

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

**Sintesi e studio dell'attività catalitica, in reazioni
di idrogenazione e trasferimento di idrogeno, di
cluster carbonilici idrurici di Rutenio e Iridio**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATA

Francesca Forti

RELATRICE

Dottoressa Cristiana Cesari

CORRELATORE

Professor Stefano Zacchini

Abstract

Il presente elaborato finale è incentrato sulla sintesi, caratterizzazione e studio della reattività di nuovi cluster idrurici carbonilici di Rutenio e Iridio a bassa nuclearità; inoltre, l'attività catalitica di suddetti cluster è stata valutata in modo preliminare in reazioni di idrogenazione e trasferimento di idrogeno. In particolare è stata ottimizzata la sintesi del composto $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**2**), cluster principale dello studio catalitico, e sono stati sintetizzati altri cinque cluster bimetallici Ru-Ir di cui non risulta nota la struttura in letteratura: $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**3**), $[\text{PPN}]_2[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**4a**) ($[\text{PPN}]^+ = [\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$), $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]$ (**5**) ($\text{COD} = \text{C}_8\text{H}_{12}$) e $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]-[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}(\text{COD})_2]$ (miscela 1:1) (**6**). Tutte le specie ottenute sono state caratterizzate mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo (SC-XRD), spettrometria di massa ESI-MS, spettroscopia IR e $^1\text{H-NMR}$. Il cluster **2** è risultato attivo nella reazione di idrogenazione di doppi legami polari mediante meccanismo di H transfer, utilizzando *i*PrOH come fonte di idrogeno, e 4-Fluoro acetofenone come substrato modello; inoltre, con l'utilizzo di un'autoclave, si sono condotte prove di idrogenazione sotto pressione di idrogeno molecolare H_2 utilizzando come substrato *trans*-Cinnamaldehyde, al fine di valutare l'effetto del catalizzatore sia in presenza di gruppi C=O che di un doppio legame C=C (aldeide α , β insatura).

This work is focused on the synthesis, characterization and reactivity of new low nuclearity Ruthenium and Iridium hydride carbonyl clusters; moreover, the catalytic activity of these clusters has been preliminary investigated in the hydrogenation and hydrogen transfer reactions. In particular, the synthesis of the compound $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**2**), that is the main cluster of the catalytic study, has been optimized. Moreover, five new clusters, that is $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**3**), $[\text{PPN}]_2[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**4**) ($[\text{PPN}]^+ = [\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$), $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]$ (**5**) ($\text{COD} = \text{C}_8\text{H}_{12}$) and $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]-[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}(\text{COD})_2]$ (mixture 1:1) (**6**) have been synthesized. All these species have been analyzed by Single Crystal X-ray diffraction (SC-XRD), ESI-MS, $^1\text{H-NMR}$ and IR spectroscopy. Cluster **2** demonstrated to be active in hydrogenation of polar double bonds by means of H transfer, using *i*PrOH as hydrogen source, and 4-Fluoroacetophenone as model

substrate. Moreover, employing an autoclave, hydrogenation tests have been carried out under molecular hydrogen H₂ pressure. *Trans*-Cinnamaldehyde has been used as substrate, in order to evaluate the effect of the catalyst in the presence of both C=O and C=C double bonds in an α,β -unsaturated aldehyde.

INDICE

1 - INTRODUZIONE	3
1.1 Cluster carbonilici metallici (MCC)	3
1.1.1 Cenni storici.....	3
1.1.2 Sintesi e caratteristiche.....	4
1.1.3 MCC Idrurici.....	9
1.2 Cluster carbonilici di Rutenio: stato dell'arte.....	10
1.3 Cluster carbonilici di Rutenio e Iridio: stato dell'arte.....	14
1.4 Reazione di idrogenazione catalitica	17
1.4.1 Utilizzo di idrogeno molecolare H ₂	19
1.4.2 Trasferimento di Idrogeno TH.....	20
1.5 MCC come catalizzatori.....	23
1.6 Obiettivi dell'elaborato	25
2 - RISULTATI E DISCUSSIONI	26
2.1 Reazione tra [NEt ₄][HRu ₃ (CO) ₁₁] e [Ir(COD)Cl] ₂	26
2.1.1 Sintesi di [NEt ₄][H ₂ Ru ₃ Ir(CO) ₁₂] (2)	27
2.1.2 Sintesi di [NEt ₄][HRu ₃ Ir ₂ (CO) ₁₂ (COD)] (5)	31
2.1.3 Sintesi di [H ₂ Ru ₃ Ir ₂ (CO) ₁₀ (COD) ₂] e [HRu ₂ Ir ₃ (CO) ₁₀ (COD) ₂] (6)	35
2.2 Sintesi di [PPN] ₂ [HRu ₃ Ir(CO) ₁₂] (4a)	39
2.3 Reattività di [H ₂ Ru ₃ Ir(CO) ₁₂] (2).....	43
2.4 Cluster carbonilici idrurici di Ru-Ir come catalizzatori in reazioni di trasferimento di idrogeno	48
2.4.1 Substrato 4-Fluoro acetofenone.....	49
2.4.2 Substrato 4-Fluoro benzaldeide	53
2.4.3 Substrato <i>trans</i> -Cinnamaldeide.....	54
2.5 Reazione di idrogenazione di <i>trans</i> -Cinnamaldeide catalizzata da [H ₂ Ru ₃ Ir(CO) ₁₂].....	56
2.5.1 Reazione catalitica di idrogenazione in autoclave.....	58
3 - CONCLUSIONI	61
4 - PARTE SPERIMENTALE	63
4.1 Procedura generale	63
4.2 Sintesi di [Ir(COD)Cl] ₂	64
4.3 Sintesi di [NEt ₄][HRu ₃ (CO) ₁₁] (1).....	65
4.4 Sintesi di [NEt ₄][H ₂ Ru ₃ Ir(CO) ₁₂] (2).....	66
4.5 Sintesi di [H ₃ Ru ₃ Ir(CO) ₁₂] (3).....	67

4.6 Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (4).....	68
4.7 Sintesi di $[\text{PPN}][\text{Ir}(\text{CO})_4]$	68
4.8 Sintesi di $[\text{PPN}]_2[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (4a)	69
4.9 Sintesi di $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]$ (5)	70
4.10 Sintesi di $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ e $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ (6)	71
4.11 Reazione di trasferimento di Idrogeno	71
4.11.1 Substrato 4-Fluoro Acetofenone	71
4.11.2 Substrato 4-Fluoro Benzaldeide.....	72
4.11.3 Substrato <i>trans</i> -Cinnamaldeide.....	72
4.12 Reazione di idrogenazione di <i>trans</i> -Cinnamaldeide in autoclave	73
5 - BIBLIOGRAFIA	73

1 - INTRODUZIONE

1.1 Cluster carbonilici metallici (MCC)

1.1.1 Cenni storici

Per definizione i cluster metallici sono composti di coordinazione caratterizzati da un nucleo metallico, contenente uno o più legami metallo-metallo, stabilizzato da un guscio esterno, costituito da diverse tipologie di leganti possibili (monossido di carbonio, alogenuri, idruri, fosfine ecc.). Il termine fu per la prima volta coniato nel 1966 da Frank Albert Cotton¹ per rispondere alla necessità di classificazione di questi composti, che stavano acquistando man mano importanza nella branca della chimica inorganica ed organometallica. Il cluster più antico conosciuto è probabilmente il minerale calomelano $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$ (India, dodicesimo secolo); per trovare una vera e propria caratterizzazione dei metallo carbonili bisogna attendere il XIX Secolo, con la sintesi dei primi composti al Platino da parte di Paul Schützenberger², identificati al tempo come $\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2$ e $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$. Nella seconda metà del secolo seguì a ruota la scoperta di vari composti carbonilici di metalli di transizione, a partire dagli esperimenti di Ludwig Mond³ nel 1890 con il $\text{Ni}(\text{CO})_4$, seguito dall'analogo $\text{Fe}(\text{CO})_5$,⁽⁴⁾ e più tardi nel XX Secolo $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e $\text{W}(\text{CO})_6$.⁽⁵⁾ Lo studio proseguì grazie alle ricerche sperimentali di Walter Otto Hieber⁶, con composti come $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ e $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$; la svolta in questo ambito però arrivò solo più tardi grazie all'avvento delle tecnologie, in particolare la spettroscopia IR, per analizzare le bande dei gruppi carbonilici, e la diffrazione a raggi X, che permisero una maggiore razionalizzazione e comprensione dei fenomeni studiati.

Grazie alle evidenze cristallografiche gli scienziati poterono correttamente classificare alcuni di questi composti come strutture polinucleari, recanti gruppi carbonilici a ponte M-CO-M; inizialmente, il contributo del legame M-M non venne considerato. Nel 1939 con la caratterizzazione ai raggi X del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ si assistette alla prima evidenza sperimentale di legame metallo-metallo in un cluster, grazie alla misurazione della distanza fra i due atomi di Ferro.⁷

Dopo il ritiro di Hieber, due gruppi di ricerca furono fondamentali allo sviluppo della materia: quello di B. F. G. Johnson e J. Lewis a Cambridge, e quello di Paolo Chini⁸ a Milano; i primi concentrati sui metalli Osmio e Rutenio, il gruppo di Milano su Nickel, Platino, Cobalto e Rodio.

Fino ad oggi sono stati sintetizzati più di un migliaio di cluster per via chimica, utilizzando diversi metalli, soprattutto quelli della seconda e terza serie di transizione, che permettono una maggiore stabilizzazione; lo sviluppo di questi composti sta permettendo inoltre miglie in campo della catalisi e dei processi industriali.

1.1.2 Sintesi e caratteristiche

Sono noti ad oggi diversi tipi di cluster metallici che possono essere classificati sulla base di: metallo, stato di ossidazione, leganti impiegati per stabilizzarlo. Una particolare classe di composti metallici di questo tipo sono i cluster metallo carbonilici (MCC).

I cluster carbonilici sono composti a bassa valenza, vale a dire che i metalli si trovano in basso stato di ossidazione formale, di solito pari a zero oppure negativo, e stabilizzati da molecole elettricamente neutre come il monossido di carbonio. Nel caso opposto, ovvero quando i metalli si trovano in stati di ossidazione positivi, i cluster sono definiti ad alta valenza e generalmente sono coordinati a leganti fortemente elettronegativi (alogeni, zolfo, ossigeno) che sono propensi ad attirare o acquistare elettroni; in questo modo viene sottratta al metallo la densità elettronica ed aumenta lo stato di ossidazione formale dello stesso.

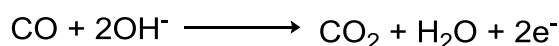
L'interesse verso i cluster metallo carbonilici è aumentato negli ultimi decenni con l'espansione degli studi riguardo la nanochimica. I MCC, infatti, date le dimensioni intermedie tra composti organometallici e colloidali, si sono rivelati molto promettenti per lo studio delle proprietà molecolari passando dai complessi metallici alle nanoparticelle, e da queste ai sistemi metallici. I vantaggi offerti dai cluster organometallici sono sostanzialmente legati al modo con cui vengono ottenuti, ossia mediante sintesi chimica.

Le vie di sintesi dei cluster metallo carbonilici possono essere suddivise in quattro categorie: ⁹

- 1- carbonilazione riduttiva
- 2- metodi termici
- 3- metodi redox
- 4- altri metodi di tipo chimico (addizione, sostituzione, condensazione ecc..)

Per via della natura chimica del legame M-M, non direzionale e generalmente più debole rispetto al legame fra due atomi di carbonio, si possono originare specie con strutture molto diverse fra loro anche in reazioni con condizioni simili; da qui nasce la difficoltà pratica nel sintetizzare questi composti, con procedure che siano altamente selettive e replicabili.

Uno dei metodi più comuni, nonché quello che è stato utilizzato nella parte sperimentale di questo tirocinio, è la carbonilazione riduttiva; questo metodo permette di ottenere MCC a partire da sali del metallo di interesse, sotto atmosfera riducente di CO e, nella maggioranza dei casi, in presenza di una base in soluzione. Una certa quantità di base, variabile in funzione della necessità della reazione, permette di aumentare le proprietà riducenti del monossido di carbonio secondo la semireazione:



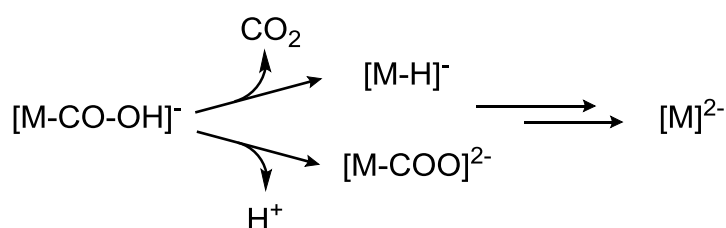
schema 1.1 Semi-reazione di riduzione del monossido di carbonio in presenza di base

In questo modo il CO fornito funziona contemporaneamente da riducente del metallo e da legante per il cluster che si sta andando a formare in soluzione.

I metodi termici si basano sul fatto che l'eliminazione di uno o più gruppi carbonilici è un processo endotermico. Oltre ad un certo grado di decomposizione del composto, il metodo termico può comportare diversi cambiamenti quali: stabilizzazione dello stesso cluster con un minor numero di gruppi CO, permutazione degli atomi metallici nella struttura, oppure condensazione intra/intermolecolare. L'avvenimento più probabile è rappresentato dalla condensazione intermolecolare: con la perdita di gruppi carbonilici la struttura risulta non stabile perché insatura, quindi, si associa ad un altro frammento producendo man mano cluster a più alta nuclearità.

I metodi redox risalgono agli studi di Hieber¹⁰ sui cluster carbonilici di ferro, seguiti da un successivo approfondimento di Chini¹¹; questi sono metodi molto versatili che possono portare alla sintesi di composti sia a bassa che ad alta nuclearità.

La riduzione viene condotta con addizione diretta di elettroni, donati da metalli alcalini in soluzione, oppure attraverso l'attacco di OH⁻ al carbonio di un carbonile coordinato; in entrambi i casi il metallo una volta ridotto, [M]²⁻ dello *schema 1.2* sottostante, può essere sufficientemente stabile da rimanere come frammento del composto di partenza o al contrario andare incontro a condensazione redox ed aumentare la nuclearità del cluster.



schema 1.2 Rappresentazione semplificata di riduzione del metallo per azione di OH⁻

L'ossidazione si effettua con reagenti non coordinanti, come lo ione ferricino, per portare alla formazione di nuovi legami M-M, indipendentemente dalla perdita o meno di gruppi CO; aggiungendo alla reazione ioni coordinanti come H⁺ si ottiene un addotto acido-base di tipo Lewis, con ossidazione del metallo.

Gli altri metodi chimici, che normalmente hanno come reagente di partenza un composto di coordinazione o un MCC, spesso comprendono addizione di nucleofili *soft* (come CO, PR₃, piridina, NO₂⁻, alogenuri); ciò comporta la rimozione di frammenti ML_x, che fa diminuire la nuclearità del cluster. In qualche caso invece, come [Ni₁₀Rh₂C(CO)₂₀]²⁻, in presenza di legante CO, si induce una condensazione.¹²

Come regola generale, in base alla caratterizzazione di migliaia di MCC disponibili, si evince che il rapporto CO/M (numero di gruppi CO diviso numero di atomi metallici nel nucleo del cluster) diminuisce all'aumentare della nuclearità; ciò significa che l'importanza dei legami metallo-metallo diventa sempre più rilevante rispetto ai legami M-CO. All'aumentare del numero di atomi di metallo nel sistema, si assiste ad una metallizzazione del nucleo metallico, indipendentemente dalla struttura adottata

in origine; dal punto di vista degli orbitali molecolari, quello che avviene durante la metallizzazione è una transizione da una molecola con elettroni localizzati, il cluster, ad un sistema elettronico fortemente delocalizzato.¹³

Questo comporta un gap energetico HOMO-LUMO piuttosto grande in MCC a bassa nuclearità, e man mano che aumentano i legami M-M la differenza energetica decresce; portando questa condizione all'estremo, in cluster a nuclearità molto alta si raggiunge una situazione di continuum energetico, con il nucleo metallico che di fatto assume uno stato di *bulk*.

Per MCC a bassa nuclearità, invece, è molto comune che sia rispettata la *regola dei 18 elettroni*; ciò è verificato soprattutto in presenza di metalli della seconda e terza serie di transizione, in cui il gap energetico Δ_0 fra gli orbitali d di simmetria t_{2g} ed e_g^* è ampio.

Questo significa che per ogni atomo di metallo che compone il nucleo del cluster è favorita l'occupazione completa di 9 orbitali molecolari di valenza, di cui 6 di legame e 3 di non legame; in questo modello di coordinazione ML_6 , seppur semplificato (*figura 1.1*) si considera la combinazione di 9 orbitali del metallo (($n+1$)d, ns ed np) e 6 orbitali atomici dei leganti, di simmetria adatta.

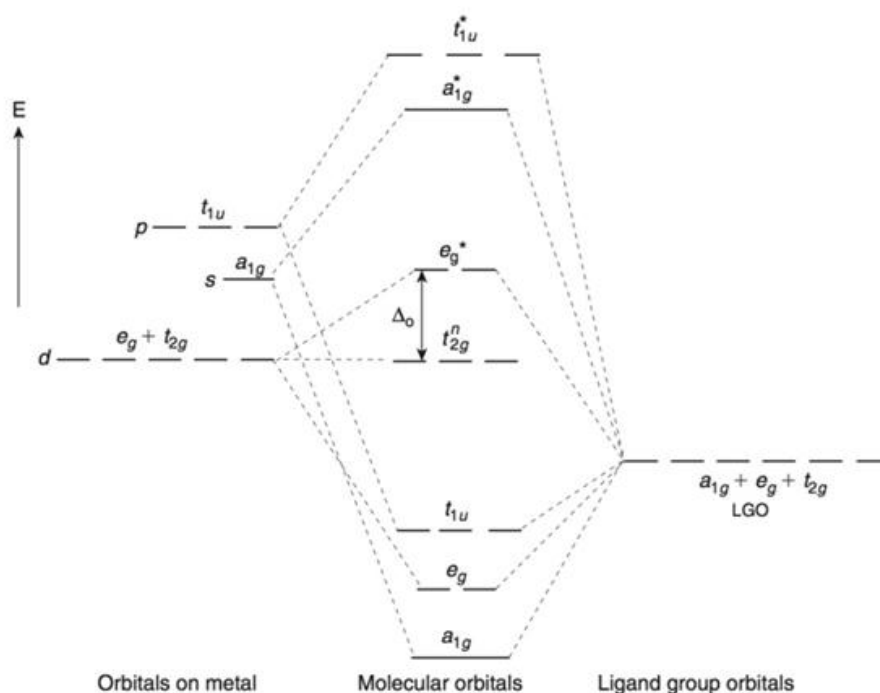


figura 1.1 Rappresentazione degli orbitali molecolari di un metallo in coordinazione ML_6

La presenza del legame fra metallo e i gruppi $C\equiv O$ stabilizza i bassi stati di ossidazione per mezzo della retro-donazione π ; i leganti carbonilici sono detti π acidi o accettori: esiste un importante contributo di doppio legame (variabile a seconda di diversi fattori contribuenti) che permette di ridistribuire la densità elettronica dal metallo verso i gruppi carbonilici; in questo modo il sistema tende all'elettroneutralità e quindi ad una maggiore stabilità, anche se la carica formale del metallo si considera comunque nulla o negativa, a seconda dei casi.

Leganti π accettori diminuiscono la tendenza a far occupare gli orbitali di antilegame e^*_g , stabilizzando così l'intero composto; questo è permesso dalla formazione di ulteriori orbitali molecolari, in questo caso di simmetria π , dovuti alla combinazione degli orbitali del metallo di non legame t_{2g} occupati, e gli orbitali vuoti di simmetria t_{2g} del legante.

Nel caso del gruppo CO gli orbitali con queste caratteristiche sono gli orbitali LUMO π^* di antilegame; in questo modo si popolano di elettroni i nuovi orbitali molecolari π di legame, che risultano essere ad energia inferiore rispetto ai t_{2g} in assenza di retro-donazione. Gli MCC sono così stabilizzati da un sistema sinergico: σ donazione degli elettroni degli orbitali HOMO del CO al metallo, e retrodonazione dal metallo al CO con formazione di legame π (figura 1.2).

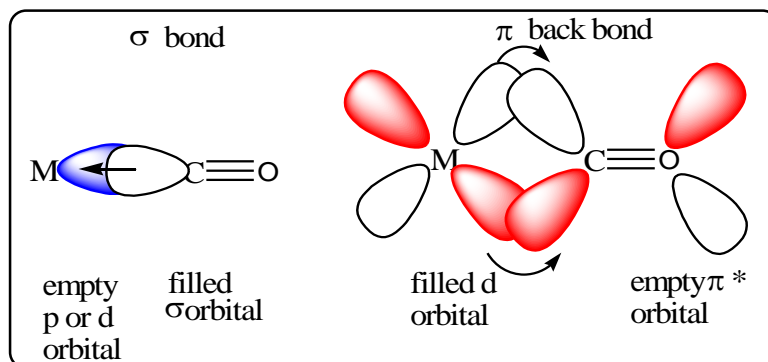


figura 1.2 Rappresentazione schematica del legame M-CO con retrodonazione

Questo fenomeno ha delle conseguenze sperimentali importanti, molto utili per la caratterizzazione dei composti: il popolamento dell'orbitale di antilegame del gruppo carbonilico fa sì che diminuisca l'ordine di legame complessivo fra il carbonio e l'ossigeno. Ciò si può osservare facilmente mediante spettroscopia IR: la frequenza dello stretching del gruppo CO passa da un valore di 2143 cm^{-1} da libero (triplo

legame puro), a 2125-1850 cm^{-1} se legato come terminale (fra doppio e triplo legame), a 1850-1700 cm^{-1} se legato a ponte (quasi doppio legame puro).¹⁴

1.1.3 MCC Idrurici

Cluster con uno o più atomi di idrogeno coordinato sono detti idrurici, indipendentemente dalle loro proprietà acide o basiche in soluzione. In generale a seconda della pK_a di dissociazione che possiedono, possono comportarsi al pari di acidi di composti non metallici, come HCl, oppure possono agire come riducenti con meccanismo simile a NaH; i cluster idrurici che verranno esposti in questo lavoro di tesi hanno come leganti atomi di idrogeno con caratteristiche intermedie fra un idruro salino ed un protone.

Normalmente la tecnica di elezione per caratterizzare un composto idrurico o polidrurico sarebbe la spettroscopia ^1H NMR; molti MCC di questo tipo però sembrano avere nucleo del protone invisibile se posto sotto analisi: vengono definiti NMR-*silent*. Questo non vale solamente per l'analisi del protone, bensì di tutti i nuclei di MCC che abbiano alta nuclearità; si è verificato che il limite superiore per la rilevazione sia una nuclearità di circa 22-30 atomi di metallo.¹³

Si osserva che man mano che aumenta il numero di atomi metallici aumenta la larghezza del segnale, fino alla completa non osservabilità; per i cluster a bassa nuclearità è invece possibile investigare l'idruro per mezzo della spettroscopia ^1H NMR, con picchi relativamente stretti (circa 5-10 Hz).

Questo è il caso dei composti sintetizzati all'interno di questo tirocinio, in cui per tutti i cluster è stato possibile ottenere uno spettro al protone valido, i quali picchi si trovano nella regione a campi alti dello spettro, fra -10 e -30 ppm. Inoltre, tale tecnica si è dimostrata utile in affiancamento alla spettroscopia IR, nella dimostrazione dell'equilibrio di protonazione e deprotonazione dei composti in soluzione.

Tutti i composti sintetizzati ed analizzati in questo lavoro di tesi contengono idruri che si trovano a ponte fra due atomi metallici (μ_2 , M-H-M piegato) il cui legame si rappresenta secondo il modello *tre centri, due elettroni* in analogia con i composti boroidrurici.

L'identificazione della posizione dell'atomo di idrogeno all'interno della struttura è dovuta alla caratterizzazione dei cristalli del composto mediante diffrazione a raggi X; ciò non è sempre possibile, anzi, nella maggioranza dei casi risulta difficile assegnare una posizione all'idruro presente nella struttura dei cluster. Con i composti qui descritti è possibile perché si tratta di cluster a bassa nuclearità, con un numero massimo di atomi di metallo pari a 5.

Le caratteristiche generali dei MCC idrurici li rendono particolarmente utili per lo studio e l'utilizzo come precursori, in reazioni catalitiche che sfruttano i gas CO ed H₂, come la reazione di *water gas shift* (WGS) e l'idroformilazione; inoltre, l'ottenimento mediante sintesi chimica permette di ricavare discrete quantità di materiale, fino ad oltre centinaia di grammi, in condizioni adatte eventualmente anche a processi di *scale up* fino a scala industriale.

