UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Sintesi e caratterizzazione di complessi di rame(II) con leganti carbenici N-eterociclici NHC-fenolato e studio della loro attività catalitica verso reazioni di valorizzazione della CO_2

Relatore: Dr. Marco Baron

Controrelatore: Prof.ssa Marcella Bonchio

Laureando: Luca Morgan

Anno Accademico 2021/2022

Indice

Capitolo 1: Introduzione 1

1.1 Valorizzazione chimica della CO_2 mediante il suo utilizzo come *C1 building block* 4

1.1.1 Cicloaddizione di CO_2 con epossidi 6

1.1.2 Fissazione riduttiva di CO_2 con ammine 9

1.2 Catalizzatori metallorganici 12

1.2.1 Verso una catalisi organometallica con metalli della I serie di transizione 13

1.2.2 Carbeni N-eterociclici (NHC) 15

1.2.3 Sintesi di complessi metallici con leganti NHC 19

1.2.4 Complessi di Cu con leganti NHC 22

Capitolo 2: Obiettivi del lavoro di Tesi 25

Capitolo 3: Risultati e discussione 29

3.1 Sintesi dei precursori dei leganti 29

3.1.1 Sintesi del precursore del legante L 31

3.1.2 Sintesi dei precursori dei leganti M^X 35

3.2 Sintesi dei complessi di Cu(II) con leganti NHC-fenolato 39

3.2.1 Tentativi di sintesi del complesso [CuL] 40

3.2.2 Sintesi dei complessi $[CuM^X_2]$ 46

3.3 Prove catalitiche preliminari 53

3.3.1 Cicloaddizione di CO_2 con benzil glicidil etere 53

3.3.2 Formilazione e metilazione di N-etil anilina 56

Capitolo 4: Conclusioni 59

Capitolo 5: Parte sperimentale 63

5.1 Strumentazione 63

5.1.1 Spettroscopia NMR 63

5.1.2 Spettrometria di massa ESI-MS 63

5.1.3 Spettrometria di massa ad alta risoluzione HR ESI-MS 63

5.1.4 Analisi elementare 64

5.1.5 Spettroscopia FT-IR 64

5.1.6 Spettroscopia UV-Vis **65**
5.1.7 Analisi SC-XRD **65**
5.2 Sintesi **66**
5.2.1 Sintesi del precursore *H_4LBr_2* **66**
5.2.1.1 Sintesi di 1-(5-terbutil-2metossi-fenil)imidazolo (2) 66
5.2.1.2 Sintesi di $H_2L^{OMe}Br_2$ (3) 67
5.2.1.3 Sintesi di H_4LBr_2 (4) 68
5.2.2 Sintesi del precursore *HM^1Br* **69**
5.2.2.1 Sintesi di $HM^{1OMe}Br$ (5) 69
5.2.2.2 Sintesi di HM^1Br (6) 70
5.2.3 Sintesi del precursore *HM^2Br* **71**
5.2.3.1 Sintesi di $HM^{2OMe}Br$ (7) 71
5.2.3.2 Sintesi di HM^2Br (8) 72
5.2.4 Sintesi del complesso di Cu con legante bis(NHC)-bis(fenolato) *[CuL]* (9) **73**
5.2.5 Sintesi del complesso di Cu con leganti NHC-fenolato *$[CuM^1_2]$* (10) .. **74**
5.2.6 Sintesi del complesso di Cu con leganti NHC-fenolato *$[CuM^2_2]$* (11) .. **75**
5.3 Studi catalitici preliminari **76**
5.3.1 Test catalitici per reazione di cicloaddizione di CO_2 con benzil glicil etere **76**
5.3.2 Test catalitici per la reazione di formilazione e metilazione di ammine con CO_2 ..... **78**
Capitolo 6: Bibliografia **83**
Appendice **95**

Capitolo 1: Introduzione

Con l'avvento dell'era industriale, per sostenere lo sviluppo economico e demografico e soddisfare la domanda energetica crescente ci si è affidati in misura sempre maggiore alle fonti energetiche fossili. A distanza di pochi decenni dall'inizio dell'utilizzo di tali risorse, il verificarsi di fenomeni atmosferici e climatici anomali ha portato all'attenzione delle masse il tema del cosiddetto *climate change*. Dopo decenni di ricerca, con la pubblicazione del "Fifth Assessment Report", report che riassume oltre 6000 articoli scientifici sul tema del riscaldamento globale soggetti a revisione paritaria, da parte dell'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, organo delle Nazioni Unite) è stata definitivamente evidenziata la correlazione tra attività umane e riscaldamento globale[1]. L'effetto dei diversi fattori contribuenti al riscaldamento globale è stato valutato secondo il *forcing radiativo*, ovvero una misura della variazione netta nel bilancio energetico del pianeta Terra in risposta ad una perturbazione esterna; in particolare, un *forcing radiativo* positivo comporta un riscaldamento del sistema, mentre un *forcing radiativo* negativo porta ad un raffreddamento. L'anidride carbonica risulta come maggiore responsabile del *forcing radiativo* positivo durante l'era industriale[2].

Spostando dunque l'attenzione sull'anidride carbonica, si nota una correlazione stretta tra quantità di anidride carbonica in atmosfera, derivante dalle attività umane, e la temperatura media terrestre: l'aumento della prima provoca un inesorabile aumento della seconda (figura 1.1).

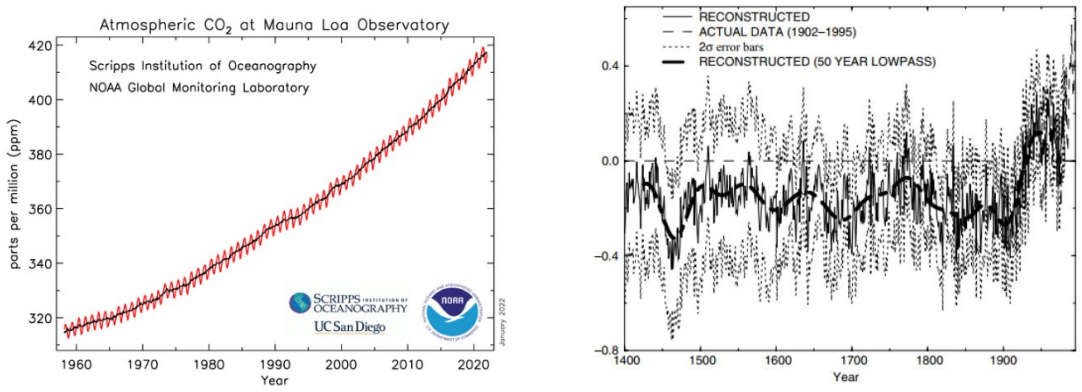


Figura 1.1 | Sinistra: *variazione della concentrazione atmosferica di CO_2 (ppm) dal 1960 ai giorni nostri. Dati del NOAA, registrati all'osservatorio di Mauna Loa, Hawaii*[3]. ***Destra:*** *grafico "Hockey Stick". Variazioni della temperatura media annua rispetto alla media del periodo 1961-1990*[4].

Per evitare l'irreversibilità di questo trend si rende necessario il passaggio ad una cosiddetta *Low-Carbon Economy*, ovvero un sistema economico basato sull'utilizzo di fonti energetiche a basse emissioni di gas ad effetto serra. Non essendo in grado nel breve periodo di ovviare alla dipendenza dalle fonti fossili, la tematica di riduzione delle emissioni deve essere accompagnata dalla promozione dello sviluppo ed implementazione di tecnologie per la decarbonizzazione, in modo da rimuovere l'eccesso di anidride carbonica già presente in atmosfera.

In quest'ottica di riduzione della CO_2 atmosferica, molta attenzione viene riservata ai processi di *Carbon Capture and Storage* (CCS). In questo tipo di processi l'anidride carbonica viene prima catturata ed in seguito sequestrata, iniettandola ad alte pressioni nel sottosuolo[5]. Tecniche di cattura convenzionali vengono applicate direttamente ai condotti di scarico di impianti che utilizzano in maniera massiccia fonti combustibili, nei quali la concentrazione di anidride carbonica è molto elevata. In questo modo, la separazione del biossido di carbonio dagli altri gas risulta più semplice. Si possono distinguere tre tipi di processi di cattura: processi pre-combustione, processi post-combustione e processi di ossi-combustione[6].

La cattura pre-combustione prevede la separazione dell'anidride carbonica che viene generata da processi di gassificazione e reforming dai quali viene generato del *syngas* (miscela costituita prevalentemente da H_2, CO e CO_2). In questo tipo di processi la CO_2 viene catturata prima che il *syngas* venga bruciato per la produzione di energia. Nei processi di post-combustione, invece, l'anidride carbonica viene separata dai gas di scarico generati da impianti che sfruttano la combustione di fonti fossili, in cui la concentrazione di CO_2 è molto elevata.

Infine, in processi di ossi-combustione un flusso di ossigeno viene aggiunto ai gas di scarico di alcuni processi produttivi in modo da generare una miscela ad elevate concentrazioni di CO_2, che viene catturata dunque post-combustione.

In aggiunta ai metodi convenzionali descritti sopra, sta emergendo un nuovo approccio di cattura della CO_2 che consiste nella sua cattura diretta dall'aria (DAC, *Direct Air Capture*)[7]. L'obiettivo di questo approccio è la cattura dell'anidride carbonica prodotta in quantità minori da fonti diffuse, non solo di quella prodotta da singole fonti che la emettono in modo massiccio. Questo metodo di cattura della CO_2 rimane, ad ora, comunque in uno stato embrionale ed è lontano dall'essere economicamente realizzabile[6].

Per quanto riguarda il sequestro della CO_2, questo avviene generalmente tramite la sua iniezione in acquiferi salini, ovvero formazioni rocciose profonde costituite da rocce permeabili contenenti acqua salata nella quale l'anidride carbonica può essere sciolta, oppure grazie all'utilizzo della CO_2 per l'*Enhanced Oil Recovey* (EOR), in cui un flusso di biossido di carbonio viene iniettato in giacimenti esauriti di idrocarburi per recuperare il greggio non recuperabile tramite estrazione tradizionale[8].

Una potenziale alternativa allo storage della CO_2 è rappresentata dal suo utilizzo. Questa alternativa prende il nome di *Carbon Capture and Utilization* (CCU) e sta ricevendo una crescente attenzione dalla comunità scientifica. L'interesse è dimostrato dal fatto che negli anni sono state proposte e sviluppate svariate vie di utilizzo della CO_2 che spaziano dalla produzione di cemento per le costruzioni[9], alla produzione di carburanti[10]. Quest'ultima strategia risulta particolarmente interessante dato che offre la possibilità di immagazzinare l'energia prodotta da fonti intermittenti (fotovoltaico ed eolico) e, simultaneamente, mantenere sotto controllo la concentrazione di CO_2[6]. Un altro settore di interesse per l'utilizzo dell'anidride carbonica è rappresentato dal suo sfruttamento nella sintesi di *chemicals*.

1.1 Valorizzazione chimica della CO_2 mediante il suo utilizzo come *C1 building block*

Tra le opzioni di utilizzo della CO_2, la sua valorizzazione chimica per la produzione di *chemicals* rappresenta senza dubbio un filone di ricerca molto attivo[11]. Particolarmente interessante è il suo utilizzo in chimica organica come *C1 building block*, poiché, data la sua grande disponibilità, il basso costo e la sua atossicità, rappresenta una valida alternativa a reagenti più costosi e pericolosi utilizzati ora in molti processi di produzione di prodotti chimici ad alto valore aggiunto. Tuttavia, l'elevata stabilità termodinamica e la particolare inerzia cinetica dell'anidride carbonica, hanno reso difficoltoso lo sviluppo di processi in grado di sfruttarla come reagente. Chiaramente, per poter utilizzare la CO_2 in maniera efficace è necessario lo sviluppo di sistemi catalitici efficienti.

In questo senso, nell'ambito della chimica organometallica e della catalisi omogenea, di fondamentale importanza è la comprensione del tipo di interazione tra la CO_2 ed il centro metallico del catalizzatore; l'argomento risulta infatti ben studiato[12–14]. L'anidride carbonica possiede molteplici siti reattivi: l'atomo di carbonio elettrofilo e gli atomi di ossigeno nucleofili. Generalmente sono possibili cinque modi di coordinazione tra una molecola di CO_2 ed un centro metallico (figura 1.2).

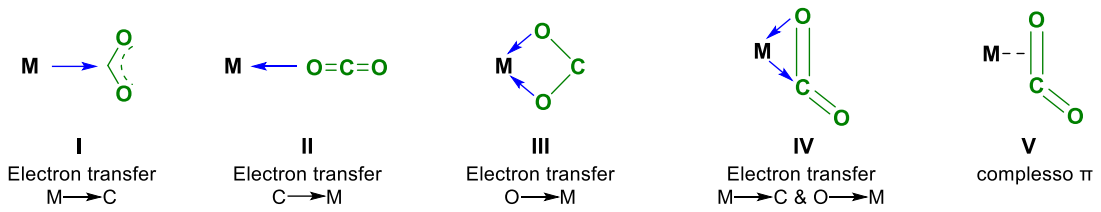


Figura 1.2 *\| Modi più comuni di coordinazione della CO_2 ad un centro metallico M*[11]. ***I****: complesso con legame M-C, anche chiamato metallacarbossilato;* ***II****: addotto di tipo* end-on*, non è molto stabile a causa dell'interazione di un solo doppietto dell'ossigeno con il centro metallico;* ***III****: complesso in cui la CO_2 si comporta come un legante bidentato;* ***IV****: metallaciclo a tre membri derivante dalla combinazione dei due* electron transfer *di* ***I*** *e* ***II****;* ***V****: complesso π con interazione con il doppio legame C=O.*

Sulla base dei diversi modi di coordinazione e di attivazione della CO_2 è possibile promuoverne diverse reattività e controllare inoltre la selettività di alcune reazioni di fissazione della CO_2.

L'interesse verso la CO_2 in chimica organometallica ha avuto inizio con gli studi del gruppo di Inoue, che nel 1969 per primo ha riportato la possibilità di utilizzare la CO_2 per la sintesi di policarbonati sfruttando catalizzatori organometallici come $ZnEt_2$ e $AlEt_3$[15], e con i risultati del gruppo di Aresta, che nel 1975 per la prima volta riuscì ad isolare un complesso con una molecola di CO_2 coordinata al centro metallico[16]. Grazie all'input dato da questi studi pionieristici e allo sviluppo della chimica organometallica e della catalisi, negli ultimi decenni sono state scoperte numerose reazioni in grado di sfruttare l'anidride carbonica come reagente in sintesi organica in maniera efficiente e in condizioni blande (figura 1.3).

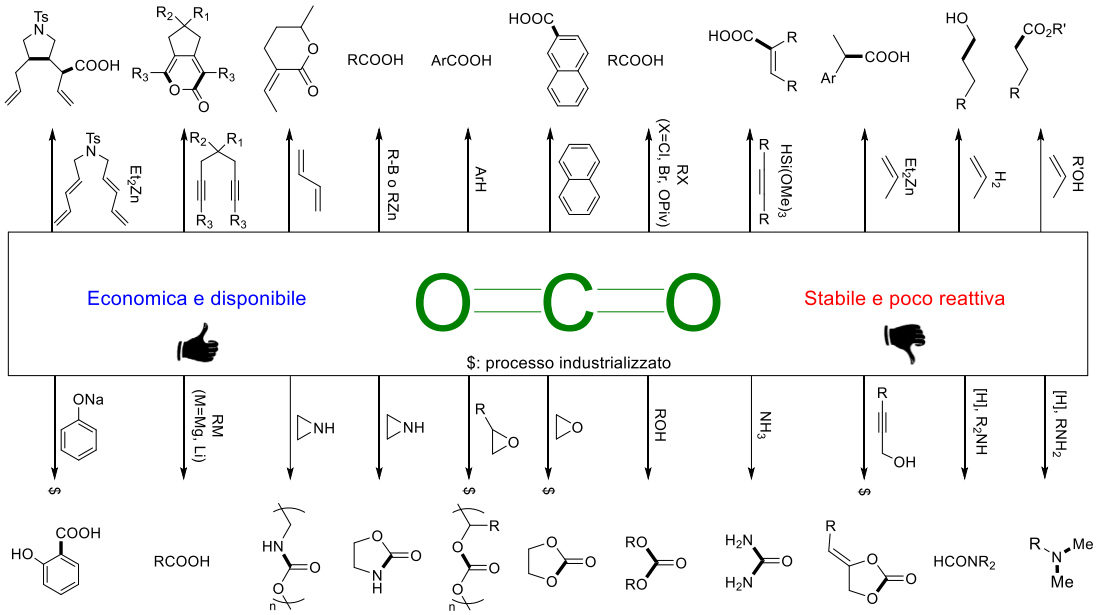


Figura 1.3 | *Esempi di reazioni di utilizzo della CO_2 come* C1 building block *in sintesi organica*[11].

In seguito, saranno discusse alcune reazioni, rilevanti per questo lavoro di Tesi, in cui l'anidride carbonica viene utilizzata per la sintesi di prodotti chimici di valore aggiunto sfruttando complessi organometallici come catalizzatori omogenei.

1.1.1 Cicloaddizione di CO_2 con epossidi

Tra le reazioni di valorizzazione dell'anidride carbonica maggiormente studiate, e tra le poche industrialmente implementate, si trova certamente il coupling della CO_2 con epossidi. L'utilizzo di epossidi è spiegato dal fatto che essi rappresentano dei substrati ad alta energia, in grado di fornire la *driving force* che permette al processo di essere favorito termodinamicamente[11].

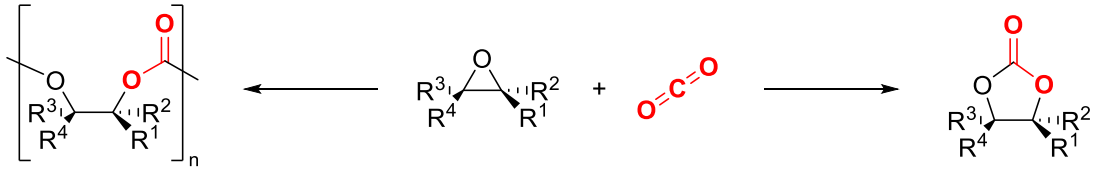


Figura 1.4 | *Reazione tra epossidi e anidride carbonica. Verso sinistra: copolimerizzazione CO_2 con epossidi per dare policarbonati; verso destra: cicloaddizione di CO_2 con epossidi per dare carbonati ciclici.*

È possibile avere due tipi di reazioni: copolimerizzazione CO_2-epossido, per ottenere policarbonati alifatici (figura 1.4, sinistra); oppure cicloaddizione di CO_2 con epossidi per ottenere carbonati ciclici (figura 1.4, destra). I carbonati ciclici sono prodotti particolarmente interessanti dal momento che trovano ampie applicazioni come intermedi di sintesi in chimica organica, solventi polari aprotici, elettroliti in batterie agli ioni di litio, nonché come monomeri per la sintesi di policarbonati e poliuretani[17].

