



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

SINTESI E APPLICAZIONI CATALITICHE DI COMPLESSI DI NICHEL(II)
CON LEGANTI BIDENTATI NHC-FENOLATO

Relatore: Prof. Cristina Tubaro

Laureanda: Irene Guerra
1216570

Anno Accademico 2021/2022

Indice

1. Introduzione	
1.1 Introduzione ai carbeni	Pagina 4
1.2 Carbeni NHC	Pagina 5
1.3 Carbeni NHC-fenolato	Pagina 6
2. Strategie di sintesi	
2.1 Sintesi dei precursori dei leganti NHC	Pagina 7
2.2 Sintesi dei complessi di nichel(II) con leganti NHC	Pagina 8
2.3 Caratterizzazione	Pagina 11
3. Applicazioni catalitiche dei complessi di Ni(II) con leganti NHC-fenolato	
3.1 Polimerizzazione del norbornene	Pagina 12
3.2 Riduzione elettrocatalitica della CO ₂	Pagina 17
3.3 Reazioni di coupling	Pagina 22
4. Conclusioni	Pagina 24
5. Bibliografia	Pagina 25

1. Introduzione

1.1 Introduzione ai carbeni

I carbeni sono composti neutri che possiedono un carbonio divalente con soltanto 6 elettroni nel guscio di valenza.

Per molto tempo sono state considerate specie transienti finché furono dapprima isolati nella sfera di coordinazione di metalli di transizione e successivamente in forma libera da Arduengo nel 1991. ¹

Considerando gli orbitali molecolari del frammento carbenico :CX₂, i due orbitali di frontiera sono centrati principalmente sul carbonio carbenico e sono chiamati orbitale σ e p_π . I maggiori contributi all'orbitale σ sono quelli degli orbitali p_z ed s del carbonio carbenico. All'orbitale p_π contribuisce principalmente l'orbitale p_y del carbonio. ²

La configurazione di stato fondamentale può prevedere l'accoppiamento dei due elettroni di non legame nello stesso orbitale o il posizionamento dei due elettroni con spin paralleli nei due orbitali. Nel primo caso lo stato fondamentale è di singoletto e l'energia minima corrisponde all'appaiamento degli elettroni nell'orbitale σ , in genere a minor energia rispetto all'orbitale p_π ; nel secondo caso invece lo stato fondamentale è uno stato di tripletto (figura 1).

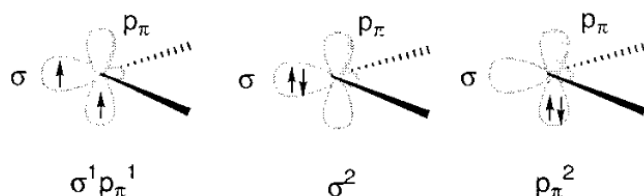


Figura 1. Configurazioni elettroniche possibili di stato fondamentale di un carbene. Immagine modificata tratta da riferimento ³.

La molteplicità di spin di stato fondamentale dipende dalla differenza in energia tra i due orbitali σ e p_π , influenzata a sua volta dai sostituenti X all'atomo di carbonio.

Sostituenti σ -attraenti stabilizzano l'orbitale σ aumentandone il carattere s e lasciano inalterato il p_π : il gap tra i due orbitali aumenta favorendo lo stato di singoletto. Viceversa, sostituenti σ -donatori favoriscono lo stato di tripletto.

Un maggior effetto è dovuto alla π -basicità dei sostituenti al carbonio. L'interazione tra doppietti liberi di sostituenti π -donatori (X) e l'orbitale p_π innalzano l'energia di quest'ultimo orbitale lasciando inalterato l'orbitale σ : il gap tra i due orbitali del carbonio aumenta e anche in questo caso lo stato di singoletto è favorito.

Il legame C-X acquisisce parziale carattere di legame multiplo e la struttura è meglio rappresentata da formule di risonanza nelle quali si trova una carica positiva sui sostituenti ed una negativa sul carbonio (figura 2). ³

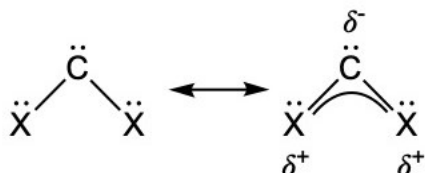


Figura 2. Carbene con sostituenti π -elettrondonatori.

1.2 Carbeni NHC

Tra i carbeni di singoletto più comuni e facilmente isolabili ci sono i carbeni N-eterociclici (NHC) (figura 3) derivati dall'imidazolo. L'aromaticità dell'anello, che pure viene conservata, rappresenta solo un piccolo contributo alla stabilità di questi composti, dovuta principalmente ai sostituenti amminici al carbonio, π -donatori e σ -attrattori. ³

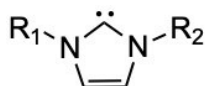


Figura 3. Carbene NHC

I leganti NHC sono utilizzati come leganti ancillari verso metalli di transizione accanto o in sostituzione ai più comuni leganti, quali fosfine, ammine e ai ciclopentadienili. I carbeni NHC sono ottimi σ -donatori, presentano poca tendenza a dissociarsi dallo ione metallico; i loro complessi con metalli di transizione hanno punti di fusione elevati e sono stabili all'aria e all'umidità. Vengono per questo studiati nell'ambito della catalisi omogenea.

Nonostante la loro maggiore tossicità, le fosfine vengono largamente utilizzate grazie alla facilità con cui le loro proprietà elettroniche e steriche possono essere predette tramite il fattore elettronico e l'angolo di cono di Tolman. Al contempo queste proprietà sono difficilmente regolabili in modo indipendente: i sostituenti sono infatti legati direttamente al fosforo cioè l'atomo che interagisce con il metallo, quindi a qualsiasi modifica delle proprietà elettroniche dei sostituenti è associata anche una variazione dell'ingombro sterico del legante. Negli NHC i sostituenti sono a due legami di distanza rispetto al carbonio carbenico, perché legati all'azoto, e ciò permette di influenzare le proprietà steriche del legante senza modificarne le proprietà elettroniche. Per variare queste ultime è opportuno modificare la struttura dell'anello N-eterociclico: derivati dell'1,2,3-triazolo, ad esempio, sono elettrondonatori più forti rispetto ai derivati dell'imidazolo. ⁴

Rispetto alle fosfine, i leganti NHC si legano più fortemente ai metalli di transizione ed il legame è difficilmente reversibile, sono infatti σ -donatori più forti e π -accettori più deboli.

Quando un legante NHC si lega ad uno ione metallico, l'interazione può essere di diversa natura:

- donazione σ dall'orbitale σ del legante all'orbitale accettore del metallo
- retrodonazione π da un opportuno orbitale occupato del metallo all'orbitale p_π dell'NHC
- delocalizzazione del sistema π dell'NHC ad un orbitale vuoto del metallo, ovvero donazione π

Gli NHC sono stati a lungo considerati σ donatori puri ritenendo che i sostituenti amminici al carbonio, donando densità elettronica, impedissero la retrodonazione dal metallo al legante. Studi computazionali hanno dimostrato che al legame contribuisce anche un certo grado di retrodonazione π dal metallo che, nel caso del nichel, può arrivare fino ad un massimo del 43% dell'energia di interazione totale. Il grado di interazione π varia, tuttavia, in base allo ione metallico e alle proprietà elettroniche degli altri leganti presenti nella sfera di coordinazione del metallo. ²

La funzionalizzazione degli NHC avviene ai due atomi di azoto dell'anello imidazolico, che puntano "direttamente" verso lo ione metallico: questo tipo di geometria dovrebbe facilitare, per effetto di prossimità, l'interazione tra il centro metallico e i gruppi funzionali presenti nei

sostituenti all'atomo di azoto, portando eventualmente ad una coordinazione bidentata del legante. Nel caso delle fosfine, la loro geometria fa sì che i sostituenti al fosforo (e di conseguenza eventuali gruppi coordinati presenti su di essi) si allontanino dallo ione metallico riducendo quindi la possibilità di una coordinazione chelata.⁴

1.3 Carbeni NHC-fenolato

Attraverso la funzionalizzazione si possono introdurre gruppi che si leghino al metallo per formare leganti chelanti o macrociclici. Questa possibilità permette di favorire il legame con ioni metallici di diverse dimensioni ed elettronegatività. Il carbonio carbenico può essere classificato come un atomo donatore "soft", il legame con ioni metallici "hard" è dunque meno favorito. Introducendo gruppi con atomi donatori con carattere più "hard" come l'ossigeno si può facilitare la coordinazione del legante a diversi ioni metallici. I leganti che ne derivano, detti ibridi, possono legarsi con diverse modalità a uno o più ioni metallici: possono essere chelanti, si legano cioè al medesimo ione con diversi atomi donatori ((1) in figura 4), o a ponte, si legano cioè con diversi atomi donatori a diversi ioni metallici ((2) in figura 4).