Una reazione catalitica industriale molto importante che utilizza un complesso idrurico di un metallo di transizione è ad esempio il processo Oxo: la reazione di idroformilazione veniva catalizzata da HCo(CO)₄, poi sostituito da più efficienti composti analoghi idrurici di Rodio.

1.2 Cluster carbonilici di Rutenio: stato dell'arte

La chimica dei cluster di Rutenio trova la sua importanza nelle proprietà catalitiche dei suoi composti; però, se paragonata allo studio di altri cluster di metalli di transizione (come Osmio, Rodio, Platino, Nichel), risulta meno ricca. I MCC di Rutenio differiscono principalmente per nuclearità, presenza di uno o più idruri nella struttura, oppure per leganti diversi che sostituiscono i gruppi carbonilici.

Probabilmente il più noto è il cluster neutro Ru₃(CO)₁₂ (*figura 1.3*) molto studiato soprattutto per il suo largo impiego come precursore di altri cluster di Rutenio, per sintetizzare nuovi composti con leganti diversi o formare cluster che contengono altri atomi metallici. A temperatura ambiente Ru₃(CO)₁₂ si presenta come un solido di color arancio, solubile in solventi non polari organici, come il toluene; presenta il vantaggio di essere più stabile, rispetto ad altri composti analoghi carbonilici, grazie alla forza dei legami Ru-Ru.

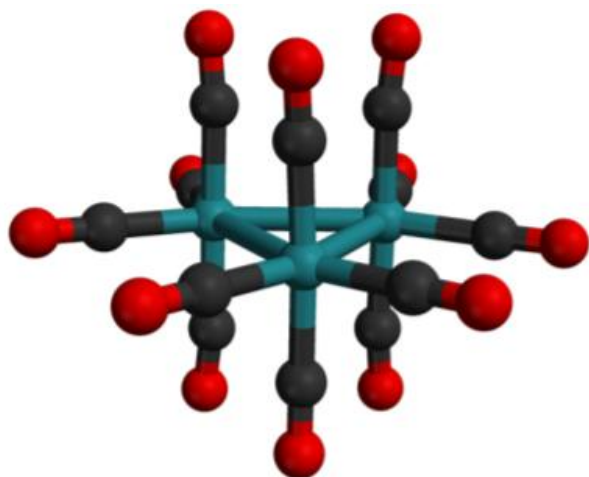
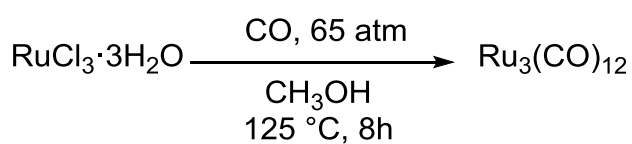


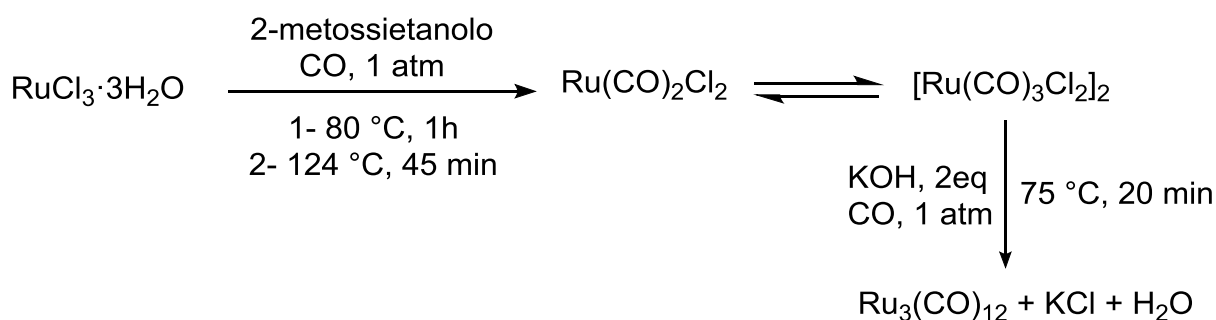
figura 1.3 Struttura molecolare di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (blu Ru, grigio C, rosso O)

Normalmente, come altri MCC, (vedi sezione 1.1.2) viene sintetizzato per carbonilazione riduttiva di RuCl_3 , in atmosfera di monossido di carbonio; è nota sia la sintesi ad alta pressione¹⁵ sia quella a pressione atmosferica¹⁶ di CO in presenza di una base.



schema 1.3 Sintesi di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sotto pressione di CO

La sintesi (*schema 1.3*) richiede alte pressioni di monossido di carbonio quindi è necessario adottare strumentazioni specifiche come l'autoclave, per condurre la reazione in sicurezza; date le condizioni si nota che al termine del tempo di reazione, quando si sfiata il reattore per lasciare fuoriuscire i gas, si potrebbe formare fosgene (COCl_2). Il prodotto viene estratto in CH_2Cl_2 e filtrato per eliminare il sottoprodotto ossidato RuO_2 .



schema 1.4 Sintesi di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a pressione atmosferica di CO

Il metodo di sintesi esposto in *schema 1.4*, piÙ recente del precedente, prevede due passaggi consecutivi in cui si utilizza l'atmosfera di monossido di carbonio: inizialmente la carbonilazione riduttiva da Ru^{III} a Ru^{II} , nella forma dimerica $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$; successivamente la riduzione a Ru^0 in presenza di un eccesso di base KOH per ottenere il prodotto finale. Nonostante questo metodo di sintesi non richieda alte pressioni, puÙ comunque risultare conveniente il metodo esposto in *schema 1.3*, per quanto riguarda la semplicità delle operazioni unitarie da compiere durante lo svolgimento della reazione ed anche le procedure di purificazione.

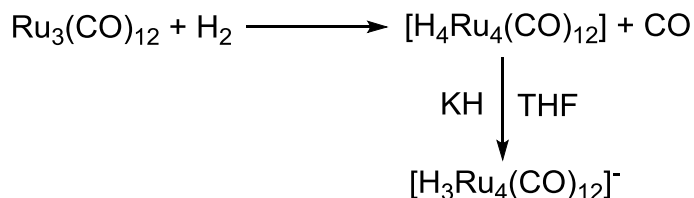
Una classe di MCC di Rutenio degni di nota sono i carburi, normalmente ottenuti a partire da $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ per disproporzione di monossido di carbonio ad alte temperature, un esempio ne è $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$; questi tipi di composti possono essere ulteriormente trasformati attraverso la sostituzione dei gruppi CO, e addizione di frammenti neutri o positivi.

A partire da $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sono note le sintesi e caratterizzazioni di vari MCC idrurici di Rutenio a bassa nuclearità, fra cui, solo per citarne alcuni: $[\text{HRu}_4(\text{CO})_{13}]^-$, $[\text{HRu}_7(\text{CO})_{20}]^-$, $[\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}]$, $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-$, $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$, $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$.

Si evidenzia che gli ultimi due composti possono essere ottenuti anche attraverso una via sintetica *one-pot*, che utilizza come reagente iniziale il sale RuCl_3 , evitando così il passaggio intermedio della sintesi di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Il composto $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ è stato a lungo oggetto di studio in quanto è risultato un precursore molto attivo in reazioni di Water Gas Shift¹⁷. La sintesi originale prevede l'utilizzo di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ come reagente di partenza in presenza di H_2 ; l'idrogeno puÙ

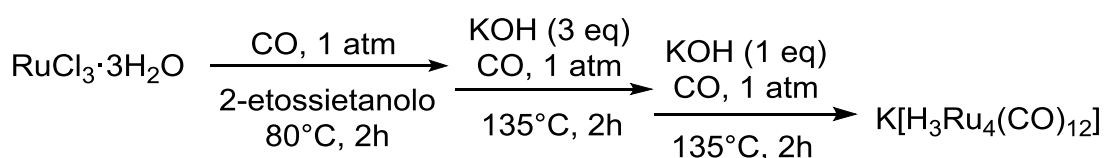
essere fornito a pressione atmosferica in refluxo di ottano oppure in cicloesano all'interno di un'autoclave caricata a 25 bar di H₂.¹⁸



schema 1.5 Sintesi originale di [H₄Ru₄(CO)₁₂] e successiva deprotonazione a [H₃Ru₄(CO)₁₂]⁻

Studi catalitici della reazione di WGS hanno evidenziato come un importante intermedio del ciclo catalitico sia in realtà il cluster anionico¹⁹ [H₃Ru₄(CO)₁₂]⁻; per ottenerlo si eseguiva la deprotonazione del composto neutro, ottenuto come indicato nello *schema 1.5* precedente, utilizzando la base KH in solvente THF.²⁰

La nuova sintesi alternativa *one-pot*, sviluppata dal gruppo di ricerca dove ho svolto il mio lavoro di tirocinio, prevede l'utilizzo di CO a pressione atmosferica in presenza di una base quale il KOH, aggiunta in due momenti successivi (*schema 1.6*).²¹



schema 1.6 Sintesi *one-pot* di [H₃Ru₄(CO)₁₂]⁻

Con la sintesi così concepita, il prodotto viene ottenuto come sale di potassio solubile in soluzione; il passaggio finale comporta la precipitazione del composto con il catione di interesse (nella sintesi descritta in letteratura [NEt₄]⁺).

Durante il lavoro di tirocinio, per ottenere il cluster [HRu₃(CO)₁₁]⁻ (**1**) precursore delle reazioni di seguito descritte nelle sezioni 2 e 4, si è utilizzata una metodologia sintetica riportata in letteratura²² a partire da RuCl₃ sotto pressione di CO (60 bar) in presenza di una base (NaOMe); la descrizione accurata della procedura si trova

nella sezione 4.3 e 4.4. Si sono adottati alcuni accorgimenti che differiscono rispetto alla procedura riportata in letteratura, in particolare si è ottimizzata la procedura di *work up* a favore di una serie di passaggi più semplici, mantenendo il valore della resa costante rispetto a quella riportata.

1.3 Cluster carbonilici di Rutenio e Iridio: stato dell'arte

Sebbene siano noti molti cluster bimetallici di metalli di transizione, solo qualche composto MCC di Rutenio e Iridio risulta caratterizzato in letteratura (due esempi si trovano in *figura 1.4*); sono molto più frequenti i composti Ru-Ir che contengono oltre a gruppi carbonilici, anche fosfine e leganti organici, che in generale possono contribuire a donare stabilità alla struttura rendendo così più semplice la conservazione e l'utilizzo del composto stesso.

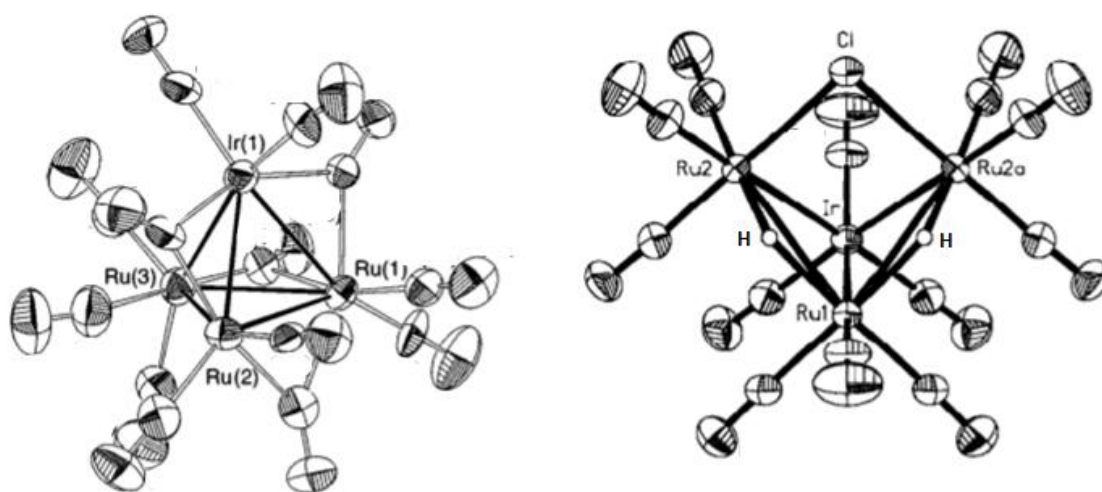
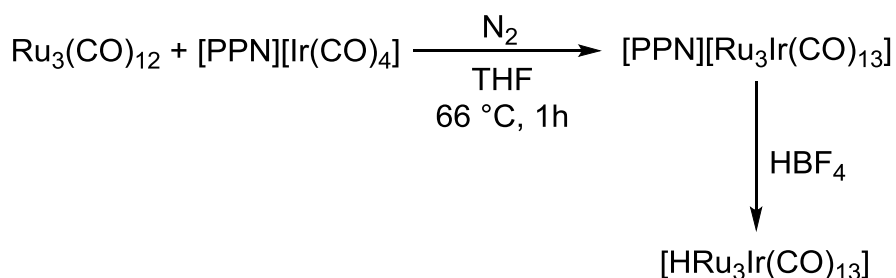


figura 1.4 Esempi di strutture molecolari di MCC di Ru-Ir; a sinistra $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$, a destra $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}\text{Cl}]$ (gli atomi senza etichetta sono i gruppi CO)

Riguardo ai cluster a bassa nuclearità di Rutenio, con inserimento di un solo atomo di Iridio nella struttura, è noto il cluster $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$, utilizzato come precursore in studi di reazione catalitica di carbonilazione del metanolo; in letteratura la sua sintesi è riportata come la reazione fra il precursore di rutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ e Iridiato $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^+$, come fonte di Iridio (*schema 1.7*).²³



schema 1.7 Sintesi di $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ e protonazione ad $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]$

La caratterizzazione mediante diffrazione a Raggi X ha permesso di capire che il cluster esiste come miscela di due isomeri diversi contemporaneamente presenti nello stesso cristallo: $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{11}(\mu\text{-CO})_2]^-$ e $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})_4]^-$ (figura 1.4); essi differiscono sostanzialmente solo per la distribuzione strutturale dei gruppi carbonilici a ponte o terminali, entrambi contengono lo stesso nucleo metallico tetraedrico. Il trattamento dello stesso con soluzione acida di HBF_4 protona il cluster e permette di ottenere i cristalli dell'equivalente neutro $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]$.

Altri MCC tetranucleari di Ru-Ir sono $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}\text{Cl}]^-$ (figura 1.4) e $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}(\text{OMe})]^-$. Come molti cluster carbonilici recanti quattro atomi di metallo, presentano entrambi una struttura a *farfalla*; il prototipo di questa struttura è per esempio il composto $[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$.

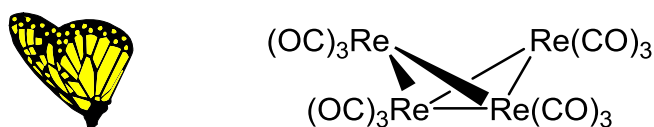
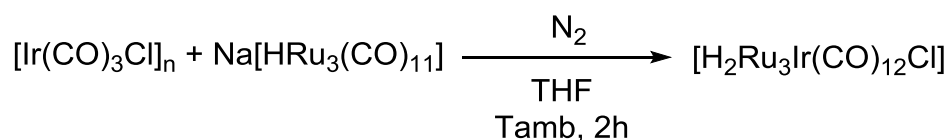


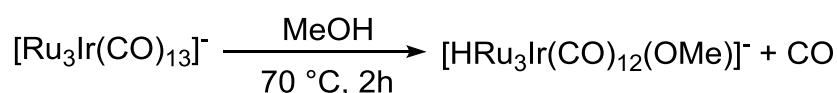
figura 1.5 Struttura di un cluster tetranucleare a farfalla, con esempio di $[\text{Re}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$

Gli atomi di metallo sono disposti in modo da formare cinque legami M-M, a fronte dei sei legami previsti in una classica struttura tetraedrica (Td). In accordo con la teoria elettronica, queste strutture presentano un totale di 62 elettroni nel guscio esterno, 2 in più della struttura Td; per i cluster sopra citati questo avviene grazie al legante anionico donatore (Cl^- o MeO^-) che si posiziona a ponte fra le due "ali" della farfalla.



schema 1.8 Sintesi di $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}\text{Cl}]$

La sintesi del cluster $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}\text{Cl}]$ (*schema 1.8*) prevede la reazione fra il precursore di rutenio $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ e il reagente all'iridio $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$; a fine reazione si effettua un'estrazione in esano, per eliminare il sottoprodotto $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, e successivamente estrazione in CH_2Cl_2 . La porzione estratta in diclorometano viene sottoposta a cromatografia su strato sottile (TLC) con eluente esano-diclorometano (5:1); i cristalli ottenuti di $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}\text{Cl}]$ si presentano come cubi di color rosso scuro.²⁴

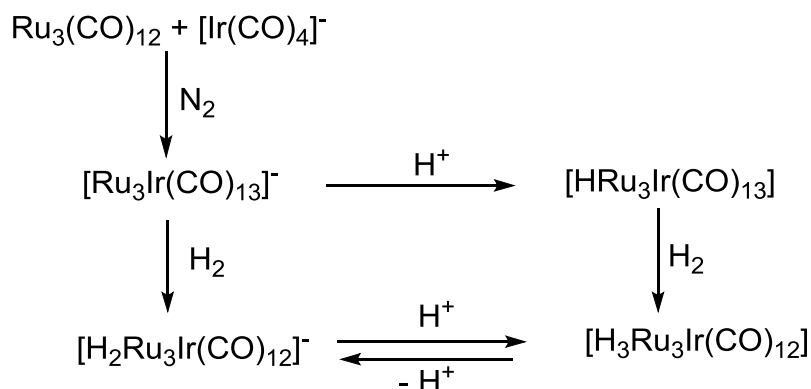


schema 1.9 Sintesi di $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}(\text{OMe})]^-$

L'altro cluster citato, che presenta una struttura del tutto simile, è l'anione $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}(\text{OMe})]^-$ (*schema 1.9*); oltre che per il legante OMe a ponte, differisce per la presenza di un solo atomo di idrogeno nella struttura, risultando così un cluster monoanionico (i metalli presentano il medesimo stato di ossidazione e disposizione di $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}\text{Cl}]$). Questo composto è stato caratterizzato nel tentativo di studiare approfonditamente il meccanismo di reazione del cluster $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ (vedi *schema 1.7*), nella carbonilazione del metanolo. La formazione di questo prodotto è molto importante nel ciclo catalitico, in quanto rappresenta il primo passaggio dell'attivazione del metanolo, con scissione del legame MeO-H fra ossigeno e idrogeno. Il cluster cristallizza nella forma del sale $[\text{PPN}][\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}(\text{OMe})]$, dopo che è stata eseguita un'estrazione in dietil etere e lavaggio in esano-diclorometano (5:1).²⁵

Il gruppo di ricerca che si è occupato della sintesi e attività catalitica di $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$ ne ha inoltre studiato la reattività, mettendo a punto diverse vie sintetiche (*schema 1.10*) per ottenere nuovi cluster con nucleo metallico Ru_3Ir : $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$,

$[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$, $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$.²⁶ Di questi tre composti è stata determinata la struttura molecolare mediante diffrazione a Raggi X solo dell'anione $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ di cui sono stati ottenuti cristalli singoli come sale del catione $[\text{PPN}]^+$.



schema 1.10 Reattività di $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$

Come spiegato più approfonditamente nelle sezioni successive (vedi 2.1.1, 2.4 e la parte sperimentale 4.4) in questa esperienza di tirocinio è stato possibile sintetizzare e caratterizzare spettroscopicamente e cristallograficamente il cluster $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**), e determinare la struttura del corrispettivo neutro $\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ (**3**), attraverso una via sintetica molto più breve e vantaggiosa di quella sopra riportata. Il vantaggio principale deriva dall'utilizzo di tempi di reazione molto brevi in condizioni blande (H_2 o N_2 a pressione atmosferica e temperatura ambiente), insieme all'utilizzo del precursore di rutenio $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$, ottenuto direttamente da RuCl_3 per sintesi *one-pot*, eliminando così il passaggio intermedio dal composto $[\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{13}]^-$.

1.4 Reazione di idrogenazione catalitica

L'idrogenazione è senza dubbio fra le più importanti trasformazioni della sintesi organica, con applicazioni industriali la cui scala può variare dalla chimica di base ai prodotti farmaceutici; generalmente la reazione consiste nella riduzione di un doppio o triplo legame, polare o apolare, per addizione di idrogeno. Siccome è un processo endotermico, che avviene spontaneamente solo a temperature estremamente alte, lo studio di reazioni di questo tipo è sempre accompagnato dallo studio del catalizzatore associato.

L'utilizzo di catalizzatori omogenei, solubili nel mezzo di reazione, permette di operare in condizioni blande di temperatura e pressione e massimizzare la selettività del prodotto desiderato, se comparato ai catalizzatori eterogenei; benché il problema della sostenibilità sia molto rilevante nella scelta del tipo di catalisi, quella omogenea offre una maggior facilità di modificazione della struttura del catalizzatore stesso, operazione fondamentale in fase di studio preliminare della reazione.

L'idrogenazione può essere condotta per mezzo di due strategie principali: idrogenazione diretta, che utilizza il gas H_2 molecolare sotto pressione, oppure il meccanismo di trasferimento di idrogeno (*transfer hydrogenation* TH), che sfrutta altri tipi di molecole, come per esempio gli alcoli, come fonte di idrogeno.

Processi catalitici molto importanti, che hanno trovato un'ampia applicazione a livello industriale, prevedono l'utilizzo di complesso di metalli di transizione come catalizzatori omogenei per ridurre una serie di substrati come le olefine, il monossido di carbonio CO, aldeidi e chetoni.

I migliori esempi che hanno trovato un'ampia applicazione a livello industriale sono il processo Oxo, Monsanto e Wacker che utilizzano rispettivamente catalizzatori a base di Cobalto, Rodio e Palladio.

Uno dei motivi per cui sono largamente utilizzati i metalli di transizione risiede nel fatto che le trasformazioni redox possono avvenire facilmente in molti composti di questo tipo, di conseguenza reazioni che comprendono riduzione o ossidazione delle molecole del ciclo catalitico possono essere efficacemente mediate da complessi o cluster di metalli di transizione. Il meccanismo più classico comprende una variazione dello stato di ossidazione del nucleo metallico, lasciando non trasformati i leganti che lo circondano; in altri composti di scoperta più recente invece, come il catalizzatore di Shvo (*figura 1.6*), ben noto catalizzatore omogeneo di idrogenazione a base di Rutenio, i leganti vengono definiti *non innocenti*, quando partecipano attivamente nel processo redox.

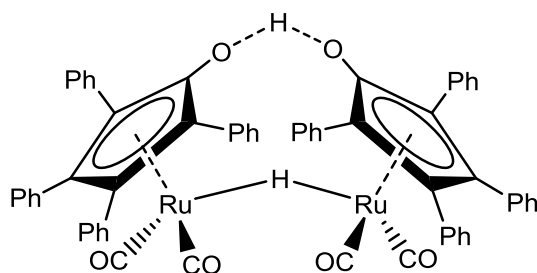


figura 1.6 Struttura del catalizzatore di Shvo

1.4.1 Utilizzo di idrogeno molecolare H_2

Ogni reazione di idrogenazione comporta un meccanismo diverso a seconda del catalizzatore e substrato utilizzato, ed è anche funzione dei parametri operativi della reazione; si può però rappresentare un caso generale semplificato (*figura 1.7*) secondo i seguenti passaggi fondamentali (per affinità con le reazioni catalitiche condotte durante il tirocinio, si fa riferimento alla riduzione di un chetone con idrogeno molecolare e catalizzatore di un metallo di transizione):

- attivazione della molecola di H_2 mediante catalizzatore: nel caso di complessi con leganti *innocenti*, come i MCC, l'idrogeno molecolare subisce una rottura omolitica del legame e si coordina al nucleo metallico con una distribuzione di carica $M^{\delta+} \text{--} H^{\delta-}$ per entrambi gli atomi di idrogeno; questo normalmente costituisce un'addizione ossidativa al metallo
- coordinazione del substrato al catalizzatore; può avvenire per scambio di leganti labili oppure per insaturazione della forma attiva del catalizzatore
- migrazione di un atomo di idrogeno al carbonio elettrofilo del carbonile del chetone, che è dovuta all'inserzione del substrato in uno dei due legami M-H
- rilascio del prodotto ridotto, in questo caso un alcol, con cessione del secondo atomo di idrogeno, per mezzo dell'eliminazione riduttiva

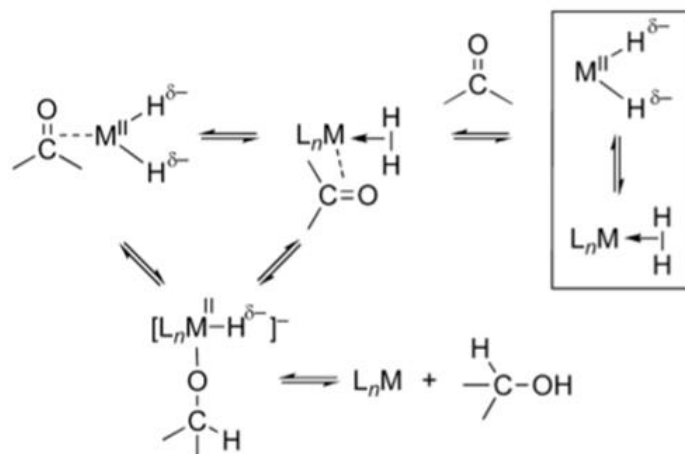


figura 1.7 Generico meccanismo catalitico di riduzione di un chetone con idrogeno molecolare ²⁷

1.4.2 Trasferimento di Idrogeno TH

Studi più recenti, invece, si concentrano su un altro meccanismo di idrogenazione, il trasferimento di idrogeno (TH), perché presenta dei vantaggi rispetto all'utilizzo più classico di H₂ sotto pressione:

- la fonte di idrogeno che si utilizza è normalmente disponibile, economica e sicura
- il prodotto dovuto alla riduzione del donatore di idrogeno può essere riciclato
- non richiede l'uso di gas compresso, intrinsecamente pericoloso, e strumentazioni apposite per l'utilizzo di pressioni maggiori di quella atmosferica

La classificazione delle riduzioni sul modello TH si basa sul tipo di catalizzatore utilizzato; di conseguenza ci sono molti tipi di reazioni di trasferimento di idrogeno, come le riduzioni di Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), processi catalizzati da basi, da enzimi, termici ecc..