Nell'ambito della catalisi omogenea, lo studio verso la reazione di cicloaddizione di CO_2 con epossidi ha permesso lo sviluppo di numerosi sistemi catalitici in grado di promuovere tale reazione. L'efficienza della reazione dipende fortemente dall'utilizzo di un sistema catalitico binario catalizzatore/co-catalizzatore. Come specie cataliticamente attiva viene di solito impiegato un complesso metallico, in grado di agire da acido di Lewis e coordinare l'ossigeno dell'epossido, attivando questo substrato. Sono stati utilizzati complessi di Al[18], Fe[19], Cr[20], Mn[21], Co[22]. Il co-catalizzatore è rappresentato da una specie in grado di liberare nella miscela di reazione delle specie anioniche nucleofile in grado di attaccare facilmente un carbonio epossidico. Generalmente viene utilizzato tetrabutilammonio bromuro (TBAB). Come anione viene scelto il bromuro poiché nella serie degli alogenuri presenta il miglior rapporto nucleofilicità/dimensioni, perciò è in grado di attaccare agevolmente l'epossido[22]. Come controcatione viene scelto il tetrabutilammonio perché, delocalizzando facilmente la carica positiva, genera una coppia ionica meno stretta, aumentando la nucleofilicità di Br^-. Anche i sostituenti dell'epossido influenzano la reazione sia per effetti sterici che elettronici: epossidi terminali reagiscono più facilmente rispetto ad epossidi interni e sostituenti elettron-attrattori favoriscono l'attacco nucleofilo al carbonio a cui sono legati, mentre sostituenti elettron-donatori lo sfavoriscono[22].

Il meccanismo proposto per la cicloaddizione di CO_2 con epossidi viene mostrato in figura 1.5, con riferimento ad un recente studio in cui viene sfruttato un complesso di Co(II) e TBAB come sistema catalizzatore/co-catalizzatore[22].

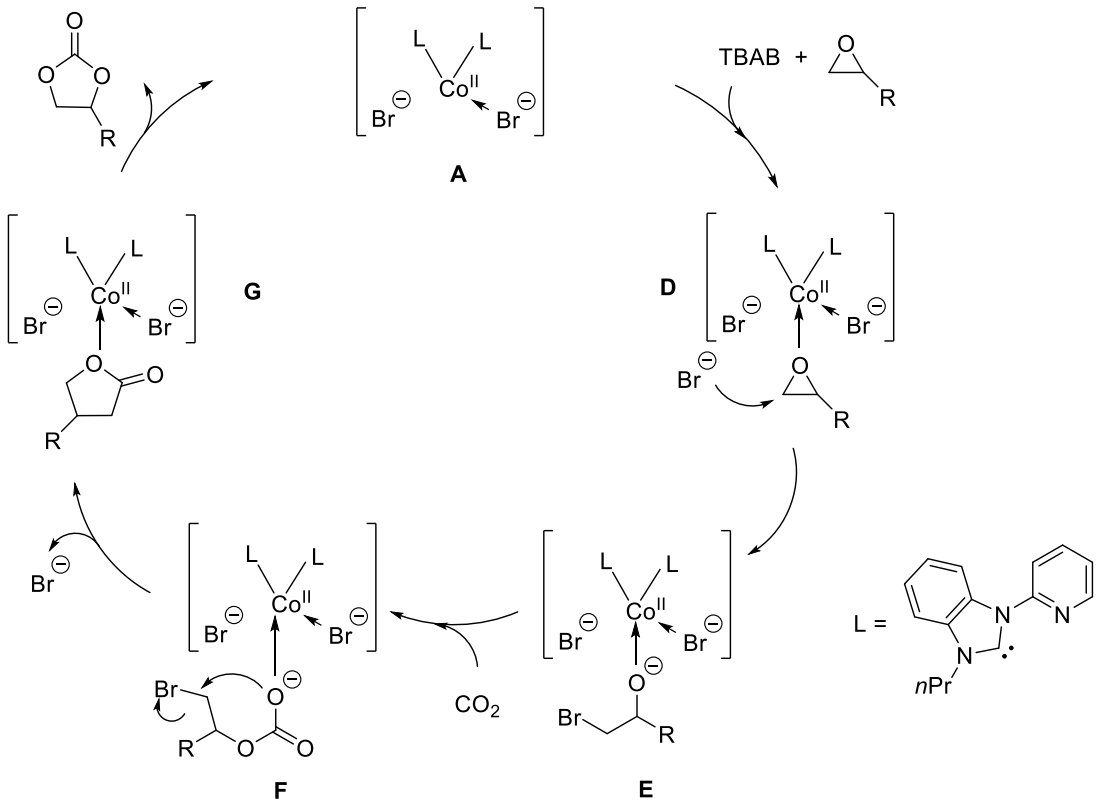


***Figura 1.5** | Meccanismo proposto per cicloaddizione di CO_2 con epossidi catalizzata da complessi NHC di Co(II)*[22].

Il ciclo catalitico inizia con l'attivazione dell'epossido tramite coordinazione alla specie di Co(II) (A) per dare l'intermedio D, seguita da attacco nucleofilo del bromuro al carbonio epossidico che provoca l'apertura dell'anello e la formazione di un alcossido legato al Co(II) (E). L'ossigeno carico negativamente è in grado di attaccare il carbonio elettrofilo dell'anidride carbonica, generando un carbonato a catena aperta, F, in una formale inserzione di CO_2 nel legame M-O. Infine, il nuovo ossigeno carico negativamente attacca il carbonio legato al bromuro dando una sostituzione nucleofila intramolecolare. Si genera il carbonato ciclico, G, che viene dissociato, rigenerando il catalizzatore. Calcoli computazionali DFT confermano il meccanismo proposto,

identificano le specie D, E e F come intermedi di reazione e mostrano che la chiusura dell'anello per dare il carbonato ciclico rappresenta lo stadio cineticamente determinante.

È interessante aggiungere che la reazione di cicloaddizione di CO_2 con epossidi può essere catalizzata anche da molecole organiche. In particolare, molecole con siti donatori di legami ad idrogeno sono in grado di attivare il substrato epossidico interagendo con l'atomo di ossigeno. In questo modo viene favorita l'apertura di anello con conseguente ingresso di CO_2, attraverso un meccanismo simile a quello riportato per la catalisi organometallica (figura 1.5)[23–25].

1.1.2 Fissazione riduttiva di CO_2 con ammine

La produzione di formammidi e di ammine metilate rappresenta un ambito di ricerca molto vivo sia nel mondo accademico che in quello industriale. Formammidi e metilammine sono infatti prodotti con elevato valore economico dal momento che vengono utilizzati come materia prima per la produzione di farmaci, coloranti e polimeri oppure come solventi organici[26,27]. I loro processi di produzione utilizzano tutt'oggi reagenti costosi e con elevata tossicità, come formaldeide e metilioduro[28], perciò la loro produzione mediante reazione di fissazione riduttiva con ammine a partire dall'anidride carbonica offre una prospettiva interessante per rendere la loro produzione al contempo più sicura e maggiormente sostenibile. Questo tipo di reazioni permette, partendo da ammine secondarie o primarie, di ottenerne i corrispettivi prodotti formilati o metilati utilizzando la CO_2 come fonte di carbonio in presenza di un agente riducente. Questa reazione rappresenta, inoltre, un approccio diagonale di valorizzazione della CO_2, poiché combina la sua riduzione con la formazione di nuovi

legami C-N[29]. Nel ruolo di riducenti una valida opzione è rappresentata dagli organosilani dal momento che sono agenti riducenti economici e non tossici, derivati da scarti dell'industria siliconica[30].

Nell'ambito della catalisi organometallica, i primi esempi fissazione riduttiva di ammine con CO_2 sono stati riportati in maniera indipendente nel 2013 da Cantat e da Beller, utilizzando rispettivamente catalizzatori di Zn e di Ru[31,32].

Lo sviluppo in questo campo ha portato allo studio prevalente sull'attività di catalizzatori basati sul Ru[33,34].

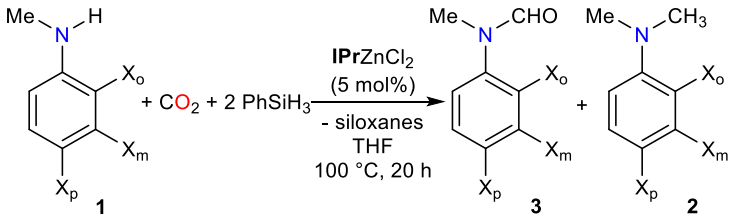


Figura 1.6 **|** *Esempio di metilazione di N-metilanilina per dare N-formil, N-metilanilina e N,N-di-metilanilina catalizzata da un complesso di Zn*[31].

Nonostante l'efficacia di queste procedure, l'utilizzo di metalli rari e la ricerca di condizioni di reazione più blande, ha fatto spostare l'attenzione verso l'utilizzo di metalli più abbondanti, e catalizzatori basati su Fe, Mn, Cu e Zn si sono rivelati degli ottimi esempi[35–37].

Da un punto di vista meccanicistico, nella maggior parte dei sistemi noti, il prodotto di metilazione, derivante da una riduzione con 6 elettroni, rappresenta lo step successivo alla formazione del prodotto formilato, derivante da una riduzione a 2 elettroni[31,38]. La formazione della formammide come intermedio di reazione permette dunque lo sviluppo di diverse strategie sintetiche in grado di controllare la selettività della reazione. In primo luogo, è possibile allungare i tempi di reazione per favorire la formazione del prodotto metilato. Inoltre, è stato mostrato che anche l'aumento della

temperatura di reazione è accompagnato da una maggiore selettività verso il prodotto metilato. In fine, anche la pressione di CO_2 e il riducente utilizzato possono giocare un ruolo sulla selettività del processo[38].

Inoltre, l'utilizzo di catalizzatori organometallici permette di controllare la selettività del processo variando l'intorno chimico del centro metallico dato dai leganti. In questo senso, di particolare interesse è il lavoro riportato da Li e He[28], nel quale viene presentato il primo esempio di selettività verso prodotti formilati o metilati determinata dai leganti in un sistema catalitico basato su un complesso di rame (figura 1.7).

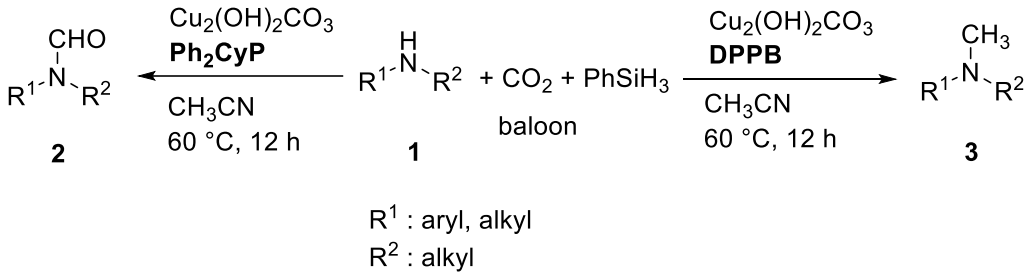


***Figura 1.7** | Funzionalizzazione riduttiva di ammine con CO_2 con selettività verso la formazione di formammide o N-metil ammina controllata dai leganti*[28].

Utilizzando carbonato basico di Cu(II), [$Cu_2(OH)_2CO_3$], come precursore di rame e inserendo in soluzione due diversi leganti fosfinici, Ph_2CyP (difenilcicloesilfosfina) e DPPB (1,4-difenilfosfinobutano) si nota che in entrambi i casi viene mantenuta una conversione elevata dell'ammina, ma utilizzando il Ph_2CyP si ha una selettività predominante per il prodotto formilato, mentre in presenza di DPPB la selettività è completamente spostata verso il prodotto metilato. In figura 1.8 è riportato il meccanismo proposto per la reazione, secondo cui la riduzione a dare formammide rappresenta un intermedio di reazione solamente in presenza del legante DPPB, che, in questo modo, permette di arrivare al prodotto metilato.

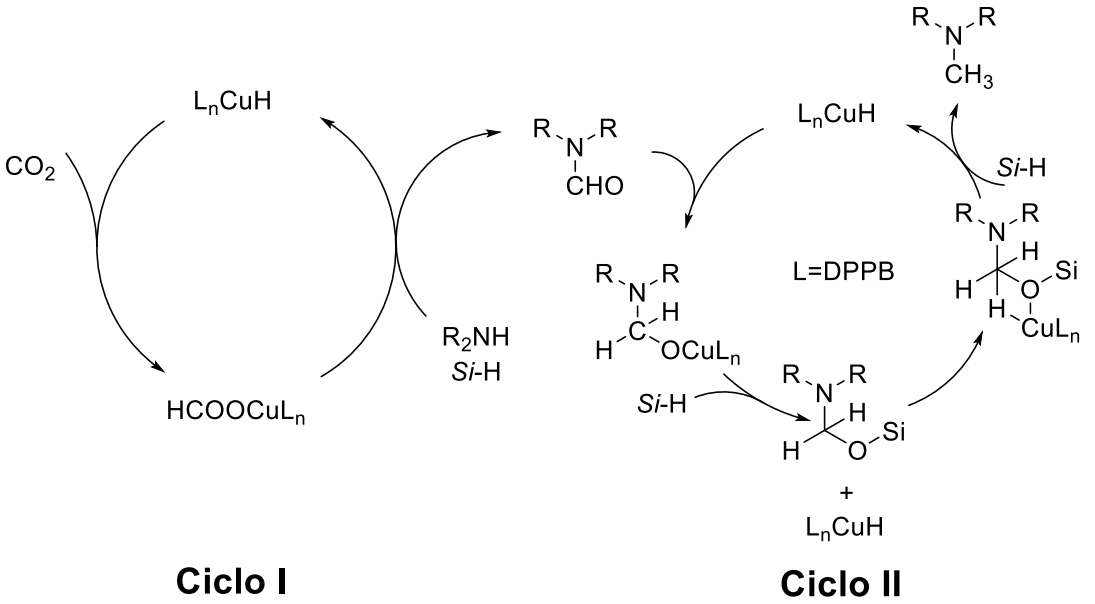


Figura 1.8 **|** *Meccanismo in due cicli proposto per la formilazione e metilazione di ammine con CO_2[28]. La selettività del processo è data dal fatto che solo il legante DPPB permette anche il secondo ciclo, mentre il legante Ph_2CyP permette solamente il primo.*

1.2 Catalizzatori metallorganici

Come evidenziato nei paragrafi precedenti, i complessi organometallici si stanno rivelando promettenti catalizzatori e l'interesse verso questa classe di catalizzatori omogenei sta crescendo. L'utilizzo di catalizzatori organometallici ha permesso lo sviluppo di nuovi processi, alcuni di questi estranei alla catalisi eterogenea, come per esempio il processo di idroformilazione di olefine[39]. Un campo di applicazione per la catalisi organometallica omogenea, verso il quale si guarda oggi con particolare interesse, date le sfide cruciali che la nostra società deve affrontare, è rappresentato dalla valorizzazione chimica della CO_2.

Il vantaggio principale della catalisi con complessi organometallici risiede nel fatto di avere in soluzione specie molecolari con una struttura ben definita e ciò permette lo studio e la comprensione del meccanismo di reazione. Grazie alla comprensione del meccanismo di reazione è quindi possibile ingegnerizzare il complesso

organometallico, modificandone il centro metallico e/o la struttura dei leganti, in modo da ottimizzarne l'attività catalitica, ma anche permettere la selettività del processo verso determinati prodotti e/o configurazioni[39]. D'altra parte, l'utilizzo di catalizzatori omogenei ha lo svantaggio della difficile separazione del catalizzatore dai prodotti; allo stesso tempo però, trattandosi di catalisi omogenea, l'attività del sito catalitico è molto più elevata rispetto alla catalisi eterogenea e ciò permette l'utilizzo di un minor carico di catalizzatore.

Un altro fattore di cui tener conto è che la maggior parte dei catalizzatori organometallici ad oggi sviluppati si basa sull'utilizzo di metalli pesanti, poco abbondanti nella crosta terrestre (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir); poco rappresentati rimangono i metalli appartenenti alla prima serie di transizione e ai gruppi principali.

1.2.1 Verso una catalisi organometallica con metalli della I serie di transizione

Sebbene la chimica organometallica abbia avuto origine con composti come il ferrocene e $Mn_2(CO)_8$, il suo sviluppo per applicazioni catalitiche si è avuto principalmente con lo studio dei metalli di fine serie di transizione (LTM, *Late Transition Metals*) come Ru, Pd, Rh, Ir e Pt[40]. L'impatto positivo dell'utilizzo di LTM in catalisi è stato riconosciuto ampiamente con i premi Nobel del 2001 (Ru), 2005 (Ru) e 2010 (Pd). Tuttavia, si stanno facendo pressanti alcune problematiche legate all'utilizzo di questi metalli. La prima di queste è legata alla tossicità di molti metalli di fine serie di transizione. Un secondo problema risiede nel fatto che molti LTM sono elementi poco abbondanti nella crosta terrestre, perciò la loro estrazione risulta molto dispendiosa sia a livello economico che a livello energetico. Inoltre, essendo questi

metalli richiesti anche da altri mercati oltre a quello chimico, ad esempio quello dell'elettronica di consumo e dell'automotive, il loro prezzo varia molto con le richieste del mercato[41].

Considerando queste problematiche legate all'utilizzo di LTM, durante gli ultimi anni, lo studio della chimica organometallica di elementi abbondanti della prima serie di transizione (*3d metals*) sta vivendo una rinascita[40–43]. Questi elementi, infatti, grazie alla loro maggiore abbondanza nella crosta terrestre possono rappresentare un'alternativa più economica e sostenibile in termini di estrazione, nonché relativamente meno tossica rispetto ai LTM[41].

In aggiunta ai motivi ecologici ed economici, lo studio di complessi organometallici di *3d metals* rappresenta una prospettiva intrigante anche da un punto di visto scientifico. I meccanismi di reazione seguiti dai processi coinvolgenti metalli della prima serie di transizione sono molto più complessi rispetto a quelli seguiti dai LTM. Infatti, al contrario dei LTM, che seguono tipicamente processi redox a due elettroni, come addizione ossidativa ed eliminazione riduttiva, i complessi di metalli della prima serie di transizione sono in grado di dare processi con trasferimento di singolo elettrone, (SET, S*ingle Electron Transfer*). La chimica radicalica associata a questi processi, oltre a rendere interessante il loro studio, apre una via per la scoperta e lo sviluppo di nuovi processi catalitici[41].

