

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

**Valorizzazione di bioetanolo attraverso la
reazione di Guerbet ad opera di catalizzatori
di Rutenio supportati**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Martina Teti

RELATORE

Dott.ssa Rita Mazzoni

CORRELATORE

Dott.ssa Cristiana Cesari

Dott. Andrea Cingolani

Abstract

Il presente elaborato finale si inserisce in un progetto di ricerca volto alla sintesi di nuovi complessi di metalli di transizione supportati su resine polistireniche, per lo sviluppo di catalizzatori eterogenei di Rutenio(0), da impiegare nella reazione di conversione dell'etanolo in *n*-butanolo e alcoli superiori, nota come la reazione di Guerbet. In particolare, il mio tirocinio si inserisce in questo ambito all'interno di una collaborazione fra il gruppo di chimica metallorganica e quello di reattori e catalisi (Prof. Cavani) ed ha riguardato in primo luogo la sintesi e la caratterizzazione di un complesso di Rutenio(0) con leganti non-innocenti quali il ciclopentadienone e carbeni-N-eterociclici. L'attività catalitica del complesso omogeneo è stata valutata nella reazione di Guerbet. Il complesso di Rutenio è stato successivamente supportato su resine polistireniche consentendo così una separazione del prodotto semplificata e la possibilità di recuperare e riutilizzare il catalizzatore. Questa metodologia di sintesi è volta a combinare i benefici della catalisi omogenea con quelli della catalisi eterogenea. I campioni solidi preparati con questa tecnologia, sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR-ATR e ICP, ed infine l'attività catalitica dei composti supportati e la loro riciclabilità è stata valutata nella reazione di Guerbet.

Abstract

The present final work is part of a research project that involves the study of new ruthenium-based transition metal complexes immobilized on polystyrene resins in order to develop new heterogeneous catalysts, with the aim to employ these heterogeneous catalytic systems in the Guerbet reaction that furnishes an ideal mechanism for the catalytic conversion of bioethanol into butanol and higher alcohols. My training is part of a research project within a collaboration between the organometallic chemistry group and the group of reactors and catalysis (Prof. Cavani), and it is firstly focused on the synthesis and characterization of a ruthenium complex that contains cyclopentadienone and N-heterocyclic carbenes as non-innocent ligands. The catalytic activity of the homogeneous complex has been tested in the Guerbet reaction. Then, the ruthenium complex has been supported on polystyrene resins allowing an easier separation of the products and the possibility to recover and reuse the catalysts in subsequent cycles. This synthetic methodology combines the benefits of homogeneous catalysis with those of heterogeneous one. The solid samples obtained have been characterized by IR-ATR spectroscopy and ICP

analysis. The catalytic activity of the supported complexes and the recyclability of the catalyst have been evaluated in the Guerbet reaction.

Indice

1	INTRODUZIONE.....	1
1.1	Valorizzazione del bioetanolo.....	1
1.2	La reazione di Guerbet.....	2
1.3	Catalizzatori omogenei.....	5
1.4	Complessi ciclopentadienonici di Rutenio con leganti carbenici-N-eterociclici.....	8
1.4.1	Ciclopentadienoni come leganti sul Rutenio.....	9
1.4.2	Carbeni N-eterocicli.....	9
1.5	Eterogeneizzazione dei catalizzatori omogenei tramite supportazione.....	10
1.6	Obiettivi del lavoro di tirocinio.....	12
2	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	15
2.1	Sintesi del complesso di Rutenio.....	15
2.1.1	Sintesi di Sali di imidazolio per alchilazione (5).....	15
2.1.2	Sintesi del precursore dimerico di rutenio (6).....	15
2.1.3	Sintesi del complesso di Rutenio (1A).....	16
2.1.4	Sintesi del complesso di Rutenio (2).....	19
2.2	Eterogeneizzazione del complesso di rutenio.....	20
2.2.1	Eterogeneizzazione del complesso di rutenio (2) sulla resina (amminometil)polistirene.....	20
2.2.2	Eterogeneizzazione del complesso di rutenio(1A) sulla resina Merrifield.....	23
2.3	Reazione di Guerbet.....	25
2.4	Riciclo del catalizzatore eterogeneizzato.....	30
3	CONCLUSIONI.....	33
4	PARTE SPERIMENTALE.....	36
4.1	Parte sperimentale.....	36
4.2	Reazioni di sintesi.....	38
4.2.1	Sintesi di 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro(5).....	38

4.2.2	Sintesi di dicarbonil(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (6).....	39
4.2.3	Sintesi di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio](1).....	40
4.2.4	Sintesi di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio](2).....	41
4.3	Immobilizzazione dei complessi (3)-(4).....	42
4.3.1	Immobilizzazione di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] sulla resina (amminometil)polistirene(3).....	42
4.3.2	Immobilizzazione di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] sulla resina Merrifield(4).....	43
4.4	Reazioni di catalisi.....	44
4.4.1	Reazione di Guerbet in fase omogena.....	44
4.4.2	Reazione di Guerbet in fase eterogenea.....	44
4.4.3	Esperimenti di Riciclo del catalizzatore.....	45
5	BIBLIOGRAFIA.....	46

1 INTRODUZIONE

1.1 Valorizzazione del bioetanolo.

La limitazione nella produzione di rifiuti e lo sviluppo di processi maggiormente sostenibili dal punto di vista ambientale sono obiettivi di grande interesse. Ottenere combustibili liquidi da scarti o da risorse rinnovabili rimane un aspetto importante per la futura fornitura di energia.¹ Un argomento attuale a causa dei problemi ambientali connessi ai processi petrolchimici e al potenziale sviluppo di nuove strategie economiche è la raffinazione di bioetanolo. Il bioetanolo è una materia prima con un grande potenziale sia come biocarburante sia per la produzione biochimica; in particolare quando quest'ultimo deriva da scarti o da biomasse di seconda generazione.² Per questa ragione il bioetanolo è stato usato a lungo come rimpiazzo sostenibile della convenzionale benzina, spesso in miscela con quest'ultima. L'etanolo presenta, però, un numero significativo di svantaggi rispetto alla benzina: ha una densità energetica inferiore (70% di quella della benzina), potrebbe corrodere i meccanismi del motore e assorbe facilmente l'acqua causando problemi di separazione e diluizione nei serbatoi di stoccaggio. Gli alcoli a catena più lunga, come per esempio il butanolo, hanno invece proprietà più vicine alla benzina e possono mitigare i problemi associati all'etanolo. Per esempio, l'*n*-butanolo non è corrosivo, è immiscibile con l'acqua e ha una densità energetica molto vicina a quella della benzina (90%).³ L'*n*-butanolo comunemente viene sintetizzato con il processo di fermentazione ABE oppure attraverso l'idroformilazione/idrogenazione del propilene con catalizzatori di Rh. Questi processi però hanno una bassa selettività, problemi nella separazione e rese basse, rendendo così la produzione di massa del butanolo una sfida. Un approccio alternativo per la produzione di butanolo prevede la conversione catalitica dell'etanolo in butanolo che può avvenire attraverso un percorso multistep che parte dall'etanolo, conosciuto come la reazione di Guerbet. (Schema 1.1)



Schema 1.1 - La reazione di Guerbet.

Nonostante questa reazione in teoria sembri molto semplice, prevede dure condizioni di reazione, problemi di separazione, basse rese e scarse selettività. Per questa ragione è ampiamente studiata da diversi gruppi di ricerca. Negli ultimi anni, sono stati sviluppati molti sistemi catalitici per la conversione di etanolo in butanolo sia in catalisi eterogenea che omogenea. Nella figura 1.1 è riportata la conversione di etanolo in funzione della selettività in butanolo per i sistemi catalitici, sviluppati dal 2003.

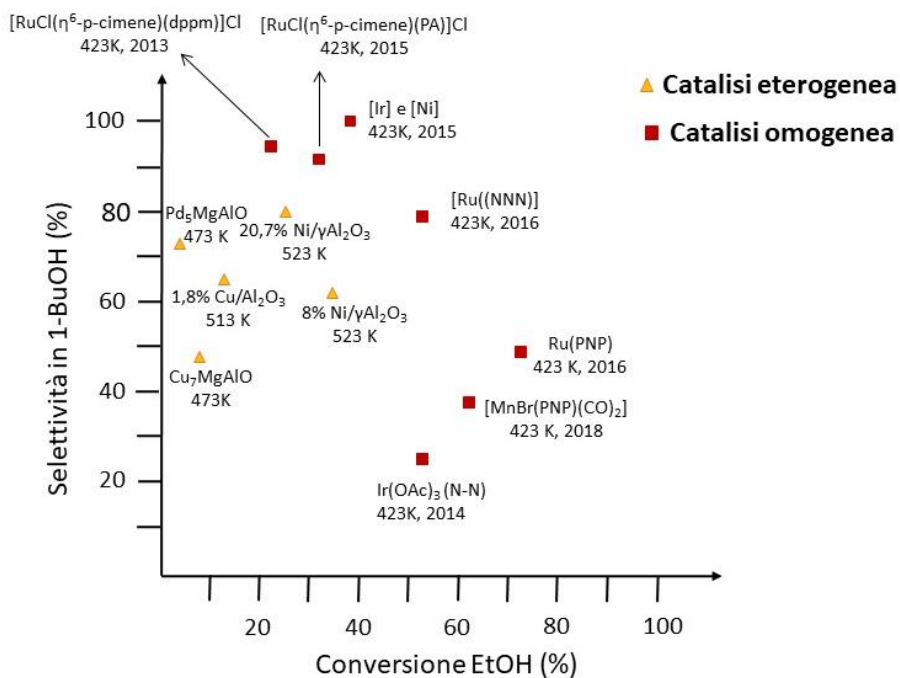


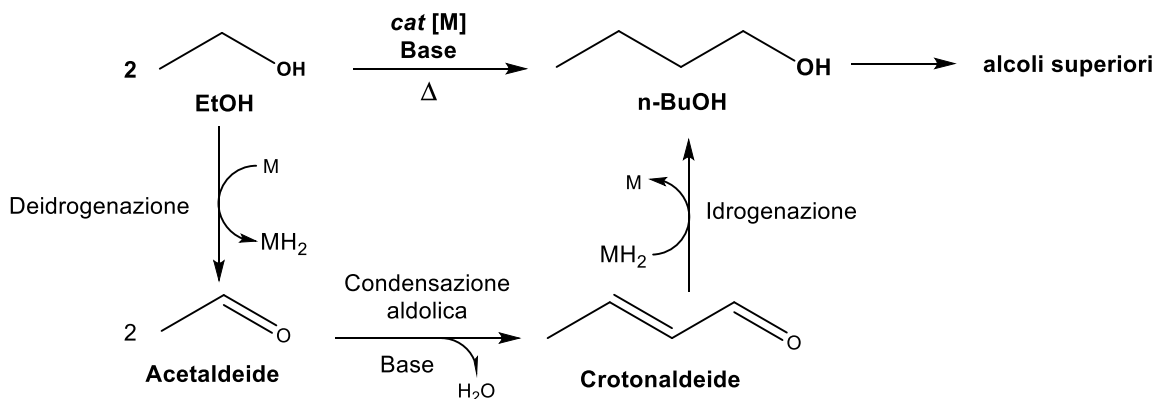
Figura 1.1 – Conversioni e selettività ottenute per la trasformazione catalitica di EtOH a 1-BuOH dal 2003 ad oggi.⁴

Dal grafico si può osservare come i catalizzatori eterogenei mostrino basse conversioni di etanolo e scarse selettività. Sulla base di questo, con l'obiettivo di sviluppare un processo che porti a migliorare rese e selettività l'approccio si è recentemente spostato verso la catalisi omogenea.⁵

1.2 La reazione di Guerbet.

La reazione di Guerbet, conosciuta da un secolo, fornisce un meccanismo ideale per la conversione catalitica dell'etanolo in *n*-butanolo e alcoli superiori, sia lineari che ramificati.

Il meccanismo proposto in catalisi omogenea è composto di tre steps: (a) la deidrogenazione dell'etanolo con formazione dell'acetaldeide, (b) la condensazione aldolica base catalizzata, e (c) l'idrogenazione dell'aldeide α,β -insatura con formazione del *n*-butanolo. Successivamente, il butanolo formatosi può reagire con sé stesso o altri alcoli per formare alcoli superiori soprattutto C₆ e C₈. (Schema 1.2).⁶

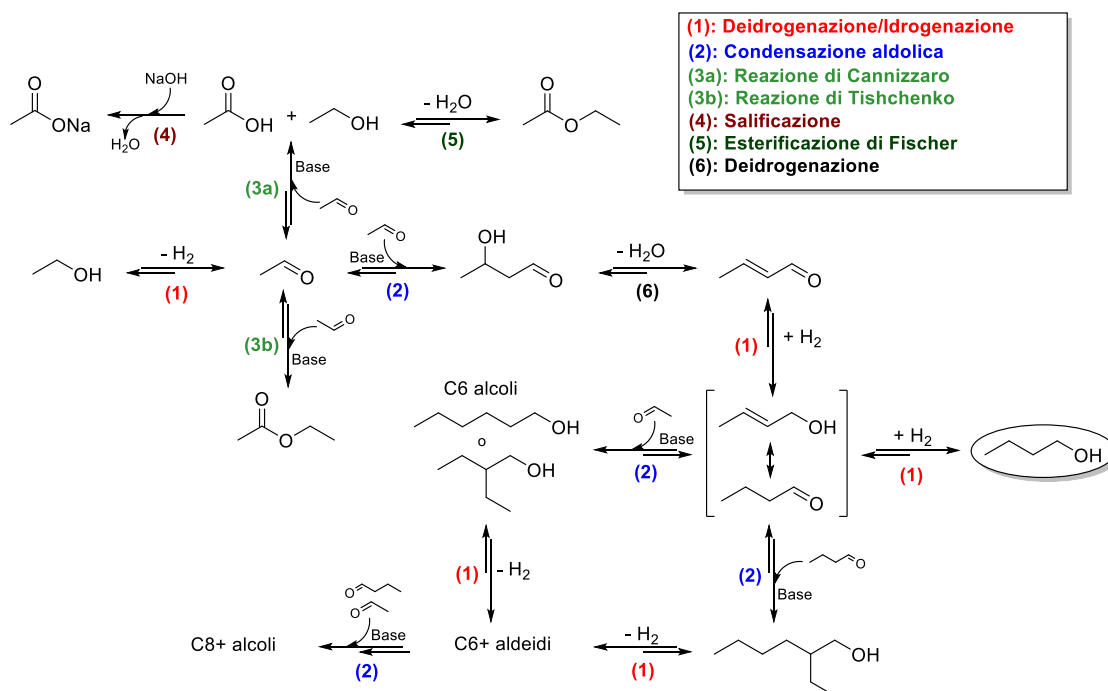


Schema 1.2 – Reazione di Guerbet.

La sostenibilità di questa reazione risiede in due aspetti principali. Il primo è la sua abilità nel rendere nullo il costo di idrogeno poiché i due equivalenti di idrogeno richiesti nell'ultimo step provengono dalla deidrogenazione avvenuta nel primo passaggio. Inoltre, la reazione non richiede alcun solvente aggiuntivo, un buon accordo per l'economia atomica.

Dallo Schema 1.2 si può osservare come il secondo step del meccanismo sopra descritto attribuisce la formazione del legame C-C alla reazione di condensazione aldolica. Questa reazione può essere catalizzata sia da acidi che da basi, generalmente si preferisce quest'ultima strada a causa del miglioramento riscontrato in termini di conversione dei reagenti e selettività verso i prodotti desiderati. Il problema principale di questa reazione rimane comunque la selettività, ed è principalmente attribuibile allo step di condensazione aldolica base catalizzata che avviene tra due molecole di acetaldeide perché è difficile da controllare e può portare alla formazione di una miscela complessa di oligomeri e materiale polimerico. Inoltre, la base può catalizzare la reazione di Cannizzaro che avviene tra due molecole di acetaldeide in presenza di acqua, portando alla formazione di un equivalente di acido acetico ed etanolo, in questo modo la base viene rapidamente consumata verso la formazione di acetati.²

Durante la reazione, a seconda delle condizioni, si possono inoltre formare numerosi altri sottoprodotti come 1,1-dietossietano, etere dietilico, etilene probabilmente provenienti dalle reazioni di disidratazione o deidrogenazione dell'etanolo o acetaldeide, ma anche altri. Questo dipende dal catalizzatore utilizzato.⁷ Le possibili reazioni parassite associate alla reazione di Guerbet sono riportate nello Schema 1.3.



Schema 1.3 – Reazioni parassite associate alla reazione di Guerbet.²

Inoltre, la reazione di Guerbet rappresenta una strada alternativa alla tradizionale sintesi degli alcoli ramificati che attualmente è effettuata mediante un percorso a tre step: (a) idroformilazione di olefine ad aldeidi, (b) condensazione aldolica di aldeidi ramificate α,β -insature, (c) idrogenazione del 2-alchil alcol.