Le riduzioni MPV sono particolarmente importanti perché sono state sviluppate nel 1925, e sono state le prime reazioni di riduzione a trasferimento di idrogeno catalizzate da composti carbonilici; il processo originale prevedeva un alcossido di Alluminio come precursore, in presenza di un alcol secondario in grado di donare idrogeno, che porta ad uno stato di transizione ciclico a sei membri (*figura 1.8*) in cui i gruppi carbonilici e l'alcol si trovano coordinati all'atomo di Alluminio. ²⁸

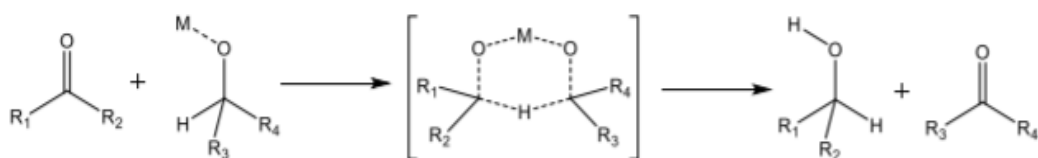


figura 1.8 Trasferimento di idrogeno in una generica riduzione MPV

L'alta selettività verso le funzioni chetoniche e le condizioni di reazioni blande hanno permesso l'applicazione di questo metodo anche per sintesi industriali, in particolare nel campo delle molecole aromatizzanti. Studi successivi in questo ambito hanno permesso di ampliare la scelta del metallo da utilizzare, estendendo soprattutto ai metalli di transizione del gruppo 8, 9, 10; effettivamente i metalli di transizione del fine periodo si sono dimostrati i più adatti per questo tipo di reazioni, anche nel caso di riduzioni asimmetriche per la produzione di molecole chirali.

Nel 1960 Mitchell e i suoi collaboratori riportarono l'utilizzo di un complesso idrurico di Iridio attivo nella catalisi di chetoni insaturi, utilizzando isopropanolo come donatore di H.²⁹ Un altro complesso noto è $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, studiato nella riduzione di Acetofenone in presenza di isopropanolo, con l'utilizzo di base NaOH come agente potenziante;³⁰ l'attenzione nei confronti di questa materia è culminata con la vincita nel 2001 del premio Nobel a Noyori e Knowles per i loro complessi di Rutenio attivi nell'idrogenazione selettiva di chetoni, aldeidi e immine.³¹

L'idrogenazione TH ad opera di un catalizzatore omogeneo di un metallo di transizione può avvenire attraverso un meccanismo a sfera interna oppure esterna (*inner o outer sphere*), a seconda della struttura del catalizzatore utilizzato.

Il primo meccanismo (*figura 1.9*) è quello più classico, tipico di composti che presentano leganti che non intervengono direttamente nel ciclo catalitico; la reazione generalmente richiede la presenza di una base che possa deprotonare l'alcol, donatore di idrogeno, e il riscaldamento della soluzione di reazione contribuisce alla labilità dei leganti per poter creare una vacanza nel sito metallico.

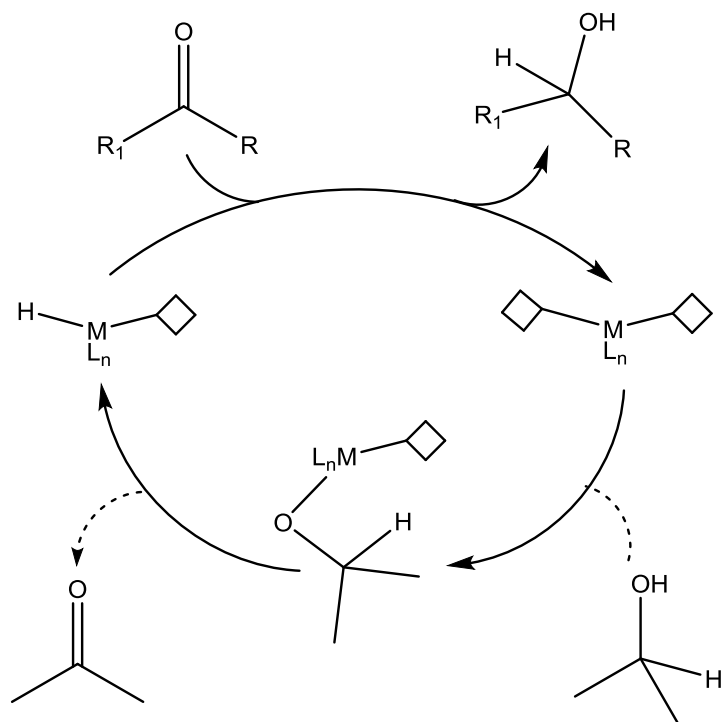


figura 1.9 Schema generico di un meccanismo di idrogenazione *inner sphere*

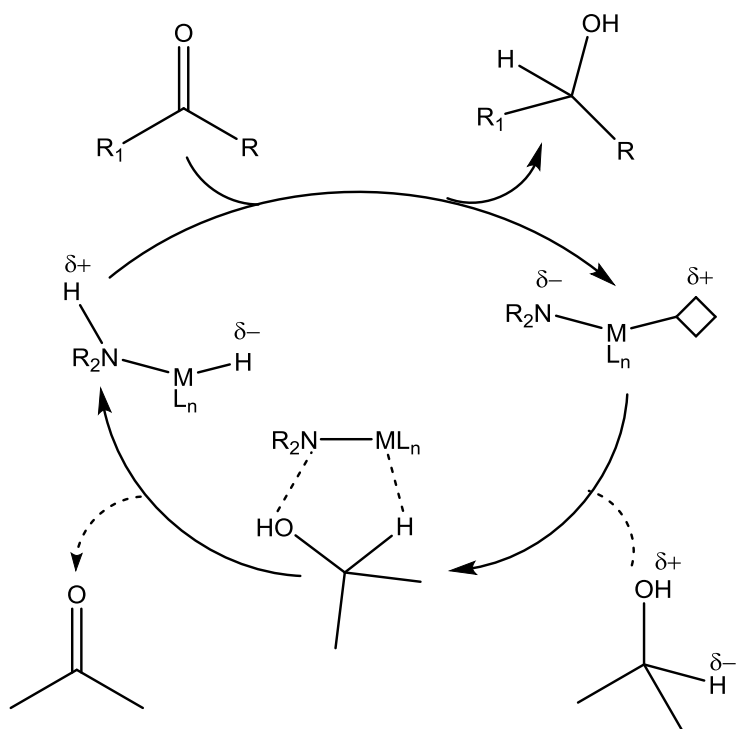


figura 1.10 Schema generico di un meccanismo di idrogenazione *outer sphere*

Il meccanismo di *outer sphere* (figura 1.10) è invece tipico dei composti con leganti *non innocent*, che sono coinvolti in trasformazioni redox nel corso del ciclo catalitico, come il catalizzatore bifunzionale di rutenio di Shvo (figura 1.6);³² questi tipi di catalizzatori possiedono un sito basico dovuto ad un eteroatomo, spesso ossigeno oppure azoto, che insieme al sito acido permettono il trasferimento concertato di entrambi gli atomi di idrogeno.

1.5 MCC come catalizzatori

La maggioranza di esempi di MCC in catalisi appartengono ai *late transition metals*, dal gruppo 8 a 10, perché sono i metalli che godono di una maggiore stabilità in una più ampia gamma di condizioni operative. La particolarità risiede nel fatto che il substrato coordinato al nucleo metallico, ed i sostituenti CO e idrurici, durante il corso del ciclo catalitico possono migrare lungo i legami metallo-metallo che costituiscono il nucleo del cluster.

E' molto importante considerare nello studio di questo tipo di catalizzatori che la struttura geometrica ed elettronica dei MCC ricade all'interno di un comportamento intermedio fra quello di un complesso di un singolo metallo e quello di un catalizzatore solido eterogeneo esteso; l'approccio teorico riguardante gli orbitali molecolari, man mano che la nuclearità aumenta, passa da un classico diagramma di orbitali molecolari ad un modello a bande, simile a quelli utilizzati per nanoparticelle.

Nella maggioranza dei casi di catalisi omogenea, il composto sintetizzato ed aggiunto nella soluzione di reazione è in realtà il precursore della forma attiva vera e propria del catalizzatore coinvolto nel ciclo catalitico; questo risulta particolarmente vero per i MCC che tendono in soluzione a frammentarsi e formare complessi monometallici, oppure subire trasformazioni, in presenza di co-catalizzatori che fungono da leganti, come fosfine, protoni, silani ecc..

L'interesse riguardo lo studio di reazioni catalitiche che utilizzano cluster carbonilici di Rutenio è cominciato con reazioni che utilizzano *syngas*, termine generale che indica una miscela gassosa principalmente a base di CO ed H₂; inizialmente si dimostrò

evidenza sperimentale di evoluzione di idrogeno in una miscela di acqua e CO con l'utilizzo di vari MCC di Rutenio (gruppi di ricerca di Ford e Shore).³³

In *figura 1.11* sono schematizzate le principali reazioni in cui vengono utilizzati cluster di Rutenio come catalizzatori omogenei; grazie agli studi di Darensbourg e collaboratori, evidenze sperimentali suggeriscono che $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ viene utilizzato come precursore, ma la forma attiva è una specie tetranucleare, derivata da frammentazione e riorganizzazione del composto iniziale.³⁴

MCC	Additive, substrate	Reaction	Product ^a	Ref.
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Amine, CO, H_2O ,	Hydroformylation	Aldehydes, alcohol, H_2	Pettit 1977 ²⁰²
$\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$	propylene	Water-gas shift		
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	KOH, H_2O , CO,	H_2 evolution	H_2 (catalyst: 1.5–4.4 ^b)	Ford 1978 ²¹⁵
$\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$	ethoxyethanol			
$\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$				
$\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$				
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	CO_2 , H_2 , MeOH	Alkyl formate production	Methyl formate (106 ^b)	Darensbourg 1983 ²⁰⁴
$[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$	H_2O , CO	H_2 evolution	H_2 (100)	Shore 1985 ²¹⁶
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	Hydrosilylation of olefin, acetophenone	1-Octene (70°) acetophenone (220°)	Hilal 1993 ²¹⁷
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	CO, imines	Carbonylative [4+1] cycloaddition	Various lactams product (51–96)	Murai 1999 ²¹⁸
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Acenaphthylene, silane	Hydrosilylation of ketone	Silyl ether product (76–99)	Nagashima 2000 ²¹⁹
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Silane (Et_3SiH), ester	Hydrosilylation of esters to alkyl silyl acetals	Alcohol products (72–98)	Fuchikami 2001 ²²⁰
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_4$	CO insertion	Alkyl silyl acetal product (36–94)	
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Acenaphthylene, silane, amides	Amide to amine	Stoichiometric reaction	Imhof 2005 ²²¹
			Amines (34–98)	Nagashima 2009 ²⁰⁷

^a % yield. ^b Activity (Moles of H_2 per mole of complex per day). ^c Turnover number.

figura 1.11 Riassunto delle reazioni catalizzate da cluster di Rutenio⁹

Dal momento che in questo lavoro di tesi si intende studiare l'attività catalitica di MCC di Ru-Ir, si riporta di seguito (*figura 1.12*) lo schema riassuntivo relativo ai MCC di Iridio; è interessante sottolineare che per questo metallo sono noti vari studi, come quello di Gates e collaboratori, sulla possibilità di supportare i cluster su superfici solide come l'ossido di magnesio MgO o zeoliti di tipo NaY. L'interazione con il supporto solido permette di stabilizzare il cluster comportando una maggiore attività catalitica e aumento del tempo di reazione in modo continuo, fino a 8 giorni nel caso di $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ incapsulato in zeolite.³⁵

MCC	Additive, substrate	Catalysis	Product ^a	Ref.
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	CO, H_2	CO reduction to methane	Alkane (not mentioned)	Muetterties 1976 ²⁰⁵
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$		H-D exchange	Deuterated benzene (not mentioned)	Muetterties 1976 ²²⁴
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	Amine, CO, H_2O	Hydroformylation	C4 aldehyde (250 ^b)	Pettit 1977 ²⁰²
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$		Water-gas shift	H_2 (300 ^b)	
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	KOH, H_2O , CO	Water-gas shift (H_2 evolution)	H_2 (5.3 ^c)	Ford 1978 ²¹⁵
$\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$	Zeolite encapsulated	Hydrogenation of CO	Propane (not mentioned)	Gates 1993 ²³²
$\text{HIr}_4(\text{CO})_{11}^-$	Supported on MgO surface	Decarbonylation	H_2 (not mentioned)	Gates 1993 ²³³
		Propane hydrogenolysis		

^a % yield. ^b Turnover number. ^c Activity.

figura 1.12 Riassunto di reazioni catalizzate da cluster di Iridio⁹

1.6 Obiettivi dell'elaborato

Gli obiettivi del presente elaborato di tesi si inseriscono all'interno dell'ambito di ricerca del gruppo in cui ho svolto il mio tirocinio, che si occupa di ricerca di base su cluster metallici, in particolare questo progetto ha riguardato la sintesi e caratterizzazione di nuovi cluster bimetallici carbonilici idrurici di Rutenio e Iridio; nello specifico il lavoro durante il periodo di tirocinio si è concentrato su due aspetti principali:

1- Ottimizzare la sintesi del cluster $[H_2Ru_3Ir(CO)_{12}]^-$ (**2**) e trovare vie sintetiche per ottenere nuovi cluster idrurici carbonilici di Rutenio e Iridio (utilizzando come precursore di Ru $[HRu_3(CO)_{11}]^-$ (**1**)); si vuole ottenere ciò variando parametri operativi come stechiometria, atmosfera di reazione, temperatura e reagenti di Iridio. I nuovi composti verranno caratterizzati mediante tecniche in soluzione quali spettroscopia IR e 1H -NMR, spettrometria di massa ESI-MS e quando possibile la struttura molecolare verrà determinata mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo (SC-XRD)

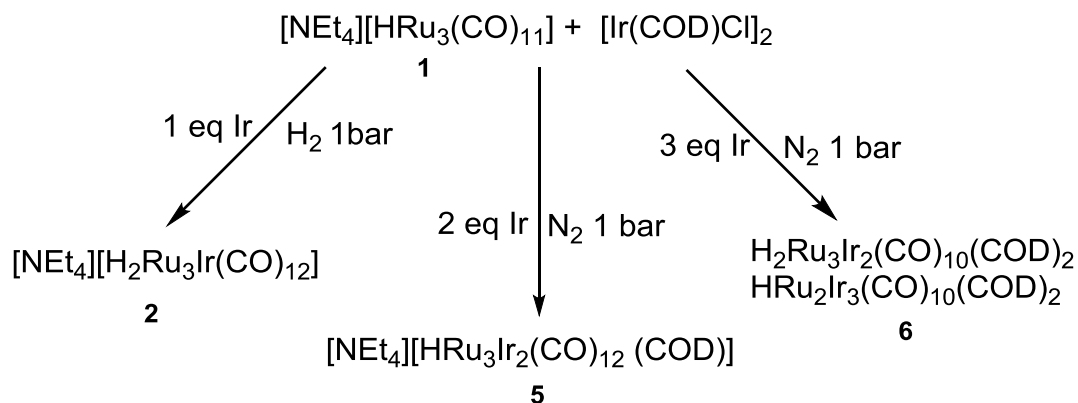
2- Valutare l'attività catalitica del cluster **2** in modo tale da fare uno *screening* preliminare per l'utilizzo di questo composto, ed altri di struttura simile, come precursori di catalizzatori in reazioni di idrogenazione di legami C=O e C=C, utilizzando come substrati modello il 4-Fluoroacetofenone e la *trans*-Cinnamaldeide

2 - RISULTATI E DISCUSSIONI

2.1 Reazione tra $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

Il primo obiettivo del mio lavoro di tirocinio ha riguardato la messa a punto di una procedura di sintesi per la preparazione di cluster bimetallici poli-idrurici carbonilici di Rutenio-Iridio, mediante reazione tra il precursore idruro carbonilico di Rutenio $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ (1) ed utilizzando come fonte di Iridio il complesso $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Dopo un ampio screening dei diversi parametri operativi, quali stechiometria, atmosfera di reazione, tempo e temperatura, si è osservata la presenza di svariati equilibri in gioco, che portano alla formazione di nuovi cluster Ru-Ir a diversa struttura e composizione.

Nello *schema 2.1* sono riportate le condizioni di reazione ottimizzate che hanno portato ad isolare nuovi cluster idruro carbonilici di Rutenio e Iridio a seconda del rapporto stechiometrico e dell'atmosfera impiegata. Le specie completamente caratterizzate della reazione fra questi due reagenti sono riportate nello schema sottostante.

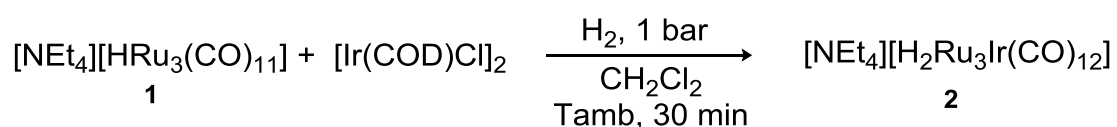


schema 2.11 Composti caratterizzati ottenuti dalla reazione di $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ con $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in diverse condizioni di reazione

La quantità di Iridio aggiunta in soluzione viene indicata in *schema 2.1* come equivalenti di Iridio: ciò fa riferimento al fatto che, per esempio, con 1 eq Ir si utilizza la quantità di reagente di Iridio tale per cui la stechiometria prevede che ci sia un solo atomo di Iridio disponibile per ogni molecola di cluster $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$; questo

vale anche per le reazioni effettuate con 2 equivalenti, che corrispondono a 2 atomi di Iridio per ogni molecola di precursore di Rutenio, e così via.

2.1.1 Sintesi di [NEt₄][H₂Ru₃Ir(CO)₁₂] (**2**)



schema 12.2

La metodica ottimizzata per l'ottenimento del cluster bimetallico di-idrurico [NEt₄][H₂Ru₃Ir(CO)₁₂] (**2**), dopo un completo screening delle condizioni operative, prevede l'utilizzo di H₂ a pressione atmosferica che ha dimostrato implementare la selettività nel composto desiderato rispetto all'atmosfera di azoto; i reagenti vengono aggiunti in sequenza all'interno dello Schlenk posto sotto idrogeno, con il solvente diclorometano.

La reazione è seguita tramite spettroscopia IR. L'analisi dello spettro IR della miscela di reazione evidenzia come in breve tempo, 30 minuti, le bande corrispondenti al reagente diminuiscano di intensità, a favore della comparsa delle bande relative al prodotto **2**; anche quest'ultimo mostra le bande di stretching di carbonili terminali e a ponte rispettivamente a 2078(w), 2041(m), 2005(vs), 1973(m) cm⁻¹ per i carbonili terminali ed a 1797(m) cm⁻¹ per quelli a ponte (*figura 2.1*).

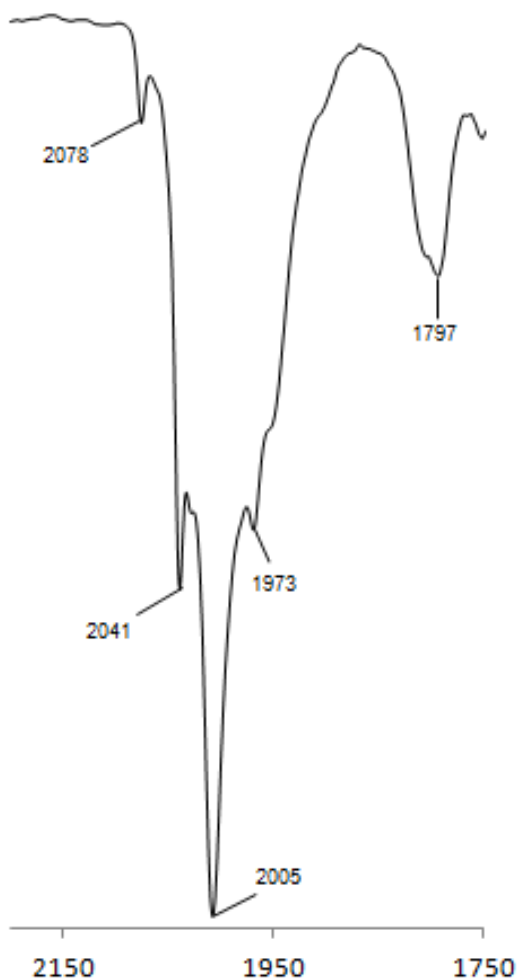


figura 2.1 Spettro IR di $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ in CH_2Cl_2

Le bande di assorbimento dei gruppi CO del prodotto sono spostate nella parte a più alti numeri d'onda dello spettro, rispetto al reagente, segnale di una minor retro-donazione possibile ai carbonili con l'entrata dell'Iridio nella struttura.

A fine reazione il lavaggio con acqua permette di solubilizzare i sali idrosolubili presenti, come Cl^- e $[\text{NEt}_4]^+$; il ciclottadiene COD, in forma libera, rilasciato dal reagente, viene eliminato nel lavaggio con toluene grazie alle sue caratteristiche apolari.

E' stato possibile effettuare l'analisi di diffrazione a raggi X su cristallo singolo (SC-XRD), poiché si sono ottenuti singoli cristalli del composto $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ mediante lenta diffusione di n-pentano nella soluzione del cluster in CH_2Cl_2 , la cui trasmittanza alla spettroscopia infrarossa era di circa 15%.

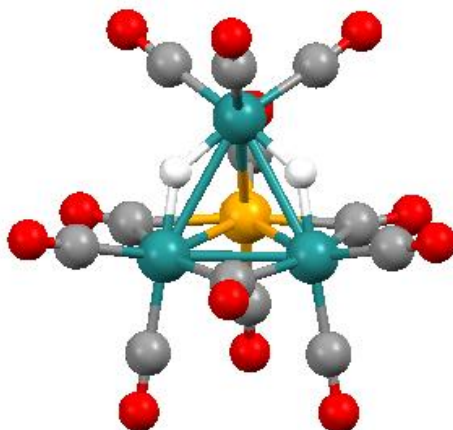


figura 2.2 Struttura molecolare dell'anione $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**) (ciano Ru, arancio Ir, rosso O, grigio C, bianco H)

La struttura del cluster $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**), *figura 2.2*, è formata da un tetraedro centrale costituito dagli atomi metallici, tre atomi di Rutenio e un atomo di Iridio. I due idruri si trovano a ponte doppio, ciascuno legato a due atomi di Ru, entrambi presenti sulla stessa faccia triangolare Ru_3 ; il legame fra l'atomo di idrogeno e i metalli segue il modello dei *tre centri, due elettroni*.

Sono presenti 3 gruppi carbonilici a ponte, tutti sullo stesso triangolo Ru-Ir-Ru; il rimanente Ru apicale è legato a 3 gruppi CO terminali, mentre i restanti gruppi carbonilici terminali sono legati agli altri tre atomi metallici, due per ciascuno.

Nella cella del singolo cristallo è compresa anche una molecola del controione $[\text{NEt}_4]^+$, in virtù della natura ionica del composto.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ acquisito in CD_2Cl_2 consiste in un singolo segnale nella regione degli idruri a -20.7 ppm (*figura 2.3*), che conferma che i due idruri sono equivalenti anche in soluzione.

