ottenuti nel tentativo di rimozione del CO dal complesso di rutenio neutro. Al termine della reazione lo spettro IR mostra un'unica banda molto intensa a  $1723\text{ cm}^{-1}$ , i prodotti formati non sono stati ancora identificati, ulteriori caratterizzazioni sono tuttavia ora in corso.

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 2h:  $\nu$ :  $2037\text{ cm}^{-1}$ (cationico),  $1985\text{ cm}^{-1}$  (cationico),  $1955\text{ cm}^{-1}$ ;

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 4h:  $\nu$ :  $2069\text{ cm}^{-1}$ ,  $2037\text{ cm}^{-1}$  (cationico),  $1985\text{ cm}^{-1}$  (cationico),  $1958\text{ cm}^{-1}$ ,  $1710\text{ cm}^{-1}$

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 6h:  $\nu$ :  $1723\text{ cm}^{-1}$  (molto intensa)

## ***Bibliografia***

- [1] Handbook of Homogeneous Hydrogenation (Eds.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**
- [2] (a) Noyori, R.; Takaya, H.; *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345; (b) James, B. R.; *Catal. Today*, **1997**, *37*, 209; (c) Fache, F.; Schulz, E.; Tommasino, M. L.; Lemaire, M.; *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2159; (d) Noyori, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2008; (e) Blaser, H.-U.; Malan, C.; Pugin, B.; Splinder, F.; Steiner, H.; Studer, M.; *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 103
- [3] Noyori, R.; Ohkuma, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 40
- [4] K. J. Haack, K. J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, *36*, 285.
- [5] Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Morris, R. H.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 2201-2237
- [6] Shvo, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400
- [7] Conley, B. L.; Pennington-Boggio M. K.; Boz, E.; Williams, T. J.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294-2312 e riferimenti ivi citati
- [8] a) Casey, C. P.; Strotman, N. A.; Beetner, S. E.; Johnson, J. B.; Priebe, D. C.; Vos, T. E.; Khodavandi, B.; Guzei, I. A.; *Organometallics*, **2006**, *25*(5), 1230-1235; b) Casey, C. P.; Strotman, N. A.; Beetner, S. E.; Johnson, J. B.; Priebe, D. C.; Guzei, I. A.; *Organometallics*, **2006**, *25*(5), 1236-1244; c) Samec, J. S. M.; Mony, L.; Baekvall, J.-E.; *Can. J. Chem.*, **2005**, *83*, 909-916; d) Casey, C. P.; Bikzhanova, G. A.; Cui, Q.; Guzei, I. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14062
- [9] a) Casey, C. P.; Johnson, J. B.; Singer, S. W.; Cui, Q.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3100; b) Samec, J. S. M.; Ell, A. H.; Aberg, J. B.; Privalov, T.; Eriksson, L.; Backvall, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14293; c) Casey, C. P.; Clark, T. B.; Guzei, I. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11821; d) Casey, C. P.; Beetner, S. E.; Johnson, J. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2285; f) Casey, C. P.; Guan, H.; *Organometallics* **2012**, *31*, 2631
- [10] Blum, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y.; Shvo, Y. *Organometallics* **1985**, *4*, 1459

- [11] Mays, M. J.; Morris, M. J.; Raithby, P. R.; Shvo, Y.; Czarkie, D. *Organometallics* **1989**, *8*, 1162
- [12] Karvembu, R.; Prabhakaran, R.; Natarajan, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 911
- [13] Persson, B. A.; Larsson, A. L. E.; Le Ray, M.; Backvall, J-E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1645
- [14] Casey, C. P.; Singer, S.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; Kavana, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090
- [15] Busetto, L.; Fabbri, D.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Torri, C.; Zanotti, V. *Fuel*, **2011**, *90*: 1197 e riferimenti ivi citati
- [16] S. Hauptmann, *Organische Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**
- [17] Herrmann, W. A.; *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 1342 e riferimenti ivi citati
- [18] a) Öfele, K.; *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *12*, 42; (received: April 10, 1968); b) Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J.; *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, *7*, 141.
- [19] Arduengo, A. J., III; *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 913
- [20] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. B.; Bertrand, G.; *Chem. Rev.* **2000**, *39*, 100
- [21] Kühl, O.; *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 592
- [22] Herrmann W. A.; Köcher C.; *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2162
- [23] (a) Schmidt, B.; *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 816. (b) Schmidt, B.; *Chem. Commun.* **2003**
- [24] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley & Sons: New York, **1999**, 677-678
- [25] a) Lee, M.-T.; Hu, C.-H. *Organometallics*, **2004**, *23*, 976; b) Credendino, R.; Poater, A.; Ragone, F.; Cavallo, L. *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, *1*, 1287