Scopo di questo elaborato è studiare i complessi di nichel(II) con leganti bidentati NHC ibridi [C,O], che si legano cioè allo ione metallico con un atomo donatore "soft", il carbonio carbenico, e un atomo donatore "hard", l'ossigeno, appartenente ad un gruppo fenolico. Se ne riporta un esempio in figura 5.⁵

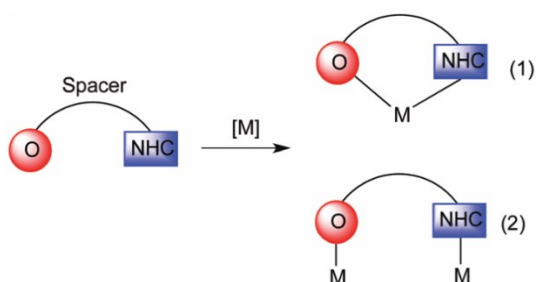


Figura 4. Modi di coordinazione di leganti ibridi [C,O] ad uno ione metallico, M. Immagine tratta da riferimento⁵

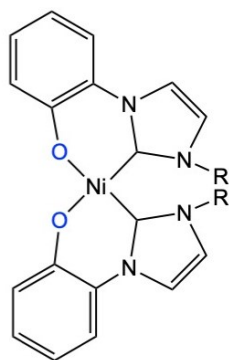


Figura 5. Struttura di un complesso di nichel(II) con leganti NHC-fenolato

2. Strategie di sintesi

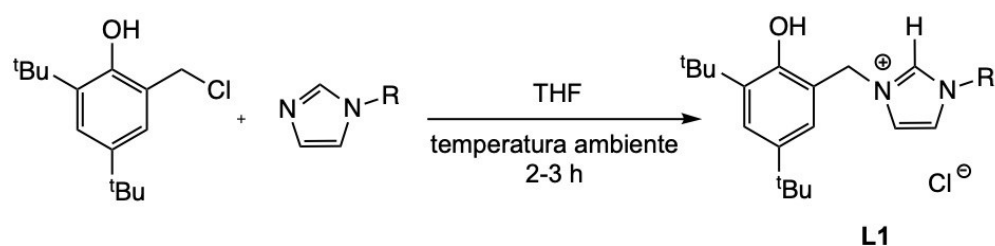
2.1 Sintesi dei precursori dei leganti NHC

Per poter sintetizzare i complessi è necessario dapprima sintetizzare i precursori dei leganti.

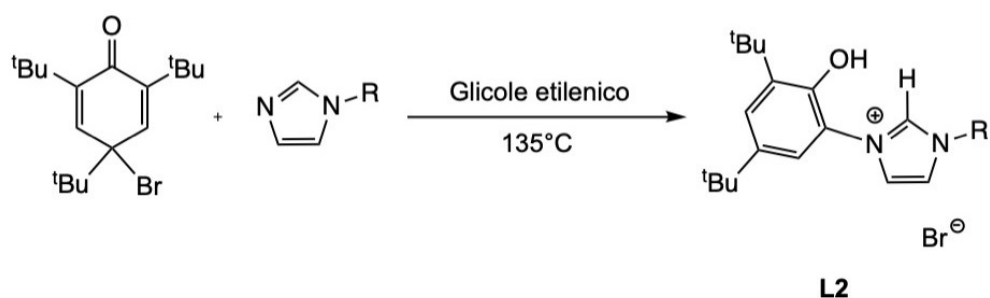
I precursori dei leganti NHC sono sali di imidazolio. Sali di tipo **L1** possono essere sintetizzati per attacco nucleofilo di un imidazolo N-sostituito ad alogenuro benzilico. Nel caso di leganti NHC-fenolato, si utilizzano alogenuri benzilici già funzionalizzati (schema 1) ⁶.

Per sintetizzare i sali di tipo **L2** invece sono state elaborate diverse strategie di sintesi. Inizialmente sono stati ottenuti per reazione di 4-bromo-2,4,6-tri-*tert*-butil-2,6-cicloesadien-1-one con imidazolo N-sostituito e glicole etilenico a 135 °C (schema 2). ⁷ La resa della reazione era piuttosto bassa per cui poco dopo è stata sviluppata una seconda via di sintesi più efficiente che prevede una reazione di coupling C-N mediata da alogenuri di rame tra un aril alogenuro e imidazolo. Si riporta il caso specifico in cui è stato usato come alogenuro arilico 2,4-di-*tert*-butil-6-iodofenolo sintetizzato per iodurazione di 2,4-di-*tert*-butilfenolo (schema 3). ⁸

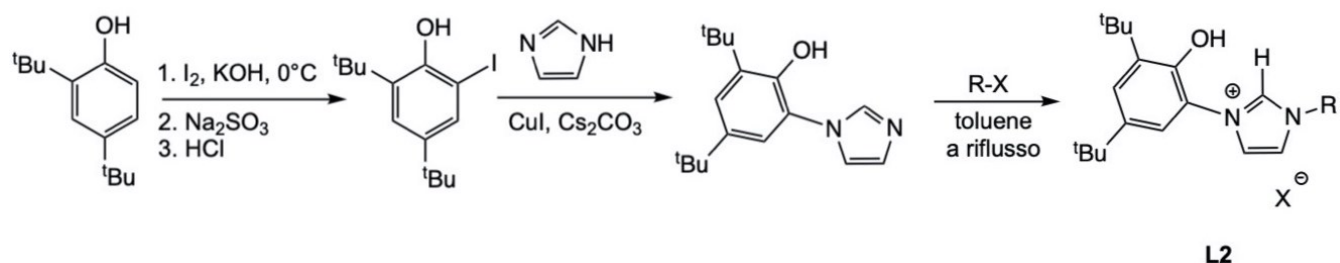
Schema 1



Schema 2



Schema 3

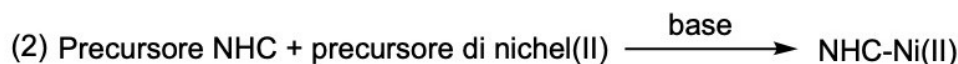


2.2 Sintesi dei complessi di nichel(II) con leganti NHC

La sintesi dei complessi di nichel(II) con leganti NHC si ottiene tramite tre diversi metodi:

1. Per transmetallazione a partire dal corrispondente complesso di Ag(I) e in presenza di un opportuno precursore di nichel(II): si sintetizza il complesso del legante con argento per reazione di un sale di imidazolio con Ag₂O. L'ossido di argento agisce da base e deprotona il sale per formare il carbene libero; al contempo fornisce uno ione metallico a cui il carbene si coordina. Quando si aggiunge il precursore di nichel(II) avviene la reazione di transmetallazione, si ottiene un sale di argento (generalmente un alogenuro che precipita) ed il complesso di nichel(II) ((1), schema 4).¹
2. Per reazione diretta del sale di imidazolio in presenza di una base, o di un NHC libero, con un precursore di nichel(II) che può essere un sale, come NiCl₂, o un complesso, ad esempio [NiCl₂(PPh₃)₂] ((2), schema 4).
3. Per ossidazione di un precursore di nichel(I) o nichel(0) in presenza di un sale di imidazolio o di un NHC generato in situ ((3), schema 4).⁹

Schema 4

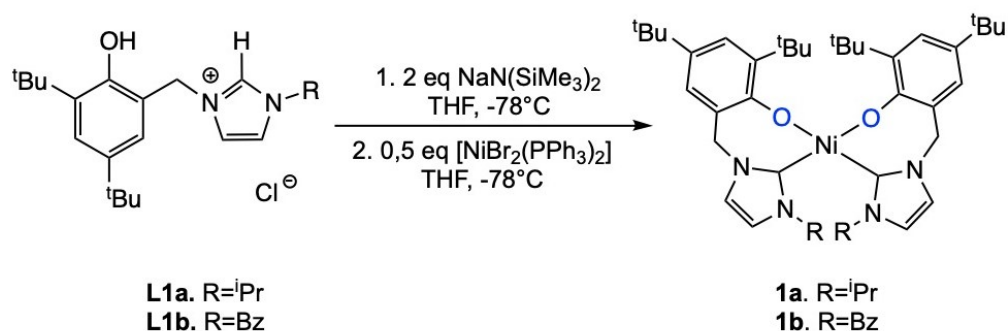


Nel caso di complessi con leganti NHC fenolato, la via sintetica più frequentemente utilizzata è la seconda; raramente si sintetizzano per transmetallazione (schema 11). Tutte le reazioni sono condotte in atmosfera di argon o azoto con solventi anidri. Infatti in presenza di specie protiche i carbeni, sintetizzati per deprotonazione, verrebbero nuovamente protonati impedendo la formazione del complesso voluto. Per questo tutte le reazioni vengono condotte in esclusione di aria e umidità.

Due sono le modalità con cui si procede:

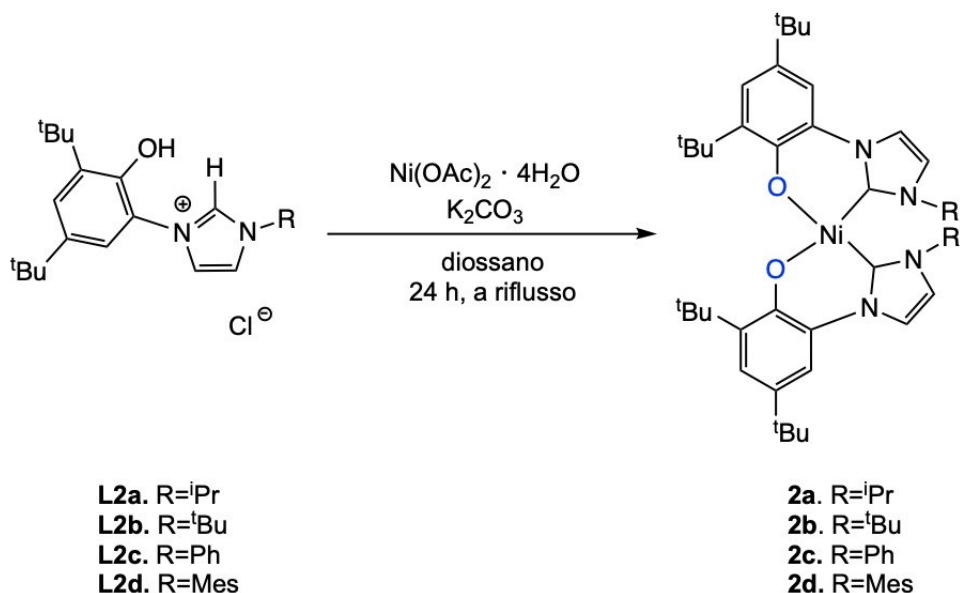
1. Il sale di imidazolio viene prima deprotonato utilizzando una base forte come bis(trimetilsilil)ammide di sodio, NaN(SiMe₃)₂, o butil litio, BuLi, per generare il carbene NHC libero. La reazione avviene generalmente a -78 °C. Alla miscela di reazione viene aggiunta una soluzione di un complesso di nichel(II), di formula [NiL₂X₂] (X=Cl, Br; L=PPh₃, Py), a -78 °C. Si porta a temperatura ambiente e si lascia reagire per diverse ore, ottenendo il complesso di nichel(II) con leganti NHC (un esempio di questa procedura è riportato nello schema 5).⁶