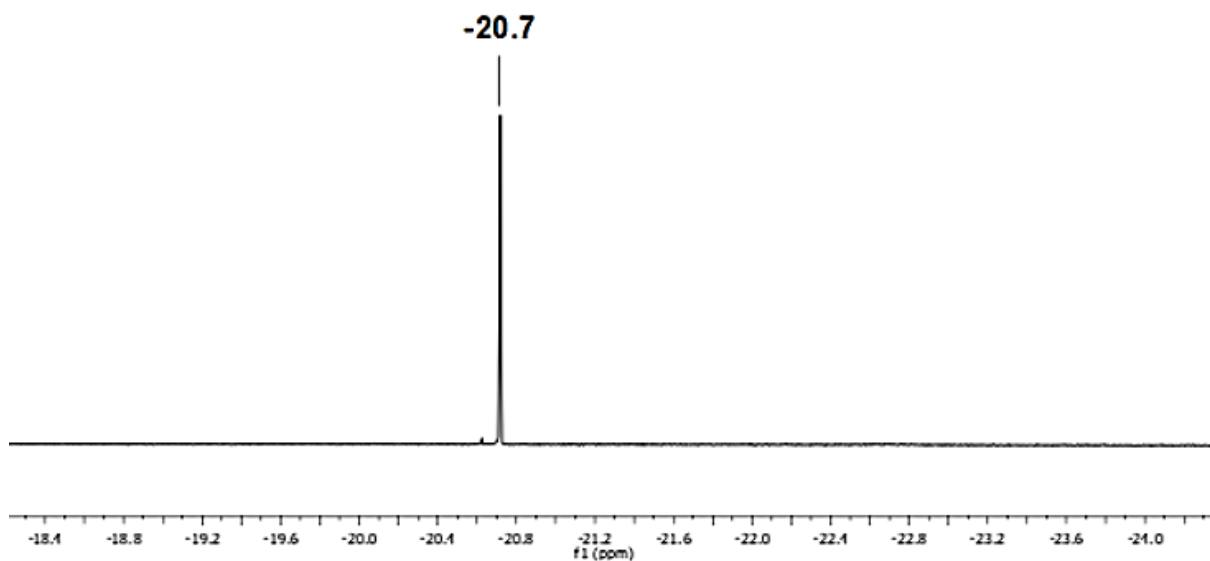


figura 2.3 Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ in CD_2Cl_2 , regione degli idruri

La formazione del cluster **2** è inoltre confermata mediante spettrometria di massa, difatti lo spettro ESI-MS (*figura 2.4*) mostra tra gli ioni negativi il picco relativo allo ione molecolare, $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ con carica -1, a 835 m/z , con la propria distribuzione isotopica.

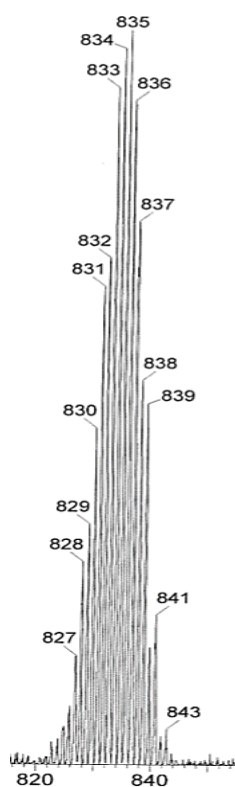
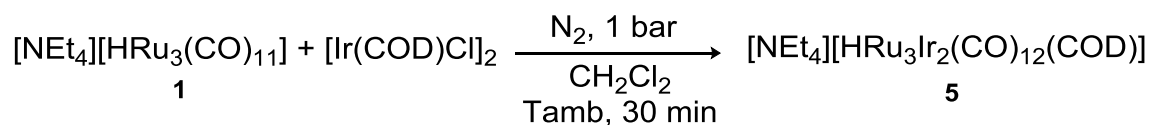


figura 2.4 Spettro ESI-MS di $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$, ioni negativi

2.1.2 Sintesi di [NEt₄][HRu₃Ir₂(CO)₁₂(COD)] (5)



schema 2.13

L'aggiunta di 2 equivalenti di Iridio al precursore di Rutenio **1**, come illustrato nello *schema 2.1* al paragrafo 2.1, permette di ottenere il cluster [NEt₄][HRu₃Ir₂(CO)₁₂(COD)] (**5**) avente due atomi di Iridio ed un gruppo ciclottadiene (COD) all'interno della struttura del composto.

La procedura prevede l'utilizzo dell'atmosfera di azoto in quanto quella di idrogeno favorisce la formazione del cluster **2** descritto al paragrafo 2.1.1.

Il reagente [Ir(COD)Cl]₂ viene unito alla soluzione di [NEt₄][HRu₃Ir(CO)₁₂] in un'unica aggiunta; infatti, dilazionare l'aggiunta del reagente favorisce la formazione del cluster [NEt₄][H₂Ru₃Ir(CO)₁₂] (**2**), con un solo atomo di Iridio, da cui poi non risulta più possibile spostare l'equilibrio verso la formazione del composto desiderato **5**.

Sono stati effettuati diversi tentativi in cui si è cercato di ottenere il prodotto [NEt₄][HRu₃Ir₂(CO)₁₂(COD)] (**5**) a partire da [NEt₄][H₂Ru₃Ir(CO)₁₂] (**2**) con aggiunta di [Ir(COD)Cl]₂, ma ciò non è stato possibile né aumentando i tempi di reazione, né riscaldando alla temperatura di riflusso la soluzione, utilizzando solventi più altopollenti del diclorometano come ad esempio THF ed acetonitrile.

Per questo motivo si è quindi ipotizzato che il meccanismo di entrata del secondo atomo di Iridio nella struttura del cluster segua un meccanismo parallelo e non consecutivo rispetto al primo inserimento; in questo caso risulta particolarmente importante ricercare le condizioni di reazione che massimizzino la selettività in [NEt₄][HRu₃Ir₂(CO)₁₂(COD)] (**5**) rispetto a **2**, ed anche viceversa, in quanto entrambi sono solubili in CH₂Cl₂ e quindi non è possibile separarli direttamente.

Nelle condizioni di reazione ottimizzate, descritte al paragrafo 4.9, si può osservare dallo spettro IR della soluzione la scomparsa delle bande dei carbonili corrispondenti

a $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ (**1**) e la formazione di nuove bande, corrispondenti al cluster **5** (figura 2.5): 2071(w), 2038(m), 2019(s), 1997(vs), 1948(w), 1790(w) cm^{-1} .

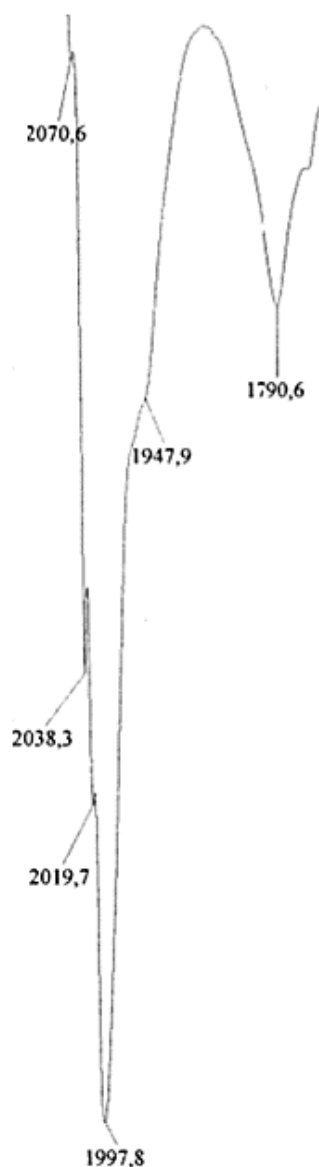


figura 2.5 Spettro IR di $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]$ in CH_2Cl_2

Il cluster **5** è stato caratterizzato mediante diffrazione a raggi X, poiché si sono ottenuti singoli cristalli mediante lenta diffusione di n-esano nella soluzione del cluster in acetone, la cui trasmittanza alla spettroscopia infrarossa era di circa 15%.

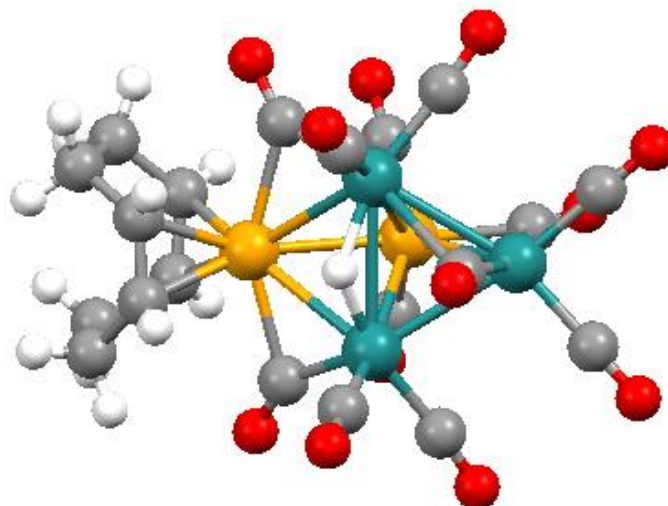


figura 2.6 Struttura molecolare di $[\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]^-$ (**5**), (ciano Ru, arancio Ir, rosso O, grigio C, bianco H)

La struttura dell'anione $[\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]^-$ (**5**), *figura 2.6*, è costituita da una bipiramide trigonale formata dai cinque atomi metallici, con gli atomi di Iridio disposti uno apicale e l'altro equatoriale. L'idruro si trova a ponte doppio fra i due atomi di Rutenio in posizione equatoriale; il legame fra l'atomo di idrogeno e i metalli segue il modello di *tre centri, due elettroni*.

Il legante ciclottadiene (COD) è legato all'atomo di Iridio apicale con coordinazione chelante sfruttando entrambi i doppi legami C=C presenti nella molecola.

Dei 12 gruppi carbonilici: quattro si trovano a ponte, di cui due legati a due contatti $\text{Ir}_{\text{apicale}}-\text{Ru}_{\text{equatoriale}}$, uno legato a $\text{Ru}_{\text{apicale}}-\text{Ru}_{\text{equatoriale}}$ e l'altro a $\text{Ru}_{\text{apicale}}-\text{Ir}_{\text{equatoriale}}$; i restanti gruppi CO terminali si trovano legati due per ciascun metallo, ad esclusione dell'Iridio apicale. Nella cella del singolo cristallo è compresa anche una molecola del controione $[\text{NEt}_4]^+$, in virtù della natura ionica del composto.

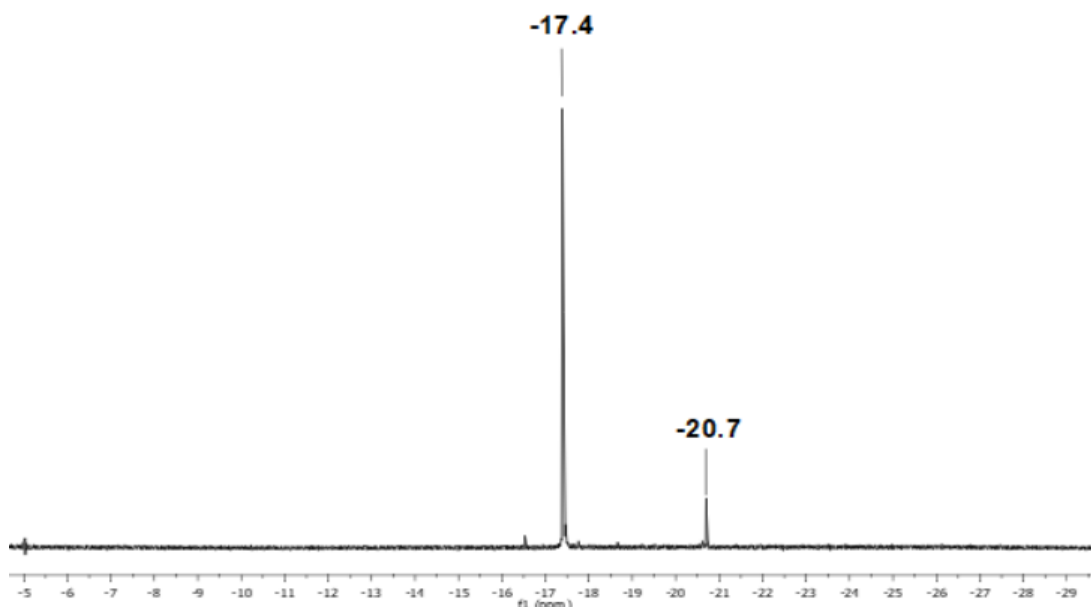


figura 2.7 Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]$ in CD_2Cl_2 , regione degli idruri

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ acquisito in CD_2Cl_2 consiste in un singolo segnale nella zona degli idruri a -17.4 ppm (*figura 2.7*); è visibile il picco a -20.7 ppm corrispondente al cluster $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**2**), evidenza della compresenza dei due composti dovuta alla difficile separazione dei prodotti in questo tipo di reazione.

La formazione del cluster **5** è inoltre confermata mediante spettrometria di massa, difatti lo spettro ESI-MS (*figura 2.8*) mostra tra gli ioni negativi il picco relativo allo ione molecolare a 1134 m/z con la propria distribuzione isotopica; si può osservare a 834 m/z la frammentazione del cluster corrispondente alla perdita di un frammento $[\text{Ir}(\text{COD})]^+$, in aggiunta al guadagno di un protone per il mantenimento della carica mono-anionica.

Si notano inoltre due distribuzioni isotopiche caratterizzate da picchi ad alta intensità a 1225 e 1172 m/z : dal calcolo della massa e con l'aiuto di simulazioni teoriche, si può ipotizzare la presenza in soluzione di altri due cluster bimetallici, rispettivamente di formula $[\text{Ru}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}(\text{COD})]^-$ e $[\text{Ru}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{14}]^-$.

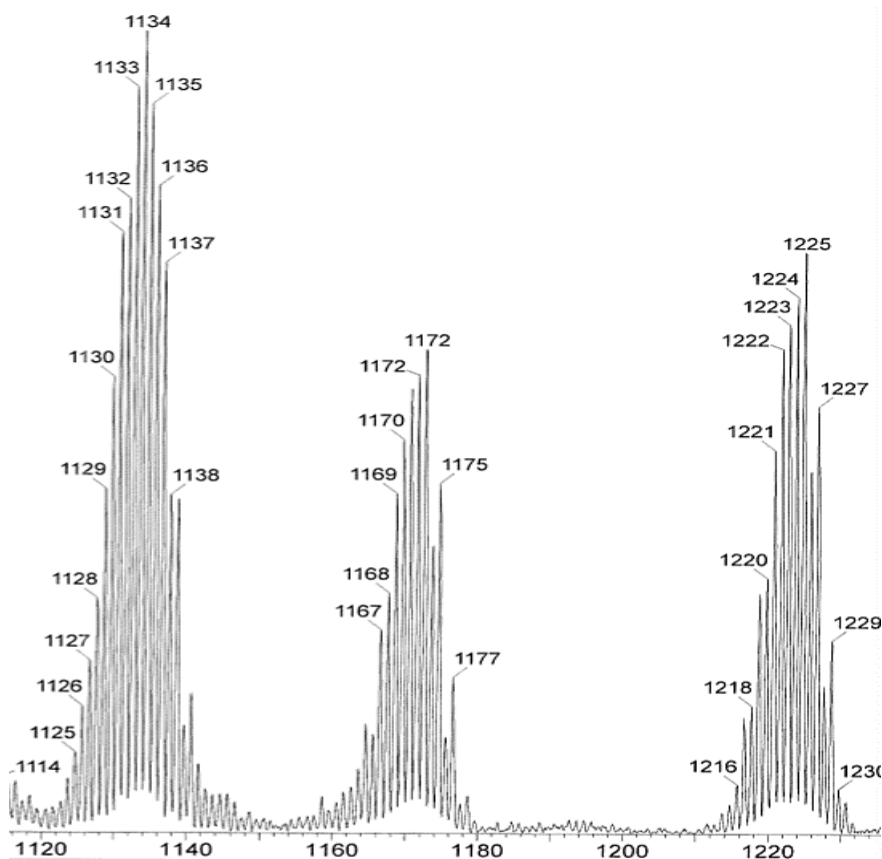
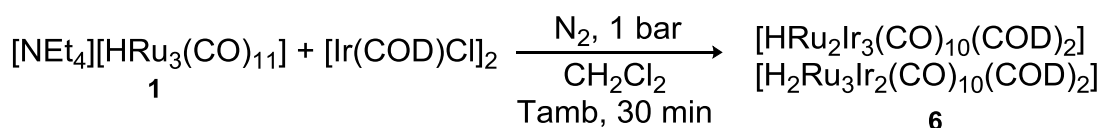


figura 2.8 Spettro ESI-MS di $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]$, ioni negativi

2.1.3 Sintesi di $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ e $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ (**6**)



schema 2.14

L'aggiunta di 3 equivalenti di Iridio al precursore di Rutenio **1**, sotto atmosfera inerte di azoto, permette di ottenere due nuovi cluster bimetallici idrurici neutri $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ e $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ (indicati entrambi come **6**) in cui, rispetto ai cluster **2** e **5** descritti precedentemente, una seconda molecola di ciclottadiene va a sostituire la coordinazione di due leganti carbonilici. Come discusso al paragrafo 2.1.2, l'aggiunta del reagente $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ viene effettuata in un'unica aggiunta, per sfavorire la formazione degli altri cluster più poveri in Iridio e aumentare la selettività nel composto desiderato.

Seguendo l'andamento della reazione mediante spettroscopia IR si osserva la comparsa di bande relative allo stretching dei carbonili a frequenze più alte rispetto al precursore di Rutenio **1**; ciò è in accordo con la diminuzione di retro-donazione degli atomi metallici ai gruppi CO nel passaggio da un cluster carico negativamente, $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$, ad uno neutro. Le bande presenti nello spettro a fine reazione non permettono la distinzione dei due singoli composti; esse appaiono associabili ai segnali di un singolo cluster con gruppi carbonilici sia terminali che a ponte (*figura 2.9*).

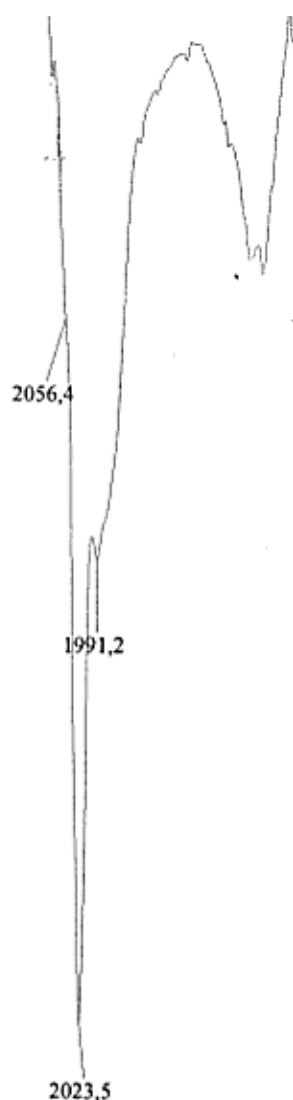


figura 2.9 Spettro IR di $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}(\text{COD})_2]$ e $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ in toluene; le bande dei CO a ponte, non indicate in figura, sono a frequenze 1816 e 1801 cm^{-1}

Le ulteriori analisi (NMR e diffrazione a raggi X) hanno permesso l'identificazione dei due cluster separatamente.

La purificazione del grezzo di reazione avviene tramite il solo lavaggio con acqua poiché entrambi i prodotti, essendo neutri, vengono estratti con il solvente apolare toluene.

La struttura molecolare dei cluster neutri, indicati entrambi come **6**, è stata determinata tramite diffrazione a raggi X su singoli cristalli ottenuti mediante lenta diffusione di n-esano nella soluzione dei cluster in toluene, la cui trasmittanza alla spettroscopia infrarossa era di circa 25%. All'interno dei cristalli, le due specie $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}(\text{COD})_2]$ e $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ sono presenti in rapporto 1:1.

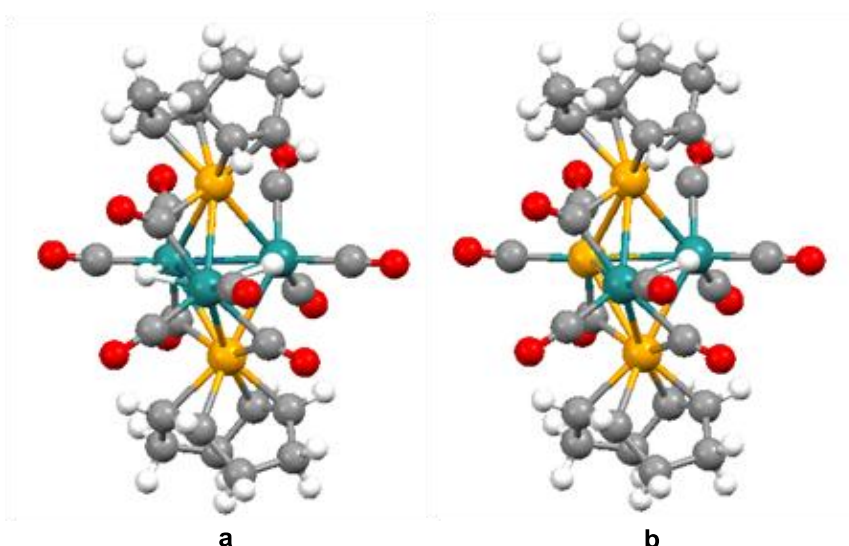


figura 2.10 Strutture molecolari di **6**, **a**: $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$; **b**: $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$; (ciano Ru, arancio Ir, rosso O, grigio C, bianco H)

La struttura del cluster neutro $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$, *figura 2.10 a*, è costituita da una bipiramide trigonale formata dai cinque atomi metallici, con gli atomi di Iridio disposti entrambi in posizione apicale. Gli idruri si trovano a ponte doppio legati a due atomi di Rutenio nel piano equatoriale del triangolo Ru_3 ; il legame fra gli atomi di idrogeno e i metalli segue il modello de *tre centri, due elettroni*. I leganti COD sono legati agli atomi di Iridio apicali con coordinazione chelante sfruttando entrambi i doppi legami C=C presenti nella molecola. Dei 10 gruppi carbonilici: tre si trovano a ponte su tre lati $\text{Ir}_{\text{apicale}}\text{-Ru}_{\text{equatoriale}}$, di cui due coinvolgono lo stesso $\text{Ir}_{\text{apicale}}$; i restanti

gruppi CO terminali si trovano legati due per ciascun atomo di Rutenio che reca un carbonile a ponte, tre per l'atomo di Rutenio rimanente.

Il cluster $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$, *figura 2.10 b*, che si trova all'interno della stessa cella cristallina, si ottiene sostituendo un atomo di Rutenio con uno di Iridio in posizione equatoriale; l'unico idruro presente in quest'ultima struttura si trova a ponte doppio legato ai due atomi di Rutenio, in posizione opposta rispetto all'Iridio equatoriale.