- [26] Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P.; *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3612-3676 e riferimenti ivi citati
- [27] Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4413
- [28] a) Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angew.Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2490; b) Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4035
- [29] Horn, S.; Gandolfi, C.; Albrecht, M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2863–2868
- [30] Cheng, Y.; Sun, J.-F.; Yang, H.-L.; Xu, H.-L.; Li, Y.-Z.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. *Organometallics* **2009**, *28*, 819-823
- [31] Enthaler, S.; Jackstell, R.; Hagemann, B.; Junge, K.; Erre, G.; Beller, M. J. *Organomet Chem.* **2006**, *691*, 4652-4659
- [32] Chantler, V. L.; Jazar, R. F. R.; Mahon, M. F.; Saker, O.; Whittlesey M. K.; *Dalton Trans.* **2008**, 2603-2614
- [33] Häller, L. J. L.; Macgregor, S. A.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2000-2006
- [34] Geldbach, T. J.; Laurency, G.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J.; *Organometallis* **2006**, *25*, 733-742
- [35] Zsigmond, A.; Undrala, S.; Notheisz, F.; Papp, G.; Joó F.; *Catal. Lett.* **2007**, *115*, 163-168
- [36] Burling, S.; Paine, B. M.; Nama, D.; Brown, V. S.; Mahon, M. F.; Prior, T. J.; Pregosin P. S.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1987-1995
- [37] a) Oertel, A. M.; Rittleng, V.; Burr, L.; Harwig, C.; Chetcuti, M. J.; *Organometallics*, **2011**, *30*, 6685-6691; b) Benac, L. B.; Burgess, E. M.; Burr, L.; Arduengo, A. J., III ; *Organic Syntheses, Coll. Vol. 7, p.195 (1990); Vol.64, p.92 (1986)*
- [38] Patil, S.; Claffey, J.; Deally, A.; Hogan, M.; Gleeson, B.; Menéndez Méndez, L. M.; Müller-Bunz, H.; Paradisi, F.; Tacke, M.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *7*, 1020–1031

- [39] a) Jafarpour, L.; Stevens, E.D.; Nolan, S.P.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, *606*, 49–54; b) Arduengo, A.J.; Krafczyk R.; Schmutzler, H. A.; Craig, J.; Goerlich R.; Marshall W.J.; Unverzagt, M.; *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14523-14534
- [40] Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M.W.; Grubbs, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125* (9), 2546–2558
- [41] a) Herrmann, W.A.; Böhm, V.P.W.; Gstöttmayr, C.W.K.; Grosche, M.; Reisinger C.P.; Weskamp, T.; *J. Organom. Chem.*, **2001**, *616–617*, 616–628; b) Hurst, E. C.; Wilson, K.; Fairlamb, I. J. S.; Chechick, V.; *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1837–1840
- [42] *Synthesis.*, **2003**, *17*, 2661-2666
- [43] Chen W., Liu F.; *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *673*, 5-12
- [44] Bouhrara, M.; Jeanneau, E.; Veyre, L.; Copéret, C.; Thieuleux, C.; Dalton Trans., **2011**, *40*, 2995–2999
- [45] Yu, X.; Patrick, B.,O.; James, B., R.; *Organometallics*, **2006**, *25*, 2359-2363
- [46] Roland, S.; Cotet, W.; Mangeney P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1796–1805
- [47] Thomas, K. R. J.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Chuen, C. H.; Tao, Y. T. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4453
- [48] Mum, Y.; Czarkle, D.; Rahamlm, Y.; Shvo, Y.; *Organometallics*, **1985**, *4*, 1461-1463