1.2.2 Carbeni N-eterociclici (NHC)

La scoperta e caratterizzazione da parte di Arduengo nel 1991 del primo carbene N-eterociclico stabile[44] (figura 1.9) ha senza dubbio aperto la strada ad un nuovo filone di ricerca.

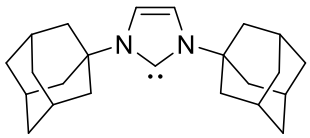


Figura 1.9 | *Struttura del primo carbene N-eterociclico libero isolato*[44].

A partire da questa scoperta, negli ultimi decenni i carbeni N-eterociclici (NHC) sono diventati una delle classi di leganti più studiate nella chimica organometallica promuovendo un grandissimo sviluppo in questo settore. I leganti NHC si comportano infatti come tipici leganti σ-donatori e possono dunque essere impiegati in alternativa ai classici leganti donatori di due elettroni come ammine, eteri e fosfine nella coordinazione di centri metallici[45]. L'esempio più famoso di applicazione di complessi con leganti NHC è certamente rappresentato dai complessi di Ru(II) utilizzati come catalizzatori omogenei per la metatesi di olefine[46] (figura 1.10), che hanno valso il premio Nobel per la chimica a Grubbs nel 2005.

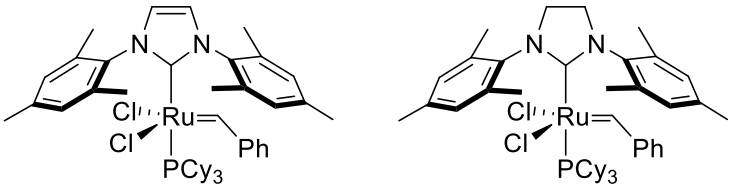


Figura 1.10 | *Catalizzatori di Grubbs di seconda generazione per la metatesi di olefine*[47].

Tuttavia, lo studio delle proprietà dei complessi con leganti NHC non si limita alla catalisi, infatti essi trovano ottime applicazioni anche in campo medico, dei materiali luminescenti e della chimica supramolecolare[48].

Molte delle proprietà dei complessi con leganti NHC derivano dal fatto che il legame M-C_{NHC} sia particolarmente stabile. Questa caratteristica stabilità degli NHC deriva dalla loro singolare struttura. La presenza in alfa al carbonio carbenico di due atomi di azoto stabilizza il carbene grazie all'esplicarsi di un effetto induttivo, mediante il quale i due azoti, più elettronegativi, attraggono densità elettronica sigma dal carbonio; e di un effetto mesomerico, grazie al quale gli orbitali p_π degli atomi di azoto donano densità elettronica π all'orbitale vuoto p sul carbonio (figura 1.11). La combinazione di questi due effetti rende il NHC particolarmente stabile[49].

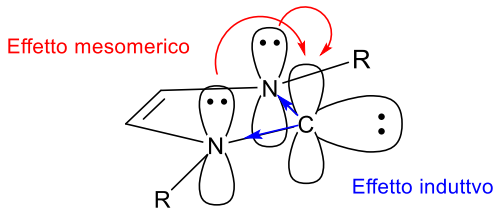


Figura 1.11 | *Effetto induttivo ed effetto mesomerico conferiscono al carbene N-eterociclico la sua caratteristica stabilità.*

La stabilità del frammento N-C-N è inoltre favorita dalla presenza di una struttura ciclica e una stabilizzazione ancora maggiore viene data dalla presenza di un'insaturazione tra le posizioni 4 e 5 dell'anello, grazie alla formazione di un anello aromatico[50].

Tra i carbeni N-eterociclici l'esempio maggiormente studiato è rappresentato dal imidazolin-2-ilidene insaturo, ma non mancano gli esempi di anelli con un numero maggiore di atomi e con eteroatomi differenti dall'azoto, come ossigeno, zolfo e fosforo[51] (figura 1.12).

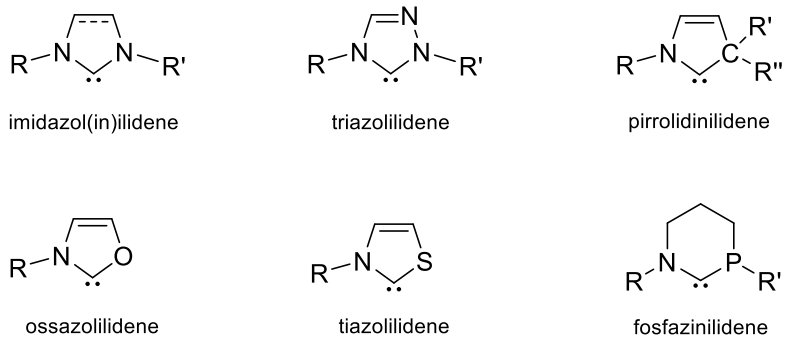


Figura 1.12 **|** *Esempi di carbeni eterociclici.*

I carbeni N-eterociclici maggiormente diffusi, di tipo imidazolin-2-ilidene, vengono generalmente ottenuti a partire dai corrispondenti sali di azolio. A loro volta, questi possono essere sintetizzati attraverso due strategie differenti: sostituzione nucleofila o reazioni multicomponente per la formazione dell'eterociclo N-sostituito[51]. Nel primo caso (figura 1.13) si fa avvenire una sostituzione nucleofila sugli atomi di N dell'anello imidazolico utilizzando alogenuri alchilici.

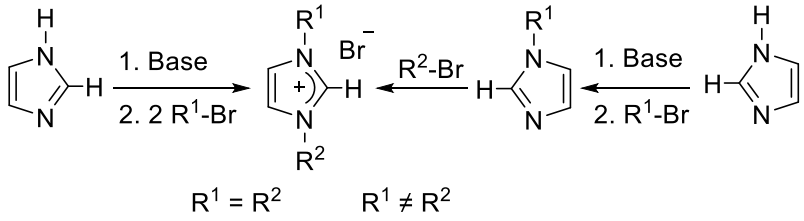


Figura 1.13 **|** *Sintesi di NHC funzionalizzati tramite sostituzione nucleofila sull'N imidazolico*[51].

In questo modo è possibile funzionalizzare i due atomi di azoto imidazolici sia con lo stesso frammento sia con frammenti differenti, per alchilazioni successive. In generale questo metodo è limitato alla funzionalizzazione dell'azoto con sostituenti alchilici.

La via di reazione multicomponente (figura 1.14) consente la costruzione dell'anello imidazolico attraverso la ciclizzazione di un'ammina primaria, gliossale e formaldeide in presenza di un acido di Brønsted.

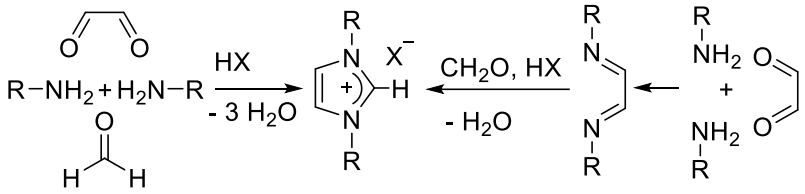


Figura 1.14 | *Sintesi di NHC funzionalizzati attraverso reazione multicomponente che permette la costruzione di un anello imidazolico*[51].

Questa strategia è particolarmente utile nella sintesi di imidazoli N-N'-sostituiti simmetricamente o per la sintesi di imidazoli N-funzionalizzati con sostituenti arilici. Inoltre, utilizzando derivati del gliossale diversamente sostituiti è possibile avere la funzionalizzazione anche del *back bone* dell'imidazolo.

La funzionalizzazione dell'imidazolo permette di modificare le proprietà elettroniche e steriche del legante ed, inoltre, l'introduzione di gruppi funzionali è in grado di modificare ampiamente la stabilità e la reattività dei complessi risultanti[52].

Attraverso la funzionalizzazione dell'NHC è possibile, inoltre, ottenere dei leganti chelanti polidentanti che conferiscono particolare stabilità al complesso metallico grazie all'effetto chelante. Dalla funzionalizzazione inoltre è possibile ottenere leganti ibridi, cioè leganti che presentano atomi donatori con proprietà chimiche differenti[53]. In questo modo è possibile la sintesi di leganti NHC ibridi che associano al carattere *soft*, tipico del carbonio carbenico, un donatore dal carattere più *hard*. Tra questi, particolare interesse hanno riscosso i leganti misti O-NHC. Leganti di questo tipo, infatti, sono in grado di dare complessi con tutti i metalli della tavola periodica[54]. Questa tendenza deriva dalla presenza di un donatore all'ossigeno, di carattere *hard*, che consente la coordinazione anche con metalli dei gruppi principali e della prima

serie di transizione, con cui gli NHC da soli, di carattere *soft*, difficilmente riescono a formare complessi stabili.

1.2.3 Sintesi di complessi metallici con leganti NHC

La sintesi dei primi complessi NHC è stata riportata da Wanzlick nel 1968[55], ma l'argomento rimase quiescente per molti anni prima di diventare un argomento di ricerca molto studiato. Contrariamente ai leganti fosfinici, infatti, la coordinazione di NHC a centri metallici richiede l'attivazione del precursore del legante e ciò può complicarne la coordinazione. Nonostante ciò, negli anni sono stati studiati diversi metodi per la preparazione di complessi NHC, contribuendo alla crescita di un nuovo filone all'interno della chimica organometallica. Le metodologie di sintesi di complessi con leganti NHC possono essere suddivise in base alla natura del precursore NHC e del metodo di attivazione utilizzato[56].

Sfruttando la relativa stabilità dei carbeni NHC, uno dei metodi concettualmente più semplici consiste nella reazione diretta tra un carbene N-eterociclico libero, ottenuto per deprotonazione di un sale di azolio con una base forte, ed un precursore metallico (figura 1.15).

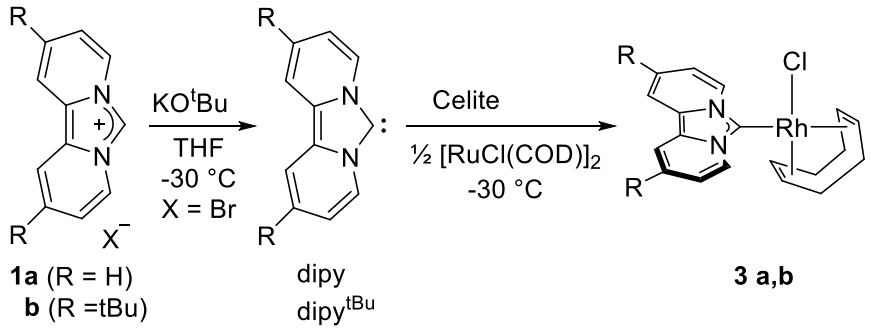


***Figura 1.15** | Esempio di sintesi di un complesso di Ru con legante NHC mediante precedente ottenimento del carbene libero*[57].

L’ isolamento del carbene libero è però delicato e richiede di lavorare in condizioni inerti e con solventi perfettamente anidri. Per questo in molti casi è preferibile generare il carbene libero *in situ* ed isolare successivamente il complesso metallico una volta formato. Quest’ultimo, infatti, presenta generalmente una maggiore stabilità rispetto al carbene libero. Il metodo più diffuso per la sintesi di complessi con leganti NHC consiste, infatti, nella deprotonazione *in situ* di sali di azolio con una base. Anche in questo caso il carbene libero può essere ottenuto con l’utilizzo di basi forti, in grado di garantire la completa deprotonazione del precursore di azolio in soluzione. In questo modo, il carbene libero genereato *in situ* è in grado di reagire facilmente in presenza di un precursore del metallo in soluzione per formare il complesso NHC. In aggiunta all’utilizzo di basi forti, sono state sviluppate anche strategie sintetiche che mostrano la possibilità di ottenere la deprotonazione *in situ* del sale di azolio e la sua complessazione al centro metallico in presenza di basi deboli. Le basi deboli solitamente impiegate sono trietilammina, carbonati di potassio o di cesio e sodio acetato. In quest’ottica, è possibile evitare completamente l’utilizzo di una base esterna utilizzando come precursore del metallo complessi metallici con leganti basici, come acetati, alcossidi e acetilacetonati, in quando, anche da soli, questi possono riuscire a promuovere la deprotonazione dei sali di azolio. In maniera analoga, utilizzando precursori basici come Ag_2O e Cu_2O, è possibile ottenere i relativi complessi NHC di Ag(I) e Cu(I).

Esistono inoltre strategie sintetiche di complessi NHC che consentono la complessazione senza la formazione preliminare di un carbene libero in soluzione. La più comune consiste nella reazione di transmetallazione da complessi NHC di Ag(I) (figura 1.16). I complessi NHC di Ag(I) sono, infatti, in grado di promuovere il trasferimento di carbene e, in presenza di un precursore di un altro metallo,

generalmente un alogenuro, è possibile ottenere la formazione del rispettivo complesso NHC del metallo.

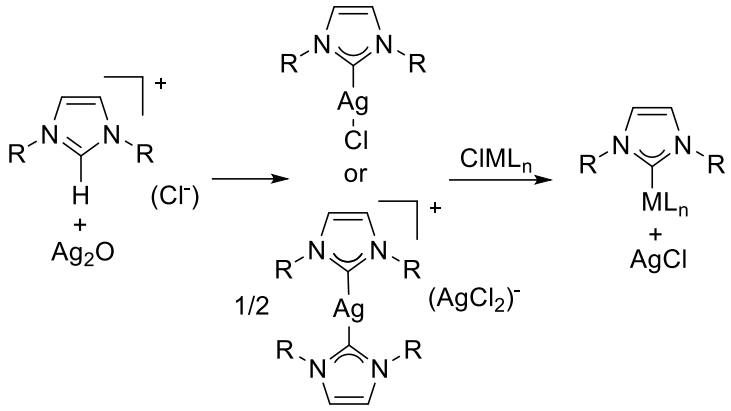


Figura 1.16 *| Esempio di sintesi di complessi metallici con leganti NHC per transmetallazione da complessi NHC di Ag(I)*[56].

La labilità del legame Ag-NHC e la scarsa solubilità dell'alogenuro di Ag che si forma come sottoprodotto, sono considerati i contributi maggiori alla *driving force* per questo tipo di reazioni. Questo approccio sintetico ha permesso la sintesi di complessi NHC con numerosi centri metallici, come Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru[56].

Infine, un'altra tipologia di sintesi che non prevede la generazione di un carbene libero in soluzione, è rappresentata dalla addizione ossidativa del legame C_{NHC}-X (X = Me, alogeno, H) di un catione imidazolo verso centri metallici in basso stato di ossidazione ed elettron ricchi (figura 1.17).

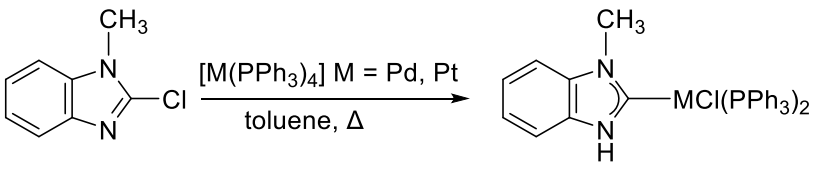
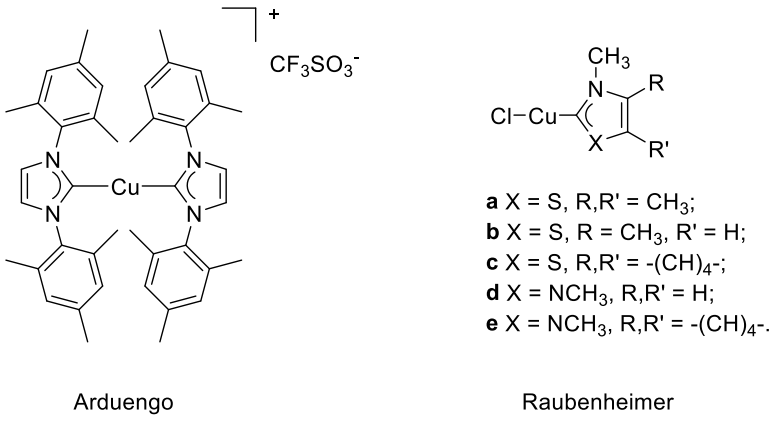


Figura 1.17 *| Esempio di sintesi di complessi metallici di Pd e Pt attraverso addizione ossidativa al legame C_{NHC}-Cl*[58].

1.2.4 Complessi di Cu con leganti NHC

In un'ottica di sviluppo della chimica di catalizzatori omogenei a base di *3d metals*, più economici ed abbondanti rispetto ai LTM, il rame rappresenta un interessante candidato. Complessi di rame hanno sempre trovato numerose applicazioni in catalisi omogenea[59–61] e con la scoperta della classe di leganti NHC, si sono aperte nuove vie per lo sviluppo di processi catalitici in grado di sfruttare complessi NHC di Cu, che si sono rivelati buoni catalizzatori anche in reazioni di trasferimento di carbene e nelle reazioni di cicloaddizione tra alchini e azidi, anche dette *click reactions*[62–65]. Inoltre, l'interesse per le applicazioni catalitiche di complessi NHC di Cu ricade anche verso reazioni di valorizzazione chimica della CO_2 come *C1 building block*, come formilazione e metilazione di ammine e carbossilazione di alchini terminali[38,66].

Tra i numerosi esempi di complessi NHC di Cu, la stragrande maggioranza è costituita da complessi di Cu(I)-NHC. La loro sintesi risulta particolarmente semplice dal momento che il carbene N-eterociclico è un donatore di tipo *soft*, perciò interagisce in maniera favorevole con un centro metallico di Cu(I), anch'esso di tipo *soft*. Non a caso i primi esempi di complessi di Cu-NHC riportati da Arduengo nel 1993[67] e da Raubenheimer nel 1994[68] mostrano complessi di Cu(I) (figura 1.18).



Arduengo Raubenheimer

Figura 1.18 **|** *Primi complessi di Cu(I) con leganti NHC riportati da Arduengo[67] (sinistra) e Raubenheimer[68] (destra).*

Meno rappresentata è la classe di complessi di Cu(II)-NHC[69,70], infatti, il primo esempio è stato riportato da Meyer con un decennio di ritardo rispetto ai complessi di Cu(I)[71]. La loro sintesi risulta più complicata dal momento che, in presenza di un centro metallico più *hard*, come è il Cu(II), l'interazione con il carbene NHC risulta poco efficace. Per favorire l'interazione tra un legante NHC ed un centro metallico di Cu(II), una strategia diffusa consiste nella funzionalizzazione del NHC con porzioni contenenti donatori più *hard*, come azoto e ossigeno (figura 1.19)[70,72–74].