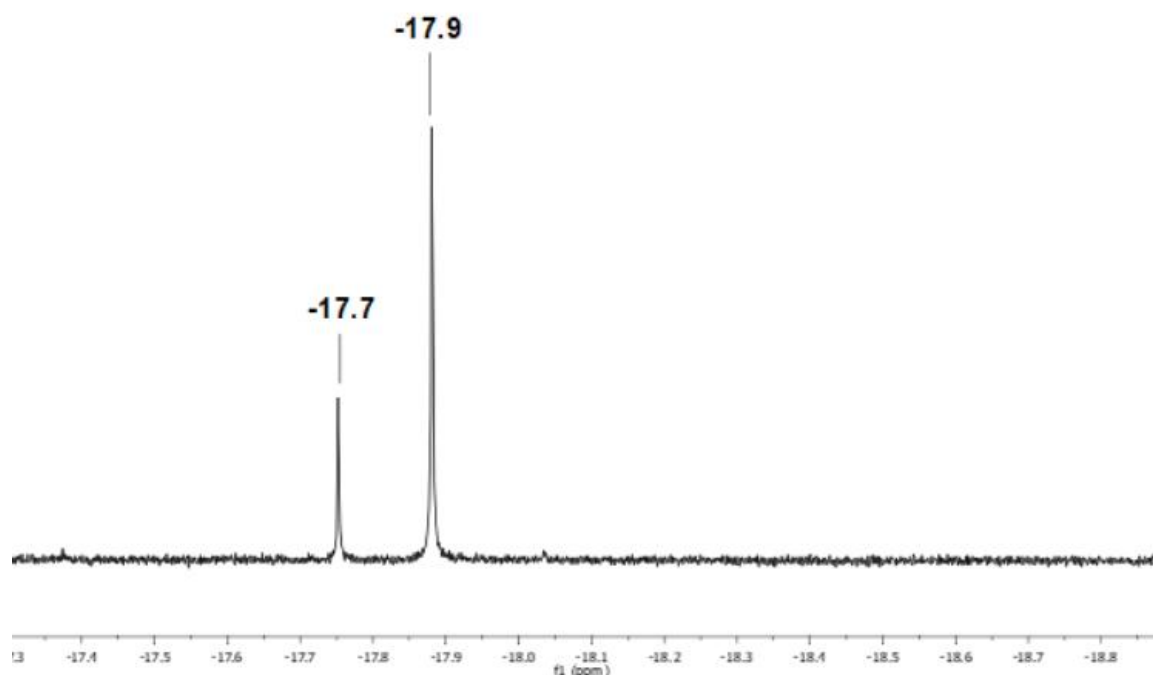
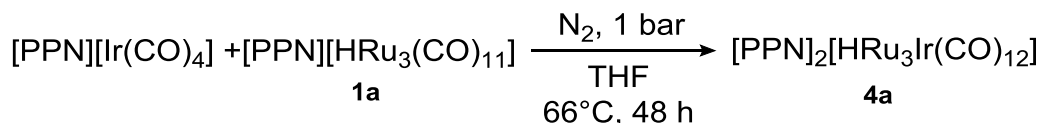


figura 2.11 Spettro ^1H -NMR di $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ e $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ in CD_2Cl_2 , regione degli idruri

Lo spettro ^1H -NMR acquisito in CD_2Cl_2 consiste in due segnali distinti nella zona degli idruri, a -17.7 e -17.9 ppm (*figura 2.11*). Come nel caso del cluster **5**, la separazione dagli altri composti non è facile da ottenere anche nel caso di cristallizzazione, quindi, nello spettro NMR completo sono comunque presenti anche tracce del cluster **2** (-20.7 ppm) e anche di un'impurità non ancora caratterizzata con segnale a -17.1 ppm.

2.2 Sintesi di [PPN]₂[HRu₃Ir(CO)₁₂] (**4a**)



schema 2.15

La seconda via sintetica indagata per la preparazione di cluster idrurici bimetallici di Rutenio-Iridio è stata quella mediante l'utilizzo del reagente Iridiato [Ir(CO)₄]⁻. Questa alternativa sintetica è stata vagliata poiché analizzando la stechiometria della reazione sulla carta dovrebbe portare alla formazione di una minor quantità di sottoprodotti in quanto nel reagente all'Iridio non sono presenti altre molecole coordinanti, come il COD e l'anione Cl⁻, presenti nel complesso [Ir(COD)Cl]₂ utilizzato come reagente nelle sintesi descritte nei paragrafi precedenti. Inoltre, l'Iridio in [Ir(CO)₄]⁻ si trova nello stato di ossidazione formale -1, mentre in [Ir(COD)Cl]₂ è presente Iridio +1; anche questa differenza potrebbe portare ad una diversa distribuzione di prodotti utilizzando i due diversi reagenti di Iridio.

Data la poca stabilità dell'anione [Ir(CO)₄]⁻, risulta molto più efficiente la precipitazione dell'iridiato con il catione [PPN]⁺ rispetto ad altri cationi, con l'ottenimento del sale [PPN][Ir(CO)₄]. Per non incorrere in ulteriori problemi di cristallizzazione, che si potrebbero originare utilizzando due cationi diversi nella stessa reazione, si è ritenuto necessario sintetizzare ed utilizzare il precursore di Rutenio sotto forma del sale [PPN][HRu₃(CO)₁₁] (**1a**).

Questa via sintetica, rispetto a quelle precedenti, presenta una cinetica molto più lenta ed una barriera energetica maggiore, per cui è necessario riscaldare la soluzione per 48 ore per ottenere il prodotto finale; ciò potrebbe essere dovuto alla necessità di vincere la repulsione reciproca dei due reagenti nel meccanismo di reazione, che prevede una condensazione fra i due anioni, [HRu₃(CO)₁₁]⁻ e [Ir(CO)₄]⁻.

In queste condizioni di reazione si ottiene il cluster mono-idrurico di-anionico [HRu₃Ir(CO)₁₂]²⁻ (**4a**); il composto mostra una struttura simile al cluster **2**, ottenuto con la via sintetica descritta nel paragrafo 2.1.1, ma con un protone in meno.

Seguendo la reazione tramite spettroscopia IR, si osserva la comparsa di bande corrispondenti a stretching carbonilici a più bassi numeri d'onda rispetto ai composti finora caratterizzati: 2023(w), 1976(s), 1961(vs), 1917(m), 1767(m), 1751(m) cm^{-1} (figura 2.12); questo è principalmente dovuto al fatto che un centro metallico con doppia carica negativa può restituire una maggiore densità elettronica nella retro-donazione ai gruppi CO.

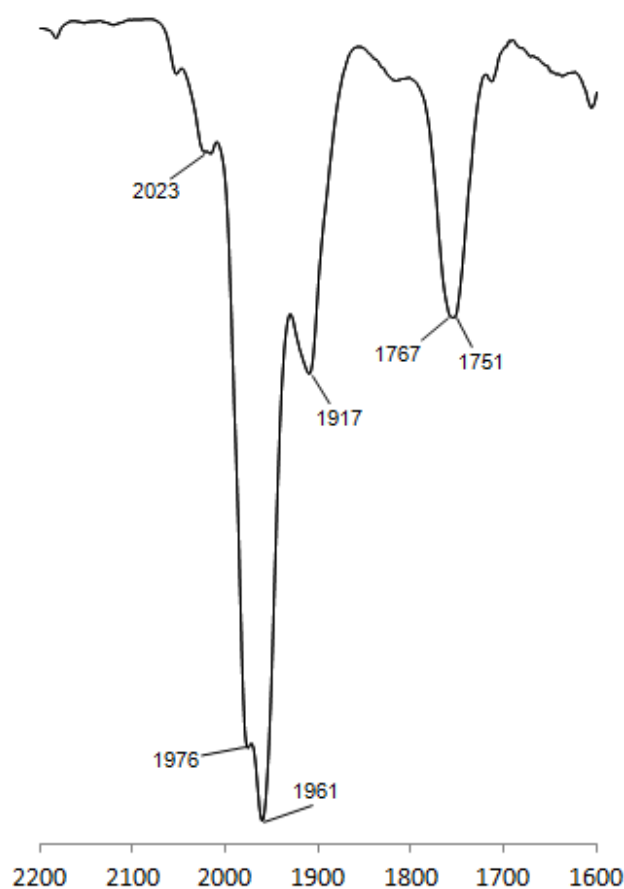


figura 2.12 Spettro IR di $[\text{PPN}]_2[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ in CH_2Cl_2

La caratterizzazione mediante diffrazione a raggi X è stata effettuata su singoli cristalli del composto $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ (**4a**) ottenuti mediante lenta diffusione di n-pentano nella soluzione del cluster in CH_2Cl_2 , la cui trasmittanza alla spettroscopia infrarossa era di circa 10%.

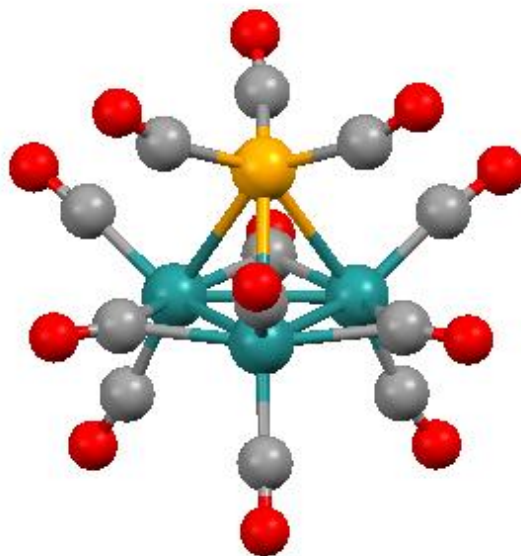


figura 2.13 Struttura molecolare di $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ (**4a**), (ciano Ru, arancio Ir, rosso O, grigio C, l'atomo di H non è stato localizzato mediante SC-XRD)

La struttura del cluster $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ (**4a**), figura 2.13, è costituita da un tetraedro formato da quattro atomi metallici, tre atomi di Rutenio e uno di Iridio.

L'atomo di idruro, individuato tramite spettroscopia NMR, non risulta visibile tramite diffrazione a raggi X su cristallo singolo, a causa dell'elevato disordine presente nel cristallo analizzato, probabilmente a causa di una scarsa bontà del campione utilizzato. Si può pensare che esso si trovi legato a ponte triplo alla faccia Ru_3 del tetraedro, in posizione opposta all'atomo di Iridio; ciò è stato ipotizzato per ragioni steriche legate all'ingombro occupato dai leganti carbonilici e per analogia con altri composti simili di Rutenio.

Sono presenti 3 gruppi carbonilici a ponte, tutti sulla stessa faccia del triangolo Ru_3 ; l'Iridio è legato a 3 gruppi CO terminali, mentre i restanti gruppi carbonilici terminali sono legati agli altri tre atomi di Rutenio, due per ciascuno.

Nella cella del singolo cristallo sono comprese anche due molecole del controione $[\text{PPN}]^+$, che bilanciano la carica totale, coordinato mediante attrazione elettrostatica.

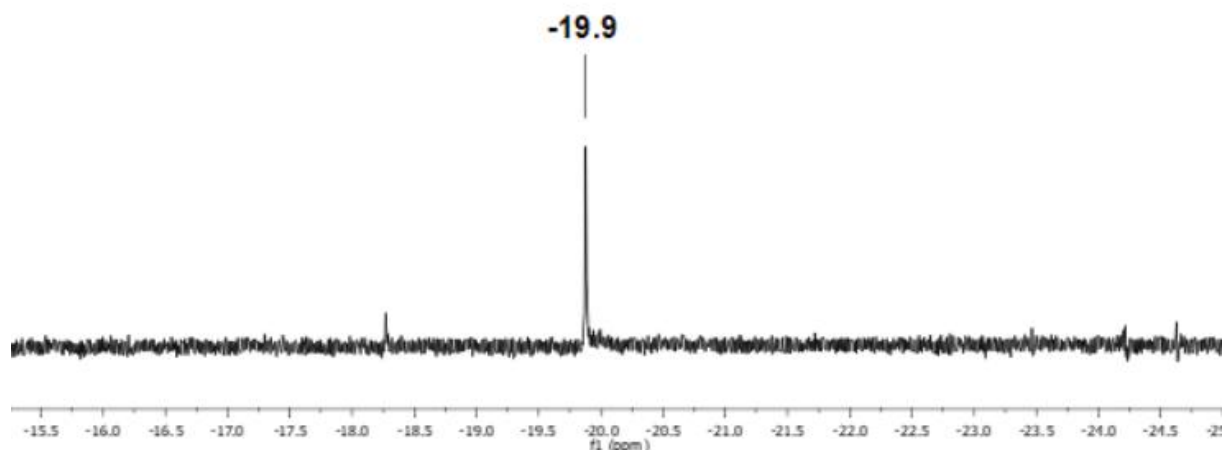


figura 2.14 Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $[\text{PPN}]_2[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ in acetone d_6 , regione degli idruri

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ acquisito in acetone d_6 consiste in un singolo segnale nella zona degli idruri, a -17.8 ppm (*figura 2.14*).

Il cluster **4a** è stato inoltre analizzato mediante spettrometria di massa (*figura 2.15*); come si era già verificato con il composto **4** (il cluster con controione $[\text{NEt}_4]^+$) l'anione non è stabile nelle condizioni di analisi dello strumento e va incontro a frammentazione, per cui lo spettro risulta poco chiaro rispetto a quelli osservati in precedenza.

Si può ipotizzare che lo ione molecolare sia a 419 m/z , al netto di un errore di due unità (i modelli teorici prevedono la distribuzione isotopica con picco a 417 m/z). Si può osservare, inoltre, a valori di massa maggiori dello ione molecolare il picco a 498 m/z , dovuto probabilmente ad un riarrangiamento del tipo $[\text{M}+\text{Ir-CO-H}]^{2-}$.

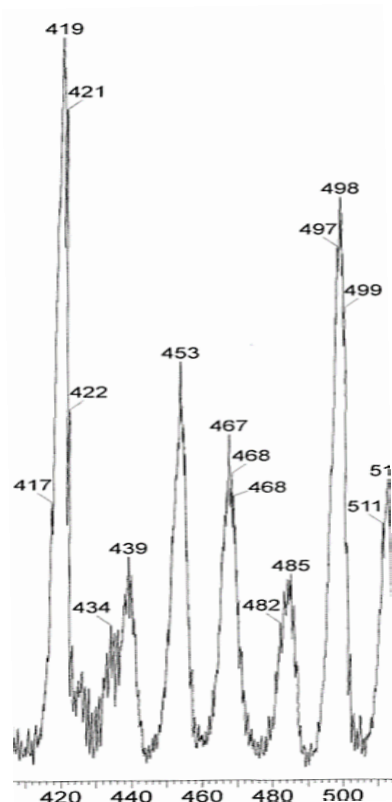
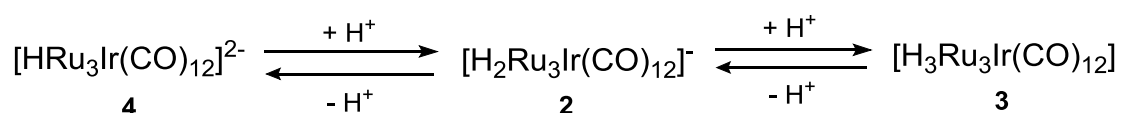


figura 2.15 Spettro ESI-MS di $[\text{PPN}]_2[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$, porzione ioni negativi

2.3 Reattività di $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**)



schema 2.16

Per valutare la possibilità di ottenere cluster poli-idrurici carbonilici di Rutenio-Iridio, quali il cluster di-idrurico mono-anionico **2** e il corrispettivo cluster neutro tri-idrurico **3**, derivati dall'aggiunta di protoni, si è effettuata una prova qualitativa di protonazione sul cluster di-anionico $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{2-}$. Come fonte di protoni si è utilizzato l'acido HCl oppure HBF_4 in soluzione di etere etilico 2 M, in *schema 2.6* rappresentati genericamente come H^+ . La reazione di protonazione è stata eseguita sui cristalli di $[\text{PPN}]_2[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**4a**) (per la sintesi vedi paragrafo 4.8) così da avere un composto di partenza il più puro possibile; aggiungendo l'acido tetrafluoroborico

HBF_4 lentamente goccia a goccia, e controllando frequentemente l'andamento della reazione mediante spettroscopia IR.

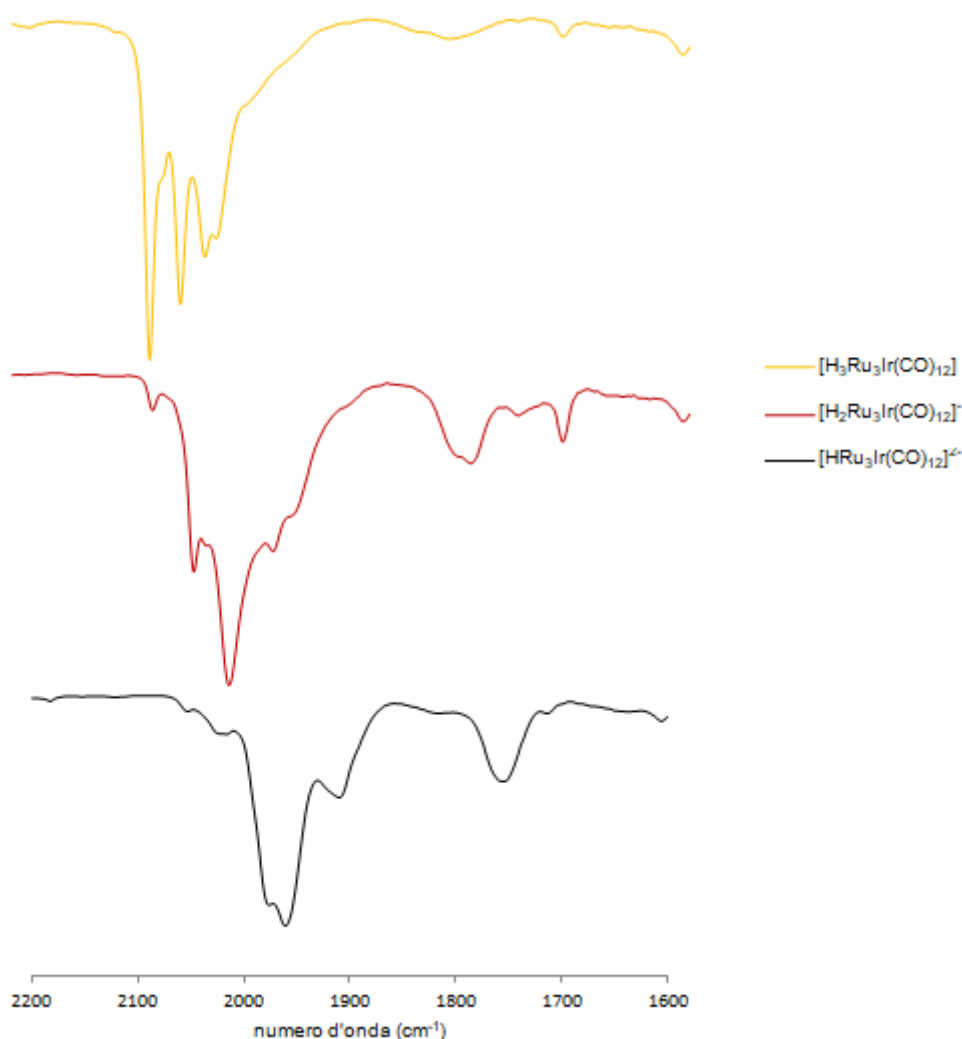


figura 2.16 Spettro IR di $[\text{H}_{3-n}\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{n-}$ ($n = 0 - 2$) in CH_2Cl_2

A seguito dell'aggiunta di un solo equivalente di acido si è osservata la formazione quantitativa del cluster mono-anionico $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**); per aggiungere il secondo protone e ottenere il cluster neutro $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**3**) si aggiunge un lieve eccesso di acido, circa 2.5 equivalenti totali. L'identificazione dei composti ottenuti si è basata sul confronto degli spettri IR della miscela di reazione (*figura 2.16*) con quelli delle specie già caratterizzate mediante l'analisi dei cristalli tramite diffrattometria a raggi X; la procedura della sintesi del cluster neutro **3** a partire da **2** è descritta nel paragrafo 4.5 della parte sperimentale.

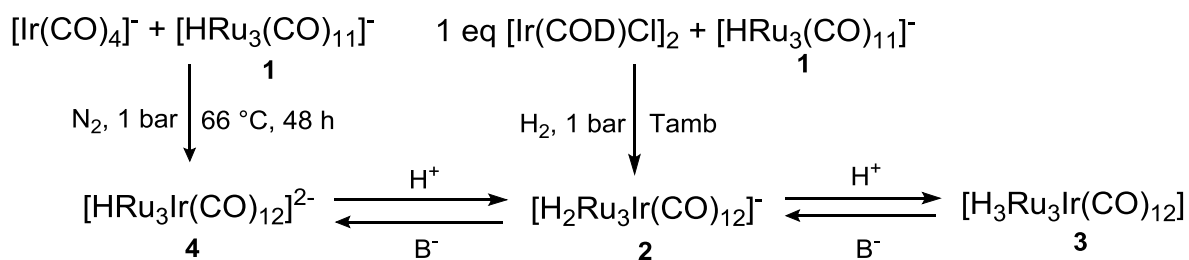
Dalle prove sperimentali effettuate si è osservato che la reazione di addizione di un protone al cluster risulti reversibile, come indicato in *schema 2.6*, ed è quindi possibile deprotonare il cluster neutro **3** e il mono-anionico **2** con l'ausilio di una base di Bronsted.

Dopo svariati tentativi la base selezionata è stata l'alcolossido di potassio KO^tBu, che risulta in grado di rimuovere un protone sia dal cluster neutro [H₃Ru₃Ir(CO)₁₂] (**3**) che da [H₂Ru₃Ir(CO)₁₂]⁻ (**2**): si utilizza un eccesso pari a 3 equivalenti (vedi paragrafo 4.6 della parte sperimentale).

La reazione avviene in modo quasi istantaneo, senza necessità di riscaldamento, non appena si raggiunge la quantità di base richiesta dalla stechiometria della reazione; prima del raggiungimento dei 3 equivalenti di KO^tBu le bande dello spettro IR rimangono di fatto invariate, indice del fatto che la reazione non avviene fino a quel momento.

Utilizzando quindi un acido od una base adatta è possibile ottenere, a partire da uno qualsiasi dei tre cluster indicati in *schema 2.6*, gli altri due composti derivanti dall'aggiunta o rimozione di uno o più protoni. Le reazioni sono state effettuate a partire da cluster aventi due controioni diversi, [PPN]⁺ e [NEt₄]⁺, ottenendo gli stessi risultati. L'unica variazione che deve essere presa in considerazione cambiando il catione è la differenza di solubilità del cluster a seconda del controione utilizzato; i cluster con lo ione [PPN]⁺ risultano in generale più solubili in THF, gli altri in CH₂Cl₂.

Nello *schema 2.7* sono riassunte tutte le vie sintetiche studiate che coinvolgono il cluster [H₂Ru₃Ir(CO)₁₂]⁻ (**2**), che è il composto di principale interesse di questo lavoro di tirocinio, il quale successivamente è stato impiegato come catalizzatore nelle reazioni catalitiche esposte nei paragrafi successivi.



schema 2.17

In *figura 2.17* si riporta il confronto fra le tre strutture molecolari dei cluster Rutenio-Iridio, determinate mediante SC-XRD, di cui le prime due descritte rispettivamente nei paragrafi 2.3 e 2.1.1.

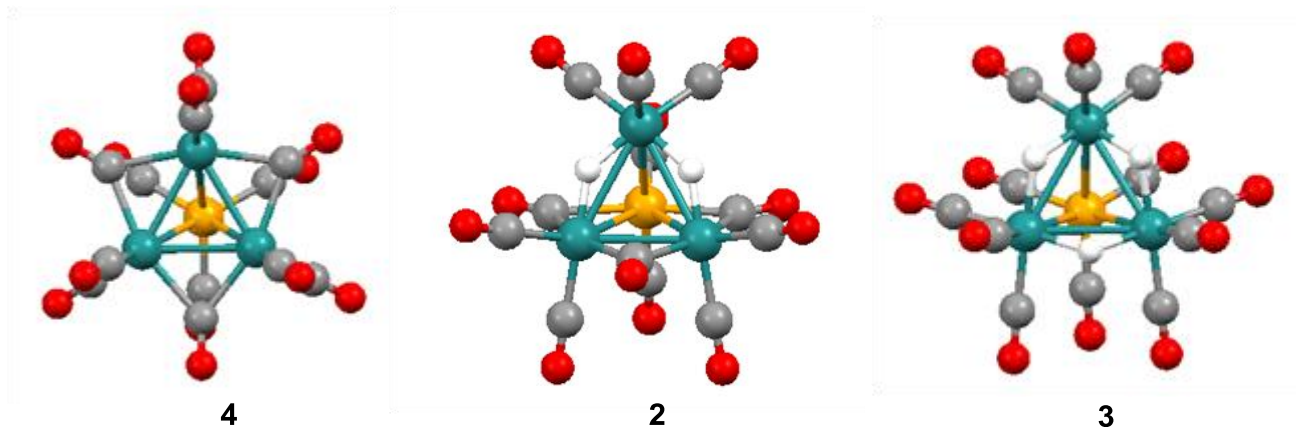


figura 2.17 Strutture molecolari di $[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ (**4**) (l'atomo di H non è stato localizzato mediante SC-XRD), $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$ (**2**), $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**3**), (ciano Ru, arancio Ir, rosso O, grigio C, bianco H)

La struttura del cluster $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (**3**), *figura 2.17* a destra, è formata da un tetraedro centrale costituito dagli atomi metallici. I tre idruri si trovano a ponte doppio, ciascuno coordinato a due atomi di Ru, tutti legati allo stesso triangolo Ru_3 ; il legame fra gli atomi di idrogeno e i metalli segue il modello de *tre centri, due elettroni*.

Fra tutti gli altri composti caratterizzati, questo è l'unico cluster privo di carbonili a ponte; i dodici gruppi CO della struttura sono legati in modo terminale, tre per ciascuno dei quattro atomi di metallo.

Questo è dovuto al fatto che essendo il cluster neutro, ha una minore capacità di retro-donare rispetto a cluster anionici e, questo in generale, sfavorisce la presenza di CO a ponte e favorisce quelli in posizione terminale che richiedono minore retro-donazione π da parte del metallo.

