

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna
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

Sali d'imidazolio come precursori nella sintesi di complessi ciclopentadienonici di ferro: studio della reattività in etanolo

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Augusto Ranalli

RELATORE

Chiar.ma Prof. Rita Mazzoni

CORRELATORE

Dott. Alessandro Messori

Anno Accademico 2020-2021

ABSTRACT (IT)

Il progetto di tesi svolto ha avuto l'obiettivo di sintetizzare alcuni complessi ciclopentadienonici di ferro neutri e ionici e studiarne la reattività in etanolo per determinare un'eventuale attività catalitica per la reazione di Guerbet. Il ferro, sebbene ampiamente utilizzato in catalisi eterogenea, è stato impiegato molto poco in quella omogenea data la sua minore attività catalitica rispetto ai "metalli nobili" come il rutenio. Tuttavia, in ottica di una chimica più sostenibile, la ricerca si sta focalizzando sulla catalisi condotta da complessi omogenei a base di ferro e altri metalli della prima serie di transizione. Infatti, tale metallo risulta ampiamente disponibile nella crosta terrestre ed è molto meno costoso e meno tossico, pertanto il suo utilizzo in catalisi omogenea rende i processi più competitivi.

La reazione che si è prefissati di studiare è la reazione di Guerbet che consente di trasformare del bioetanolo, proveniente dalle biomasse di scarto, a n-butanolo. Un processo molto elegante e pulito che permette di ottenere un combustibile alternativo, nonché un composto a maggior valore aggiunto come "building block" per la sintesi di prodotti per la chimica fine. Per poter incrementare l'attività catalitica dei complessi di ferro, sono stati impiegati dei leganti ciclopentadienonici data la loro natura non-innocente nelle reazioni di ossidoriduzione. Inoltre, sono stati impiegati anche i sali d'imidazolio, impiegati tal quali o come precursori dei leganti N-eterociclici carbenici (NHC), che contribuiscono alla stabilizzazione e all'attivazione dei complessi.

Pertanto, durante l'attività di tirocinio, sono stati sintetizzati cinque tipi di complessi ciclopentadienonici di ferro e, una volta caratterizzati, sono stati testati in delle prove catalitiche e di reattività nelle condizioni idonee per la reazione di Guerbet di etanolo.

ABSTRACT (EN)

The thesis project had the aim of synthesizing some neutral and ionic iron cyclopentadienone complexes and studying their reactivity in ethanol to determine any catalytic activity in the Guerbet's reaction. Iron, although widely used in heterogeneous catalysis, was used very little in homogeneous catalysis, due to its lower catalytic activity compared to "noble metals" like ruthenium. However, with a view to cleaner and more sustainable chemistry, research is focusing on the catalysis conducted with homogeneous complexes based on iron and other metals of the first transition series. In fact, this metal is widely available in the Earth's crust and is much less expensive and toxic, therefore its use in homogeneous catalysis makes the processes more competitive.

The reaction we have set out to study is the Guerbet's reaction that converts bioethanol, coming from waste biomass to n-butanol. It is a very elegant and clean process that allows us to obtain an alternative fuel, as well as a highly sought-after chemical. To increase the catalytic activity of the iron complexes, cyclopentadienone ligands were used because of their non-innocent nature in redox reactions. In addition, imidazolium salts were also used as precursors of the NHC ligands or as salts themselves, contributing to the stabilization and activation of the complexes.

Therefore, during the internship, five types of cyclopentadienone complexes of iron were synthesized and characterized. Then they were tested in catalytic and reactivity tests under the conditions suitable for the Guerbet's reaction of ethanol.

INDICE

1. INTRODUZIONE	
1.1 Il ferro in catalisi omogenea	1
1.2 Complessi ciclopentadienonici di ferro	4
1.3 Leganti N-eterocilici carbenici (NHC)	8
1.4 Complessi di Ferro-NHC	15
1.5 Reazione di Guerbet del bioetanolo	19
1.6 Obiettivi della tesi	24
2. RISULTATI E DISCUSSIONI	
2.1 Sintesi sale d'imidazolio e legante NHC	25
2.2 Complesso neutro 6a	26
2.3 Complesso neutro 6b	35
2.4 Coppia ionica 7	45
2.5 Complessi protonati	52
3. CONCLUSIONI	69
4. PARTE SPERIMENTALE	71
5. BIBLIOGRAFIA	84

1. INTRODUZIONE

1.1 IL FERRO IN CATALISI OMOGENEA

Per lungo tempo l'applicazione di complessi di ferro in catalisi omogenea è stata piuttosto trascurata, a differenza del campo eterogeneo dove questo metallo è presente in diversi processi di rilevanza industriale come:

- il processo Haber-Bosch che conduce la sintesi triplamente promossa dell'ammoniaca partendo da azoto molecolare: processo fondamentale per l'industria alimentare che richiede l'impiego dei fertilizzanti;
- il processo Fischer-Tropsch che converte un'ampia varietà di sostanze contenenti carbonio, anche alcune fonti rinnovabili come biogas e biomasse, in un combustibile liquido a maggiore valore aggiunto;
- la Water Gas Shift, condotta soprattutto per la produzione di idrogeno su larga scala.

Nel mondo della catalisi omogenea l'attenzione era posta principalmente sui metalli “nobili” della seconda o terza serie di transizione come rutenio, rhodio, iridio, osmio, palladio, platino. Quest'ultimi, infatti, mostravano spesso maggiore attività catalitica rispetto a quelli della prima serie di transizione. Un esempio emblematico è il processo industriale d'idroformilazione¹ delle olefine per la sintesi di aldeidi, condotta con catalizzatori omogenei a base di complessi di rhodio con vari leganti fosforici utilizzati per le loro elevate prestazioni. Nei tempi più recenti, la ricerca si è indirizzata verso metalli che, anche se meno attivi, condividono con quelli “nobili” una certa reattività, come nichel, cobalto e rame².

L'importanza del ferro in catalisi omogenea, quindi, è stata sottovalutata a lungo e solo recentemente la ricerca si sta focalizzando sul suo utilizzo³. La ragione principale può essere trovata nella tendenza ad impiegare i complessi di ferro solo in processi che coinvolgono i trasferimenti monoelettronici. Infatti, per i processi che coinvolgono due elettroni, essendo più difficili, sono più richiesti i metalli nobili per le loro prestazioni catalitiche superiori³. In aggiunta, è stata riscontrata una difficoltà diffusa nell'effettuare indagini meccanicistiche dei processi catalitici condotti con il ferro². I metalli nobili, inoltre, specialmente quelli di fine transizione, sono maggiormente polarizzabili; pertanto, hanno un'elevata affinità con i legami π , ad esempio con i substrati organici contenenti delle insaturazioni (alcheni, alchini e sistemi aromatici per citarne alcuni). Questa tendenza è risultata molto vantaggiosa in quanto tali composti rappresentano le principali materie prime dell'industria chimica basata sul petrolio³.

Tuttavia, le più recenti preoccupazioni concernenti la bassa sostenibilità, l'elevato prezzo e la scarsa disponibilità dei metalli nobili hanno stimolato l'interesse verso gli elementi della prima serie di transizione per le applicazioni catalitiche. Infatti, l'evoluzione della chimica verso un futuro sostenibile passa attraverso l'utilizzo di metalli meno preziosi e più abbondanti, come ferro e manganese, al posto dei tradizionali metalli di transizione delle ultime due serie. Infatti, i composti naturali da cui si può ricavare il ferro, cioè i suoi ossidi e molti dei suoi sali, sono ampiamente disponibili nella crosta terrestre⁴.

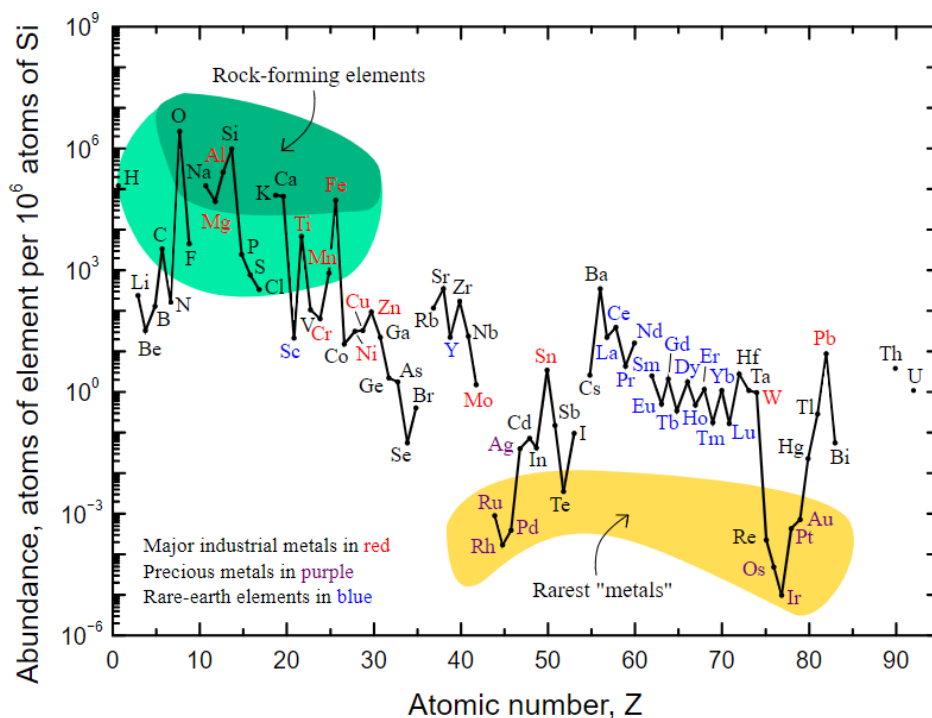


Figura 1: Abbondanza relativa (rapportata al Si) degli elementi chimici nella crosta terrestre. Nell'area verde ci sono gli elementi maggiormente abbondanti, in giallo ci sono gli elementi più rari.

Come è possibile vedere in Figura 1⁴, il ferro è il quarto elemento più abbondante, preceduto dagli elementi onnipresenti ossigeno, silicio e alluminio. Al contrario, i metalli nobili risultano gli elementi più rari della crosta terrestre e il loro prezzo tende ad essere molto elevato al contrario del ferro⁵. Inoltre, i composti a base di ferro sono relativamente poco tossici. Attualmente il ferro è considerato dalle autorità di regolamentazione un "metallo con problemi di sicurezza minimi" e la soglia di concentrazione massima accettabile risulta elevata rispetto agli altri metalli, come ad esempio di 1300 ppm nei prodotti farmaceutici³. Questo aspetto rappresenta un netto vantaggio rispetto ai 10 ppm prescritti per la maggior parte degli altri metalli di transizione, i quali rientrano quasi tutti nella categoria di inquinanti dei "metalli pesanti", conosciuti per essere altamente tossici e, talvolta, cancerogeni⁶. Pertanto, la catalisi omogenea condotta con complessi di ferro risulta anche competitiva in quanto consente

l'implementazione di processi più sostenibili, economici e con il minor impatto ambientale relativo alla materia prima usata.

Un altro aspetto fondamentale del ferro è la sua attività catalitica molto versatile data la sua posizione nella tavola periodica. Infatti, nella tavola periodica è posizionato al centro del blocco d appena sopra il rutenio, conosciuto come probabilmente uno dei metalli di transizione più utilizzati in catalisi omogenea³. La posizione centrale conferisce ad entrambi i metalli di avere allo stesso tempo alcune caratteristiche simili ai metalli d'inizio transizione mentre altre a quelli di fine, consentendo loro di possedere una gamma molto ampia di reattività³. Un esempio riguarda gli stati di ossidazione, in quanto il ferro può avere un range di carica formale molto ampio, compreso tra gli stati di ossidazione -2 e +6, garantendo delle ottime proprietà redox sia per le ossidazioni sia per le riduzioni. Anche l'acidità di Lewis dei sali di ferro può essere facilmente regolata, variando sia lo stato di ossidazione sia i leganti presenti. Inoltre, i cationi di ferro si legano facilmente a molti leganti a base di ossigeno, azoto, nonché a carbeni N-eterociclici e donatori affini, generando spesso complessi relativamente stabili. Ciò permette di evitare l'utilizzo di fosfine che prevedono procedure sintetiche più complesse e maggiore impatto ambientale³.

Tuttavia, il più grande svantaggio dell'utilizzo dei complessi di ferro in processi di trasferimento dielettronici è che il meccanismo richiesto entra sempre in competizione con il trasferimento monoelettronico, perchè favorito dal punto di vista energetico³. Purtroppo, regolare questa tendenza è molto più difficile rispetto a regolare i potenziali redox, quest'ultimo possibile grazie al tuning dei leganti. Tuttavia, la ricerca odierna sta cercando una valida strategia per poter risolvere il problema oppure per sfruttarlo a proprio vantaggio.

1.2 COMPLESSI CICLOPENTADIENONICI DI FERRO

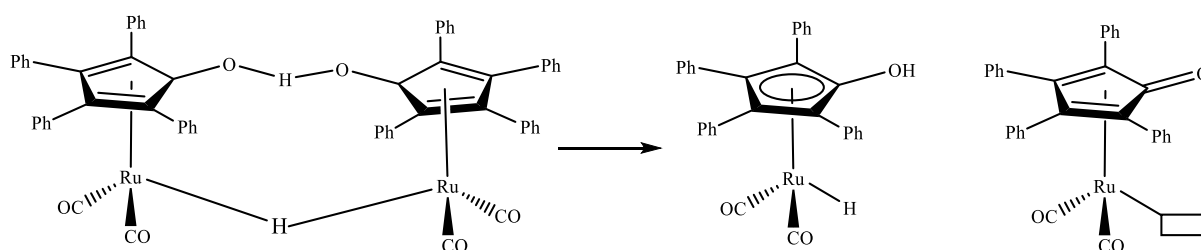
1.2.1 I leganti ciclopentadienonici

Per poter migliorare le proprietà catalitiche dei complessi di ferro in modo da renderli simili a quelli dei metalli nobili è fondamentale la selezione del legante, regolando la sua complessa reattività redox e favorendo il meccanismo desiderato. Recentemente è accresciuto l'uso dei cosiddetti leganti non innocenti⁷, cioè delle molecole attive nelle reazioni di ossido-riduzione che influenzano efficacemente le proprietà redox del complesso metallico. Solitamente, il loro ruolo si presenta in due modi:

- interazione diretta con il substrato in modo da formare o rompere nuovi legami, partecipando attivamente al ciclo catalitico;
- interazione con il metallo centrale, che rimane il sito reattivo del complesso, partecipando indirettamente al ciclo catalitico.

Tra i leganti maggiormente impiegati nei complessi dei metalli di transizione da applicare in catalisi, ci sono quelli ciclopentadienonici².

Uno dei catalizzatori più studiati con un legante non innocente è il complesso di Shvo⁸ a base di rutenio, scoperto a metà degli anni '80, conosciuto per la sua robustezza e versatilità nell'idrogenazione dei doppi legami polari o nelle ossidazioni. Il complesso dimerico **I** è un precatalizzatore che ha la capacità di dissociarsi in soluzione in due monomeri attivi e complementari, mediante un meccanismo che effettua un trasferimento simultaneo dei due atomi di idrogeno legati rispettivamente uno ai due atomi metallici e l'altro ai due leganti ciclopentadienonici. Questo fenomeno è noto come catalisi bifunzionale legante-metallo. Il complesso **II** è la specie a cui sono stati trasferiti i due idrogeni, cioè la specie riducente e, quindi, attiva nelle idrogenazioni. Al contrario, il complesso **III** è la specie ossidante, contenente una vacanza elettronica.



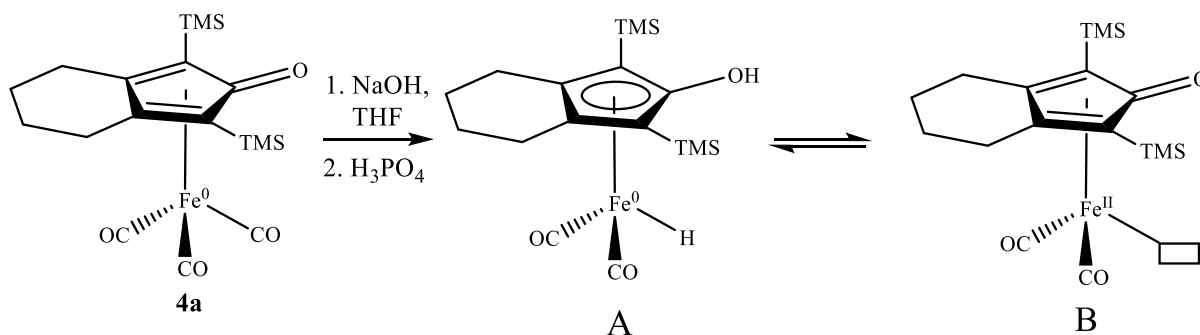
Schema 1: Meccanismo di dissociazione del precatalizzatore di Shvo.

1.2.2 Complessi ciclopentadienonici di ferro

I primi complessi ciclopentadienonici di ferro furono sintetizzati per la prima volta nel 1953, dagli scienziati Reppe e Vetter⁹. I loro studi riguardavano la reattività dei composti carbonilici di ferro, tra cui il diferrononacarbonile $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e il triferrododecacarbonile $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, con alcuni alchini fornendo calore, ma i prodotti originati non furono identificati correttamente.

In seguito, Schrauzer⁹ riuscì ad isolare e purificare i complessi triscarbonilici contenete leganti ciclopentadienonici, determinandone la struttura e la natura dell'interazione π tra metallo e il ciclopentadienone. Inoltre, riuscì già a prevedere che le proprietà elettroniche e steriche del ciclopentadienone possono essere facilmente modulate fornendo sostituenti appropriati sugli alchini di partenza, come ad esempio gruppi elettrondonatori o accettori di elettroni. Tuttavia, la ricerca continuò ad impiegare i complessi di ferro solamente per ottenere i leganti ciclopentadienonici liberi, piuttosto che studiare la reattività dei complessi generati.

Successivamente negli anni, Knölker¹⁰ riuscì ad isolare il corrispettivo di ferro del complesso **II** di rutenio che si otteneva dal complesso di Shvo. Nello Schema 2 è possibile vedere il complesso di Knölker **A** sintetizzato a partire dal complesso triscarbonilico **4a**, ottenuto per reazione con idrossido di sodio in THF seguita dall'acidificazione con acido fosforico, conosciuta come reazione di Hieber.

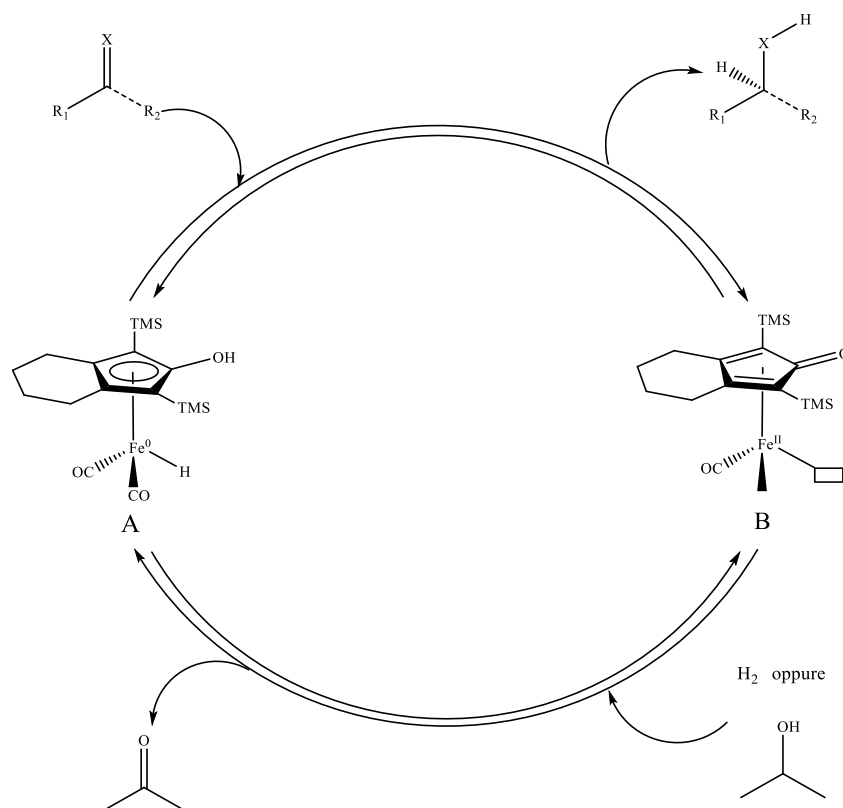


Schema 2: Confronto tra il complesso triscarbonilico neutro stabile di Knölker **4a** e le due forme attive **A** (per la riduzione) e **B** (per l'ossidazione).

Nel 2007, Casey¹¹ riuscì ad impiegare il complesso di Knölker come catalizzatore nelle idrogenazioni chemioselettive di doppi legami polari. Le due specie attive del complesso sono rappresentate nello Schema 2 come **A** e **B** e si differenziano nel seguente modo:

- il complesso **A**, la forma riducente contenente un idruro, si dimostrò in grado di idrogenare diversi composti, tra i quali chetoni, aldeidi ed immine;

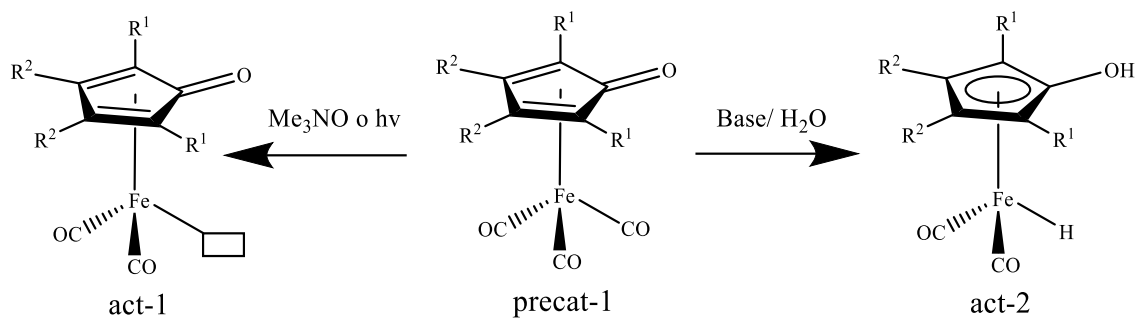
- il complesso **B**, contenente una vacanza, è un intermedio di reazione derivante dall'ossidazione di **A** dopo l'idrogenazione.



Schema 3: Meccanismo del ciclo catalitico proposto da Casey per le idrogenazioni catalitiche.

Per far avvenire l'idrogenazione del substrato, il metallo trasferisce l'idruro legato al metallo al substrato mentre il legante trasferisce il suo idrogeno acido ossidandosi a sua volta, ottenendo in tal modo il complesso **B**. Per poter chiudere il ciclo catalitico, il complesso **B** viene ridotto ad **A** impiegando solitamente dei donatori d'idrogeno, come H_2 o 2-propanolo. Data l'ambiguità dello stato di ossidazione del ferro, l'esistenza delle due forme attive conferma la natura non innocente del legante, che può essere classificato come un serbatoio di elettroni, influenzando la reattività del complesso durante il ciclo catalitico.

Più recentemente, si sono impiegati altri complessi di ferro nelle reazioni di H-transfer¹² contenenti dei leganti ciclopentadienonici diversi da quelli di Knölker. Infatti, quest'ultimi contenevano altri sostituenti aromatici o alifatici, ad esempio fenili o catene alifatiche, come visibile nello Schema 4. Anche in questo caso, il centro metallico e il legante collaborano per estrarre due atomi di idrogeno da un donatore (ad esempio un alcol o dall'idrogeno molecolare stesso) e trasferirlo a un doppio legame polare, tipicamente $C=O$ oppure $C=N$.



Schema 4: Schema di formazione delle specie attive di Fe dal precatalizzatore nelle reazioni di H-transfer. I sostituenti R sono tutti gruppi aromatici.

Come visto con lo studio di Casey, la struttura dei complessi ciclopentadienonici attivi per il ciclo catalitico si presenta oscillante tra due forme: una non aromatica contenente una vacanza (act-1) e la forma aromatica contenente un idruro (act-2). Questo comportamento induce più facilmente il ferro a impegnarsi in un passaggio dallo stato di ossidazione 0 a +2, fenomeno molto richiesto in catalisi per i trasferimenti bieletronici. Le forme attive act-1 e act-2 possono essere facilmente formate in situ dai complessi di precat-1 stabili all'aria attraverso la de-coordinazione di un CO impiegando la luce UV o la trimetilammina-N-ossido (Me₃NO), oppure per reazione con una base tramite la reazione di Hieber¹².

Per poter trasformare ulteriormente le proprietà catalitiche dei complessi di ferro, è possibile introdurre modifiche nei leganti al fine di modificarne la reattività e le proprietà elettroniche. La ricerca odierna studia l'utilizzo di sostituenti appropriati sul ciclopentadienone, per modificare l'ingombro sterico, la solubilità e la reattività. Un'altra strategia è quella di sostituire un gruppo carbonilico con un altro legante in grado di stabilizzare il complesso e, allo stesso tempo, migliorarne l'attività catalitica. Tra i vari leganti alternativi ai carbonili, i carbeni N-eterociclici (NHC) si stanno rivelando una valida alternativa.

1.3 LEGANTI CARBENICI N-ETEROCICLICI (NHC)

1.3.1 Composti NHC

I carbeni N-eterociclici¹³ (NHC) sono definiti come dei composti neutri contenenti un atomo di carbonio bivalente ibridato sp^2 con un guscio di valenza a sei elettroni e due elettroni di non legame. Il loro ottetto elettronico incompleto e l'insaturazione coordinativa rendono i carbeni liberi intrinsecamente instabili e, a lungo, sono stati considerati dei composti talmente reattivi da essere solamente ottenuti come intermedi transitori nelle sintesi organiche. Nonostante i tentativi di sintesi fin dal 1835, l'isolamento e la caratterizzazione univoca di un carbene libero e non coordinato non si ottenne fino al 1991, quando si riuscì a isolarlo in un eterociclo di azoto, ovvero l'1,3-di(adamantil)imidazol-2-ilidene, mostrato in Figura 2.

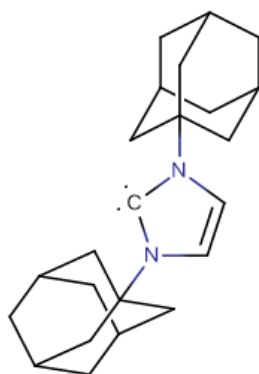


Figura 2: Struttura del 1,3-di(adamantil)imidazol-2-ilidene.

Con caratteristiche strutturali ispirate a degli studi precedenti approfonditi sui complessi metallo-carbene, esso mostrò una notevole stabilità e una sintesi relativamente semplice¹³. Ciò portò ad un'esplosione di studi sperimentali e teorici sulle sintesi degli NHC. In particolare, in chimica metallorganica si sono dimostrati come leganti ottimi per i metalli di transizione e hanno trovato molteplici applicazioni sia nell'industria chimica sia in nuove aree di ricerca¹³.

In generale, gli NHC sono definiti come specie eterocicliche contenenti un carbene e almeno un atomo di azoto all'interno della struttura ad anello. Si impiegano gli atomi di azoto poiché riescono a stabilizzare più efficacemente il carbene adiacente attraverso la loro distribuzione elettronica. Infatti, a differenza dei classici composti carbenici, gli NHC hanno una configurazione elettronica dello stato fondamentale diversa in quanto:

- l'orbitale HOMO corrisponde al doppietto libero ibridato sp^2 di non legame;
- l'orbitale LUMO corrisponde ad un orbitale p vuoto.

La presenza degli atomi di azoto adiacenti al carbene stabilizza la sua configurazione elettronica in due modi, come visibile nella Figura 3:

- induttivamente, essendo dei σ -accettori, abbassano l'energia del doppietto libero dell'orbitale HOMO;
- mesomericamente, essendo π -donatori, donano densità elettronica all'orbitale p vuoto LUMO aumentandolo di energia.

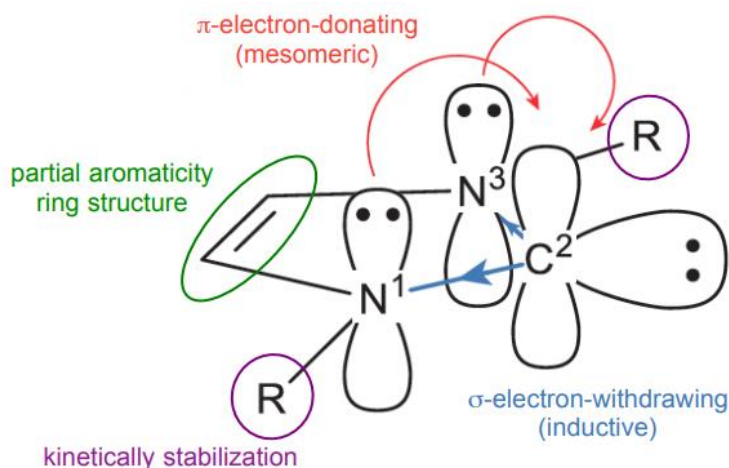
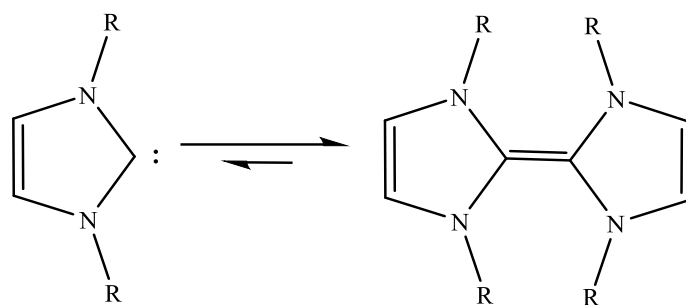


Figura 3: Rappresentazione dei principali fattori di stabilizzazione dei composti NHC¹⁴.

Aumentando il gap tra gli orbitali di frontiera, si ottiene l'effetto di stabilizzazione desiderato. In aggiunta, la natura ciclica degli NHC contribuisce alla stabilizzazione dello stato fondamentale forzando il carbene in uno stato "piegato", cioè assimilabile alla configurazione sp^2 , costringendolo a permanere nel piano della molecola. Questa configurazione dello stato fondamentale si riflette nei legami carbene-azoto, i quali hanno un carattere parzialmente di doppio legame. Per aumentare ulteriormente la stabilità, gli NHC presentano solitamente dei sostituenti sugli azoti ingombranti, in modo da sfavorire cineticamente la dimerizzazione alla corrispondente olefina attraverso l'ingombro sterico. Questo fenomeno è conosciuto come equilibrio di Wanzlick¹⁵ e minore è l'ingombro sterico del sostituto più l'equilibrio è spostato verso la formazione del dimero, essendo i carbeni altamente reattivi.



Schema 5: Equilibrio di Wanzlick¹⁴ tra l’NHC e il suo dimero.

Inoltre, gli NHC derivanti da composti eteroaromatici beneficiano di un maggior grado di stabilizzazione grazie alla loro parziale aromaticità nell’anello, conferita anche dal carattere parzialmente doppio dei legami carbene-azoto. Questo effetto consente una minore richiesta di ingombro sterico dei sostituenti sugli azoti e, di conseguenza, rende possibile l’impiego di un semplice composto metil- o fenil- sostituito.

In generale, queste considerazioni sulla stabilizzazione del carbene valgono per tutti i composti NHC, anche se la preponderanza di un effetto varia di composto in composto. Qui di seguito in Figura 4 è possibile vedere i principali tipi di composti NHC sintetizzati, studiati ed impiegati in catalisi o altre applicazioni.

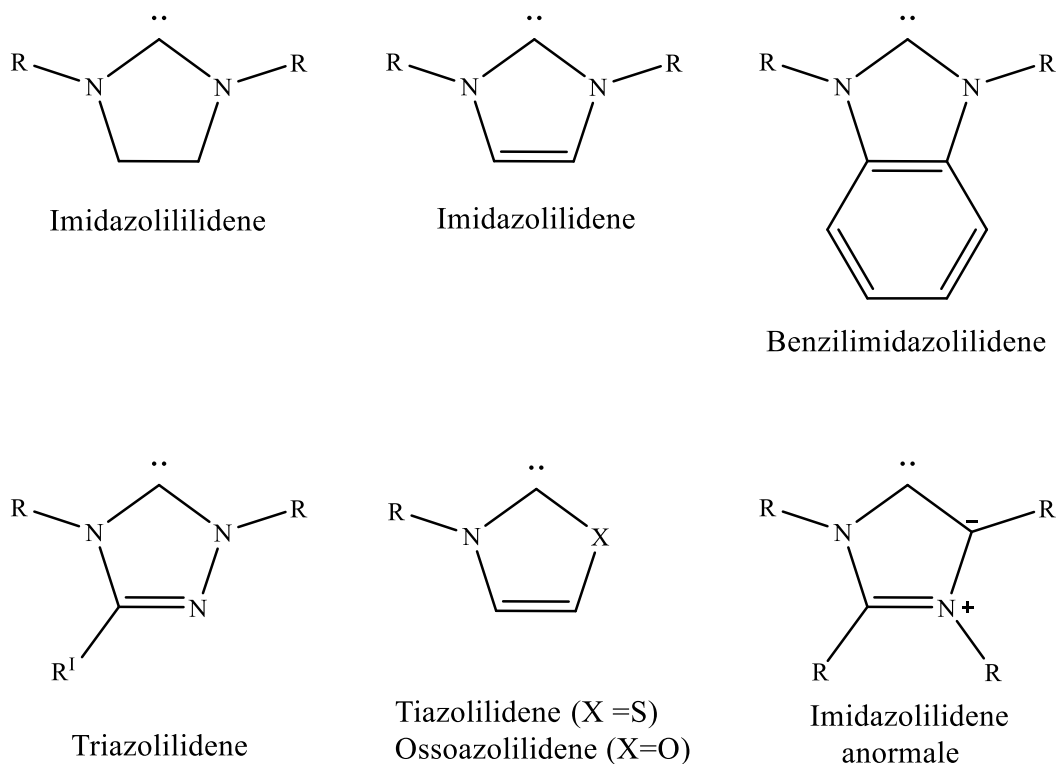


Figura 4: Principali classi di composti NHC studiati¹³. Solitamente R corrisponde a gruppi alchilici o arilici.

Gli NHC sono stabili all'aria¹⁶, ma devono essere conservati in atmosfera inerte a causa dell'umidità e dell'estrema tendenza ad idrolizzare. Infatti, l'acqua reagisce con gli NHC mediante scissione del legame carbene-azoto, generando dei prodotti aciclici.

1.3.2 Impiego degli NHC come leganti

Gli NHC, avendo una chimica molto versatile, stanno emergendo come nuova classe di leganti ancillari nei complessi dei metalli di transizione. Essi vengono già impiegati efficacemente in alcuni complessi dei “metalli nobili”, come ad esempio nella metatesi delle olefine catalizzata dal rutenio, nell'idrogenazione chemioselettiva catalizzata dall'iridio, e le reazioni di coupling C–C catalizzate dal palladio¹⁵. Sebbene i leganti NHC stiano acquisendo un uso diffuso, sono di gran lunga meno ben caratterizzati rispetto ai leganti fosfinici, di cui la natura da legante può essere facilmente razionalizzata in termini di effetti sterici ed elettronici. Al contrario, la comprensione del legame NHC-metallo nei complessi è ancora limitata, ma la ricerca odierna sta effettuando dei tentativi per separare e quantificare i contributi sterici ed elettronici del legame¹⁵.