Schema 5



2. Il sale di imidazolio ed il precursore di nichel(II), in genere un sale come NiCl₂ o Ni(OAc)₂, vengono addizionati alla stessa miscela e fatti reagire in presenza di una base, come K₂CO₃, scaldando a riflusso per diverse ore (schema 6).¹⁰

Schema 6



Come precursori di nichel(II) si utilizzano spesso complessi dello ione metallico con fosfine: il legame metallo-fosfina è infatti reversibile, a differenza di quello metallo-NHC. La maggiore σ -donazione da parte degli NHC permette di sostituire le fosfine con i leganti carbenici; nel caso di leganti bidentati NHC-fenolato il complesso è ulteriormente stabilizzato per effetto chelato dalla presenza del secondo atomo donatore all'ossigeno.

Partendo da un precursore di nichel(II) del tipo NiX₂ o [NiL₂X₂] (X=Cl, Br; L=PPh₃, Py) si ottiene il medesimo composto sia quando il rapporto molare nichel(II):legante è 1:2 sia quando è 1:1. La stechiometria dei reagenti, in genere, non influenza il prodotto ottenuto e si osserva quasi sempre la formazione del complesso di nichel(II) bischelato, spesso in configurazione *cis*; si può dunque ipotizzare che la coordinazione del secondo legante sia favorita rispetto a quella del primo.⁶

Non si esclude che ci possa essere un equilibrio coinvolgente lo scambio dei leganti del complesso monochelato, analogamente a quanto già osservato nel caso di altri complessi di nichel(II) con un legante alogenuro utilizzati nella polimerizzazione di olefine. L'equilibrio è spostato verso la formazione del complesso bischelato e del dialogenuro (figura 6).¹¹

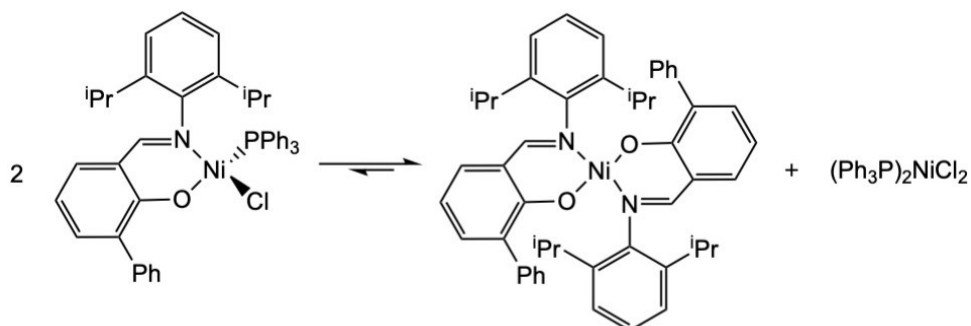
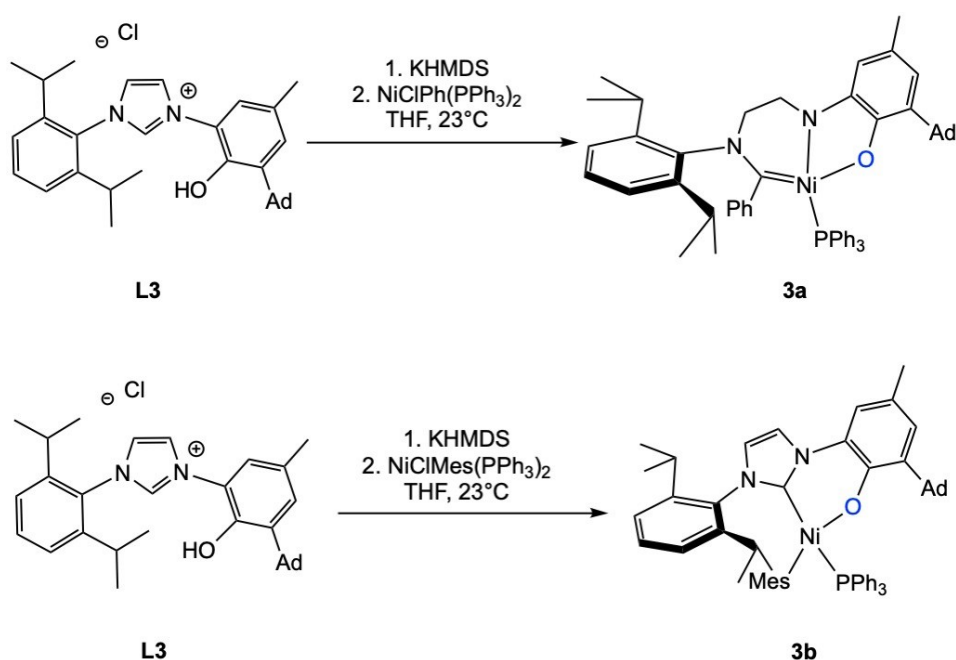


Figura 6. Equilibrio di scambio dei leganti di un complesso monochelato di nichel(II) con leganti salicilimminici.¹¹

Utilizzando come precursori di nichel(II) complessi con leganti arilici è stato invece isolato un complesso monochelato.

In particolare, facendo reagire il carbene libero, ottenuto per deprotonazione del sale di imidazolio con una base forte (KHMDS), con $[\text{NiClPh}(\text{PPh}_3)_2]$, si osserva un riarrangiamento del legante con formale rottura di un legame C-N dell'imidazolo e migrazione del gruppo fenilico al carbonio carbenico (**3a**, schema 7). Per impedire la reazione, che denatura il legante, il gruppo fenilico è stato sostituito con un legante arilico più ingombrato come il gruppo mesitile, sfavorendone quindi la migrazione. La reazione porta in questo caso alla formazione del complesso monochelato **3b** (schema 7).¹²

Schema 7



2.3 Caratterizzazione

I complessi possono essere caratterizzati attraverso spettroscopia IR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR, analisi elementare e spettrometria di massa. È poi possibile ottenere cristalli adatti ad analisi di cristallografia a raggi X.

L'avvenuta sintesi dei complessi è dedotta:

- Dalla scomparsa delle bande IR associate al legame O-H del gruppo fenolico e al legame $\text{C}_{\text{carbene}}\text{-H}$ nello spettro del complesso, presenti invece in quello del precursore del legante.
- Dalle frequenze delle bande di stretching associate al legame N-C-N dell'anello eterociclico e al legame C-O del fenolo che sono più elevate nello spettro IR del complesso rispetto a quello del precursore del legante.
- Dall'assenza dei segnali relativi al protone fenolico e al protone del carbonio carbenico nello spettro ^1H NMR del complesso.

Tramite spettrometria di massa è in genere possibile osservare il picco molecolare associato al complesso $[\text{M}+\text{H}]$.

Con diffrattometria a raggi X si può poi accertare l'avvenuta sintesi del complesso e ottenere informazioni sulla geometria di coordinazione, sugli angoli di legame e sulle distanze interatomiche: per complessi di nichel(II) con leganti NHC-fenolato il legame Ni- $\text{C}_{\text{carbene}}$ si aggira attorno a 185 pm mentre il legame Ni-O attorno ai 188 pm.

Negli spettri ^{13}C NMR, i carboni carbenici appaiono come singoletti a chemical shifts compresi tra i 155 e il 165 ppm. Nella maggior parte dei complessi bischelati si dovrebbe osservare un unico singoletto per entrambi i carboni carbenici, sia che il complesso adotti una configurazione *cis* che *trans*.

Sono stati tuttavia monitorati i complessi **1a-b** (schema 4) in soluzione nel tempo ed accanto all'unico singoletto associato al carbonio carbenico presente inizialmente ne compare un secondo con chemical shift più alto di 2 ppm.⁶ Da misure diffrattometriche risulta che i complessi abbiano simmetria C_2 (gruppo puntuale $\text{P2}_1/\text{n}$ per il complesso **1a**, $\text{C}_{2/\text{c}}$ per il complesso **1b**): nello spettro ^{13}C NMR dovrebbe comparire un unico singoletto per i carboni carbenici di entrambi i leganti. In base a questa osservazione si è dedotto che il complesso è coinvolto in soluzione in un equilibrio tra la forma *cis* e la forma *trans* (figura 7).

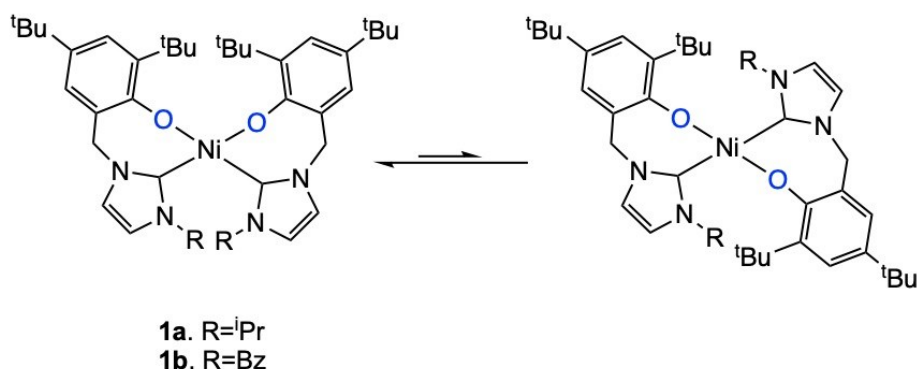


Figura 7. Equilibrio tra le configurazioni *cis* e *trans* dei complessi **1a-b**.⁶

3. Applicazioni catalitiche dei complessi di Ni(II) con leganti NHC-fenolato

3.1 Polimerizzazione del norbornene

Il biciclo[2.2.1]-2-eptene, detto comunemente norbornene, è l'olefina biciclica riportata in figura 8.