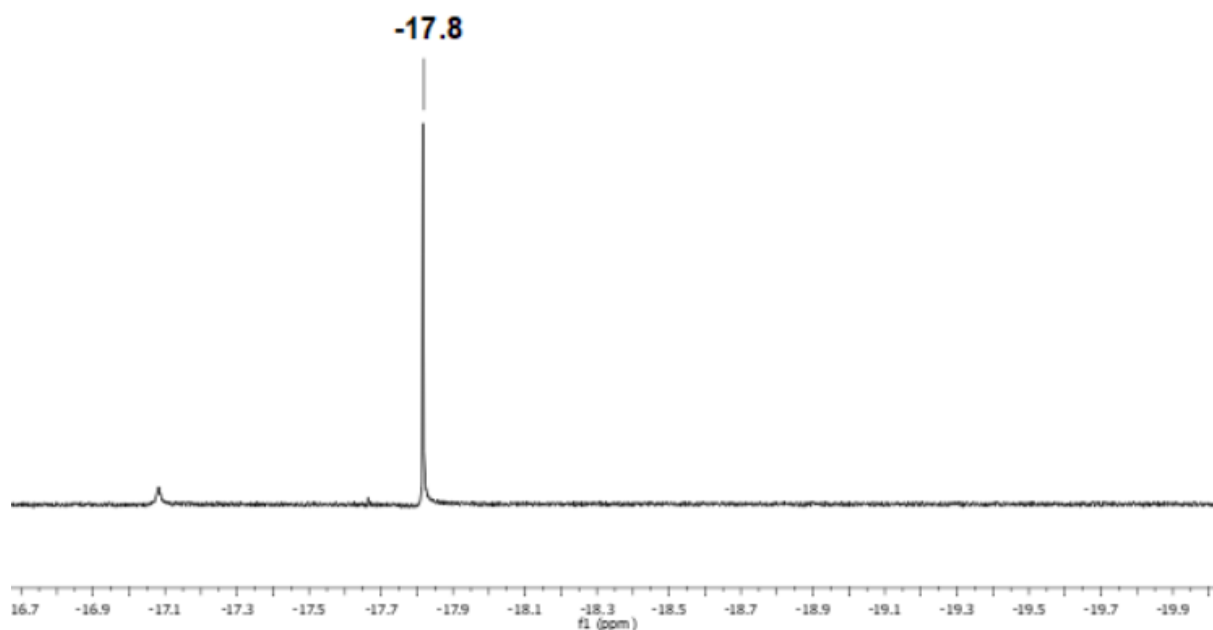


figura 2.18 Spettro $^1\text{H-NMR}$ di $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ in CD_2Cl_2 , regione degli idruri

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ acquisito in CD_2Cl_2 consiste in un unico segnale nella zona degli idruri a -17.8 ppm (*figura 2.18*), in accordo con il fatto che i tre leganti idrurici sono equivalenti.

Il cluster **3** è stato analizzato mediante spettrometria di massa (*figura 2.19*); non è osservabile il picco corrispondente alla perdita o guadagno di H^+ , che rende carico il cluster neutro. Si può osservare, tra gli ioni negativi, il picco a 751 m/z , dovuto ad una frammentazione del composto con perdita di tre gruppi CO, oltre al protone; il picco a 780 m/z potrebbe rappresentare la frammentazione $[\text{M-H}(\text{CO})_2]^-$, con un'imprecisione di una unità sul calcolo della massa (il valore teorico risulterebbe 779 m/z).

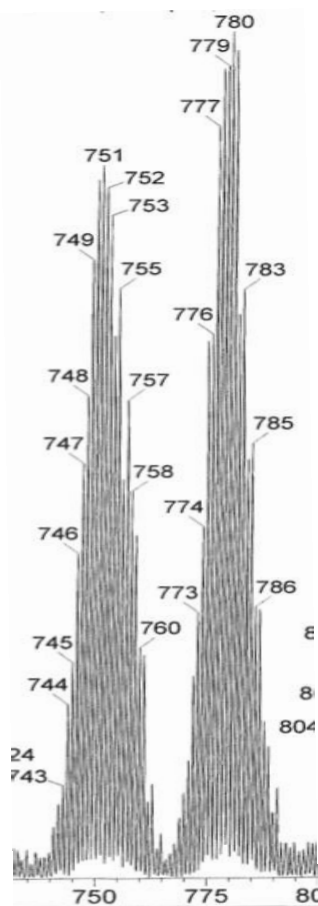


figura 2.19 Spettro ESI-MS di $[H_3Ru_3Ir(CO)_{12}]$, porzione ioni negativi

2.4 Cluster carbonilici idrurici di Ru-Ir come catalizzatori in reazioni di trasferimento di idrogeno

Al fine di valutare l'attività catalitica di questa nuova classe di composti bimetallici idruro carbonilici di Rutenio-Iridio, il cluster $[NEt_4][H_2Ru_3Ir(CO)_{12}]$ (**2**) è stato impiegato in test catalitici preliminari, come pre-catalizzatore in reazioni di trasferimento di idrogeno su composti carbonilici; come fonte di idrogeno si utilizza *i*PrOH, che è anche il solvente di reazione, sotto atmosfera inerte di azoto. I parametri principali che sono stati valutati nel corso delle prove sono: natura del substrato, carico catalitico, influenza dell'aggiunta di una base. Successivamente si è comparata l'attività catalitica del cluster **2** con quella dei suoi due analoghi derivanti da protonazione e deprotonazione, rispettivamente $[H_3Ru_3Ir(CO)_{12}]$ (**3**) e

[NEt₄]₂[HRu₃Ir(CO)₁₂] (**4**); inoltre per confronto si è investigata l'attività del precursore di Rutenio [NEt₄][HRu₃(CO)₁₁] (**1**).

Queste prove catalitiche preliminari sono funzionali a stabilire se i composti in questione abbiano un'attività catalitica rilevante, ed in quali condizioni, al fine di poter essere poi indagati più approfonditamente. Questo lavoro di tirocinio è concentrato sulla valutazione della conversione del substrato e delle condizioni di reazione; ciò che riguarda più strettamente il ciclo catalitico (come la forma attiva, il meccanismo di reazione ecc..) sarà materia di studi successivi.

La conversione è stata valutata mediante spettroscopia NMR, ¹H oppure ¹⁹F a seconda del substrato utilizzato; quando non specificato, la selettività della reazione è completa, quindi, in questo caso resa e conversione coincidono.

2.4.1 Substrato 4-Fluoro acetofenone

Il primo substrato-modello studiato è stato il 4-Fluoro acetofenone: in questo modo si analizza la capacità del cluster **2** di trasferire idrogeno a doppi legami polari, con il vantaggio di poter valutare la conversione mediante spettroscopia ¹⁹F-NMR, che permette analisi molto rapide e spettri di facile interpretazione.

Il calcolo della conversione, a diversi tempi di reazione (generalmente a 3h, 5h e 24h) avviene effettuando dei prelievi di 100 µL della miscela e diluendoli poi in 0.5 mL di CDCl₃. Successivamente si effettua l'integrazione dei picchi nello spettro ¹⁹F-NMR ponendo a 100 la somma fra gli integrali dei segnali del substrato e del prodotto; in questo modo il numero risultante rappresenta direttamente la conversione (o resa) percentuale del prodotto nella reazione analizzata.

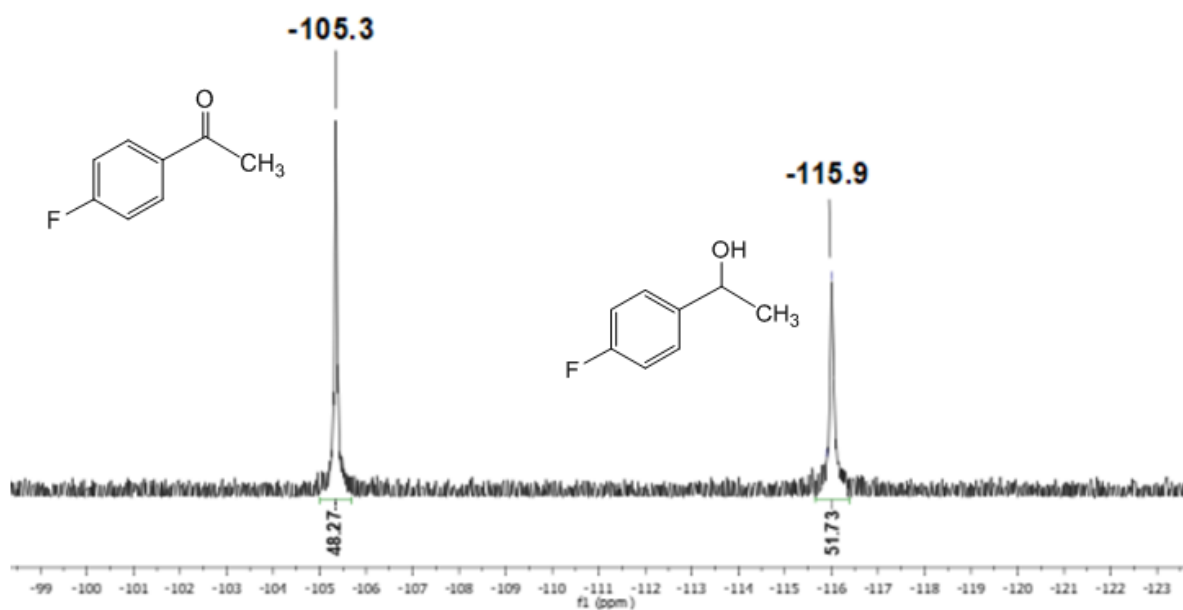


figura 2.20 Spettro ^{19}F -NMR di 4-Fluoro Acetofenone e il suo prodotto di riduzione, solvente CDCl_3

Si riporta a titolo di esempio in *figura 2.20* un tipico spettro ^{19}F NMR in cui si possono osservare contemporaneamente i picchi corrispondenti al substrato e al prodotto di reazione. Da tutte le analisi effettuate si ottengono spettri di questo tipo e si integrano gli unici due picchi presenti rispettivamente a chemical shifts -105.3 e -115.9 ppm.

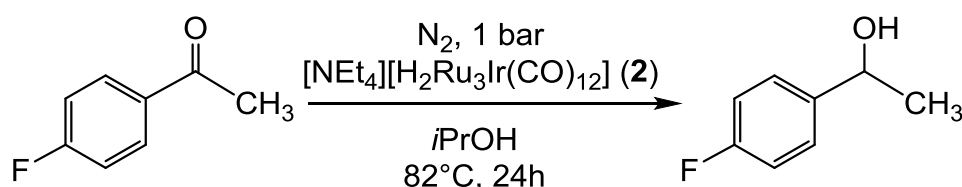


tabella 2.1 Reazione di trasferimento di idrogeno di 4-Fluoro Acetofenone catalizzata da 2

Condizioni generali: atmosfera N_2 , % di CT e base (mol/mol) rapportato a 36 μmol di substrato, 5 mL $i\text{PrOH}$, $T = 82^\circ\text{C}$, tempo di reazione 24 ore

#	% CT 2	% KO^tBu	1h	3h	5h	24h
1	5	10	0	16	20	84
2	5	/	0	0	0	52
3	2.5	10	24	42	58	87
4	1	4	10	24	34	54
5	1	10	13	34	46	86
6	1	/	0	5	12	42

Dai risultati ottenuti e riportati in *tabella 2.1* è apparso subito chiaro che la presenza della base migliori notevolmente l'attività; quindi, si è proceduto gradualmente a ridurre il carico catalitico, aumentando però il rapporto relativo KO^tBu/**2**, passando da un rapporto mol/mol pari a 2 (**# 1**) fino ad arrivare a 10 (**# 5**). In questo modo si è verificato che è possibile ridurre la quantità di cluster in soluzione fino all'1% (mol/mol) rispetto al substrato mantenendo conversioni elevate e paragonabili a quelle delle reazioni con una maggior quantità di catalizzatore.

Non è stato fin'ora possibile investigare la natura del composto al termine della reazione in quanto, alla fine delle 24 ore, il cluster sembra andare incontro ad un certo grado di decomposizione; la soluzione non si presenta più come all'origine omogenea, per questo motivo, ed insieme alla bassa concentrazione del composto in soluzione, la spettroscopia IR non risulta utile. L'analisi dello spettro ¹H NMR a fine catalisi, mostra la presenza di diversi picchi nella zona degli idruri in particolare a chemical shifts simili al cluster **2**, ma non associabili a composti già noti né precedentemente caratterizzati.

tabella 2.2 Reazione di trasferimento di idrogeno di 4-Fluoro Acetofenone catalizzata da **2, confronto attività catalitica in presenza di basi diverse**

Condizioni generali: atmosfera N₂, % di CT e base (mol/mol) rapportato a 36 μmol di substrato, 5 mL *i*PrOH, T = 82 °C, tempo di reazione 24 ore

#	% CT 2	base 1 %	1h	3h	5h	24h
1	1	NaOMe	35	49	61	88
2	1	NEt ₃	0	0	0	42
3	1	KO ^t Bu	13	34	46	86

Sono state effettuate ulteriori prove cambiando la base utilizzata, nelle stesse condizioni di reazione valutate come migliori (*tabella 2.1*, **# 5**): NEt₃ come base debole di Lewis e l'alcossido NaOMe, che presenta una basicità maggiore del precedente KO^tBu. Come ci si poteva aspettare, la base debole comporta una diminuzione della conversione, di circa la metà, mentre con l'utilizzo di NaOMe l'attività catalitica rimane praticamente invariata.

tabella 2.3 Reazione di trasferimento di idrogeno di 4-Fluoro Acetofenone catalizzata da 3, 4, 2 a confronto (in assenza di base)

Condizioni generali: atmosfera N₂, % di CT (mol/mol) rapportato a 36 μmol di substrato, 5 mL *i*PrOH, T = 82 °C, tempo di reazione 24 ore

#	CT 1%	1h	3h	5h	24h
1	[H ₃ Ru ₃ Ir(CO) ₁₂] (3)	0	0	0	13
2	[NEt ₄] ₂ [HRu ₃ Ir(CO) ₁₂] (4)	0	4	6	15
3	[NEt ₄][H ₂ Ru ₃ Ir(CO) ₁₂] (2)	0	5	12	42

In *tabella 2.3* si mettono a confronto i risultati catalitici ottenuti impiegando come pre-catalizzatori i cluster **3** e **4**, derivanti dalla protonazione e deprotonazione del composto principale **2**. In questo caso si sceglie di non utilizzare la base, in quanto con un rapporto KO^tBu/CT pari a dieci, le condizioni sono sufficienti a rimuovere i protoni presenti nei cluster; quindi per un confronto diretto fra specie a diversa carica, si rimuove l'ambiente basico.

I risultati mostrano che entrambe le specie **4** e **3** hanno una scarsa attività catalitica, ed anche tempi di induzione sono molto più lunghi, portando ad una bassa conversione del substrato anche in 24h.

Si può ipotizzare che la funzione benefica della base nell'ambiente di reazione non consista nel rimuovere protoni dal cluster; se così fosse, infatti, si sarebbe attesa una attività maggiore del composto **4** rispetto al **2**, o perlomeno paragonabile, cosa che non si è verificata.

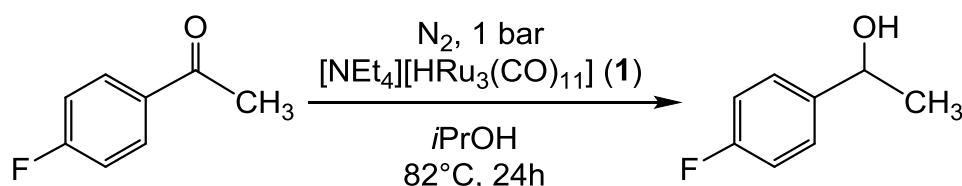


tabella 2.4 Reazione di trasferimento di idrogeno di 4-Fluoro Acetofenone catalizzata da 1

Condizioni generali: atmosfera N₂, % di CT e base (mol/mol) rapportato a 36 μmol di substrato, 5 mL *i*PrOH, T = 82 °C, tempo di reazione 24 ore

#	% CT 1	% KO ^t Bu	1h	3h	5h	24h
1	5	10	0	7	10	50
2	5	/	0	19	37	92
3	2.5	/	0	17	24	82

4	1	10	0	0	0	0
5	1	/	0	0	18	80

Al fine di confrontare l'attività catalitica dei cluster bimetallici Ru-Ir con i già noti cluster omometallici di Rutenio, le medesime prove catalitiche sono state effettuate utilizzando il precursore di Rutenio **1**. Inaspettatamente, si osserva un andamento quasi opposto rispetto al cluster **2** di Ru-Ir: l'aggiunta di base nell'ambiente di reazione comporta un calo netto dell'attività catalitica, tanto maggiore quanto più aumenta il rapporto $\text{KO}^t\text{Bu}/1$, fino ad arrivare alla condizione di attività nulla (*tabella 2.4, # 4*). Questo suggerisce che i due tipi di cluster idruro-carbonilici di Rutenio, omometallici ed eterometallici, seguano un diverso ciclo catalitico; anche questo aspetto sarà materia di studi futuri.

2.4.2 Substrato 4-Fluoro benzaldeide

Successivamente si è deciso di valutare l'attività catalitica di **2**, sempre nella reazione di trasferimento di idrogeno di doppi legami polari, ma a partire da un substrato diverso, in particolare si è presa ad esame la 4-Fluoro benzaldeide, ovvero l'aldeide corrispondente al substrato precedente, prevedendo una maggiore attività catalitica in accordo con una maggiore reattività della molecola.

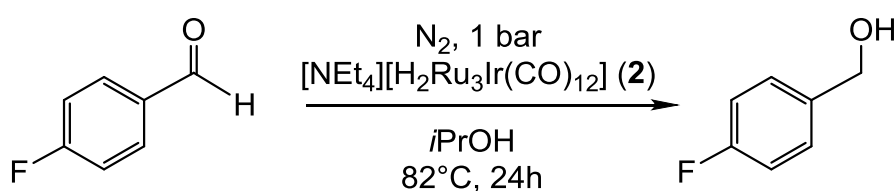


tabella 2.5 Reazione di trasferimento di idrogeno di 4-Fluoro-Benzaldeide catalizzata da **2**

Condizioni generali: atmosfera N_2 , % di CT e base (mol/mol) rapportato a $36 \mu\text{mol}$ di substrato, 5 mL iPrOH , $T = 82^\circ\text{C}$, tempo di reazione 24 ore

#	% CT 2	% KO^tBu	1h	3h	5h	24h
1	1	/	0	0	12	53
2	1	10	100	95*	88*	86*
3	/	10	100	100	100	100

*la resa del prodotto principale (vedi schema di reazione) cala perché la selettività non è completa, si osserva la formazione di sottoprodotti non ancora caratterizzati

Analizzando i risultati ottenuti dai test catalitici preliminari (*tabella 2.5*) si osserva una completa conversione del substrato in 24h, in presenza della base, con e in assenza di catalizzatore. Questo evidenzia che l'attività catalitica osservata è dovuta più alla presenza della base che all'effetto del cluster (confronto fra # 1 e # 3 in *tabella 2.5*); questo comportamento si discosta da quello del 4-Fluoro acetofenone, con il quale non avviene nessuna reazione in presenza di base e assenza di catalizzatore.

tabella 2.6 Reazione di trasferimento di idrogeno di 4-Fluoro-Benzaldeide catalizzata da 2, a bassi tempi di reazione.

Condizioni generali: atmosfera N₂, % di CT e base (mol/mol) rapportato a 36 μmol di substrato, 5 mL *i*PrOH, T = 82 °C, tempo di reazione 1 ora

% CT 2	%KO ^t Bu	10 m	20 m	30 m	1 h
1	10	42	60	100	100

Per investigare meglio la velocità della reazione, si effettua un test catalitico a bassi tempi di reazione (*tabella 2.6*) nelle migliori condizioni di reazione, vale a dire KO^tBu/2 pari a 10. Si può osservare che la reazione giunge a completamento entro i 30 minuti. Siccome la base è comunque molto efficace anche in assenza di catalizzatore, per approfondimenti futuri è opportuno ridurre ulteriormente il carico catalitico, fino ad un valore minimo che possa rendere comunque conveniente l'aggiunta di catalizzatore.

Si noti che per tempi di reazione maggiori di 1 ora, l'equilibrio si sposta verso reazioni consecutive parassite, che consumano il prodotto formando vari altri composti fluorurati ancora non caratterizzati. Per analogia con reazioni simili si può ipotizzare la formazione di eteri, oltre che a sottoprodotti derivati dalla reattività di aldeidi in ambiente basico, che può portare a condensazione aldolica.

2.4.3 Substrato *trans*-Cinnamaldeide

Con lo scopo di andare a valutare la selettività del catalizzatore 2 nei confronti dei doppi legami C=C rispetto ai doppi legami polari C=O, è stata inoltre studiata la reazione di riduzione di aldeidi α,β-insature. In particolare, è stato selezionato come

substrato modello la *trans*-Cinnamaldeide in quanto è un reagente molto importante e rappresentativo, poiché i suoi prodotti di idrogenazione trovano un grande impiego in diverse aree tra cui la produzione di intermedi farmaceutici, prodotti chimici, profumi e fragranze.

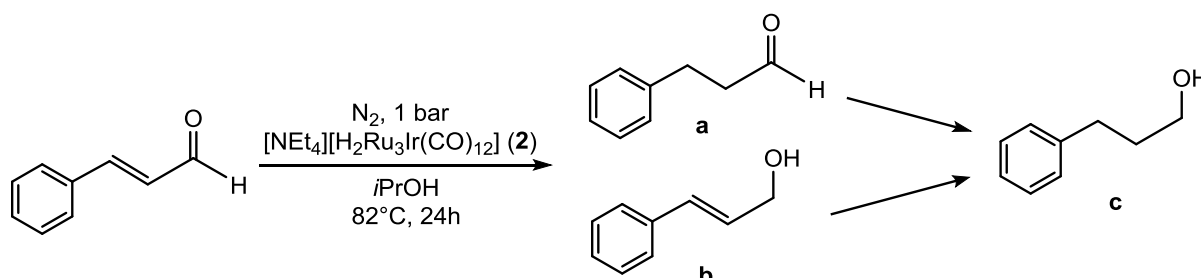


tabella 2.7 Reazione di trasferimento di idrogeno di *trans*-cinnamaldeide catalizzata da **2**

Condizioni di reazione: atmosfera N_2 , % di CT (mol/mol) rapportato a 36 μ mol di substrato, 5 mL *i*PrOH, T = $82^\circ C$, tempo di reazione 24 ore

% CT 2	conversione %	resa a (%)	resa b (%)	resa c (%)
1	43	0	40	3

Si è scelto di non utilizzare basi di alcun tipo con questo substrato, in quanto è stato visto in test preliminari che ciò porta ad un aumento consistente di sottoprodotti, rendendo anche più difficile l'interpretazione dello spettro 1H NMR.

La conversione e le rese nei test catalitici in cui è stata impiegata la *trans*-Cinnamaldeide come substrato sono state valutate solo al termine della reazione (generalmente 24h), evaporando completamente il solvente dalla miscela di reazione in vuoto, solubilizzando il residuo solido in 0.5 mL di $CDCl_3$ ed infine analizzando il campione mediante spettroscopia 1H NMR.

Analizzando i dati in *tabella 2.7*, il prodotto principale ottenuto è **b**, l'alcol insaturo derivato dalla sola riduzione del gruppo aldeidico, con una resa del 40% ed una selettività quasi totale, ciò è in linea con il meccanismo teorico del trasferimento di idrogeno; si nota però che è possibile anche in queste condizioni che una piccola percentuale del prodotto completamente ridotto **c** si formi (3%).

Ciò è probabilmente dovuto al fatto che le reazioni che producono **b** e **c** sono consecutive fra loro; la reazione che porta al prodotto **a** è in parallelo rispetto a

queste ultime, ma la riduzione di un legame apolare C-C in assenza di idrogeno molecolare è sfavorita in queste condizioni.

2.5 Reazione di idrogenazione di *trans*-Cinnamaldehyde catalizzata da $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]^-$

Si sono inoltre effettuate prove dell'attività catalitica del cluster **2** su *trans*-Cinnamaldehyde in atmosfera di H_2 ; utilizzando comunque *i*PrOH come solvente, si può ottenere un effetto combinato di idrogenazione dei doppi legami C=C e C=O, dato dal trasferimento di idrogeno permesso dal solvente (vedi sezione 2.5.2) e la presenza di idrogeno molecolare dovuto al gas caricato nel recipiente di reazione.