Come precedentemente descritto gli alcoli lineari, da *n*-butanolo a *n*-ottanolo, hanno una densità più vicina alla benzina e possono essere usati direttamente in miscela (30% di alcoli nel carburante) nei motori.⁸ Ad ogni modo, possono sorgere dei problemi a causa del loro scarso potere lubrificante ed alla loro tendenza a ridurre il film lubrificante sulla parete del pistone, influenzando così la durata del motore.⁹ D'altro canto, gli alcoli ramificati, i 2-alchilalcol in particolare vengono già utilizzati come lubrificanti, plastificanti e fluidi idraulici nei carburanti di aerei e jet¹⁰, e possono in miscela con i lineari, migliorare le prestazioni della miscela senza aggiunta di ulteriori additivi.

1.3 Catalizzatori omogenei.

I sistemi catalitici omogenei impiegati nella reazione di Guerbet consentono di lavorare in condizioni più blande e di raggiungere migliori selettività nelle miscele di alcoli valorizzabili. Tali sistemi prevedono l'utilizzo di catalizzatori a base di Rutenio, Iridio e più recentemente Manganese attivi nelle reazioni di idro/deidrogenazione e di una base, solitamente inorganica, che catalizza lo stadio della condensazione aldolica.

I catalizzatori omogenei più promettenti ad oggi impiegati per la trasformazione dell'etanolo in *n*-butanolo e alcoli superiori, sono largamente rappresentati da catalizzatori bifunzionali di rutenio (Figura 1.2).

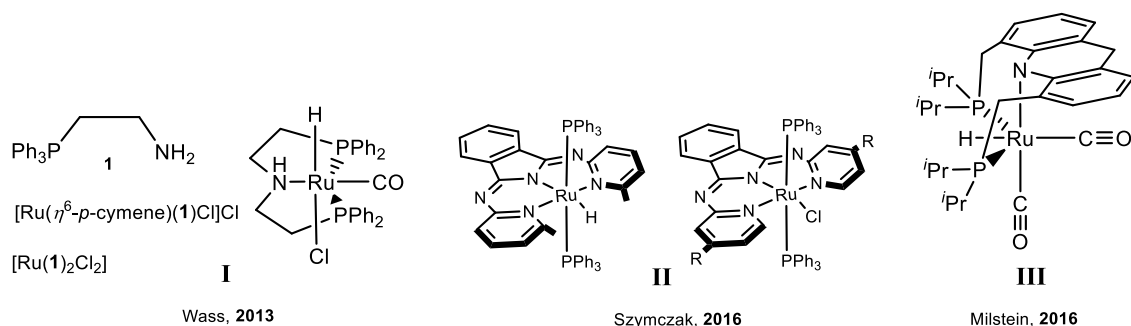
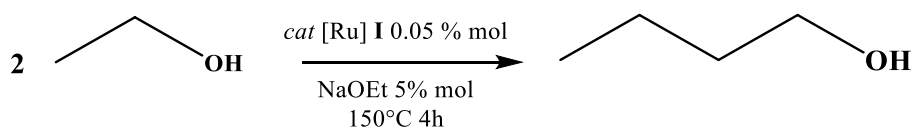


Figura 1.2 - Catalizzatori omogenei a base di Rutenio per la reazione di Guerbet.

Nel 2013, Wass e collaboratori hanno riportato catalizzatori omogenei a base di rutenio legati a bisfosfine e amminofosfine (**I**) che promuovono la conversione dell'etanolo nelle condizioni riportate in Schema 2.4. I due leganti hanno influenzato diversamente l'attività catalitica. Con $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-cimene})(\text{dppm})\text{Cl}]$ ($\text{dppm} = 1,1\text{-bis- (difenilfosfino)metano}$), si ottiene una resa del 22% in *n*-butanolo con una selettività fino al 94%. Mentre, con un sistema relativamente stabile ma più lento, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$, è stata ottenuta una maggiore conversione (35,5%) con una selettività dell'85%.¹¹ Un sistema di rutenio con leganti di donatori misti, 2-(difenilfosfino)-3-metil-1H-indolo, invece, fornisce una resa del 28% in *n*-butanolo al 93% di selettività.³ Vale la pena notare che con l'aumentare della conversione in etanolo la selettività diminuisce. Ottenere un'elevata conversione di etanolo e un'elevata selettività in *n*-butanolo diventa difficile poiché quando la quantità di butanolo supera quella di etanolo sono favorite le reazioni parassite.



Schema 2.4 – Reazione di Guerbet catalizzata da **I** riportata da Wass.

Tale comportamento è stato osservato anche dal gruppo di Tseng che ha utilizzato complessi di rutenio con leganti a base di azoto.¹²

Szymczak e collaboratori hanno invece riportato un catalizzatore N,N,N-rutenio (**II**) con leganti tridentati per la valorizzazione dell'etanolo. Si è osservato che questo catalizzatore è più veloce rispetto agli altri, fornendo una conversione dell'etanolo del 31% con selettività dell'82% e con il 10% mol di etossido di sodio, in sole 2 ore. Inoltre, l'aggiunta di 4 equivalenti di trifenilfosfina ha portato ad un aumento dell'attività (conversione del 53%) legata tuttavia ad una minor selettività in *n*-butanolo (78%).¹²

Recentemente, Milstein e il suo gruppo di ricerca, hanno riportato un catalizzatore di rutenio recante un legante tridentato a base di acridina P–N–P (**III**) altamente attivo che mostra un'ottima conversione di etanolo, fino al 73%. Sebbene la conversione sia alta, la selettività in *n*-butanolo è ancora modesta (selettività del 38% al 67% di conversione dell'etanolo).¹³ Il gruppo di Milstein, è stato però il primo ad introdurre il concetto di miscela di alcoli valorizzabile, valorizzando la formazione di alcoli superiori come l'esanolo e l'ottanolo.

Nonostante i migliori catalizzatori, per quel che riguarda la conversione di etanolo, siano a base di rutenio la maggior selettività è stata ottenuta da una collaborazione fra il gruppo di ricerca di Jones e quello di Baker, con un approccio catalitico tandem che coinvolge complessi di iridio e di rame o di nichel. Il sistema catalitico a base di un complesso di iridio contenente α -idrossipiridina e di idrossidi dei metalli di transizione supportati da ingombranti leganti organici è altamente selettivo. In questo caso la conversione è del 37% con una selettività maggiore del 99%. Studi meccanicistici ed esperimenti di controllo hanno rivelato il ruolo chiave delle caratteristiche steriche ed elettroniche dei complessi basici di idrossido di nichel e rame nella reazione aldolica e quindi il controllo totale sulla distribuzione dei prodotti che porta ad una selettività in *n*-butanolo senza precedenti.¹⁴

Tutti i catalizzatori omogenei finora illustrati che sono stati sviluppati per catalizzare la reazione di Guerbet dall'etanolo si basano su metalli rari (Ru o Ir) e le loro eccellenti prestazioni nella catalisi vengono anche associate all'aspetto economico e ambientale. Per questo motivo, negli ultimi anni sono stati impiegati complessi di manganese, metallo meno nobile, per la conversione dell'etanolo in butanolo. I catalizzatori di manganese hanno però mostrato di non essere al momento sufficientemente competitivi.¹⁵

In questo contesto, il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio ha recentemente ottenuto buoni risultati, in collaborazione con il gruppo del Prof. Cavani, nella trasformazione dell'etanolo in butanolo e alcoli superiori impiegando un catalizzatore omogeneo bifunzionale di rutenio che si era precedentemente dimostrato attivo sia nelle reazioni di idrogenazione che di deidrogenazione. Nello specifico, il catalizzatore (Figura 1.3, **IV**) è costituito da un frammento anionico di Rutenio(0) che forma una coppia ionica con un sale di imidazolio.

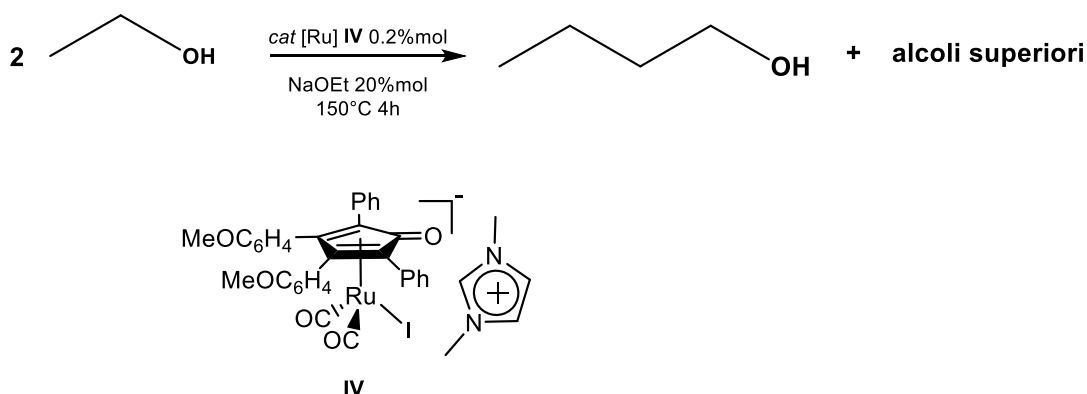


Figura 1.3 – Catalizzatore di Rutenio (**IV**) testato nella reazione di Guerbet dal gruppo di chimica metallorganica del dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”.²

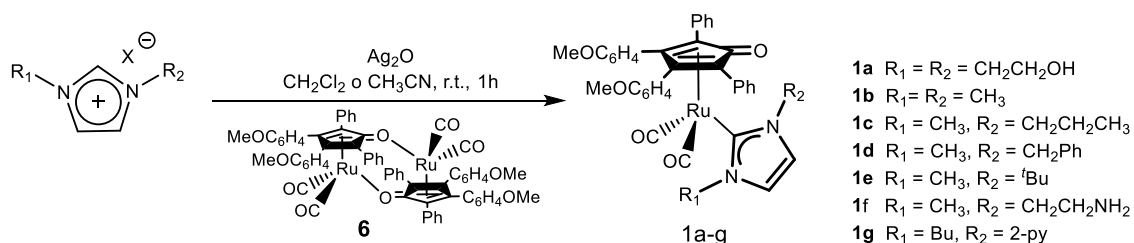
Questo composto è quindi risultato attivo nella reazione di Guerbet in etanolo puro ed in presenza di una base inorganica (sodio etossido o NaOH) portando ad una conversione dell'etanolo del 46% con una selettività in *n*-butanolo del 70% e una selettività totale in alcoli del 91%. Il sistema catalitico in esame è inoltre risultato attivo su una matrice reale, a partire da etanolo di scarto, non si sono osservati cambiamenti significativi in termini di resa e conversione, l'attività catalitica non risulta essere influenzata dalla presenza di acqua ed eventuali sottoprodotti.²

1.4 Complessi ciclopentadienonici di Rutenio con leganti carbenici-N-eterociclici (NHC).

La maggior parte dei complessi carbenici N-eterociclici a base di Rutenio [Ru(NHC)] descritti in letteratura sono sistemi in cui il metallo si trova formalmente nello stato di ossidazione +2, mentre la chimica dei complessi carbenici N-eterociclici di Ru(0) è essenzialmente limitata alla combinazione degli NHC (o dei loro precursori) con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ e $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$.¹⁶

Un'altra classe di catalizzatori omogenei bifunzionali, sviluppata dal gruppo di ricerca dove ho svolto il tirocinio, è rappresentata dai complessi ciclopentadienonici di Ru(0) con leganti carbenici-N-eterociclici (NHC). Questi complessi sono risultati attivi come precatalizzatori in reazioni di idrogenazione e deidrogenazione.¹⁷ Risultano quindi buoni candidati per la reazione di Guerbet.

Questi complessi Ru(0)-NHC vengono sintetizzati attraverso una reazione a due stadi. Nel primo stadio i sali di imidazolio (Schema 1.5), utilizzati come precursori di NHC, vengono fatti reagire con Ag_2O per formare i corrispondenti complessi di argento.



Schema 1.5 - Sintesi di complessi carbenici N-eterociclici di rutenio(0).

L'aggiunta *in situ* del precursore dimerico dicarbonil(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**6**) porta alla formazione dei complessi carbenici N-eterociclici di rutenio (Schema 1.5). La reazione di transmetallazione è rapida e quantitativa e avviene anche in presenza di gruppi funzionali nelle catene laterali dei sostituenti presenti sugli atomi di azoto dell'anello imidazolico¹⁸.

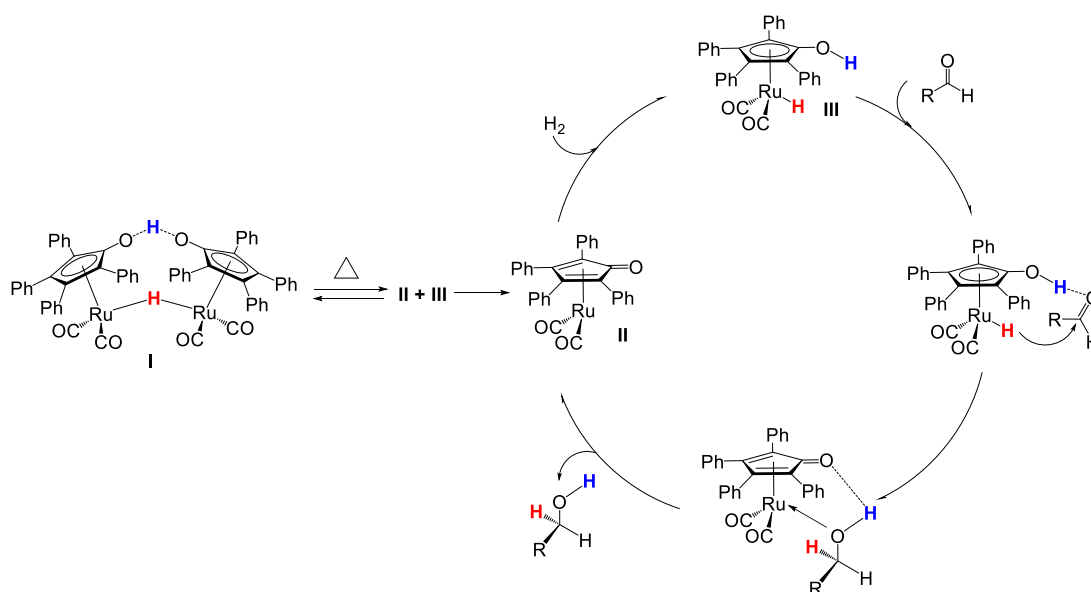
Per comprendere meglio la scelta di questa tipologia di complessi, è necessario sottolineare il ruolo dei leganti ciclopentadienonici e NHC legati al centro metallico.

1.4.1 Ciclopentadienoni come leganti nel Rutenio.

L'interesse nei confronti di complessi ciclopentadienonici di rutenio è principalmente attribuibile alle loro caratteristiche:

- semplicità di sintesi;
- impiego di reagenti semplici e di facile reperibilità;
- stabilità ad aria ed umidità;
- proprietà catalitiche ascrivibili alla presenza di un legante “non innocente”, il quale conferisce alla molecola rilevanti proprietà redox.

I ciclopentadienoni si comportano come leganti non-innocenti sfruttando la trasformazione reversibile ciclopentadienone/idrossiciclopentadienile. L'esempio più famoso di complesso di Rutenio con leganti bifunzionali è il catalizzatore di Shvo che, sin dalla sua scoperta nella metà degli anni 80 si dimostra ancora oggi efficiente in una grande varietà di reazioni, prime fra tutte idrogenazione e deidrogenazione (Schema 1.6).



Schema 1.6 – Schema generale per l'idrogenazione di doppi legami polari con il catalizzatore di Shvo e con H₂.
L'addizione di idruro al substrato nella sfera esterna di coordinazione è assistita dal legante ancillare.

1.4.2 Carbeni N-eterociclici.

Gli NHC, sono classificati come specie eterocicliche contenenti un carbonio carbenico ed almeno un atomo di azoto nella struttura dell'anello.¹⁹

Da diversi decenni, tali composti hanno trovato una vasta applicazione nel campo dell'organocatalisi e della chimica organometallica, tanto che le fonti bibliografiche

disponibili risalgono ai primi anni del Novecento.^{20,21,22} Gli NHC sono tra i leganti ancillari più comuni, questi sono ottimi donatori σ e la presenza di sostituenti legati agli atomi di azoto consente di modulare le loro proprietà steriche ed elettroniche, permettendo una progettazione razionale di catalizzatori di metalli di transizione che migliorino l'attività catalitica,²³ motivo per cui trovano vasta applicazione.

I complessi (Ru-NHC) hanno mostrato di avere attività catalitica in varie trasformazioni redox tra cui: trasferimento di idrogeno²⁴, idrogenazione di olefine²⁵ ed esteri²⁶, idrogenazione asimmetrica²⁷, sintesi di ammidi da alcoli e nitrili²⁸, deidrogenazioni di esteri e immidi da nitrili²⁹, racemizzazioni di alcoli achirali³⁰, ossidazioni di alcol³¹ e ossidazione dell'acqua³².