Figura 8. Norbornene

Questa può polimerizzare in diversi modi per ottenere polinorborneni (PNB) con diverse strutture chimiche e proprietà fisiche. I complessi di nichel(II) sono stati studiati nell'ambito della polimerizzazione del norbornene di tipo vinilico: è così chiamata perché mantiene inalterata la struttura biciclica della molecola mentre il doppio legame scompare analogamente a quanto avviene nelle polimerizzazioni di olefine (figura 9).

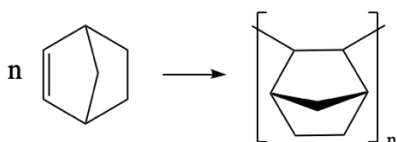


Figura 9. Polinorbornene (PNB) di tipo vinilico¹³

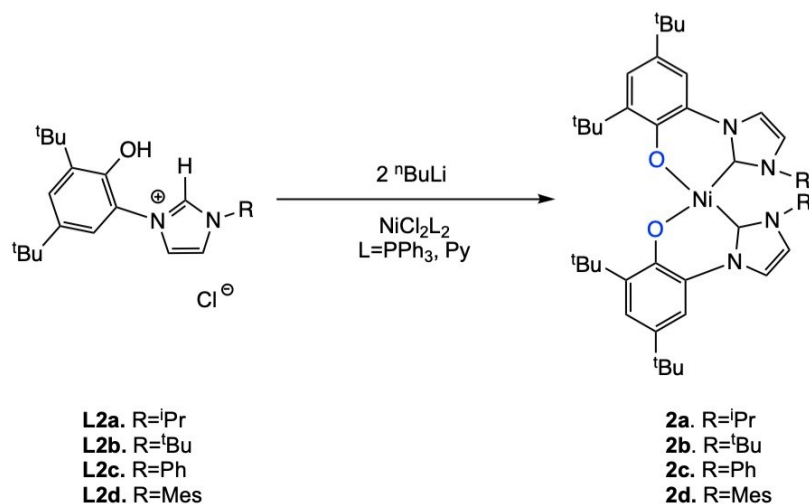
In genere i polimeri delle ciclolefine hanno alti punti di fusione; per i polinorborneni si aggirano attorno ai 600 °C (misurati sottovuoto), al di sopra della temperatura di decomposizione (in aria). Lavorare questi polimeri è quindi difficile e per abbassare il punto di fusione si può co-polimerizzare il norbornene con un α -alchene, in genere etene o propene. I copolimeri possono essere fusi per ottenere fogli, tubi o fibre.

La caratteristica più importante di questi polimeri, accanto alla loro resistenza chimica e termica, è la loro trasparenza. Hanno anche un elevato indice di rifrazione: possono essere utilizzati per sostituire il vetro in lenti e prismi; la bassa costante dielettrica li rende buoni materiali da usare in microelettronica. Sono usati anche in condensatori o isolanti. Film di polinorborneni ricoprono schermi a cristalli liquidi.¹³

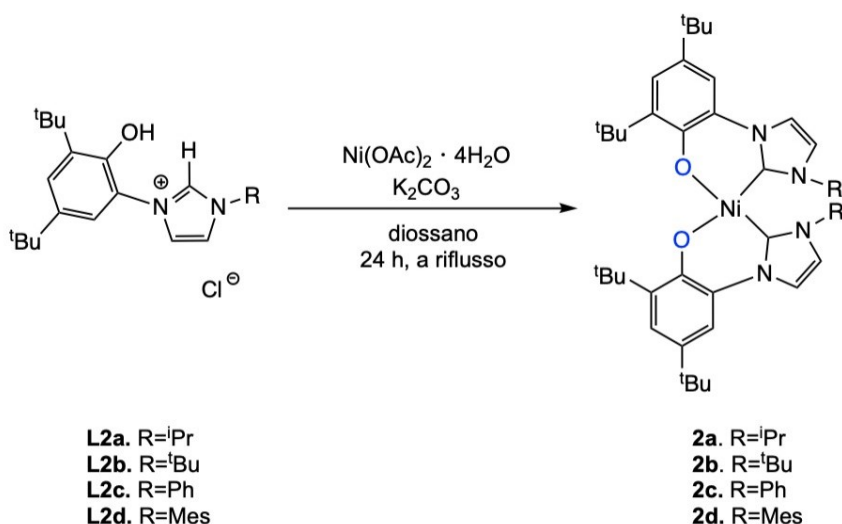
Nel 2011 è stata riportata la sintesi di complessi di nichel(II) con leganti NHC-fenolato, dimostratisi buoni catalizzatori per la polimerizzazione del norbornene.¹⁰

I sali di imidazolio (**L2a-d**), che si distinguono per i diversi sostituenti all'atomo di azoto (gruppo isopropile ⁱPr, *tert*-butile ^tBu, fenile Ph o mesitile Mes), sono stati sintetizzati a partire da 4-bromo-2,4,6-tri-*tert*-butil-2,6-cicloesadien-1-one e imidazolo N-sostituito (schema 2). I rispettivi complessi di nichel(II) (**2a-d**) sono stati sintetizzati sia per reazione con *n*-BuLi e NiL₂Cl₂ (L=PPh₃ o Py) (schema 8), sia per reazione con Ni(OAc)₂ in presenza di K₂CO₃ (schema 9).¹⁰

Schema 8



Schema 9



I complessi **2a-d** sono stabili all'aria e all'umidità e hanno punti di fusione sopra i 300 °C. Non è stato possibile sintetizzare il complesso monochelato agendo sul rapporto nichel:legante. Attorno allo ione metallico i due leganti bidentati hanno assunto configurazione *cis*, senza che si osservi tramite NMR alcun equilibrio con la configurazione *trans*, come invece riportato per i complessi di tipo **1**, che hanno un gruppo CH₂ fra l'anello imidazolico e quello fenolico. La coordinazione attorno allo ione metallico è quadrato planare leggermente distorta.¹⁰

L'attività del catalizzatore nella polimerizzazione del norbornene è stata rilevata in presenza di MAO (metilalluminio ossano) come cocatalizzatore ed è definita in termini di grammi di polimero ottenuti per moli di complesso di nichel utilizzate in un dato intervallo di tempo espresso in ore ((g di PNB) (mol di Ni)⁻¹ h⁻¹).

I composti si sono dimostrati buoni catalizzatori per l'omopolimerizzazione del norbornene con un'attività fino ad un massimo di 8,87 (10⁶ g di PNB) (mol di Ni)⁻¹ h⁻¹. Le condizioni ottimali per la reazione sono 20 °C e un rapporto Al/Ni pari a 2500. Miglior catalizzatore si è dimostrato il complesso **2d** con R=gruppo mesitile.

La conversione rimane tuttavia inferiore al 30% e alla temperatura di 80 °C il polimero acquista un leggero colore nero sintomo dell'instabilità della specie cataliticamente attiva ad alte temperature.

L'attività dei complessi di nichel(II) con leganti *o*-arilossofunzionalizzati risulta più bassa dei corrispondenti complessi di palladio(II) precedentemente sintetizzati e studiati nel medesimo ambito dallo stesso gruppo di ricerca.¹⁴

In tabella 1 vengono riepilogate le attività e le condizioni di reazione per questi i complessi e, per confronto, del complesso di palladio **4**, equivalente al complesso di nichel **2d** (figura 10).

L'attività del composto **4** è pari a 23,29 (10⁶ g di PNB) (mol di Ni)⁻¹ h⁻¹, a 40 °C e con un rapporto Al/Pd pari a 2500; la conversione è superiore al 90%.

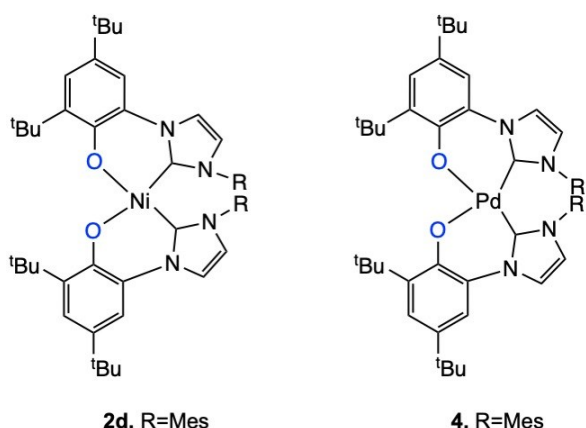


Figura 10. Complessi **2d** e **4**.^{10,14}

Tabella 1. Attività dei complessi **2a-d** e **4**

Complesso	R	T (°C)	MAO (Al/Ni)	Attività (10 ⁶ g di PNB)(mol di M) ⁻¹ h ⁻¹	[cat] (μmol)	PNB (g)
2a ^a	iPr	20	2500	6,46	0,20	0,2155
2b ^a	^t Bu	20	2500	3,17	0,20	0,1057
2c ^a	Ph	20	2500	5,71	0,20	0,1902
2d ^a	Mes	20	2500	8,87	0,20	0,2956
4 ^b	Mes	40	2500	23,29	0,25	0,9704

^a Condizioni di polimerizzazione: in 15,5 mL di toluene; 1,0 g di norbornene; MAO (1,4 M) in toluene; t=10 min.