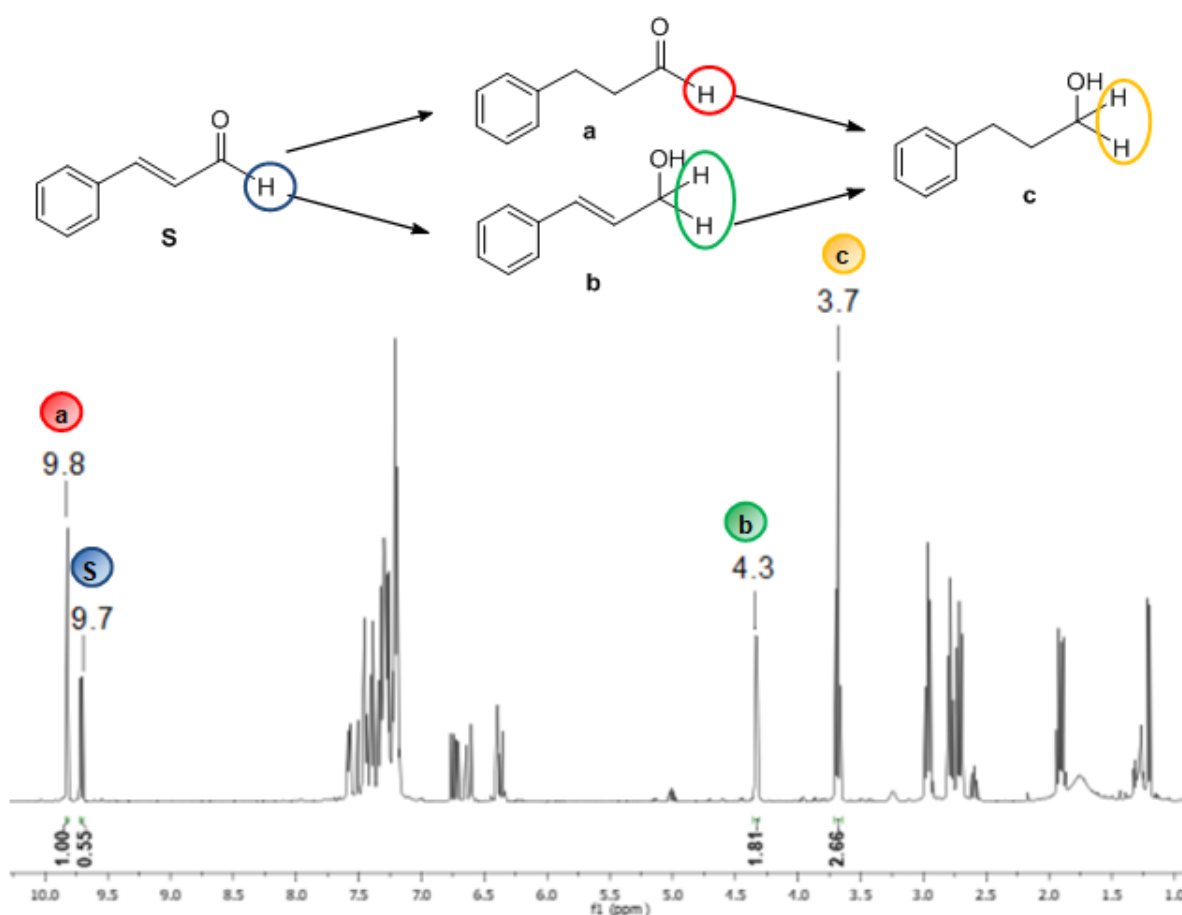


figura 2.21 Spettro $^1\text{H-NMR}$ di *trans*-Cinnamaldehyde ed i suoi prodotti di riduzione, solvente CDCl_3
trans-Cinnamaldehyde **s**, 3-fenil propionaldehyde **a**, alcol cinnamico **b**, 3-fenil 1-propanolo **c**

Si riporta a titolo di esempio in *figura 2.21* un tipico spettro NMR al protone in cui si possono osservare contemporaneamente i picchi corrispondenti al substrato e a tutti i prodotti di riduzione della reazione. Come per le prove descritte al punto 2.5.2, la conversione e le rese sono state valutate solo al termine della reazione, evaporando completamente il solvente dalla miscela di reazione, solubilizzando il fine catalisi in 0.5 mL di CDCl₃ ed infine analizzando il campione mediante spettroscopia ¹H NMR.

Per ottenere la conversione e resa percentuale dei prodotti si procede nel seguente modo: si effettua l'integrazione dei picchi impostando uno dei segnali come riferimento pari a 1, si normalizza il valore degli altri integrali rispetto ad un solo protone e poi si ottiene la resa come rapporto fra il valore dell'integrale del picco considerato e la somma di tutti i valori degli integrali calcolati.

Le prime prove condotte si sono servite dello stesso allestimento e carico catalitico utilizzati per le prove sotto azoto, vedi condizioni *tabella 2.7*, ma alimentando H₂ fornito a pressione atmosferica; la tabella seguente riporta i risultati ottenuti.

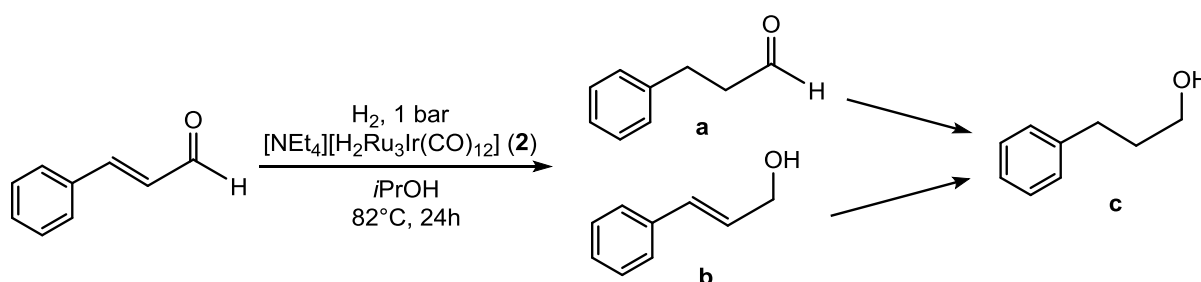


tabella 2.8 Reazione di idrogenazione di *trans*-Cinnamaldeide catalizzata da **2**,
pressione atmosferica di H₂

Condizioni di reazione: atmosfera H₂, % di CT (mol/mol) rapportato a 36 μmol di substrato, 5 mL
iPrOH, refluxo 82 °C, tempi di reazione utilizzati: 24 ore e 3 ore

#	% CT 2	t (h)	conversione %	resa a (%)	resa b (%)	resa c (%)
1	1	24	85	26	24	35
2	1	3	49	nd*	nd*	49

*la quantità di **a** e **b** è molto piccola, tale da non poter essere determinato il valore con certezza mediante integrazione dei picchi allo spettro ¹H NMR

Dai dati in *tabella 2.8* si può osservare che la presenza di atmosfera di idrogeno permette dopo 24 ore (**# 1**) una conversione quasi completa del substrato, con formazione consistente di tutte e tre le specie ridotte; in particolare si nota la formazione di **a**, che era completamente assente nelle condizioni precedenti. Vista l'abbondanza relativa paragonabile di **a** e **b**, si può ipotizzare che le reazioni che li formano, che sono parallele, siano egualmente favorite dalle condizioni utilizzate in questa prova. Il prodotto **c**, che qui risulta essere il più abbondante, può derivare da entrambi i prodotti primari **a** e **b**.

Interrompendo la reazione dopo un tempo di 3 ore (**# 2**) si nota un netto cambiamento nella distribuzione dei prodotti: come prevedibile la conversione è quasi dimezzata visto il ridotto tempo di reazione, però quasi non si osserva la formazione dei prodotti primari **a** e **b**, a favore di **c**.

L'aumento di resa di **c** rispetto alla reazione di durata 24 h non è detto che dipenda strettamente dal reale equilibrio della reazione bensì dalla bontà dei dati sperimentali; quando i valori delle integrazioni sono molto bassi, il dato può essere affetto da un grande errore dovuto al fatto che la concentrazione di tali composti è vicina al limite di rivelabilità dello strumento.

2.5.1 Reazione catalitica di idrogenazione in autoclave



figura 2.22 Fotografia dell'autoclave e *set up* dello strumento

Al fine di valutare l'attività catalitica del cluster **2**, utilizzando condizioni di idrogenazione più drastiche, è necessario adoperare un recipiente in grado di

soportare alte pressioni; in particolare si è utilizzata un'autoclave Parr in acciaio dotata di un sistema di agitazione meccanica.

La soluzione di *i*PrOH con il substrato e catalizzatore viene posta in un bicchiere di vetro che si inserisce all'interno della struttura in acciaio; la testa dell'autoclave, che comprende le valvole di entrata e uscita dei gas, l'indicatore di pressione e l'attacco per la termocoppia, viene fissata alla parte sottostante per mezzo di bulloni. Questa struttura viene poi posta all'interno del mantello riscaldante, che è ancorato all'asta su cui si trova il motore dell'agitatore meccanico.

Il *set up* dello strumento, come mostrato in *figura 2.22*, si completa con il *controller*, a cui viene connessa la termocoppia, il mantello e l'agitatore.

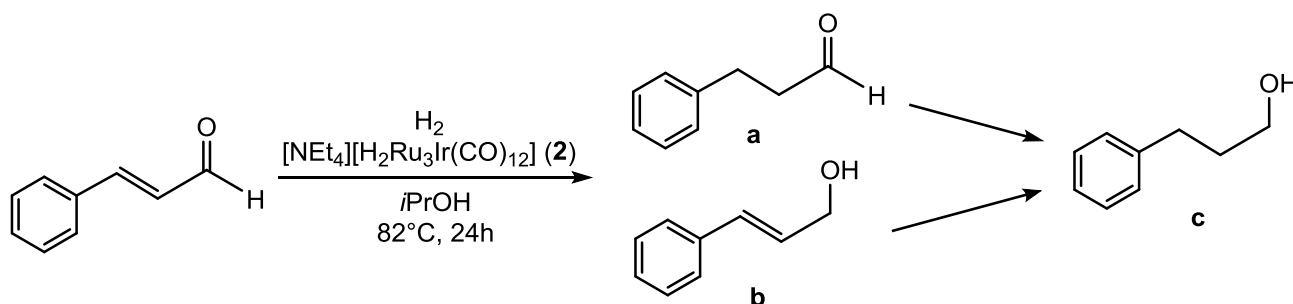


tabella 2.9 Reazione di idrogenazione di *trans*-Cinnamaldeide catalizzata da **2**, sotto pressione di H₂ in autoclave

Condizioni generali: gas H₂ a pressione indicata in tabella, 1 % di CT (mol/mol) rapportato a 216 μmol di substrato, 30 mL *i*PrOH, T = 82 °C

#	% CT 2	t(h)	P H ₂ (bar)	conversione %	resa a (%)	resa b (%)	resa c (%)
1	1	24	60	>99	0	0	>99
2	1	24	30	>99	6	0	94
3	1	24	10	>99	4	20	76
4	1	3	60	80	46	9	25
5	1	3	10	81	27	10	44

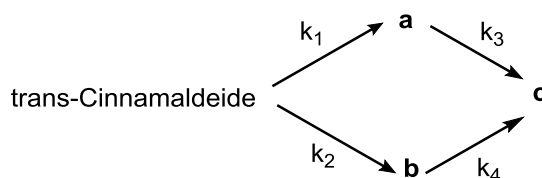
Le prove condotte in autoclave sono scalate in grande, rispetto a tutte le precedenti, di un fattore 6; i rapporti relativi fra i componenti della miscela di reazione si mantengono quindi costanti. Osservando i dati ottenuti e riportati in *tabella 2.9* si può notare come tutte le prove effettuate a 24 ore di reazione garantiscano la

conversione completa del substrato, mentre le due prove terminate dopo 3 ore hanno portato entrambe a una conversione di circa l'80%, come se la conversione del substrato dipendesse più dal tempo di reazione che dalla pressione utilizzata.

La distribuzione dei prodotti è invece altamente dipendente dalla pressione di H₂: nelle reazioni a 24 ore si passa da una selettività pressoché completa in **c** a 60 bar (# 1), ad una formazione del 6% in **a** a 30 bar (# 2), fino ad una compresenza dei tre prodotti a 10 bar (# 3).

Ci si trova ad uno stadio preliminare dello studio della cinetica di reazione, e molte domande sono ancora irrisolte, ma si può sicuramente definire che le reazioni che dal substrato conducono ai prodotti primari **a** e **b** e da questi a **c**, con due differenti reazioni parallele, sono caratterizzate da una cinetica ed un meccanismo di reazione molto diverso le une dalle altre.

Da un punto di vista qualitativo si potrebbero ipotizzare due fenomeni: il primo è che man mano che la pressione di H₂ utilizzata aumenta, il meccanismo di reazione assomiglia a quello di pura idrogenazione, dovuta solo alla presenza dell'idrogeno gassoso molecolare; in questo caso il percorso di reazione tenderà ad essere *trans*-Cinnamaldehyde → **a** → **c** (vedi # 1 e # 2, *tabella 2.9*). Nello stesso modo, in assenza di idrogeno molecolare, il meccanismo segue il percorso del trasferimento di idrogeno, *trans*-Cinnamaldehyde → **b** → **c** (*tabella 2.7*); pressione di H₂ pari a 1 e 10 bar rappresentano casi intermedi, in cui entrambi i meccanismi diventano rilevanti durante la conversione del substrato nei prodotti, e la distribuzione degli stessi è funzione della velocità relativa delle quattro reazioni in gioco, di cui ancora non si conosce a sufficienza.



schema 2.18 Figura riassuntiva delle quattro reazioni possibili nella riduzione di *trans*-Cinnamaldehyde

L'altro fattore interessante è rappresentato dall'analisi delle prove terminate a 3 ore di reazione (# 4 e # 5 *tabella 2.9*): l'andamento inaspettato di una maggiore resa di **c** a 10 bar rispetto a 60 bar può essere giustificato con una maggior velocità della

reazione k_4 rispetto a k_3 , dal momento che, come evidenziato nel paragrafo precedente, il prodotto primario favorito ad alta pressione è **a**, mentre quello a bassa pressione è **b**.

Per questo motivo a tempi brevi, in condizioni cinetiche, la resa in **c** risulta maggiore nelle condizioni di reazione che favoriscono il prodotto primario più reattivo a trasformarsi al prodotto finale; ciò è anche in linea con la prova a pressione atmosferica di H_2 (#2 tabella 2.8), nella quale le condizioni di reazione favoriscono la formazione di **b**, ed esso evolve così in fretta al prodotto finale, tanto che alla fine delle tre ore si osserva praticamente solo il prodotto **c**.

3 - CONCLUSIONI

Il primo obiettivo del tirocinio, che riguardava la sintesi e caratterizzazione di MCC di Rutenio e Iridio, è stato raggiunto; si è messa a punto una procedura di sintesi ottimizzata che permette di ottenere $[NEt_4][H_2Ru_3Ir(CO)_{12}]$ (**2**) in modo semplice e con buona resa, a partire dai reagenti $[NEt_4][HRu_3(CO)_{11}]$ (**1**) e $[Ir(COD)Cl]_2$. Dalla reazione dei composti appena citati, utilizzando diverse condizioni sperimentali, si sono caratterizzati cinque nuovi cluster bimetallici Ru-Ir quali: $[H_3Ru_3Ir(CO)_{12}]$ (**3**), $[NEt_4]_2[H_2Ru_3Ir(CO)_{12}]$ (**4**), $[NEt_4][HRu_3Ir_2(CO)_{12}(COD)]$ (**5**) e $[H_2Ru_3Ir_2(CO)_{10}(COD)_2][HRu_2Ir_3(CO)_{12}(COD)_2]$ (**6**); è stata inoltre messa a punto un'ulteriore via sintetica che utilizza come reagenti $[PPN][HRu_3(CO)_{11}]$ (**1a**) e $[PPN][Ir(CO)_4]$, che ha permesso di ottenere cristalli di $[PPN]_2[H_2Ru_3Ir(CO)_{12}]$ (**4a**), lo stesso di-anione **4**, ma con controione $[PPN]^+$.

Successivamente si è dimostrato che è possibile effettuare reazioni di protonazione e deprotonazione successive che permettono l'interconversione tra i cluster **4**, **2** e **3** per semplice aggiunta o rimozione di H^+ (sia utilizzando i composti come sali di $[PPN]^+$ che $[NEt_4]^+$).

Il secondo obiettivo, che riguardava la valutazione dell'attività catalitica dei cluster ottenuti, ha permesso di verificare che i composti **1** e **2** risultano attivi nella reazione di idrogenazione del substrato modello 4-Fluoroacetofenone; ciò avviene in atmosfera di N_2 , per meccanismo *H transfer*, e nelle migliori condizioni, con un carico catalitico di 1% mol/mol, in 24 ore si ottiene una conversione di almeno 80% del

substrato con completa selettività. Prove catalitiche successive, con l'utilizzo di un'autoclave posta sotto pressione di H₂ molecolare, hanno dimostrato che il cluster **2** è in grado di catalizzare efficientemente l'idrogenazione della *trans*-Cinnamaldeide, idrogenando sia il gruppo aldeidico che il doppio legame C=C in maniera più o meno selettiva a seconda delle condizioni operative impiegate; la distribuzione dei prodotti di riduzione è funzione di fattori come il tempo di reazione e il valore di pressione di idrogeno utilizzata.

Attività future riguarderanno uno studio più approfondito della reazione per identificare la vera specie attiva del catalizzatore e il cluster che si ottiene a fine catalisi; inoltre, il meccanismo di reazione può essere indagato con aiuto di calcoli di tipo DFT. Infine, è necessario trovare un'ottimizzazione delle condizioni di reazione per poter massimizzare la selettività del prodotto che si desidera, nelle condizioni più blande possibili.

4 - PARTE SPERIMENTALE

4.1 Procedura generale

Tutte le reazioni e le operazioni procedurali quali: prelievi, filtrazioni, lavaggi e pesate, sono state effettuate in atmosfera inerte di azoto oppure sotto atmosfera controllata di idrogeno o monossido di carbonio, utilizzando la tecnica Schlenk e una linea vuoto-azoto.

I solventi utilizzati (CH_2Cl_2 , CH_3CN , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, MeOH , isopropanolo, toluene, esano, pentano, H_2O , etere etilico, dimetilsolfossido DMSO) sono stati degasati e mantenuti sotto atmosfera di azoto. Il solvente tetraidrofurano THF viene utilizzato degasato e distillato su Na/benzofenone.

I seguenti reagenti sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni: iridio tricloruro idrato ($\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), rutenio tricloruro idrato ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ciclottadiene (COD), sodio metossido (NaOMe), tetraetilammonio bromuro ($[\text{NEt}_4]\text{Br}$), potassio tert-butossido (KO^tBu), bis (trifenilfosfina) cloruro di imminio ($[\text{PPN}]\text{Cl}$), idrossido di potassio (KOH), 4-fluoroacetofenone, trans-Cinnamaldehyde, 4-fluorobenzaldehyde.

I reagenti $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$, $[\text{PPN}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$, $[\text{PPN}][\text{Ir}(\text{CO})_4]$ sono stati sintetizzati secondo ottimizzazione sulla base di procedure riportate in letteratura.

Gli spettri IR sono stati ottenuti con uno spettrofotometro Perkin Elmer Spectrum One utilizzando una cella di CaF_2 (di spessore 0.1 mm) per le soluzioni.

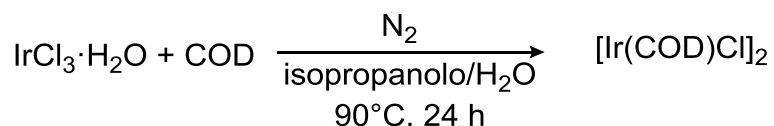
Gli spettri NMR sono stati registrati a 298 K impiegando lo strumento Varian Mercury Plus 400 MHz.

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 dei solventi: CDCl_3 ($^1\text{H-NMR}$: 7.26 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: 77.0 ppm), CD_2Cl_2 ($^1\text{H-NMR}$: 5.32 ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: 53.5 ppm), acetone d^6 ($^1\text{H-NMR}$: 2.05, $^{13}\text{C-NMR}$: 29.84, 206.26 ppm).

Le strutture molecolari dei composti sono state determinate mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo, impiegando un diffrattometro Bruker APEXII dotato di un

rivelatore PHOTON2 e una sorgente Mo-K alimentata da un generatore da 50 kV e 30 mA.

4.2 Sintesi di $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

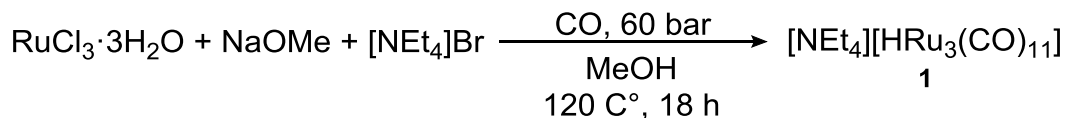


Si pesano all'aria 3.60 g (11.4 mmol) di $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e si solubilizzano in una miscela di H_2O (60 mL) e isopropanolo (120 mL), all'interno di un pallone da 500 mL posto sotto N_2 . Si aggiungono 12.1 mL (98.0 mmol, 8.6 eq) di ciclottadiene mediante siringa monouso. Si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione a 90°C , con condensatore ad aria, per 24 ore. A fine reazione si evapora circa la metà della soluzione risultante con pompa da vuoto, fino alla precipitazione del prodotto; dopodiché si filtra la soluzione e si lava il solido ottenuto con 10 mL di MeOH freddo e si asciuga il solido in vuoto. La soluzione filtrata viene ulteriormente concentrata per recuperare tutto il prodotto precipitato, si filtra, si lava con 5 mL di MeOH freddo e si asciuga il solido in vuoto. Le due porzioni del prodotto vengono estratte in CH_2Cl_2 (30 mL) ed unite; evaporato il solvente con pompa da vuoto si ottengono 3.06 g di prodotto $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, identificato per confronto con la letteratura³⁶, con resa dell'80%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3Cl , 298 K) δ : 4.24 - 4.23 ppm (d, 4H, CH); 2.81 - 2.42 ppm (m, 4H, CH_2); 1.56 - 1.52 ppm (m, 4H, CH_2)

4.3 Sintesi di [NEt₄][HRu₃(CO)₁₁] (1)



Procedura

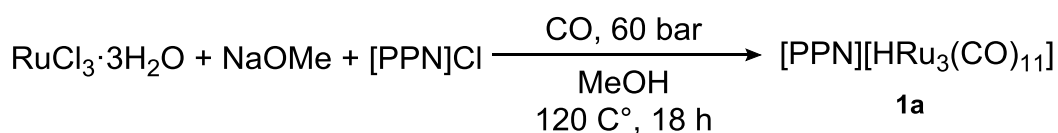
RuCl₃·3H₂O (2.00 g, 7.65 mmol), NaOMe (2.48 g, 45.9 mmol, 6 eq), [NEt₄]Br (0.820 g, 3.84 mmol, 0.5 eq) si aggiungono nell'apposito recipiente di vetro da porre all'interno dell'autoclave. Si solubilizzano le polveri in 40 mL di MeOH; si chiude l'autoclave, la si connette alla linea dei gas, al mantello ed alla termocoppia, dopo aver avvinato la stessa con N₂ si carica con CO a pressione 60 bar. La reazione prosegue in agitazione meccanica a 120 °C per 18 ore. Al termine della reazione si trasferisce il prodotto, che si presenta come un solido rossastro umido, con tutta la soluzione in uno Schlenk posto sotto azoto. Si evapora il solvente con pompa da vuoto e si lava il solido con H₂O (2x20 mL) e toluene (20 mL); infine si estrae il prodotto con CH₂Cl₂ (40 mL). Si ottengono 1.61 g di solido identificato come [NEt₄][HRu₃(CO)₁₁], per confronto con la letteratura³⁷, di colore rosso scuro, con una resa dell'85%.