La configurazione elettronica¹⁷ degli NHC permette di comprenderne meglio le proprietà. In generale, il doppietto libero di non legame che giace sul piano dell'anello rende l'NHC un forte σ -donatore, rendendosi una buona alternativa ai leganti fosfinici. Entrambe queste due classi di leganti hanno le proprietà steriche ed elettroniche modulabili, ma con una differenza sostanziale:

- nelle fosfine i sostituenti sono direttamente legati all'atomo donatore, cioè il fosforo, quindi il cambiamento sui gruppi R modula profondamente le caratteristiche del legante;
- negli NHC i sostituenti sono sugli azoti adiacenti e, quindi, lontani dall'atomo centrale donatore (C), pertanto influenzano molto le proprietà steriche, ma in maniera molto limitata le proprietà elettroniche.

Per poter osservare dei cambiamenti delle proprietà elettroniche solitamente si modifica la natura dell'anello, ad esempio il numero e il tipo di eteroatomi presenti. Tuttavia, la combinazione delle caratteristiche sia elettroniche sia steriche dei leganti NHC rendono i complessi metallici più stabili termicamente e all'ossidazione da parte dell'aria rispetto ai corrispondenti con legami fosfinici. Infatti, dal punto di vista elettronico¹⁸, le analisi spettroscopiche IR dei complessi carbonilici contenenti leganti NHC dimostrano che sono dei leganti più forti delle fosfine. Infatti, maggiore è la forza del legante a donare la carica elettronica verso il metallo, più l'atomo centrale diventa elettronico. Come conseguenza

tenderà a retrodonare la densità elettronica sugli orbitali vuoti dei carbonili in misura maggiore. A sua volta, ciò si traduce in un indebolimento del legame C-O e in una variazione dello stretching vibrazionale, motivo per cui, misurando tali modificazioni, tramite la spettroscopia IR si determina la forza del legante. Questo dimostra che la sintesi di complessi con i leganti NHC deriva dalla formazione di legami metallo-carbene termodinamicamente più forti. Infatti, come si nota in Figura 5b, l'equilibrio che si instaura tra il legante libero e il complesso metallico, rispetto al caso delle fosfine, è fortemente spostato verso la formazione del complesso. Inoltre, dal punto di vista sterico¹⁹ gli NHC puntano verso il centro metallico in una disposizione spaziale a forma di “ventaglio” o “ombrello”, come mostrato in Figura 5a, proteggendo il metallo più efficientemente delle fosfine, che hanno una disposizione a forma di cono, quindi più limitata.

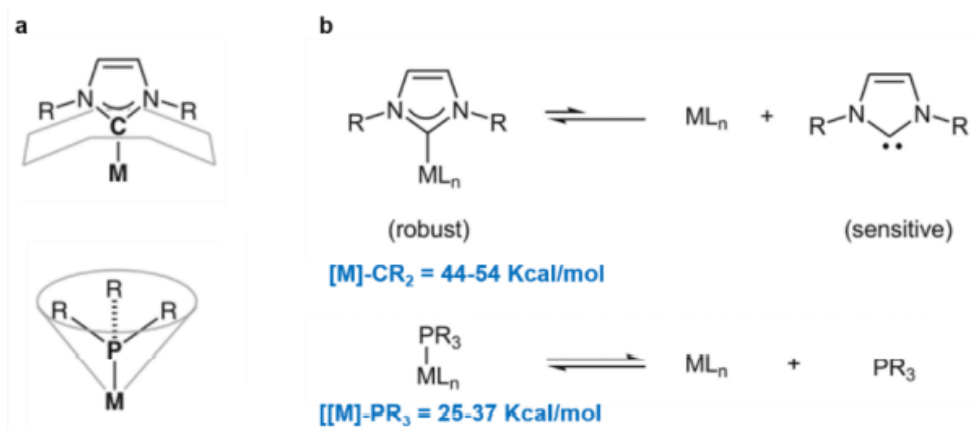


Figura 5: a) Confronto tra le disposizioni spaziali tra un legante NHC ed un legante fosfinico. Il volume ingombro da parte del primo è nettamente superiore a quello del secondo. b) Confronto tra i due equilibri di dissociazione del legante dal metallo centrale e tra le energie di legame²⁰.

Per capire ulteriormente l'interazione¹⁵ che si instaura tra il metallo e questo tipo di leganti occorre visualizzare gli orbitali molecolari coinvolti nella formazione del legame, mostrati in Figura 6a). I leganti NHC sono stati inizialmente considerati a lungo dei σ -donatori puri, ovvero trasferendo la densità elettronica dal doppietto libero semplicemente attraverso la donazione $\sigma \rightarrow d$, come mostrato in Figura 6b). Tuttavia, questa ipotesi risulta troppo semplificativa in quanto anche gli orbitali π pieni o gli orbitali π^* vuoti sull'anello possono contribuire alla formazione del legame NHC-metallo. Infatti, il legante può accettare la densità elettronica da atomi di metallo elettronricchi attraverso una retrodonazione $d \rightarrow \pi^*$, come mostrato in Figura 6c). Inoltre, dalle analisi degli orbitali di alcuni complessi di iridio¹⁵, è stato determinato un notevole trasferimento di densità elettronica dall'orbitale molecolare π pieno del legante agli

orbitali d vuoti di atomi metallici elettronepoveri attraverso una donazione a $\pi \rightarrow d$, come mostrato in Figura 6d).

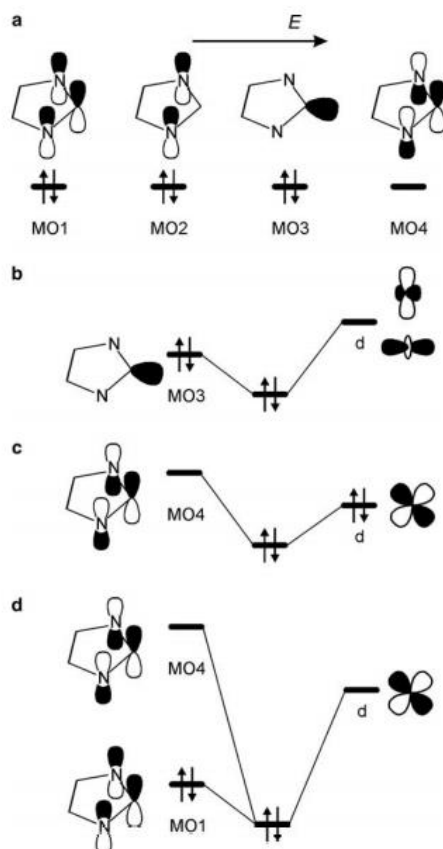


Figura 6: Rappresentazione schematica¹⁵ delle interazioni principali tra il legante NHC e il metallo: b) donazione $\sigma-d$ c) retrodonazione $d-\pi^*$ e d) donazione $\pi-d$.

Questa grande versatilità e la grande variabilità in termini di proprietà elettroniche e steriche dei leganti NHC spiegano la loro rapida introduzione nella chimica organometallica e la tendenza a sostituire i leganti fosfinici.

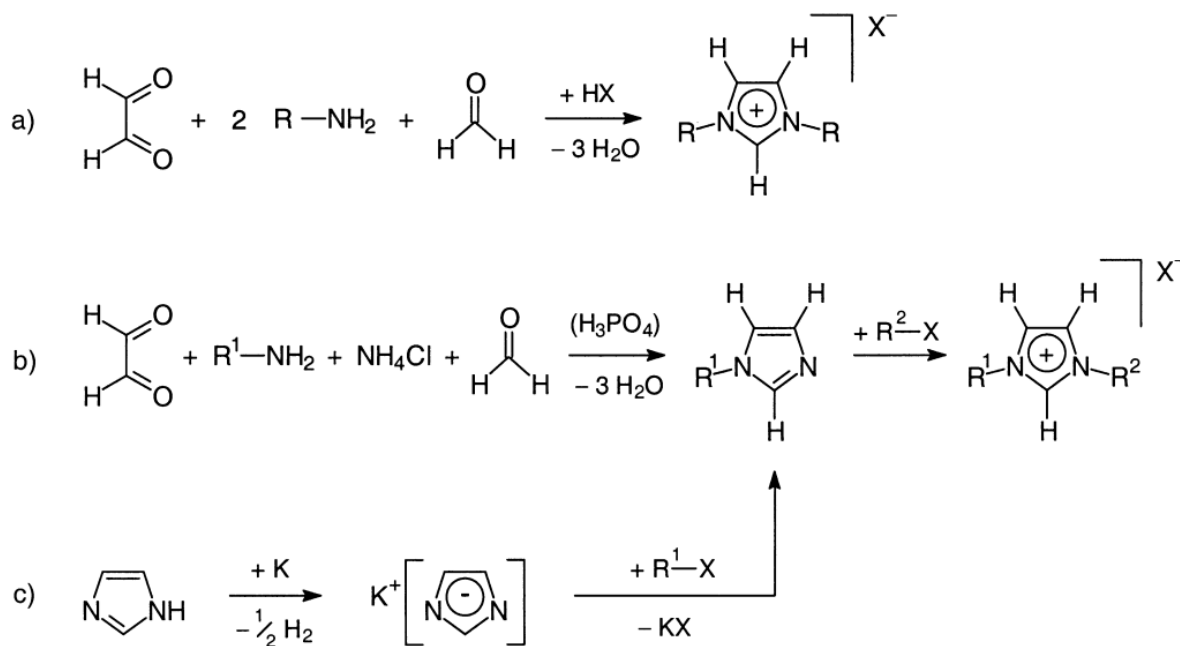
1.3.3 Sintesi dei complessi con i leganti NHC

I metodi di sintesi più semplici per ottenere complessi metalli-NHC passano attraverso l'utilizzo di sali d'imidazolio²¹ come substrati di partenza. Quest'ultimi si sintetizzano principalmente in due modi, mostrati nello Schema 6:

- per imidazoli simmetrici si esegue la condensazione di un equivalente di gliossale con un equivalente di formaldeide e due equivalenti di un'ammina primaria in ambiente acido ottenendo direttamente il prodotto in unico step (Schema 6a);

- per imidazoli asimmetrici si esegue la condensazione riportata sopra in presenza di cloruro di ammonio e acido fosforico, seguita poi da un'alchilazione con un alogenuro contenente un sostituito diverso da quello dell'ammina primaria (Schema 6b).

Un'alternativa per i sali asimmetrici è partire direttamente dall'imidazolo ed eseguire due alchilazioni successive degli atomi di azoto dell'anello, come mostrato nello Schema 6c.



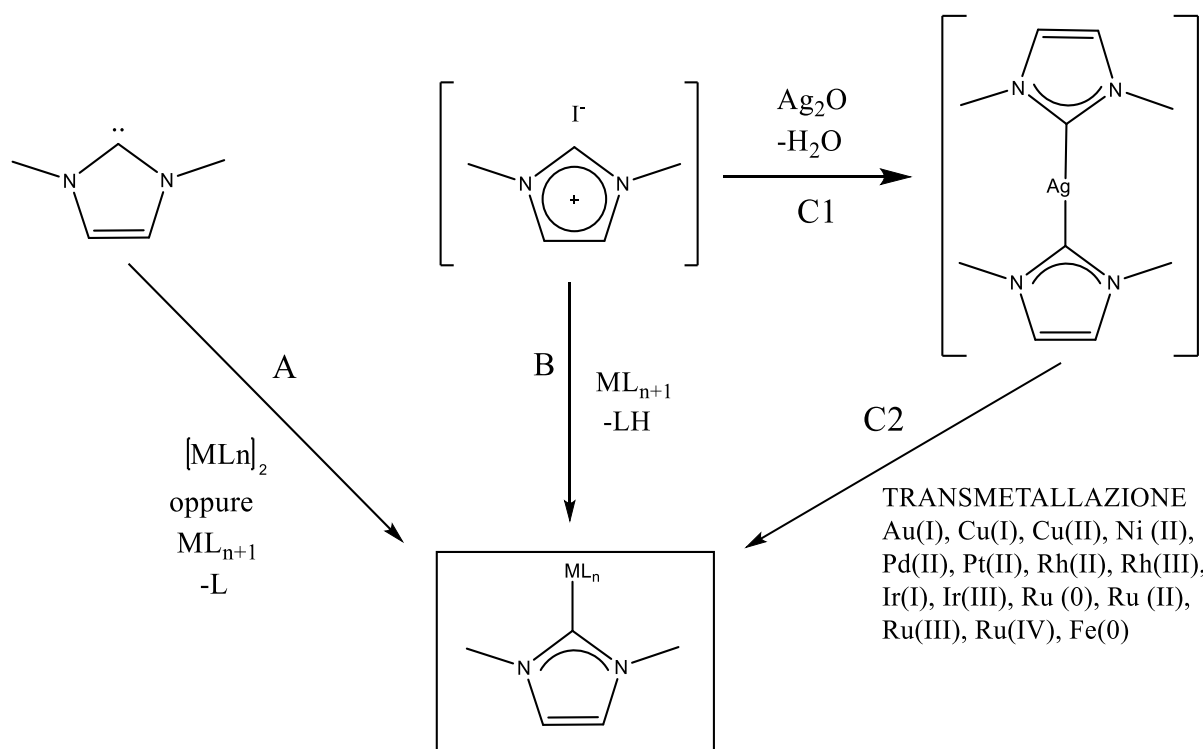
Schema 6: Principali vie di sintesi²¹ dei sali d'imidazolio, precursori dei leganti NHC.

Tali metodi sono molto versatili in quanto, variando i sostituenti alchilici o arilici impiegati, è possibile variare la natura finale del legante NHC. Ad esempio, si può regolare la solubilità in solventi polari o apolari, aumentare l'ingombro sterico e introdurre funzionalità chirali o siti reattivi per l'eterogeneizzazione.

Una volta ottenuto il sale d'imidazolio desiderato per ottenere il complesso metallico si possono seguire tre alternative²², mostrate nello Schema 7:

- metodo A: sintesi del carbene libero stabile per deprotonazione del sale d'imidazolio corrispondente, seguita dalla coordinazione diretta con il centro metallico.
- metodo B: consiste nell'utilizzare un precursore metallico contenente una base come ligando. La base deprotona il sale di imidazolio, portando alla coordinazione dell'NHC e del controanione del sale qualora sia coordinante.
- metodo C: Nel primo step (C1) il sale viene fatto reagire con l'ossido d'argento (Ag₂O) a produrre il complesso di argento(I)-carbene corrispondente. In questo caso l'ossido

d'argento agisce sia da deprotonante sia da coordinante. Il secondo step (C2) corrisponde alla transmetallazione del legante NHC che passa dall'argento al metallo desiderato. Quest'ultimo metodo viene preferito in caso il sale di imidazolo abbia dei sostituenti molto sensibili.



Schema 7: Rappresentazione dei principali metodi di sintesi dei complessi metallici con gli NHC come leganti.

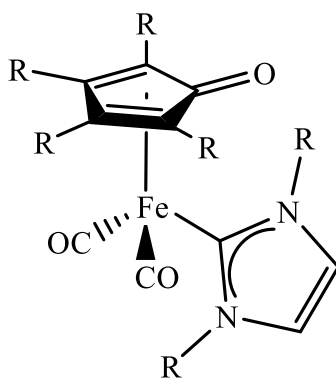
1.4 COMPLESSI DI FERRO-NHC

1.4.1 Complessi ciclopentadienonici carbenici N-eterociclici del ferro

Nei tempi più recenti, dopo che nel 2004 Bolm²³ ha riesaminato la catalisi del ferro e la sua applicazione in diversi campi, la sintesi di nuovi complessi a base di questo metallo ha subito un incremento esponenziale. Infatti, tali composti hanno un enorme potenziale per essere applicati sia in catalisi omogenea sia nella chimica biomimetica. In particolare, in catalisi omogenea la ricerca sta progredendo nelle reazioni di Kochi di accoppiamento incrociato, nell'idrosililazione, nell'alchilazione allylica, nell'ossidazione di alcoli, nell'idrogenazione per trasferimento e nelle reazioni di ciclizzazione²³. Tra quelli esaminati, i complessi ciclopentadienonici combinati con i leganti carbenici NHC riscuotono grande interesse poiché le proprietà di entrambi i leganti riescono ad incrementare notevolmente la stabilità e l'attività catalitica dei complessi stessi. In questo modo è possibile ottenere catalizzatori bifunzionali in cui è facile modulare le proprietà steriche, elettroniche e la solubilità. Inoltre, è possibile

introdurre dei sostituenti che contengono nuovi siti di coordinazione per rendere i complessi idonei per l'eterogeneizzazione²⁴.

In questo contesto, il gruppo di ricerca presso il quale si è svolta l'attività di tirocinio ha recentemente messo a punto al sintesi di complessi carbonilici del ferro contenenti una combinazione di leganti ciclopentadienonici e carbenici N-eterociclici.

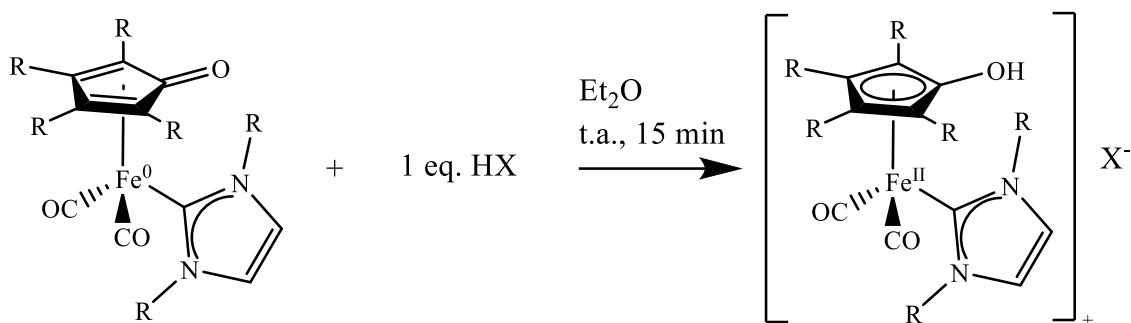


Schema 8: Rappresentazione generica dei complessi ciclopentadienonici di ferro con leganti NHC.

Questi complessi sono neutri e possono subire facile protonazione al ciclopentadienone in presenza di un acido forte.

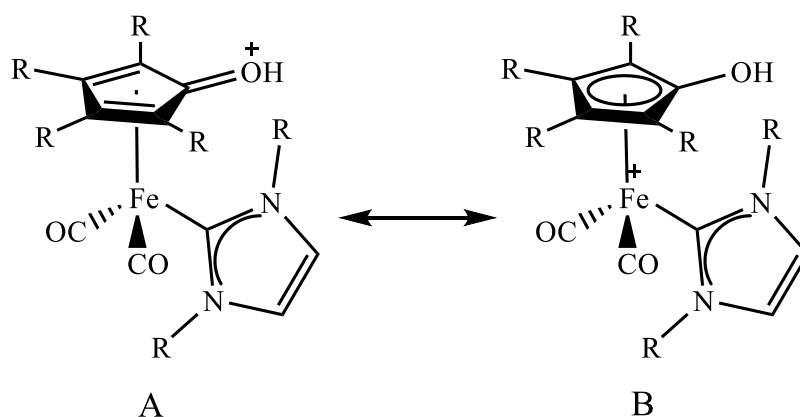
1.4.2 Complessi idrossiciclopentadienilici “cationici”

In generale, i complessi con leganti bifunzionali risultano spesso stabili all'attivazione, la quale spesso corrisponde alla rimozione di un legante CO a dare una vacanza elettronica. In questo modo si forma la specie cataliticamente attiva, come visto precedentemente nei complessi sintetizzati da Knölker¹⁰. La rimozione di un CO può essere generalmente ottenuta con un'ossidazione mediante trimetil-N-ossido (Me₃NO) o in condizioni fotochimiche mediante irradiazione UV¹². Dalle ricerche precedentemente svolte¹⁴, è possibile stabilire che il trattamento dei complessi di ferro neutri con leganti NHC con entrambe le strategie non ha riportato risultati soddisfacenti. Tuttavia, prendendo spunto da studi condotti sulla protonazione dei leganti ciclopentadienonici²⁵, è possibile ottenere dei complessi cationici mediante l'utilizzo di acidi protici forti (Schema 8).



Schema 9: Sintesi dei complessi cationici mediante l'aggiunta di acidi protici forti.

Il complesso ottenuto possiede una carica positiva delocalizzata sia sull'ossigeno (Schema 9, figura A) che sull'atomo di ferro (Schema 9, figura B), inducendo uno stato di ossidazione formale pari a +2.



Schema 10: Delocalizzazione della carica positiva nei complessi cationici di ferro.

Il metallo centrale diventa elettronepovero e ciò risulta in un indebolimento dei legami con i leganti carbonilici. In questo modo, aggiungendo Me_3NO o irraggiando con luce UV è possibile ottenere specie attive mediante la scissione del legame metallo-carbonile. Il gruppo di ricerca¹⁴ presso cui ho svolto la mia attività di tirocinio ha precedentemente investigato il ruolo dei complessi di ferro neutri e cationici come catalizzatori bifunzionali in diverse reazioni organiche, tra cui l'idrogenazione per trasferimento di idrogeno (TH) e l'ossidazione di alcoli.

1.4.3 Idrogenazione per trasferimento di idrogeno (TH)

In generale, il TH²⁶ è un'idrogenazione che non impiega idrogeno molecolare ma donatori organici come ad esempio il 2-propanolo. Pertanto, è un'alternativa competitiva all'idrogenazione grazie alla riduzione dei costi e dei rischi annessi all'utilizzo di pressioni elevate di H_2 molecolare, gas altamente infiammabile. In aggiunta, utilizza generalmente dei donatori di idrogeno facili da gestire, non costosi e di cui i coprodotti della reazione possono

essere facilmente recuperati. Per questo motivo, la ricerca odierna sta testando diversi catalizzatori in modo da rendere il TH all'altezza della classica idrogenazione svolta a livello industriale.

Il gruppo di ricerca¹⁴ presso cui è stato svolto il progetto di tesi ha precedentemente testato i complessi di ferro mostrati in Figura 7, come precursori di catalizzatori per la reazione di idrogenazione di un substrato modello come il 4-fluoroacetofenone usando 2-propanolo come donatore d'idrogeno reazione in cui il complesso triscarbonilico di Knölker risulta attivo.

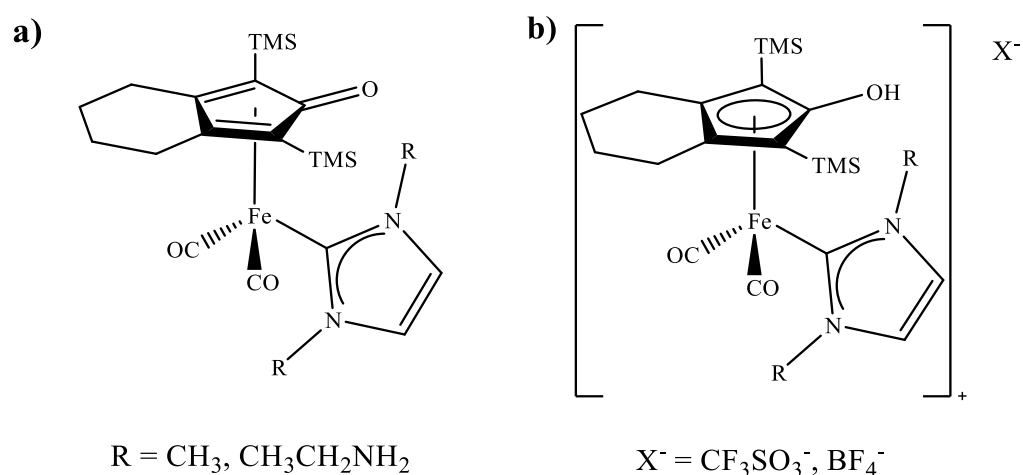
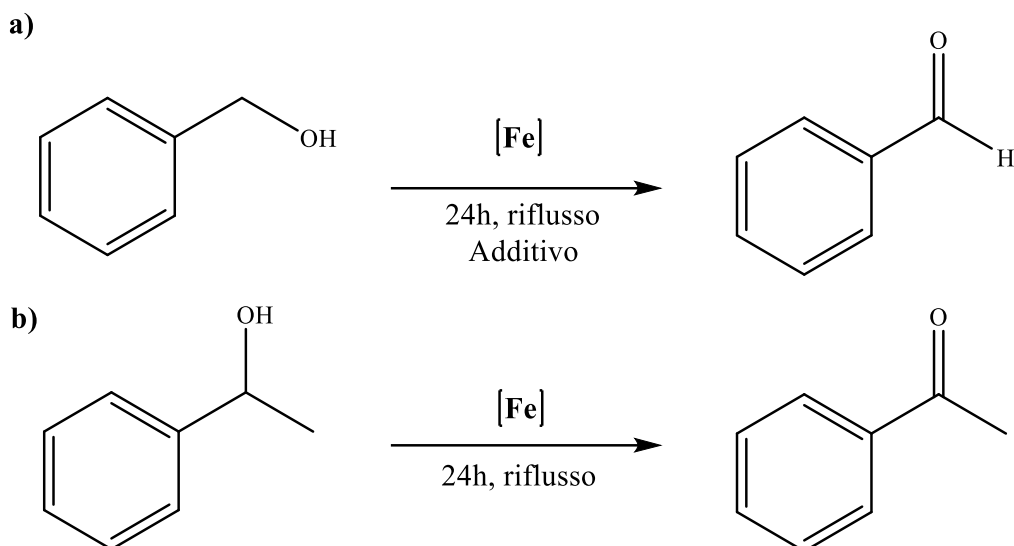


Figura 7: Rappresentazione delle strutture complessi di Fe utilizzati come precatalizzatori nelle reazioni di TH. a) mostra i complessi neutri, b) mostra i complessi protonati.

Sfortunatamente, i complessi di Fe testati non sono risultati dei precatalizzatori idonei alla TH, in quanto i valori di conversione del 4-fluoroacetofenone sono risultati nulli o troppo bassi per poter dimostrare l'esistenza di un'attività catalitica.

1.4.4 Ossidazione degli alcoli

Poichè l'ossidazione è la reazione inversa dell'idrogenazione per trasferimento, la reazione potrebbe essere favorita dalle forti proprietà donanti dei leganti NHC. Per questo motivo, gli stessi complessi presenti in Figura 7 sono stati testati come catalizzatori per la reazione di ossidazione¹⁴ di due substrati alcolici: alcol benzilico (alcol primario) e 1-feniletanolo (alcol secondario). Nel caso dell'alcol benzilico l'ossidazione porta alla formazione della benzaldeide, come mostrato nello Schema 11a), mentre l'1-feniletanolo viene ossidato ad acetofenone, come mostrato nello Schema 11b).



Schema 11: Schemi di reazione di ossidazione di a) alcol benzilico e b) 1-feniletanolo.

In questo caso, aggiungendo opportuni solventi e additivi¹⁴, dalle prove catalitiche sono state ottenute delle conversioni attorno al 10-15%, indice di una bassa attività catalitica dei complessi neutri e protonati. Al contrario, utilizzando il secondo substrato, un alcool secondario e quindi più reattivo in ossidazione, si sono osservate delle conversioni più elevate (fino a circa il 40%, anche senza additivo)²⁷. Alla luce di questi risultati, sono state testate anche altre reazioni sfruttando le caratteristiche dei complessi difunzionalizzati, come ad esempio il deidrocoupling degli amminoborani o l'ossidazione dell'acqua¹⁴.

1.5 REAZIONE DI GUERBET DEL BIOETANOLO

1.5.1 Bioetanolo e n-butanolo²⁸

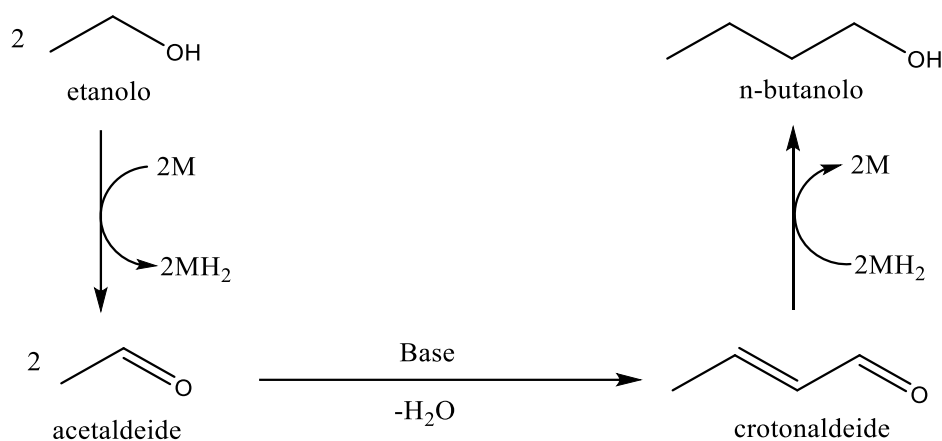
L'etanolo a livello globale viene principalmente ottenuto attraverso la fermentazione alcolica²⁹ (circa per il 90%) da fonti rinnovabili, come ad esempio dagli scarti agricoli (essenzialmente vinicoli). Tali risorse appartengono al gruppo delle "biomasse di seconda generazione", cioè quelle che non sono destinate alla produzione di cibo e il processo di riutilizzo non compete con l'industria alimentare. Il restante etanolo deriva da fonte fossile e si ottiene per idratazione dell'etilene, a sua volta ottenuto attraverso lo steam cracking del petrolio. Per distinguere l'etanolo derivante da fonti rinnovabili da quello derivante da fonti fossili si utilizza il termine "bioetanolo". Il bioetanolo può essere utilizzato tal quale come combustibile alternativo come componente delle benzine oppure per la preparazione dell'etil-t-butil etere (ETBE). Inoltre, ha anche altre applicazioni nell'industria chimica, tra cui la produzione di alcuni "bulk chemicals" come ad esempio: l'etilene per disidratazione, l'acetaldeide per deidrogenazione e l'acido

acetico per ossidazione. In questo modo è possibile rendere la produzione chimica di questi composti di base, già ampiamente consolidata, rinnovabile e con un impatto ambientale minore. Tuttavia, il bioetanolo utilizzato tal quale come combustibile presenta una serie di difetti³⁰ rispetto alla benzina: ha una densità energetica inferiore (70% rispetto quella della benzina); assorbe facilmente l'acqua, causando problemi di separazione e diluizione nei serbatoi di stoccaggio; ed è corrosivo per l'attuale tecnologia strutturale del motore.

Pertanto, negli ultimi tempi l'attenzione si sta spostando dal bioetanolo a molecole con delle proprietà maggiormente simili al carburante convenzionale e con maggiore valore aggiunto, come ad esempio gli alcoli a catena più lunga. Infatti, lo sviluppo di fonti energetiche sostenibili è uno degli obiettivi più importanti per l'intera comunità scientifica, in quanto è possibile svincolarsi dalle fonti fossili oramai in esaurimento e, allo stesso tempo, ridurre indirettamente le emissioni di gas climalteranti. Nello specifico, il n-butanolo, oltre che essere un buon additivo per i combustibili, è essenzialmente non corrosivo, immiscibile con l'acqua e ha una densità energetica circa pari al 90% di quella della benzina. In aggiunta, è un prezioso "bulk chemical" da cui è possibile ottenere diversi composti appartenenti alla frazione C₄ (ad esempio il butano) e successivamente sintetizzare l'anidride maleica o il butadiene. La sintesi di n-butanolo da materie prime sostenibili a livello industriale rimane ancora una sfida. Uno dei processi maggiormente impiegati si tratta di una rivisitazione del processo di fermentazione ABE³¹ in cui miscele di acetone, butanolo ed etanolo sono prodotte dall'uso di ceppi del batterio *Clostridium acetobutylicum*. Tuttavia, si tratta di un processo difficile, limitato dalla tossicità del n-butanolo per i batteri, dalla bassa conversione e dalla modesta selettività in butanolo. Come alternativa una delle reazioni più attraenti ed investigate è la reazione di Guerbet, la quale riesce a convertire il bioetanolo in n-butanolo e/o alcoli a catena lunga sia lineari sia ramificati.

1.5.2 Reazione di Guerbet

La reazione di Guerbet³² è una reazione organica che converte un alcol primario nel suo dimero β-alchilato attraverso un opportuno catalizzatore e fornendo la giusta quantità di calore. E' un approccio molto elegante che consente la formazione di nuovi legami C-C anche con alcoli poco reattivi. I diversi step della reazione sono rappresentati nello Schema 12.



Schema 12: Rappresentazione della reazione di Guerbet del bioetanolo a n-butanol.

Gli step principali della reazione sono tre:

- deidrogenazione catalitica dall'alcol primario all'aldeide corrispondente;
- condensazione aldolica dell'aldeide catalizzata dall'aggiunta di una base a formare l'aldeide α - β insatura;
- idrogenazione catalitica dell'aldeide insatura sia del gruppo carbonilico sia del doppio legame a generare l'alcol corrispondente a catena più lunga.

Il secondo step può essere catalizzato sia dagli acidi sia dalle basi, ma si preferiscono le seconde in quanto si riescono ad ottenere maggiori rese e selettività verso i prodotti desiderati³². In generale, il meccanismo sopra riportato sottolinea che la reazione di Guerbet è già intrinsecamente sostenibile grazie due aspetti:

- il primo step di deidrogenazione seguito dall'idrogenazione nell'ultimo consentono di evitare l'utilizzo di idrogeno molecolare, gas infiammabile nell'impianto;
- l'unico sottoprodotto principale della reazione è l'acqua che, oltre che non essere tossica, rende il processo con un'ottima economia atomica.

La reazione di Guerbet³² è però una reazione che presenta ancora alcune difficoltà che la rendono poco applicabile a livello industriale. In particolare, garantire elevate rese e un'elevata selettività in n-butanol è ancora oggetto di studio nella comunità scientifica.

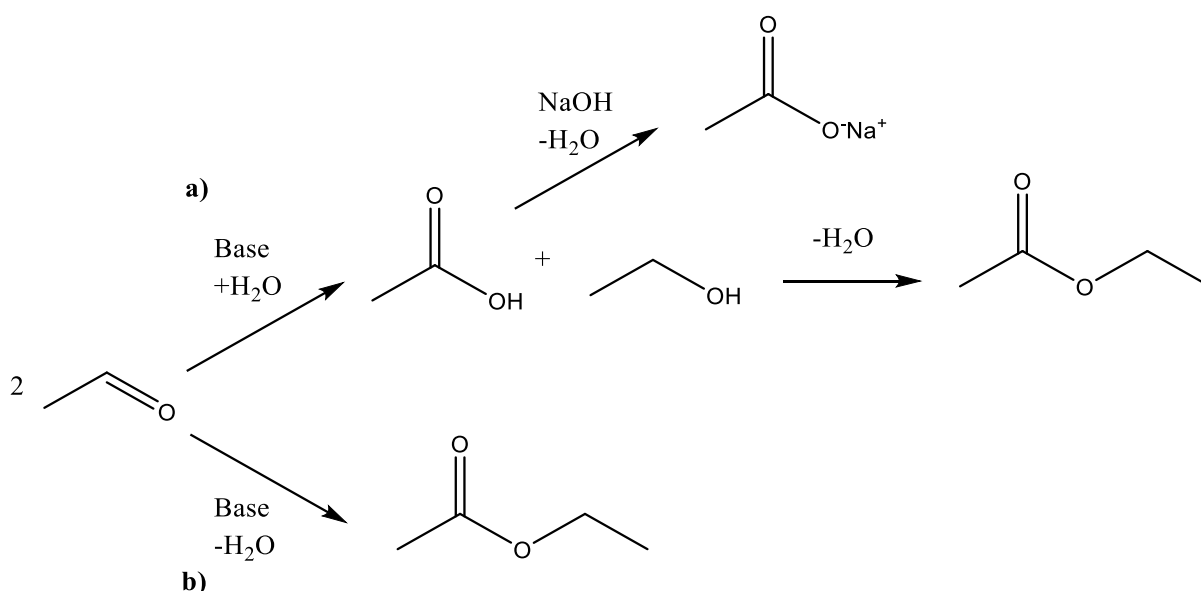
In primo luogo, il butanol prodotto può subire una successiva Guerbet a generare come sottoprodotti alcoli superiori C₆-C₁₀ lineari e ramificati. Questo fenomeno è molto difficile da controllare, ma recuperando efficacemente tali sottoprodotti è possibile utilizzarli direttamente come miscela nei motori diesel (fino al 30%). Tuttavia, possono sorgere problemi a causa della scarsa lubrificazione esercitata dagli alcoli lineari, che possono diluire il film lubrificante sulla

parete del pistone, compromettendo così la durata del motore. Pertanto, vengono spesso miscelati con gli alcoli ramificati, in particolare i β -alchilati, in quanto sono composti già utilizzati come lubrificanti, plastificanti e fluidi idraulici³². Poiché la Guerbet del bioetanolo tende a generare sia alcoli C₆-C₈ sia lineari sia ramificati, potrebbe non sussistere il problema dell'eventuale separazione, tenendo comunque conto delle formulazioni richieste per il carburante desiderato.