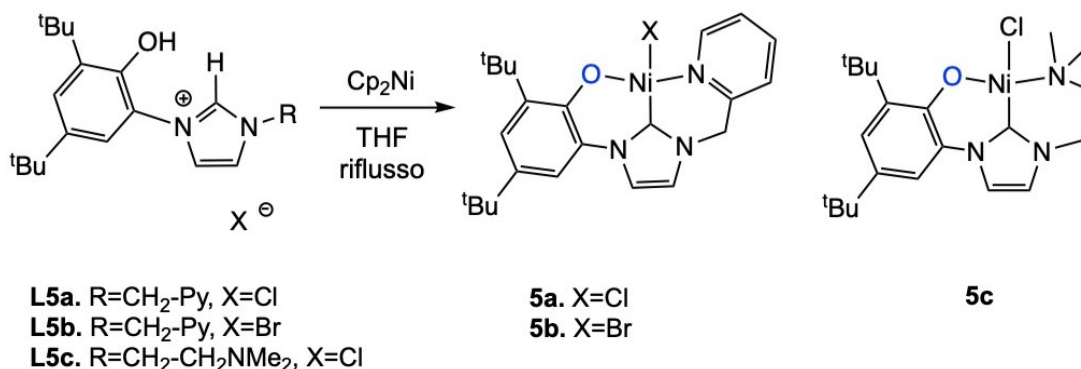
^b Condizioni di polimerizzazione: in 15,5 mL di toluene; 1,0 g di norbornene; MAO (1,6 M) in toluene; t=10 min.

Il medesimo gruppo di ricerca ha continuato a studiare catalizzatori per questa applicazione e dopo alcuni anni ha pubblicato la sintesi di complessi di nichel(II) con leganti tridentati [C, O, N].¹⁵

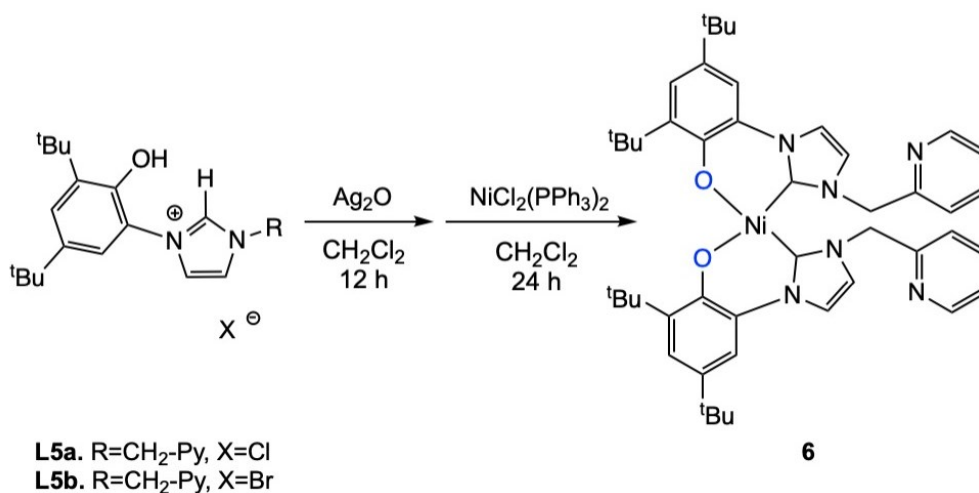
I precursori dei leganti sono stati ottenuti tramite la procedura di sintesi riportata nello schema 3.

Per sintetizzare i complessi invece sono state intraprese due diverse strade. Facendo reagire il sale di imidazolio con nichelocene in THF si sono ottenuti i complessi con legante tridentato (**5a-c**) (schema 10). Utilizzando una transmetallazione con complessi di Ag(I) si ottiene il complesso di nichel(II) bischelato (**6**): i leganti si comportano come leganti bidentati [C, O] (schema 11).¹⁵

Schema 10



Schema 11



Questi ultimi complessi si sono dimostrati catalizzatori non solo per l'omopolimerizzazione del norbornene ma anche per la copolimerizzazione di norbornene con 1-ottene. Il complesso bischelato (**6**) ha però mostrato un'attività molto bassa in entrambi i casi.

Per trovare un'alternativa al MAO sono stati testati i catalizzatori in presenza di tre cocatalizzatori diversi: Me₂AlCl, Et₂AlCl e B(C₆F₅)₃.

In presenza di Me₂AlCl e Et₂AlCl le attività dei catalizzatori di tipo **5** sono massime con un rapporto Al/Ni pari a 100 ed una temperatura di 20 °C; nonostante ciò non si superano attività dell'ordine di 10³ (g di PNB) (mol di Ni)⁻¹ h⁻¹ e conversioni del 39%.

Migliori prestazioni si osservano in presenza di B(C₆F₅)₃: a 100 °C, per un rapporto NB:Ni di 2000:1 e B:Ni 100:1 si osservano attività dell'ordine di 10⁵ (g di PNB) (mol di Ni)⁻¹ h⁻¹ e conversioni fino al 99,9 %.

Le migliori prestazioni dei complessi tridentati rispetto ai bidentati risiedono probabilmente nella loro stabilità termica: i complessi bidentati si dimostrano instabili già a 80 °C.

Si riassumono in tabella 2 i risultati ottenuti per i complessi **5a-c** e **6** in presenza di diversi cocatalizzatori.

Un incremento continuo di attività, sinonimo di stabilità del sistema catalitico Ni/B(C₆F₅)₃, si osserva fino a 40 minuti dall'inizio dell'esperimento.

Dall'analisi IR dei prodotti di polimerizzazione si evince che si tratta di un polimero di tipo vinilico per assenza della caratteristica banda attorno ai 1700 cm⁻¹ associata ad un eventuale doppio legame C=C presente nella struttura. I polimeri ottenuti hanno pesi

molecolari fino a 10^5 e una percentuale di 1-ottene tra il 9 e il 17%. Sono stabili termicamente e decompongono a 430 °C.

Dal monitoraggio della reazione attraverso ^1H NMR e ^{19}F NMR è stato possibile proporre un ipotetico meccanismo di iniziazione della reazione. Si è ipotizzato che si rompa il legame nichel - ossigeno e che l'alogenuro X venga sostituito da un gruppo (C_6F_5) ; si forma un complesso cationico intermedio che presenta un sito di coordinazione libero attraverso cui il norbornene si coordina al nichel per poi dare inserzione migratoria nel legame Ni- (C_6F_5) (figura 11).¹⁵

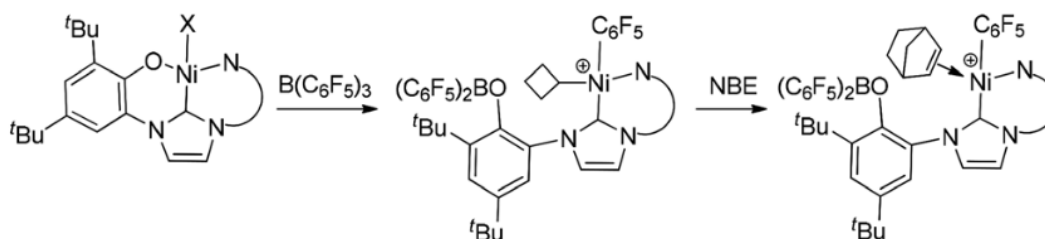


Figura 11. Ipotetico meccanismo di polimerizzazione del norbornene da parte dei complessi 5a-c. Immagine tratta da riferimento.¹⁵

In base a questo si potrebbe affermare che l'attività di tutti questi complessi con leganti NHC-fenolato nella polimerizzazione di norbornene sia dovuta alla potenziale emilabilità del legante, il cui atomo di ossigeno può liberare un sito di coordinazione per l'olefina. Le migliori prestazioni dei complessi con leganti tridentati rispetto a quelli con leganti bidentati possono essere attribuite alla maggiore stabilità dei primi, che rimangono legati allo ione metallico con due atomi (C e N) anche quando l'ossigeno se ne allontana.

Tabella 2. Attività dei complessi 5a-c e 6 in presenza di diversi cocatalizzatori

Complesso	Cocatalizzatore	Cocat:Ni	T (°C)	Conversione (%)	Attività (10^3 g di PNB)(mol di Ni) $^{-1}$ h $^{-1}$
6 ^a	Me ₂ AlCl	100	20	24,3	3,8
5a ^a	Me ₂ AlCl	100	20	33,9	5,32
5b ^a	Me ₂ AlCl	100	20	39,3	6,16
5c ^a	Me ₂ AlCl	100	20	37,4	5,86
6 ^a	Et ₂ AlCl	100	20	-	-
5a ^a	Et ₂ AlCl	100	20	31,9	5,32
5b ^a	Et ₂ AlCl	100	20	27,9	4,38
5c ^a	Et ₂ AlCl	100	20	22,0	3,67
6 ^b	B(C ₆ F ₅) ₃	100	100	26,4	149
5a ^b	B(C ₆ F ₅) ₃	100	100	97,1	548
5b ^b	B(C ₆ F ₅) ₃	100	100	99,9	228
5c ^b	B(C ₆ F ₅) ₃	100	100	85,3	321

^a Condizioni di polimerizzazione: solvente, toluene; V_{totale} , 10 mL; $n[\text{Ni}] = 5.0 \times 10^{-6}$ mol; norbornene, 1.0 g; Et₂AlCl, 1.1 M in esano; Me₂AlCl, 0.9 M in eptano.¹⁵

^b Condizioni di polimerizzazione: solvente, toluene; V_{totale} , 10 mL; $n[\text{Ni}] = 5.0 \times 10^{-6}$ mol, rapporto NB/Ni = 2000.¹⁵

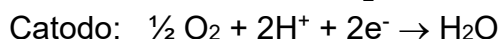
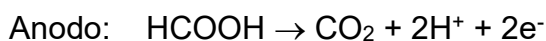
3.2 Riduzione elettrocatalitica della CO₂

La combustione di combustibili fossili per la produzione di energia genera enormi quantità di anidride carbonica emessi in atmosfera. Le conseguenze che ciò ha sul clima sono ormai tristemente note. Metodi per catturarla e riutilizzarla sono in continua evoluzione ma a causa della sua stabilità chimica per poterla attivare e trasformare sono spesso necessari catalizzatori. Tramite diversi sistemi catalitici la CO₂ può essere trasformata in metanolo, metano o monossido di carbonio, rigenerando dallo scarto prodotti di valore, utili per l'industria chimica ed energetica.