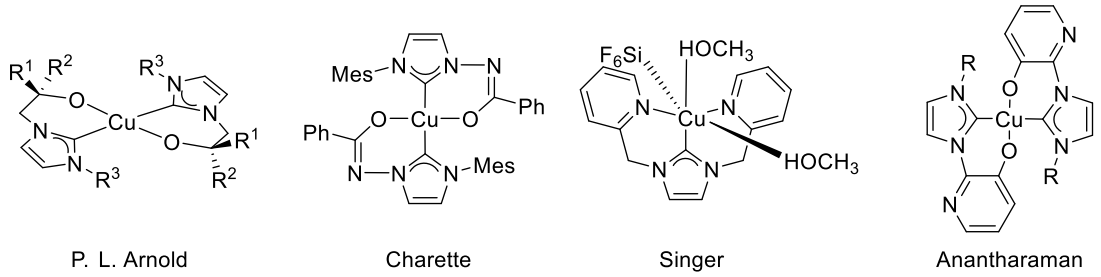


Figura 1.19 **|** *Esempi di complessi di Cu(II) con leganti NHC funzionalizzati con donatori all'ossigeno o all'azoto*[70,72–74].

Con leganti polidentati di questo tipo è inoltre possibile sfruttare l'effetto chelante per conferire maggiore stabilità al complesso.

Infine, sebbene rimanga un esempio ancora privo di applicazione, è interessante citare anche la possibilità, evidenziata dal gruppo di Kühn, di ottenere complessi stabili ed isolabili di Cu(III) con leganti tetradentati con quattro donatori carbenici N-eterociclici[69] (figura 1.20).

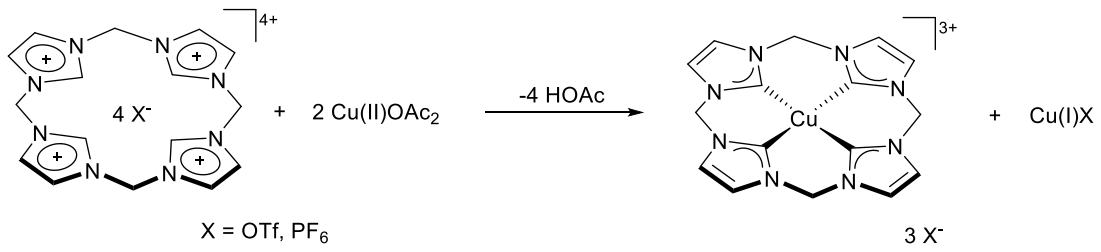


Figura 1.20 **|** *Sintesi di un complesso di Cu(III) con legante NHC per dismutazione di Cu(II), derivante da $CuOAc_2$, a Cu(III) e Cu(I) in presenza di un legante ciclico con quattro donatori NHC*[69].

Ad oggi, tra le strategie sintetiche per ottenere complessi NHC di Cu, la più diffusa è rappresentata dalla complessazione sfruttando basi deboli[65,70,75]. Tuttavia, non mancano esempi in cui viene utilizzata la via per transmetallazione da complessi di Ag(I)[76,77].

Capitolo 2: Obiettivi del lavoro di Tesi

La classe di leganti ibridi NHC-fenolato (figura 2.1) risulta essere non molto studiata e sono pochi gli esempi di complessi con questi leganti[78,79]. Grazie alla presenza di un donatore *soft* al carbonio (NHC) e di un donatore *hard* all'ossigeno (fenolato), leganti di questo tipo si possono rivelare ottimi nella complessazione di metalli della prima serie di transizione, generalmente con carattere più *hard* rispetto ai metalli della seconda e terza serie.

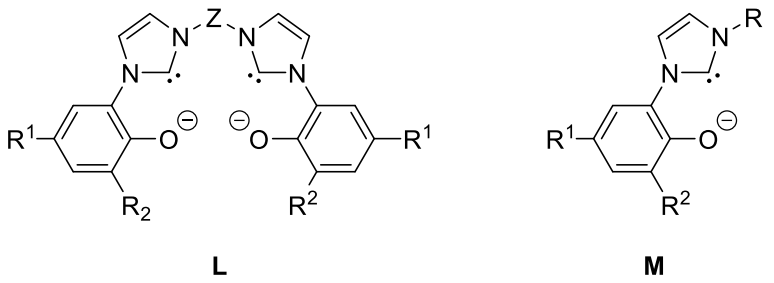


***Figura 2.1** | Formula generale per leganti ibridi NHC-fenolato tetra- (**L**, sinistra) e bi-dentati (**M**, destra).*

Tra i centri metallici della prima serie di transizione, sono pochi gli esempi riportati di complessi NHC di Cu(II)[69,70], perciò risulta interessante lo studio dell'interazione di leganti NHC-fenolato con un centro di Cu(II).

Un primo obiettivo del lavoro di Tesi consisterà dunque nella sintesi e caratterizzazione di complessi di Cu(II) sfruttando leganti NHC-fenolato (figura 2.2) e nell'analisi della geometria di coordinazione. Nel caso dei leganti tetradentati utilizzati in questo lavoro di Tesi la geometria di coordinazione prevista, poiché imposta dalla struttura stessa del legante, è quadrato planare (figura 2.2, sinistra). La stechiometria attesa tra il legante e il centro di rame è 1 a 1 (**[CuL]**). Potendo però il Cu(II) raggiungere facilmente anche la penta e la esacoordinazione, la formazione di solvento-complessi dovrà essere presa in considerazione.

Nel caso invece dei leganti bidentati, la stechiometria attesa per i complessi di Cu(II) è 1 a 2 (**[CuM$_2$]**). In questo caso, ipotizzando una geometria di coordinazione quadrato planare, sono possibili due stereoisomeri, rispettivamente **[CuM$_2$-*trans*]** e **[CuM$_2$-*cis*]** (figura 2.2, destra). Nel caso dei leganti bidentati inoltre, non può essere esclusa una geometria tetraedrica o una geometria distorta, con angoli con valori intermedi tra quelli attesi per le geometrie quadrato planare e tetraedrica. Anche in quest'ultimo caso andrà infine valutata la possibile formazione di solvento complessi.

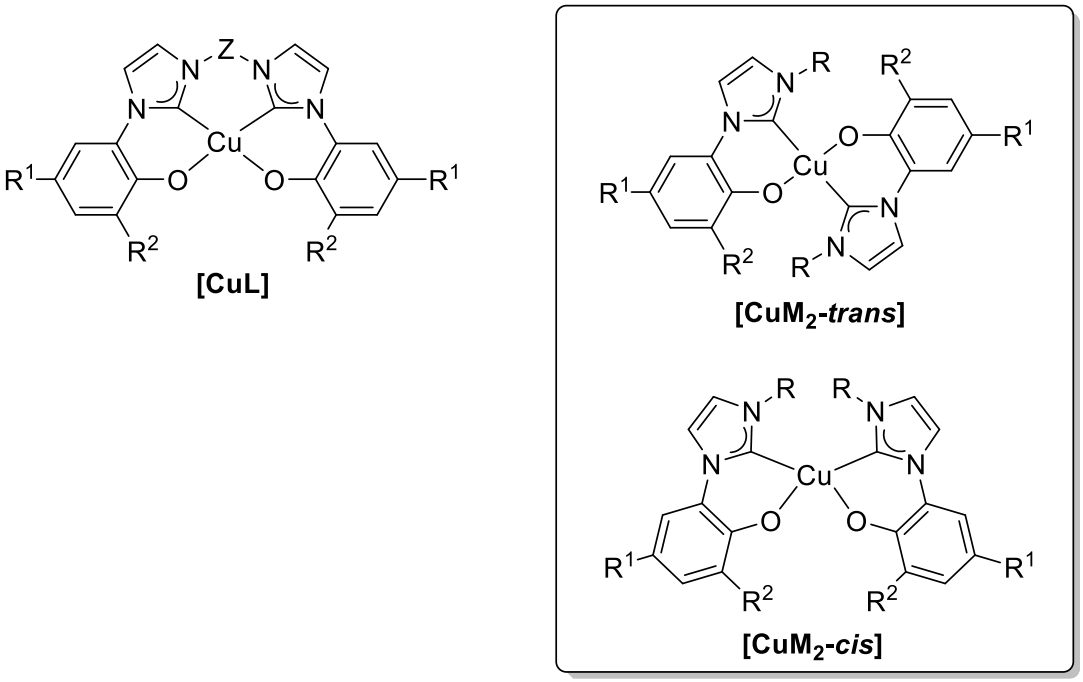


***Figura 2.2** | Strutture attese per i complessi NHC di Cu(II) con leganti tetradentati (**[CuL]**, sinistra), e bidentati (**[CuM$_2$]**, destra).*

La formazione dei complessi di Cu(II)-NHC sarà studiata prevalentemente mediante spettrometria ESI-MS e cristallografia ai raggi X, data la natura paramagnetica dei complessi di Cu(II).

Recentemente sono stati riportati degli esempi che evidenziano un'ottima attività per i centri di rame verso reazioni di formilazione e metilazione di ammine sfruttando la CO_2 come fonte di carbonio[26,27,38].

Un secondo obiettivo del lavoro di Tesi sarà lo studio preliminare dell'attività catalitica dei complessi di Cu(II)-NHC sintetizzati nella reazione di fissazione riduttiva di CO_2 con ammine (figura 2.3).

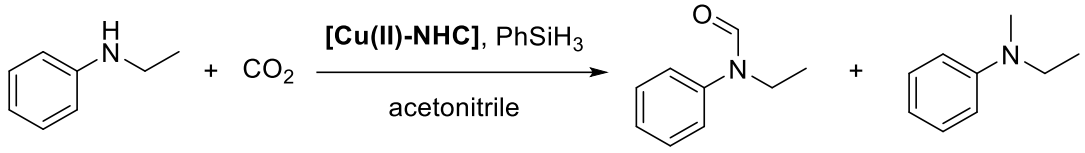


***Figura 2.3** | Schema di reazione per la fissazione riduttiva di CO_2 con N-etilanilina Cu catalizzata.*

Nell'ambito di valorizzazione chimica dell'anidride carbonica, un'altra reazione molto studiata consiste nella cicloaddizione di CO_2 con epossidi per dare carbonati ciclici. Dal momento che è stato mostrato come anche molecole organiche in grado di fungere da donatori di legame idrogeno possono essere usate come organocatalizzatori verso questo tipo di reazione, un terzo obiettivo del lavoro di Tesi consisterà nello studio preliminare della attività catalitica dei complessi ottenuti Cu(II)-NHC, ma anche dei sali di azolio, precursori dei leganti NHC-fenolato come catalizzatori nella reazione tra CO_2 e benzil glicidil etere per formare il corrispondente carbonato ciclico (figura 2.4).

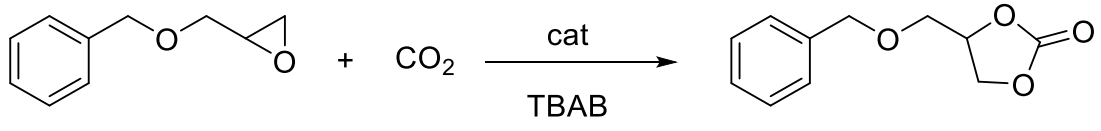


***Figura 2.4** | Schema di reazione per la cicloaddizione di CO_2 con epossidi catalizzata da coomplessi di rame oppure organocatalizzata.*

Negli studi catalitici che saranno effettuati, verranno valutati gli effetti di parametri sperimentali come la temperatura e la pressione di CO_2 sulle performances catalitiche dei composti studiati.

Capitolo 3: Risultati e discussione

3.1 Sintesi dei precursori dei leganti

La prima parte di questo lavoro di Tesi è consistita nella sintesi dei precursori dei leganti. I leganti oggetto di studio sono leganti ibridi NHC-fenolato, con donatori *soft* al carbonio e donatori *hard* all'ossigeno. Durante il lavoro di Tesi sono stati sintetizzati due tipi di leganti: leganti tetradentati bis(NHC)-bis(fenolato) di tipo $[O\hat{}C\hat{}C\hat{}O]^{2-}$ (**L**) e leganti bidentati NHC-fenolato di tipo $[C\hat{}O]^{-}$ ($\mathbf{M^X}$; **X** = **1**, **2**) (figura 3.1).

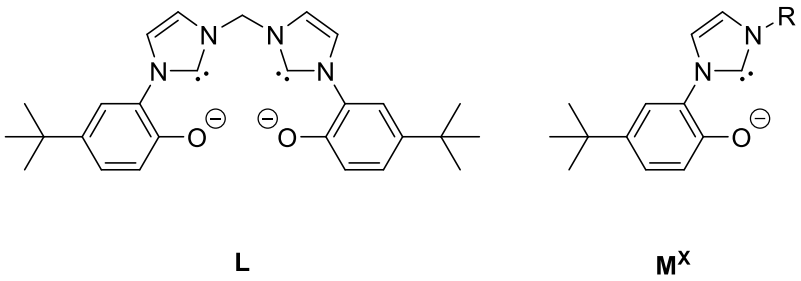


Figura 3.1 *| Formula dei leganti oggetto di studio.* ***M¹****: R = Me;* ***M²****: R = Bn.*

Al contrario di altri leganti, come fosfine e ammine, i leganti carbenici N-eterociclici necessitano uno step preliminare di attivazione dei rispettivi precursori, detti anche proleganti, per essere coordinati al metallo.

Il precursore del legante **L** è stato sintetizzato seguendo una procedura di sintesi ottimizzata in un precedente lavoro di Tesi[21] i cui passaggi generali sono illustrati in figura 3.2.

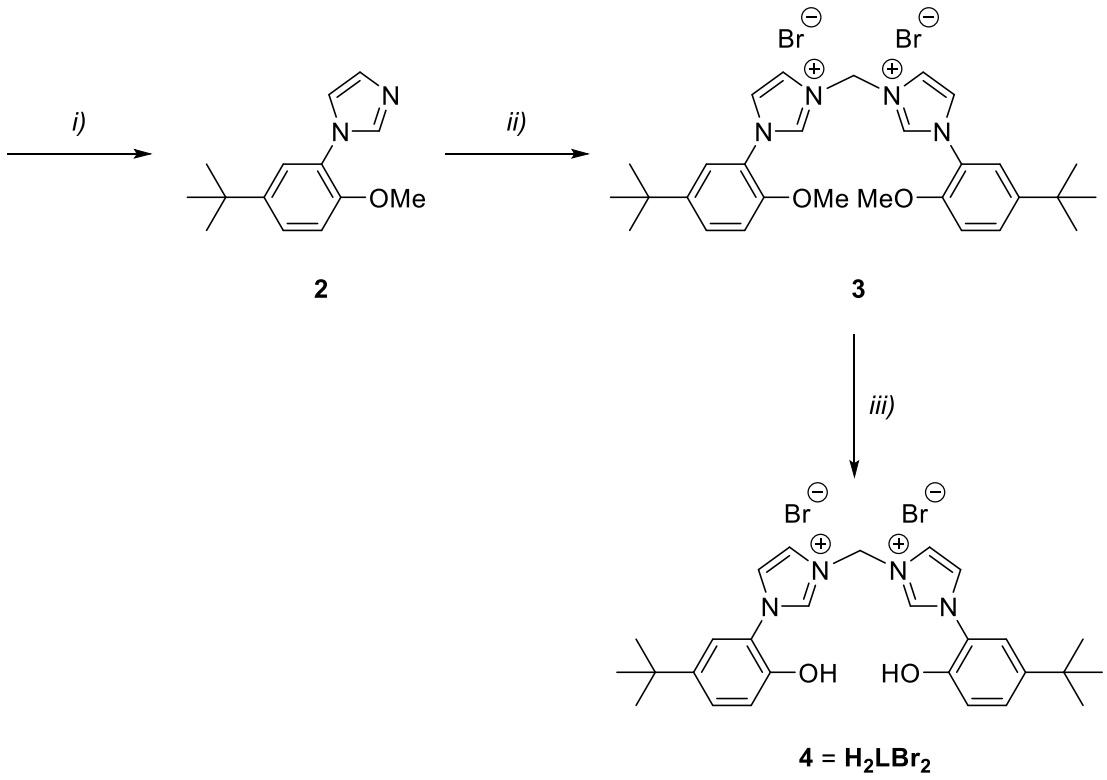


Figura 3.2 *| Schema generico per la sintesi del precursore del legante* ***L****. Le condizioni di reazione degli step i), ii) e iii) sono descritti nei successivi paragrafi.*

I precursori dei leganti $\mathbf{M^X}$ sono stati sintetizzati mediante una procedura sintetica adattata da quella del precursore **4**, ($\mathbf{H_2LBr_2}$) (figura 3.3).

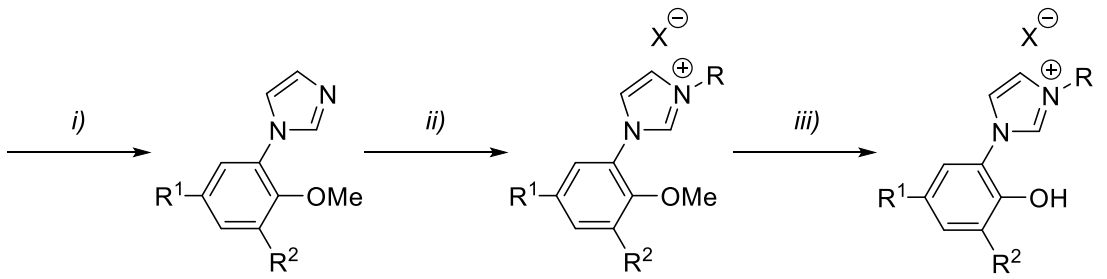


Figura 3.3 *| Schema generico per la sintesi del precursore dei leganti* $\boldsymbol{M^X}$*. Le condizioni di reazione degli step i), ii) e iii) sono descritti nei successivi paragrafi.*

In generale entrambe le procedure possono essere riassunte in tre passaggi:

i) Sintesi di imidazolo funzionalizzato in posizione 1 con un anello aromatico avente un gruppo metossido in posizione *orto*;

ii) Funzionalizzazione della posizione 3 del derivato imidazolico con sostituente alchilico (per i leganti di tipo **M**) oppure inserimento di un gruppo a ponte tra due anelli imidazolici (per il legante **L**);

iii) Deprotezione dei gruppi ossidrilici mediante demetilazione.

3.1.1 Sintesi del precursore del legante L

Il primo step (*i*), comune per entrambe le classi di proleganti **L** e **M**, consiste nell'ottenimento dell'imidazolo sostituito. La via seguita è quella della reazione multicomponente (cfr. paragrafo 1.2.2) per ciclizzazione di *o*-anisidina con gliossale, cloruro d'ammonio e formaldeide[51] (figura 3.4).