Altre reazioni parassite³² che diminuiscono la resa di butanolo riguardano la condensazione aldolica e ve sono principalmente due:

- reazione di Cannizzaro, riportata nello schema 13a), che avviene tra due molecole di acetaldeide in presenza di una base e di acqua a dare un equivalente di acido acetico e uno di etanolo;
- reazione di Thishchenko, riportata nello schema 13b), che avviene tra due molecole di acetaldeide in presenza di una base e genera un'equivalente di etil acetato.

A sua volta, l'acido acetico proveniente dalla reazione di Cannizzaro può reagire con l'etanolo in ambiente basico attraverso l'esterificazione di Fischer a generare etil acetato oppure reagire con la base, ad esempio con idrossido di sodio, a dare sodio acetato, come mostrato nello Schema 13.



Schema 13: Rappresentazione schematica delle reazioni parassite della condensazione aldolica della Guerbet: a) Cannizzaro, b) Thishchenko.

Etilacetato e sodio acetato sono dei sottoprodotti difficili da separare e recuperare pertanto, in termini di scale-up, tendono essenzialmente ad aumentare il costo dei processi di separazione. Per poter risolvere il problema, è necessario selezionare una base e un catalizzatore altamente selettivi in n-butanolo.

1.5.3 Catalisi omogenea con il rutenio

Nonostante i vantaggi tecnologici generali dei sistemi eterogenei³⁰ in termini di stabilità del catalizzatore, separazione e applicabilità a processi continui, la loro applicazione è ancora limitata dalla bassa conversione e/o selettività. Come alternativa, i catalizzatori omogenei possono offrire delle prestazioni nettamente migliori nella reazione di Guerbet. I sistemi catalitici omogenei già testati sono rappresentati principalmente catalizzatori bifunzionali a base di rutenio³³ e, più recentemente, da manganese³⁴.

Il gruppo di ricerca³² presso cui si è svolta l'attività di tirocinio ha testato un complesso ionico ciclopentadienonico a base di rutenio come catalizzatore bifunzionale per la reazione di Guerbet. Il precursore catalitico è rappresentato in Figura 8.

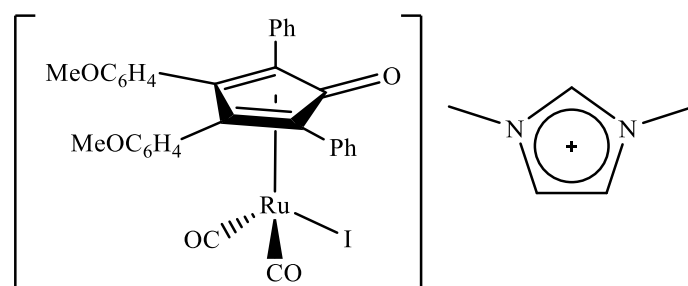


Figura 8: Precatalizzatore a base di Ru testato per la reazione di Guerbet.

La reazione è stata condotta senza solvente aggiuntivo, in quanto l'etanolo agisce sia da reagente sia da solvente, in presenza di etossido di sodio come co-catalizzatore di condensazione aldolica. Le migliori condizioni di reazione testate sono una temperatura di reazione di 150 °C, un tempo di reazione di 4 ore e con l'utilizzo dell'etossido di sodio come base in rapporto 20% mol rispetto al reagente. Tali condizioni consentono dei risultati molto soddisfacenti: una conversione di etanolo del 46%, una selettività complessiva nella frazione di alcoli superiori del 91% e una selettività in butanolo del 70%.

Data l'importanza della reazione di Guerbet per poter ottenere n-butanolo dal bioetanolo e la forte tendenza verso l'impiego dei metalli della prima serie di transizione in catalisi omogenea per rendere il processo maggiormente sostenibile, il progetto di ricerca svolto ha lo scopo di

testare i complessi ciclopentadienonici di ferro con i leganti NHC come nuovi possibili catalizzatori omogenei, prendendo spunto dagli studi catalitici condotti con il rutenio.

E' noto che trasferire la reattività di complessi cataliticamente attivi da complessi basati su metalli della seconda serie di transizione alla prima non è semplice. Inoltre, i risultati ottenuti nelle reazioni di trasferimento di idrogeno sembrano promettenti solo nella reazione di ossidazione degli alcoli, che corrisponde al primo step della reazione di Guerbet. Tuttavia, è' anche vero che le condizioni di temperatura e pressione con cui si lavora nella reazione di Guerbet potrebbero favorire la reazione. E' una sfida complessa che vale la pena investigare.

1.6 OBIETTIVI

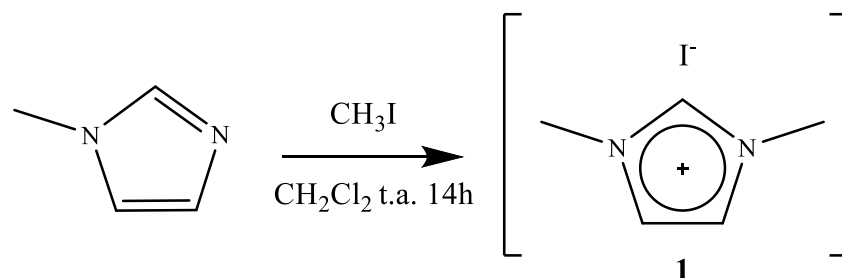
In questo contesto si inseriscono gli obiettivi del progetto di tesi sviluppato:

- Sintesi e caratterizzazione di complessi neutri e protonati del tipo riportato in figura 7;
- Sintesi e caratterizzazione di un nuovo complesso di ferro con struttura equivalente a quella del complesso di rutenio riportato in Figura 8, conosciuto per essere attivo nella reazione di Guerbet;
- Test preliminari nella reazione di Guerbet dei complessi sintetizzati;
- Studio della reattività dei complessi nei confronti dell'etanolo in differenti condizioni allo scopo di identificare il destino del complesso nella reazione di Guerbet.

2. RISULTATI E DISCUSSIONE

2.1 SINTESI SALE D'IMIDAZOLIO E LEGANTE NHC

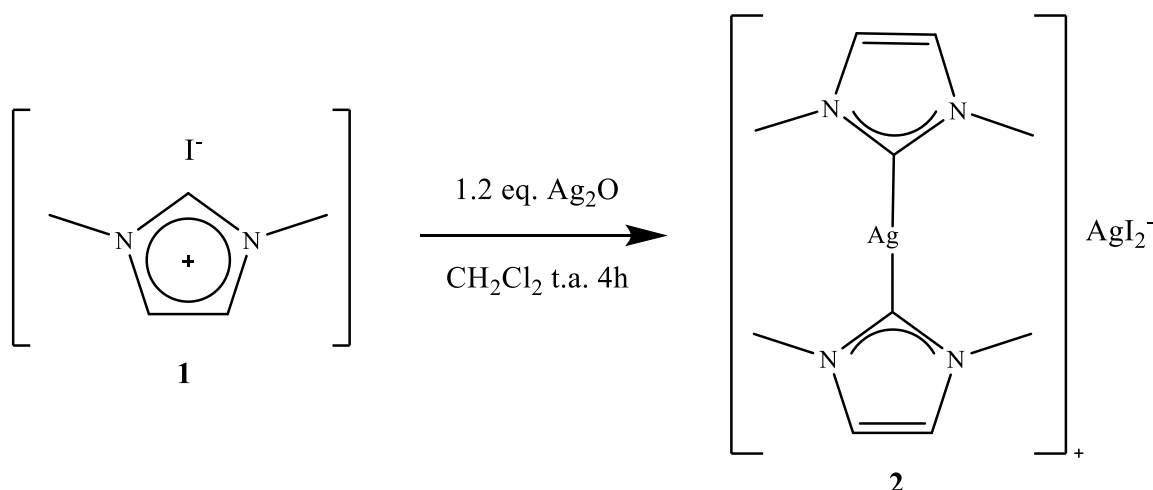
2.1.1 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolo ioduro (1)



Schema 14: Schema di reazione della sintesi di 1,3-dimetilimidazolo ioduro (1)

La sintesi del sale d'imidazolio **1** è stata eseguita seguendo una procedura riportata in letteratura³⁵. Il reagente di partenza è l'1-metilimidazolo, che viene alchilato facendolo reagire con 1 equivalente di iodometano a temperatura ambiente in diclorometano anidro per 14 ore. Portando a secco il solvente, si è ottenuto in resa quantitativa un solido bianco altamente igroscopico, da mantenere in ambiente inerte ed anidro. La caratterizzazione tramite spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ conferma la formazione del prodotto per confronto con la letteratura ed è riportata nel paragrafo 4.1 (della parte sperimentale).

2.1.2 Sintesi di 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento ioduro



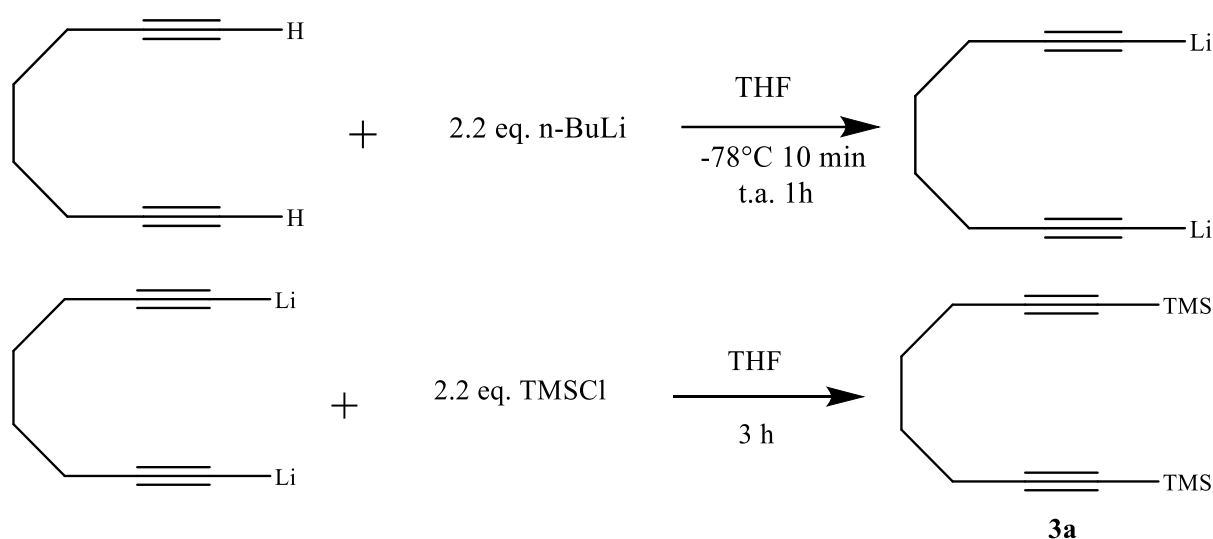
Schema 15: Schema di reazione della sintesi di 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento ioduro (2)

La sintesi del complesso carbenico N-eterociclico di argento, intermedio per la reazione dei complessi di ferro ciclopentadienonici in studio è stata condotta seguendo una procedura

riportata in letteratura³⁶. Il sale 1,3-dimetilimidazolio ioduro **1** è stato fatto reagire con 1,2 equivalenti di Ag₂O in diclorometano anidro a temperatura ambiente per 4 ore con protezione dalla luce. La soluzione ottenuta è stata filtrata su celite ed essiccata al rotavapor. Si ottiene con una resa quantitativa un solido bruno identificato come **2** attraverso confronto della caratterizzazione NMR con i dati in letteratura. Il prodotto **2** è fotosensibile e viene quindi conservato al riparo dalla luce. La caratterizzazione ¹H-NMR è riportata nel paragrafo 4.2.

2.2 COMPLESSO NEUTRO 6a

2.2.1 Sintesi di 1,8-bis(trimetilsilil)octa-1,7-diino (**3a**)

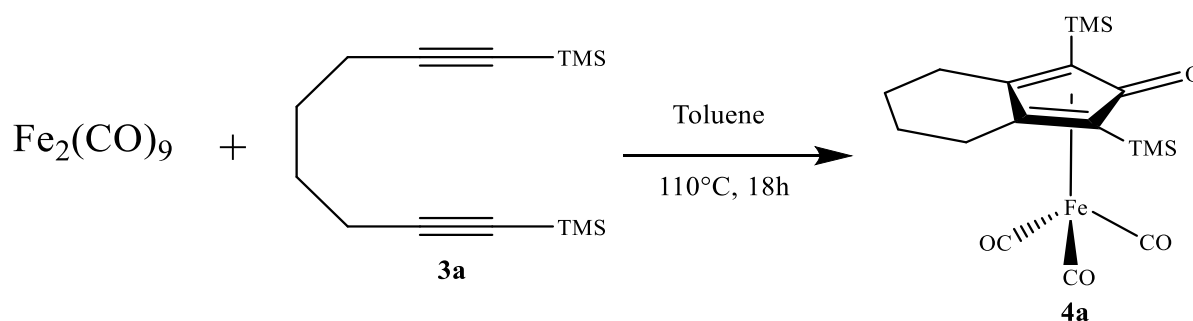


Schema 16: Schema di reazione della sintesi del composto **3a**.

Per la sintesi del precursore del legante ciclopentadienonico, è stata seguita una procedura in due step disponibile in letteratura². Nel primo, il reagente di partenza è l'1,7-octadiino, il quale viene fatto reagire con un eccesso di butil-litio di 2,2 equivalenti in modo da estrarre gli idrogeni acidi dei due gruppi alchidici. Il tutto è stato svolto in THF anidro per i primi 10 minuti a -78°C, essendo il butil-litio estremamente reattivo. Poi, la soluzione è stata riportata a T ambiente e mantenuta in agitazione per un'ora. Al termine si è proceduto con il secondo step in cui è stato aggiunto sgocciolando il trimetilclorosilano, anch'esso in eccesso di 2,2 equivalenti rispetto all'alchino di partenza, lasciando reagire la soluzione a temperatura ambiente per tre ore. Il prodotto è stato poi purificato mediante una colonna di allumina con miscela eluente esano/etil acetato 9:1. Il prodotto scorre lungo la colonna, mentre le impurezze maggiormente polari rimangono bloccate nella fase solida. Il prodotto **3a** è stato ottenuto come liquido incolore con

una resa del 78%. Il prodotto è stato identificato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e FT-IR, la caratterizzazione è disponibile al paragrafo 4.3.

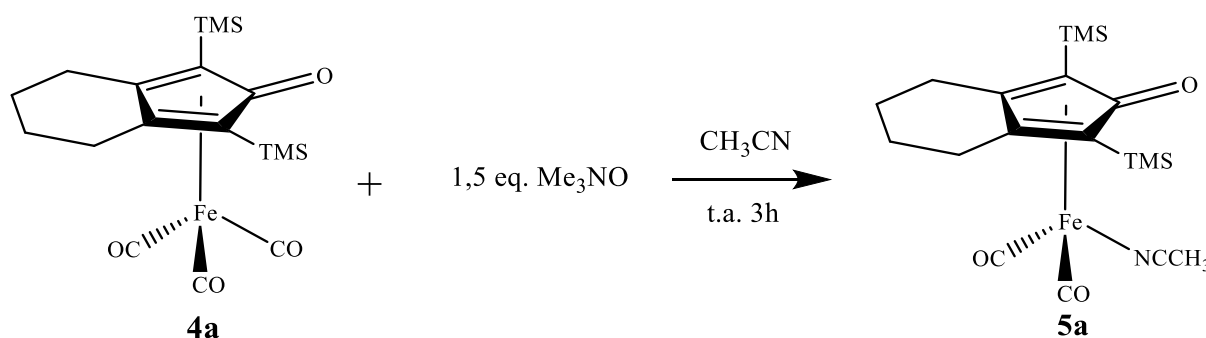
2.2.2 Sintesi di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro (4a)



Schema 17: Schema di reazione della sintesi del complesso **4a**.

La sintesi del complesso **4a** è stata condotta seguendo la procedura in letteratura². Il reagente diferrononacarbonile è stato fatto reagire con **3a** in riflusso di toluene a 110°C per 18 ore. Il prodotto è stato di seguito purificato mediante separazione cromatografica in colonna con allumina con la stessa miscela eluente. Si è notato come la miglior separazione avvenga eluendo in un primo momento con 100% di esano, con cui si separa il legante **3a** non reagito, e poi si eluisce con la miscela esano/etil acetato in rapporto 5:2, in modo che l'aumento della polarità permetta il recupero del prodotto d'interesse. Si ottiene un solido giallo chiaro stabile all'aria con una resa dell'83%. La caratterizzazione attraverso gli spettri $^1\text{H-NMR}$ e IR è presente nel paragrafo 4.4.

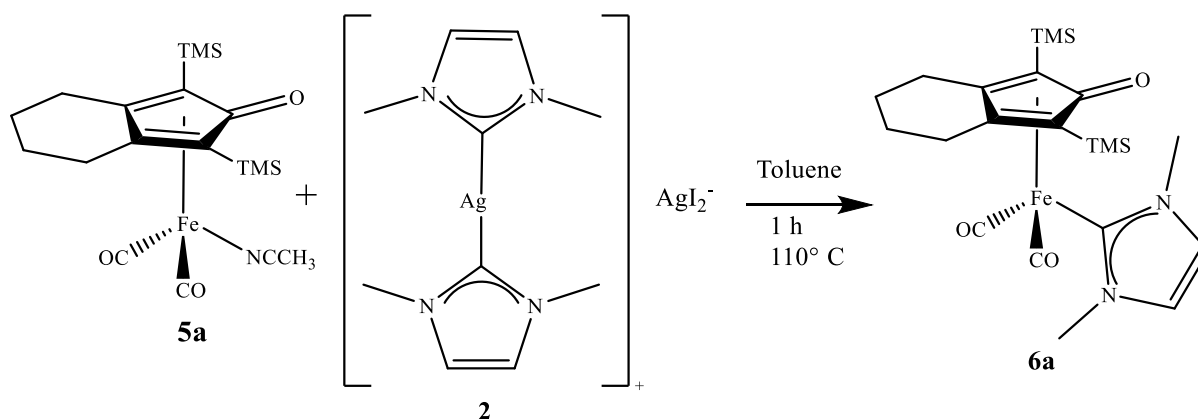
2.2.3 Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(acetonitrile)ferro (5a)



Schema 18: Schema di reazione della sintesi del complesso **5a**.

La sintesi del complesso **5a** è stata ripresa dalla procedura in letteratura². Il complesso triscarbonilico è stato fatto reagire con 1,5 equivalenti di trimetil-N-ossido (Me₃NO) anidro in acetonitrile (MeCN) anidro per tre ore a temperatura ambiente. Il Me₃NO ossida un CO a CO₂, riducendosi a trimetilammina che si trasferisce in fase gas. Il complesso presenta una vacanza che viene immediatamente occupata dal solvente coordinante CH₃CN attraverso l'azoto, inserendo così un gruppo N-donatore molto più labile del carbonile. Durante la reazione si osserva la formazione di un precipitato arancione corrispondente al complesso **5a** che viene isolato per filtrazione con una resa quantitativa. Il complesso è stato caratterizzato attraverso gli spettri ¹H-NMR e FT-IR, descritti nel paragrafo 4.5.

2.2.4 Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1,3-dimetil-ilidene)ferro (**6a**)



Schema 19: Schema di reazione della sintesi del complesso **6a**.

La procedura per svolgere la reazione di transmetallazione è stata ripresa dalla letteratura³⁷. Il complesso **5a** viene fatto reagire con un equivalente di **2** a refluxo di toluene sotto atmosfera inerte per un'ora al riparo dalla luce. Portato a secco il solvente, il prodotto viene purificato tramite colonna cromatografica impaccata con allumina. All'inizio si procede con diclorometano puro, in modo da separare efficacemente il legante ciclopentadienonico, che tende in parte a staccarsi durante la reazione. Poi, si impiega una miscela 2:1 diclorometano/etil acetato in modo da separare una frazione di scarto dal colore giallo chiaro, che è stata identificata mediante la spettroscopia IR come il complesso triscarbonilico **4a**. Quest'ultimo, si forma per decomposizione termica del complesso con l'acetonitrile come legante che, essendo molto labile, tende a staccarsi lasciando una vacanza che viene immediatamente colmata da un carbonile che si libera per decomposizione di un'altra molecola di complesso. Infine, si procede con etil acetato puro per recuperare il prodotto **6a**, essendo il più polare. Le impurezze derivanti

da sottoprodotti di degradazione a base di ferro, argento e il sale d'imidazolio in eccesso non scorrono lungo colonna, essendo altamente polari. In questo modo, il prodotto **6a** si ottiene sottoforma di solido giallo stabile all'aria con una resa del 15%. Per poter migliorare la resa, si è tentato di procedere con una reazione one-pot, in cui i reagenti della transmetallazione vengono generati direttamente *in situ* nello stesso ambiente di reazione (vedi paragrafo 2.2.6).

2.2.5 Caratterizzazione complesso **6a**

Il complesso è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, come visibile in Figura 8. Le bande relative agli stretching dei due gruppi carbonilici sono rilevate a 1982 cm^{-1} e 1921 cm^{-1} . Confrontando tali frequenze con quelle relative agli stretching dei carbonili del complesso **5a**, presenti a 1999 cm^{-1} e 1938 cm^{-1} , è possibile osservare uno spostamento delle bande verso valori minori di frequenza. Questo fenomeno è dovuto al fatto che l'NHC è un legante con un maggiore potere σ -donatore rispetto all'acetonitrile, pertanto dona maggiormente la densità elettronica all'atomo di ferro. La maggiore carica sul metallo porta, di conseguenza, ad una maggiore retrodonazione π verso gli orbitali vuoti dei carbonili. In questo modo, il legame metallo-carbonile diventa più forte, mentre il legame carbonio-ossigeno nel gruppo carbonilico si indebolisce. Questo porta ad ottenere frequenze vibrazionali minori.

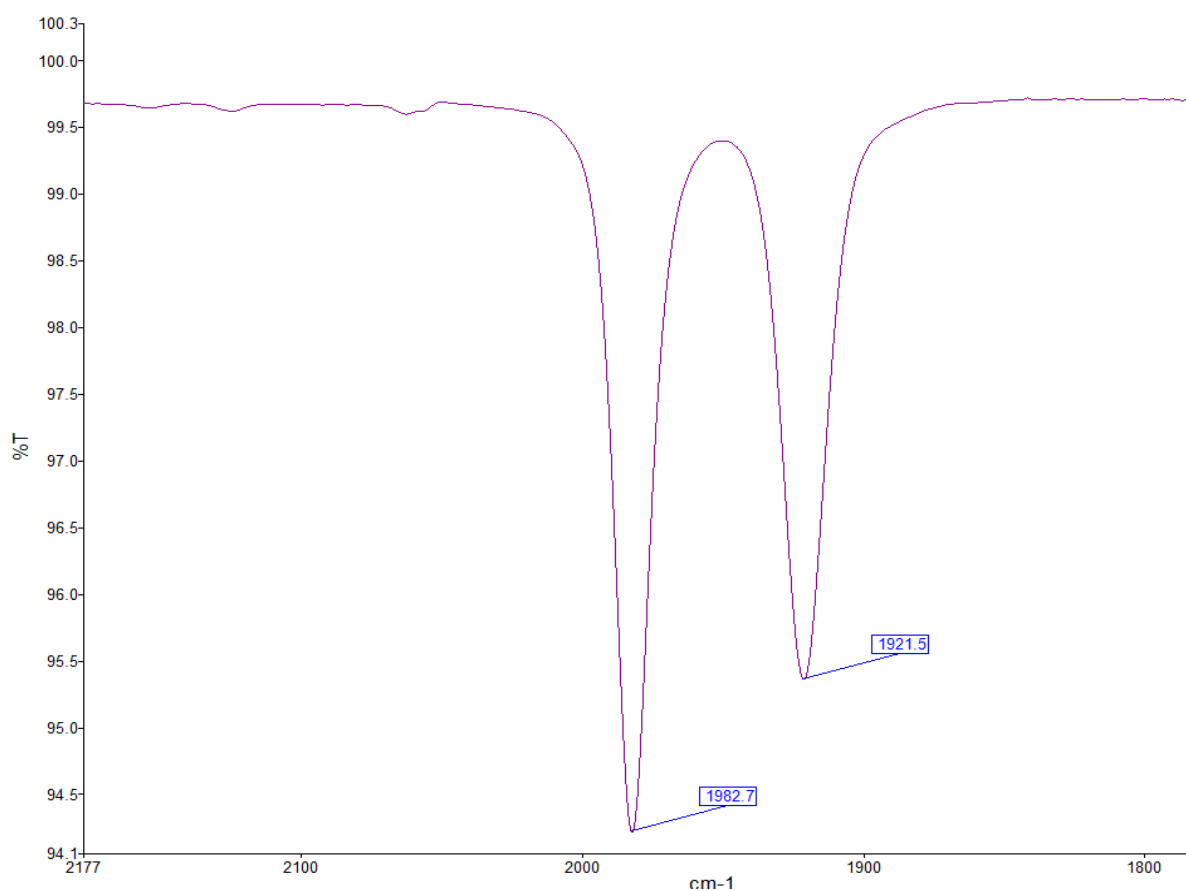


Figura 8: Spettro IR in diclorometano del complesso **6a**.

Il complesso è stato anche caratterizzato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$, il cui spettro viene presentato in Figura 9.

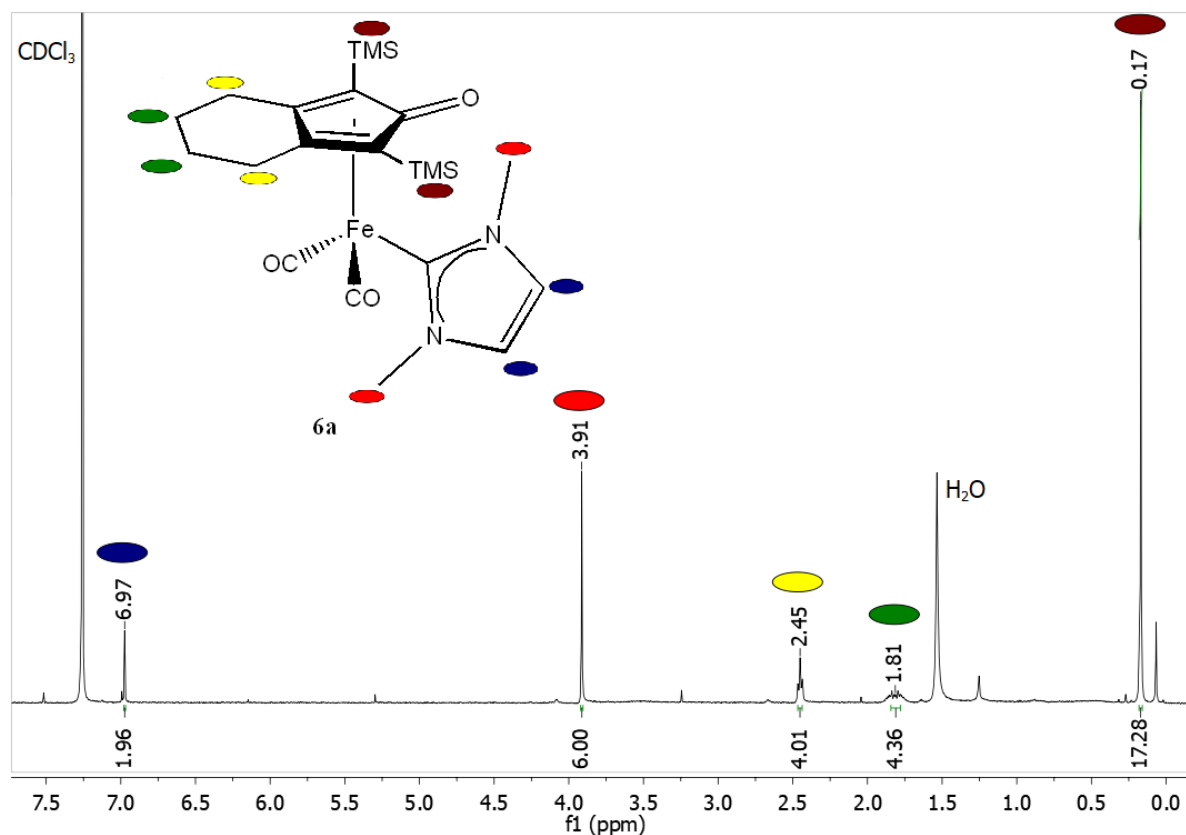


Figura 9: Spettro $^1\text{H-NMR}$ in cloroformio deuterato del complesso **6a**.

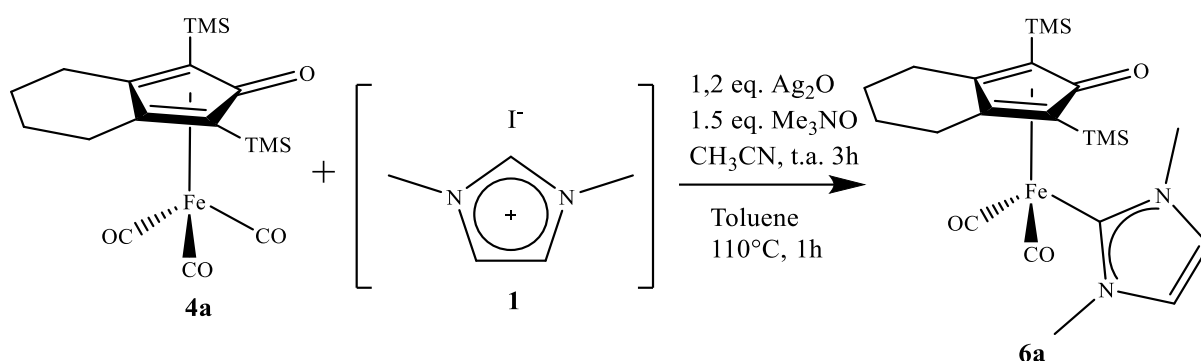
I picchi mostrati in figura, caratteristici del complesso esaminato, sono i seguenti:

- 0,17 ppm, un singoletto con integrazione di circa 18 corrispondente ai gruppi $\text{CH}_3\text{-TMS}$ (contrassegnato con il colore marrone);
- 1,84 ppm, un multipletto con integrazione di circa 4 relativa ai due gruppi CH_2 posizionati più a sinistra del ciclo a sei (colore verde);
- 2,45 ppm, un tripletto con integrazione di circa 4 relativa ai due gruppi CH_2 centrali del ciclo a sei (colore giallo);
- 3,91 ppm, un singoletto con integrazione di circa 6 relativo ai due metili del legante imidazolico (colore rosso);
- 6,98 ppm, un singoletto con integrazione di circa 2 relativo ai due CH del legante imidazolico (colore blu).

La mancanza del picco relativo al gruppo -NCHN- imidazolico caratteristico del sale d'imidazolio libero **1** presente a 10,02 ppm dimostra la scomparsa del sale d'imidazolio. La

formazione del legame tra il ferro e il legante NHC, come previsto, attraverso la reazione di transmetallazione viene invece verificata attraverso la comparsa del segnale del carbonio carbenico legato al ferro a 182 ppm, come riportato nel paragrafo 4.6 della parte sperimentale. La caratterizzazione mediante spettroscopia ^{13}C -NMR e l'ESI-MS sono riportati nel paragrafo 4.6 nella parte sperimentale.

2.2.6 Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1,3-dimetil-ilidene)ferro in situ o one-pot (**6a**)



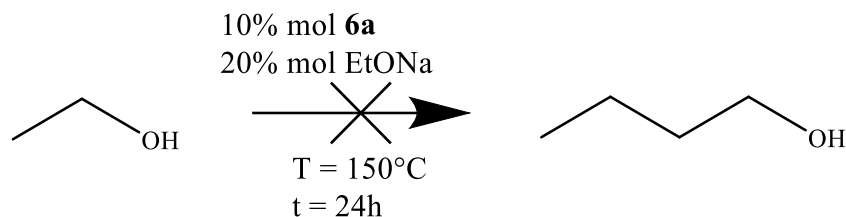
Schema 20: Schema di reazione della sintesi one-pot del complesso **6a**.

La reazione è stata ripresa da un'ottimizzazione della sintesi riportata in letteratura¹⁴. Sono stati aggiunti ad una soluzione di acetonitrile anidro il complesso **4a**, il sale d'imidazolio **1**, 1,2 equivalenti di Ag₂O e 1,5 equivalenti di Me₃NO, facendoli reagire per tre ore a temperatura ambiente al riparo dalla luce. In questa fase si formano i due reagenti della reazione di transmetallazione, cioè il sale **2** e il complesso **5a**. Al termine delle tre ore, il solvente è stato evaporato e la reazione è proceduta poi un'ora in riflusso di toluene. Al termine del tempo, la purificazione eseguita è la stessa del paragrafo precedente. La resa riscontrata è stata del 18%, più bassa di quella ottenuta in letteratura (resa = 86%)¹⁴. Ciò si può attribuire al fatto che la reazione è risultata difficilmente scalabile per produrre quantitativi di complesso idonei per le prove di catalisi.

2.2.7 Prova di catalisi della reazione di Guerbet

Una volta ottenuto e isolato e caratterizzato il complesso **6a** è stato impiegato nelle condizioni normalmente impiegate per la reazione catalitica di Guerbet con complessi a base di rutenio³². E' importante sottolineare che attualmente non esiste allo stato dell'arte un complesso molecolare a base di ferro. Il carico catalitico del 10% (solitamente da considerarsi piuttosto

elevato) è stato quindi individuato e scelto per confronto con sistemi catalitici basati sul complesso ciclopentadienonico di Knolker¹⁰ impiegato in reazioni di ossidazione di alcol³⁸.



Schema 21: Prova di catalisi della reazione di Guerbet del complesso **6a**.

La prova di catalisi del complesso **6a** è stata condotta con un carico catalitico del 10% a 150°C e per 24 h in presenza di un co-catalizzatore basico (NaOEt 20%). Di seguito vengono elencate le quantità in moli, massa o volume (Tabella 1):

	Etanolo	Complesso 6a	Etossido di sodio
Moli (mmol)	4,128	0,413	0,826
Massa (g)	/	0,199	0,058
Volume (ml)	0,25	/	/

Tabella 1: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prova di catalisi.

Come anticipato, le condizioni di reazione sono state tratte da precedenti lavori sulla medesima reazione impiegando catalizzatori similari a base di rutenio. L'unica differenza è nel carico catalitico più elevato utilizzato con il ferro, data la sua presunta minore attività catalitica.

Al termine del tempo, è stata misurata la pressione all'interno del microreattore di vetro per medie pressioni attraverso una buretta da gas, in modo da avere un'idea della quantità di gas incondensabili prodotti. Il valore misurato è stato di 14 ml di colonna. A causa di un problema sperimentale non è stato possibile verificare la composizione della miscela gassosa. Sulla base dei reagenti e dell'esperienza con il complesso di rutenio la fase gas potrebbe contenere acetaldeide e/o idrogeno molecolare. Visti gli scarsi risultati da punto di vista della selettività della reazione si è di seguito preferito valutare la reattività del complesso con etanolo per identificare il cammino di reazione. L'analisi verrà ulteriormente approfondita in futuro.