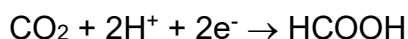
Recentemente sono stati sintetizzati composti di nichel(II) con leganti carbenici funzionalizzati con atomi donatori all'ossigeno e ne è stata testata l'efficienza nel processo di riduzione elettrocatalitica dell'anidride carbonica. Numerosi catalizzatori restituiscono come prodotto di riduzione monossido di carbonio, mentre questi si sono dimostrati selettivi nei confronti del formiato.

L'attuale mercato dell'acido formico è saturo e non c'è domanda di prodotto da soddisfare, tuttavia, se ne sta studiando l'utilizzo in celle a combustibile, essendo l'acido formico molto più facile da comprimere e trasportare rispetto all'idrogeno.

All'anodo l'acido formico viene ossidato ad anidride carbonica; protoni ed elettroni liberati permettono al catodo la riduzione di ossigeno molecolare:



Tramite elettrocatalisi l'anidride carbonica prodotta può essere trasformata nuovamente in acido formico rendendo il processo potenzialmente circolare a patto di ottenere energia da fonti rinnovabili: ¹⁶



I complessi di nichel(II) sintetizzati e studiati sono quattro e sono riportati in figura 12. ¹⁷

Tre di questi presentano leganti carbenici non derivati dall'imidazolo ma dall'1,2,3-triazolo.

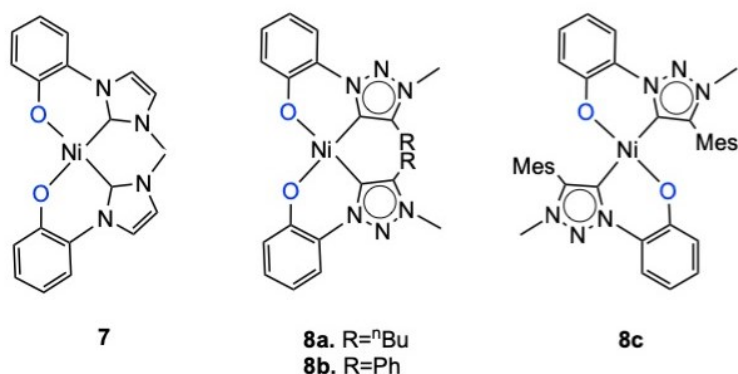
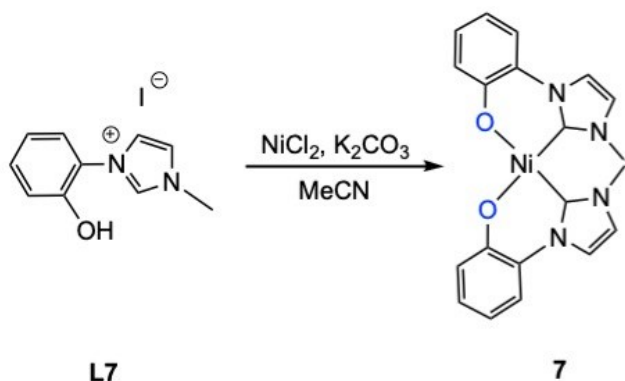


Figura 12. Complessi 7 e 8a-c. ¹⁷

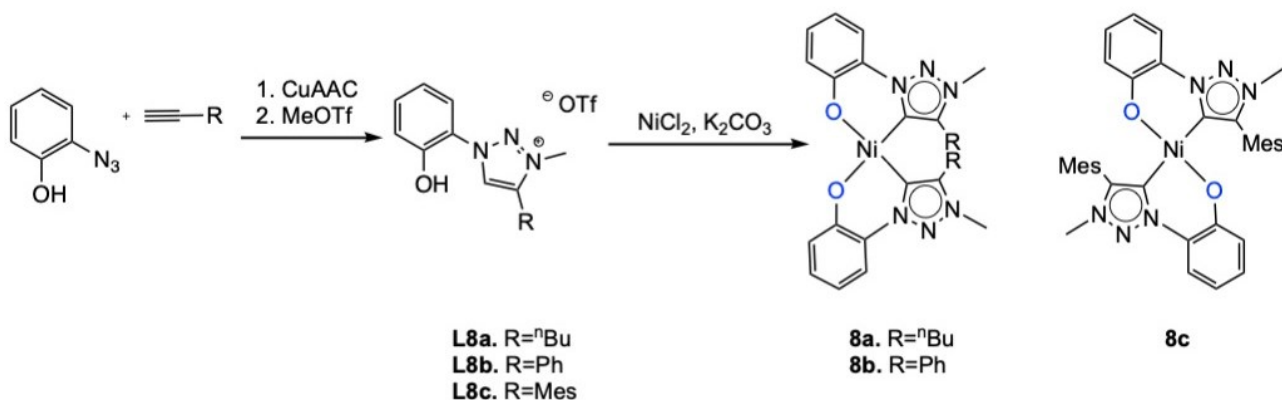
I complessi riportati in Figura 12 sono stati sintetizzati a partire dal sale di azolio per reazione con NiCl₂ in presenza di K₂CO₃ (schema 12 e schema 13).

I sali di triazolio (**L8a-c**) vengono sintetizzati tramite una reazione di cicloadizione di un'azide con un alchino (schema 13).

Schema 12



Schema 13



Nei complessi in configurazione *cis* l'ingombro sterico dei sostituenti all'azoto causa una distorsione della geometria quadrato planare che si avvicina ad una geometria tetraedrica. L'ingombro dei gruppi mesitili nel complesso **8c** è tuttavia così grande da imporre una configurazione *trans* che riduce gli effetti sterici tanto da permettere una geometria quadrato planare regolare.

Tutti i complessi sono stati caratterizzati tramite esperimenti di voltammetria ciclica ed esibiscono processi redox (quasi)reversibili associati probabilmente ai processi di ossidazione Ni^{II}/Ni^{III} e di riduzione Ni^{III}/Ni^I, rispettivamente a circa +0,7 V e -2,0 V (E vs Ag/AgCl). I complessi **8a-c** esibiscono potenziali di ossidazione meno positivi e potenziali di riduzione più negativi comprovando la maggiore elettrondonazione dei leganti derivati dall'1,2,3-triazolo rispetto a quelli derivati dall'imidazolo (figura 13).¹⁷ Analogamente, a parità di anello eterociclico, i potenziali di ossidazione diminuiscono all'aumentare del carattere elettrondonatore dei gruppi R.

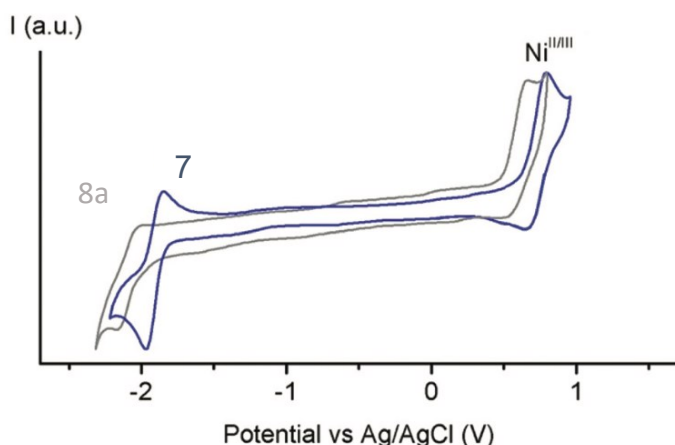


Figura 13. Voltammogramma ciclico dei complessi **7** e **8a**. Condizioni di misura: 1 mM in MeCN con 0.1 M $(Bu_4N)PF_6$ come elettrolita di supporto, velocità di scansione 250 mV s^{-1} , Fc+/Fc come standard interno con $E_{1/2} = 0.36\text{ V vs. Ag/AgCl}$. Immagine modificata tratta da riferimento ¹⁷

Tutti i complessi sono stati inizialmente valutati nel processo di riduzione elettrocatalitica di H^+ : una corrente catodica è stata osservata quando alla soluzione dei complessi di nichel in MeCN è stata addizionata una sorgente di protoni, nel caso specifico, acido acetico. Tutti i complessi in configurazione *cis* sono attivi mentre il complesso in configurazione *trans* è molto poco attivo.

La valutazione dell'attività del catalizzatore si basa sulla costante cinetica osservata (k_{oss}), ottenuta tramite analisi FOWA (foot of the wave analysis). ¹⁷ Nel caso dei complessi **8a-b**, k_{oss} è più del doppio del complesso **7**.

Gli stessi risultati si ottengono quando una soluzione dei complessi **7** e **8a-c** in MeCN viene posta sotto atmosfera di CO_2 .

La corrente catodica rilevata aumenta in presenza di una sorgente di protoni come MeOH e rimane costante fino a 2 ore dall'inizio dell'esperimento indicando che il catalizzatore rimane attivo per questo intervallo di tempo per iniziare poi a degradarsi. L'analisi dei prodotti conferma che il prodotto maggioritario è formiato, solo tracce di idrogeno sono state rilevate e la quantità di monossido di carbonio è sotto il limite di rilevabilità.