In particolare, qui descriviamo l'utilizzo del legante NHC, non solo per modulare le proprietà elettroniche del complesso ma per introdurre un gruppo funzionale che verrà sfruttato nella supportazione del complesso di Rutenio.

Tornando al complesso di Rutenio, quindi, combinando i leganti NHC e ciclopentadienonici sul Rutenio si ottengono dei complessi che mostrano le proprietà di entrambi i leganti, consentendo di progettare il design del catalizzatore per mettere a punto le proprietà elettroniche, la solubilità e l'inserimento di gruppi funzionali adatti all'eterogeneizzazione.

1.5 Eterogeneizzazione dei catalizzatori omogenei tramite supportazione.

Il più grande ostacolo della catalisi omogenea è il recupero e riutilizzo del catalizzatore. Per questa ragione il recente interesse per lo sviluppo di sintesi ecocompatibili ha suscitato un rinnovato interesse nello sviluppo di catalizzatori metallici legati ai polimeri che mantengono alta attività e selettività.³³ L'immobilizzazione dei metalli di transizione su supporti in polistirene offre una serie di vantaggi rispetto alla tradizionale chimica in fase omogenea. In un caso ideale, i complessi supportati possono essere recuperati dalle miscele di reazione mediante una semplice filtrazione³⁴, non contaminano la soluzione del prodotto, possono essere riciclati e possono aiutare ad aumentare la selettività. Poiché i complessi di metalli di transizione sono spesso costosi da acquistare o preparare, l'immobilizzazione su un supporto, consente così una semplice estrazione e riciclabilità, offrendo vantaggi commerciali e facilità di manipolazione.

I leganti NHC sono adatti a questo scopo in quanto è relativamente semplice inserire sull'eterociclo una funzionalità idonea per l'immobilizzazione, inoltre essendo leganti in grado di formare legami particolarmente resistenti col metallo non si corre il rischio di distacco.

Il punto di ancoraggio può essere posizionato su uno degli azoti oppure su uno dei carboni dell'eterociclo:³⁵

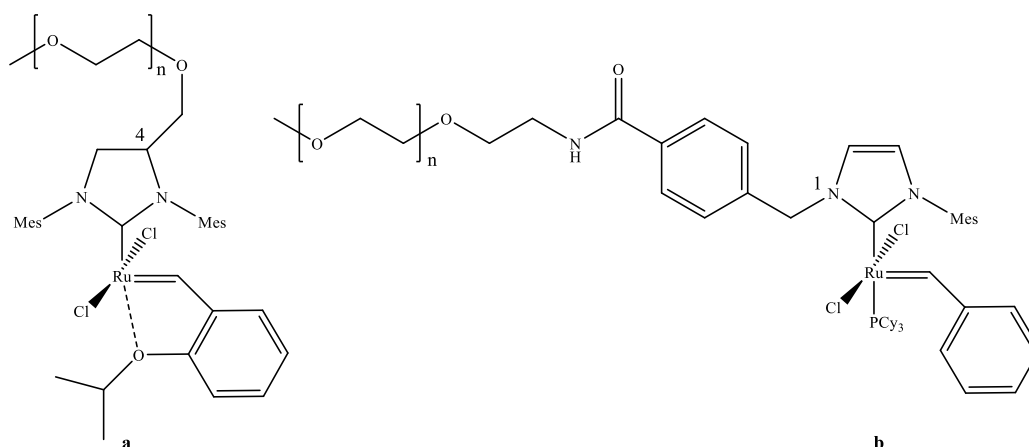


Figura 1.4 - catalizzatore di Hoveyda-Grubbs ancorato sul C-4 (a) e catalizzatore di Grubbs ancorato sull' N-1 (b) entrambi su PEG attraverso opportune funzionalità inserite sull'eterociclo.

Oltre al polietilenglicole degli esempi riportati in Figura 1.5 possono essere usati svariati supporti a seconda delle caratteristiche ricercate:

- Altri tipi polimeri:^{35,36}

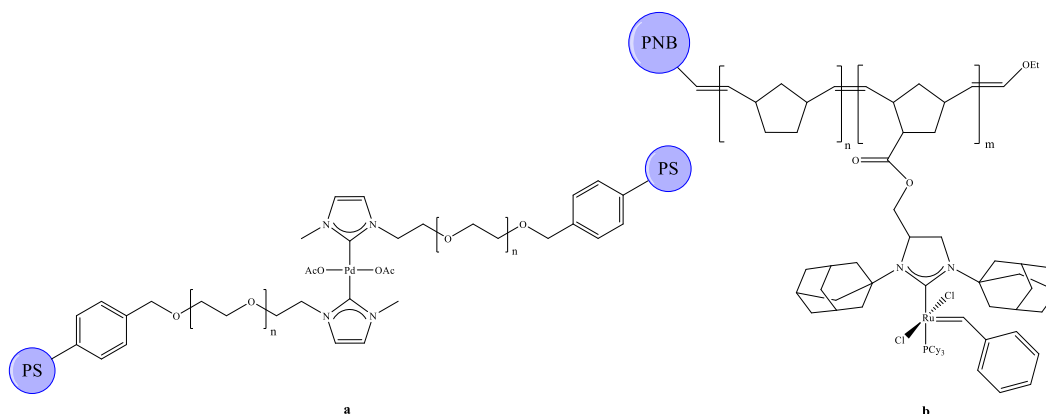


Figura 1.5 - catalizzatore per coupling di Suzuki immobilizzato su PEG-PS (a) e catalizzatore di Grubbs immobilizzato su polinorborene (PNB) (b).

- Silice:³⁶

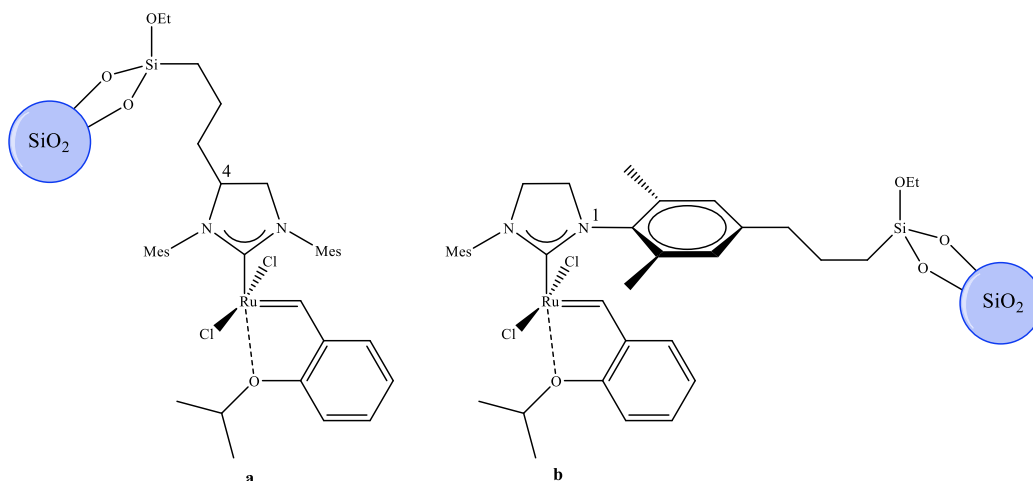


Figura 1.6 - catalizzatore di Hoveyda-Grubbs immobilizzato su silice mediante ancoraggio sul C-4 (a) o sull'N-1 (b) dell'NHC.

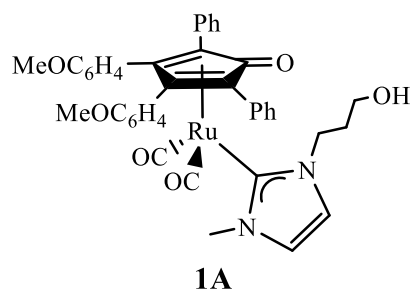
Sulla base di quanto finora detto, il polistirene (PS) è ancora uno dei materiali polimerici più popolari utilizzati in sintesi grazie alla sua disponibilità economica, robustezza meccanica, inerzia chimica e facile funzionalizzazione.³⁷ L'introduzione di un adatto gruppo funzionale in catena laterale al legante carbenico dei complessi ciclopentadienonici di Rutenio e la successiva supportazione su materiali polimerici insolubili potrebbe portare allo sviluppo di una nuova classe di complessi metallici supportati da testare come catalizzatori eterogenei nella reazione di Guerbet.

1.6 Obiettivi del lavoro di tirocinio.

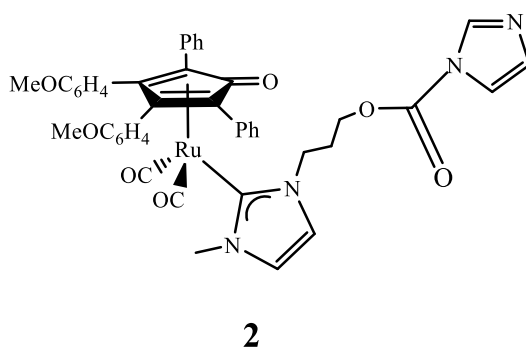
Il mio lavoro di tirocinio si inserisce in questo ambito all'interno di una collaborazione fra il gruppo di chimica metallorganica e quello di reattori e catalisi (Prof. Cavani) ed ha riguardato, in primo luogo, la sintesi, la caratterizzazione e lo studio dell'attività catalitica in fase omogenea del complesso ciclopentadienonico carbonilico di Rutenio(0) avente in catena laterale al legante carbenico un gruppo ossidrilico (**1A**). Questa funzionalità è stata sfruttata per la sua eterogeneizzazione su supporti polimerici. L'attività catalitica dei composti ottenuti e la loro riciclabilità è stata valutata nella reazione di Guerbet.

A questo scopo gli obiettivi dell'elaborato si sono susseguiti come di seguito descritto:

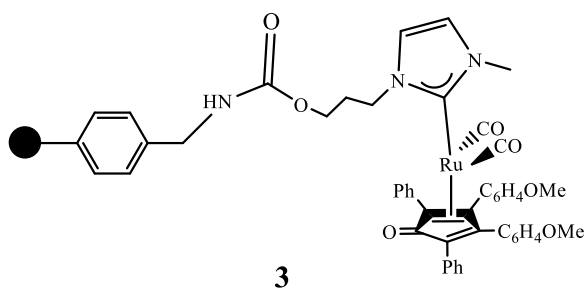
- Sintesi [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio], complesso **1A**:



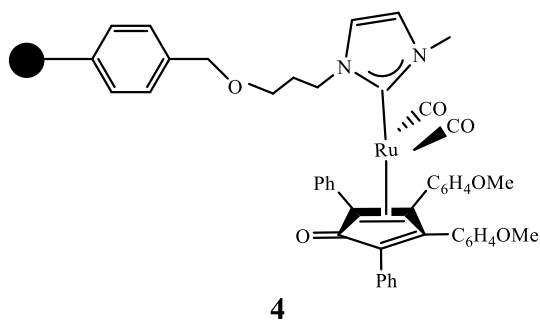
- Funzionalizzazione di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] per l'immobilizzazione sulla resina(amminometil)polistirene, complesso **2**:



- Immobilizzazione di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-(2-CO₂Im-propil)imidazol-2-ilidene)rutenio] sulla resina (amminometil)polistirene, **3**:



- Immobilizzazione di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] sulla resina Merrifield, **4**:



- Valutazione dell'attività catalitica del complesso (**1A**) e di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetilimidazol-2-ilidene)rutenio], complesso **1B**;
- Valutazione dell'attività catalitica del complesso di Ru(0) immobilizzato sulla resina (amminometil)polistirene (**3**) nella reazione di Guerbet e verifica del suo recupero e riuso in cicli successivi;
- Valutazione dell'attività catalitica del complesso di Ru(0) immobilizzato sulla resina Merrifield nella reazione di Guerbet (**4**) e verifica del suo recupero e riuso in cicli successivi.

2 RISULTATI E DISCUSSIONI

2.1 Sintesi del complesso di Rutenio 1A.

2.1.1 Sintesi del sale di imidazolio per alchilazione 5.

Il sale di imidazolio di Figura 2.1 è stato preparato per alchilazione dell'imidazolo con l'opportuno alogenuro alchilico seguendo una procedura riportata in letteratura.³⁸ Il composto è stato caratterizzato tramite analisi ¹H-NMR, lo spettro è stato confrontato con quello riportato in letteratura (vedi parte sperimentale per maggiori dettagli).

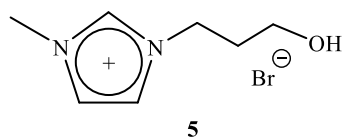


Figura 2.1 – 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolo bromuro.

2.1.2 Sintesi del precursore dimerico di rutenio 6.

Il complesso dicarbonil(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**6**) è stato preparato seguendo una sintesi riportata in letteratura³⁹. Il complesso **6** è stato utilizzato di seguito come precursore metallico nella sintesi del nuovo complesso di rutenio discusso in questo elaborato.

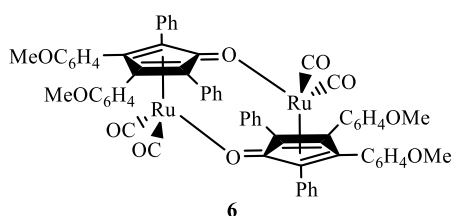


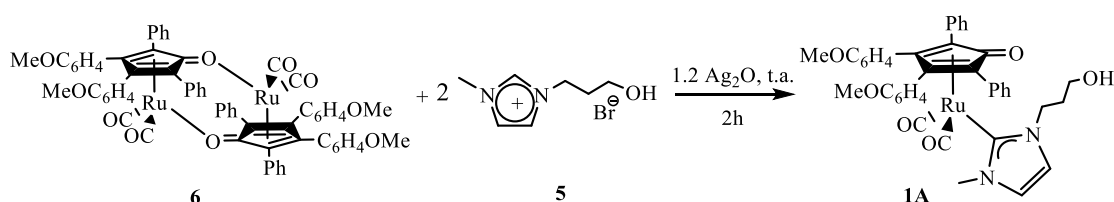
Figura 2.2 – Dimero di rutenio

La reazione viene seguita tramite spettroscopia IR fino alla scomparsa della banda di assorbimento caratteristica di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a 2060 cm^{-1} dalla soluzione in eptano. Il complesso, che precipita dalla soluzione, viene purificato per filtrazione.

2.1.3 Sintesi del complesso di rutenio 1A.

Il complesso di Rutenio **1A** viene sintetizzato attraverso una reazione “one pot” che prevede due step seguendo una metodologia sintetica precedentemente riportata dal gruppo di ricerca¹⁸. Il primo step prevede la reazione tra il sale di imidazolio **5** e Ag₂O e porta alla formazione del relativo complesso carbenico N-eterociclico di argento che viene di seguito fatto reagire con il precursore dimerico di Rutenio **6**.

Il prodotto dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio (**1A**), che si presenta come un solido marrone stabile all'aria, è stato ottenuto con resa quantitativa filtrando il grezzo di reazione su celite ed evaporando il solvente sottovuoto.



Schema 2.1 – Sintesi del complesso di Rutenio 1A.

La reazione è stata seguita mediante spettroscopia IR, osservando la scomparsa delle bande relative al precursore (**6**) e la comparsa di una coppia di bande relative ai CO terminali per le quali si osserva un abbassamento della frequenza dei segnali da 2018-1967 cm⁻¹ **6** a 2005- 1946 cm⁻¹ **1A**.

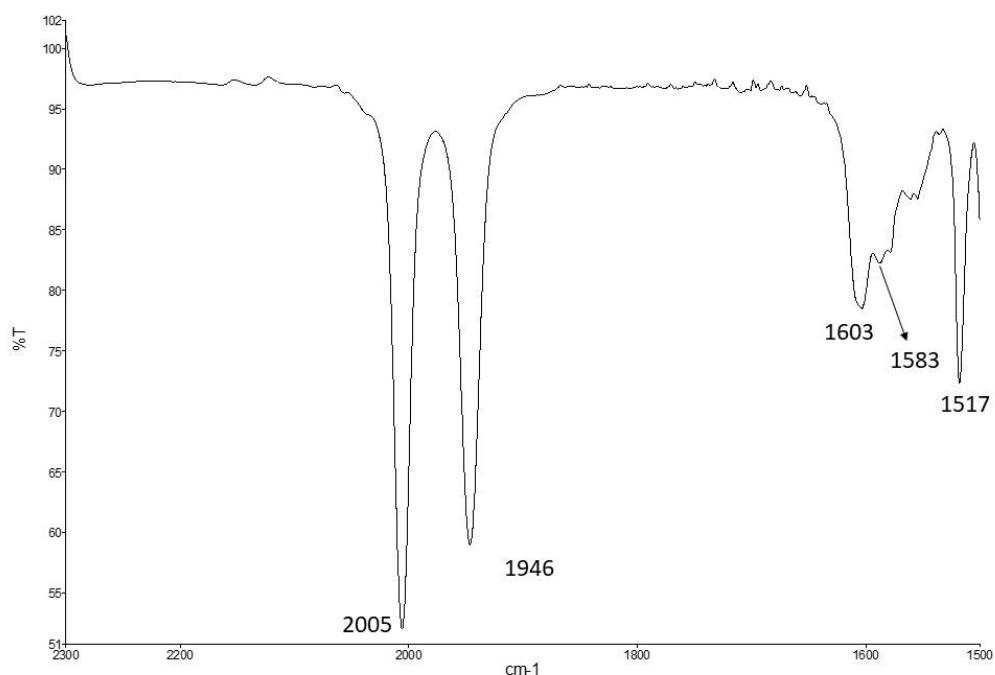


Figura 2.3 - Spettro IR di (**1A**) in CH_2Cl_2 .