Successivamente, sono stati aggiunti 0,15 ml di THF anidro e si è diluita la soluzione con etere etilico. Una volta decantata la frazione insolubile, si è prelevata un'aliquota del surnatante e iniettata in un sistema GC-FID. Di seguito al work-up riportato nella procedura sperimentale, la miscela liquida di reazione è stata analizzata mediante GC-FID. In seguito, per caratterizzare ulteriormente la miscela di reazione è stata eseguita un'analisi al GC-MS per poter identificare

i prodotti in soluzione, sfruttando lo spettrometro di massa come rivelatore. I picchi del cromatogramma ottenuto relativi ai prodotti in soluzione sono presentati nelle Figure 10 e 11.

Grazie al THF impiegato come standard interno, è stato possibile ricavare i seguenti risultati:

- Conversione etanolo = 16,55%
- Resa n-butanolo = 1,56%
- Selettività in n-butanolo = 10,11%

Da questi risultati è possibile affermare che parte dell'etanolo è stata sicuramente convertita. Per poter stabilire che il complesso **6a** ha influito sulla conversione, è stata effettuata una prova con il bianco condotta nelle stesse condizioni della prova catalitica: tempo di reazione di 24 ore, temperatura di reazione di 150°C, 0,25 ml di etanolo e il 20% mol di etossido di sodio. I risultati sono stati:

- Conversione etanolo = 6,70%
- Resa n-butanolo = 0,37%
- Selettività = 5,54%

Data la maggiore conversione riportata dalla prova catalitica, il complesso **6a** ha sicuramente influito sulla conversione dell'etanolo e sulla resa del butanolo. Tuttavia, all'analisi ottenuta mediante il GC-MS, si evince che il picco relativo al n-butanolo, nonostante il relativo tempo di ritenzione nel cromatogramma del GC-FID corrispondesse a quello tabulato, non ha mostrato un'affinità alta (circa del 76%). Quindi, esiste la possibilità che potrebbe essere un'altra sostanza con una frammentazione molto simile.

Il risultato ottenuto dall'analisi in spettrometria di massa ha inoltre evidenziato la forte presenza di composti sililati, in particolare l'etossitrimetilsilano con un tempo di ritenzione di 5,68 minuti, ed altri composti simili a tempi di ritenzioni maggiori come ad esempio il dietossidimetilsilano, il pentametildisilossano e l'esametilciclotrisilossano. Le strutture di tali composti sono mostrate in Figura 10.

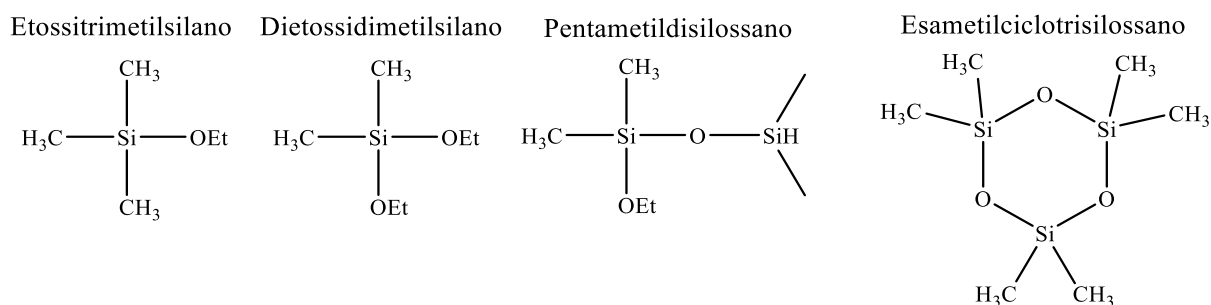


Figura 10: Strutture dei principali prodotti di degradazione del complesso **6a** con l'etossido.

La loro elevata concentrazione nel cromatogramma li esclude come soli prodotti di degradazione della colonna dello strumento, ma potrebbero essere frutto della decomposizione del legante ciclopentadienonico contenente i gruppi sililati e, di conseguenza, del complesso. Tale degradazione è stata quasi certamente innescata dall'elevata temperatura e l'elevata presenza di etossido che idrolizza i gruppi sililati. Pertanto, è possibile ipotizzare che il catalizzatore si sia decomposto, almeno in buona parte, consumando etossido ed etanolo.

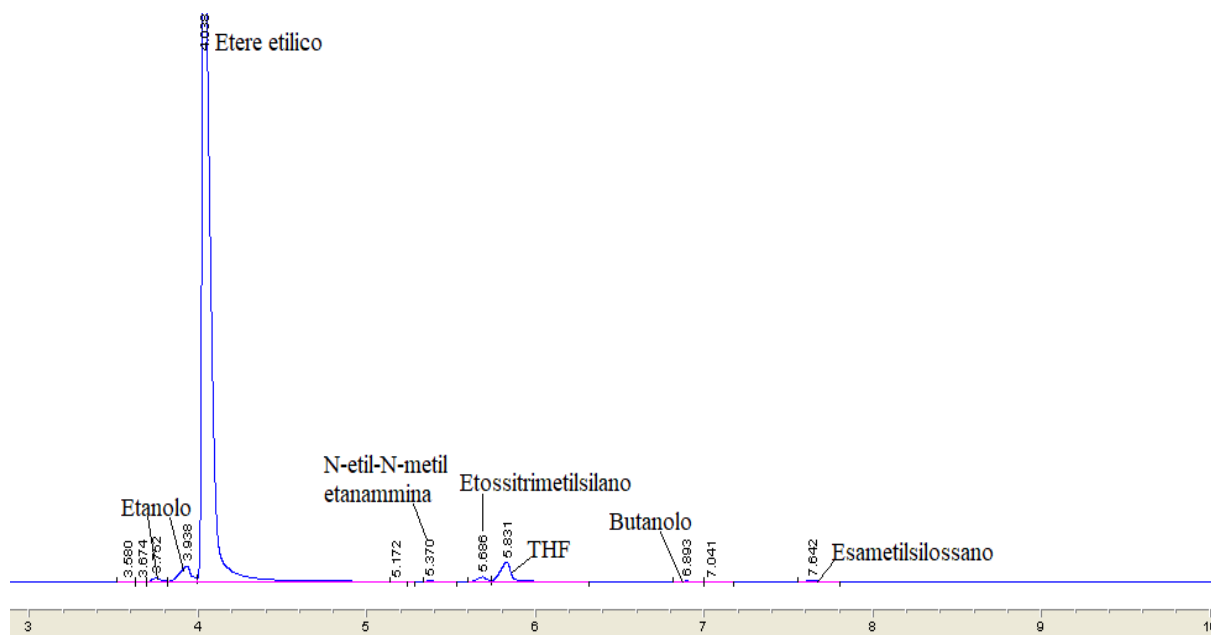


Figura 11: Prima sezione del cromatogramma, compresa tra i tempi di ritenzione di 3 e 10 minuti.

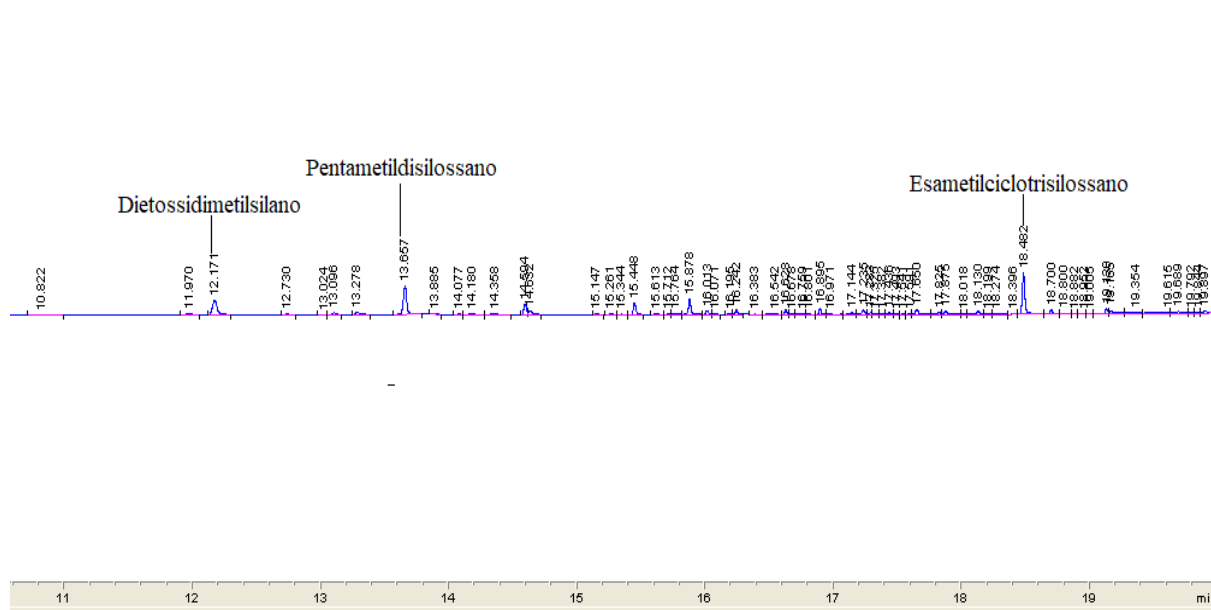


Figura 12: Ultima sezione del cromatogramma, compresa tra i tempi di ritenzione di 10 e 20 minuti.

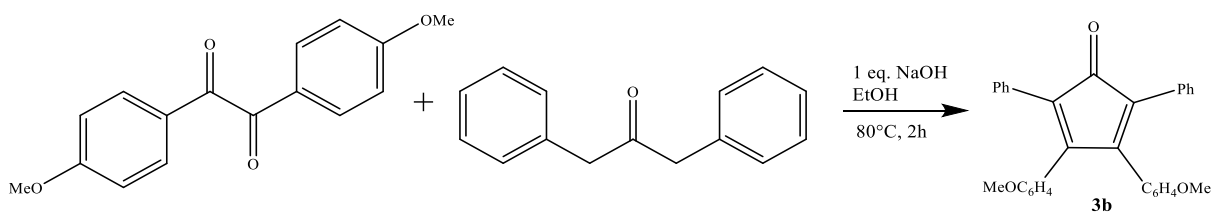
Inoltre, parte dei processi degradativi che hanno coinvolto il complesso **6a** ha inoltre portato alla formazione di N-etil-N-metil-etanamina, visibile in Figura 10, che potrebbe derivare dalla decomposizione del legante N-eterociclico. Tuttavia, una volta recuperata la frazione organica, mediante spettroscopia FT-IR è stato possibile stabilire che parte del complesso non si è degradata in quanto sono ancora visibili le bande carboniliche presenti in Figura 8.

Dai risultati ottenuti dal test catalitico si può affermare che il legante **3a** contenente i gruppi sililati non rende il complesso **6a** adatto alla Guerbet, poiché tende parzialmente a decomporsi in presenza di etossido nelle condizioni di reazione. In questo modo, consumando l'etossido (essenziale per lo step di condensazione aldolica) potrebbe non consentire alla reazione di procedere verso la formazione di n-butanolo. Da queste considerazioni si è provato a modificare il legante ciclopentadienonico utilizzando dei substrati aromatici, con l'intento di aumentarne la stabilità. In questo modo si prova a verificare se la scarsa attività catalitica è data dall'inattività del complesso o dall'eccessivo consumo di base.

2.3 COMPLESSO NEUTRO 6b

2.3.1 Sintesi del 3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone

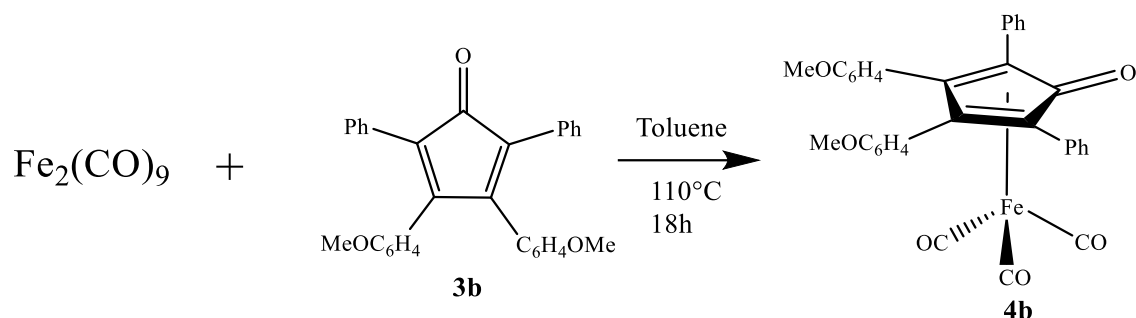
La sintesi del complesso parte dalla formazione del legante ciclopentadienonico contenente gruppi aromatici **3b**.



Schema 22: Schema di reazione della sintesi del legante **3b**.

Questa sintesi è stata ripresa da una procedura presente in letteratura³⁹. Il legante **3b** è stato ottenuto facendo reagire il 4,4-dimetossibenzile con l'1,3-difenil-2-propanone in riflusso di etanolo a 80°C in presenza di idrossido di sodio aggiunto lentamente come soluzione in etanolo con un imbuto gocciolatore. La reazione è stata seguita osservando il cambiamento del colore della soluzione: nella prima ora da gialla diventa arancione e, poi, gradualmente viola scuro. La soluzione è stata poi filtrata e il prodotto ottenuto in resa quantitativa ha un colore viola scuro brillante. La caratterizzazione è riportata nel paragrafo 4.8.

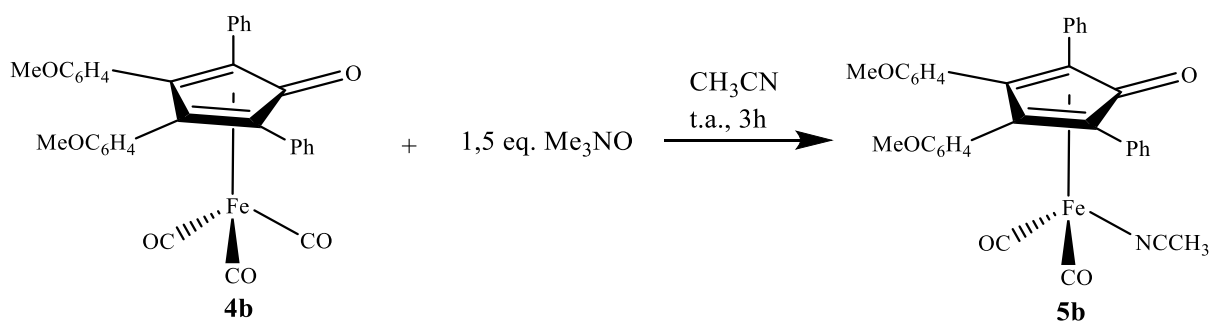
2.3.2 Sintesi del triscarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)ferro (**4b**)



Schema 23: Schema di reazione della sintesi del complesso **4b**.

La sintesi del complesso **4b** è stata ripresa da una procedura presente in letteratura¹⁴. Il legante **3b** sintetizzato viene fatto reagire con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in riflusso di toluene anidro per 18 ore. Il prodotto **4b** è stato purificato mediante colonna cromatografica di allumina usando come miscela eluente diclorometano/acetato di etile da 100/0 a 0/100. Utilizzando solo diclorometano, dalla colonna fuoriesce il legante non reagito **3b** che è meno polare del prodotto. Aumentando di polarità, si riesce poi a recuperare il complesso d'interesse. Il prodotto **4b** si presenta sottoforma di un solido stabile all'aria di colore giallo scuro, ottenuto con una resa del 50%. La caratterizzazione è stata condotta tramite spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e FT-IR ed è presente nel paragrafo 4.9. Confrontando con i valori dei numeri d'onda delle bande relativi agli stretching dei carbonili del complesso **4a** (2063, 2004, 1987 cm^{-1} **4a** vs 2067, 2013, 1997 cm^{-1} **4b**), è possibile notare che i valori sono molto vicini, verificando che le strutture dei due complessi sono simili.

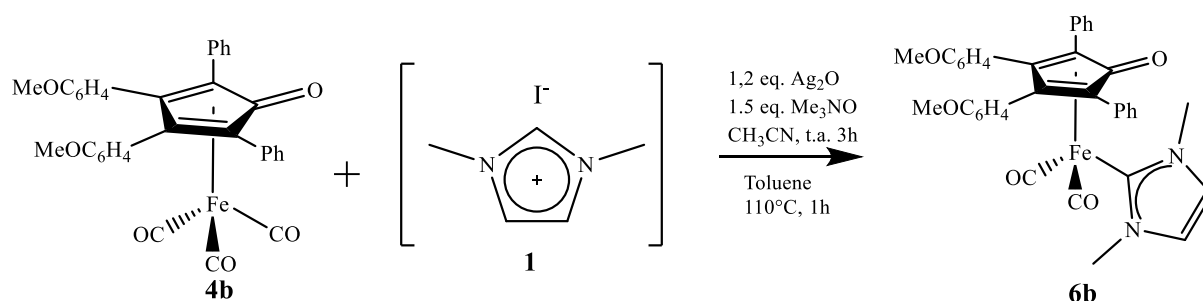
2.3.3 Sintesi di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(acetronitrile)ferro (**5b**)



Schema 24: Schema di reazione della sintesi del complesso **5b**.

La sintesi del complesso **5b** è stata condotta seguendo una procedura presente in letteratura¹⁴. Il complesso **4b** viene fatto reagire con un eccesso di Me₃NO di 1,5 equivalenti in 3 ml di acetonitrile anidro a temperatura ambiente per tre ore. Come nella sintesi del complesso **5a**, il ruolo di Me₃NO è quello di ossidare un gruppo carbonilico, liberando un sito di coordinazione e permettendo l'inserzione di un legante più labile: l'acetonitrile. Si osserva la precipitazione di un solido che viene filtrato e lavato con etere etilico ed esano. Il prodotto **5b** si presenta come un solido arancione scuro, ottenuto con una resa del 54%. La caratterizzazione effettuata mediante ¹H-NMR e FT-IR è nel paragrafo 4.10.

2.3.4 Sintesi di Dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)ferro *in situ* (**6b**)



Schema 25: Schema di reazione della sintesi del complesso **6b**.

La sintesi del secondo complesso provato come catalizzatore nella reazione di Guerbet **6b** è stata ripresa da una procedura presente in letteratura¹⁴, analoga alla sintesi del complesso **6a**. Il complesso **4b** è stato fatto reagire con il sale di imidazolio **1**, in presenza di un eccesso di 1,5 equivalenti di Me₃NO e di 1,2 equivalenti Ag₂O in acetonitrile anidro al riparo dalla luce per tre ore. Poi, portato a secco il solvente, la reazione è proseguita per un'ora in riflusso di toluene anidro. Dopo aver rimosso nuovamente il solvente, il prodotto è stato purificato mediante colonna cromatografica su allumina utilizzando diclorometano/acetato di etile (da 100/0 a 0/100). Utilizzando dapprima diclorometano puro, la prima frazione di scarto è rappresentata dal legante **3b**, che viene liberato in seguito ad una parziale decomposizione del complesso di ferro durante la reazione. Aumentando la polarità dell'eluente si osserva la fuoriuscita prima di complesso **4b** non reagito e successivamente eluendo con etilacetato puro del prodotto **6b**. Il complesso si presenta come un solido dal colore giallo-arancio, ottenuto con una resa del 47%. E' possibile notare che utilizzando il legante **3b** la resa aumenta sensibilmente rispetto a quanto ottenuto per il complesso **6a**.

2.3.5 Caratterizzazione del complesso **6b**

Il complesso è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, come visibile in Figura 13. Le bande relative agli stretching dei due gruppi carbonilici compaiono durante la reazione a 1990 cm^{-1} e 1930 cm^{-1} . Anche in questo caso, confrontando tali valori con quelli relativi agli stretching vibrazionali dei carbonili del complesso **5b**, è possibile osservare lo spostamento delle bande a valori inferiori di numero d'onda a causa della maggiore forza dell'NHC come legante rispetto all'acetonitrile. In aggiunta, i segnali relativi al legante ciclopentadienonico sono i seguenti:

- 1572 cm^{-1} per il carbonile;
- $1606, 1518\text{ cm}^{-1}$ per i doppi legami del legante ciclopentadienonico.

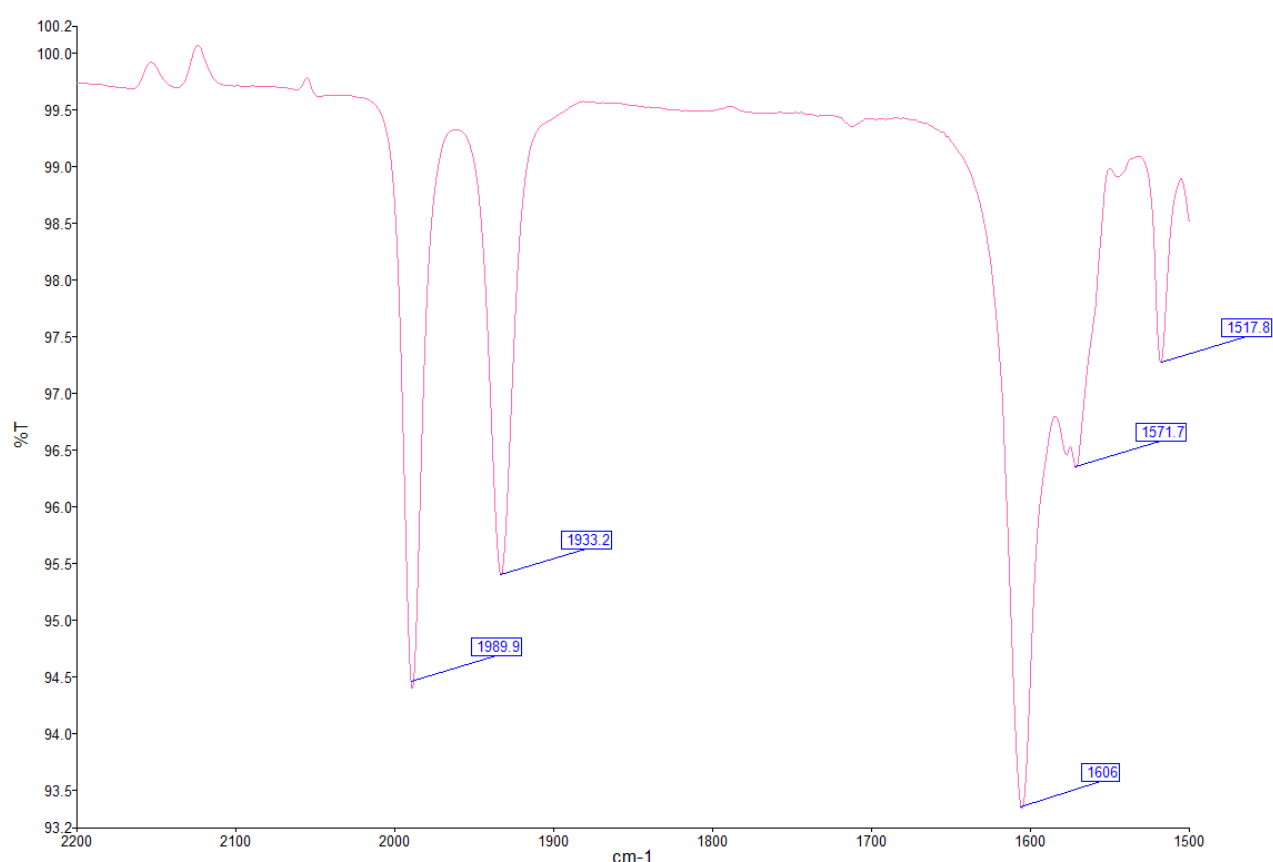


Figura 13: Spettro IR in diclorometano del complesso **6b**.

Il complesso è stato anche caratterizzato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$, riportato qui di seguito in Figura 13. I picchi rilevati nello spettro sono i seguenti:

- 2.93 ppm, un singoletto con integrazione di circa 6 relativo ai metili legati agli azoti del legante imidazolico (contrassegnato con il colore blu);
- 3.10 ppm, un singoletto con integrazione di circa 6 relativo ai metili legati agli ossigeni del legante ciclopentadienonico (colore giallo);

- 5.88 ppm, un singoletto con integrazione di circa 2 relativo ai due H legati ai carboni dell'anello imidazolico (colore verde);
- 6.50-8.33, un multipletto con integrazione di circa 18 relativo agli H aromatici del legante ciclopentadienonico (colore rosso). L'integrazione risulta leggermente superiore a 18 in quanto a 7,05 ppm cade anche il picco relativo al solvente, sovrapponendosi ai picchi degli idrogeni aromatici.

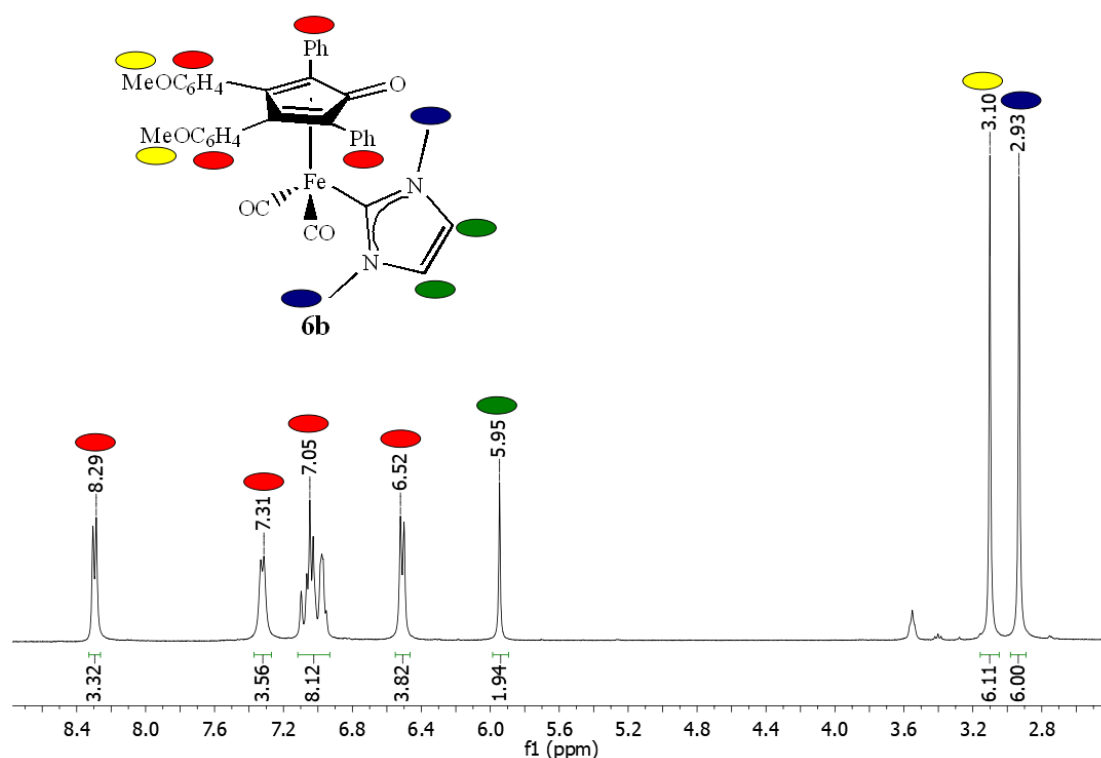
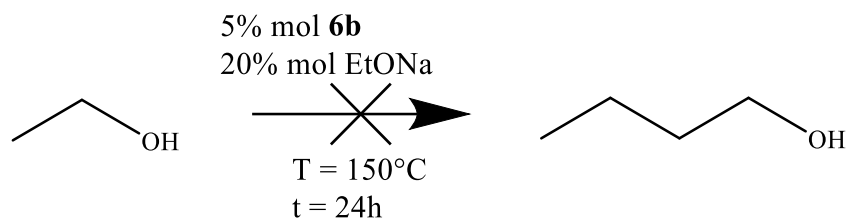


Figura 14: Spettro $^1\text{H-NMR}$ in toluene deuterato del complesso **6b**.

Analogamente al complesso **6a**, la mancanza del picco relativo al gruppo $-\text{NCHN}-$ imidazolico appartenente al sale d'imidazolio libero **1** a 10,02 ppm dimostra la sua assenza. Inoltre, la formazione del legame tra il ferro e il legante NHC viene verificata attraverso la comparsa del segnale del carbonio carbenico legato al ferro a 182 ppm, come riportato nel paragrafo 4.11 della parte sperimentale. La caratterizzazione mediante spettroscopia $^{13}\text{C-NMR}$ e l'ESI-MS sono riportati nel paragrafo 4.11 nella parte sperimentale.

2.3.6 Prova di catalisi Guerbet

Una volta sintetizzato e purificato, il complesso **6b** è stato testato come catalizzatore nella reazione di Guerbet in condizioni analoghe a quelle utilizzate per **6a**. In tabella 2 sono riportate le quantità impiegate.



Schema 26: Prova di catalisi della reazione di Guerbet del complesso **6b**.

	Etanolo	Complesso 6b	Etossido di sodio
Moli (mmol)	4,128	0,206	0,826
Massa (g)	/	0,148	0,058
Volume (ml)	0,25	/	/

Tabella 2: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prova di catalisi.

A causa della bassa solubilità del complesso **6b** in etanolo, per garantire una buona miscelazione durante la reazione è stato necessario dimezzare il carico catalitico al 5%. Dopo 24h di reazione a 150°C in presenza del co-catalizzatore basico (NaOEt al 20%) si è fermata la reazione. In questo caso non è stato osservato alcun aumento di pressione nel micro-reattore a temperatura ambiente. Come per il complesso **6a**, sono stati aggiunti 0,15 ml di THF anidro e la soluzione è stata diluita con etere etilico. Dopo la decantazione della frazione insolubile, si è prelevata un'aliquota del surnatante per l'iniezione nel sistema GC-FID. Il gascromatogramma ottenuto è riportato nella Figura 15. Purtroppo, la conversione di etanolo e la resa in n-butano registrati sono state entrambe non superiori a quelle ottenute con la prova in bianco. Pertanto, il complesso neutro **6b** nella quantità che è possibile disciogliere in etanolo a temperatura ambiente non è in grado di attivarsi efficacemente nelle condizioni di reazione. Inoltre, per tale motivo è stato deciso di non eseguire la caratterizzazione GC-MS sulla soluzione.

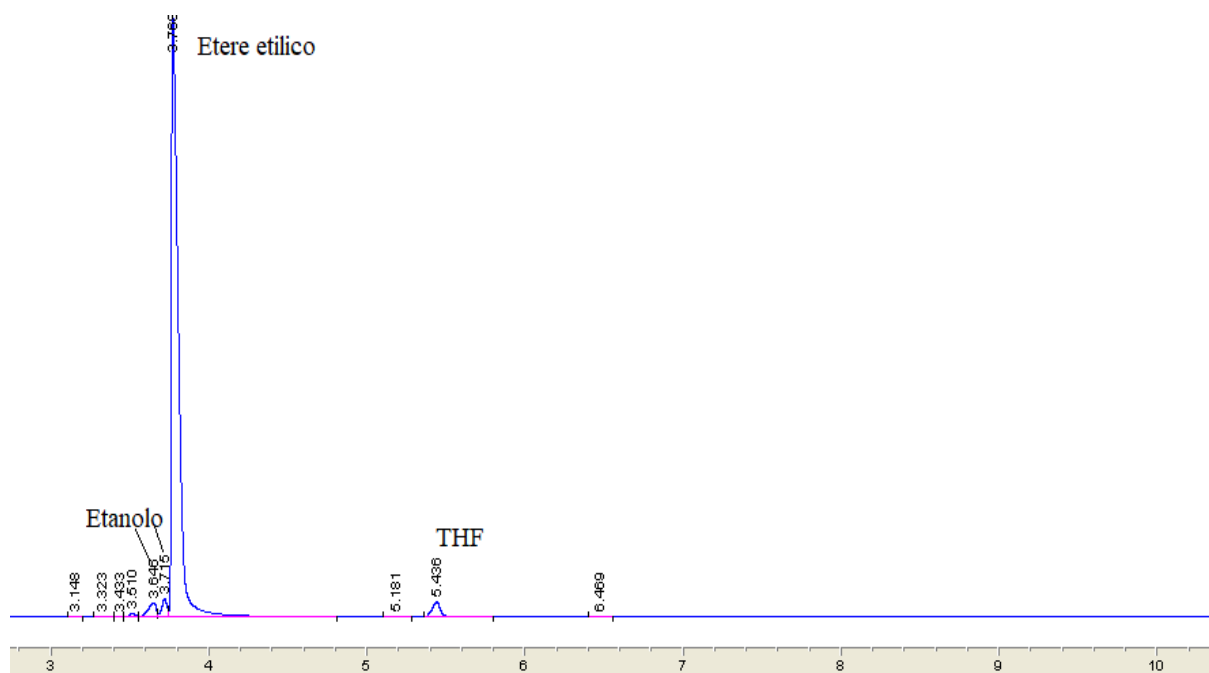


Figura 15: Sezione del cromatogramma compresa tra 3 e 10 minuti.

Una volta portata a secco la miscela di fine reazione, il solido residuo è stato invece sottoposto ad analisi mediante spettroscopia FT-IR. Dall'analisi è stato possibile osservare ancora bande molto intense relative ai carbonili del complesso **6b**. Da questo si può quindi evidenziare come nelle condizioni testate il complesso tenda a rimanere piuttosto stabile, a differenza del complesso **6a**. La formazione del solido insolubile sul fondo del microreattore a fine reazione può essere ascrivibile alla formazione di composti insolubili del ferro probabilmente derivanti dalla parziale decomposizione del complesso **6b**. Dai risultati catalitici delle Guerbet è chiaro che il complesso non è attivo. Sulla base delle conoscenze pregresse del gruppo di ricerca riguardo la reattività di complessi simili a base di rutenio si può ipotizzare che la parte di complesso degradata potrebbe derivare da specie intermedie instabili che tendono a decomporsi. Inoltre, considerando la reattività dei complessi sintetizzati da Knölker¹⁰, le specie intermedie potrebbero essere la specie idrurica oppure la specie contenente una vacanza elettronica, come mostrato nello Schema 3. Dato che il complesso **6b** è molto simile a quelli di Knölker¹⁰ ma con l'unica differenza di un legante NHC sostituito al posto di un carbonile e dato che la reazione di Guerbet prevede una deidrogenazione seguita da una idrogenazione, come presentato nel ciclo di Casey¹¹, le specie intermedie che potrebbero formarsi sono simili a quelle mostrate nello Schema 2.

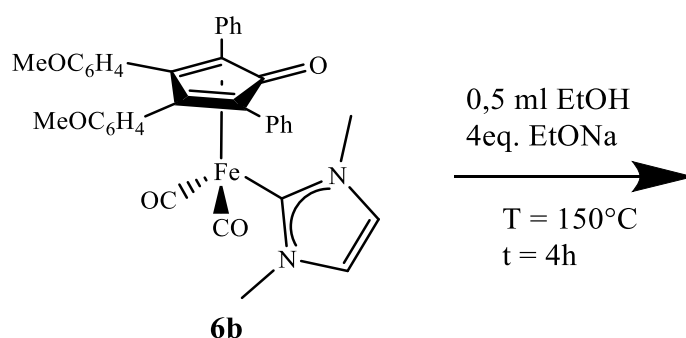
Allo scopo di isolare eventuali specie attivate nelle condizioni della reazione di Guerbet il complesso **6b** è stato sottoposto a prove di reazione in etanolo in diverse condizioni.