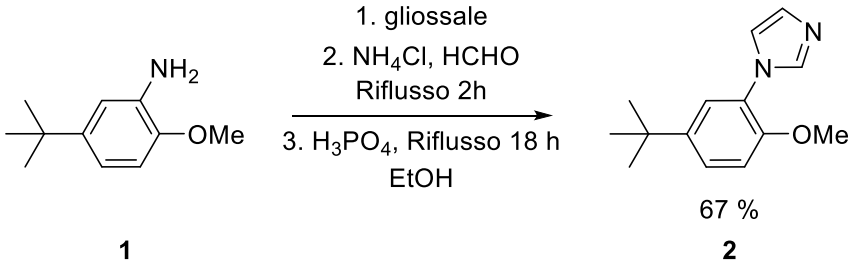


Figura 3.4 **|** *Conversione del gruppo amminico primario di o-anisidina in anello imidazolico funzionalizzato.*

L'analisi TLC (*Thin Layer Cromatography*) (eluente: acetato di etile) del grezzo di reazione evidenzia la formazione di tre prodotti. L'imidazolo funzionalizzato (**2**) è stato purificato tramite colonna cromatografica (eluente: acetato di etile). La sua formazione è stata confermata attraverso analisi ^{1}H NMR (figura 3.5). Nello spettro, sono ben riconoscibili i segnali relativi ai protoni ter-butilici (1.29 ppm) e a quelli

metossidici (3.79 ppm). I protoni dell'anello fenolico si ritrovano tra i 7.03 e 7.33 ppm, mentre protoni del backbone imidazolico cadono tra i 7.39 e i 7.42 ppm. Infine, il segnale a 7.88 ppm corrisponde al protone legato al carbonio procarbenico.

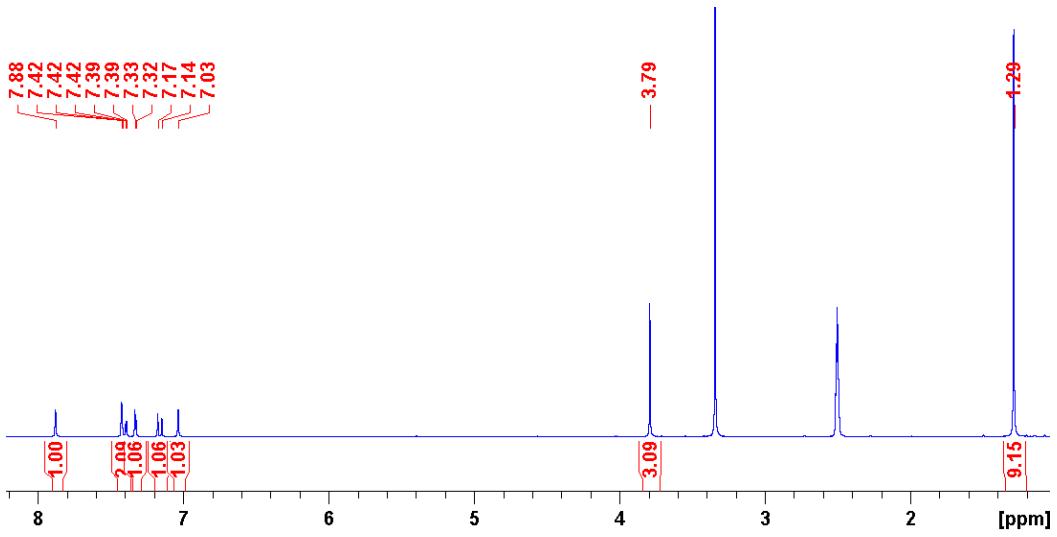


Figura 3.5 | *Spettro ^{1}H NMR in DSMO-d_6 dell'imidazolo funzionalizzato (**2**). Si riconoscono il picco residuo del solvente (2.50 ppm) e il segnale dell'acqua (3.33 ppm).*

Per la sintesi del prolegante **4** lo step successivo (*ii*) consiste nella connessione di due imidazoli (figura 3.6) mediante inserimento di un gruppo metilenico a ponte. Per generare un ponte ad un atomo di carbonio, come reagente alchilante è stato utilizzato dibromometano. La reazione di consiste in una sostituzione nucleofila (SN2) ed è stata condotta in condizioni *neat* in tubo a pressione utilizzando dibromometano in quantità stechiometrica. È possibile classificare questa reazione come quaternizzazione dell'azoto, in quanto permette, a partire da un'ammina terziaria, di ottenere un sale organico di ammonio.

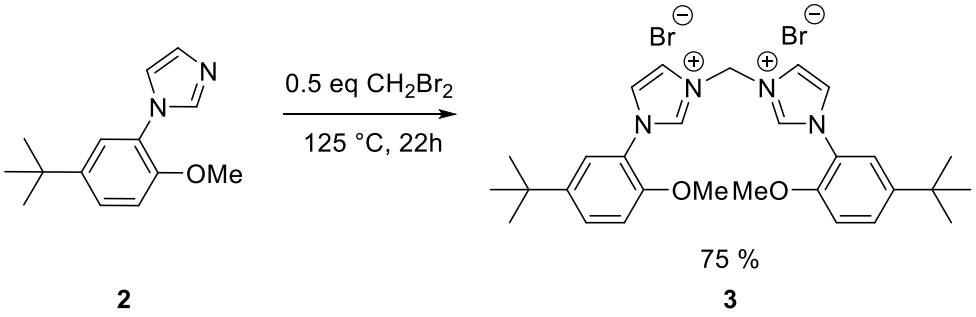


Figura 3.6 *| Inserimento di un ponte metilenico tra due imidazoli funzionalizzati per ottenere il sale di azolio* ***3****.*

L'avvenuta formazione del ponte è stata confermata dallo spettro ^{1}H NMR del prodotto (figura 3.7), in quanto, rispetto all'imidazolo di partenza (**2**), è ora presente un nuovo segnale a 6.99 ppm relativo ai protoni del ponte metilenico. Inoltre, a causa della quaternizzazione degli azoti imidazolici, **3** risulta un composto cationico in cui la carica positiva è distribuita sull'anello imizazolico. Nello spettro ^{1}H NMR si nota la natura cationica di **3** dal fatto che i segnali relativi ai protoni imidazolici cadono a *chemical shift* maggiori (8.24, 8.43, 10.18 ppm) rispetto allo spettro di **2**.

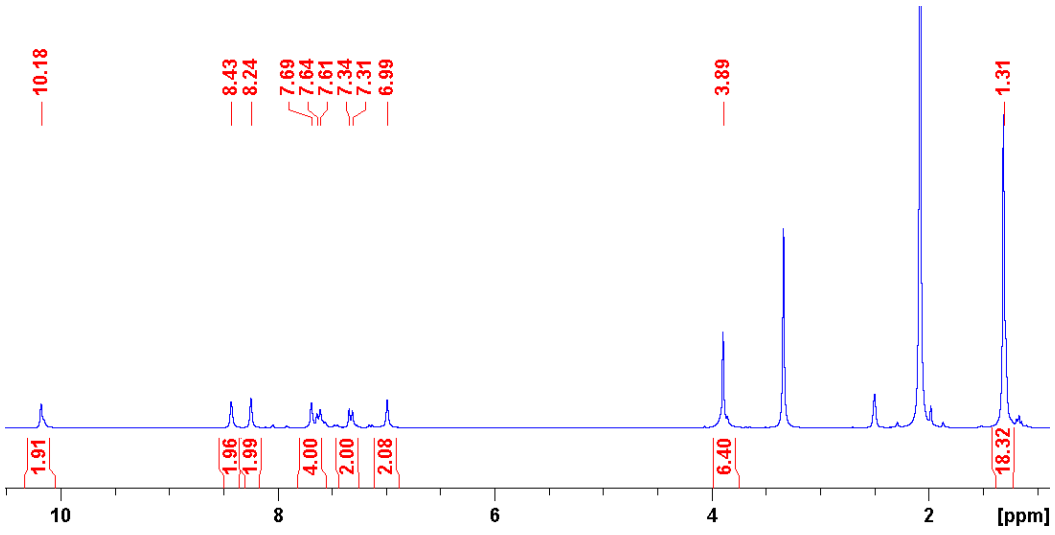


Figura 3.7 *| Spettro ^{1}H NMR in DSMO-d_6 del composto* ***3****. Si riconoscono il picco residuo del solvente (2.50 ppm) e il segnale dell'acqua (3.33 ppm). Il segnale molto intenso a 2.09 ppm è riconducibile alla presenza di acetone, probabilmente residuo di lavaggi del tubo NMR.*

Per lo step di deprotezione (*iii*), **3** è stato fatto reagire con HBr per rimuovere il gruppo metile e generare un gruppo fenolico (figura 3.8).

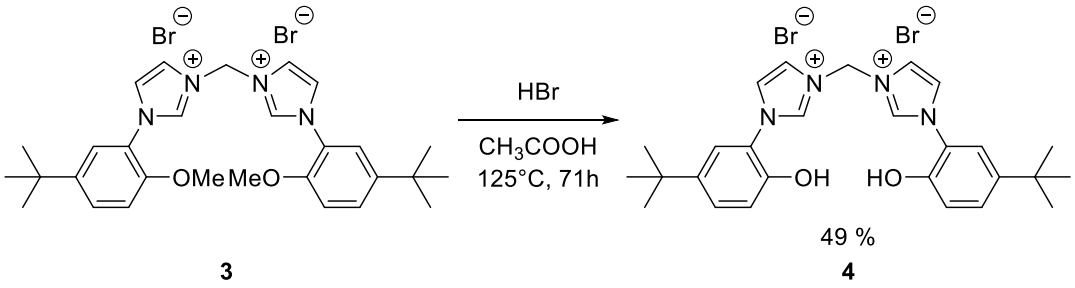


Figura 3.8 | *Demetilazione per ottenere **4**, precursore del legante **L**.*

L'avvenuta demetilazione è stata confermata attraverso analisi ^{1}H NMR. Nello spettro di **4** (figura 3.9) è infatti assente il picco a 3.93 ppm relativo ai protoni metilici presente nello spettro di **3**, mentre compare un segnale a 10.83 ppm assegnato al protone ossidrilico (cfr. figura 3.9).

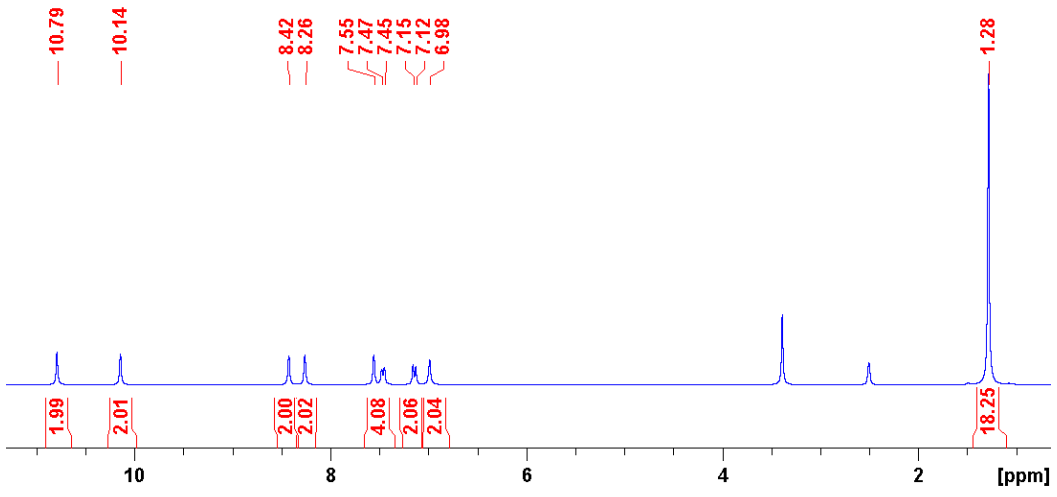


Figura 3.9 | *Spettro ^{1}H NMR in DSMO-d_6 del prolegante demetilato **4**. Si riconoscono il picco residuo del solvente (2.50 ppm) e il segnale dell'acqua (3.33 ppm).*

3.1.2 Sintesi dei precursori dei leganti M^X

La sintesi dei precursori dei leganti $\mathbf{M^X}$ è stata adattata dalla sintesi del precursore del legante **L**. I due leganti condividono lo stesso imidazolo funzionalizzato perciò il primo step di sintesi (*i*) è in comune (figura 3.4).

La differenza tra le sintesi si ha nel secondo step (*ii*), il quale per la sintesi del precursore del legante $\mathbf{M^X}$ prevede una semplice sostituzione nucleofila in posizione 3 (figura 3.10). Sono stati sintetizzati proleganti con sostituente metilico e benzilico, utilizzando rispettivamente metilioduro e benzilbromuro come agenti alchilanti.

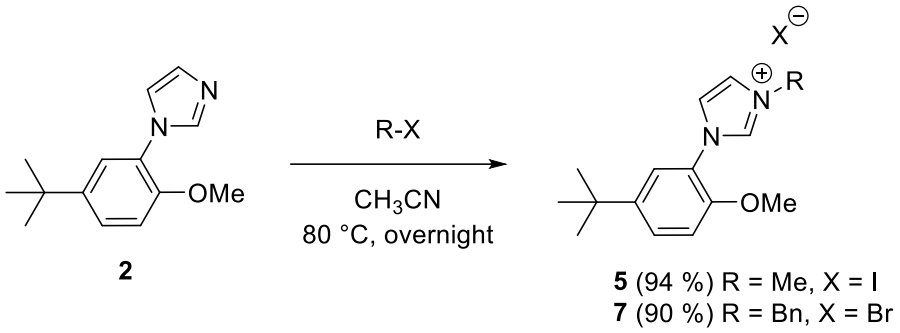


Figura 3.10 **|** *Funzionalizzazione dell'imidazolo in posizione 3 tramite sostituzione nucleofila.*

Entrambe le reazioni hanno dato rese elevate. La formazione dei sali di imidazolio disostituiti è stata confermata tramite analisi ^{1}H NMR. Rispetto allo spettro di **2**, lo spettro del composto **5** (figura 3.11) presenta un singoletto a 3.95 ppm dovuto ai protoni metilici.

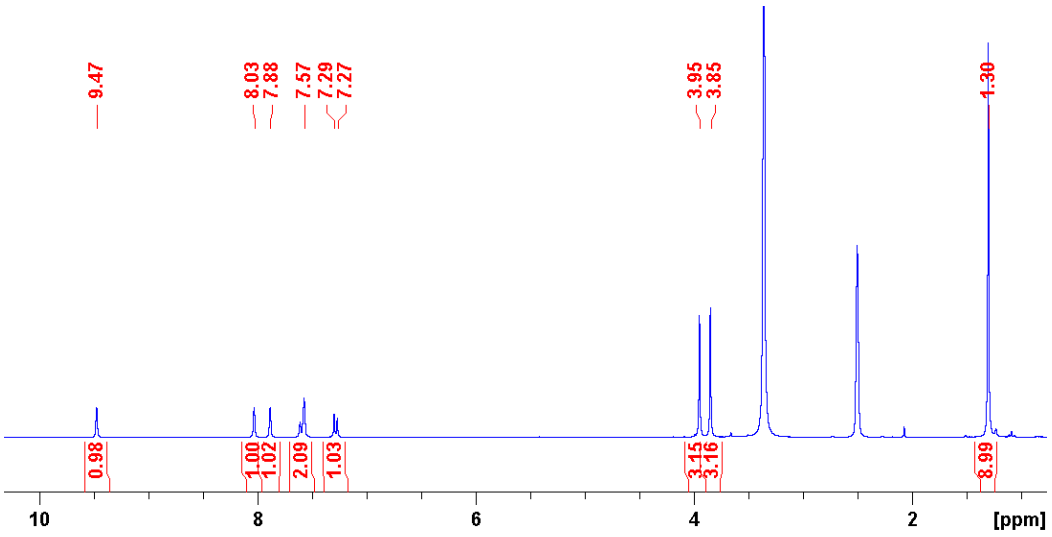


Figura 3.11 | *Spettro ^{1}H NMR in DSMO-d_6 del prodotto di metilazione dell'imidazolo (**5**). Si riconoscono il picco residuo del solvente (2.50 ppm) e il segnale dell'acqua (3.33 ppm).*

Nello spettro di **7** (figura 3.12) si riconosce il singoletto relativo ai protoni metilenici del benzile (5.54 ppm). Inoltre, la somma dei segnali della zona aromatica integra per cinque protoni in più rispetto allo spettro di **2**, confermando la presenza di un anello benzilico.

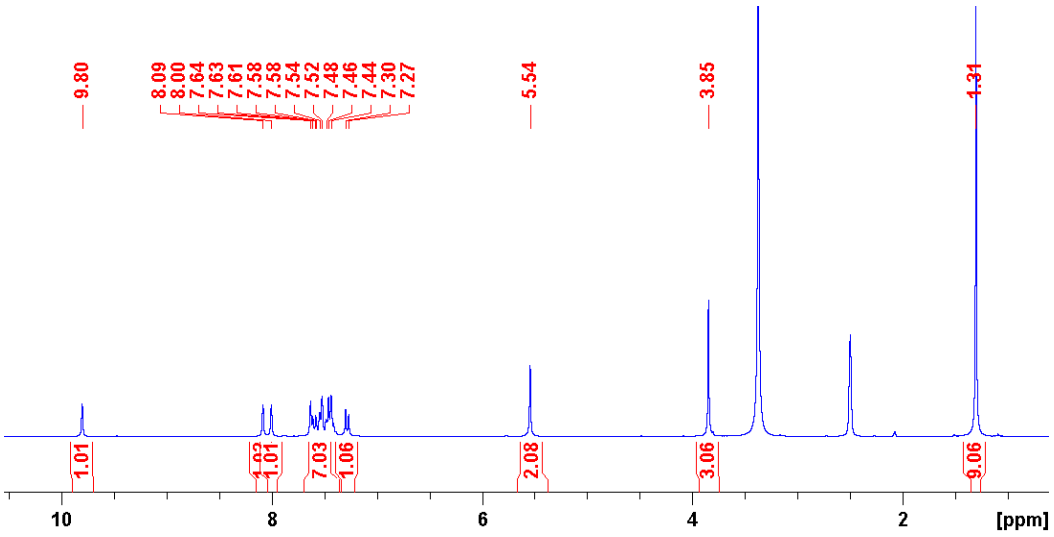


Figura 3.12 | *Spettro ^{1}H NMR in DSMO-d_6 del prodotto di alchilazione con benzile dell'imidazolo (**7**). Si riconoscono il picco residuo del solvente (2.50 ppm) e il segnale dell'acqua (3.33 ppm).*

Infine, in entrambi i casi, si ha uno spostamento dei segnali relativi ai protoni imidazolici verso *chemical shift* maggiori rispetto al reagente **2**, in linea con la formazione di una specie cationica, ovvero il sale di imidazolio.