Il set di bande presente nello spettro IR riportato in Figura 2.3 è caratteristico e composto, nella parte destra, dalle bande relative agli stretching del C=O (1583 cm^{-1}) e dei C=C (1603 cm^{-1} e 1517 cm^{-1}) del legante ciclopentadienonico e, nella parte sinistra, dalle bande relative agli stretching dei CO terminali a 2005 e 1946 cm^{-1} .

Dallo spettro di massa ESI-MS, è stato possibile individuare il picco relativo allo ione molecolare $[M+H]^+$ a 743 m/z a conferma dell'avvenuta formazione del complesso **1A**.

Il complesso sintetizzato è stato inoltre caratterizzato attraverso spettroscopia NMR dalla quale si osserva il pattern tipico del legante ciclopentadienonico e del sale di imidazolio a chemical shifts leggermente spostati rispetto ai reagenti iniziali (Figure 2.4 - 2.5).

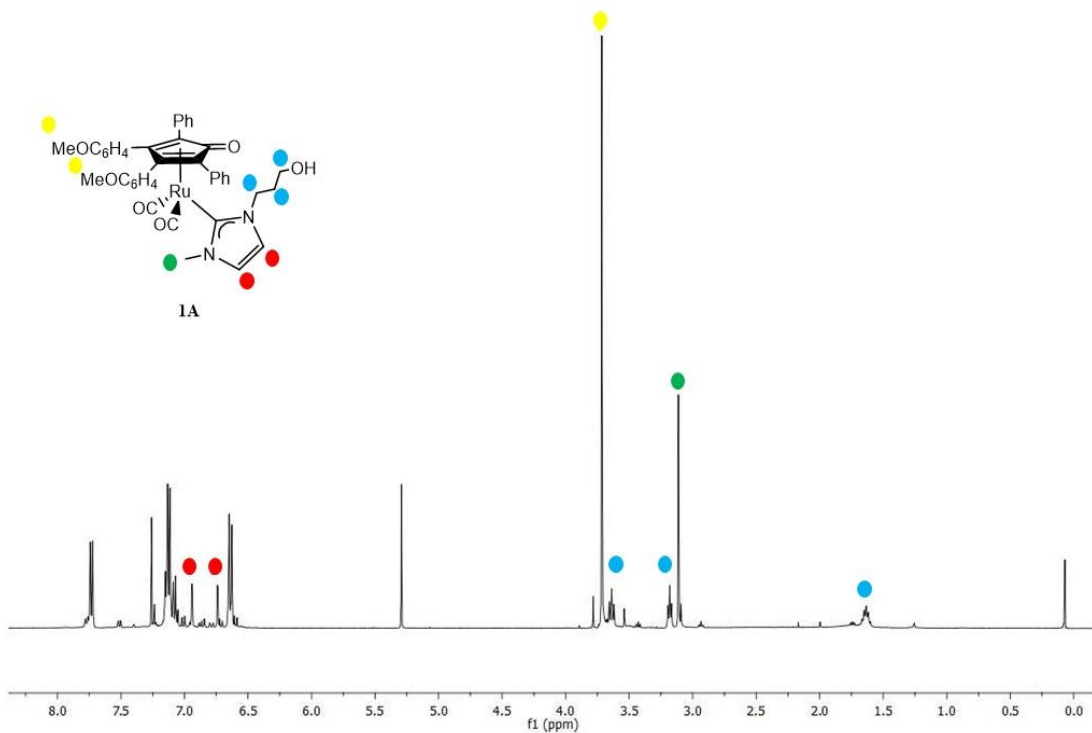


Figura 2.4 - Spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 del complesso **1A** con assegnazione dei relativi segnali.

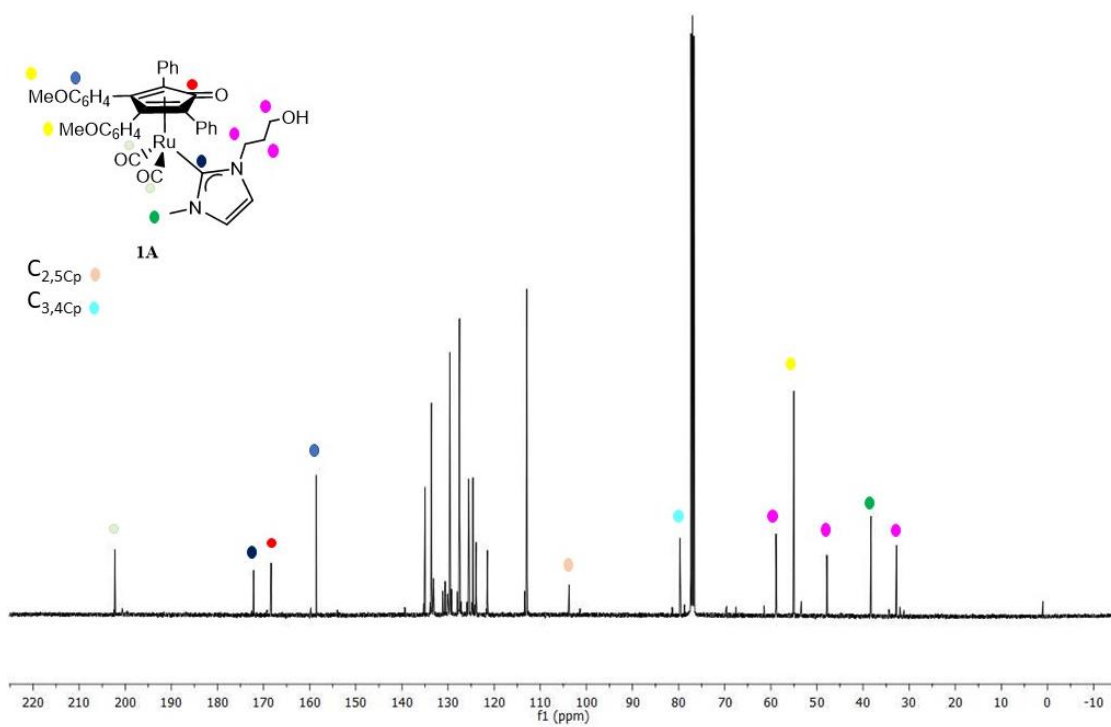
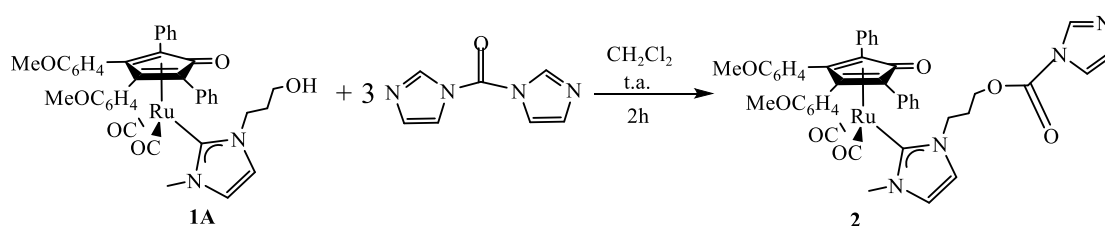


Figura 2.5 - Spettro $^{13}\text{C-NMR}$ in CDCl_3 del complesso **1A** con assegnazione dei relativi segnali.

In particolare, dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ (Figura 2.4) si osserva la scomparsa del segnale relativo al protone acido NCHN del sale di imidazolio (**5**, δ 10.30 ppm), mentre nello spettro $^{13}\text{C-NMR}$ la presenza del segnale relativo al carbonio carbenico legato al rutenio (δ 172.19 ppm) che permette di confermare la formazione del legame fra il metallo e il legante NHC.

2.1.4 Sintesi del complesso di rutenio **2**³⁷.



Schema 3.2 – Sintesi del complesso di Rutenio **2**.

Il complesso di rutenio **2** è stato ottenuto facendo reagire il complesso **1A** con 3 equivalenti di 1,1-carbonildiimidazolo a temperatura ambiente in CH_2Cl_2 per 2h e purificato attraverso un'estrazione con miscela diclorometano-acqua, per eliminare l'imidazolo prodotto dalla reazione. Il complesso [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] (**2**) si ottiene con una resa del 95%.

Lo spettro IR riportato in Figura 2.6, come per il complesso **1A** (Figura 2.3), presenta le bande caratteristiche degli stretching del legante ciclopentadienonico ($\text{C}=\text{O}$ a 1588 cm^{-1} e $\text{C}=\text{C}$ a 1605 cm^{-1} e 1517 cm^{-1}) e dei CO terminali a 2004 e 1945 cm^{-1} . Si osserva inoltre, una banda a 1764 cm^{-1} relativa al legame $\text{C}=\text{O}$ del gruppo O_2CIm che conferma l'avvenuta funzionalizzazione della catena laterale con un gruppo carbammico.

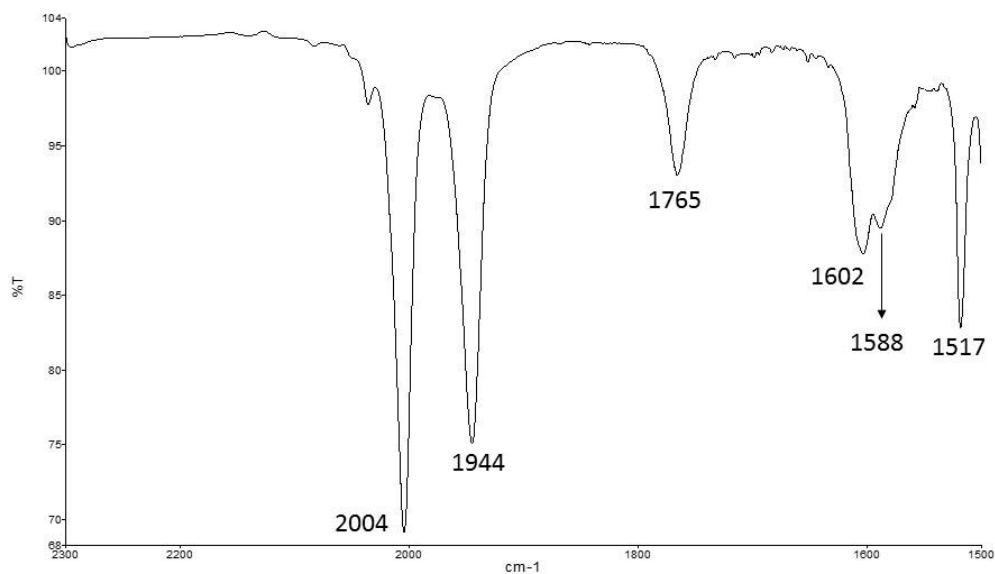
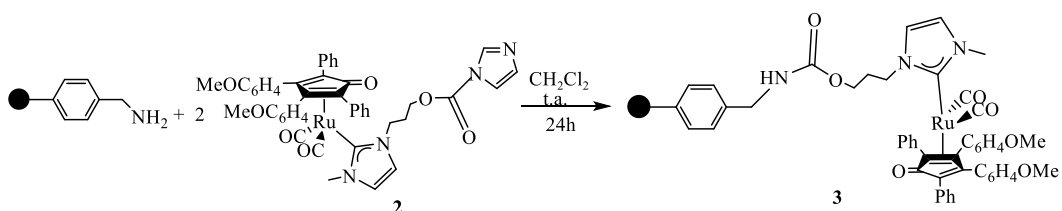


Figura 2.6 - Spettro IR di **1A** in CH_2Cl_2 .

Ulteriori caratterizzazioni NMR confermano la completa funzionalizzazione del gruppo ossidrilico del complesso **1A** che ha portato alla formazione del complesso **2** avente un gruppo CO_2 -imidazolo in catena laterale. Questo gruppo può essere sfruttato per l'eterogeneizzazione su supporti polimerici aventi gruppi amminici.

2.2 Eterogeneizzazione del complesso di rutenio.

2.2.1 Eterogenizzazione del complesso di rutenio **2** sulla resina (amminometil)polistirene.



Schema 2.3 – Immobilizzazione del complesso di Rutenio **2** su resina (amminometil)polistirene.

Il complesso **2** è stato immobilizzato covalentemente alla resina commerciale (amminometil) polistirene come indicato nello Schema 2.3 impiegando un eccesso di 2:1 di **2** rispetto ai gruppi $-\text{NH}_2$ della resina (vedi parte sperimentale).

La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione in CH_2Cl_2 anidro a temperatura ambiente per cinque giorni. La reazione è stata seguita mediante spettroscopia IR osservando la diminuzione dell'intensità delle bande relative ai CO terminali del complesso **2** in soluzione (Figura 2.7).

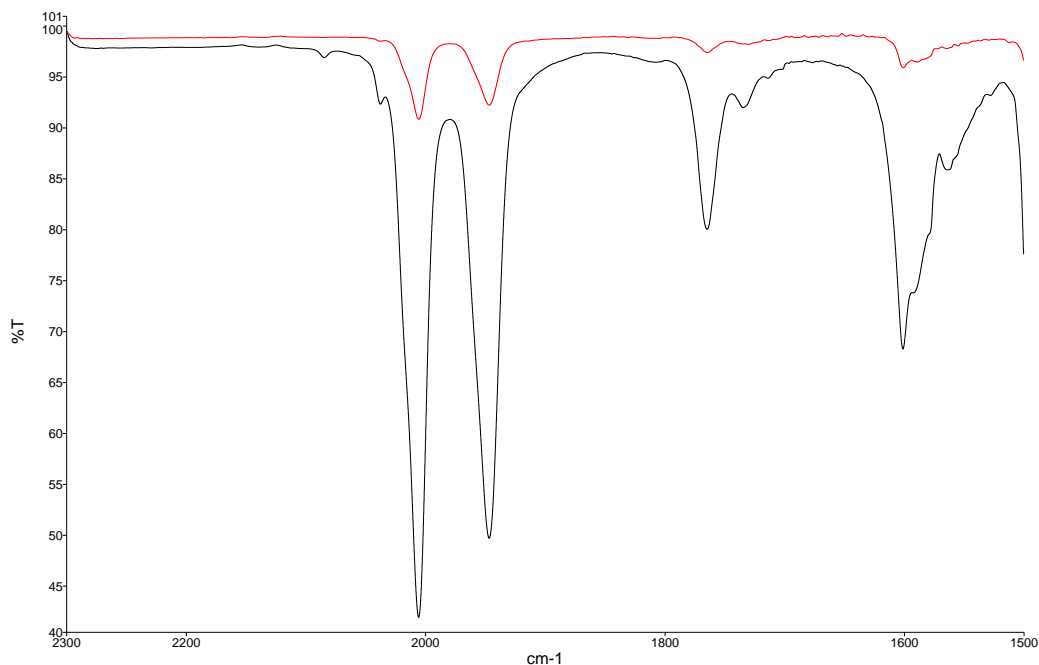


Figura 2.7 – Spetto IR in CH_2Cl_2 del complesso di Rutenio (**2**) in soluzione nel tempo. In nero dopo 1 giorno e in rosso dopo 3 giorni.

Al termine della reazione la miscela è stata filtrata su carta da filtro ed il solido lavato con CH_2Cl_2 ed etere dietilico. La supportazione del complesso **2** sulla resina ha provocato un cambiamento di colorazione di quest'ultima da bianco a giallo. La resina funzionalizzata **3** ha mantenuto il colore anche dopo ripetuti lavaggi con solventi organici, indicando l'immobilizzazione riuscita sul supporto solido. Sebbene sia necessario impiegare un eccesso di **2**, il complesso non reagito è stato recuperato e riutilizzato. Il solido ottenuto **3** è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR-ATR. Di seguito sono mostrati gli spettri IR-ATR della resina pre e post funzionalizzazione (Figura 2.8 -2.9).