Il complesso **8a**, che presenta gruppi alchilici come sostituenti all'anello eterociclico, dimostra la maggiore attività e la maggiore selettività verso il prodotto, e ciò ha portato ad implementare ancora le prestazioni del catalizzatore attraverso l'introduzione di sostituenti elettrondonatori sull'anello aromatico (**9a-b**, figura 14).

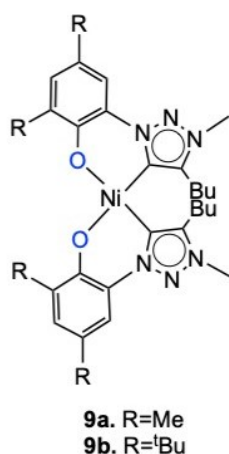


Figura 14. Complessi **9a-b**. ¹⁷

Il complesso **9b** supera in termini di costante cinetica osservata il complesso **9a** ($k_{\text{oss}}=370$ vs 280 s^{-1}) e dimostra un'efficienza faradica (FE) per la produzione di formiato pari all'83%.

Tabella 3. Attività dei complessi **7**, **8a-c** e **9a-b** in termini di efficienza faradica e costante cinetica osservata.

Complesso	FE _{HCOO⁻} (8 h) [%] *	k_{oss} [s ⁻¹] *
8a	68	280
8b	47	220
8c	10	10
7	25	150
9a	74	300
9b	83	370

*Condizioni di misura: complesso in concentrazione 1 mM, a -1.9 V vs. Ag/AgCl, elettrodo di lavoro GC, foglio di platino come controelettrodo, soluzione in MeOH/MeCN 1 : 50 v : v con 0.1 M (Bu₄N)PF₆ come elettrolita di supporto.

Dai risultati ottenuti e riassunti in tabella 3, si evince che la configurazione quadrato planare del complesso **8c** in configurazione *trans* è fortemente disattivante e pertanto si può supporre che la geometria di coordinazione abbia un ruolo fondamentale nel meccanismo di reazione; la geometria tetraedrica, ad esempio, potrebbe maggiormente favorire la formazione di un complesso pentacoordinato rispetto a quella quadrato planare.

Sostituenti all'anello, e quindi leganti, con maggior carattere elettrondonatore aumentano l'attività del catalizzatore. La presenza di metanolo, che non viene ossidato all'anodo, migliora le prestazioni dei catalizzatori. Riassumendo tutte le considerazioni si può supporre che nel meccanismo si formi un idruro complesso intermedio con geometria pentacoordinata attorno al nichel(II) (**B**, figura 15). Questo potrebbe essere favorito dall'interazione tra un protone e i due atomi di ossigeno, cosa che si verifica soltanto se i due ossigeni sono vicini e quindi i leganti si dispongono in configurazione *cis* (**A**, figura 15). Non è stato possibile individuare intermedi per avvalorare l'ipotesi, ma è stato proposto un meccanismo probabile per la reazione (figura 15).

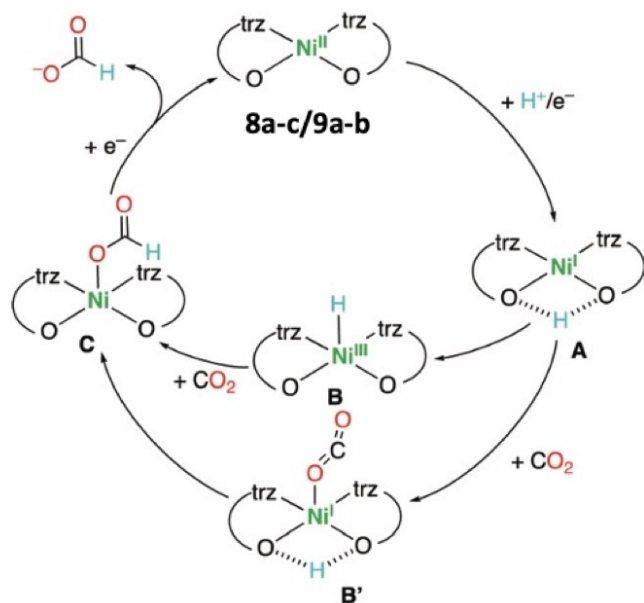


Figura 15. Ipotetico meccanismo per la riduzione elettrocatalitica di CO₂ a formiato da parte dei complessi **8a-c** e **9a-b**. immagine modificata tratta da riferimento ¹⁷.

La disattivazione del catalizzatore si osserva dopo un periodo di attività di 2 ore quando la corrente catodica comincia a diminuire. Tramite analisi a raggi X della superficie dell'elettrodo lavorante si osserva nello spettro di XRD una banda a 2θ associabile alla presenza di ossido di nichel. Viene dedotto che durante la reazione parte del nichel(II) è ridotto a nichel(0) per effetto del potenziale applicato e si formano nanoparticelle di nichel elementare. Questo è solo successivamente ossidato a ossido quando l'elettrodo viene a contatto con l'aria.

Il nichel allo stato elementare non catalizza la riduzione di anidride carbonica ma solo di H^+ e si può pertanto affermare che la reazione è catalizzata dai complessi studiati.¹⁷

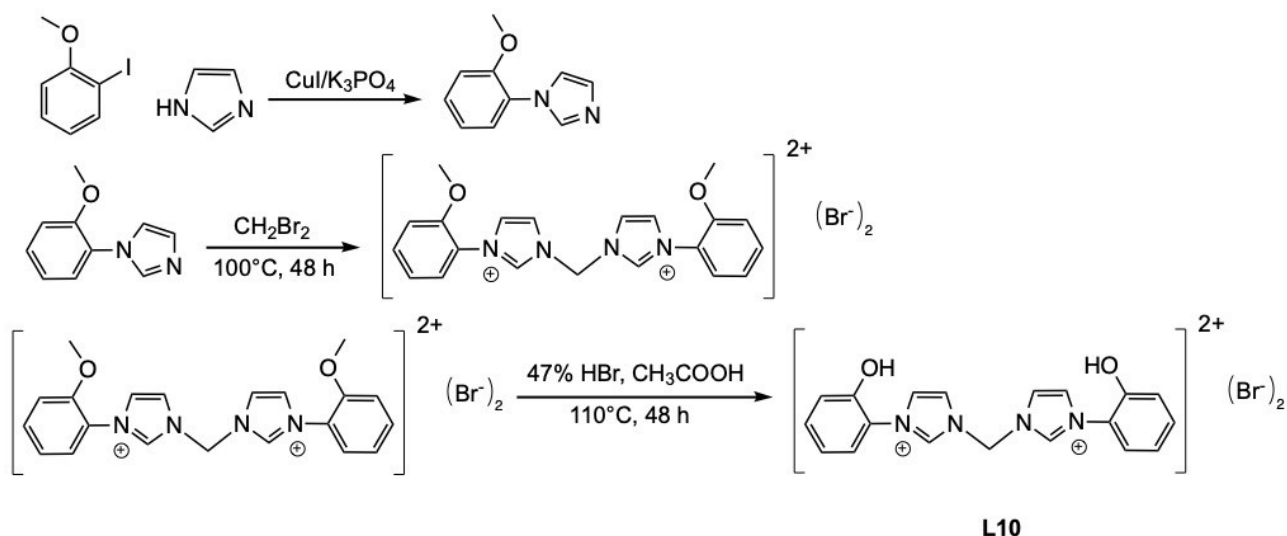
3.3 Reazioni di coupling

Le reazioni di coupling C-C permettono la formazione di un legame tra due atomi di carbonio e sono in genere catalizzate da complessi di palladio. Esistono tuttavia alcuni complessi a base di nichel con leganti NHC che catalizzano queste reazioni. Tra questi c'è un complesso di nichel(II) con un legante tetradentato, equivalente a due leganti NHC-fenolato legati tra loro da un ponte metilenico che unisce due atomi di azoto degli eterocicli (**10**, schema 14). La potenziale emilabilità dei leganti all'ossigeno permette di generare siti di coordinazione vacanti e specie cataliticamente attive. Il legante tetradentato si coordina attorno allo ione nichel(II) dando una geometria quadrato planare regolare e la tetracoordinazione irrigidisce il complesso conferendogli ottima stabilità.

Il complesso **10** si è dimostrato in grado di catalizzare la formazione di legami C-C in reazioni di cross-coupling Suzuki-Miyaura e di legami C-N in reazioni Buchwald-Hartwig.¹⁸

Per la sintesi del precursore del legante, 2-iodoanisolo e imidazolo sono stati fatti reagire in presenza di CuI e K₃PO₄ per ottenere 1-(2'-metossi fenil) imidazolo tramite una reazione di coupling C-N. Questo ha reagito con dibromo metano a 100 °C per 48 h così da ottenere dibromuro di 1,1'-di(2-metossi-fenil)-3,3'-metilene imidazolio. Dopo 48 h in HBr e CH₃COOH a 110 °C si ottiene il precursore del legante, **L10** (schema 14).