2.3.7 Prove di reattività

In generale, le prove di reattività svolte hanno avuto lo scopo di ridurre i gradi di libertà e di portare le condizioni a cui è sottoposto il complesso a quantità inferiori per poter eseguire un maggior numero di esperimenti con la stessa quantità di complesso, con il principale scopo di valutare la reale stabilità del complesso **6b** o la formazione di eventuali intermedi che però non risultano attivi. Queste informazioni potrebbero essere impiegate per riprogettare il catalizzatore. In particolare, si è tentato di dimostrare l'evoluzione del complesso ad una specie intermedia, derivante dal complesso dovuta al distacco di un carbonile o del legante NHC, attesa per l'eventuale attivazione del complesso come catalizzatore. Essendo tali composti probabilmente instabili all'aria e all'acqua, le analisi svolte mediante spettroscopia FT-IR sono state condotte sotto ambiente inerte. Per capire come l'etossido di sodio influenzi la reattività, sono state condotte due prove per ogni complesso, di cui solo in una è stato aggiunto. Inoltre, quest'ultimo è stato aggiunto con un eccesso di quattro equivalenti, in modo da riprodurre l'eccesso rispetto al catalizzatore presente nelle prove di catalisi. Il tempo di conduzione delle prove è stato di 4 ore, in quanto si è ritenuto che sia il giusto compromesso tra la durata completa di una prova catalitica di 24h e il tempo minimo sufficiente perché il catalizzatore possa formare altre specie in concentrazioni osservabili.

Per il complesso **6b** sono state condotte le prove di reattività riportate qui di seguito.

a) in etanolo con etossido:



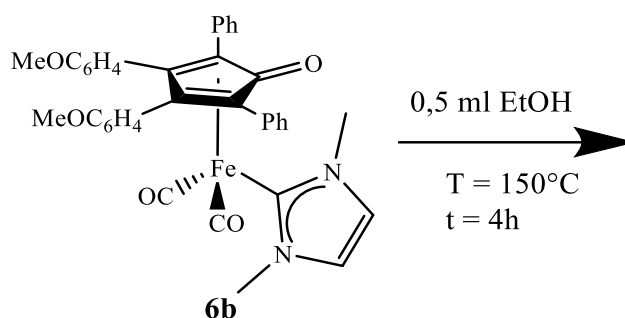
Schema 27: Prova di reattività con etossido del complesso **6b**.

	Complesso 6b	Etossido di sodio
Moli (mmol)	0,039	0,156
Massa (g)	0,028	0,11

Tabella 3: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prova di reattività.

Al termine del tempo, la soluzione nel microreattore è di colore giallo con tracce di nero, indice della degradazione termica e del complesso a causa della presenza della base. Facendo una prova IR, visibile in Figura 16, sono visibili i picchi dei carbonili del complesso neutro **6b**. Siccome non è visibile alcun spostamento di banda, è possibile stabilire che non si sia formata alcuna specie attiva per il ciclo catalitico.

b) In etanolo senza etossido:



Schema 28: Prova di reattività senza etossido del complesso **6b**.

	Complesso 6b
Moli (mmol)	0,039
Massa (g)	0,028

Tabella 4: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prova di reattività.

Per osservare se la base potesse inibire la formazione di una specie differente dal complesso iniziale o influenzare la parziale degradazione, è stata condotta una prova identica senza etossido. Al termine del tempo, la soluzione nel microreattore appare gialla con tracce di nero, indice anche in questo caso di degradazione termica. Visualizzando la Figura 16, anche in questa prova non è visibile alcun spostamento delle bande carboniliche. Anche in questo caso sembra che non si sia formata alcuna specie attiva e che il complesso non vada incontro a nessun tipo di reazione con l'etanolo.

A seguito delle prove svolte, è possibile affermare che il complesso **6b** non è attivo come catalizzatore omogeneo per la reazione di Guerbet, in quanto in etanolo e in tali condizioni tende solamente a degradarsi parzialmente per via termica. In generale, nelle condizioni della reazione di Guerbet né il carbonile né il legante NHC tendono a separarsi dal ferro per formare una specie attiva contenente una vacanza elettronica, ma il loro distacco è provocato solamente dai fenomeni di degradazione.

Al di là dello scarso risultato per quel che riguarda l'attività catalitica nella reazione di Guerbet è interessante la stabilità del complesso in condizioni spinte, che potrà essere sfruttata in altre applicazioni.

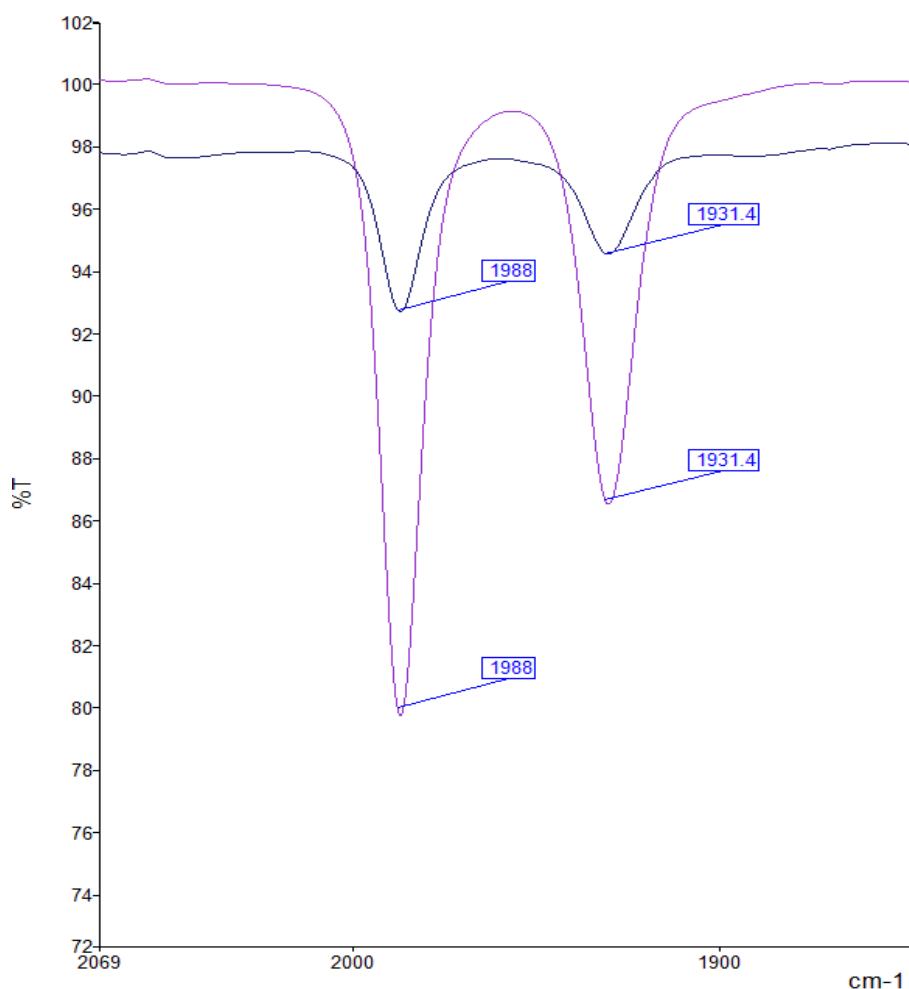


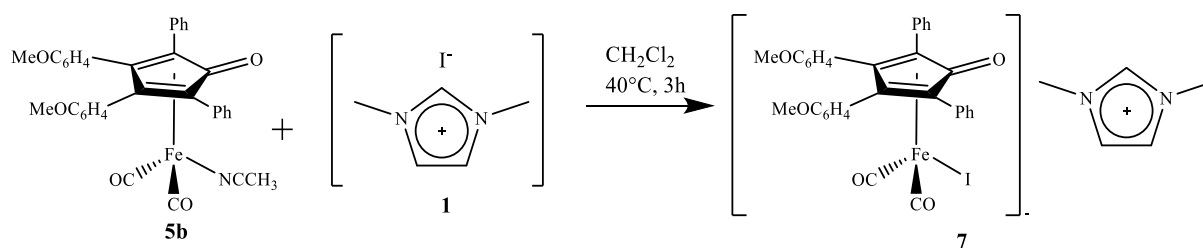
Figura 16: Spettro IR in diclorometano delle due prove di reattività. In colore nero è rappresentato lo spettro della prova a) con l'etossido. In colore viola è rappresentata la prova b) senza etossido.

Pertanto, per poter forzare la formazione di un sito vacante si è sostituito il legante NHC con uno molto più labile, cioè un alogenuro, presente nella coppia ionica **7** (Schema 29). Infatti, essendo dei leganti σ - e π -donatori, instaurano legami più deboli, quindi è possibile che si distacchino durante la reazione generando delle vacanze e che facilitino la formazione di specie attive per la catalisi.

2.4 COPPIA IONICA 7

Negli studi precedenti concernenti la reattività dei complessi catalitici di rutenio³², si è notato che diversi tipi di coppie ioniche sono attive cataliticamente per la reazione di Guerbet. Pertanto, si è cercato di trovare un parallelismo con la coppia ionica **7** a base di ferro, contenente il complesso carico negativamente accoppiato all'imidazolio come controcatone.

2.4.1 Sintesi di dicarboniliodo-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)-ferro 1,3-dimetil-imidazolio (**7**)



Schema 29: Schema di reazione della sintesi del complesso **7**.

Il reagente di partenza è il complesso **5b**, il quale è stato fatto reagire con il sale **1** in riflusso di diclorometano anidro per 3 ore. In questo modo, il legante labile -NCCCH₃ viene sostituito da uno ioduro che agisce da anione nel reagente **1**. Il complesso così ottenuto **7** ha una carica negativa, controbilanciata dalla presenza del catione 1,3-dimetilimidazolio, formando in questo modo una coppia ionica. Il prodotto viene purificato mediante precipitazione da diclorometano con esano, in modo separare il complesso **7** sottoforma di precipitato dal legante **3b** che tende a staccarsi dal complesso durante la reazione. Poi, si ripete lo stesso da diclorometano con toluene, in modo da separare l'eventuale residuo di **1** che non ha reagito. Il prodotto **7** purificato si presenta come un solido arancione scuro ed è stato ottenuto con una resa del 60%.

2.4.2 Caratterizzazione del complesso **7**

La coppia ionica è stata caratterizzata mediante spettroscopia IR in soluzione, come visibile in Figura 17. I picchi relativi al complesso **7** sono presenti alle seguenti frequenze:

- 1989 e 1933 cm⁻¹, relativi ai carbonili legati all'atomo di ferro;
- 1606 cm⁻¹, relativo ai doppi legami del legante ciclopentadienonico.

Confrontando le frequenze relative ai carbonili con le analoghe del complesso **6b** (1988, 1930 cm⁻¹) visibili in Figura 12, non si osserva uno spostamento marcato delle bande. Infatti, nonostante lo ioduro sia un legante molto più debole rispetto all'NHC, lo spostamento della

banda verso frequenze maggiori è controbilanciata dalla presenza della carica negativa del complesso. Questo avviene in quanto il ferro tende a retrodonare la carica negativa sui carbonili, indebolendo a sua volta i legami carbonio-ossigeno. Tuttavia, l'effetto della retrodonazione viene comunque mitigato dalla delocalizzazione della carica negativa tra il legante ciclopentadienonico e il metallo, rendendo lo spostamento delle bande dei carbonili rispetto al complesso neutro esiguo.

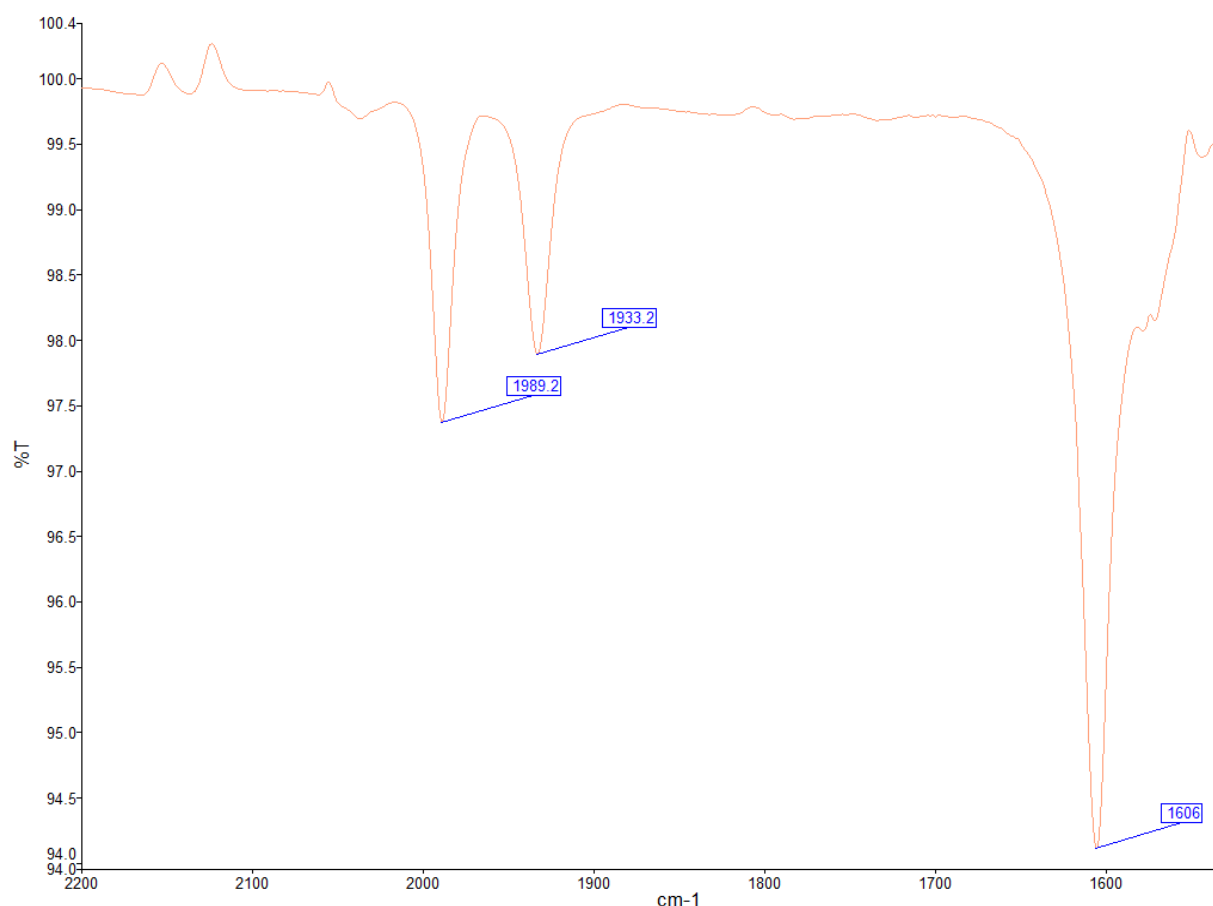


Figura 17: Spettro IR in diclorometano della coppia ionica 7.

Il complesso è stato anche caratterizzato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$, riportato qui di seguito in Figura 18. I picchi rilevati nello spettro sono i seguenti:

- un singoletto a 3,69 ppm con integrazione di circa 6, corrispondente ai due metili legati agli azoti del controcatone d'imidazolio (colore blu);
- un singoletto a 3,78 ppm con integrazione di circa 6, corrispondenti ai due metili legati agli ossigeni del legante ciclopentadienonico (colore giallo);
- un doppietto a 6,64 ppm con integrazione di circa 2, corrispondenti ai due gruppi CH dell'anello imidazolico (colore verde);

- due multipletti compresi tra 7,08 e 7,64 ppm con integrazione di circa 18, corrispondenti agli idrogeni aromatici del legante ciclopentadienonico (colore rosso);
- un singoletto a 8,57 ppm con integrazione di circa 1, corrispondente all'idrogeno imidazolico (colore celeste).

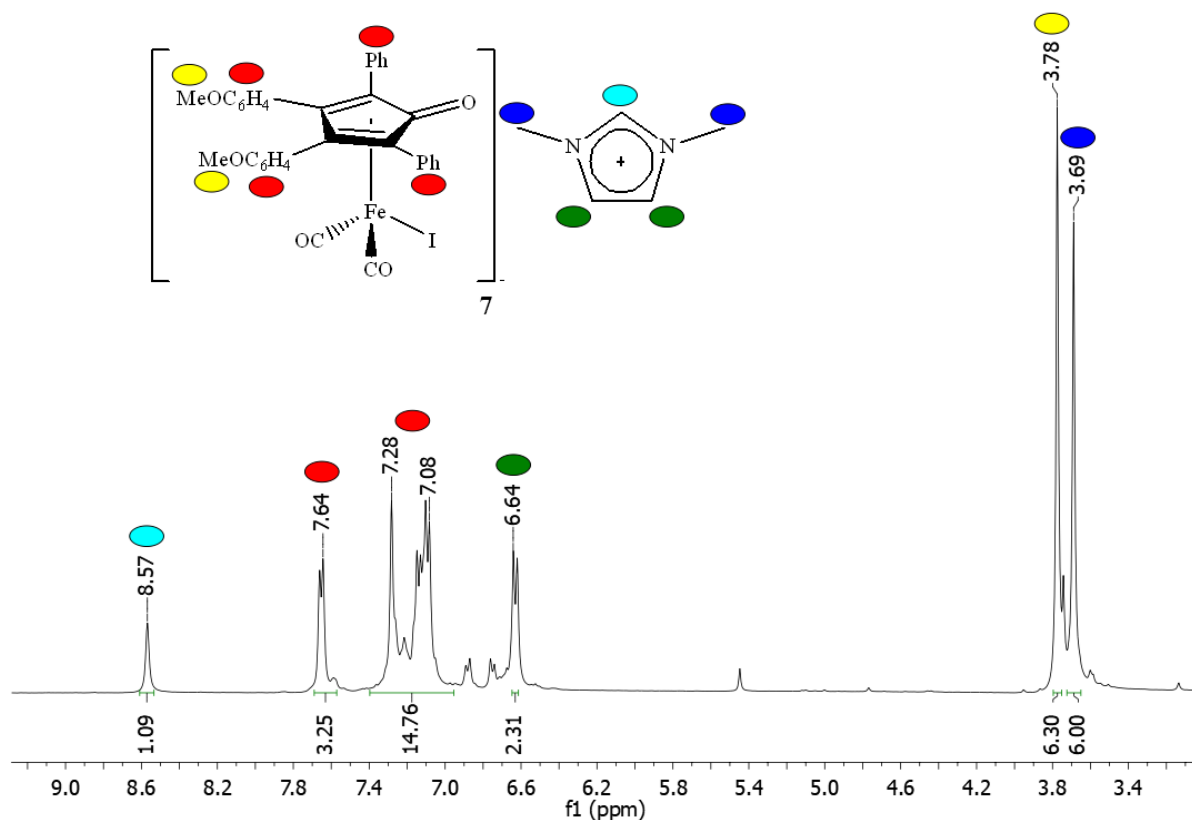


Figura 18: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **7** in acetonitrile deuterato.

La caratterizzazione mediante spettroscopia $^{13}\text{C-NMR}$ e l'ESI-MS sono riportati nel paragrafo 4.12 della parte sperimentale.

2.4.3 Voltammetria ciclica (CV)

Per valutare le proprietà redox del complesso **7** e confrontarle con quelle del complesso **6b** caratterizzato in lavori precedenti è stata effettuata una voltammetria ciclica. L'interesse in particolare risiede nella verifica della presenza di processi di ossido-riduzione reversibili a potenziali che potrebbero rendere il nuovo complesso un candidato per la reazione elettrocatalitica di ossidazione dell'acqua⁴⁰, reazione impiegata per la produzione sostenibile di ossigeno molecolare. Infatti, i complessi ciclopentadienonici neutri e con i leganti NHC del tipo **6**, essi hanno mostrato attività elettrocatalitica come catalizzatori per questa reazione³⁹.

I voltammogrammi ciclici del complesso **7** sono stati registrati in collaborazione con il Dr. Isacco Gualandi su un analizzatore elettrochimico che utilizza una cella a tre elettrodi con:

- un disco di carbonio vetroso ($0,071 \text{ cm}^2$) come elettrodo di lavoro;
- un elettrodo di riferimento Ag/AgNO₃ (0,1 M);
- un filo di platino come contro elettrodo.

Le scansioni sono state eseguite sotto atmosfera di azoto a temperatura ambiente. Come riferimento interno si è utilizzata la coppia redox Ferrocene (Fc) / Ione Ferrocinio (Fc⁺) e tutti i potenziali sono stati quotati relativamente alla coppia Fc/Fc⁺. La finestra di potenziale studiata è compresa tra il potenziale positiva di 1,2 V e il potenziale negativo di -2,8 V. La soluzione contenente il complesso **7** per l'analisi è stata preparata in concentrazione 2 mM in acetonitrile anidro. Come elettrolita di supporto è stato aggiunto l'esafluorofosfato di tetrabuttilammonio (TBAPF₆) in modo che la sua concentrazione sia 0,1 M. Le quantità dei composti impiegati sono presentati nella Tabella 5.

Composto	Concentrazione (M)	Moli (mmol)	Massa (g)	Volume (ml)
Coppia ionica 7	$2 \cdot 10^{-3}$	0,040	0,034	/
TBAPF ₆	0,1	5,00	1,94	/
CH ₃ CN anidro	/	/	/	20

Tabella 5: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la CV.

Durante la preparazione della soluzione, si è notato che il complesso **7** non si è solubilizzato del tutto nell'acetonitrile, pertanto è rimasto del precipitato sul fondo che potrebbe aver influito sulla misurazione. Sono state effettuate tre misurazioni variando la velocità di scansione: 1 mV/s, 20 mV/s, e 500 mV/s. In Tabella 6 sono elencati i principali potenziali di picco registrati in anodica e in catodica e le relative intensità di corrente.

Velocità di scansione	Scansione anodica		Scansione catodica	
	E _p (V)	I _p (A)	E _p (V)	I _p (A)
1	0,01	$9,35 \cdot 10^{-5}$	/	/
20	0,12	$1,03 \cdot 10^{-5}$	/	/
	1,00	$1,20 \cdot 10^{-5}$		
500	0,01	$6,36 \cdot 10^{-5}$	/	/

	1,02	$4.77 \cdot 10^{-5}$		
--	------	----------------------	--	--

Tabella 6: Elenco dei risultati della CV del complesso 7.

Nelle Figure 19, 20 e 21 sono riportati i voltammogrammi ciclici registrati alle tre diverse velocità.

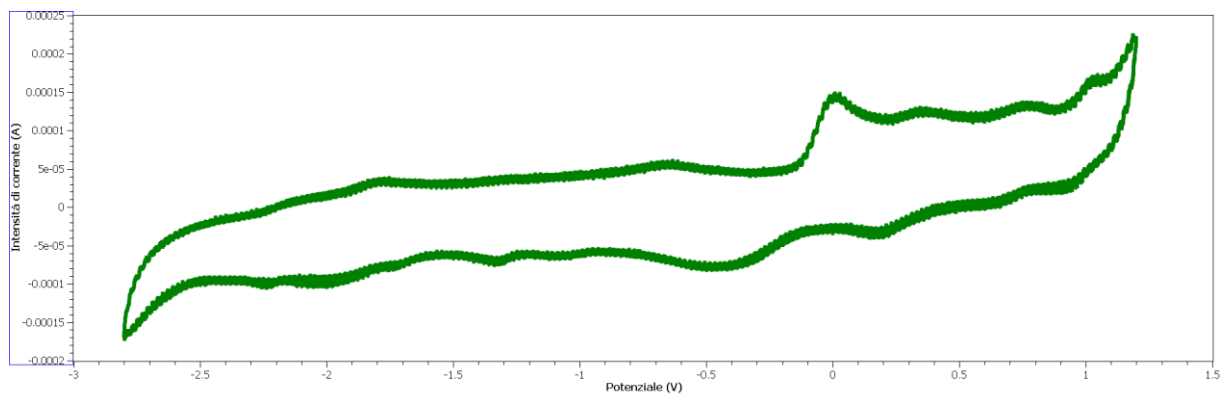


Figura 19: Voltammogramma ciclico registrato con una velocità di scansione di 1 mV/s.

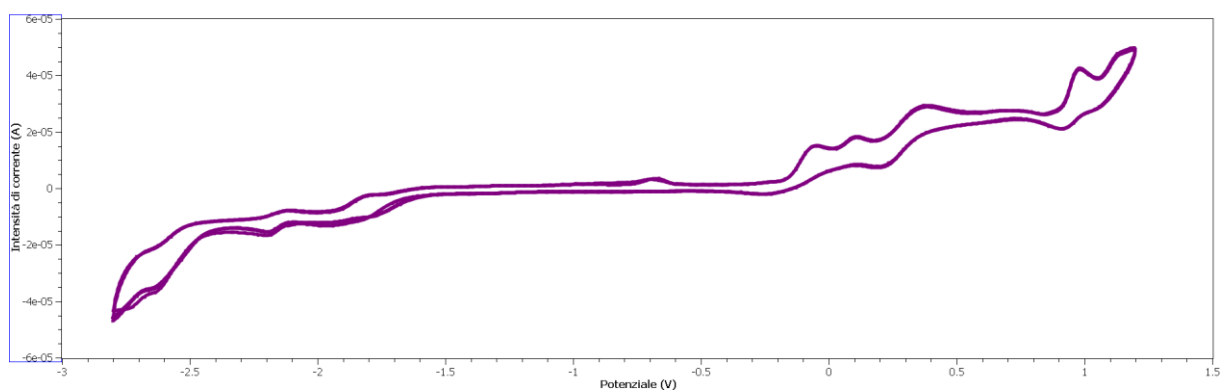


Figura 20: Voltammogramma ciclico registrato con una velocità di scansione di 20 mV/s.

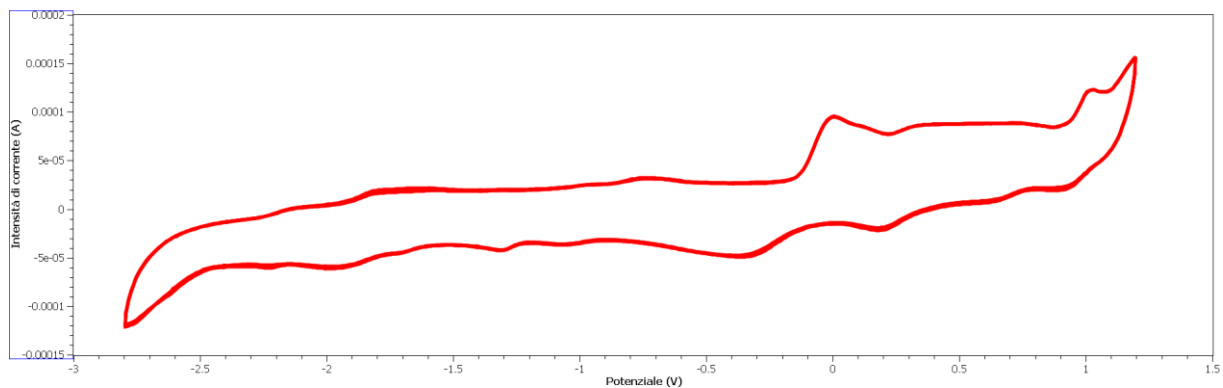


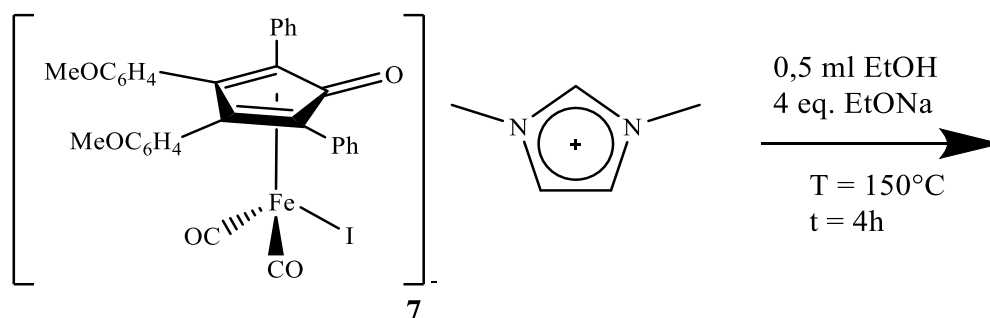
Figura 21: Voltammogramma ciclico registrato con una velocità di scansione di 500 mV/s.

Dai voltammogrammi sopra riportati è possibile osservare in corrente anodica un picco a circa 0 volt che risulta non accompagnato dal suo processo inverso nella scansione di ritorno. Dai grafici sopra riportati è possibile notare come non risultino picchi di ossido-riduzione del complesso reversibili. Inoltre, la solubilizzazione parziale del complesso e la conseguente presenza di precipitato potrebbero aver influito sul risultato dell'analisi complicando ulteriormente il voltammogramma. Tuttavia, è chiaro che il sistema redox dato dalla coppia ionica **7** sia non sia caratterizzato da comportamenti redox reversibili. Infatti, a seguito dell'ossidazione il complesso potrebbe essersi degradato mediante delle reazioni chimiche parassite. In conclusione, non avendo processi anodici e catodici reversibili potenzialmente sfruttabili, la coppia ionica **7** non è adatta come catalizzatore in reazioni elettrocatalitiche.

2.4.4 Prove di reattività

Per testare se la presenza di un legante più labile come lo ioduro potesse migliorare la reattività del complesso e portare alla formazione di una qualche specie differente, sono state realizzate delle prove analoghe a quelle con **6b**. E' stato preferito condurre le prove preliminari prima della prova catalitica in quanto le quantità di catalizzatore richieste per effettuare le prove catalitiche in soluzione del reagente (EtOH) richiedono quantità sostanziali di catalizzatore.

a) In etanolo con etossido



Schema 30: Prova di reattività con etossido del complesso **7**.

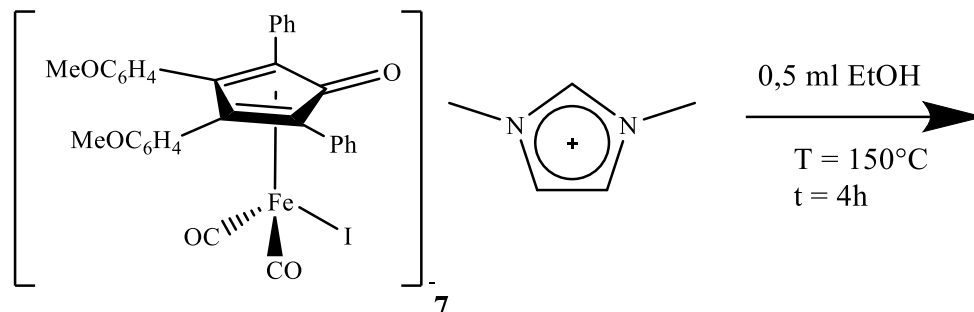
	Complesso 7	Etossido di sodio
Moli (mmol)	0,029	0,118
Massa (g)	0,025	0,010

Tabella 7: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prima prova di reattività.

Al termine del tempo, la soluzione nel microreattore ha assunto un colore nero, indice della degradazione del complesso durante la prova. Ciò viene confermato analizzando lo spettro FT-IR ottenuto, visibile in Figura 22. I picchi relativi ai carbonili nella regione tra 1800 e 2000 cm⁻¹

¹ non sono più visibili, quindi si presume che il complesso **7** si è completamente degradato in tali condizioni.

b) In etanolo senza etossido:



Schema 31: Prova di reattività senza etossido del complesso **7**.

	Complesso 7
Moli (mmol)	0,029
Massa (g)	0,025

Tabella 8: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la seconda prova di reattività.

Al termine del tempo, anche in questo caso la colorazione osservata è nera. Visualizzando lo spettro FT-IR in Figura 22, la mancanza di segnali nella regione dei carbonili fa concludere che il complesso si sia completamente degradato durante la reazione. Dato che in questa prova la base non è stata aggiunta, è possibile stabilire che la coppia ionica sia sensibile alla temperatura e che pertanto degrada completamente a 150°C sia in ambiente basico che neutro.

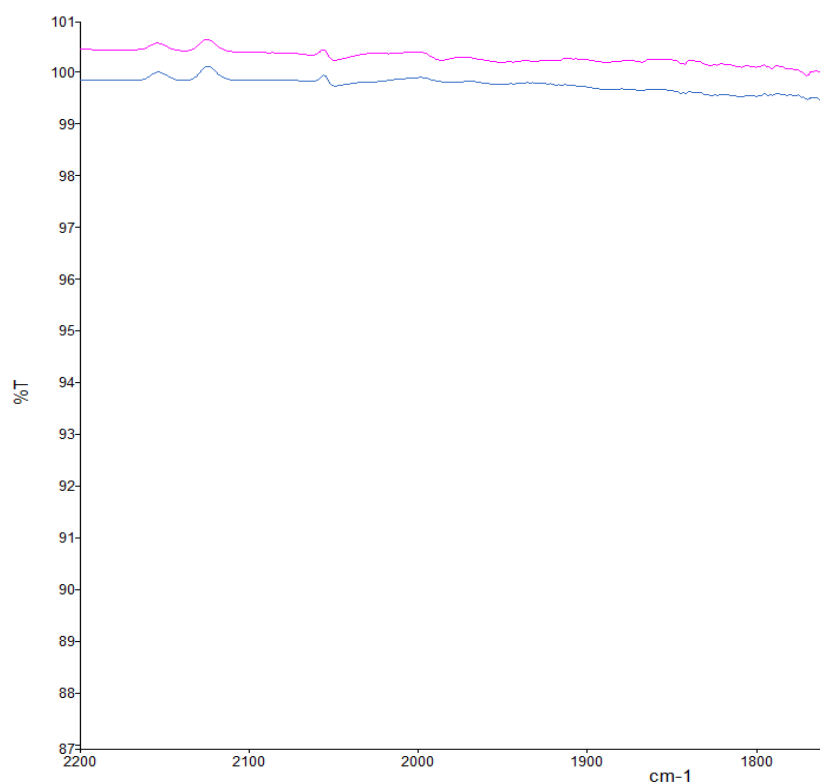


Figura 22: Spettri IR in diclorometano delle prove di reattività. In colore blu è rappresentata lo spettro della prova a) con l'etossido. In colore viola lo spettro della prova b) senza etossido.

Alla luce dei risultati ottenuti, è possibile stabilire che la coppia ionica non sia adatta come catalizzatore per la reazione di Guerbet in quanto, essendo termolabile, non riesce a lavorare alla temperatura richiesta per la reazione di Guerbet. Infatti, la sostituzione del legante NHC con lo ioduro, legante molto più debole, se da un lato avrebbe portato ad una maggiore tendenza a formare una specie attiva contenente una vacanza, dall'altro ha facilitato la degradazione termica del complesso. Alla luce di tale risultato, si è deciso di non condurre una prova catalitica con il complesso **7**.

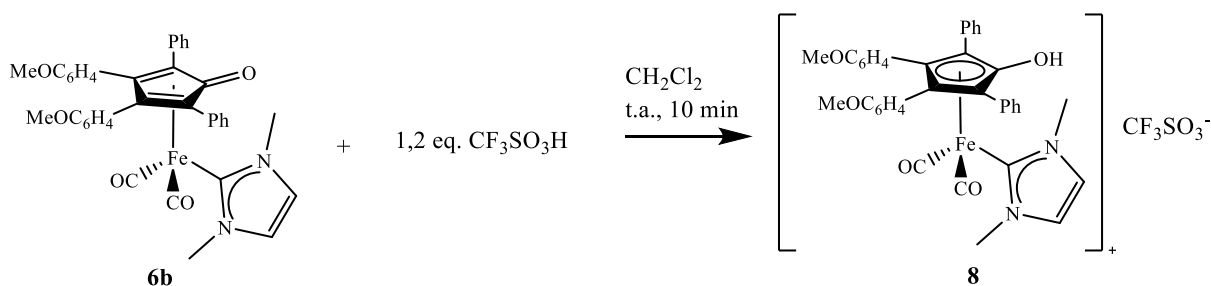
In conclusione, l'energia termica non ha portato a nessun tipo di reattività né con complessi neutri né con la coppia ionica. A questo punto, si è provato a studiare se fosse possibile attivare questa famiglia di complessi verso l'etanolo tramite fotoattivazione.

2.5 COMPLESSI PROTONATI

In riferimento all'esperienza del gruppo con questi complessi di ferro¹⁴, si è osservato che particolari complessi subissero il rilascio di carbonili se irraggiati da luce visibile bianca o UV. Tali composti sono cationici e si ottengono mediante la protonazione del legante ciclopentadienonico ad ottenere come legante un idrossiciclopentadienilico aggiungendo un acido protico forte, quale l'acido triflico. Allo scopo quindi di favorire il distacco di un legante

carbonilico per favorire la pre-attivazione del complesso, dapprima si è sintetizzato il complesso ionico **8** ed è stata valutata la sua reattività in etanolo in presenza di luce.