Per ottenere i proleganti $\mathbf{M^X}$, lo step di deprotezione è stato mantenuto analogo a quello seguito per il prolegante **L** (figura 3.13).

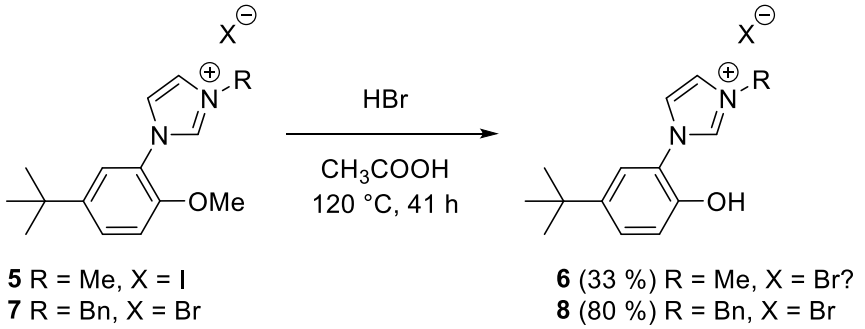


Figura 3.13 | *Demetilazione per ottenere i precursori dei leganti* $\boldsymbol{M^X}$.

Con il sale di imidazolio **5** in questo step sono stati riscontrati dei problemi legati al controanione. Avendo utilizzato metilioduro come agente metilante, il controanione di **5** è I^-, ma lo step (*iii*) di deprotezione avviene utilizzando HBr in largo eccesso, perciò il Br^- può sostituirsi a I^- come controanione. Questa sostituzione è, almeno in parte, avvenuta con buona probabilità. Durante la purificazione del prodotto **6**, le soluzioni delle acque di lavaggio sono risultate rosa-violacee, indicando la presenza di I_2, formatosi da I^- nelle condizioni impiegate, ma non è stato possibile determinare il grado di sostituzione. In questo modo nel prodotto isolato è rimasta un'incertezza sulla natura del controanione presente. Per evitare questo tipo di problematiche, ed avere un composto con una composizione nota, è stato deciso di lavorare con benzil bromuro come agente alchilante. Come atteso, l'isolamento e la purificazione di **8** sono risultati

più semplici e meno problematici rispetto a **6**, essendo presenti nel sistema solo anioni Br^-. L'analisi ^1H NMR conferma l'ottenimento delle specie desiderate (figura 3.14, 3.15). In entrambi i casi si nota la scomparsa del singoletto relativo ai protoni del gruppo protettore (3.85 ppm) che è stato sostituito da un gruppo ossidrilico. Dal momento che il protone acido del fenolo può essere scambiato velocemente in soluzione, il nuovo segnale relativo a questo protone non è presente nello spettro del precursore **6**. Il suo segnale lo si ritrova invece come singoletto (10.61 ppm) nello spettro del precursore **8**.

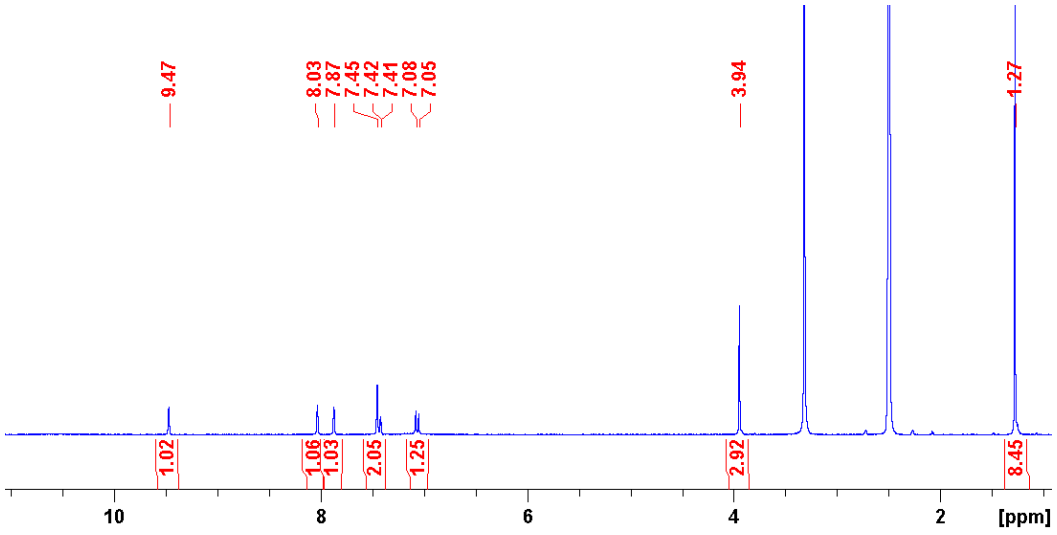


Figura 3.14 *| Spettro ^1H NMR in DSMO-d_6 del prolegante di* ***M¹ (6)****. Si riconoscono il picco residuo del solvente (2.50 ppm) e il segnale dell'acqua (3.33 ppm).*

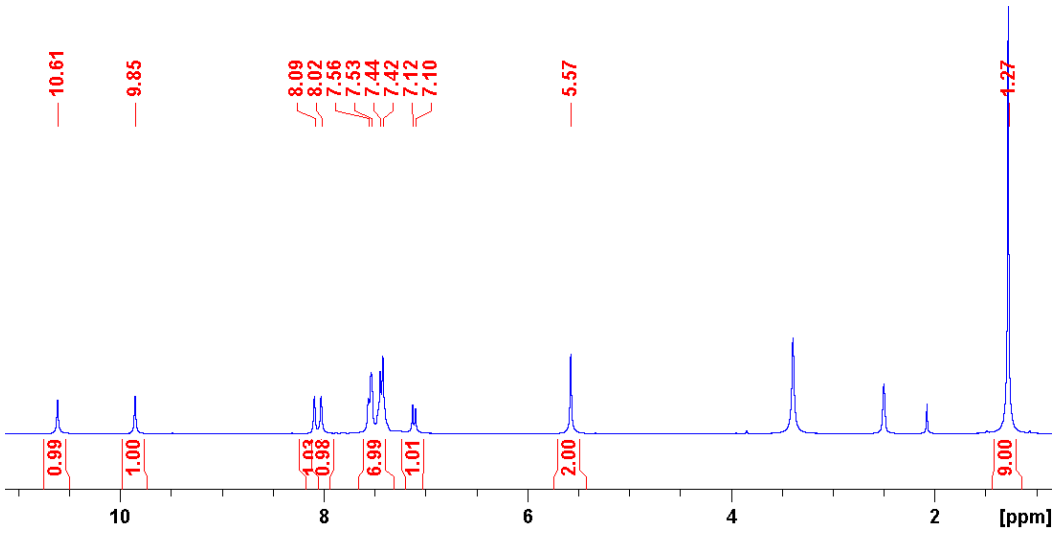


Figura 3.15 *| Spettro ^{1}H NMR in DSMO-d_6 del prolegante di* ***M²*** *(**8**). Si riconoscono il picco residuo del solvente (2.50 ppm) e il segnale dell'acqua (3.33 ppm).*

I proleganti ottenuti sono stati utilizzati per le prove di complessazione di centri di Cu(II).

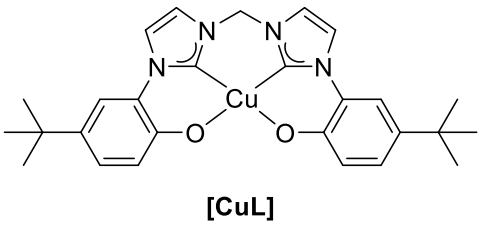
3.2 Sintesi dei complessi di Cu(II) con leganti NHC-fenolato

In generale la sintesi dei complessi di interesse è stata condotta facendo reagire un sale di azolio come precursore del legante, con un precursore di Cu(II) in presenza di una base debole (tri-etil-ammina o carbonato di potassio) (cfr. 1.2.3).

Dal momento che il centro metallico di Cu(II) è paramagnetico non è possibile utilizzare la spettroscopia NMR per monitorare l'andamento delle reazioni o per analizzarne i prodotti. La tecnica analitica più utile per questo scopo risulta dunque la spettrometria di massa. In particolare, il decorso delle reazioni e l'eventuale formazione del complesso sono stati seguiti attraverso analisi ESI-MS a bassa risoluzione, mentre per analizzare i prodotti più promettenti che sono stati isolati è stata usata analisi ESI-MS con una risoluzione maggiore.

3.2.1 Tentativi di sintesi del complesso [CuL]

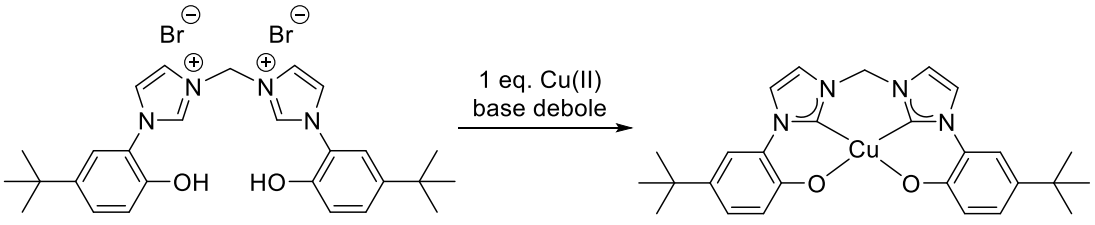
Utilizzando il legante **L**, il corrispettivo complesso **[CuL]** dovrebbe essere di geometria quadrato planare, con il legante coordinato in maniera chelante O^C^C^O (figura 3.16).



[CuL]

Figura 3.16 | *Formula generica del complesso di Cu(II) con legante **L** oggetto di studio.*

Per la sintesi del complesso **[CuL]** è stato utilizzato il sale di diazolio **4** come prolegante e i diversi tentativi di complessazione hanno coinvolto la variazione del precursore metallico, della base e delle condizioni di reazione (figura 3.17).



4 **[CuL]**

Figura 3.17 | *Reazione generica per la sintesi di complessi NHC di Cu(II) con base debole.*

I tentativi di sintesi sono riassunti in tabella 3.1. Come è possibile notare dalla tabella, nessun tentativo ha portato alla sintesi del complesso **[CuL]**.

Tabella 3.1 | *Condizioni impiegate per la sintesi del complesso* ***[CuL]*** *(**9**).*

Entr.	Precursore di Cu(II)	Base	Solvente	Temp. / °C	Tempo / ore	Condizioni	Resa / %
1	$CuCl_2$	K_2CO_3	H_2O	T amb.	3	aerobiche	-
2	CuO	-	MeOH	50	40	inerti	-
3	$Cu(acac)_2$	NEt_3	MeCN	50	16	inerti	-
4	$Cu(acac)_2$	NEt_3	MeCN	50	3	inerti	-
5	$Cu(acac)_2$	NEt_3	MeOH	50	21	inerti	-
6	$Cu(acac)_2$	K_2CO_3	MeCN	50	16	inerti	-
7	$Cu(OAc)_2$	K_2CO_3	MeCN	T amb.	16	inerti	-
8	$Cu(OAc)_2$	-	DMSO	40	3	aerobiche	-
9	$Cu(OAc)_2$	-	MeCN	40	3	aerobiche	-
10	$CuBr_2$	NEt_3	MeCN	50	16	inerti	-
11	$Cu(OAc)_2$	K_2CO_3	MeCN	T amb.	24	inerti	-
12	$Cu(OAc)_2$	K_2CO_3	DCM	T amb.	24	inerti	-

In seguito verranno descritti due tentativi di sintesi che comunque si sono rivelati in qualche modo di interesse.

Le prove di complessazione nelle quali è stato usato $Cu(acac)_2$ come precursore di rame (prove ***3***-***6***) hanno permesso la formazione in maniera riproducibile di due prodotti, visti con analisi di massa, contenenti rame ed isolati sotto forma di solido marrone scuro. Questi, hanno rispettivamente m/z = 551 e 592 (figura 3.18). Quest'ultimo in particolare ha suscitato interesse dal momento che è stato inizialmente ricondotto all'addotto $\mathbf{[CuL(MeOH)_2Na]^+}$, in cui due molecole di metanolo sono coordinate nelle posizioni apicali del complesso **[CuL]** e lo ione sodio rende l'addotto carico.

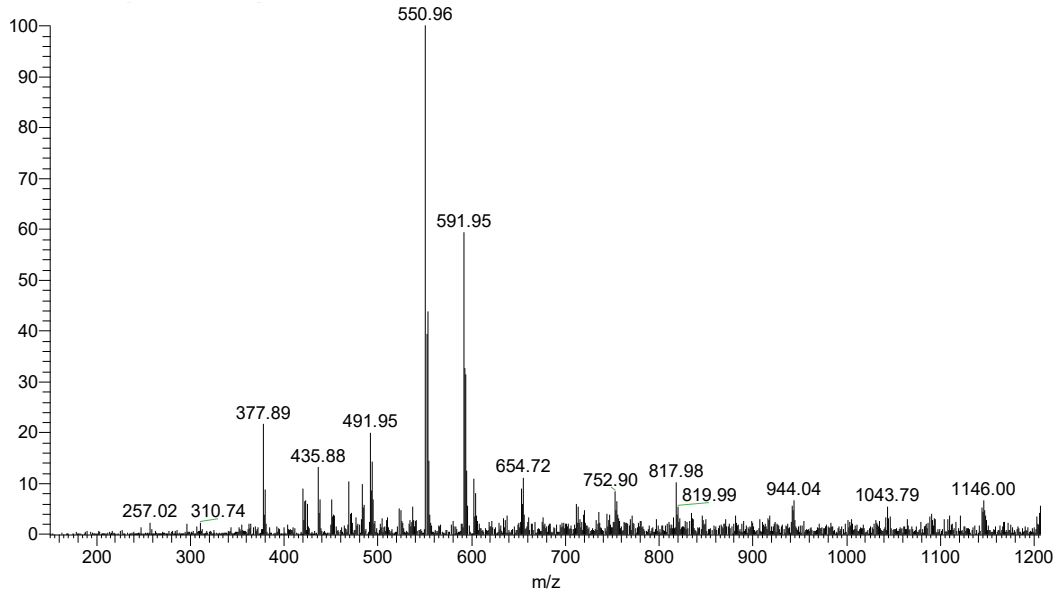


Figura 3.18 **|** *Spettro ESI(+)-MS che mostra la formazione di due specie contenenti rame a m/z = 551, 592.*

La formazione del complesso **[CuL]** da questi tentativi di sintesi è stata però confutata da analisi MS-MS sul prodotto. Come si può notare in figura 3.19, la specie perde un frammento di 100 m/z, riconducibile alla perdita di una molecola di acetilacetone (MM_{esatta} = 100 u.d.m.).

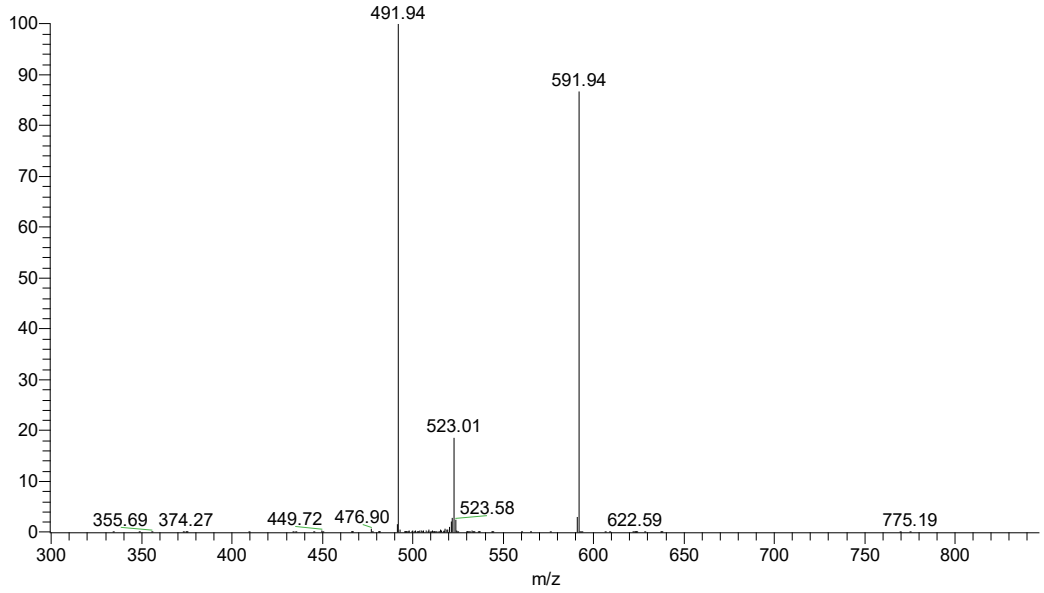


Figura 3.19 **|** *Analisi MS-MS della specie con m/z = 592. La specie perde un frammento di 100 unità m/z.*

La presenza di acetilacetone rimasto coordinato al centro di rame nel prodotto sotto forma di acetilacetonato è stata quindi studiata attraverso spettroscopie IR e UV-Vis. Come è possibile notare dal confronto degli spettri registrati (figure 3.20, 3.21), gli spettri del prodotto sono molto più simili agli spettri del precursore $Cu(acac)_2$ piuttosto che a quelli del prolegante **4**. Con i dati raccolti è stata dunque confermata la presenza di acetilacetonato coordinato al centro di rame e confutata la formazione del complesso **[CuL]**.

Non sono state condotte altre analisi per caratterizzare i prodotti di queste reazioni.