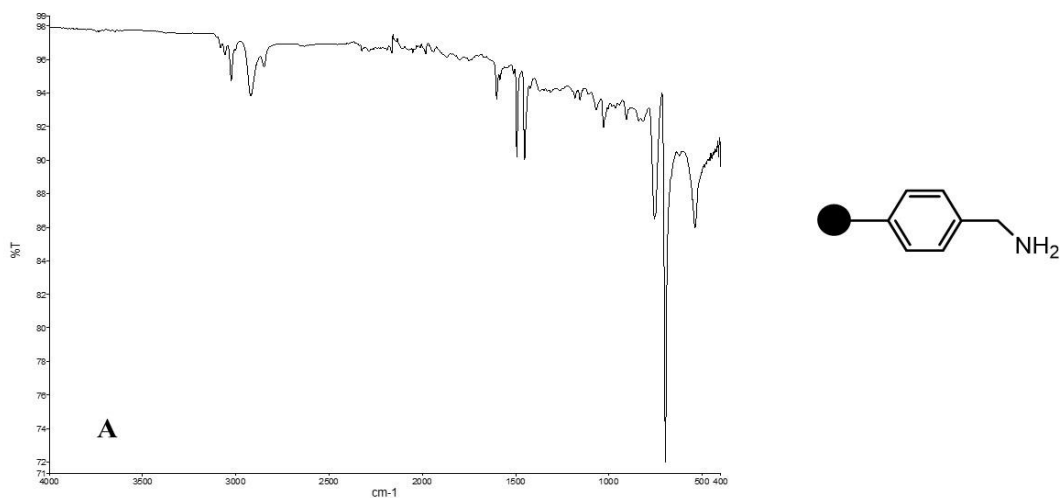


Figura 2.8 - Spettro IR-ATR della resina (amminometil)polistirene.

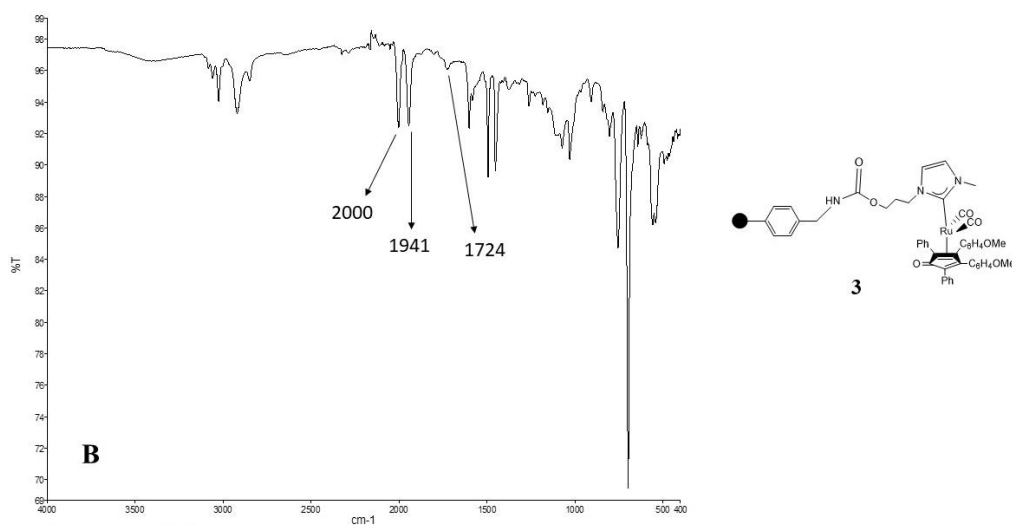


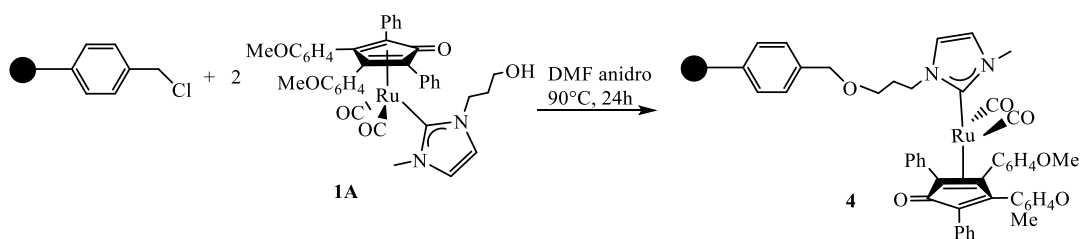
Figura 2.9 - Spettro IR-ATR della resina (amminometil)polistirene supportata con il complesso di Rutenio, composto 3.

Lo spettro B mostra chiaramente le bande relative ai CO terminali del frammento di rutenio a 1940 cm^{-1} e 1998 cm^{-1} e, in particolare, la scomparsa della banda IR relativa al gruppo $\text{-CO}_2\text{Im}$ (**2**, $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1764 cm^{-1}) e la concomitante comparsa di una banda a 1724 cm^{-1} attribuibile alla formazione del gruppo carbammico -NH-C(O)O- che conferma la formazione di un legame covalente fra la resina e il complesso di rutenio.

Analisi quantitative sulla resina funzionalizzata **3** sono state ottenute mediante spettrometria di emissione atomica ICP-AES. Le misurazioni effettuate hanno permesso di determinare il contenuto di Rutenio in percentuale in peso che è risultato essere pari a 0.4 % (w/w). Convertendo le percentuali w/w in mol/mol è possibile determinare la quantità di rutenio legata rispetto ai gruppi -NH₂ inizialmente presenti nella resina. La percentuale di rutenio individuata risulta dello 5.4 % mol_{Ru}/mol_{Cl}.

La caratteristica più interessante di questa strategia di immobilizzazione è il fatto che la resina viene funzionalizzata semplicemente miscelando il catalizzatore omogeneo con il polimero, in condizioni blande.

2.2.2 Eterogeneizzazione del complesso di rutenio **1A** su resina Merrifield funzionalizzata con cloruri alchilici.



Schema 2.3 – Immobilizzazione del complesso di Rutenio **1A** su resina Merrifield funzionalizzata con cloruri alchilici.

Il complesso **1A** è stato legato covalentemente alla resina commerciale (clorometil)polistirene, nota come resina Merrifield, secondo lo Schema 2.3 utilizzando un eccesso di **1A** di 2:1 rispetto ai gruppi Cl presenti nella resina. La reazione procede per 24 ore a 90°C in DMF anidro.

Al termine della reazione la miscela è stata filtrata su carta da filtro ed il solido lavato con acqua, metanolo, diclorometano ed etere dietilico. La supportazione del complesso alla resina ha provocato un cambiamento di colore di quest'ultima, da bianco a giallo, che rimane inalterato anche a seguito dei lavaggi, indice dell'avvenuta immobilizzazione sul supporto solido. Anche in questo caso, l'eccesso di complesso è stato recuperato e riutilizzato per trattare ulteriori quantità di resina Merrifield. Analisi mediante spettroscopia IR-ATR sul solido confermano la formazione della resina supportata **4**. (Figura 2.10-2.11)

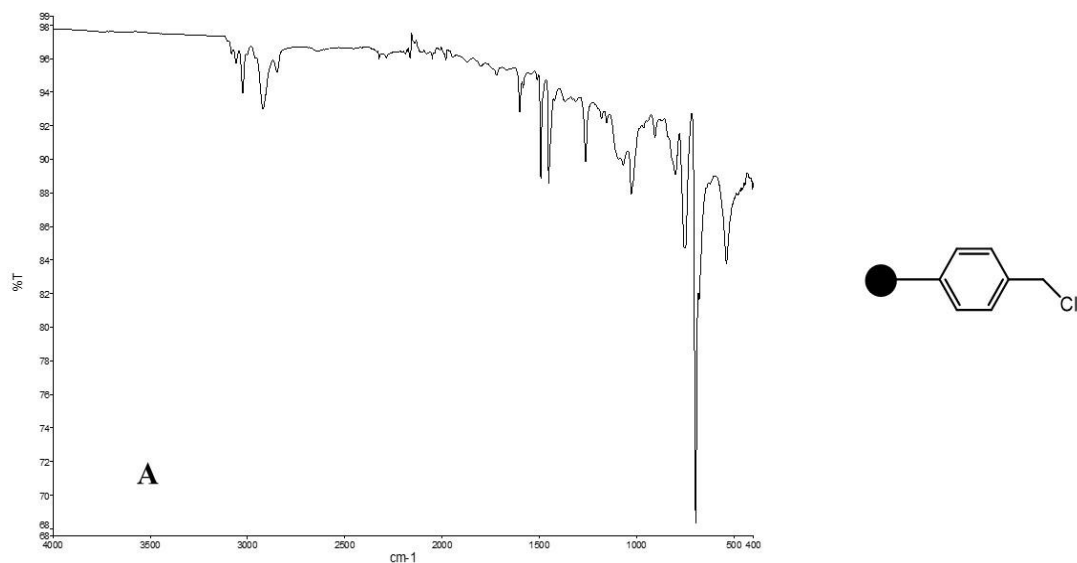


Figura 2.10 - Spettro IR-ATR della resina Merrifield.

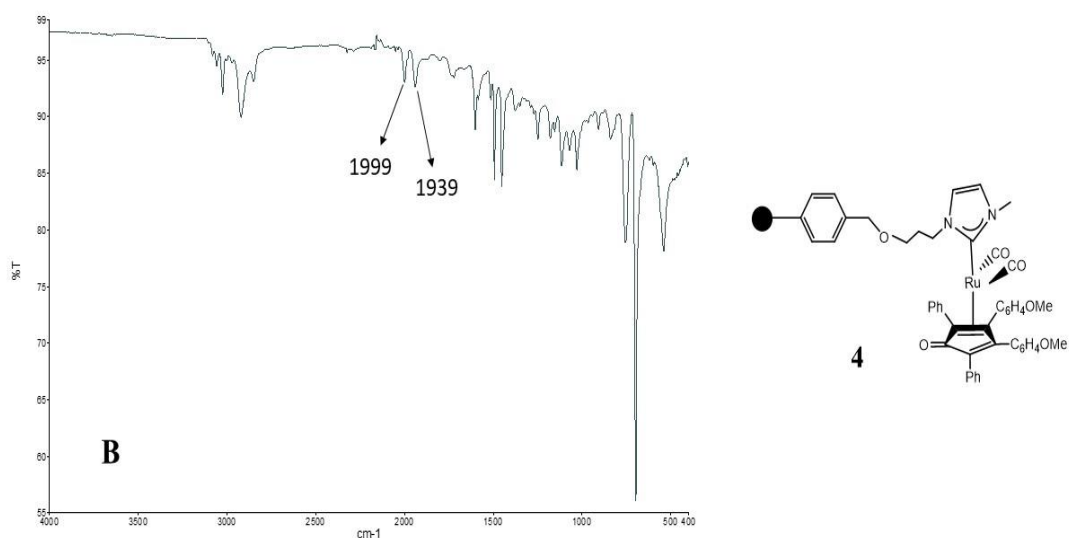


Figura 2.11 - Spettro IR-ATR della resina Merrifield supportata con il complesso di Rutenio **1A**.

Lo spettro B mostra le bande tipiche dei CO terminali del frammento di rutenio a 1939 cm⁻¹ e 1999 cm⁻¹ leggermente spostate rispetto all'analogo complesso non supportato **1A**.

Misurazioni mediante spettrometria di emissione atomica ICP-AES hanno permesso di determinare il contenuto di Rutenio in percentuale in peso che è risultato pari a 0.2 % (w/w). Convertendo le percentuali w/w in mol/mol è possibile determinare la quantità di

rutenio legata rispetto ai gruppi Cl inizialmente presenti nella resina. La percentuale di rutenio individuata risulta dello 3.6 % mol_{Ru}/mol_{Cl}.

APPLICAZIONI CATALITICHE

2.3 Reazione di Guerbet.

Al fine di studiare l'impiego dei composti **3** e **4** come catalizzatori eterogenei nella reazione di Guerbet, inizialmente è stata valutata l'attività catalitica dei complessi non supportati del tipo **1**. Nello specifico il complesso **1A** sintetizzato (paragrafo 2.1.3), avente un gruppo ossidrilico in catena laterale all'NHC, e il complesso dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilcyclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetilimidazol-2-ilidene)rutenio (**1B**) precedentemente sintetizzato dal gruppo di ricerca che non presenta gruppi funzionali nei sostituenti al legante carbenico (Figura 2.12).

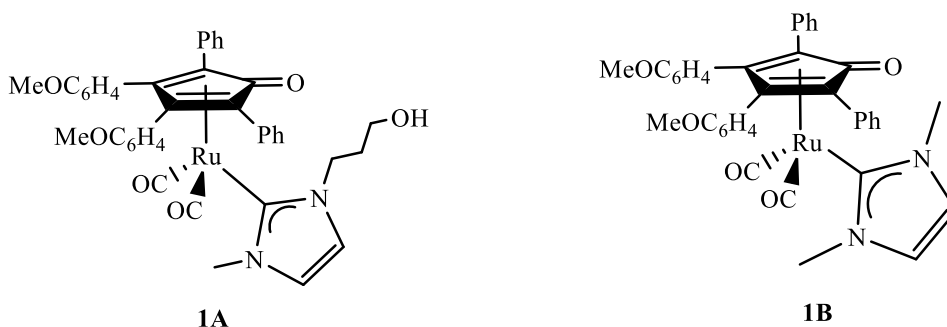
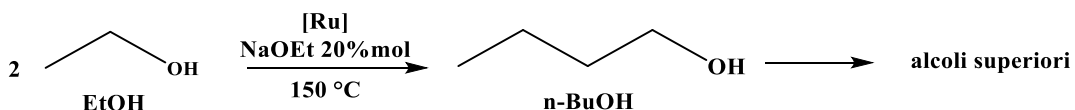


Figura 2.12 – Complessi di Rutenio **1A** e **1B**.

I complessi carbenici di Rutenio **1A** e **1B** e i complessi di Rutenio supportati **3** e **4** sono stati quindi testati come catalizzatori, rispettivamente omogenei ed eterogenei, nella reazione di conversione dell'etanolo in *n*-butanolo e alcoli superiori in presenza di una base quale il sodio etossido come co-catalizzatore (Schema 2.4).



Schema 2.4– Reazione di Guerbet.

I risultati ottenuti in termini di conversione e resa in alcoli sono riportati nella seguente Tabella 2.1.

Tabella 2.1 – Confronto tra i catalizzatori omogenei **1** ed eterogenei **3** e **4** ed effetti dei parametri di reazione nella reazione di Guerbet.^a

test	[Ru]	[Ru] (%mol)	t (h)	conv.EtOH	resa BuOH	resa C ₄ -C ₈
1	1B	0.2	4	54	34	49
2	1B	0.02	4	58	30	50
3	1A	0.02	4	29	5	6
4	1A	0.2	4	47	18	24
5	4	0.02	4	46	14	20
6	4	0.02	12	43	21	30
7	3	0.02	4	27	12	17

^acondizioni operative generali: 8.6 mmol EtOH, NaOEt 20% mol, 150°C.

Dalla tabella si osserva come tutti i composti impiegati risultino attivi nella reazione in studio e raggiungano una conversione massima in catalisi omogenea del 58% con resa in alcoli del 50%, mentre in catalisi eterogenea si raggiunge una conversione del 46% con selettività in alcoli del 43%.

Il catalizzatore omogeneo **1B** mostra un'elevata attività anche con un basso carico catalitico, infatti impiegando lo 0.2% mol (test 1) o lo 0.02% mol (test 2) di catalizzatore si ottengono risultati paragonabili in termini di resa in alcoli.

Diversamente, il complesso **1A** mostra scarsi risultati quando utilizzato allo 0.02% mol, (test 3), aumentando il carico catalitico (test 4) si osserva un miglioramento dell'attività catalitica raggiungendo una conversione di etanolo del 47% con una resa totale in alcoli del 24%. La selettività in alcoli valorizzabili rimane comunque scarsa confrontata con i risultati ottenuti con **1B** (47% **1A** vs 91% **1B**), si ipotizza che ciò sia dovuto alla presenza del gruppo funzionale reattivo -OH in catena laterale al legante carbenico del complesso **1B** che va ad influenzare negativamente la reazione catalitica. Questo aspetto dovrà essere approfondito con ulteriori studi di reattività.

Una volta studiata l'attività catalitica in fase omogenea si sono testati i complessi supportati **3** e **4** nella conversione dell'etanolo a *n*-butanolo e alcoli superiori attraverso la reazione di Guerbet.