2.5.1 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-iliden)ferro triflato (**8**)



Schema 32: Schema di reazione della sintesi del complesso **8**.

La sintesi del complesso **8** è stata ripresa da una procedura presente in letteratura¹⁴. Il complesso neutro **6b** è stato fatto reagire in atmosfera inerte con un eccesso di 1,2 equivalenti di acido trifluorometansolfonico in diclorometano anidro per circa 10 min a temperatura ambiente. Il ruolo dell'acido triflico è di protonare il complesso di partenza, cedendo un protone al legante ciclopentadienonico. Inoltre, il complesso così formato presenta una carica formale positiva, la quale viene bilanciata dall'anione dell'acido stesso. Durante la reazione, si nota la precipitazione di un solido, corrispondente al complesso voluto. Portato a secco il solvente, il prodotto è stato purificato mediante precipitazioni successive impiegando esano e diclorometano, in modo da separare l'acido non reagito. Il complesso protonato **8** si presenta come un solido giallo scuro instabile alla luce ed è stato ottenuto con una resa dell'86%.

2.5.2 Caratterizzazione del complesso **8**

Il complesso **8** è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, come visibile in Figura 23. Le bande caratteristiche dei due gruppi carbonilici sono presenti alle frequenze di 2023 e 1976 cm^{-1} . In questo caso, le frequenze relative alle vibrazioni dei carbonili sono maggiori rispetto alle analoghe del complesso neutro **6b** (1988, 1930 cm^{-1}) e della coppia ionica **7** (1989, 1933 cm^{-1}), visibili rispettivamente nelle Figure 13 e 17. Ciò è dovuto al fatto che la carica positiva del complesso rende il ferro centrale più elettronepovero; la tendenza alla retrodonazione verso i carbonili viene ridotta, indebolendo i legami metallo-carbonio e, a sua volta, rafforzando i legami carbonio-ossigeno. Questo comportamento si traduce con lo spostamento delle bande carboniliche di risonanza del legame carbonio-ossigeno a valori maggiori di frequenza e rende il carbonile meno fortemente legato al metallo e quindi più facilmente rimuovibile.

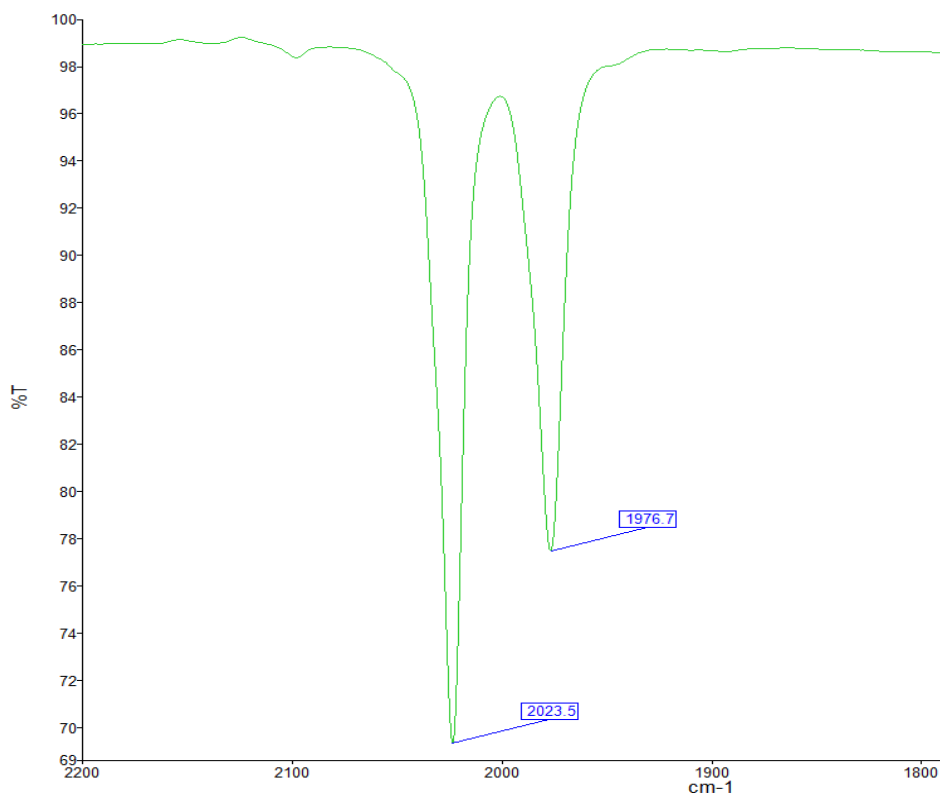


Figura 23: Spettro FT-IR del complesso **8** in diclorometano.

Il complesso **8** è stato caratterizzato anche mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$, come mostrato in Figura 24. I picchi caratteristici del complesso esaminato sono i seguenti:

- un singoletto a 3,41 ppm con integrazione di circa 6 che corrisponde ai metili legati agli azoti dell'anello imidazolico (contrassegnato con il colore blu);
- un singoletto a 3,74 ppm con integrazione di circa 6 che corrisponde ai metili legati agli ossigeni presenti nel legante ciclopentadienonico (colore giallo);
- un doppietto a 6,74 ppm con integrazione di circa 2 relativo ai due CH dell'anello imidazolico (colore verde);
- due multipletti tra 7,15 ppm e 7,45 ppm con integrazione complessiva di circa 18 che corrispondono agli idrogeni legati agli anelli aromatici del legante ciclopentadienonico (colore rosso).

Il picco che risulta allargato presente a 4,18 ppm corrisponde all'acqua sottoforma di umidità assorbita dal complesso protonato durante il tempo dell'analisi.

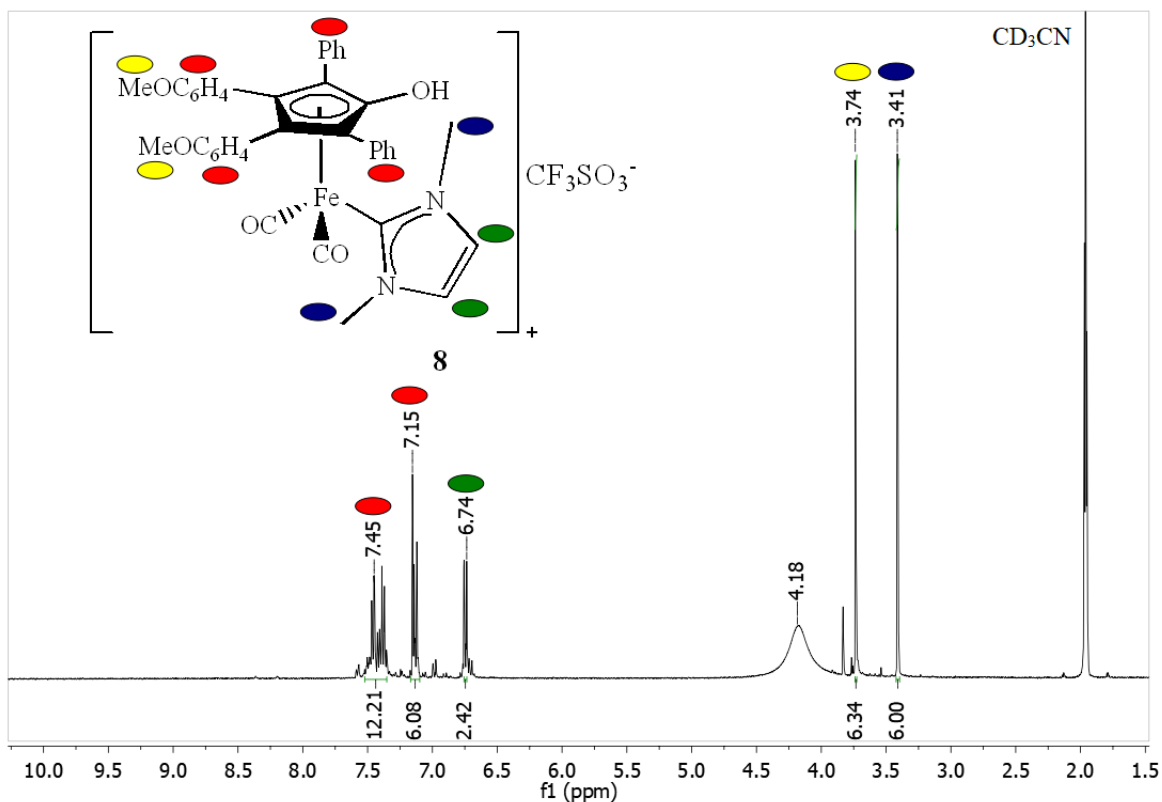


Figura 24: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **8** in acetonitrile deuterato.

Inoltre, è stata effettuata un'ulteriore analisi attraverso una spettroscopia $^{19}\text{F-NMR}$, mostrato in Figura 25. Essendo presente un picco nello spettro, è possibile confermare la formazione del complesso **8**, in quanto conferma il legame ionico tra il complesso cationico e lo ione triflato. Inoltre, non essendo visibile un secondo picco, è possibile stabilire che il prodotto è stato efficacemente purificato dall'acido triflico introdotto in eccesso, in quanto si è del tutto convertito a ione triflato.

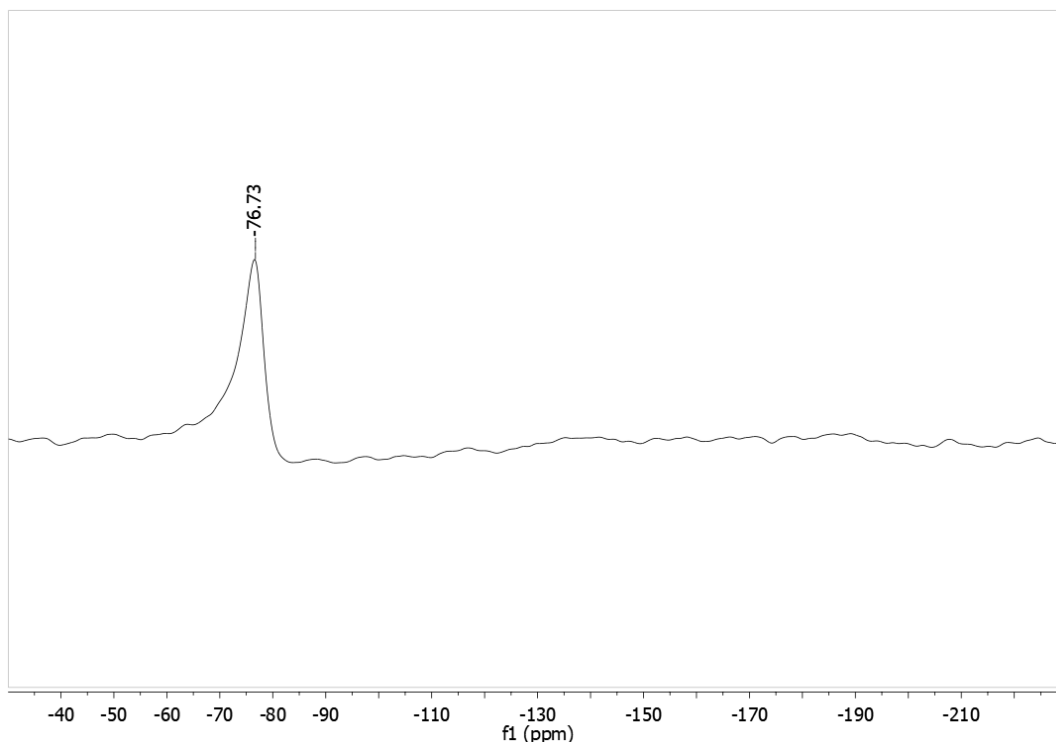


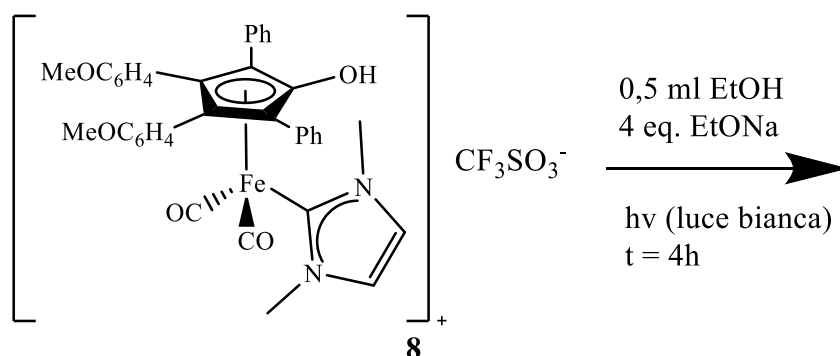
Figura 25: Spettro ^{19}F -NMR del complesso **8** in acetonitrile deuterato.

La caratterizzazione mediante spettroscopia ^{13}C -NMR e l'ESI-MS sono riportati nel paragrafo 4.13 della parte sperimentale.

2.5.3 Prove di reattività del complesso **8**

Analogamente ai complessi **6b** e **7** sono state svolte due prove di reattività: una in presenza di sodio etossido e l'altra senza. L'unica differenza è stata nel condurre le prove a temperatura ambiente e sotto luce bianca, in quanto il complesso protonato **8** tende ad attivarsi per via fotochimica attraverso la rimozione di un gruppo carbonilico. Invece, per via termica tende solamente a degradarsi più facilmente, data la carica positiva del ferro che riduce la retrodonazione e, quindi, indebolisce i legami tra il metallo e i leganti carbonilici terminali.

a) In etanolo con etossido



Schema 33: Prova di reattività con etossido del complesso **6b**.

	Complesso 8	Etossido di sodio
Moli (mmol)	0,029	0,118
Massa (g)	0,025	0,010

Tabella 9: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prova di reattività con etossido.

Al termine del tempo, la soluzione nel microreattore non ha variato la colorazione. Tuttavia, analizzando lo spettro IR presente in Figura 26, è possibile vedere delle bande diverse da quelle del complesso **8**. Confrontando quest'ultime con le bande del complesso neutro **6b** in Figura 12, si può notare che i segnali cadono alle stesse frequenze: il complesso **8** ha reagito con l'etossido per riformare il complesso neutro **6b** senza reagire ulteriormente. Inoltre, siccome il complesso neutro non si attiva per via fotochimica, non è stato registrato alcun ulteriore spostamento di banda. A questo punto si è provato a verificare se in ambiente neutro, prolungando la permanenza del complesso protonato, si potessero riscontrare altre reattività.

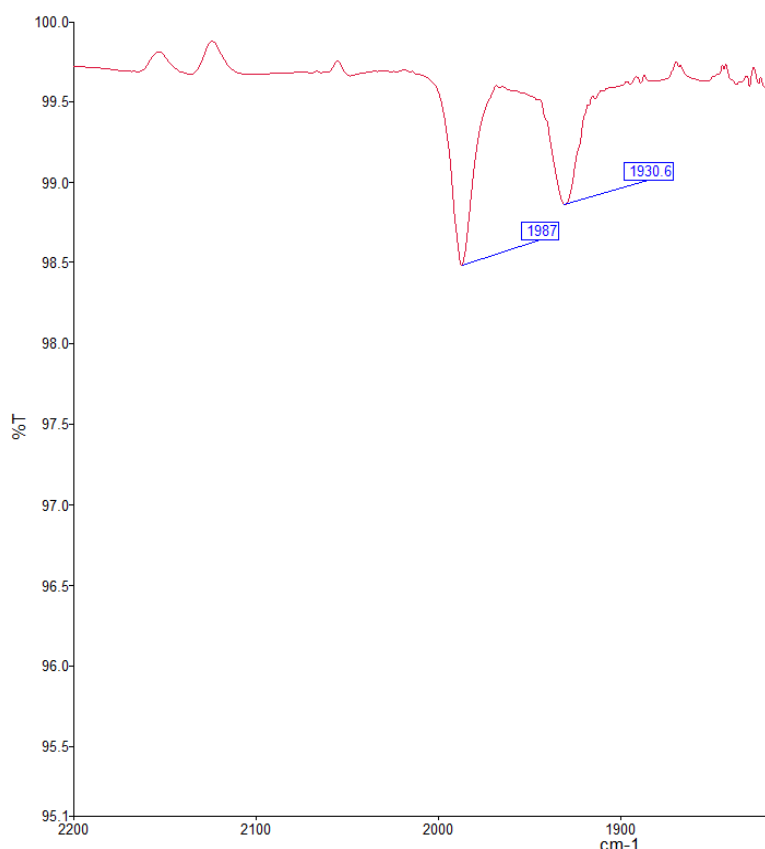
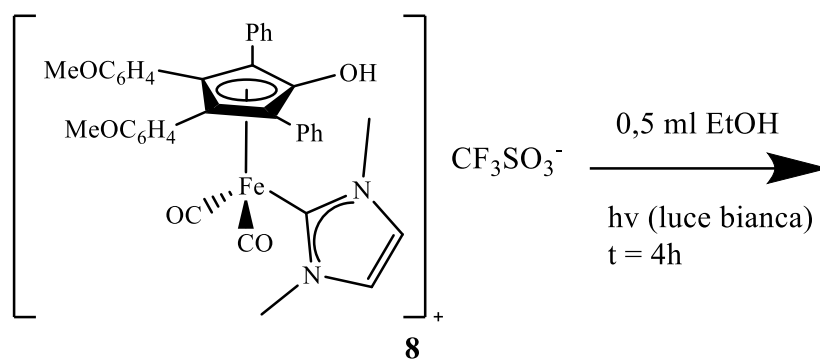


Figura 26: Spettro IR in diclorometano della prova di reattività con l'etossido del complesso **8**.

b) In etanolo senza etossido:



Schema 34: Prova di reattività senza etossido del complesso **8**.

	Complesso 8
Moli (mmol)	0,029
Massa (g)	0,025

Tabella 10: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prova di reattività.

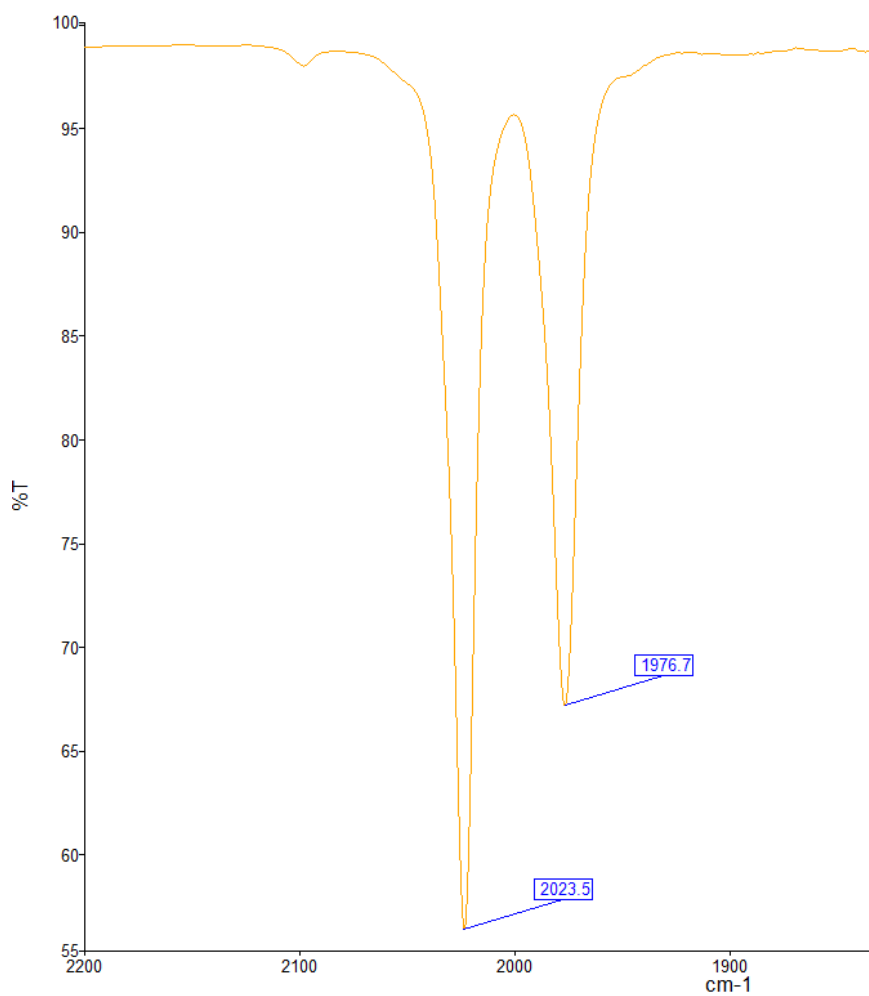
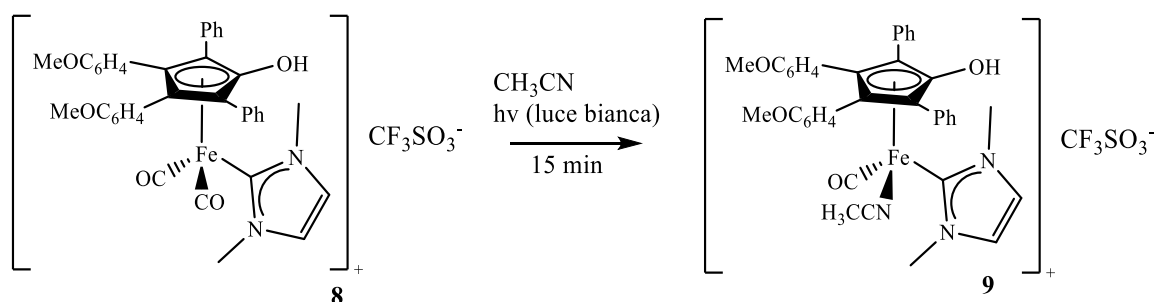


Figura 27: Spettro IR in diclorometano della prova di reattività senza etossido del complesso **8**.

Analizzando la soluzione dopo quattro ore, lo spettro IR presente in Figura 27 non mostra alcun spostamento di banda; pertanto, il complesso **8** non forma alcuna specie differente in queste condizioni, dimostrando che in etanolo non riesce ad attivarsi. Alla luce di tali risultati, si è optato per modificare ulteriormente il complesso in esame sostituendo uno dei due gruppi carbonilici con un legante più labile, cioè l'acetonitrile. In questo modo si potrebbe facilitare ulteriormente il distacco del CO in etanolo, inducendo una vacanza elettronica.

2.5.4 Sintesi di carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetililidene)ferro triflato (**9**)



Schema 35: Schema di reazione della sintesi del complesso **9**.

La sintesi del complesso **9** è stata ripresa da una procedura presente in letteratura¹⁴. Il complesso **8** è stato disciolto in acetonitrile anidro e sottoposto ad irraggiamento con luce bianca per 15 minuti. In questo modo, uno dei due legami metallo-carbonile viene scisso a generare una vacanza elettronica, la quale viene colmata dal solvente coordinante. Il complesso **9** si ottiene con una resa quantitativa e si presenta come un solido rosso scuro. E' fortemente instabile all'aria, all'umidità e alla luce, pertanto deve essere mantenuto in atmosfera inerte e al riparo dalla luce.

2.5.5 Caratterizzazione del complesso **9**

Per poter confermare la sintesi del complesso **9**, la reazione è stata seguita mediante spettroscopia IR. All'inizio, è stato effettuato lo spettro del complesso **8** in acetonitrile per utilizzarlo come riferimento. I picchi corrispondenti agli stretching vibrazionali dei due gruppi carbonilici sono posizionati a 2028 e 1982 cm⁻¹, come è mostrato in Figura 28.

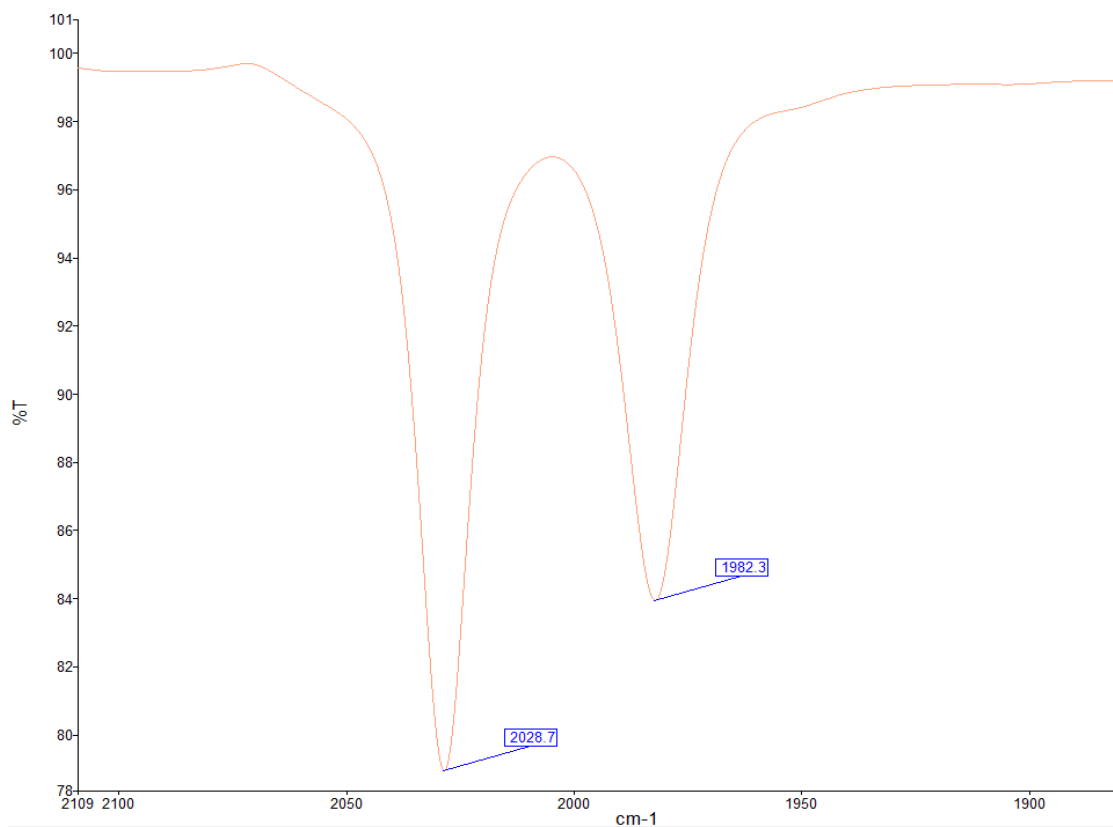


Figura 28: Spettro FT-IR del complesso **8** in acetonitrile.

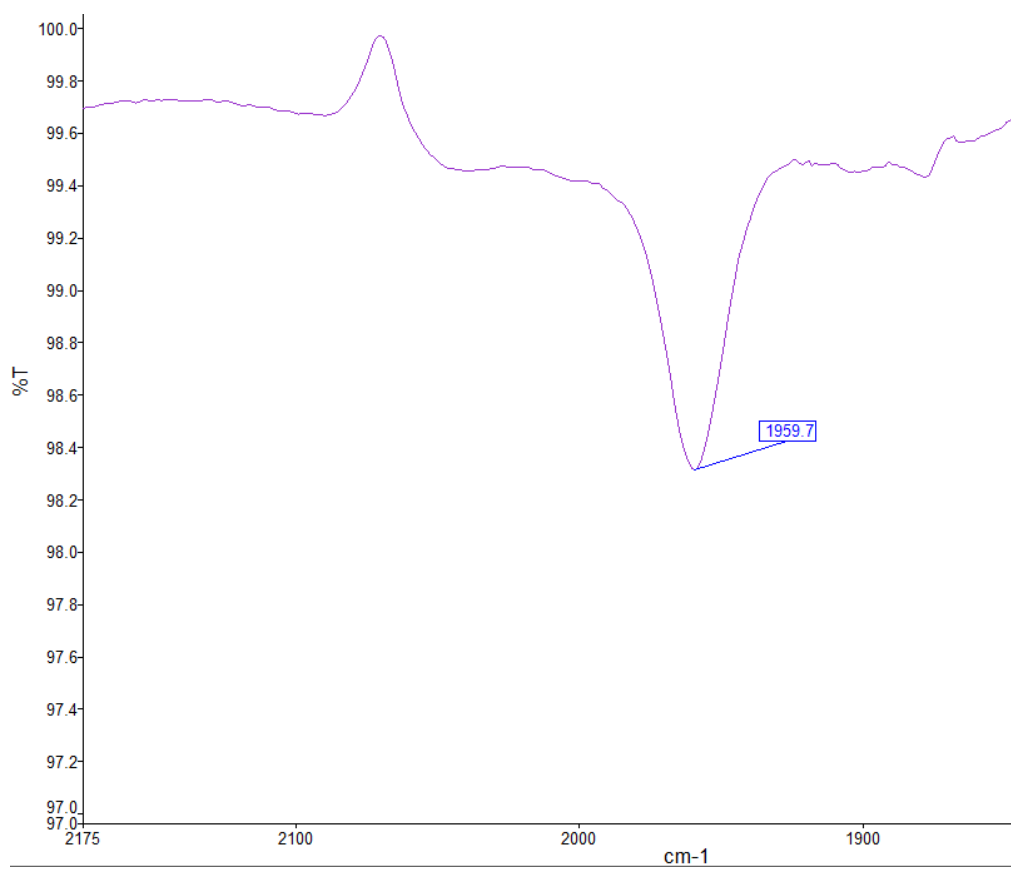


Figura 29: Spettro FT-IR del complesso **9** in acetonitrile.

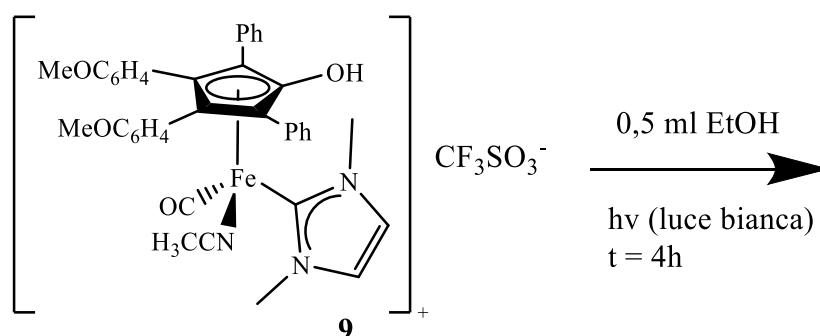
Al termine dei quindici minuti, è stata effettuata nuovamente l'analisi sotto atmosfera inerte ed il risultato è presente in Figura 29. In questo caso, è possibile vedere solamente una banda vibrazionale nella regione dei carbonili che è posizionata a circa 1959 cm^{-1} . Pertanto, è possibile confermare la sostituzione di un gruppo carbonilico con il legante acetonitrile.

Essendo il complesso instabile all'aria si è deciso di procedere allo studio della reattività senza effettuare la caratterizzazione NMR. Questa era stata effettuata in precedenza e la presenza dell'unica banda IR nella zona dei carbonili terminali attribuibile a **9** è stata considerata sufficiente come verifica dell'efficacia della sintesi condotta.

2.5.6 Prove di reattività del complesso **9**

In questo caso, le prove sono state condotte senza base, in quanto l'etossido avrebbe rigenerato il complesso neutro, inattivo per la catalisi, oppure avrebbe potuto degradare il complesso.

a) in etanolo irradiando con luce bianca:



Schema 36: Prova di reattività con la luce del complesso **9**.

	Complesso 9
Moli (mmol)	0,028
Massa (g)	0,025

Tabella 11: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prova di reattività.

Dopo quattro ore, la soluzione all'interno del microreattore è diventata più scura. La soluzione è stata analizzata mediante spettroscopia FT-IR mantenendo l'ambiente inerte durante il tempo dell'analisi. Nello spettro ottenuto, presente in Figura 30, non è visibile alcun picco nella regione dei carbonili. Il complesso si è degradato in presenza della luce e sembra non aver generato alcuna specie attiva. Infatti, sottoponendo la soluzione alla luce bianca l'acetonitrile come legante è risultato troppo labile, rendendo il complesso instabile e inadatto all'attivazione per la deidrogenazione iniziale dell'etanolo.

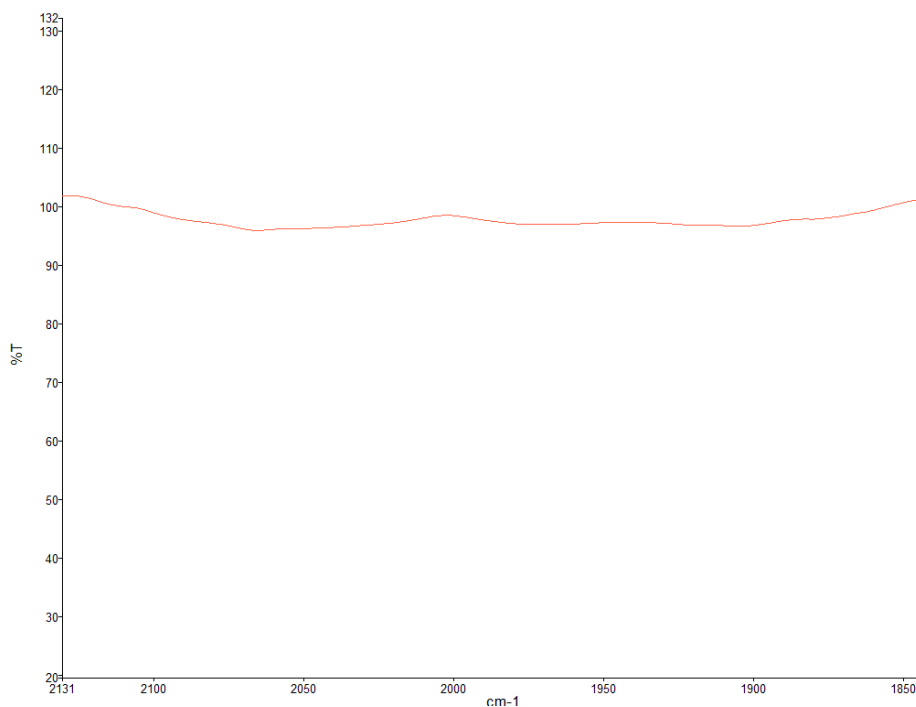
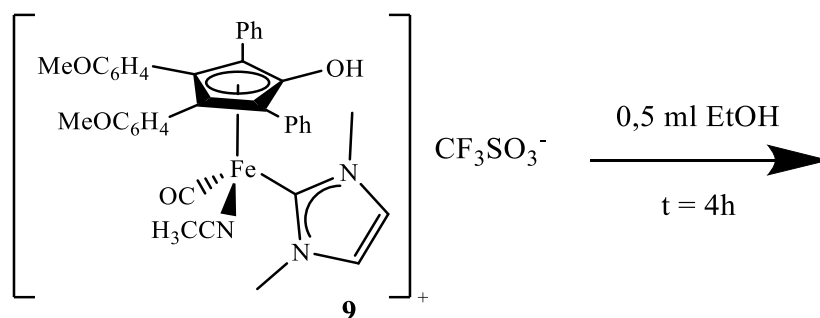


Figura 30: Spettro IR in acetonitrile della prova di reattività con la luce del complesso **9**.

Avendo stabilito che il complesso è sensibile alla luce, si è scelto di testare la reattività del complesso **9** in etanolo in assenza di luce, per poter capire se la degradazione sia avvenuta, oltre che della luce, anche a causa dell'etanolo stesso.

b) in etanolo:



Schema 37: Prova di reattività senza luce del complesso **9**.

	Complesso 9
Moli (mmol)	0,028
Massa (g)	0,025

Tabella 12: Elenco delle quantità impiegate delle sostanze usate per la prova di reattività.

Data l'elevata sensibilità alla luce del complesso **9**, la prova è stata condotta con protezione dalla luce. Lo spettro FT-IR ottenuto della soluzione di reazione è presente in Figura 31.



Figura 31: Spettro FT-IR in acetonitrile della prova di reattività senza luce del complesso **9**.