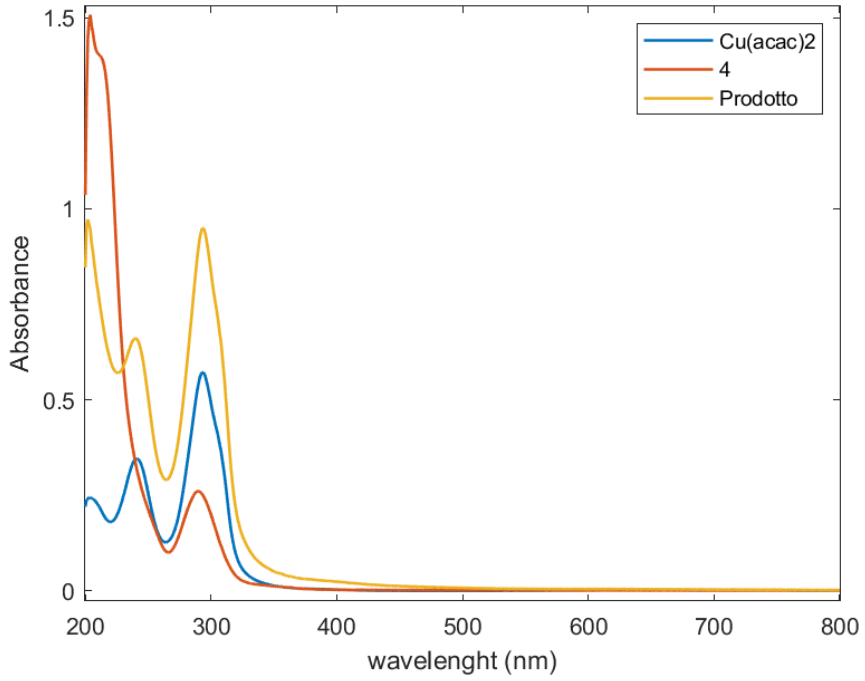


Figura 3.20 **|** *Confronto tra spettri UV-Vis del prolegante* ***4****, $Cu(acac)_2$ e prodotto ottenuto. Per l'analisi sono state preparate tre soluzioni in MeOH, una per ogni composto, a concentrazione 0.1 mM.*

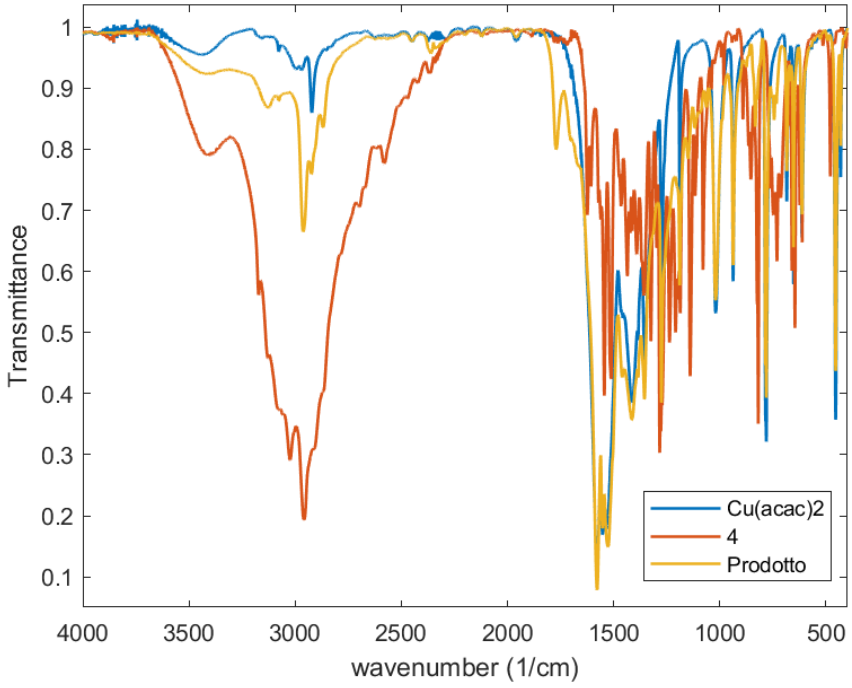


Figura 3.21 **|** *Confronto tra spettri IR del prolegante **4**, $Cu(acac)_2$ e prodotto ottenuto.*

Altri tentativi interessanti sono quelli riportati alle entrate ***8*** e ***9*** in tabella 3.1, in quanto il focus è stato spostato verso la sintesi di complessi di Cu(III) con il legante **L** (figura 3.22), in linea con quanto riportato dal gruppo di Kühn[69] (cfr. 1.2.4).

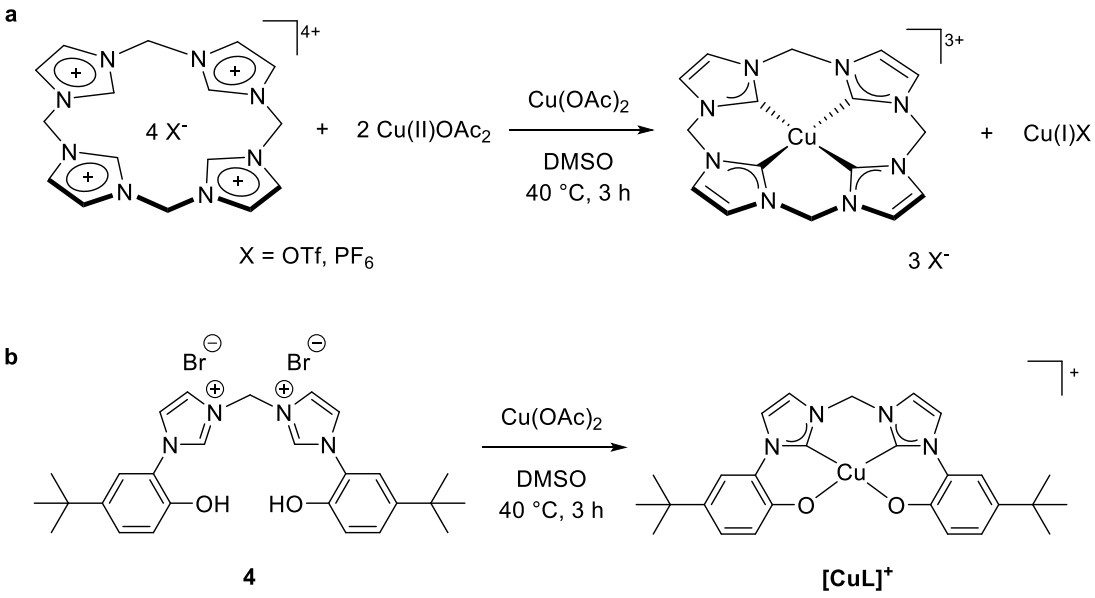


Figura 3.22 **|** ***a)*** *Reazione di sintesi di un complesso NHC di Cu(III) a partire da $Cu(OAc)_2$[69]; **b)** Schema di reazione pensato per il tentativo di sintesi di un complesso di Cu(III) con **L** come legante.*

Dalla reazione è stato isolato un prodotto che tuttavia l'analisi di massa ha evidenziato non corrispondere al complesso di Cu(III) atteso, **[CuL]**$^{+}$, ma nemmeno al complesso di Cu(II) **[CuL]** (figura 3.23). Il prodotto della reazione rimane ancora incognito.

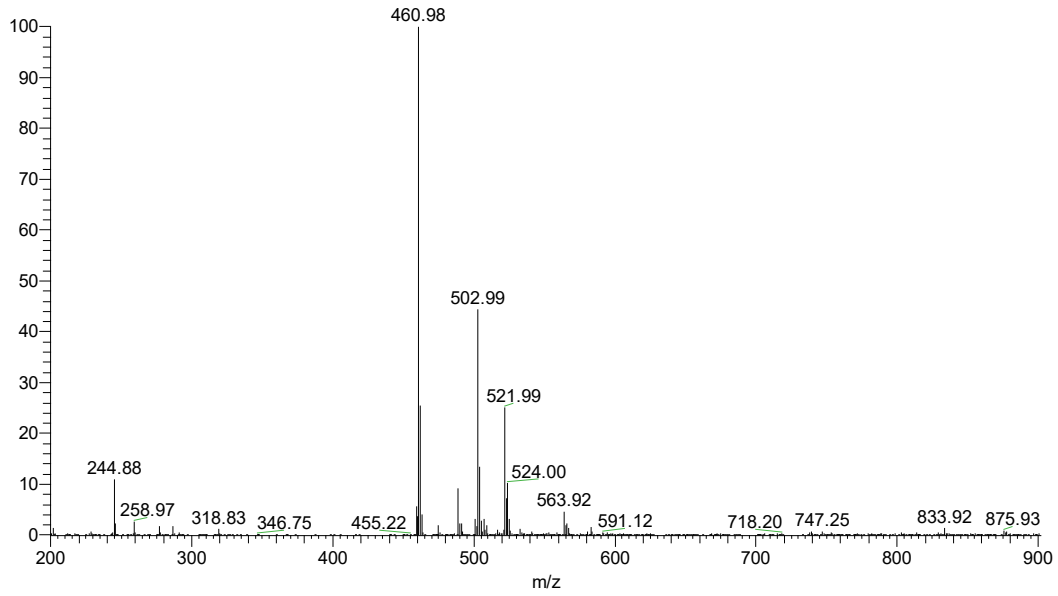


Figura 3.23 *| Spettro ESI(+)-MS del prodotto isolato dal tentativo di sintesi per ottenere un complesso di Cu(III). (m/z) = 460.98 (**[H3LO]**$^{+}$).*

Dal fallimento di tutti i tentativi di complessazione effettuati con il legante tetradentato **L** è stato ipotizzato che la rigidità di tale legante giochi un fattore determinante sulla coordinazione al centro metallico di Cu(II). **L**, infatti, permette un unico modo di coordinazione con gli atomi donatori disposti nell'ordine O^C^C^O in geometria quadrato planare. In questo modo i legami Cu-C e quelli Cu-O verrebbero a trovarsi in configurazione *cis* tra loro e questa conformazione potrebbe portare alla destabilizzazione del complesso a causa dell'effetto *trans*, che sarà discusso nel prossimo paragrafo. Per permettere agli atomi donatori di coordinarsi in configurazioni e geometrie differenti e per garantire loro massimi gradi di libertà si è pensato di utilizzare leganti bidentati come **M**$^{\mathbf{X}}$.

3.2.2 Sintesi dei complessi [CuM$^X_2$]

Utilizzando i leganti **M^X** si può formare un complesso con stechiometria 2:1 con un atomo di rame. La geometria del complesso non risulta più "costretta" come nel caso del legante **L**, perciò, ipotizzando una geometria di coordinazione quadrato planare è possibile avere sia un complesso in conformazione *cis* che un complesso in conformazione *trans*. Tuttavia, la geometria di coordinazione non è limitata alla geometria quadrato planare, ma può essere anche tetraedrica. In figura 3.24 sono riportati degli esempi di geometrie di coordinazione che il complesso **[CuM$^X_2$]** può assumere.

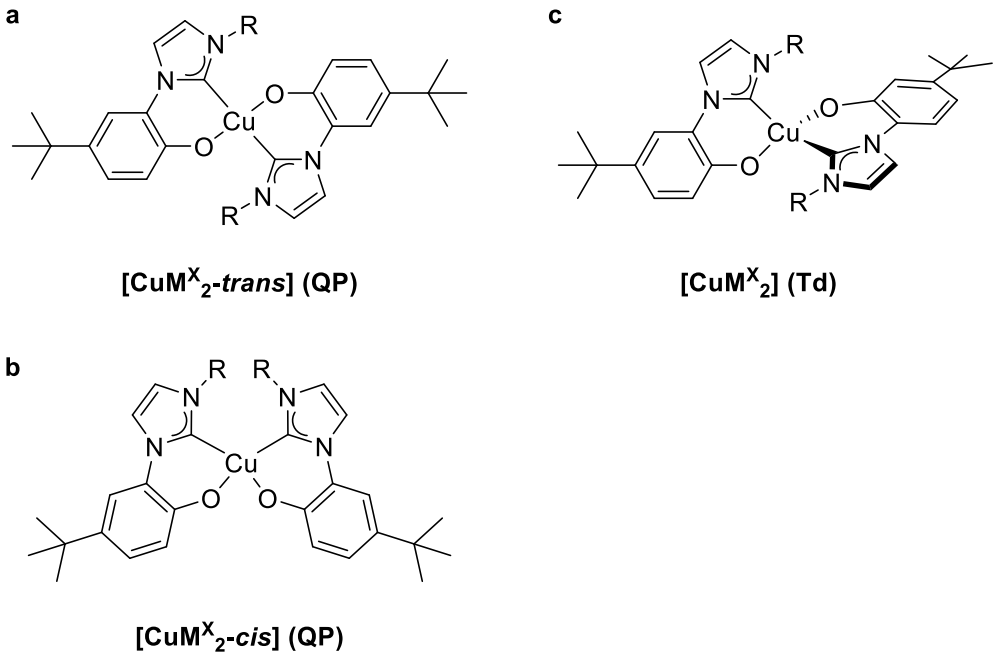


***Figura 3.24** | Possibili geometrie di coordinazione limite che può assumere un complesso **[CuM$^X_2$]**: quadrato planare* trans *(**a**); quadrato planare* cis *(**b**); tetraedrica (**c**).*

Le geometrie di coordinazione quadrato planare e tratraedrica rappresentano dei casi limite: il complesso può infatti assumere anche una geometria distorta intermedia tra le due.

Per la sintesi del complesso anche in questo caso è stato utilizzato il metodo della base debole per generare il legante dal sale di azolio e permettere la sua coordinazione al centro di rame(II). In particolare i precursori dei leganti $\mathbf{M^X}$ (**6**, **8**) sono stati fatti reagire con $Cu(OAc)_2$ in presenza di K_2CO_3 in acetonitrile ed in condizioni inerti (figura 3.25), seguendo una procedura sintetica riportata per la sintesi di complessi Cu(II) con leganti simili[70].

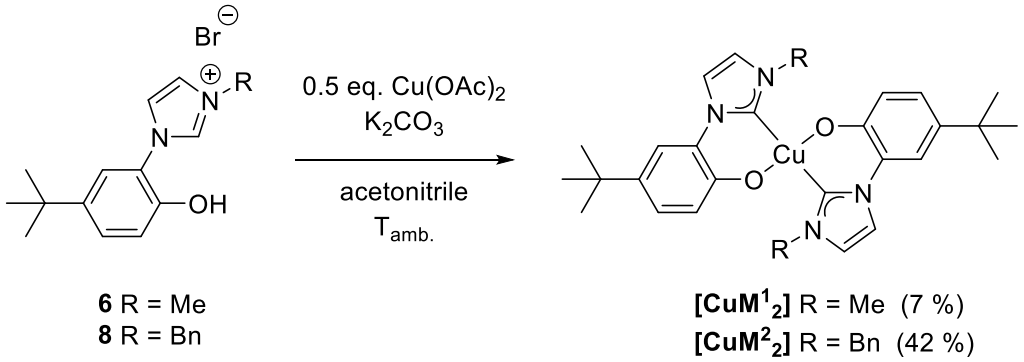


***Figura 3.25** | Reazione di complessazione utilizzando $Cu(OAc)_2$ come precursore metallico per ottenere complessi con leganti M^X. L'unica differenza tra le prove con i due leganti è il tempo di reazione: 13 ore con M^1, 5 ore con M^2.*

Con i leganti bidentati $\mathbf{M^X}$ i complessi sono stati ottenuti con successo in condizioni già provate con il legante **L** (prova ***11***, tabella 3.1). Inoltre, anche se con leganti differenti, si è osservato che tempi di reazione più brevi aumentano la resa.

La formazione dei complessi è stata monitorata e confermata con analisi di massa. Nei relativi spettri di massa (figure 3.26, 3.27) sono stati osservati dei segnali a m/z = 522 per $\mathbf{M^1}$ e m/z = 674 per $\mathbf{M^2}$, che sono stati assegnati ad un addotto del complesso con un protone $\mathbf{[CuM^X_2H]^+}$. La formazione dei complessi è stata confermata con analisi MS-MS di tale segnale che ha restituito solamente il segnale relativo al legante (figura 3.28, riportata per il caso di $\mathbf{[CuM^1_2]}$).

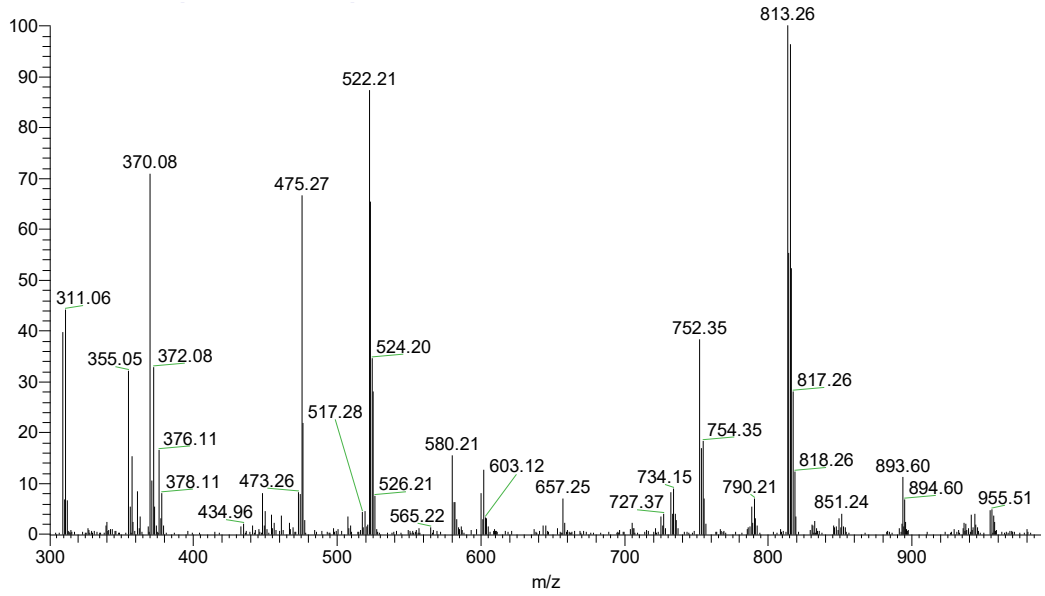


Figura 3.26 | *Spettro ESI(+)-MS del prodotto della sintesi di* ***[CuM¹₂]****. (m/z) = 522.21 (****[CuM¹₂H]⁺****), 813.26 = (****[Cu₂M¹₃]⁺****). I segnali a m/z = 370 e 475 non sono stati attribuiti; il primo contiene rame, il secondo è una specie puramente organica.*