I test catalitici sono stati effettuati mantenendo le condizioni operative utilizzate per la catalisi in fase omogenea (150°C, NaOEt 20%mol) impiegando un carico catalitico di Rutenio dello 0.02%mol (valutato tenendo conto del contenuto di rutenio per resina precedentemente determinato tramite analisi ICP-AES). Dai risultati riportati in Tabella 2.1 si osserva come la resina supportata **4** risulti più attiva in termini di conversione di etanolo (46%, test 5) ma meno selettiva (selettività in alcoli 43%) rispetto al composto **3** (test 7) che, invece, mostra una conversione di etanolo pari al 27% però con una selettività in alcoli del 63%. Per cercare di aumentare la selettività impiegando il catalizzatore **4** si è aumentato il tempo di reazione da 4h a 12h (test 6). I risultati del test 6 hanno mostrato una conversione in EtOH paragonabile a quella del test 5 ma con un aumento della resa in alcoli quindi una miglior selettività (70%). Si ipotizza che il catalizzatore eterogeneo **4** in esame lavori con una cinetica più lenta rispetto al sistema con il catalizzatore in fase omogenea, in linea con la minor disponibilità del catalizzatore supportato. Aumentando il tempo di reazione, infatti, migliora il bilancio al carbonio indice di un aumento della selettività in alcoli (test 5, 4h vs test 6, 12h). In altre parole, ad un tempo di reazione di 4h (test 5: conversione 46%, selettività in alcoli 43%) parte della resa in alcoli viene probabilmente persa a causa della formazione di intermedi aldeidici che non hanno tempo a sufficienza per evolvere ad alcoli attraverso la reazione di idrogenazione che chiude il percorso della reazione di Guerbet (vedi Schema 1.2). Triplicando il tempo di reazione (test 6, conversione 43%, selettività in alcoli 70%) la resa in alcoli migliora sensibilmente a parità di conversione (30% a 12h vs 21% a 4h).

Nonostante i risultati in fase eterogenea presentino una flessione rispetto a quelli in fase omogenea, i migliori valori di conversione e rese ottenuti con il catalizzatore supportato **4** (test 5 e 6) consentono di delineare alcune ulteriori considerazioni.

In primo luogo la miglior selettività ottenuta con il catalizzatore eterogeneizzato **4** (test 5 e 6) rispetto al catalizzatore **1A** (test 3) conferma l'influenza negativa del gruppo ossidrilico in catena laterale, problema che viene risolto una volta che il gruppo reattivo forma un legame covalente di tipo etereo con il supporto rendendo inerte la catena laterale del complesso di rutenio.

In seconda istanza è importante sottolineare che i risultati ottenuti, seppur preliminari, indicano che il sistema eterogeneizzato **4** è competitivo con la miglior efficienza ottenuta con sistemi catalitici eterogenei in senso stretto disponibili in letteratura (vedi figura 1.1 nel capitolo introduttivo). Il sistema eterogeneizzato **4** inoltre diventa vantaggioso rispetto ai catalizzatori eterogenei fino ad ora impiegati nella reazione di Guerbet in quanto lavora in condizioni più blande di temperatura e pressione.

Al termine di tutte le prove catalitiche la miscela di fine catalisi è stata diluita con Et₂O e analizzata tramite GC previa aggiunta di uno standard interno (vedi parte sperimentale paragrafo 4.4). Nei test 5-7 i catalizzatori eterogenei **3** e **4** sono stati separati dalla soluzione mediante filtrazione e successivi lavaggi, la soluzione e il solido sono stati analizzati mediante spettroscopia IR. Dallo spettro IR-ATR (Figura 2.12) effettuato sul composto **3** alla fine del test 7 si osserva la scomparsa delle bande dei carbonili terminali caratteristiche del frammento di rutenio (2000cm⁻¹, 1941 cm⁻¹, **3**), che ci fanno ipotizzare un possibile distacco del catalizzatore dalla matrice polimerica.

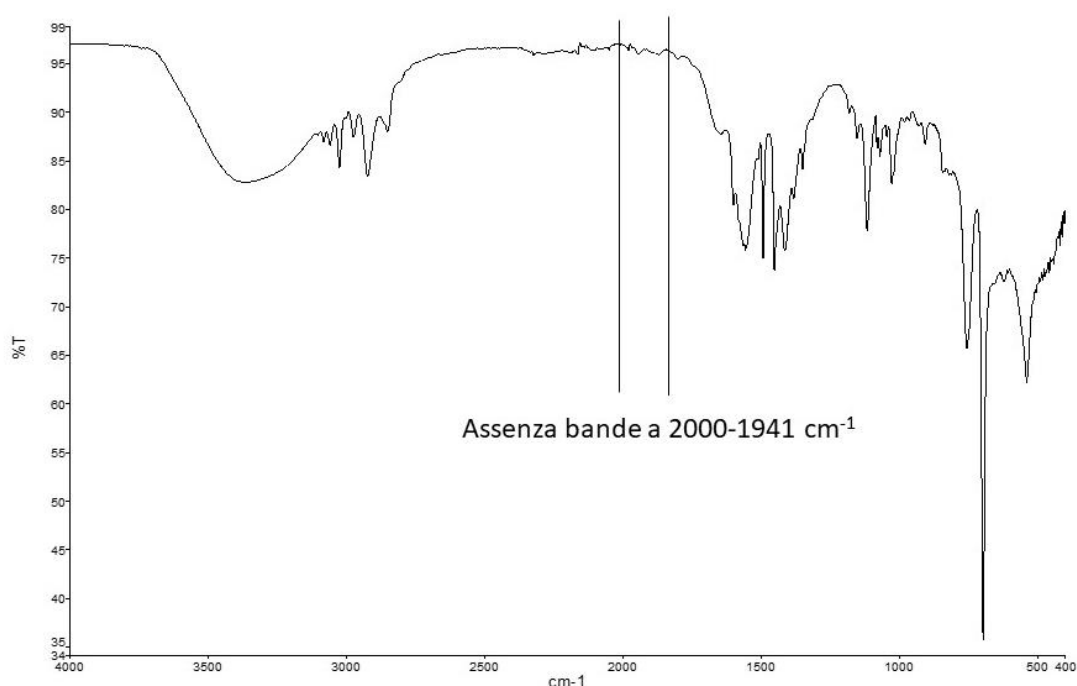


Figura 2.12 – Spettro IR-ATR della resina (3) dopo il 1° ciclo catalitico (test 7).

Inoltre, dall'analisi IR sulla soluzione (Figura 2.13) si osserva la presenza di un set di bande nella zona dei carbonili leggermente spostate rispetto al complesso omogeneo **1A**. Si può

ipotizzare che queste bande appartengano ad una specie non ancora identificata relativa al frammento di rutenio che si è distaccato dal supporto.

Questo comportamento risulta plausibile se si valutano le condizioni di reazione impiegate nel sistema catalitico. In presenza di una base forte quale l'etossido o l'idrossido che si può formare nell'ambiente di reazione, il gruppo carbammato, che forma il legame covalente fra il complesso ed il supporto può subire un attacco nucleofilo ad opera della base e subire idrolisi con conseguente distacco del complesso dal supporto. La natura del complesso trovato in soluzione non è stata ulteriormente indagata per la scarsa quantità di campione disponibile a fine reazione, nonché perché il suo rilascio in soluzione vanifica l'impiego di questo sistema come catalizzatore eterogeneo.

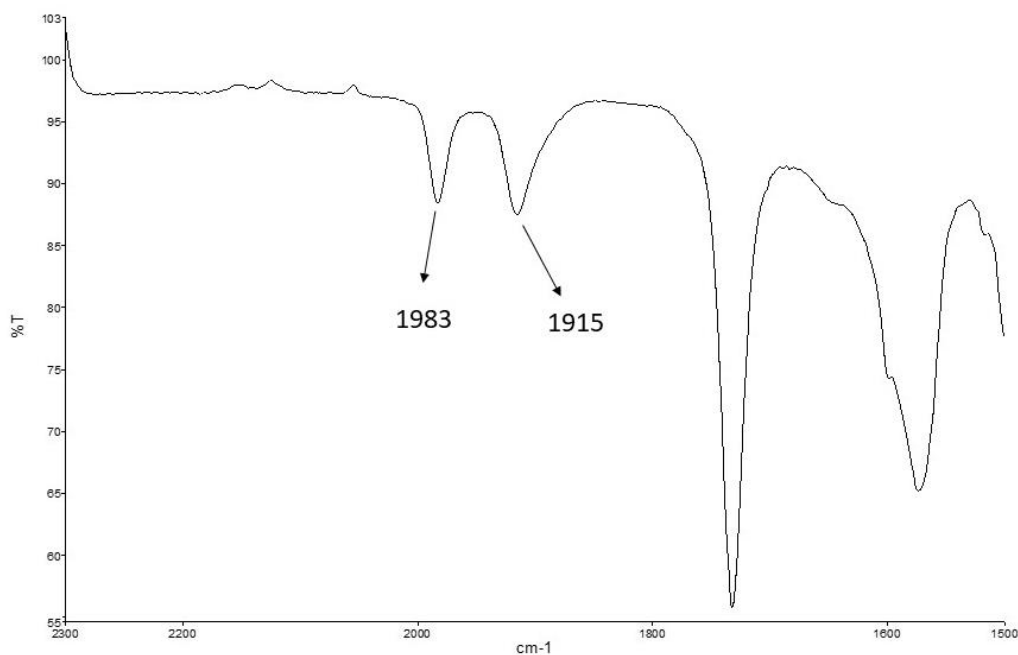


Figura 2.13 – Spettro IR della soluzione (test 7).

D'altro canto, lo spettro IR-ATR sulla resina supportata **4** di fine catalisi (test 5) mostra ancora le bande tipiche dei carbonili candidando il legame di natura eterea come buona scelta per l'eterogeneizzazione.

Al fine di investigare la possibilità di recuperare e riciclare le resine supportate **3** e **4**, la loro attività catalitica è stata valutata, nella reazione di trasformazione dell'etanolo, in cicli successivi al primo.

2.4 Riciclo del catalizzatore eterogeneizzato.

Le resine funzionalizzate (**3** e **4**), come anticipato, sono state recuperate e riutilizzate in cicli catalitici successivi. I catalizzatori eterogenei sono stati separati dalla soluzione mediante filtrazione su carta da filtro e successivamente lavati con H₂O per togliere la base, con MeOH per togliere i prodotti di reazione, con CH₂Cl₂ per togliere l'eventuale frammento di rutenio distaccato ed infine con Et₂O.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 2.2 e in Tabella 2.3.

Tabella 2.2 – Riutilizzo del catalizzatore eterogeneo di Rutenio **3** nella reazione di Guerbet.^a

test	[Ru]	n° ciclo	conv.EtOH	resa BuOH	resa C ₄ -C ₈
1	3	1	27	12	17
2	3	2	10	3	3.4

^acondizioni operative generali: 8.6 mmol EtOH, NaOEt 20% mol, 0.02% mol **3**, 150°C, 4h.

Allo scopo di verificare il possibile distacco del frammento di rutenio dalla matrice polimerica, il catalizzatore **3** è stato riutilizzato in un secondo ciclo catalitico. I risultati ottenuti (test 1, Tabella 2.2) mostrano scarsi valori di conversione e resa nel secondo ciclo che confermano le ipotesi effettuate precedentemente riguardo al distacco del frammento di rutenio dalla resina nelle condizioni di catalisi. Per questa ragione non sono stati effettuati ulteriori ricicli del catalizzatore.

Tabella 2.3 – Riutilizzo del catalizzatore eterogeneo di Rutenio **4** nella reazione di Guerbet ed effetti dei parametri di reazione.^a

test	[Ru]	n° ciclo	t (h)	conv.EtOH	resa	resa
					BuOH	C ₆ -C ₈
1	4	1	4	46	14	20
2	4	2	4	33	7	8
3	4	3	4	19	4	5
4	4	1	12	43	21	30
5	4	2	12	23	9	11

^acondizioni operative generali: 8.6 mmol EtOH, NaOEt 20% mol, 0.02% mol **4**, 150°C.

Dalle prove di riciclo effettuate sul catalizzatore **4**, riportate in Tabella 2.3, si osserva una netta diminuzione dei valori di conversione e resa in alcoli, il catalizzatore mantiene però una modesta attività catalitica nel secondo ciclo (test 2, 5), sia nella prova a 4h che a 12h, raggiungendo una conversione di etanolo rispettivamente del 33% e 23%.

I primi test sono stati effettuati con un tempo di reazione di 4h allo scopo di porsi in condizioni di conversione e selettività basse per meglio confrontare i dati di riciclo. Questa strategia non si è però rivelata vincente in quanto nel secondo e terzo ciclo (test 2 e 3) si osserva un netto crollo di resa e selettività.

Allungando il tempo di reazione a 12h la conversione sul secondo ciclo si dimezza (test 5 vs test 4) mantenendo però una discreta selettività. Degna di nota per interpretare questa flessione nell'attività catalitica è la misura effettuata sul sistema supportato **4** mediante ICP-AES dalla quale è stato possibile rilevare un contenuto di Rutenio dopo il terzo ciclo paragonabile a quello iniziale (0.2 % w/w vs 0.14 % w/w **4** iniziale).

Questo dato è di grande interesse se considerato dal mero punto di vista della supportazione, in quanto dimostra una ridotta perdita del catalizzatore nei tre cicli di reazione nonostante le condizioni fortemente elevate, la temperatura di 150 °C ed un tempo prolungato di reazione. D'altra parte però la diminuzione di conversione e selettività è chiaro indice della disattivazione del complesso supportato. Una spiegazione a questo comportamento può essere fornita considerando i gruppi funzionali non reagiti della resina Merrifield che tendono a degradarsi. Al terzo ciclo si osserva infatti lo sviluppo di acido cloridrico all'interno dello Schlenk. Il Cl⁻, presente in grandi quantità rispetto al

catalizzatore, può rappresentare un veleno andando ad occupare i siti di coordinazione vacanti sul rutenio spegnendone l'attività catalitica. Per questa ragione si è deciso di non proseguire ulteriormente lo studio di questo supporto.

Grazie alle indicazioni raccolte attraverso lo studio dei sistemi supportati **3** e **4** sulla loro stabilità relativa all'ambiente di reazione ed al riciclo, altri supporti polimerici sono stati messi al vaglio della ricerca che ha caratterizzato il presente elaborato di tesi. A proposito di questi ultimi, per quanto promettenti, non verranno discussi ulteriori dettagli nel presente elaborato per ragioni di riservatezza.

3 CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stato preparato un complesso carbonilico di Rutenio(0) avente leganti ciclopentadienonici e NHC. Il complesso dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio, (**1A**) è stato ottenuto, con resa quantitativa, attraverso la reazione tra il precursore dimerico dicarbonil(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio (**6**) e il sale di imidazolio 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (**5**) in presenza di Ag_2O .

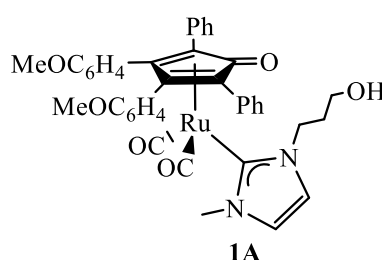


Figura 3.1 – *Complesso di Rutenio 1A.*

L'attività catalitica dei complessi omogenei **1A** e dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetilimidazol-2-ilidene)rutenio (**1B**), precedentemente sintetizzato dal gruppo di ricerca, è stata valutata nella la reazione di conversione dell'etanolo in *n*-butanolo e alcoli superiori, nota come la reazione di Guerbet.

I catalizzatori omogenei **1A** e **1B** risultano attivi nella conversione di etanolo in *n*-butanolo e raggiungono una conversione massima del 58% con resa in alcoli del 50% in 4h. Dai risultati ottenuti nei sistemi omogenei si può osservare che il catalizzatore **1B** mostra un'elevata attività catalitica anche con un basso carico catalitico, diversamente, il complesso **1A** mostra scarsi risultati con basso carico catalitico che però migliorano aumentando il carico di catalizzatore nella reazione. Inoltre, per il complesso **1A** la selettività in alcoli valorizzabili rimane comunque scarsa confrontata con i risultati ottenuti con **1B**, si ipotizza che ciò sia dovuto alla presenza del gruppo funzionale reattivo in catena laterale al legante carbenico. Questo aspetto è tuttora in fase di studio.

Al fine di sviluppare dei catalizzatori eterogenei la funzionalità ossidrilica in catena laterale al carbene del complesso **1A** è stata sfruttata per l'immobilizzazione del frammento di

rutenio su materiali polimerici. Il complesso **1A** è stato, quindi, funzionalizzato al fine di eterogeneizzarlo attraverso la reazione tra dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio e 1,1-carbonilimidazolo ottenendo dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio, (**2**).

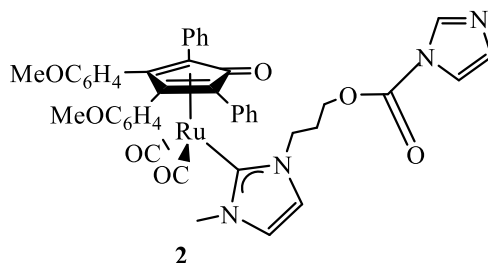


Figura 3.2 – *Complesso di Rutenio 2.*

I complessi **1A** e **2** sono stati immobilizzati sulle resine (amminometil)polistirene e Merrifield rispettivamente, portando alla formazione dei composti **3** e **4** (Figura 3.3).