Schema 14

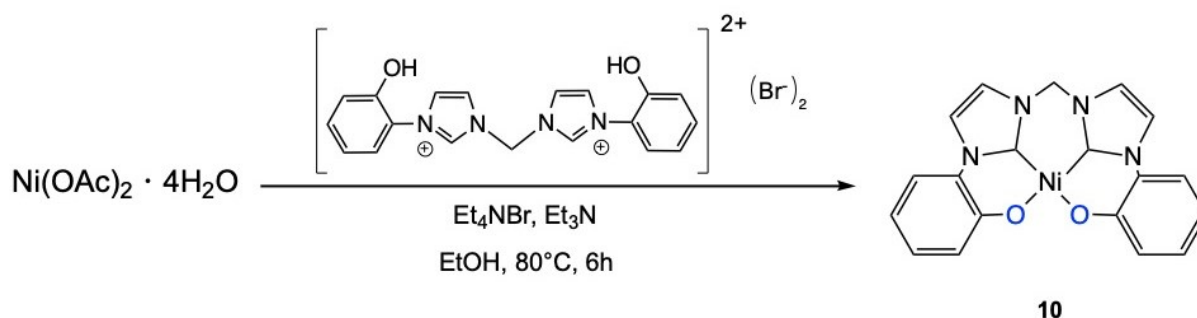


Il complesso **10** è stato ottenuto tramite due procedimenti:

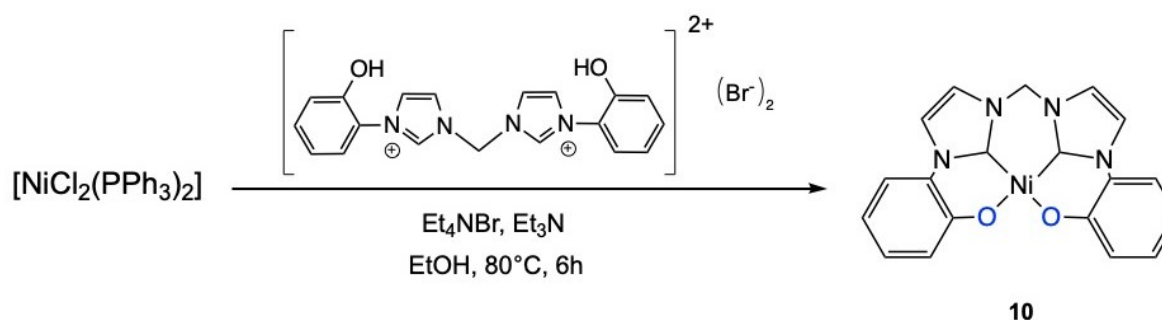
1. Reazione del precursore del legante **L10** con Ni(OAc)₂ · 4H₂O in etanolo in presenza di Et₄NBr e Et₃N a 80 °C (schema 15).
2. Reazione del precursore del legante **L10** con [NiCl₂(PPh₃)₂] in etanolo in presenza di poche gocce di Et₄NBr e Et₃N (schema 16).

Il prodotto di reazione è stato caratterizzato tramite cristallografia a raggi X attestando la formazione del complesso tetracoordinato con geometria quadrato planare.

Schema 15



Schema 16



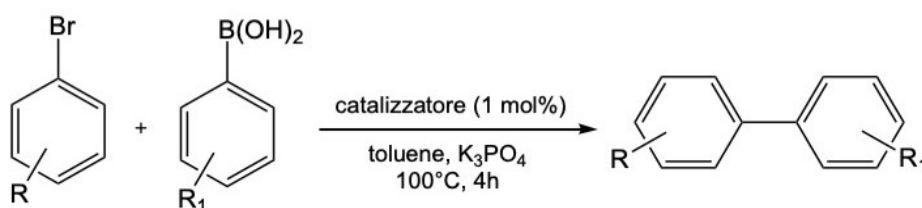
Il complesso **10** è stato dapprima testato come catalizzatore in reazioni di Suzuki-Miyaura. L'ottimizzazione del sistema catalitico è stata condotta osservando il decorso della reazione di coupling tra bromobenzene e acido fenilboronico (schema 17).

Variando temperatura, solvente, quantità di catalizzatore, base utilizzata e tempo di reazione si osservano le migliori prestazioni a 110 °C, in toluene, in presenza di fosfato di potassio, quando il catalizzatore è in concentrazione 1 mol%; lasciando decorrere la reazione per 4 ore, si ottiene una resa superiore al 99%.

La reazione procede bene con numerosi alogenuri arilici e acidi boronici per dare bifenioli diversamente sostituiti con rese sempre superiori all'80%. L'unica eccezione è rappresentata dal 4-nitroclorobenzene per il quale la reazione non decorre completamente nemmeno dopo 24 h.

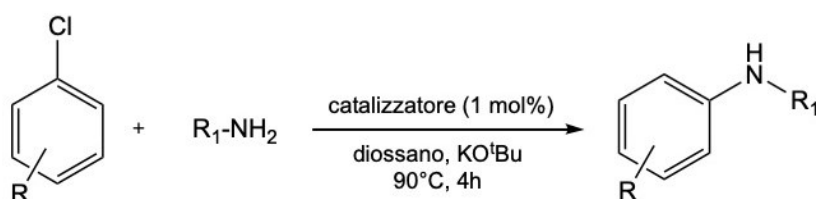
Il meccanismo della reazione non è stato dimostrato, ma si è ipotizzato che si formi un intermedio di nichel(0) in seguito ad homocoupling dell'acido fenilboronico, come già postulato per altri complessi di nichel e palladio. La specie cataliticamente attiva di nichel(0) subisce addizione ossidativa dell'arilalogenuro e transmetallazione del gruppo arilico dal boro al nichel. Per eliminazione riduttiva infine si ripristina la specie attiva di nichel(0).

Schema 17



Il catalizzatore è stato testato anche in reazioni di amminazione per sintetizzare arilammine a partire da arilalogenuri e ammine primarie o secondarie (schema 18). La scelta di solvente e base sono determinanti per l'attività del catalizzatore. Le condizioni ottimali per il funzionamento del sistema catalitico sono una temperatura di 90 °C, un tempo di reazione di 4 ore, in diossano e in presenza di KO^tBu, con una quantità di catalizzatore pari a 1 mol%. Si ottengono ottime rese per diversi tipi di substrati: la sostituzione all'anello dell'arilalogenuro ha pochissima influenza sull'andamento della reazione e lo stesso si può dire dei sostituenti dell'ammina e del loro ingombro sterico. La reazione procede anche nel caso di alogenuri eteroaromatici con buone rese.

Schema 18



Si è ipotizzato che l'efficienza di questo catalizzatore sia dovuta in parte alle capacità di elettrondonazione degli NHC che permettono l'attivazione degli arilalogenuri, e in parte alla potenziale emilabilità del legante che permette la formazione di intermedi cataliticamente attivi.¹⁸

4. Conclusioni

Quando si parla di catalisi dei metalli del gruppo 10, i composti del palladio presentano in numerosi casi le migliori prestazioni. Il nichel rappresenta tuttavia un'ottima risorsa: è molto meno costoso di palladio e platino, più abbondante e non rientra tra quelle definite come "critical row material", CRS. Sono tutte qualità ampiamente richieste quando ci si propone un utilizzo più responsabile di materie prime ed energia, sostenibile sotto ogni punto di vista. I complessi con leganti NHC presentano proprietà estremamente variabili, non sempre facilmente prevedibili a priori, e questo si riflette sulla diversità di reazioni che possono catalizzare.

Sebbene per complessi di nichel(II) con leganti bidentati NHC-fenolato non sia stato ancora trovato un campo di applicazione specifico, si sono fin ora dimostrati un ottimo punto di partenza per sintetizzare catalizzatori sempre più efficienti: da una parte modificando la struttura tramite l'introduzione di sostituenti all'anello fenolico ed eteroaromatico con diverse proprietà elettroniche e steriche; da un'altra modificando l'eterociclo stesso, infine introducendo altri gruppi funzionali per migliorare le proprietà chelanti del legante.

5. Bibliografia

- 1) Kühl, O. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 592–607
- 2) Radius, U.; Bickelhaupt M. F.; *Organometallics* **2008**, 27, 3410–3414
- 3) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand G. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39-91
- 4) Crabtree R. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451-5457
- 5) Hameury, S.; de Frémont P.; Braunstein, P.; *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 632-733
- 6) Li W.; Sun, H.; Wang, Z.; Chen, M; Shen, Q.; Zhang, Y.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 6227-6232
- 7) Ren, H.; Yao, P.; Xu, S.; Song, H.; Wang, B.; *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2092-2098
- 8) Yang, D.; Tang, Y.; Song, H.; Wang, B.; *Organometallics* **2015**, 34, 2012–2017
- 9) Prakasham, A.P.; Ghosh, P.; *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, 431, 61-100
- 10) Kong, Y.; Cheng, M.; Ren, H.; Xu, S.; Song, H.; Yang, M.; Liu, B.; Wang, B.; *Organometallics*, **2011**, 30, 1677–1681. Waltman.
- 11) Foley, S. R.; Stockland, Jr., R. A.; Shen, H.; Jordan, R. F.; *J. AM. CHEM. SOC.* **2003**, 125, 4350-4361.
- 12) Waltman, A. W.; Ritter, T.; Grubbs, R. H.; *Organometallics*, **2006**, 25, 4238–4239
- 13) Blank, F.; Janiak, C.; *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 827-861
- 14) Kong, Y.; Ren, H.; Xu, S.; Song, H.; Liu, B.; Wang, B.; *Organometallics*, **2009**, 28, 5934-5940
- 15) Yang, D.; Dong, J.; Wang, B.; *Dalton Trans*, **2018**, 47, 180-189
- 16) Ma, Z.; Legrand, U.; Pahija, E.; Tavares, J. R.; Boffito, D. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60, 803–815
- 17) Bertini, S.; Rahaman, M.; Dutta, A.; Schollhammer, P.; Rudnev, A. V.; Gloaguen, F.; Broekmann, P.; Albrecht, M.; *Green Chem.*, **2021**, 23, 3365-3373.
- 18) Nirmala, M.; Prakash, G.; Ramachandran, R.; Viswanathamurthi, P.; Malecki, J. G.; Linert, W.; *J Mol Catal A Chem*, **2015**, 397, 56-67