Dallo spettro sono visibili due bande nella regione dei carbonili, dimostrando che il complesso **9** ha reagito nell'ambiente di reazione e allo stesso tempo si è parzialmente degradato. Confrontandolo con la Figura 28, i valori delle bande carboniliche corrispondono, pertanto durante la prova il legante acetonitrilico è stato sostituito da un carbonile riformando il complesso **8**. Questo processo è stato quasi sicuramente accompagnato da un'inevitabile fenomeno di degradazione. Tuttavia, intorno ai valori di numero d'onda di 2010 e 1960 cm^{-1} sono visibili due spalle delle bande carboniliche molto deboli, contrassegnate con delle frecce in Figura 31. Questi due segnali potrebbero appartenere al rumore di fondo dello strumento oppure testimoniare la presenza in tracce di una possibile nuova specie. Sulla base di quanto conosciamo dalla letteratura relativamente alla reattività dei complessi di ferro di Knolker¹⁰ e dei complessi di rutenio sviluppati dal gruppo possiamo fare qualche ipotesi, plausibile ma ancora da verificare, sulla struttura che potrebbe avere un complesso che abbia reagito con l'etanolo. I complessi che potrebbero essersi formati sono rappresentati in Figura 32.

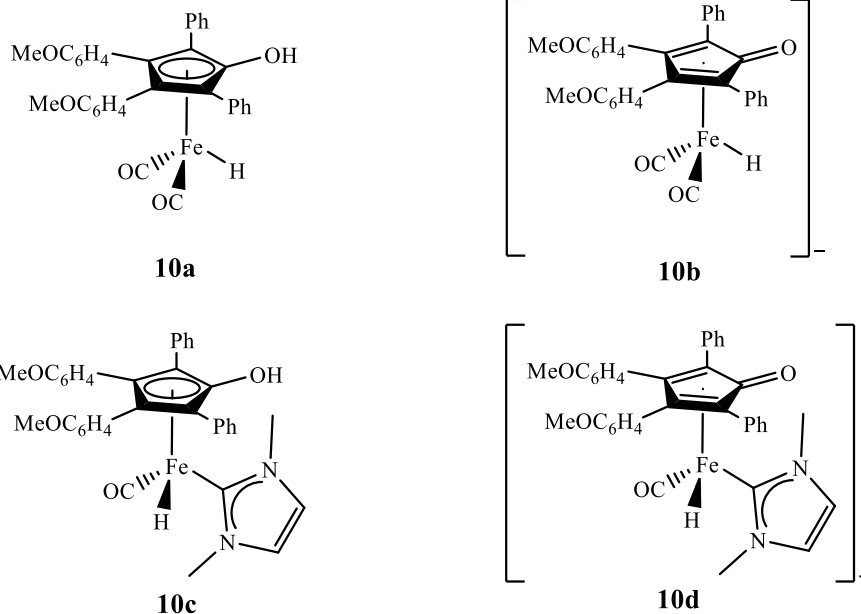


Figura 32: Rappresentazione delle strutture delle specie attive ipotizzate.

Tutte le strutture contengono un legante idrurico derivante dalla deidrogenazione dell'etanolo: **10a** (complesso di Knolker) e **10c** sono complessi neutri, mentre **10b** e **10d** sono complessi anionici, i quali richiedono un controcatone come, ad esempio, il sale d'imidazolio **1** che potrebbe formarsi dal rilascio del legante NHC con successiva protonazione ad opera dell'ossidrile dell'idrossiciclopentadienile. Inoltre, la **10a** e la **10b** si distinguono dalle altre due in quanto contengono due carbonili, pertanto derivano dal distacco dell'NHC oltre che dell'acetonitrile. Al contrario, le ultime due strutture conservano il legante NHC. Pertanto, per ottenere maggiori informazioni sulla reattività del complesso **9**, è stata eseguita un'analisi ¹H-NMR in CD₃CN della soluzione in ambiente inerte. Lo spettro ottenuto è mostrato in Figura 32. Nella regione dei segnali relativi agli idrogeni idrurici, compresa tra -1 e -25 ppm, non è visibile alcun segnale, pertanto si potrebbe escludere fin da subito la presenza di tutte e quattro le specie attive. Tuttavia, il campione analizzato potrebbe non essere stato sufficientemente concentrato da poter mostrare dei segnali idrurici, pertanto questo criterio non riesce da solo ad escludere la loro formazione.

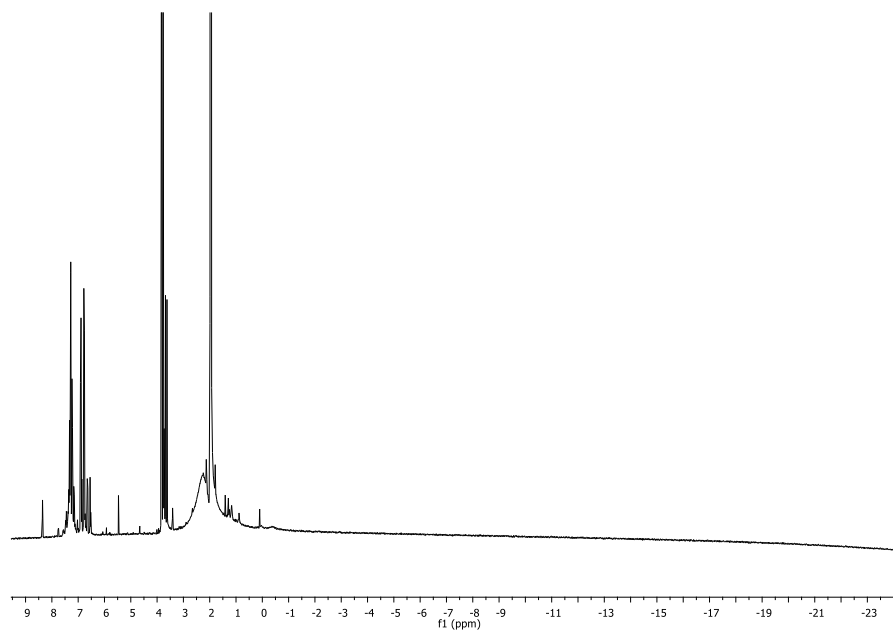


Figura 32: Spettro $^1\text{H-NMR}$ in CD_3CN della prova di reattività senza luce.

Focalizzando lo spettro sulla regione dei segnali positivi, come mostrato in Figura 33, è possibile individuare i segnali relativi al complesso **8**, come mostrato in Figura 24. Si evince dunque che, durante la reazione, parte del complesso decomponga liberando CO , il quale va a sostituire un legante acetonitrilico in un altro complesso.

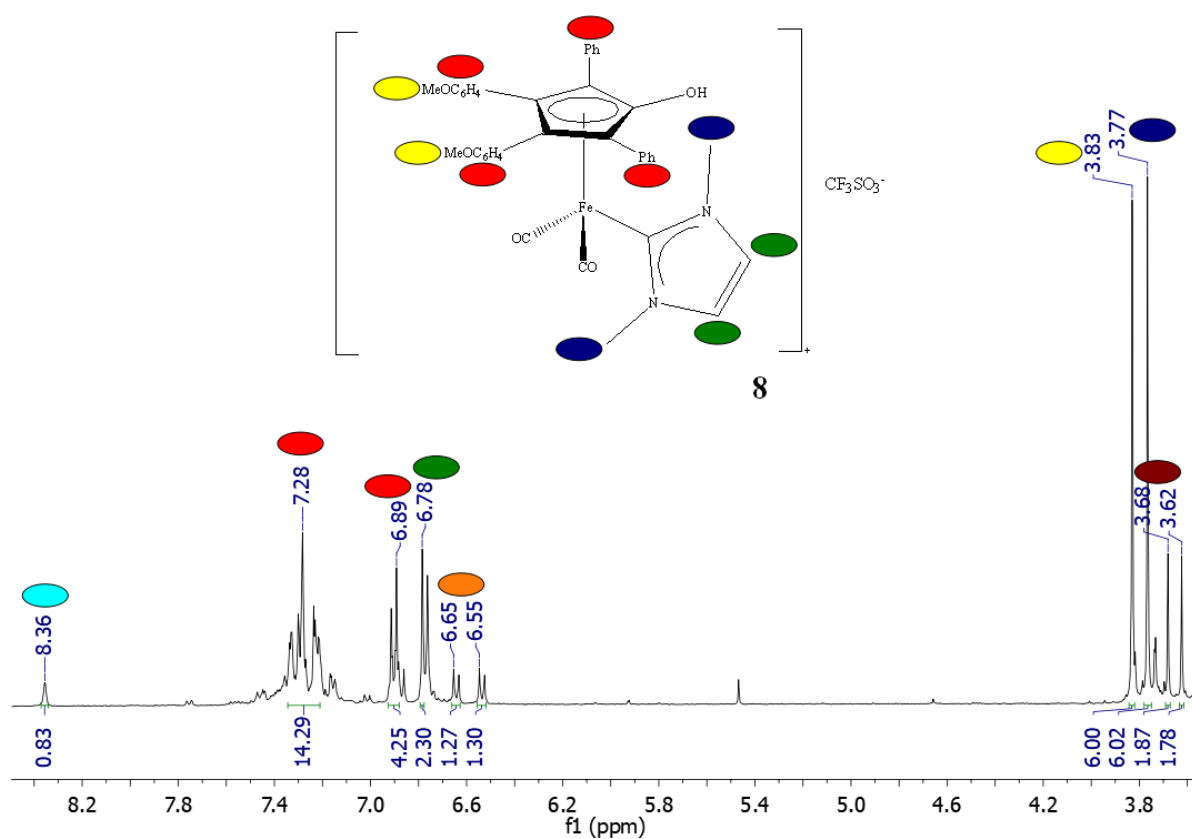


Figura 33: Sezione dello spettro $^1\text{H-NMR}$ compresa tra 3 e 8.5 ppm.

Oltre ai picchi caratteristici del complesso **8**, è possibile vedere altri cinque picchi, i quali integrano in maniera diversa:

- due singoletti che integrano circa 1,8 a presenti a 3,62 e 3,68 ppm, probabilmente relativi a degli $-\text{NCH}_3$ e agli $-\text{OCH}_3$ non appartenenti al complesso **8** (contrassegnati in marrone in figura). La presenza di tali segnali mantiene valida l'ipotesi della formazione dei complessi **10c** e **10d**, in quanto possiedono entrambi i gruppi.
- due doppietti che integrano circa 1,3 a 6,55 e 6,65 ppm, attribuibili alla presenza di legante ciclopentadienonico libero a seguito della degradazione del complesso **9** (contrassegnati in arancione in figura) che confermano l'avvenuta decomposizione di parte del complesso.
- un singoletto che integra circa 0,8 presente a 8,36, cioè nella zona in cui solitamente si trova il segnale relativo all'idrogeno appartenente all'imidazolio libero, come si vede per la coppia ionica **7** in Figura 18 (contrassegnato con il colore ciano in figura). La presenza di quest'ultimo segnale potrebbe mantenere in campo l'ipotesi che si sia formata una delle due specie anioniche **10a** o **10b**, in quanto il sale d'imidazolio potrebbe agire da controcazione.

Tuttavia, tali segnali potrebbero essere relativi semplicemente alla formazione di sale di imidazolio libero e altri sottoprodotti contenenti ciclopentadienone formati durante la degradazione del complesso **9**. Per poter aggiungere informazioni strutturali, è stata eseguita un'analisi ESI-MS per determinare se almeno uno tra i complessi **10a-d** fosse presente in tracce, nonostante la mancanza del segnale idrurico nello spettro $^1\text{H-NMR}$. Lo spettro di massa è presente in Figura 34 per gli ioni positivi e in Figura 35 per gli ioni negativi.

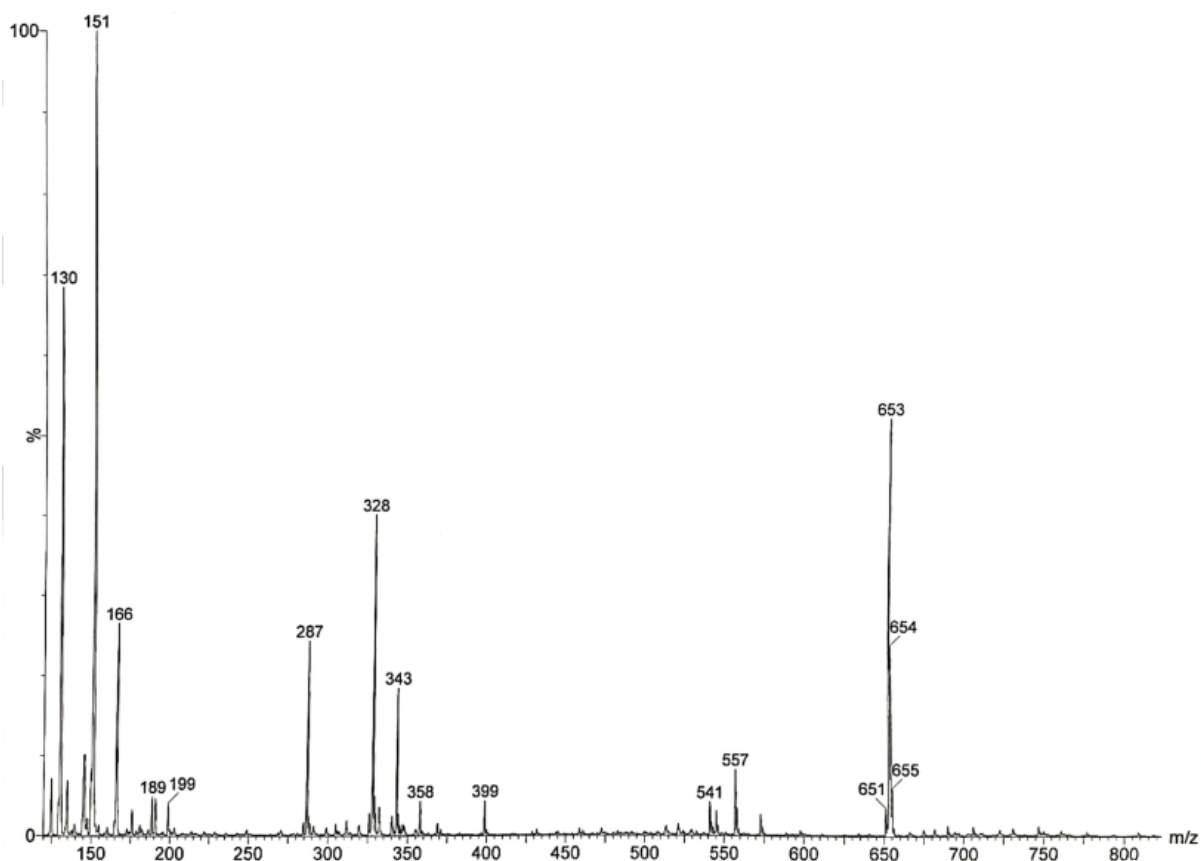


Figura 34: Spettro ESI-MS degli ioni positivi della prova di reattività.

Nello spettro è possibile vedere lo ione molecolare relativo al complesso **8**, con un valore di m/z pari a 653. Partendo dalla massa calcolata dei complessi neutri **10a** e **10c** e aggiungendo i valori di massa nominale di H^+ , Na^+ oppure K^+ (questi ultimi due presenti come impurezze nel campione analizzato), è possibile calcolare il valore m/z degli ioni molecolari che si dovrebbero individuare nello spettro. I valori per i complessi **10a** e **10c** ottenuti sono presenti in Tabella 13.

Complesso	Massa calcolata	H^+	Na^+	K^+
10a	558	559	581	597
10c	626	627	649	665

Tabella 13: Elenco dei possibili valori degli ioni molecolari dei complessi **10a** e **10c**.

Nello spettro in Figura 34 non è visibile alcun picco corrispondente ai sei valori m/z presenti in Tabella 13, pertanto è possibile confermare l'assenza dei complessi **10a** e **10c**.

Per quanto riguarda lo spettro degli anioni, gli ioni molecolari dei complessi **10b** e **10d** corrispondono alla loro massa, che corrisponde rispettivamente ai valori m/z di 557 e 625. Tuttavia, nello spettro in Figura 35 non è visibile alcun picco oltre il valore di 149, che

corrisponde all'anione triflato. Pertanto, anche in questo caso è possibile confermare l'assenza delle due specie anioniche ipotizzate.

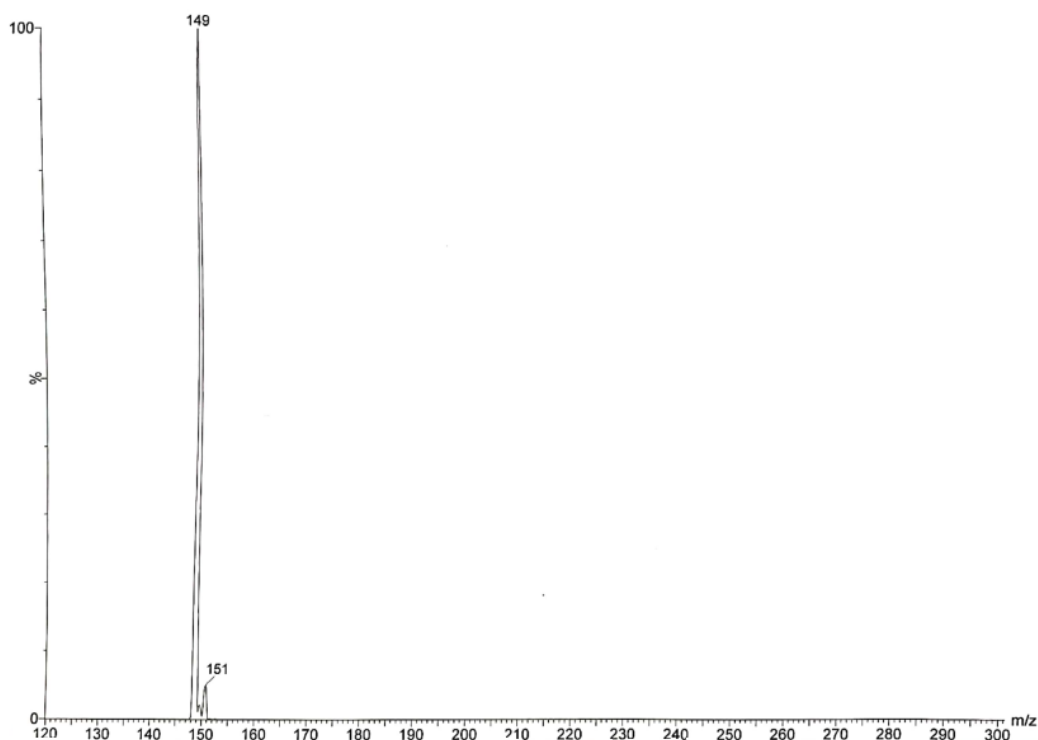


Figura 35: Spettro ESI-MS degli ioni negativi della prova di reattività.

Alla luce di tali risultati, è possibile stabilire che il complesso **9** presenta una reattività in etanolo che non è possibile attribuire alla reattività simile a quella del complesso di Knolker o dei complessi di rutenio congeneri studiati dal gruppo di ricerca in condizioni simili. Sarà comunque interessante approfondire la reattività variando le condizioni in modo da isolare e caratterizzare il nuovo prodotto che compare nello spettro IR.

3. CONCLUSIONI

Nella prima parte del progetto di tesi è stato sintetizzato e caratterizzato il complesso neutro **6a**, il quale contiene dei gruppi sililati inseriti nel legante ciclopentadienonico. Il complesso, testato come potenziale catalizzatore della reazione di Guerbet a 150°C per 24 ore in etanolo con un carico catalitico del 10% mostra un'attività catalitica molto bassa, data la bassa conversione dell'etanolo e la bassa resa in n-butanolo. Inoltre, l'elevata concentrazione di composti sililati dimostra che il complesso tende a degradare molto facilmente a causa della temperatura elevata, ma soprattutto della reattività dei gruppi sililati con che tendono ad idrolizzare con l'etossido.

La variazione dei sostituenti sull'anello ciclopentadienonico attraverso la sintesi e caratterizzazione del complesso **6b**, non ha portato a risultati migliori in termini di conversione. Infatti, il complesso è stato testato nella reazione di Guerbet con un carico catalitico ridotto fino al 5%, a causa della bassa solubilità del complesso in etanolo. Né la conversione né la resa in n-butanolo, superano il valore del bianco. Il complesso **6b**, nonostante si osservino tracce di degradazione, risulta stabile alle condizioni di reazione. Lo studio della reattività in etanolo di **6b** seguita attraverso spettroscopia IR non registra alcuna formazione di specie diverse dal complesso iniziale, pertanto è stato possibile confermare che il complesso **6b** è stabile in etanolo.

Prendendo spunto dai corrispettivi complessi di rutenio è stato sintetizzato e caratterizzato il complesso **7**. La caratterizzazione di questo complesso, essendo nuovo, è stata completata con la voltammetria ciclica. La reattività in etanolo dimostra che il complesso al contrario del complesso neutro **6b** non è stabile in etanolo a caldo e si decompone completamente. Non può essere quindi utilizzato per la reazione di Guerbet. Inoltre, le proprietà redox del complesso **7**, valutate attraverso la suddetta voltammetria ciclica, mostrano che il complesso **7** subisce, per via elettrochimica, solamente processi irreversibili. Questo dimostra che sfortunatamente il complesso **7** non è un buon candidato nemmeno per l'ossidazione dell'acqua, reazione in cui invece il complesso **6b** risulta attivo.

E' stato in seguito sintetizzato e caratterizzato il complesso cationico **8**, attraverso protonazione di **6b**, nel tentativo di favorire il distacco un legante carbonilico attraverso fotoattivazione per l'eventuale attivazione del complesso verso la reazione di Guerbet. Le prove di reattività in etanolo svolte hanno dimostrato che il complesso reagisce con l'etossido a riformare il complesso **6b**, poi inattivo alla luce, mentre in assenza di etossido non riesce comunque ad

attivarsi nell'ambiente di reazione. La rimozione per via fotolitica in altro solvente (acetonitrile) ha portato infine alla sintesi del complesso "pre-attivato" **9**. Tuttavia, le prove di reattività condotte in presenza e in assenza di luce hanno dimostrato che il composto è sensibile alla luce portando a completa decomposizione.

Alla luce dei risultati ottenuti, i complessi di ferro testati non sono risultati attivi cataliticamente per la reazione di Guerbet dell'etanolo come sperato. Tuttavia, lo screening di reattività descritto in questa tesi rappresenta un pacchetto di informazioni sulla stabilità e reattività dei complessi in studio che consentiranno di progettare nuovi complessi con maggior probabilità di successo in questa o altre reazioni in fase omogenea. Una prospettiva futura per i complessi di ferro impiegati potrebbe essere la sostituzione dei leganti ciclopentadienonici ed NHC con altri leganti ancillari oppure prevedere l'impiego di alcuni additivi in grado di cooperare sinergicamente con il complesso durante il processo catalitico.

4. PARTE SPERIMENTALE

4.0 INFORMAZIONI GENERALI

Le reazioni con reagenti o substrati organometallici sono state condotte in atmosfera inerte di azoto o argon utilizzando la tecnica Schlenk e una linea vuoto-azoto. La vetreria è stata pre-essiccata in stufa. Per le prove di reattività con la luce è stata utilizzata una sorgente a led bianca.

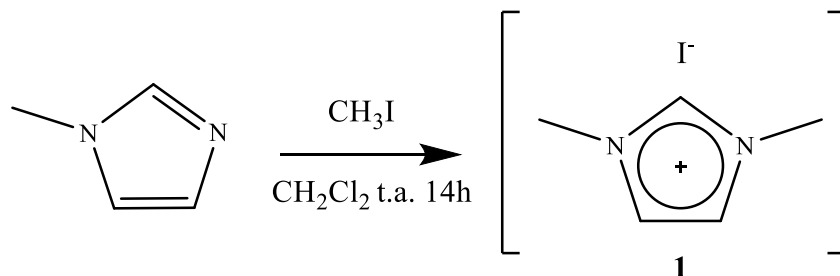
I solventi utilizzati sono i seguenti: diclorometano (CH_2Cl_2), acetonitrile (CH_3CN), toluene (C_7H_8) e tetraidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) sono stati degassati e distillati su appropriato agente anidrificante (CaH_2) e conservati in atmosfera inerte su setacci molecolari. Gli altri solventi utilizzati sono stati impiegati senza ulteriori purificazioni: etil acetato (EtOAc), etere dietilico (Et_2O), esano, etanolo. Si è ricorso all'utilizzo di alcuni solventi deuterati per le analisi mediante spettroscopia NMR: CDCl_3 , C_7D_8 e CD_3CN .

I reagenti impiegati sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni e sono i seguenti: 1-metilimidazolio, iodometano, diferrononacarbonile, 1,7-ottadiino, n-butillitio, trimetilclorosilano, trimetilammina N-ossido, ossido di argento, 1,2-bis(4-metossifenil)etan-1,2-dione, 1,3-difenil-2-propanone, idrossido di sodio, acido trifluorometansolfonico ed etanolo puro al 99,8%.

E' stata usata la spettroscopia IR per seguire l'andamento di tutte le reazioni e i prodotti ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR ed NMR. Gli spettri IR in soluzione sono stati ottenuti con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum 2000 utilizzando una cella di CaF_2 (spessore 1 mm). 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). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala δ), utilizzando come standard interno tetrametilsilano (TMS) o la risonanza del residuo protonico non deuterato: CDCl_3 (^1H -NMR: 7.26). Per analizzare le miscele di reazione alla fine delle prove di catalisi si è impiegato un gascromatografo Agilent Technologies 7980A con un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) utilizzando una colonna HP-5 (L x I.D 30 m x 0,32 mm, spessore medio 0,25 μm). I voltammogrammi ciclici del complesso **7** sono stati registrati su un analizzatore elettrochimico BAS-100A, che utilizza una cella a tre elettrodi con un disco di carbonio vetroso (0,071 cm^2) come elettrodo di lavoro; un elettrodo di riferimento Ag/AgNO_3 (0,1 M) ed un filo di platino come contro elettrodo. Come elettrolita di supporto è stato utilizzato

l'esafluorofosfato di tetrabuttilammonio. Gli spettri ESI-MS sono stati registrati con lo strumento Waters Micromass ZQ 4000 impiegando i campioni disciolti in CH₃CN.

4.1 Sintesi di 1,3-dimetilimidazolio ioduro (1)



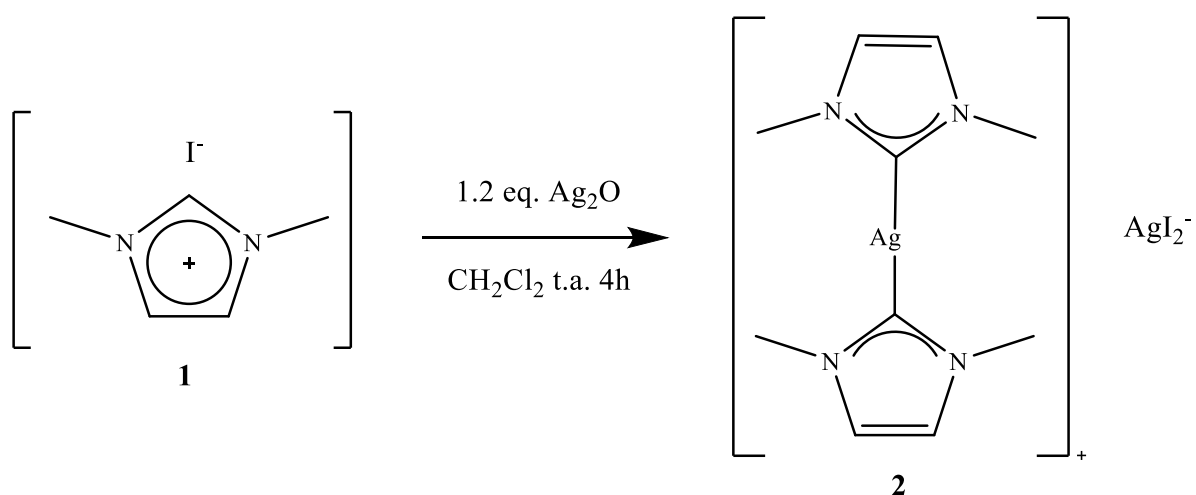
Procedura

In un pallone a due colli da 250 mL in atmosfera inerte è stata preparata una soluzione di 1-metilimidazolio (6.09mmol, 0.48mL) in 15 mL di CH₂Cl₂ anidro. Poi è stato aggiunto CH₃I in eccesso (18.30mmol, 1.14mL) e la miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione per tutta la notte. Il solvente è stato rimosso sottovuoto ed è stato ottenuto un solido bianco identificato come 1,3-dimetilimidazolio ioduro (1) in resa quantitativa.

Caratterizzazione

¹H-NMR (399,9 MHz, CDCl₃): δ(ppm): 10.02 (s, 1H, NCHN), 7.39 (s, 2H, CH_{im}), 4.09 (s, 6H, -NCH₃)

4.2 Sintesi di 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento ioduro (2)



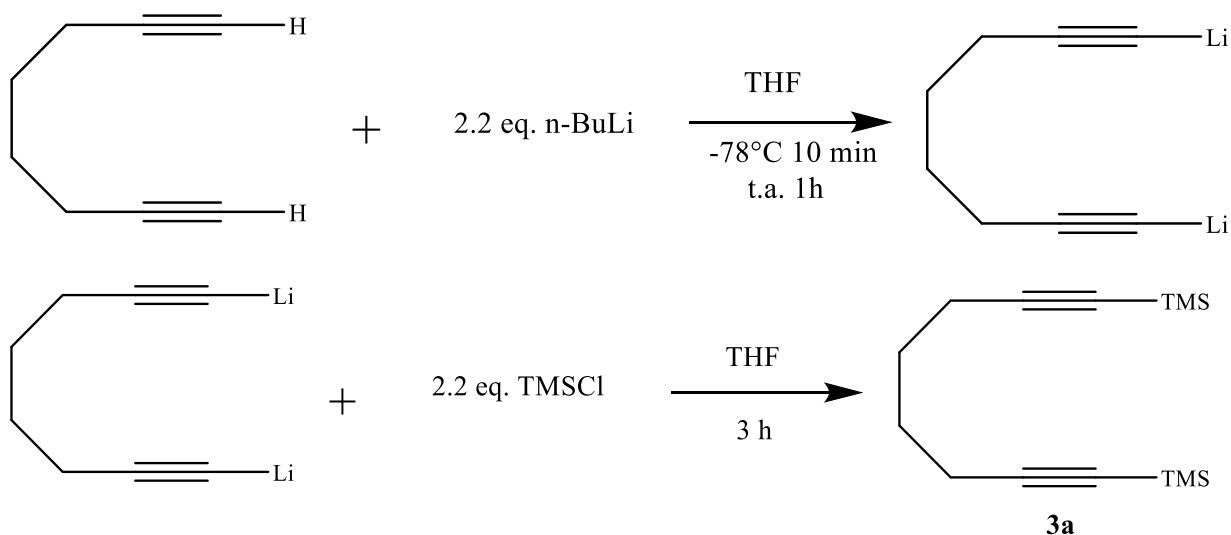
Procedura

All'interno di un pallone a due colli protetto dalla luce sono stati aggiunti 0,179 g (0,8 mmol) di 1,3-dimetilimidazolio ioduro in 10 ml di CH₂Cl₂ anidro. Successivamente si aggiungono 0,222 g (0,96 mmol) di Ag₂O alla miscela di reazione e si lascia in agitazione per 4h a temperatura ambiente. La soluzione ottenuta viene filtrata su celite e il solvente viene rimosso sottovuoto. Si ottiene un solido bruno identificato come 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento ioduro (**2**) in resa quantitativa.

Caratterizzazione

¹H-NMR (399,9 MHz, CDCl₃): δ(ppm): 7.17 (s, 2H, CH_{im}), 4.12 (s, 6H, -NCH₃)

4.3 Sintesi di 1,8-bis(trimetilsilil)octa-1,7-diino (**3a**)



Procedura

In un pallone a due colli da 50 ml sono stati aggiunti 1,17 ml (8,8 mmol) di 1,7-octadiino in 16 ml di THF anidro, sotto atmosfera inerte in bagno di etanolo a -78°C. Successivamente si aggiungono lentamente goccia a goccia 7,74 ml di butil-litio (19,36 mmol). Dopo dieci minuti, la miscela è stata rimossa dal bagno e lasciata tornare a temperatura ambiente, dove ha reagito per un'ora. Poi sono stati aggiunti gocciolando 2,46 ml di trimetilclorosilano (19,36 mmol) e si è lasciato reagire a temperatura ambiente per altre tre ore. Si è quindi proceduta all'aggiunta una soluzione satura di NH₄Cl e poi a due estrazioni con 10 ml di etere dietilico. La fase organica viene anidrificata con MgSO₄ e il solvente viene rimosso sottovuoto. Il residuo

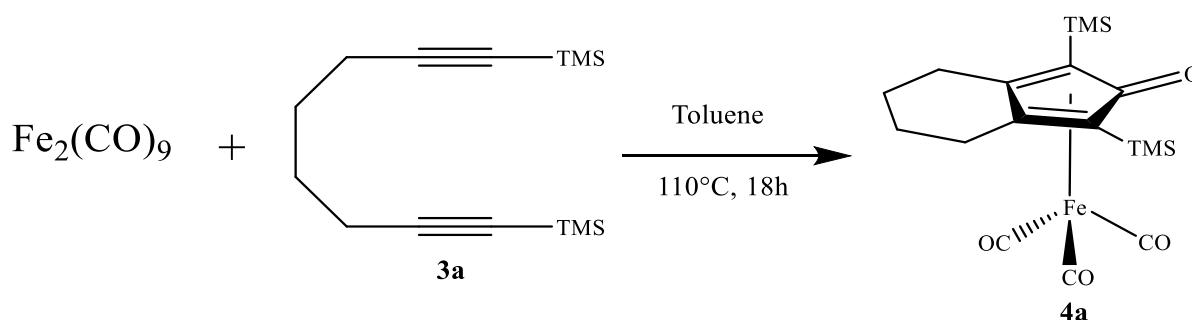
ottenuto è stato purificato tramite colonna cromatografica con allumina con miscela eluente esano/etil acetato 9:1. Resa: 78%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (399,9 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 2.25 (m, 4H, CH_2), 1.62 (m, 4H, CH_2), 0.14 (m, 4H, CH_3TMS).

IR (CH_2Cl_2): ν 2171 cm^{-1}

4.4 Sintesi di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro (4a)



Procedura

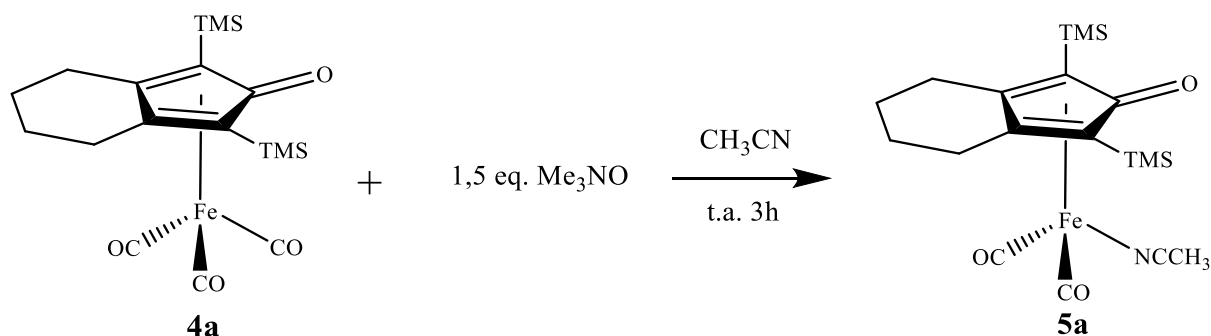
In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte sono stati aggiunti 0,171 g di $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (0,955 mmol) e 0,239 g di 1,8-bis(trimetilsilil)octa-1,7-diino (0,0955 mmol) in 20 ml di toluene anidro. La miscela è stata fatta reagire a riflusso per 18h. Al termine, il solvente è stato rimosso sottovuoto. Il prodotto è stato poi purificato eseguendo una colonna cromatografica su allumina impiegando una miscela eluente di esano ed etil acetato in rapporto 5:2. Resa: 83%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (399,9 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 2.56 (m, 4H, CH_2), 1.82 (m, 4H, CH_2), 0.27 (s, 18H, CH_3TMS).