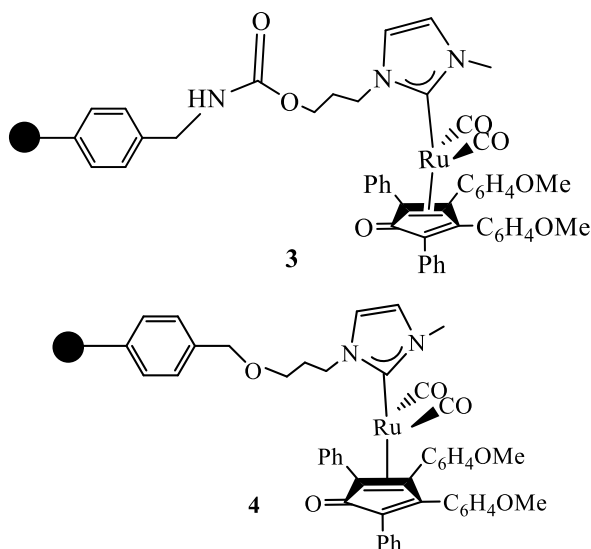


Figura 4.3 – *Composti 3 e 4.*

I campioni solidi ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR-ATR che ha confermato l'avvenuta immobilizzazione dei complessi sul supporto polimerico. Inoltre, mediante analisi ICP, è stata determinata la quantità di rutenio in percentuale in peso presente in **3** e **4** che risulta essere, rispettivamente, del 0.4% e 0.2%.

L'attività catalitica dei catalizzatori eterogenei **3** e **4** è stata valutata nella reazione di Guerbet, è stata, inoltre, verificata la possibilità di recuperarli e riutilizzarli in cicli catalitici successivi.

I catalizzatori eterogenei **3** e **4** risultano attivi nella conversione di etanolo in *n*-butanolo e, in particolare, con **4** si raggiunge una conversione di etanolo del 43% con resa in alcoli del 30% in 12h. Dai risultati ottenuti con questi sistemi si è osservato che, mentre **4** mostra una buona attività catalitica in fase eterogenea, la resina supportata **3** non funziona in catalisi eterogenea poiché è stato verificato il distacco del frammento di Rutenio dalla matrice polimerica a fine catalisi. Il composto **3** non risulta stabile in queste condizioni.

Dati i buoni risultati ottenuti con il catalizzatore eterogeneo **4** che risulta rimanere immobilizzato al supporto a fine catalisi, è stato possibile verificare il suo recupero e riuso, nella reazione di Guerbet, in cicli catalitici successivi. Il catalizzatore **4** mantiene una modesta attività catalitica nel secondo ciclo. Nel terzo ciclo si osserva una netta diminuzione dei valori di conversione e resa in alcoli. La supportazione del complesso **1A** risulta efficace ma, in questo caso, si è verificato che la perdita di attività catalitica dopo tre cicli sia attribuibile alla degradazione della matrice polimerica.

Ulteriori studi riguarderanno l'immobilizzazione di tali complessi di rutenio, che si sono dimostrati dei buoni candidati per lo sviluppo di nuovi catalizzatori eterogenei, su diversi supporti polimerici stabili in modo da permettere un efficiente recupero e riutilizzo del catalizzatore.

4 PARTE SPERIMENTALE

4.1 Parte sperimentale

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

I solventi: diclorometano (CH_2Cl_2), acetone, esano, eptano, dietilere (Et_2O), tetraidrofurano (THF), metanolo e acetonitrile sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. La N,N-dimetilformammide (DMF) invece è stata distillata.

I reagenti: 1-metilimidazolo, 3-bromo-1-propanolo, trirutenio-dodecacarbonile ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) (Strem), 3,4 Bis(4-metossifenil)-25-difenilciclopenta-2,4-dienone, 1,1-carbonildiimidazolo, idruro di sodio (NaH), etanolo (EtOH), etossido di sodio (EtONa) resina (amminometil)polistirene (0.6 mmol/g resina) e resina Merrifield (0.8mmol/g resina) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Tutte le reazioni sono state seguite attraverso spettroscopia IR e NMR e i prodotti ottenuti sono stati caratterizzati tramite IR, NMR, MS, ICP e GC.

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

Gli spettri NMR sono stati registrati a 298 K impiegando gli strumenti Varian Inova 300 (^1H , 300.1; ^{13}C , 75.5 MHz), Varian Mercury Plus VX 400 (^1H , 399.9; ^{13}C , 100.6 MHz), Varian Inova 600 (^1H , 599.7; ^{13}C , 150.8 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala δ), utilizzando come standard interno CDCl_3 ($^1\text{H-NMR}$: 7.26, $^{13}\text{C-NMR}$: 77.1), D_2O ($^1\text{H-NMR}$: 4.80), DMSO ($^1\text{H-NMR}$: 2.25).

Le caratterizzazioni ESI-MS in questo caso sono state condotte tramite lo spettrometro di massa WATERS ZQ 4000 con diretta iniezione di una soluzione in metanolo.

Gli spettri ICP sono stati registrati a 5000 K impiegando lo strumento spettrometro a emissione atomica (MP-AES) Agilent 4210. Per l'analisi ICP è stato utilizzato il metodo delle aggiunte standard. Il campione da analizzare è stato preparato mediante una reazione di digestione al microonde secondo il seguente programma: da 25°C a 140°C in 5 min a 800W, da 140°C a 200°C in 5 min a 800W, 200°C mantenuti per 30 min a 800W.

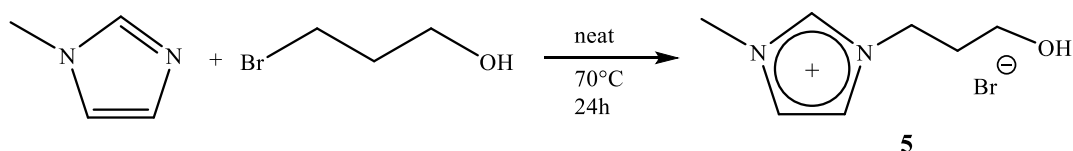
Le conversioni e le selettività delle reazioni di catalisi sono state calcolate tramite dati ottenuti da una GC della Agilent Technologies 7890A equipaggiata con una colonna capillare HP-5 AGILENT 190915-415(30m x0.35 mm, spessa 0.25 μm). I campioni sono

stati introdotti in colonna tramite iniettore utilizzando elio come fase mobile con un flusso di 0.909 ml/min.

L'iniettore è stato mantenuto ad una temperatura di 230°C nella modalità split (40:1); il flusso totale era 40.25 mL/min. Il volume della soluzione iniettato è 1 µL con il seguente metodo: temperatura iniziale di 30 °C mantenuta per 11 min, una rampa di riscaldamento di 30 °C/min e una temperatura finale di 270 °C tenuta per 5 min. L'analisi quantitativa degli alcoli è stata ottenuta utilizzando rette di calibrazione. Le rette di calibrazione di tutti gli alcoli sono state realizzate con l'aggiunta della stessa quantità di THF (standard interno) alle differenti soluzioni e tracciando il rapporto A_a/A_s vs mol_a mantenendo costanti le moli di standard. Questa procedura consente di evitare la misura del volume totale di reazione ottenendo la quantità totale di moli dell'analita.

4.2 Reazioni di sintesi.

4.2.1 Sintesi di 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (5).³⁸



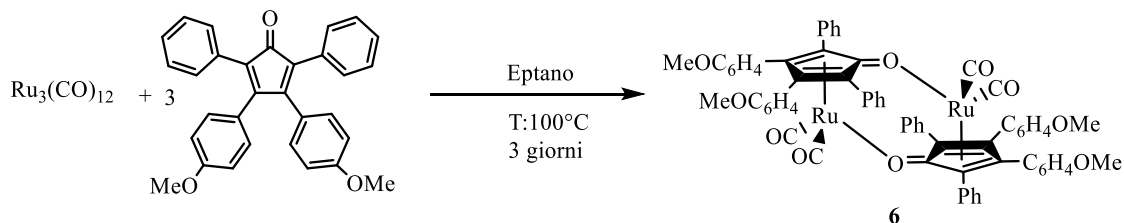
Procedura

In un pallone da 50 mL precedentemente trattato in stufa e posto sotto atmosfera inerte di argon, si pongono 1 equivalente di 1-metilimidazolo (1.44 mL, 13.5 mmol) e 1 equivalente di 3-bromo-1-propanolo (1.64 mL, 13,5 mmol,) in assenza di solvente. I due reagenti liquidi in miscela presentano una colorazione giallo arancio. Si agitano i due reagenti per 24 ore alla temperatura di 70°C. Al termine della reazione non si osservano percettibili cambiamenti di fase e colore. La fase liquida ottenuta viene lavata con 15 mL di etere etilico per tre volte. Le tracce di solvente vengono rimosse in vuoto. In seguito all'evaporazione del solvente il liquido cristallizza in un solido bianco-beige. Il composto, ottenuto con resa quantitativa, è stato identificato e caratterizzato tramite spettroscopia NMR.

Caratterizzazione

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ (ppm) 10.30 (s, 1H, N-CH-N); 7.30 (s, 1H, -CH); (s, 1H, -CH); 7.20 (s, 1H, -CH); 4.50 (t, 2H); 4.01 (s, 3H); 3.70 (t, 2H); 2.12 (quint, 2H, -CH₂-); 1.82 (broad, OH).

4.2.2 Sintesi di dicarbonil(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (6).³⁹



Procedura

In un pallone da 500 mL, in atmosfera inerte, si pongono 1.04g (2.34mmol) di 3,4 Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone. Si scioglie il legante in 120mL di eptano, e si aggiungono 0.50g (0.78mmol) di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sotto atmosfera inerte. Si monta il refrigerante e si lascia la miscela di reazione a refluxo a 130°C per 3 giorni.

Si segue la reazione tramite analisi IR fino alla scomparsa della banda di assorbimento caratteristica di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a 2060 cm^{-1} .

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(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero **2** identificato tramite spettroscopia IR e NMR.

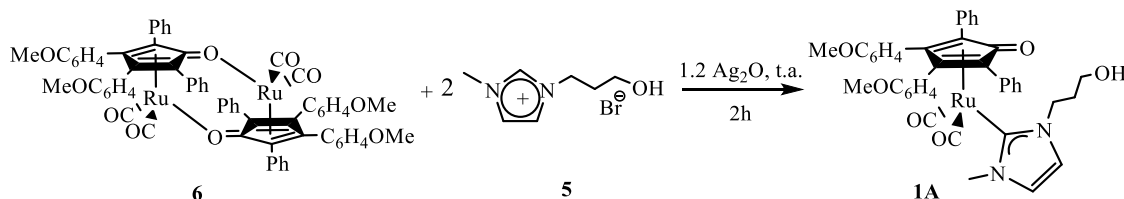
Caratterizzazione

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 2018 cm^{-1} , 1967 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} , 1519 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7.10-6.40 (m, 36H, CH aromatici), 3.60 (s, 12H, - OCH_3);

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (100.6MHz, CDCl_3): δ (ppm): 206.91 (CO), 169.65 ($\text{C}_1=\text{O}$), 158.53 (- COCH_3), 132.70 (CH aromatici), 131.04 (Cq aromatici), 130.96 (Cq aromatici), 130.58 (CH aromatici), 127.66 (Cq aromatici), 126.27 (CH aromatici), 122.67 (Cq aromatici), 113.32 (- CHCOCH_3 aromatici), 112.54 (CH aromatici), 97.78 ($\text{C}_{2,5}$ Cp), 87.76 ($\text{C}_{3,4}$ Cp), 54.90 (- OCH_3).

4.2.3 Sintesi di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio](1).



Procedura

In un Schlenk da 50 mL, sotto atmosfera inerte e coperto dalla luce, si pongono 0.070 g (0.498mmol) di 1-(4-idrossipropil)-3-metil-1H-imidazolo bromuro e 0.069 g (0.299mmol) di ossido di argento. Si sciolgono in 15 mL di acetonitrile anidro. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per un'ora. Successivamente si evapora il solvente, si scioglie il prodotto in 30 mL di diclorometano anidro, e si aggiungono 0.300g (0.249 mmol) di dicarbonil(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)rutenio dimero (**6**). Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per un'ora. Il prodotto di reazione è stato filtrato su celite e il solvente evaporato in vuoto. Il solido marrone ottenuto è stato caratterizzato tramite spettroscopia $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ e spettrometria di massa ESI-MS ed identificato come il complesso [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4- dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] (**1A**).

Caratterizzazione

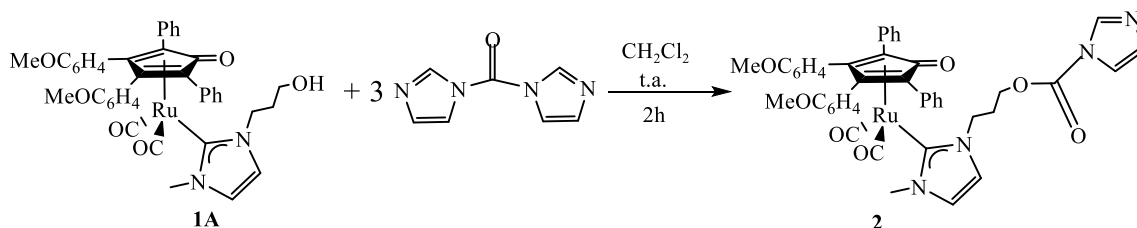
IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 2005 cm^{-1} , 1946 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1587 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$, 1603 cm^{-1} , 1517 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (399.9 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7.74-6.65 (m, 18H, CH aromatici), 6.95-6.80 (s, 2H, CHIm), 3.70 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3.65-3.20 (t, 4H, $-\text{CH}_2$), 3.10 (s, 3H, NCH_3);

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 202.27 (CO), 172.19 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 168.37 ($\text{C}_1=\text{O}$), 158.57 ($-\text{COCH}_3$), 133.60-129.62 (CIm + Caromatici), 104.00 ($\text{C}_{2,5}$, Cp), 79.73 ($\text{C}_{3,4}$, Cp), 58.89-47.86-32.74(CH_2), 55.02 ($-\text{OCH}_3$), 38.26 ($-\text{NCH}_3$).

ESI-MS (m/z): 743[M+H] $^+$

4.2.4 Sintesi di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio](2)³⁷.



Procedura

In un pallone da 100 mL, in atmosfera inerte, si sciolgono 0.200g (0.270mmol) di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio (**1A**) e 0.131 g (0.809mmol) di 1,1-carbonildiimidazolo in 50 mL di diclorometano anidro. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per due ore. Successivamente si fa un'estrazione diclorometano acqua e le fasi organiche collezionate vengono anidificate su Na₂SO₄. Evaporato il solvente il prodotto di reazione [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] (**2**) è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR e ¹³C-NMR.

Caratterizzazione

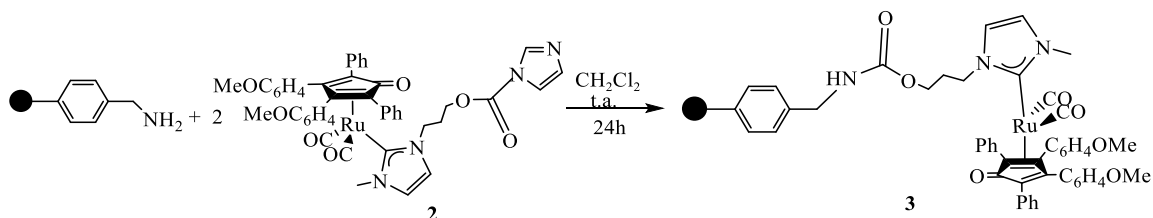
IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$: 2004 cm⁻¹, 1945 cm⁻¹; $\nu(\text{C}=\text{O}, -\text{O}_2\text{CIm})$ 1764 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1588 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1605 cm⁻¹, 1517 cm⁻¹;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 8.03 (s, 1H, Im), 7.78 (m, 4H, CH_{aril}), 7.33 (m, 1H, Im), 7.08 (m, 1H, Im), 7.12-7.14 (m, 10H, CH_{aril}); 6.89 (m, 1H, Im), 6.82 (m, 1H, Im), 6.66 (m, 4H, CH_{aril}) 3.87 (m, 2H, -CH₂), 3.72 (s, 6H, -OCH₃), 3.69 (m, 2H, -CH₂), 3.09 (s, 3H, -NCH₃) ;

¹³C-¹H}NMR (100.6MHz, CDCl₃): δ (ppm): 202.15 (CO), 173.22 (C_{carbene}), 168.92 (C=O, C_p), 158.63 (-COCH₃), 148.28 (-OC(O)N-), 137.00 (NCHN), 135.12 (C_{qaril}), 133.55 (CH_{aril}), 130.95 (CHIm), 129.27 (CH_{aril}), 127.46 (CH_{aril}), 125.55 (C_{qaril}), 124.55 (CH_{aril}), 121.14 (C_{2,5}, Cp), 124.44(CHIm), 78.97 (C_{3,4}, Cp), 55.00 (-OCH₃), 65.19 (NCH₃), 29.64-38.28-47.36 (CH₂).