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂, 298 K) v(CO): 2016(vs), 1988(s), 1951(m), 1698(w) cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, acetone d₆, 298 K) δ: -12.51 ppm

4.4 Sintesi di [PPN][HRu₃(CO)₁₁] (1a)



Procedura

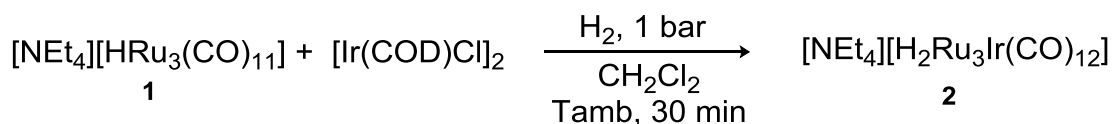
RuCl₃·3H₂O (1.5 g, 5.74 mmol), NaOMe (1.86 g, 34.4 mmol, 6 eq), [PPN]Cl (1.65 g, 2.87 mmol, 0.5 eq) si aggiungono nell'apposito recipiente di vetro da porre all'interno

dell'autoclave. Si solubilizzano le polveri in 40 mL di MeOH; si chiude l'autoclave, la si connette alla linea dei gas, al mantello ed alla termocoppia, dopo aver avvinato la stessa con N₂, si carica con CO a pressione 60 bar. La reazione prosegue in agitazione meccanica a 120 °C per 18 ore. Al termine della reazione si trasferisce il prodotto, che si presenta come un solido rossastro umido, con tutta la soluzione in uno Schlenk posto sotto azoto. Si evapora il solvente con pompa da vuoto e si lava il solido con H₂O (2x20 mL), *i*PrOH (20 mL) e toluene (20 mL); infine si estrae il prodotto con CH₂Cl₂ (40 mL). Si ottengono 1.83 g di solido identificato come [PPN][HRu₃(CO)₁₁], per confronto con la letteratura³⁸, di colore marrone scuro, con una resa dell'83%.

Caratterizzazione

IR (CH₂Cl₂, 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2015(vs), 1986(s), 1951(s), 1710(m) cm⁻¹

4.4 Sintesi di [NEt₄][H₂Ru₃Ir(CO)₁₂] (2)



Procedura

Si pesa sotto azoto [NEt₄][HRu₃(CO)₁₁] (0.400 g, 0.539 mmol) e lo si solubilizza in CH₂Cl₂ (20 mL) all'interno di uno Schlenk posto sotto N₂. Viene rimossa l'atmosfera sotto vuoto e si pone lo Schlenk in atmosfera controllata di H₂ per la reazione. Si aggiunge [Ir(COD)Cl]₂ (0.181 g, 0.270 mmol); si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione per circa 30 minuti. Si segue l'andamento della reazione mediante spettroscopia IR; una volta terminata la reazione si evapora il solvente sotto vuoto, si lava il grezzo di reazione con H₂O (2x20 mL) e toluene (20 mL), infine si estrae con CH₂Cl₂ (15mL). Si stratifica in uno Schlenk utilizzando pentano come non solvente, si ottengono cristalli bruni del composto [NEt₄][H₂Ru₃Ir(CO)₁₂]; la resa della reazione è 0.390 g (75%).

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ : -20.7 ppm

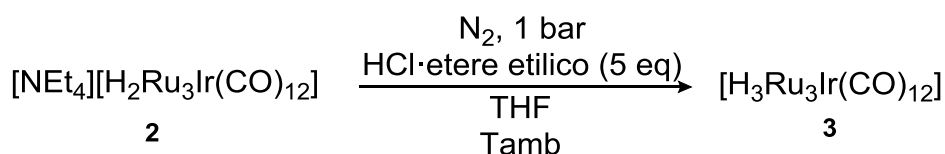
IR (CH_2Cl_2 , 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2078(w), 2041(m), 2005(vs), 1973(m), 1797(w) cm^{-1}

IR (Nujol, 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2077(w), 2034(s), 2001(vs), 1935(m), 1792(w) cm^{-1}

ESI-MS (m/z): (-) 835 $[\text{M}]^-$; (+) 130 $[\text{NEt}_4]^+$

Diffrazione a raggi X di singolo cristallo

4.5 Sintesi di $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (3)



Procedura

Si pesano sotto azoto 0.233 g (0.242 mmol) di $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ e si solubilizzano in 10 mL di THF, all'interno di uno Schlenk posto sotto N_2 . Si aggiungono 0.606 mL di HCl (soluzione 2M in etere etilico) goccia a goccia (1.21 mmol, 5 eq) mentre si mantiene la miscela in agitazione; la reazione avviene in modo istantaneo. Si segue l'andamento della reazione mediante spettroscopia IR; una volta terminata si evapora il solvente sotto vuoto, si lava il prodotto con H_2O (20 mL) e toluene (10 mL), infine si effettua l'estrazione con solvente THF (5 mL). Cristalli arancio-gialli del composto $[\text{H}_3\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ sono stati ottenuti per lenta diffusione di n-esano sulla soluzione di THF; la resa della reazione è quantitativa (0.202 g).

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) $\delta(\text{ppm})$: -17.8 ppm

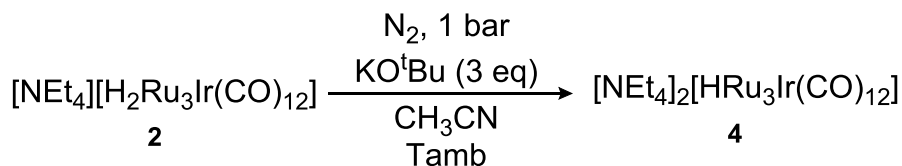
IR (THF, 298K) $\nu(\text{CO})$: 2078(vs), 2064(m), 2049(s), 2029(m), 2018(m) cm^{-1}

IR (Nujol, 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2075(m), 2048(s), 2023(vs), 2003(vs) cm^{-1}

ESI-MS (m/z): (-) 780 $[\text{M}-(\text{CO})_2\text{-H}]^-$, (-) 751 $[\text{M}-(\text{CO})_3\text{-H}]^-$; (+) 130 $[\text{NEt}_4]^+$

Diffrazione a Raggi X di singolo cristallo

4.6 Sintesi di [NEt₄]₂[HRu₃Ir(CO)₁₂] (4)



Procedura

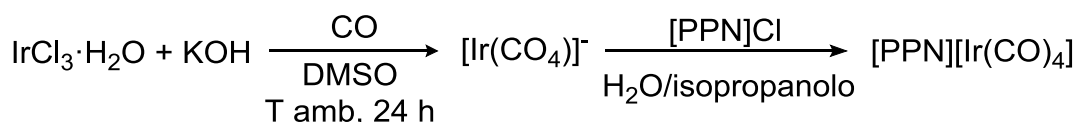
Si pesano sotto azoto 0.200 g (0.208 mmol) di [NEt₄][H₂Ru₃Ir(CO)₁₂] e si solubilizzano in 15 mL di CH₃CN, all'interno di uno Schlenk posto sotto N₂. Si aggiunge 1 equivalente per volta di di KO^tBu per un totale di 70.0 mg (3 eq, 0.624 mmol), mentre si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione; la reazione termina non appena si completa l'aggiunta della base. Si segue l'andamento della reazione mediante spettroscopia IR; una volta terminata si evapora il solvente sotto vuoto, si lava il prodotto con H₂O (20 mL) e toluene (10 mL), infine si effettua l'estrazione con solvente CH₃CN (5 mL). Dopo la successiva evaporazione sottovuoto si ottengono 0.215 g di solido identificato come [NEt₄]₂[HRu₃Ir(CO)₁₂], tramite spettroscopia IR e NMR, di colore bruno, con resa del 95%.

Caratterizzazione

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) δ(ppm): -19.4 ppm

IR (CH₃CN, 298 K) ν(CO): 1979(s), 1959(vs), 1910(m), 1759(m) cm⁻¹

4.7 Sintesi di [PPN][Ir(CO)₄]



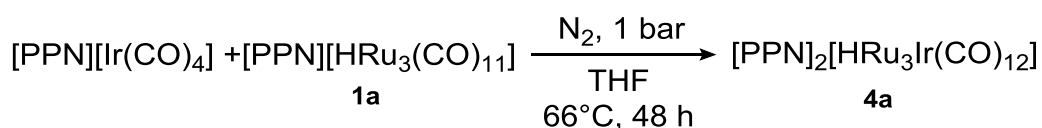
Si pesano all'aria 1.12 g (3.27 mmol) di IrCl₃·H₂O e si solubilizzano in 15 mL di DMSO, all'interno di uno Schlenk posto sotto atmosfera di CO. Si aggiungono 3.00 g di KOH tritato finemente con mortaio (53.4 mmol, 16 eq) e si degasa in pompa da vuoto la soluzione prima di caricare nuovamente l'atmosfera di CO. Si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione per almeno 24 ore. Si precipita il prodotto

aggiungendo lentamente goccia a goccia la soluzione di $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$ in DMSO ad una soluzione di $[\text{PPN}]\text{Cl}$ (3.75 g, 6.54 mmol, 2 eq) in H_2O (150 mL) e isopropanolo (17 mL). Il solido così ottenuto viene filtrato e lavato con isopropanolo (10 mL), successivamente si estrae in THF (25 mL) il solido di color beige chiaro identificato come $[\text{PPN}][\text{Ir}(\text{CO})_4]$, per confronto con la letteratura³⁸. La resa della reazione è di 1.10 g (40%).

Caratterizzazione

IR (THF, 298 K) $\nu(\text{CO})$: 1891(vs) cm^{-1}

4.8 Sintesi di $[\text{PPN}]_2[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ (4a)



Procedura

Si pesano sotto azoto 0.327 g (0.299 mmol) di $[\text{PPN}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ e si solubilizzano in 20 mL di THF, all'interno di uno Schlenk posto sotto N_2 . Si aggiungono 0.252 g di $[\text{PPN}][\text{Ir}(\text{CO})_4]$ (0.299 mmol, 1 eq); si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione alla temperatura di riflusso con condensatore ad aria per 48 ore. Si segue l'andamento della reazione mediante spettroscopia IR; una volta terminata si evapora il solvente tramite pompa da vuoto, si lava il prodotto con H_2O (20 mL) e toluene (20 mL), infine si effettua l'estrazione con solvente CH_2Cl_2 (15 mL). Si stratifica in uno Schlenk utilizzando n-pentano come non solvente, si ottengono 0.457 g di cristalli bruni del composto $[\text{PPN}]_2[\text{HRu}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$; la resa della reazione è 80%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone d_6 , 298 K) δ : -19.9 ppm

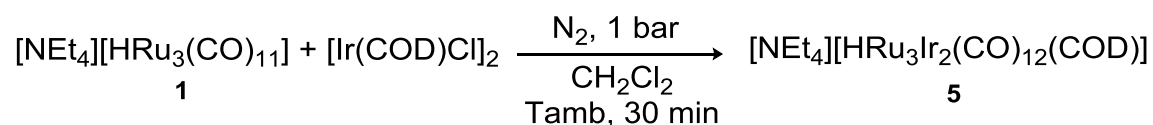
IR (CH_2Cl_2 , 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2023(w), 1976(s), 1961(vs), 1917(m), 1767(m), 1751(m) cm^{-1}

IR (Nujol, 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2025(w), 2020(w), 1971(s), 1950(vs), 1915(s), 1760(m), 1755(m) cm^{-1}

ESI-MS (m/z): (-) 309 $[\text{M-Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$; (-) 498 $[\text{M+Ir-CO}]^{2-}$, (-) 512 $[\text{M+Ir}]^{2-}$; (+) 538 $[\text{PPN}]^+$

Diffrazione a Raggi X di singolo cristallo

4.9 Sintesi di $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]$ (5)



Procedura

Si pesano sotto azoto 0.416 g (0.560 mmol) di $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ e si solubilizzano in 20 mL di CH_2Cl_2 , all'interno di uno Schlenk posto sotto N_2 . Si aggiungono 0.376 g di $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.560 mmol); si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione per circa 30 minuti. Si segue l'andamento della reazione mediante IR; una volta terminata si evapora il solvente sotto vuoto, si lava il prodotto con H_2O (20x2 mL), toluene (20 mL) e CH_2Cl_2 (10 mL), infine si effettua l'estrazione con solvente acetone (15 mL). Si sono ottenuti 0.566 g di cristalli bruni del composto $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}(\text{COD})]$ per lenta diffusione di n-esano sulla soluzione di acetone; la resa della reazione è 80%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ : -17.4 ppm

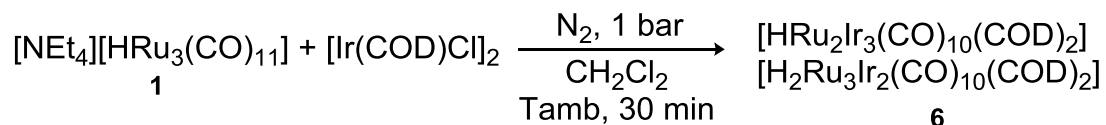
IR (CH_2Cl_2 , 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2071(w), 2038(m), 2019(s), 1997(vs), 1948(w), 1790(w) cm^{-1}

IR (Nujol, 298 K) $\nu(\text{CO})$: 1998(vs), 1938(s), 1794(m) cm^{-1}

ESI-MS (m/z): (-)1134 $[\text{M}]^-$; (-) 834 $[\text{M-Ir-COD}]^-$; (+) 130 $[\text{NEt}_4]^+$

Diffrazione a Raggi X di singolo cristallo

4.10 Sintesi di $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ e $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ (6)



Procedura

Si pesano sotto azoto 0.240 g (0.323 mmol) di $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ e si solubilizzano in 20 mL di CH_2Cl_2 , all'interno di uno Schlenk posto sotto N_2 . Si aggiungono 0.271 g di $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.403 mmol); si mantiene la miscela di reazione sotto agitazione per circa 30 minuti. Si segue l'andamento della reazione mediante IR; una volta terminata la reazione si evapora il solvente sotto vuoto, si lava il prodotto con H_2O (20 mL), infine si effettua l'estrazione con solvente toluene (5 mL). Si stratifica in uno Schlenk utilizzando esano come non solvente, si pone a diffondere in freezer, si ottengono 0.239 g di cristalli bruni dei composti neutri $[\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$ e $[\text{HRu}_2\text{Ir}_3(\text{CO})_{10}(\text{COD})_2]$; la resa della reazione è 60%.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ : -17.7 ppm; -17.9 ppm

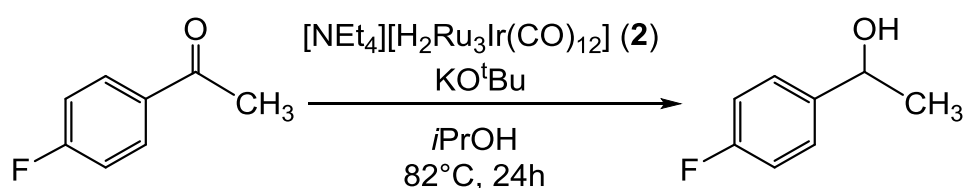
IR (toluene, 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2056(w), 2023(vs), 1991(m), 1816(w), 1801(w) cm^{-1}

IR (Nujol, 298 K) $\nu(\text{CO})$: 2050(m), 2012(vs), 2006(vs), 1985(s), 1827(m), 1823(m), 1798(m) cm^{-1}

Diffraattometria a Raggi X di singolo cristallo

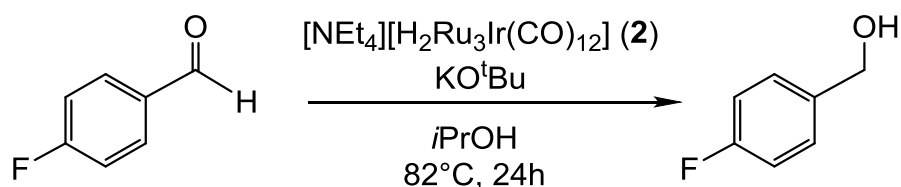
4.11 Reazione di trasferimento di Idrogeno

4.11.1 Substrato 4-Fluoro Acetofenone



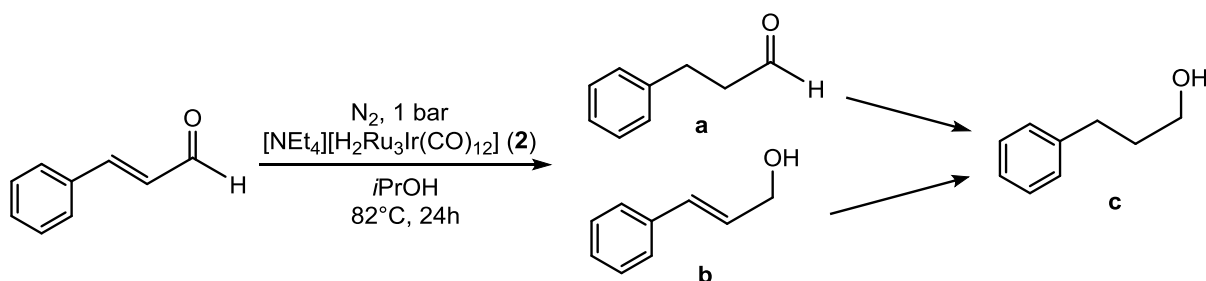
In un tipico test catalitico si solubilizzano 3.5 mg (3 μmol , 0.01 eq rispetto al substrato) di $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ in 5 mL di isopropanolo all'interno di un pallone a due colli da 10 mL, posto sotto N_2 ; si aggiungono 3.3 mg (30 μmol , 0.1 eq) della base KO^tBu e il substrato 4-Fluoro Acetofenone (36.5 μL , 300 μmol). La reazione prosegue sotto agitazione alla temperatura di riflusso, con condensatore ad aria, per 24 ore. Si eseguono prelievi di 100 μL di soluzione a 1,3,5 e 24 ore di reazione, su cui viene eseguita analisi ^{19}F -NMR diluendo il campione prelevato in 0.5 mL di CD_3Cl .

4.11.2 Substrato 4-Fluoro Benzaldeide



In un tipico test catalitico si solubilizzano 3.5 mg (3 μmol , 0.01 eq) di $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ in 5 mL di isopropanolo all'interno di un pallone a due colli da 10 mL, posto sotto N_2 ; si aggiungono 3.3 mg (30 μmol , 0.1 eq) della base KO^tBu e il substrato 4-Fluoro-Benzaldeide (32 μL , 300 μmol). La reazione prosegue sotto agitazione alla temperatura di riflusso, con condensatore ad aria, per 24 ore. Si eseguono prelievi di 100 μL di soluzione a 1, 3, 5 e 24 ore di reazione, su cui viene eseguita analisi ^{19}F -NMR diluendo il campione prelevato in 0.5 mL di CD_3Cl .

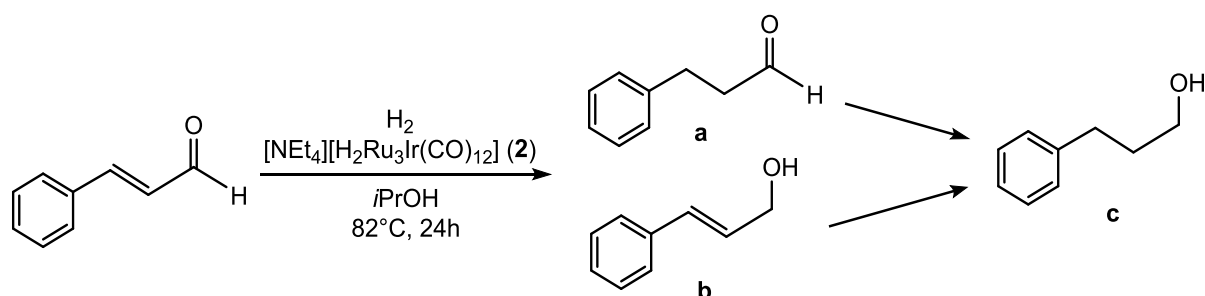
4.11.3 Substrato *trans*-Cinnamaldehyde



In un tipico test catalitico si solubilizzano 3.5 mg (3 μmol , 0.01 eq) di $[\text{NEt}_4][\text{H}_2\text{Ru}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}]$ in 5 mL di isopropanolo all'interno di un pallone a due colli da

10 mL, posto sotto N₂; si aggiunge il substrato *trans*-Cinnamaldehyde (38 µL, 300 µmol). La reazione prosegue in agitazione alla temperatura di riflusso, con condensatore ad aria, per 24 ore. Al termine del tempo si porta a secco con pompa da vuoto la soluzione e diluendo con 0.5 mL di CD₃Cl si ottiene il campione per l'analisi ¹H-NMR.

4.12 Reazione di idrogenazione di *trans*-Cinnamaldehyde in autoclave



In un tipico test catalitico si solubilizzano 21 mg (18 µmol, 0.01 eq) di [NEt₄][H₂Ru₃Ir(CO)₁₂] in 30 mL di isopropanolo all'interno dell'apposito recipiente di vetro da porre all'interno dell'autoclave; si aggiunge il substrato *trans*-Cinnamaldehyde (228 µL, 1800 µmol). Si chiude l'autoclave, la si connette alla linea dei gas, al mantello ed alla termocoppia e si carica con H₂ alla pressione 60 bar, dopo aver avvinato la stessa con N₂. La reazione prosegue in agitazione meccanica a 82 °C per 24 ore. Al termine del tempo si trasferisce la soluzione in uno Schlenk, si porta a secco con pompa da vuoto, e diluendo con 0.5 mL di CD₃Cl si ottiene il campione per l'analisi ¹H-NMR.

5 - BIBLIOGRAFIA

¹ F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389

² P. Schützenberger, *J. Chem. Soc.* **1871**, *24*, 1009

³ L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749

⁴ (a) M. Berthelot, *Compt. Rend.* **1891**, *112*, 1343; (b) L. Mond, F. Quinke, *J. Chem. Soc.* **1891**, *59*, 604

⁵ (a) A. Job, A. Cassal, *Bull. Soc. Chim. France* **1927**, *41*, 1041; (b) A. Job, J. Rouvillois, *C. R. Hebd. Sc. Acad. Sci. Paris* **1928**, *187*, 564

⁶ W. O. Hieber, F. Sonnekalb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 558

⁷ H. M. Powell, R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* **1939**, 286

-
- ⁸ W. O. Hieber, E. H. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *32*, 338
- ⁹ C. Cesari, J.H. Shon, S. Zacchini, L. A. Berben, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 9503-9539
- ¹⁰ W. Hieber, F. Leutert, *Die Naturwissenschaften*, **1931**, *19*, 360
- ¹¹ P. Chini, *Inorg. Chim. Acta*, **1968**, *2*, 31
- ¹² C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2487
- ¹³ S. Zacchini *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4125
- ¹⁴ J.E.Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter; *Chimica Inorganica: Principi, Strutture, Reattività* **1998**
ed.Piccin
- ¹⁵ H. D. Zaez, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 259
- ¹⁶ M. Fauré, C. Saccavini, G.Lavigne, *Chem Commun.* **2003**, 1578
- ¹⁷ S. Kuppaswamy, J. D. Wofford, C. Joseph, Z. Xie, A. K. Ali, V. M. Lynch, P. A. Lindahl, M. J. Rose, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5998
- ¹⁸ F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani, E. Benedetti, *Inorg. Chem* **1971**, *10*, 2759
- ¹⁹ P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Chem Commun.* **1978**, 920
- ²⁰ K. E. Inkrott, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2817
- ²¹ C. Cesari, M. Bortoluzzi, C. Femoni, M. C. Iapalucci, S. Zacchini, *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 9610
- ²² A. Beguin, J. M. Soulie, G. Süss-Fink, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 268
- ²³ G. Süss-Fink, S. Haak, V. Ferrand, H. Stoeckli-Evans; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3861
- ²⁴ A. U. H. Zrkiinen, M. Ahlgrh, T.A. Pakkanen, J. Pursiainen; *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 205
- ²⁵ S. Haak, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, C. M. Thomas; *Chem. Commun.*, **1999**, 1959
- ²⁶ G. Süss-Fink, S. Haak, V. Ferrand, H. Stoeckli-Evans; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3861
- ²⁷ P. A. Dub, T. Ikariya; *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718
- ²⁸ (a) A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1925**, *37*, 537; (b) H. Meerwein, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1925**, *444*, 221
- ²⁹ (a) Y. M. Haddad, H. B. Henbest, J. Husbands, T. R. Mitchell, *Proc. Chem. Soc. London*, **1964**, 361; (b) J. Trochagr, H. B. Henbest, *Chem. Commun.*, **1967**, 544; (c) M. McPartli, R. Mason, *Chem. Commun.*, **1967**, 545
- ³⁰ (a) Y. Sasson, J. Blum, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, *12*, 2167; (b) J. Blum, Y. Sasson, S. Iflah, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *13*, 1015; (c) Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 1887
- ³¹ R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2008
- ³² Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7400
- ³³ (a) P. C. Ford, R. G. Rinker, C. Ungermann, R. M. Laine, V. Landis and S. A. Moya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4595; (b) J. C. Bricker, C. C. Nagel, A. A. Bhattacharyya and S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 377
- ³⁴ D. J. Darensbourg, C. Ovalles, M. Pala, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5937
- ³⁵ (a) S. Kawi, J. R. Chang, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4830; (b) S. Kawi, J. R. Chang, B. C. Gates, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 12978
- ³⁶ R. Walter, S. Kirchner, R. Franz, **2002**, *Method for producing [Ir(COD)Cl]₂*, US 6,399,804 B2
- ³⁷ L. Beguin, J.M. Soulie, G. Suss-Fink, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 268
- ³⁸ G. Garlaschelli, P. Chini, S. Martinengo, *Gazzetta Chimica Italiana*, **1982**, 112