IR (CH_2Cl_2): (νCO) 2063, 2004, 1987 ($\nu\text{C}=\text{C}$) 1608 cm^{-1} .

4.5 Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(acetonitrile)ferro (5a)



Procedura

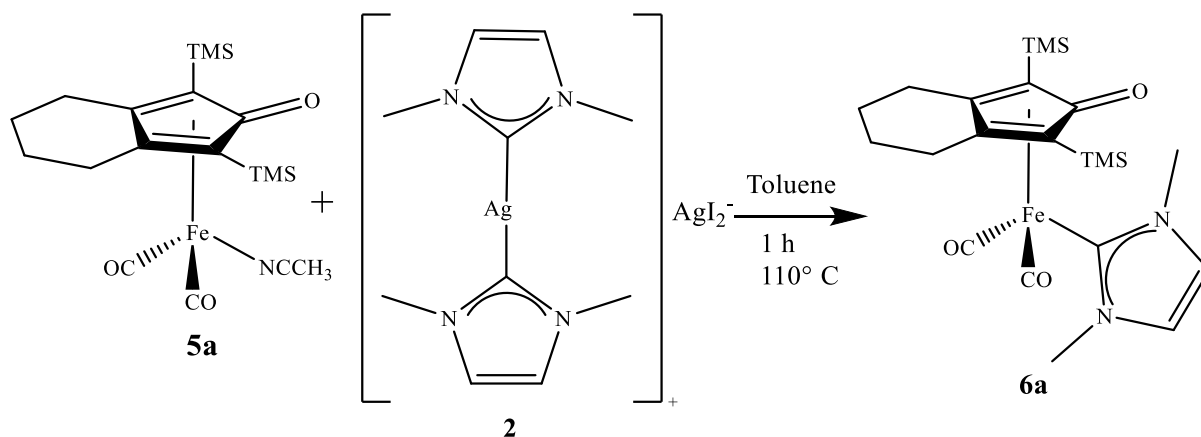
In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte sono stati posti 0,058 g di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro (0,138 mmol) e 0,016 g (0,208 mmol) di trimetilammina-n-ossido anidra Me_3NO in 3 ml di CH_3CN anidro. La soluzione è stata fatta reagire a temperatura ambiente per 3 h. Al termine, la sospensione ottenuta è stata filtrata e il solido recuperato è stato caratterizzato tramite spettroscopia FT-IR per confermarne l'identità. La resa è quantitativa.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (399,9 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 2.28 (m, 4H, CH_2), 2.23 (s, 3H, CH_3), 1.56 (m, 4H, CH_2), 0.24 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{TMS}}$).

IR (CH_3CN): (ν_{CO}) 1999, 1938 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1631 cm^{-1}

4.6 Sintesi di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1,3-dimetil-ilidene)ferro (6a)



Procedura

In uno pallone a due colli in atmosfera inerte sono stati aggiunti 0,072 g di **5a** (0,166 mmol) e 0,073 g di 1,3-dimetilimidazol-ilidene argento ioduro (0,199 mmol) in 10 mL di toluene anidro e portati a riflusso sotto atmosfera inerte per un'ora. A fine reazione il solvente è stato rimosso sottovuoto e il residuo è stato purificato tramite colonna cromatografica su allumina utilizzando come eluente una miscela diclorometano/etil acetato in rapporto 2:1. Il prodotto (**6a**) ha un colore giallo ed è stato ottenuto con una resa del 15%.

Caratterizzazione

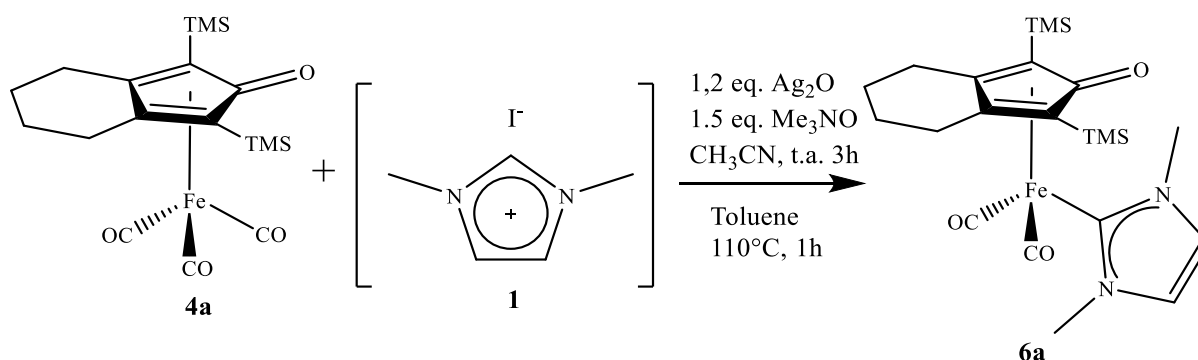
$^1\text{H-NMR}$ (399,9 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 6.98 (s, 2H, CH_{im}), 3.91 (s, 6H, CH_3), 2.45 (t, 4H, CH_2), 1.85-1.87 (m, 4H, CH_2), 0.174 (s, 18H, CH_3_{TMS}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, CDCl_3 , g-HSQC, g-HMBC) δ (ppm): 217,00 (CO), 182,00 ($\text{C}_{\text{carbenico}}$), ($\text{C}=\text{O}$, Cp) non visibile, 123,79 (CHNHC), 103,72 ($\text{C}_{3,4\text{q}}$), 65,00 ($\text{C}_{2,5\text{q}}$), 39,94 (CH_3), 24,52 (CH_2), 22,55 (CH_2), 0,23 (CH_3 , TMS).

ESI-MS (m/z): 487 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 509 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 525 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

IR (CH_2Cl_2): (ν CO) 1983, 1922 cm^{-1} .

4.7 Sintesi one-pot di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1,3-dimetil-ilidene)ferro (**6a**)

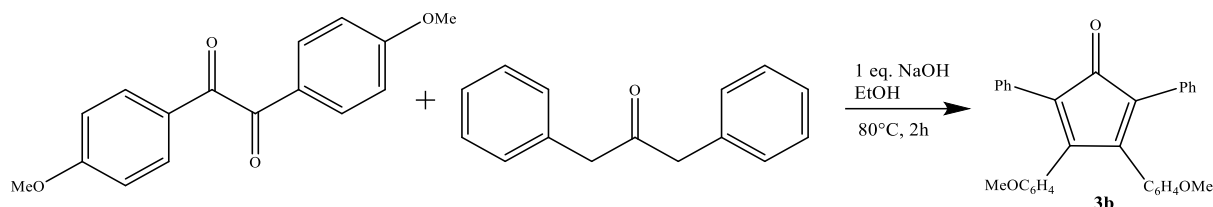


Procedura

In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte sono stati aggiunti 0,266 g di **4a** (0,545 mmol), 0,160 g di **1** (0,545 mmol), 0,199 g di Ag_2O (0,654 mmol) e 0,080 g di Me_3NO (0,817 mmol) in 10 mL di acetonitrile anidro. La soluzione è stata lasciata reagire per tre ore a temperatura ambiente a riparo dalla luce. Al termine delle 3 ore il solvente è stato evaporato e sono stati aggiunti 20 mL di toluene anidro. La reazione procede in 1 ora a riflusso e, al termine di essa, il solvente viene rimosso sottovuoto. Il residuo così ottenuto è stato purificato tramite colonna

cromatografica su allumina utilizzando come eluente una miscela di diclorometano/etil acetato in rapporto 2:1. Si ottiene una resa del 18%. Per la caratterizzazione vedere il paragrafo precedente.

4.8 Sintesi del 3,4-Bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (3b)



Procedura

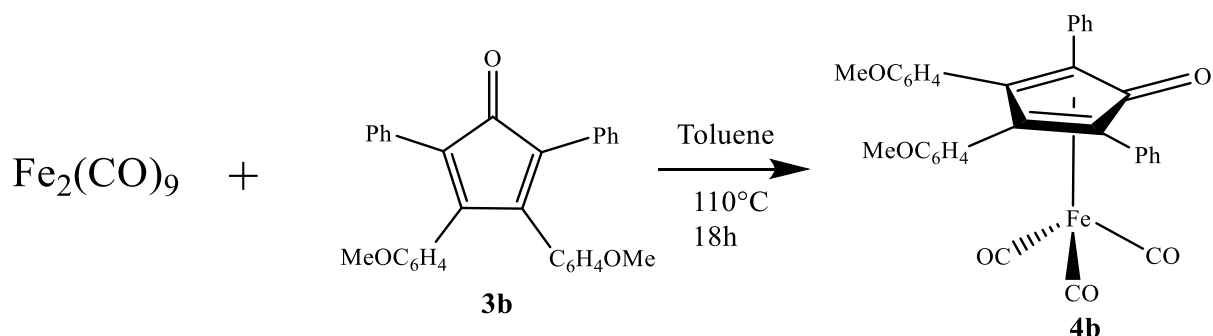
In un pallone sono stati aggiunti 2,7 g di 1,2-bis(4-metossifenil)etan-1,2-dione (10 mmol) e 2,1 g di 1,3-difenil-2-propanone (10 mmol) in 50 ml di etanolo. La soluzione viene portata a riflusso. E' stata preparata poi una soluzione di 0,56 g di NaOH in 5 ml di etanolo, che viene aggiunta lentamente con un imbuto gocciolatore. Il tutto viene lasciato in agitazione per due ore. Poi, la soluzione è stata riportata a temperatura ambiente ed è stata filtrata sottovuoto. Il solido recuperato è stato poi lavato con etanolo. Il prodotto **3b** si presenta come un solido dal colore viola scuro brillante. La resa è quantitativa.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$: (399.9 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7.24 (m, 18H, aromatici), 6.87-6.84 (m, 4H, aromatici), 6.73-6.70 (m, 4H, aromatici), 3.79 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$)

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1708 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1607, 1510 cm^{-1}

4.9 Sintesi del triscarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)ferro (4b)



Procedura

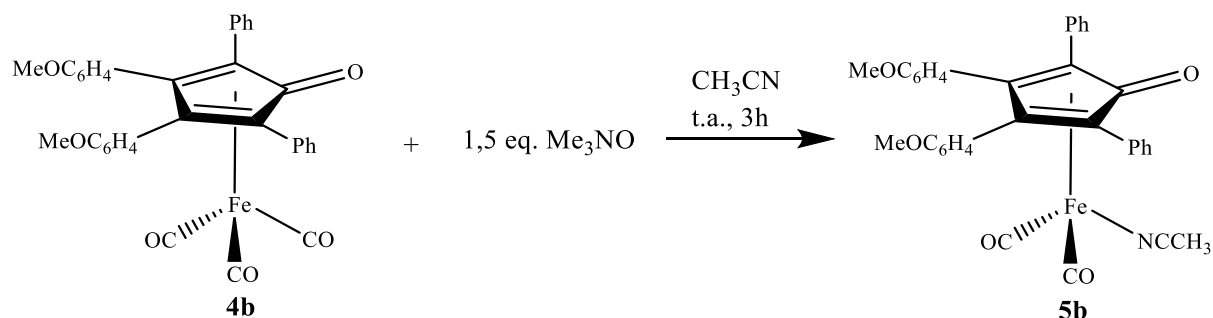
In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte sono stati aggiunti 0,53 g di **3b** (1,2 mmol) e 0,728 g di $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (2 mmol) in 20 mL di toluene. La reazione è stata portata a riflusso e lasciata in agitazione per 18h. Dopo la rimozione del solvente sottovuoto, il prodotto è stato purificato mediante cromatografia a colonna di allumina usando diclorometano/acetato di etile (da 100/0 a 0/100). Si ottiene il prodotto **4b** sottoforma di un solido di colore giallo scuro. Resa: 50%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (399,9 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7,55-6,69 (m, 18H, aromatici), 3,76 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$).

IR (CH_2Cl_2): (νCO) 2067, 2013, 1997; ($\nu\text{C=O}$) 1636; ($\nu\text{C=C}$) 1609, 1518 cm^{-1}

4.10 Sintesi di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(acetronitrile)ferro (5b**)**



Procedura

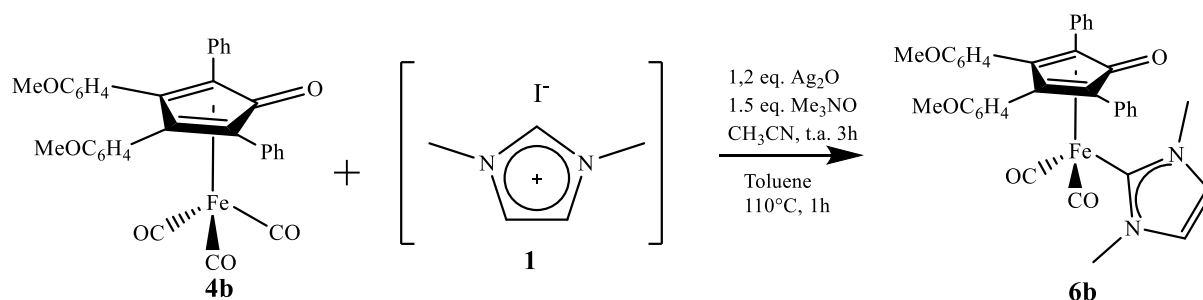
In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte sono stati aggiunti 0,150 g di **4b** (0,251 mmol) e 0,045 g di Me_3NO (0,377 mmol) in 3 ml di acetonitrile anidro. La miscela di reazione è stata lasciata in agitazione a temperatura ambiente per tre ore. Il solido precipitato viene filtrato e lavato con etere etilico ed esano. Il prodotto **5b** si presenta come un solido arancione scuro. Resa: 54%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (399,9 MHz, C_7D_8): δ (ppm): 8.24-6.433 (m, 18H, aromatici); 3.10 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$); 0.72 (s, 3H, $-\text{NCCH}_3$)

IR (CH_2Cl_2): (νCO) 2008, 1954; ($\nu\text{C=O}$) 1636; ($\nu\text{C=C}$) 1608, 1515 cm^{-1}

4.11 Sintesi one pot di dicarbonil-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-ilidene)ferro (**6b**)



Procedura

In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte sono stati aggiunti 0,150 g di **4b** (0,256 mmol), 0,057 g di **1** (0,256 mmol), 0,029 g Me_3NO (0,384 mmol) e 0,071 g di ossido d'argento (0,307 mmol) in 3 ml di acetonitrile anidro al riparo dalla luce. La soluzione è stata lasciata agitare per 3h. Poi, il solvente viene rimosso sottovuoto e si aggiungono 20 ml di toluene anidro, portando la miscela a riflusso per un'ora. Dopo aver rimosso di nuovo il solvente, il prodotto è stato purificato mediante cromatografia a colonna di allumina utilizzando diclorometano/acetato di etile (da 100/0 a 0/100). Il prodotto **6b** si presenta come un solido dal colore giallo-arancio. Resa: 47%.

Caratterizzazione:

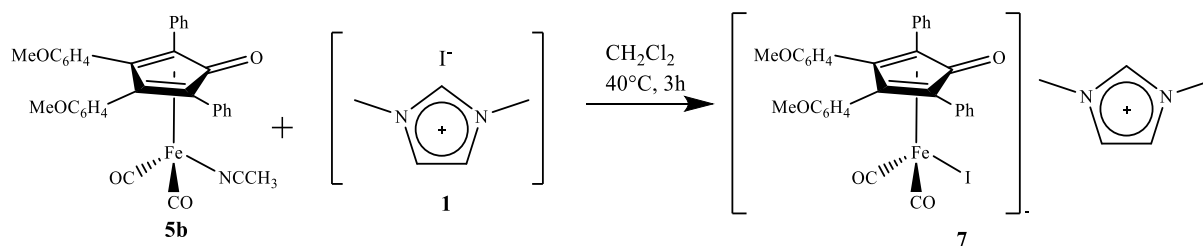
$^1\text{H-NMR}$ (399,9 MHz, C_7D_8): δ (ppm): 8.33-6.50 (m, 18H, aromatici), 5.88 (s, 2H, CH_{im}) 3.10 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 2.93 (s, 6H, $-\text{NCH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, C_7D_8 , g-HSQC, g-HMBC): δ (ppm) 218,11 (CO), 182,41 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 166,57 ($\text{C}=\text{O}$, Cp), 159,30 ($-\text{COCH}_3$), 123,96 (CHNHC), 136,44-125,66 (C_{Haryl}), 113,39 (C_{Haryl}), 100,73 ($\text{C}_{2,5}$, Cp), 79,76 ($\text{C}_{3,4}$, Cp), 54,28 ($-\text{OCH}_3$) 38,18 ($-\text{NCH}_3$).

ESI-MS (m/z) (+): 653 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 675 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 691 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

IR (CH_2Cl_2): (ν_{CO}) 1988, 1930; ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) 1572; ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) 1606, 1518 cm^{-1}

4.12 Sintesi di dicarbonilido-(η^4 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)-ferro 1,3-dimetil-imidazolio (7)



Procedura

In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte sono stati aggiunti 0,050g di **5b** e 0,020g di 1,3-dimetilimidazolio ioduro in 20 ml di diclorometano anidro. La soluzione viene portata a riflusso e lasciata in agitazione per tre ore. Poi, il prodotto viene purificato mediante delle precipitazioni impiegando diclorometano ed esano. Il precipitato è stato separato per filtrazione e lavato con esano. Successivamente, si ripete lo stesso con diclorometano e toluene. Il prodotto (**7**) ottenuto si presenta come un solido arancione scuro. Resa: 60%.

Caratterizzazione:

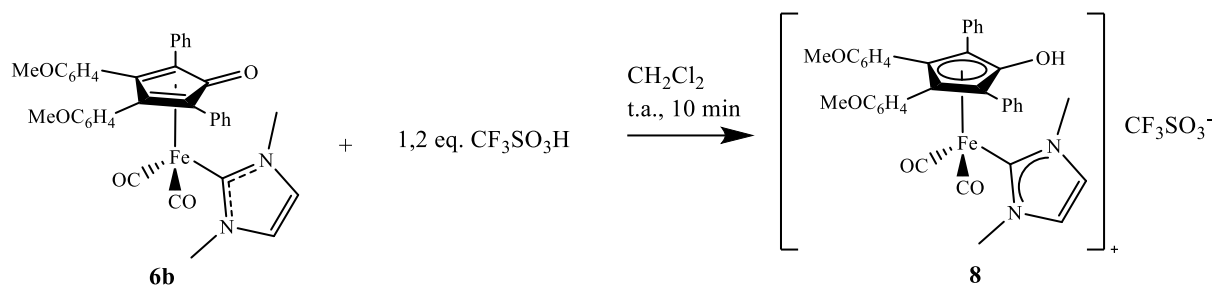
$^1\text{H-NMR}$ (399,9 Hz, CD_3CN): δ (ppm): 8,57 (s, 1H, NCHN), 7,08-7.64 ppm (m, 18H aromatici), 6,64 ppm (d, 2H, CH_{im}), 3,78 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3,69 (s, 6H, $-\text{NCH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, CD_3CN , g-HSQC, g-HMBC): δ (ppm) 209,03 (CO), (C=O, Cp) non visibile, 159,43 ($-\text{COCH}_3$), 124,17 (CHNHC), 136,77-126,39 (C_{Haryl}), 113,27 (C_{Haryl}), 98,57 ($\text{C}_{2,5}$, Cp), 78,76 ($\text{C}_{3,4}$, Cp), 55,54 ($-\text{OCH}_3$), 36,56 ($-\text{NCH}_3$).

ESI-MS (m/z) (-): 653 [M] $^-$, 688 [$\text{M}+\text{Cl}$] $^-$

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): (νCO) 1989, 1933, ($\nu\text{C}=\text{O}$) 1585; ($\nu\text{C}=\text{C}$) 1606, 1517.

4.13 Sintesi di dicarbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetil-iliden)ferro triflato (**8**)



Procedura

In un pallone a due colli sono stati aggiunti sotto atmosfera inerte 0,050 g di **6b** (0,059 mmol) e 0,010 g di acido trifluorometansolfonico (0,071 mmol) in 5 ml di diclorometano anidro e si mantiene in agitazione la soluzione per circa 10 min a temperatura ambiente. Al termine del tempo, si porta a secco con la pompa da vuoto. Il prodotto viene purificato con delle precipitazioni impiegando esano e diclorometano. Il solido precipitato viene lavato poi con esano. Il prodotto (**8**) si presenta come un solido rosso scuro con una resa dell'86%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (399,9 Hz, CD_3CN): δ (ppm): 7,57-6,76 (m, 18H aromatici e 2H CH_{im}), 3,74 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 3,41 (s, 6H, $-\text{NCH}_3$)

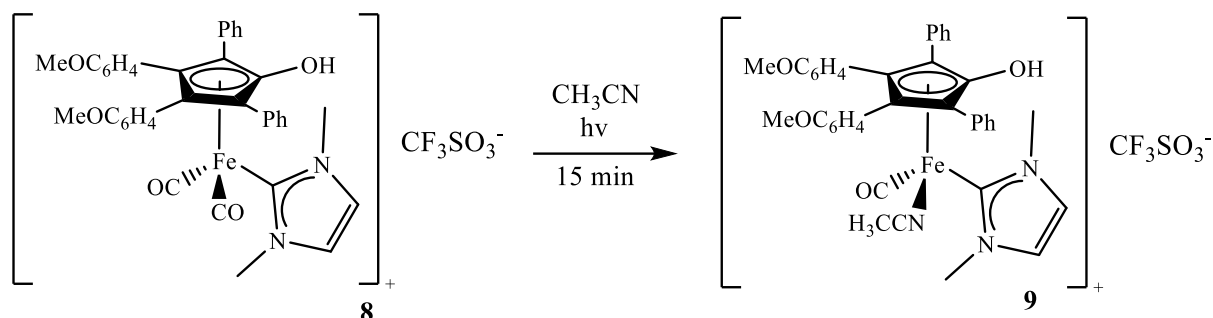
$^{19}\text{F-NMR}$ (399,9 Hz, CD_3CN): δ (ppm): -76,77 (CF_3SO_3^-)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.8 MHz, CD_3CN , g-HSQC, g-HMBC): δ (ppm) 214.99 (CO), 169.61 ($\text{C}_{\text{carbene}}$), 160.83 ($-\text{COCH}_3$), 130.04 (CHNHC), 136.11-121.62 (C_{Haryl}), 114,21 (C_{Haryl}), 98,92 ($\text{C}_{2,5}$, Cp), 88,59 ($\text{C}_{3,4}$, Cp), 55,98 ($-\text{OCH}_3$) 39,55 ($-\text{NCH}_3$).

ESI-MS (m/z) (+): 653 $[\text{M}]^+$; 676 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 692 $[\text{M} + \text{K}]^+$.

IR (CH_2Cl_2): (ν_{CO}) 2023, 1976 cm^{-1} .

4.14 Sintesi di carbonil-(η^5 -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)(1,3-dimetililidene)(acetonitrile)ferro triflato



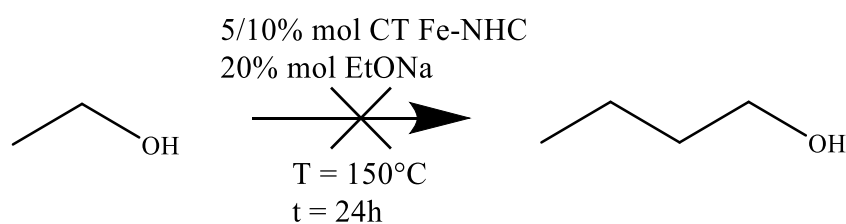
Procedura

In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte sono stati aggiunti 0,025 g del complesso **8** e sono stati sciolti in 5 ml di acetonitrile. La miscela di reazione è stata irradiata sotto luce bianca a temperatura ambiente per 15 minuti. Il solvente è stato rimosso sottovuoto e il solido è stato lavato con esano. Il complesso (**9**) è si presenta come un solido rosso scuro e si ottiene con una resa quantitativa.

Caratterizzazione

IR (CH_3CN): (νCO) 1959 cm^{-1}

4.15 Prove di catalisi reazione di Guerbet



All'interno di un microreattore di vetro per medie pressioni da 5 ml in atmosfera inerte si è aggiunta la quantità prefissata di complesso in esame (5/10% mol rispetto all'etanolo) mediante un imbuto per solidi. Si aggiungono poi la quantità prefissata di etossido di sodio (20% mol rispetto all'etanolo) e il volume prefissato di etanolo. Si porta il microreattore a 150°C e lo si lascia in agitazione per 24h. Alla fine della reazione, il reattore viene portato a temperatura ambiente e si valuta la pressione tramite una buretta da gas. Successivamente, sono stati aggiunti 0,15 ml di THF anidro e si è diluita la soluzione con etere etilico. Una volta decantata la frazione insolubile, si è prelevata un'aliquota del surnatante e iniettata in un sistema GC-FID.

L'analisi è stata eseguita utilizzando una programmata di temperatura riportata di seguito (sviluppata in precedenza per valutare miscele di reazione simili).

Programmata di temperatura analisi GC:

- Temperatura iniziale: 30°C
- Hold Time iniziale: 11 min
- Rampa 1: 30°C/ min
- Temperatura finale Rampa 1: 270°C
- Hold Time finale: 5 min

4.16 Prove di reattività

1) Prove a 150°C

In uno schlenk bomb in atmosfera inerte sono stati aggiunti 20-30 mg del complesso in esame mediante imbuto per solidi. Nella prova con la base, sono stati aggiunti 4 eq. di etossido di sodio rispetto alla quantità di complesso utilizzata. Poi, sono stati aggiunti 0,5 ml di etanolo puro al 99,8%. La soluzione è stata portata a 150°C e lasciata in agitazione per 4h. Al termine del tempo, la soluzione è stata portata a secco con la pompa da vuoto e si è registrato uno spettro IR del solido residuo.

2) Prove con la luce

In uno schlenk bomb in atmosfera inerte sono stati aggiunti 20-30 mg del complesso mediante imbuto per solidi. Nella prova con la base, sono stati aggiunti 4 eq. di etossido di sodio rispetto alla quantità di complesso utilizzata. Poi, sono stati aggiunti 0,5 ml di etanolo puro al 99,8%. La soluzione è stata sottoposta ad irraggiamento con luce led bianca e lasciata in agitazione per 4h. Al termine del tempo, la soluzione è stata portata a secco con la pompa da vuoto e si è registrato uno spettro IR del solido residuo.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Gao P, Liang G, Ru T, et al. Phosphorus coordinated Rh single-atom sites on nanodiamond as highly regioselective catalyst for hydroformylation of olefins. *Nat Commun.* 2021;12(1). doi:10.1038/S41467-021-25061-0
2. Moulin S, Dentel H, Pagnoux-Ozherelyeva A, et al. Bifunctional (Cyclopentadienone)Iron-Tricarbonyl Complexes: Synthesis, Computational Studies and Application in Reductive Amination. doi:10.1002/chem.201302432
3. Fü A. Iron Catalysis in Organic Synthesis: A Critical Assessment of What It Takes To Make This Base Metal a Multitasking Champion. Published online 2016. doi:10.1021/acscentsci.6b00272
4. Abundance of elements in Earth's crust - Wikipedia. Accessed August 17, 2021. https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust
5. Goldschmidt classification - Wikipedia. Accessed August 17, 2021. https://en.wikipedia.org/wiki/Goldschmidt_classification
6. Fische S, Angelone M, Armiento G, Cremisini C, Spaziani F, Rosa A. La contaminazione dei suoli da “metalli pesanti”: problemi emergenti, nuovi approcci di studio e prospettive nell'analisi strumentale in campo. 2006;XXX:125-154.
7. Lyaskovskyy V, De Bruin B. Redox Non-Innocent Ligands: Versatile New Tools to Control Catalytic Reactions. Published online 2012. doi:10.1021/cs200660v
8. Conley BL, Pennington-Boggio MK, Boz E, Williams TJ. Discovery, Applications, and Catalytic Mechanisms of Shvo's Catalyst. doi:10.1021/cr9003133
9. Schrauzer GN. Derivatives of Iron Carbonyl 5307 ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY Diphenylacetylene Derivatives of Iron Carbonyl 11·2. Published online 1959. Accessed August 20, 2021. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
10. Van Slagmaat CAMR, Chou KC, Morick L, Hadavi D, Blom B, De Wildeman SMA. Synthesis and Catalytic Application of Knölker-Type Iron Complexes with a Novel Asymmetric Cyclopentadienone Ligand Design. Published online 2019. doi:10.3390/catal9100790
11. Casey CP, Guan H. An Efficient and Chemoselective Iron Catalyst for the

- Hydrogenation of Ketones Scheme 1 Scheme 2. Catalytic Cycle for the Hydrogenation of Acetophenone. *J AM CHEM SOC.* 2007;129:5816-5817. doi:10.1021/ja071159f
12. Pignataro L, Gennari C. Recent Catalytic Applications of (Cyclopentadienone)iron Complexes. *European J Org Chem.* 2020;2020(22):3192-3205. doi:10.1002/EJOC.201901925
 13. Anna Magdalena Oertel VRLB. Synthesis and Structural Characterization of Half-Sandwich Nickel Complexes Bearing Two Different N-Heterocyclic Carbene Ligands. Accessed July 7, 2021. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/om200864z>
 14. Andrea Cingolani, Supervisore D, Aldo R, Mazzoni R, Valerio Zanotti C-S. A JOURNEY AROUND IRON COMPLEXES: LIGANDS DESIGN, SUSTAINABILITY, CATALYTIC AND BIO-INORGANIC APPLICATIONS.
 15. Cavallo L, Correa A, Costabile C, Jacobsen H. Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals. *J Organomet Chem.* 2005;690(24-25):5407-5413. doi:10.1016/j.jorganchem.2005.07.012
 16. De Frémont P, Marion N, Nolan SP. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. *Coord Chem Rev.* 2009;253:862-892. doi:10.1016/j.ccr.2008.05.018
 17. Perrin L, Clot E, Eisenstein O, Loch J, Crabtree RH. Computed Ligand Electronic Parameters from Quantum Chemistry and Their Relation to Tolman Parameters, Lever Parameters, and Hammett Constants. Published online 2001. doi:10.1021/ic0105258
 18. Tolman CA. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis+ Conf enfs.
 19. Anna C. Hillier †, William J. Sommer †, Ben S. Yong †, Jeffrey L. Petersen ‡, Luigi Cavallo § and, Steven P. Nolan* †. A Combined Experimental and Theoretical Study Examining the Binding of N-Heterocyclic Carbenes (NHC) to the Cp*RuCl (Cp* = η⁵-C₅Me₅) Moiety: Insight into Stereoelectronic Differences between Unsaturated and Saturated NHC Ligands. *Organometallics.* 2003;22(21):4322-4326. doi:10.1021/OM034016K
 20. Mater A, Università S. Novel Ruthenium Complexes for Bifunctional Catalysis : the Dual Role of Cyclopentadienone and N-Heterocyclic Carbene . Published online 2016.

21. Herrmann WA. N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis N-Heterocyclic Carbenes, Part 31; part 30 ref. [80]. *Angew Chemie Int Ed.* 2002;41(8):1290. <http://doi.wiley.com/10.1002/1521-3773%2820020415%2941%3A8%3C1290%3A%3AAID-ANIE1290%3E3.0.CO%3B2-Y>
22. and HMJW, Lin* IJB. Facile Synthesis of Silver(I)–Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents. *Organometallics.* 1998;17(5):972-975. doi:10.1021/OM9709704
23. Bolm C, Legros J, Le Paih J, Zani L. Iron-Catalyzed Reactions in Organic Synthesis. Published online 2004. doi:10.1021/cr040664h
24. Moccia F, Rigamonti L, Messori A, Zanotti V, Mazzoni R. Bringing homogeneous iron catalysts on the heterogeneous side: Solutions for immobilization. *Molecules.* 2021;26(9). doi:10.3390/molecules26092728
25. Cingolani A, Cesari C, Zacchini S, Zanotti V, Cassani MC, Mazzoni R. Dalton Transactions COMMUNICATION Straightforward synthesis of iron cyclopentadienone N-heterocyclic carbene complexes †. *Dalt Trans.* 2015;44:48-61. doi:10.1039/c5dt03071d
26. Wang D, Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00203
27. Moyer SA, Funk TW. Air-stable iron catalyst for the Oppenauer-type oxidation of alcohols. Published online 2010. doi:10.1016/j.tetlet.2010.08.004
28. Ayodele BV, Alsaffar MA, Mustapa SI. An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks. *J Clean Prod.* 2020;245:118857. doi:10.1016/j.jclepro.2019.118857
29. OECD-FAO Agricultural Outlook - OECD-FAO Agricultural Outlook. Accessed September 7, 2021. <https://www.agri-outlook.org/>
30. Aitchison H, Wingad RL, Wass DF. Homogeneous Ethanol to Butanol Catalysis—Guerbet Renewed. *ACS Catal.* 2016;6(10):7125-7132. doi:10.1021/ACSCATAL.6B01883
31. Liao JC, Mi L, Pontrelli S, Luo S. Fuelling the future: microbial engineering for the

- production of sustainable biofuels. *Nat Rev Microbiol* 2016 145. 2016;14(5):288-304. doi:10.1038/nrmicro.2016.32
32. Mazzoni R, Cesari C, Zanotti V, et al. Catalytic Biorefining of Ethanol from Wine Waste to Butanol and Higher Alcohols: Modeling the Life Cycle Assessment and Process Design. *ACS Sustain Chem Eng*. 2019;7(1):224-237. doi:10.1021/acssuschemeng.8b02959
33. Ohligschläger A, Staalduinen N, Cormann C, Mühlhans J, Wurm J, Liauw MA. The Guerbet Reaction Network – a Ball-in-a-Maze-Game or: Why Ru-MACHO-BH is Poor in Coupling two Ethanol to n-Butanol. *Chemistry–Methods*. 2021;1(4):181-191. doi:10.1002/cmt.d.202000056
34. Fu S, Shao Z, Wang Y, Liu Q. Manganese-Catalyzed Upgrading of Ethanol into 1-Butanol. *J Am Chem Soc*. 2017;139(34):11941-11948. doi:10.1021/jacs.7b05939
35. Mater A, Università S, Industriale C, Montanari T. Chimica Industriale Nuovi complessi carbenici-N-eterociclici di argento e rutenio : il ruolo del sale di imidazolio.
36. Chen W, Liu F. Synthesis and characterization of oligomeric and polymeric silver-imidazol-2-ylidene iodide complexes. *J Organomet Chem*. 2003;673(1-2):5-12. doi:10.1016/S0022-328X(03)00153-0
37. Cesari C, Conti S, Zacchini S, Zanotti V, Cassani MC, Mazzoni R. Sterically driven synthesis of ruthenium and ruthenium–silver N-heterocyclic carbene complexes. *Dalt Trans*. 2014;43:17240. doi:10.1039/c4dt02747g
38. Guðmundsson A, Schlipkötter KE, Bäckvall J. Iron(II)-Catalyzed Biomimetic Aerobic Oxidation of Alcohols. *Angew Chemie*. 2020;132(13):5441-5444. doi:10.1002/ange.202000054
39. Fiorini V, Mazzoni R, Sambri L. Metodo classico e microonde a confronto Tesi di laurea sperimentale Sessione II. Published online 2012.
40. Cingolani A, Gualandi I, Scavetta E, et al. Cyclopentadienone-NHC iron(0) complexes as low valent electrocatalysts for water oxidation. *Catal Sci Technol*. 2021;11(4):1407-1418. doi:10.1039/d0cy02329a