4.3 Immobilizzazione dei complessi 1A e 2.

4.3.1 Immobilizzazione di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilcyclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] sulla resina (amminometil)polistirene(3).



Procedura

In un pallone da 10 mL, in atmosfera inerte, si pongono 0.032 g (0.0194mmol) di resina (amminometil) polistirene sciolti in 1 mL di diclorometano anidro. Si lascia la miscela sotto agitazione, a temperatura ambiente per ventiquattro ore. Successivamente si aggiungono 0.065 g di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilcyclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio (2) in 1.5 mL di diclorometano anidro. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione, a temperatura ambiente per 5 giorni. Il prodotto di reazione è stato filtrato su carta da filtro e lavato con CH₂Cl₂ ed etere dietilico (2x5mL).

Le analisi ICP sono state effettuate mediante il metodo delle aggiunte standard. Per la preparazione del campione si sono sciolti 5 mg di prodotto in 0.5mL di acido solforico conc., 8.5 mL di acido nitrico conc. e 1 mL di perossido di ossigeno. La soluzione segue un programma di digestione al microonde.

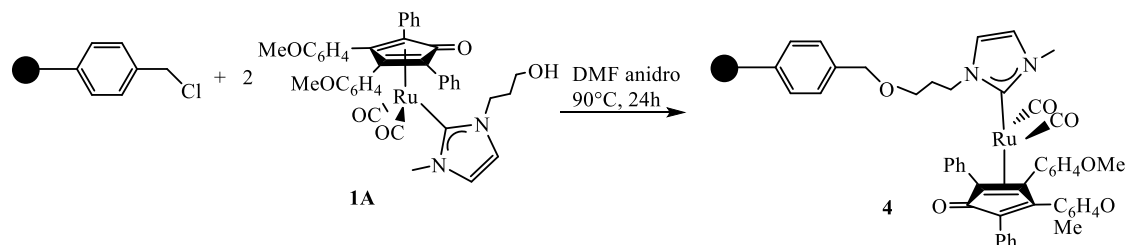
Il Rutenio viene determinato a 349,89 nm. La calibrazione esterna viene eseguita con uno standard di RuCl₃*3H₂O.

Caratterizzazione

ATR: $\nu(\text{CO})$: 2000 cm⁻¹, 1941 cm⁻¹.

Le misurazioni effettuate tramite spettroscopia ICP-AES hanno permesso di determinare la quantità in peso di Rutenio nella resina funzionalizzata che risulta essere 0.4 % w/w.

4.3.2 Immobilizzazione di [dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio] sulla resina Merrifield (**4**).



Procedura

In un pallone da 50 mL, precedentemente seccato in stufa e posto sotto atmosfera inerte, si pongono 0.500 g (0.673mmol) di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1-metil-3-propanolimidazol-2-ilidene)rutenio (**1A**) e 0.019 g (0.809 mmol) di NaH sciolti in 30 mL di N,N-dimetilformammide anidro. Dopo aver lasciato la miscela di reazione a temperatura ambiente sotto agitazione per un'ora, si aggiungono 0.420 g (0.337mmol) di resina Merrifield (0.8mmol/g resina). Si mette la miscela a riflusso a 90°C per ventiquattro ore. Il prodotto **4** è stato filtrato su carta da filtro e lavato con acqua, metanolo, diclorometano ed etere dietilico (2x30mL).

Le analisi ICP sono state effettuate mediante il metodo delle aggiunte standard. Per la preparazione del campione si sono sciolti 5 mg di prodotto in 0.5mL di acido solforico conc., 8.5 mL di acido nitrico conc. e 1 mL di perossido di ossigeno. La soluzione segue un programma di digestione al microonde.

Il Rutenio viene determinato a 349,89 nm. La calibrazione esterna viene eseguita con uno standard di $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

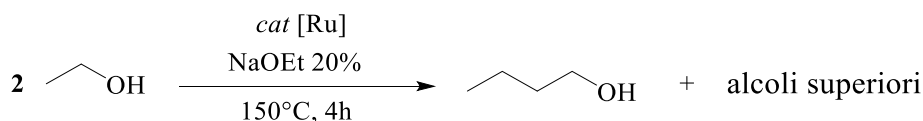
Caratterizzazione

ATR: $\nu(\text{CO})$: 1999 cm^{-1} , 1939 cm^{-1} .

Le misurazioni della spettroscopia ICP-AES hanno mostrato un contenuto in peso di Rutenio pari a 0.2 % w/w.

4.4 Reazioni di catalisi

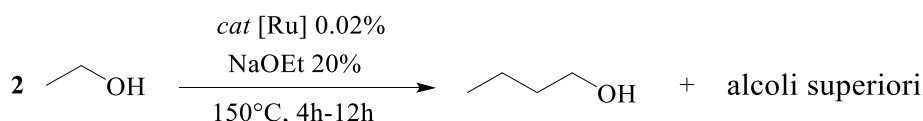
4.4.1 Reazione di Guerbet in fase omogena.



Procedura generale

In un Schlenk bomb da 5 mL dotato di valvola in teflon, precedente trattato in stufa e posto in atmosfera inerte, si aggiungono in ordine il catalizzatore di Rutenio (**1A**)-(b1B) (0.2% mol, $1.72 \cdot 10^{-2}$ mmol o 0.02% mol, $1.72 \cdot 10^{-3}$ mmol), il sodio etossido (20% mol, 0.122 g, 1.72 mmol) e 0.500 mL (8.60 mmol) di etanolo. Raggiunta la temperatura di 150°C la reazione procede per 4 ore. Al termine della reazione, la miscela è stata raffreddata in un bagno di ghiaccio e successivamente diluita in Et₂O (circa 5mL) e 162 µL di THF sono stati aggiunti come standard interno. Si preleva un'aliquota dalla miscela risultante e la si analizza tramite gascromatografia in modo tale da valutare la conversione e la resa nei vari alcoli.

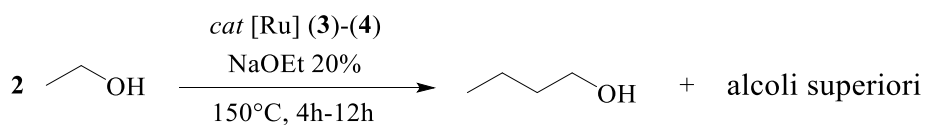
4.4.2 Reazione di Guerbet in fase eterogenea.



Procedura generale

In un Schlenk bomb da 5 mL dotato di valvola in teflon, precedente trattato in stufa e posto in atmosfera inerte, si aggiungono in ordine il catalizzatore di Rutenio (**3**)-(b4) (0.02% mol, $1.72 \cdot 10^{-3}$ mmol), il sodio etossido (20% mol, 0.122 g, 1.72 mmol) e 0.500 mL (8.60 mmol) di etanolo. Raggiunta la temperatura di 150°C la reazione procede per 4 o 12 ore. Al termine della reazione, la miscela è stata raffreddata in un bagno di ghiaccio e successivamente diluita in Et₂O (circa 5mL) e 162 µL di THF sono stati aggiunti come standard interno. Si preleva un'aliquota dalla miscela risultante e la si analizza tramite gascromatografia in modo tale da valutare la conversione e la resa nei vari alcoli.

4.4.3 Esperimenti di Riciclo del catalizzatore.



Procedura generale

I catalizzatori (**3** e **4**) sono stati separati dalla soluzione mediante filtrazione su carta da filtro e successivamente lavati con H₂O (20 mL), MeOH (20 mL), CH₂Cl₂ (20 mL) e EtOH (20 mL).

In un Schlenk bomb da 5 mL dotato di valvola in teflon, precedente trattato in stufa e posto in atmosfera inerte, si aggiungono in ordine il catalizzatore di [Ru] (**3**)-(4) recuperato dal ciclo catalitico precedente, il sodio etossido (20% mol, 0.122 g, 1.72 mmol) e 0.500 mL (8.60 mmol) di etanolo. Raggiunta la temperatura di 150°C la reazione procede per 4 o 12 ore. Al termine della reazione, la miscela è stata raffreddata in un bagno di ghiaccio e successivamente diluita in Et₂O (circa 5mL) e 162 µL di THF sono stati aggiunti come standard interno. Si preleva un'aliquota dalla miscela risultante e la si analizza tramite gascromatografia in modo tale da valutare la conversione e la resa nei vari alcoli.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] Ragauskas, A.J.; Williams, C.K.; Davison, B.H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C.A.; Frederick, W.J., Jr.; Hallet, J.P.; Leak, D.J.; Liotta, C.L.; Mielenz, J.R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. *Science* **2006**, 311, 484-489.
- [2] Mazzoni R.; Cesari C; Zanotti V.; Lucarelli C.; Tabanelli T.; Puzzo F.; Passarini F.; Neri E.; Marani G.; Prati R.; Viganò F.; Conversano A.; Cavani F. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 244-237.
- [3] Richard L. Wingad, Paul J. Gates, Steven T. G. Street, Duncan F. Wass. *ACS Catal.* **2015**, 5, 5822-5826.
- [4] Qi Zhang; Jing Dong; Yongmei Liu; Yangdong Wang; Yong Cao; *Journal of Energy Chemistry* **2016**, 907-910.
- [5] Hope Aitchison, Richard L. Wingad and Duncan F. Wass; *ACS Catal.* **2016**, 6, 7125-7132.
- [6] Xianyuan W.; Geqian F.; Yuqin T.; Dahao J.; Zhe L.; Wenhua L.; Liu L.; Pengxiang T.; Hongjing W.; Jun N.; Xiaonian L.; *ChemSusChem* **2018**, 11,71-85.
- [7] J.M. Sun, Y.Wang, *ACS Catal.* **2014**, 4, 1078-1090.
- [8] Akhtar, M. K.; Dandapani, H.; Thiel, K.; Jones, P.R. Microbial Production of 1-octanol: A Naturally Excreted Biofuel with Diesel-like Properties. *Metab. Eng. Commun.* **2015**, 2, 1-5.
- [9] Campos-Fernández, J.; Arnal, J.M.; Gómex, J.; Dorado, M.P.A. Comparison of Performance of Higher Alcohols/diesel Fuel Blends in a Diesel Engine. *Appl. Energy* **2012**, 95, 267-275
- [10] O'Lenick, A.J. *Guerbet Chemistry. J. Surfactants Deterg.* **2001**. 4 (3), 311-315.
- [11] Dowson, G. R. M.; Haddow, M. F.; Lee, J.; Wingad, R. L.; Wass, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 9005–9008.

- [12] Tseng, K.-N. T.; Lin, S.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. Upgrading Ethanol to 1-Butanol with a Homogeneous Air-Stable Ruthenium Catalyst. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (14), 2901-2904.
- [13] Xie, Y.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9077–9080.
- [14] Chakraborty, S.; Piszal, P. E.; Hayes, C. E.; Baker, R. T.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14264–14267.
- [15] Naveen V. Kulkarni, William W. Brennessel, and William D. Jones, *ACS Catal.* **2018**, 8, 997-1002.
- [16] a) J.A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, *Chem. Soc. Rev.* **40**, **2011**, 5389; b) J.A. Cabeza, M. Damonte, E. Perez-Carreno, *Organometallics* **31**, **2012**, 8355; c) J.A. Cabeza, M. Damonte, P. Garcia-Alvarez, E. Perez-Carreno, *Chem. Commun.* **49**, **2013**, 2813; d) C.E. Ellul, M.F. Mahon, O. Saker, M.K. Whittlesey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, **2007**, 6343; e) L. Benhamou, J. Wolf, V. Cesar, A. Labande, R. Poli, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **28**, **2009**, 6981.
- [17] Cristiana Cesari, Andrea Cingolani, Chiara Parise, Stefano Zacchini, Valerio Zanotti, Maria Cristina Cassani e Rita Mazzoni; *RSC Adv.* **2015**, 5, 94707.
- [18] C. Cesari, S. Conti, S. Zacchini, V. Zanotti, M.C. Cassani e R. Mazzoni; *Dalton Trans.* **2014**, 43, 17240.
- [19] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius.; *Nature*, **2014**, 510, 485-496.
- [20] E. O. Fischer, A. Maasböl.; *Angew. Chem.*, **1964**, 3, 580.
- [21] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa.; *J. Russ. Chem. Soc.*, **1915**, 47, 776.
- [22] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, 148, 37.

- [23] Cristiana Cesari, Rita Mazzoni, Elia Matteucci, Andrea Baschieri, Letizia Sambri, Massimo Mella, Andrea Tagliabue, Francesco Luca Basile, Carlo Lucarelli; *Organometallics*, **2019**, 38, 1041-1051.
- [24] a) J. Witt, A. Pothig, F.E. Kuhn, W. Baratta, *Organometallics*, 32, **2013**, 4042; b) N. Gurbuz, E.O. Ozcan, I. Ozdemir, B. Cetinkaya, O. Sahin, O. Buyukgungor, *Dalton Trans.*, 41, **2012**, 2330; c) S. Horn, C. Gandolfi, M. Albrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2863; d) S. Kuwata, T. Ikariya, *Chem. Eur. J.* 17, **2011**, 3542; e) H. Ohara, W.W.N. O, A.J. Lough, R.H. Morris, *Dalton Trans.* 41, **2012**, 8797; f) W.W.N. O, A.J. Lough, R.H. Morris, *Organometallics* 31, **2012**, 2137
- [25] a) C. Gandolfi, M. Heckenroth, A. Neels, G. Laurency, M. Albrecht, *Organometallics* 28, **2009**, 5112; b) T. Wang, C. Prankevicius, C.L. Lund, M.J. Sgro, D.W. Stephan, *Organometallics* 32, **2013**, 2168; c) via transfer hydrogenation: B. Bagh, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* 43, **2014**, 15638; d) S. Horn, M. Albrecht, *Chem. Commun.* 47, **2011**, 8802.
- [26] E. Fogler, E. Balaraman, Y. Ben-David, G. Leitius, L.J.W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* 30, **2011**, 3826.
- [27] a) S. Urban, B. Beiring, N. Ortega, D. Paul, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1541; b) J. Wysocki, N. Ortega, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, **2014**, 8751.
- [28] B. Kang, Z. Fu, S.H. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* 135, **2013**, 11704.
- [29] I.S. Makarov, R. Madsen, *J. Org. Chem.* 78, **2013**, 6593.
- [30] J. Balogh, A.M.Z. Slawin, S.P. Nolan, *Organometallics* 31, **2012**, 3259.
- [31] a) A. Prades, E. Peris, M. Albrecht, *Organometallics* 30, **2011**, 1162; b) A. Solvhoj, R. Madsen, *Organometallics* 30, **2011**, 6044; c) D. Canseco-Gonzalez, M. Albrecht, *Dalton Trans.* 42, **2013**, 7424; d) M. Delgado-Rebollo, D. Canseco-Gonzalez, M. Hollering, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Dalton Trans.* 43, **2014**, 4462; e) B. Bagh, A.M. McKinty, A.J. Lough, D.W. Stephan, *Dalton Trans.* 43, **2014**, 12842.
- [32] L. Bernet, R. Larlempuia, W. Ghattas, H. Mueller-Bunz, L. Vigarà, A. Llobet, M. Albrecht, *Chem. Commun.* 47, **2011**, 8058.

[33] Leadbeater, N. E. and Marco, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217-3274; (b) Seneci, P. *Solid-Phase Synthesis and Combinatorial Techniques*; John Wiley: New York, **2001**; (c) Burgess, K. *Solid-Phase Organic Synthesis*; John Wiley: New York, **2000**; (d) Pomogailo, A. D. *Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes*; Gordon and Breach: Australia, **1998**.

[34] F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes*; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, **1985**.

[35] (a) H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7032; (b) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature*, **2014**, *510*, 485; (c) S. Diez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3612; (d) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1290.

[36] (a) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1746; (b) R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3760.

[37] Busetto, L., Cassani, M.C., Van Leeuwen, P.W.N.M., Mazzoni, R. "Synthesis of new poly(propylenimine) dendrimers DAB-dendr-[NH(O)COCH₂CH₂OC(O)C₅H₄Rh(NBD)]_n {n=4, 8, 16, 32, 64} functionalized with alkoxy carbonylcyclopentadienyl complexes of rhodium(I)", **2004**, *Dalton Transactions*, (17), pp. 2767-2770.

Busetto, L., Buldini, P.L., Cassani, M.C., Mazzoni, R. "Clean and efficient synthesis of air stable polymer-supported alkoxy carbonylcyclopentadienyl rhodium(I) complexes" (2006) *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (4), pp. 573-578. Cited 2 times. DOI: 10.1016/j.jorganchem **2005**.09.028

[38] J. Fraga-Dubreuil, M.-H. Famelart, J. P. Bazureau; *Organic Process Research & Development*, **2002**, *6*, 373-378.

[39] Mum, Y.; Czarkle, D.; Rahamlm, Y.; Shvo, Y.; *Organometallics*, **1985**, *4*, 1461-1463