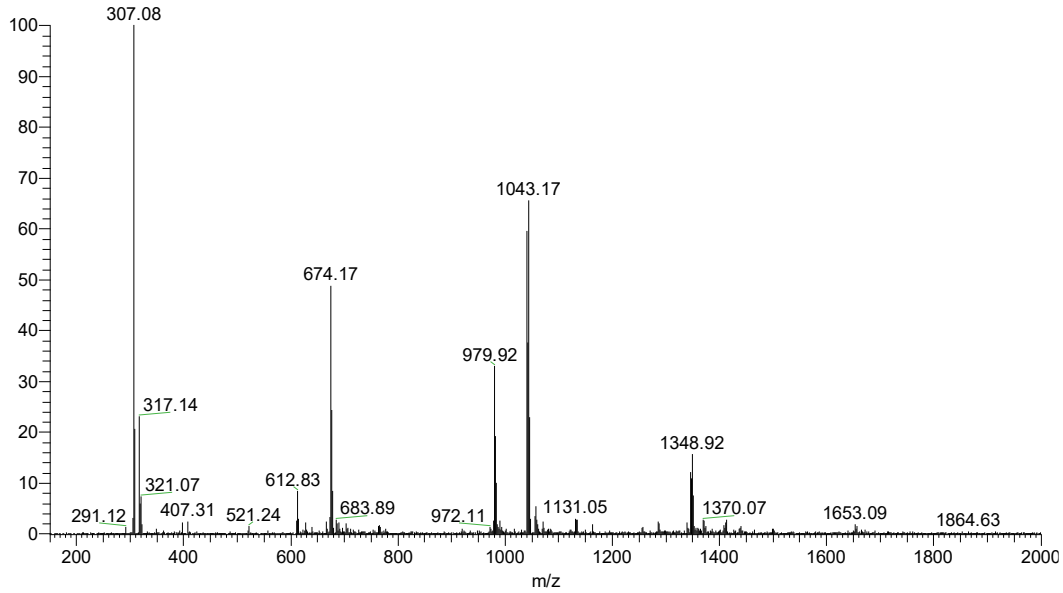


Figura 3.27 | *Spettro ESI(+)-MS del prodotto della sintesi di* ***[CuM²₂]****. (m/z) = 307 (****[H₂M²]⁺****), 674 = (****[CuM²₂H]⁺****), 1043 = (****[Cu₂M²₃]⁺****).*

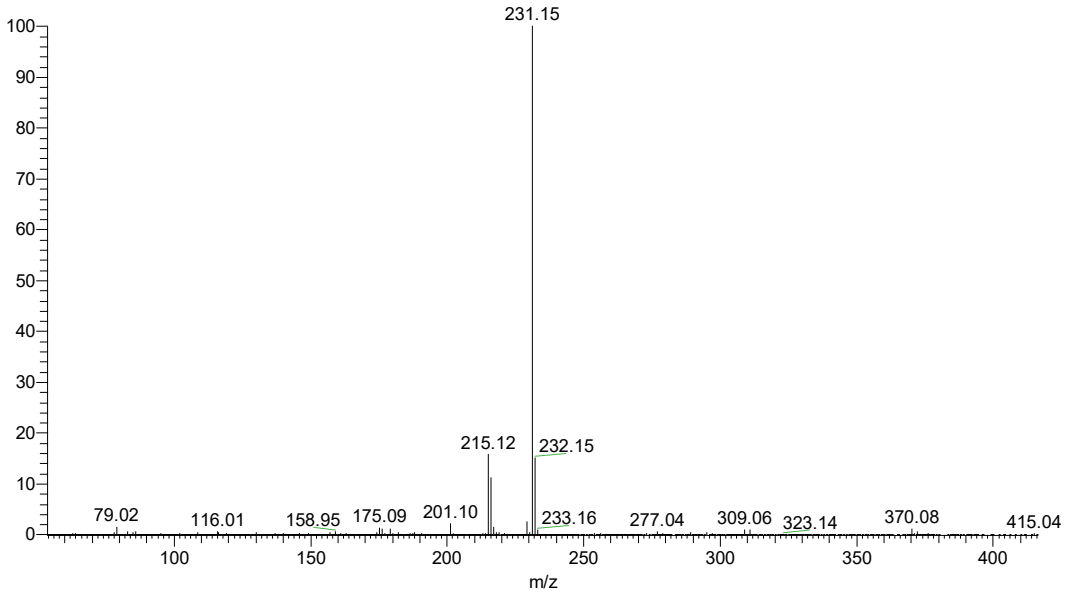


Figura 3.28 *| Analisi MS-MS sul segnale relativo al complesso* ***[CuM¹₂]****, mostra la formazione solamente di legante (m/z) = 231 (****[H₂M¹]⁺****) e conferma la formazione del complesso.*

In entrambe le analisi di massa risulta un ulteriore segnale a rapporti m/z maggiori che è stato assegnato ad un addotto dinucleare del tipo $\mathbf{[Cu_2M^X_3]^+}$. Tuttavia, la sua formazione si ottiene solamente in massa, tanto che ulteriori analisi MS-MS su tale segnale, mostra la formazione dell'addotto $\mathbf{[CuM^X_2H]^+}$ (figura 3.29, riportata per il caso di $\mathbf{[CuM^2_2]}$).

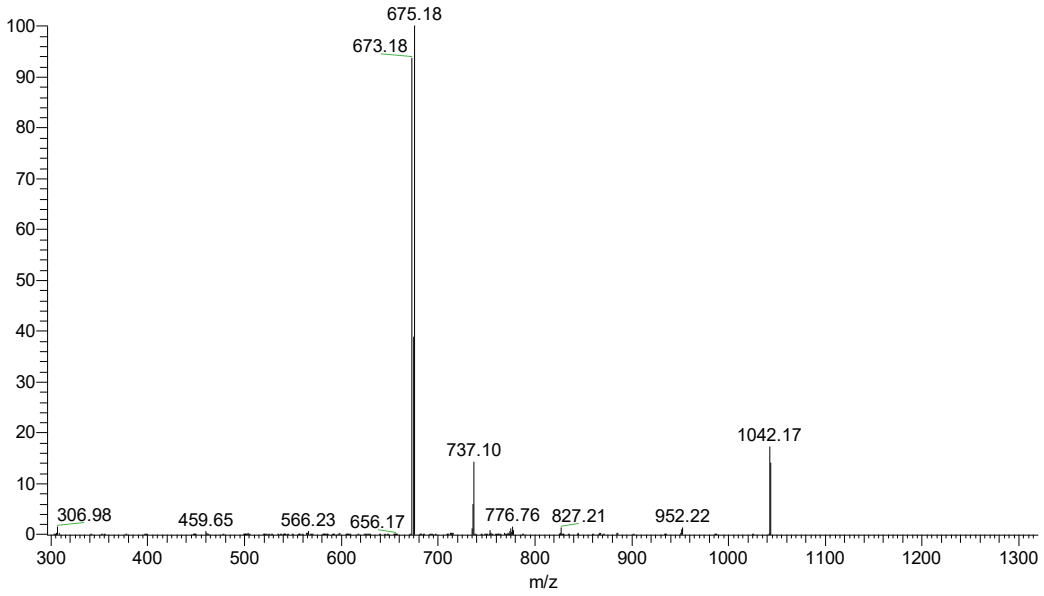


Figura 3.29 *| Analisi MS-MS conferma che la rottura del frammento relativo all'addotto dinucleare genera il complesso.*

Il complesso **[CuM$^1_2$]** è stato isolato in quantità molto piccola e con una resa molto bassa, perciò non sono state condotte ulteriori analisi su tale complesso. Una migliore caratterizzazione è stata possibile con **[CuM$^2_2$]**, ottenuto in quantità maggiore.

Per il complesso **[CuM$^2_2$]**, mediante lenta evaporazione di diclorometano da una soluzione in questo solvente del complesso, è stato ottenuto un cristallo idoneo alla risoluzione della struttura mediante analisi SC-XRD (*Single Crystal-X-Rays Diffraction*). Il complesso risulta costituito da due leganti **M^2** coordinati ad un atomo di rame(II) con una geometria quadrato planare leggermente distorta (figura 3.30).

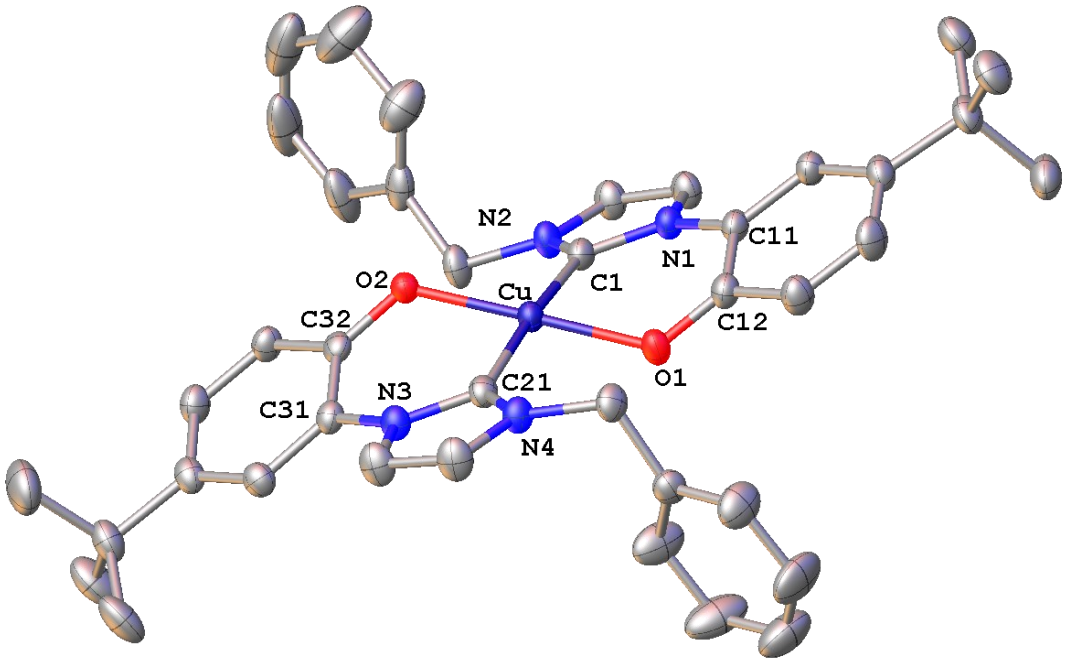


***Figura 3.30** | Rappresentazione ORTEP del complesso **[CuM$^2_2$]**. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame: Cu-C1 2.004, Cu-C21 2.007, Cu-O1 1.946, Cu-O2 1.958; C1-Cu-C21 174.063, C1-Cu-O1 86.707, C1-Cu-O2 93.387, C21-Cu-O1 91.563, C21-Cu-O2 88.267, O1-Cu-O2 179.219. Gli atomi di idrogeno non sono stati riportati per avere maggio chiarezza. Elissoidi disegnati con una probabilità del 50 %.*

Grazie a questa analisi si è potuto confermare l'ipotesi relativa al ruolo dell'effetto *trans* sulla stabilità dei complessi **[CuL]** e **[CuM$^{X}_{2}$]**. Come si può notare con **[CuM$^{X}_{2}$]**, utilizzando leganti con più gradi di libertà, questi si orientano in modo da disporre i legami Cu-C e Cu-O in configurazione *trans* tra loro. Questo fa in modo che gli atomi di ossigeno insistano entrambi sullo stesso orbitale atomico del centro di rame, che perciò riceve la stessa densità elettronica da entrambi gli atomi di ossigeno. Un effetto analogo si ha anche con i donatori carbenici dal momento che anch'essi sono in posizione *trans* tra loro. Nel caso del complesso **[CuL]**, i donatori all'ossigeno si troverebbero in posizione *cis* tra loro, così come i donatori al carbonio, perciò, lo stesso orbitale del rame riceverebbe densità elettronica contemporaneamente dal C e dall'O. In questo caso però, il centro di Cu accetterebbe una diversa densità elettronica dai due donatori, stabilizzando maggiormente uno dei due tipi di legame (Cu-O o Cu-C) e indebolendo di conseguenza l'altro. In **[CuL]**, questa destabilizzazione associata all'effetto *trans* dei donatori al carbonio risulta evidentemente così elevata da impedire la sintesi del complesso, perché formalmente viene sfavorita la coordinazione degli atomi di ossigeno. Nei complessi **[CuM$^{X}_{2}$]** la coordinazione in *trans* di donatori uguali risulta sufficiente a garantire la stabilità del complesso. In base a questo risultato potrebbe essere interessante provare ad ottenere un complesso di Cu(II) con un legante simile ad **L**, ma con un ponte più lungo rispetto a quello metilenico, che consenta alle due unità NHC-fenolato del legante di avere maggiore libertà conformazionale per la complessazione.

La purezza del prodotto isolato, nel caso di **[CuM$^2_2$]**, è stata valutata attraverso analisi elementare (tabella 3.2), i cui valori ottenuti sono in buon accordo con valori attesi.

Tabella 3.2 | *Percentuali sperimentali e teoriche relative al contenuto di carbonio, idrogeno e azoto nel complesso* ***[CuM$^2_2$]***.

Complesso	C %	H %	N %
[CuM$^2_2$] (sperimentale)	70.19	6.41	7.89
[CuM$^2_2$] (teorico)	71.25	6.28	8.31

Per il complesso **[CuM$^2_2$]** è stato registrato anche lo spettro FIR (*Far InfraRed*) per poter osservare i picchi relativi allo stretching del legame Cu-O che sono riportati cadere nella zona tra i 300 e i 560 cm^{-1} [80,81]. In particolare, nello spettro (figura 3.31) si osservano due picchi, presenti solo nello spettro del legante, che sono compatibili con gli stretching dei legami Cu-O (411, 448 cm^{-1}). In un complesso quadrato planare (di simmetria C_{2h}) dovrebbe risultare un solo picco, dovuto allo stretching asimmetrico dei due legami in *trans*, dal momento che lo stretching asimmetrico risulterebbe IR inattivo, non comportando una variazione netta del momento di dipolo. Tuttavia, come evidenziato dalla struttura del complesso, questo si trova in una geometria quadrato planare leggermente distorta. In questa simmetria (C_2) risulta dunque IR attivo anche lo stretching simmetrico, perciò nello spettro si ritrovano due picchi nella regione d'interesse. Tuttavia, questi picchi potrebbero non essere dovuti esclusivamente allo stretching del legame Cu-O, ma risultare da moti più complessi.

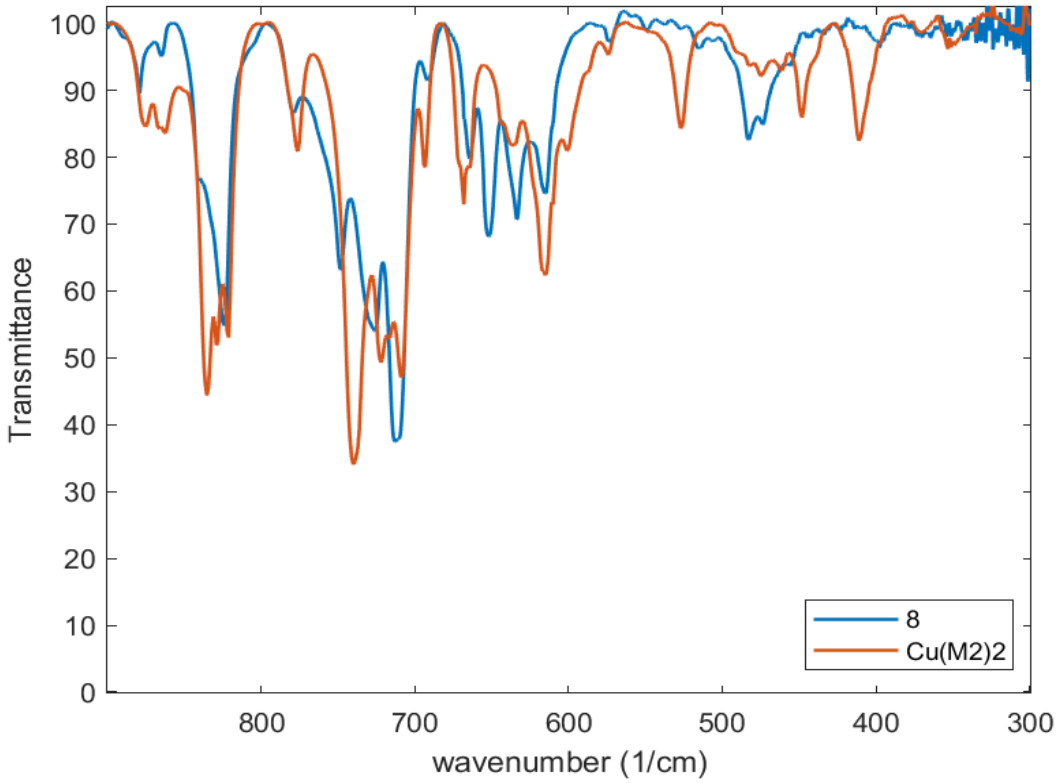


Figura 3.31 | *Confronto tra spettri FIR (300-900 cm^{-1}) del precursore del legante* ***M²*** *(**8**) e il complesso di rame corrispondente* ***[CuM²₂]****. I picchi più evidenti relativi al complesso che non sono presenti nel prolegante cadono a 411 (w), 448 (w) e 527 (w) cm^{-1}.*

Il complesso **[CuM²₂]** è stato isolato in quantità sufficientemente elevata da permetterne lo studio preliminare delle attività catalitica verso reazioni di valorizzazione della CO_2.

3.3 Prove catalitiche preliminari

3.3.1 Cicloaddizione di CO_2 con benzil glicidil etere

In un precedente lavoro di Tesi è stata studiata l'attività catalitica di complessi di manganese(III) con leganti bis(NHC)-bis(fenolato) della famiglia di **L** verso la reazione di cicloaddizione di CO_2 con benzil glicidil etere (BGE) per ottenere carbonati ciclici[21]. Questi catalizzatori hanno mostrato una buona attività catalitica,

perciò la stessa reazione è stata studiata anche con **[CuM$^2_2$]**, ponendosi in condizioni simili a quelle utilizzate con il complesso di Mn(III) **[MnLBr]**. L'attività catalitica del complesso **[CuM$^2_2$]** verso la reazione di cicloaddizione di CO_2 con epossidi è stata quindi valutata attraverso una prova con BGE come substrato e TBAB come co-catalizzatore (figura 3.32) (cfr. 1.1.1).

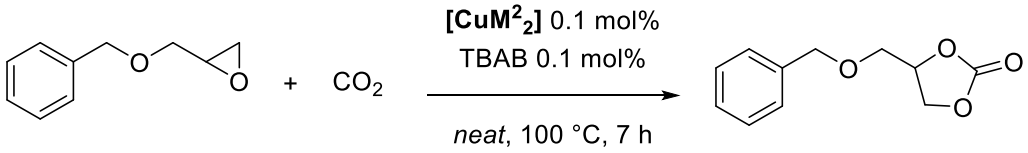


Figura 3.32 **|** *Reazione di cicloaddizione di CO_2 con BGE con sistema catalitico binario [CuM$^2_2$]-TBAB.*

Le condizioni di reazione sono riportate in tabella 3.3 assieme ad altri test di confronto.

Tabella 3.3 **|** *Test catalitici relativi alla conversione di BGE. Le reazioni sono state condotte in condizioni* neat*; n(BGE) = 5.3 mmol (0.8 mL).*

Test	Cat (mol %)[a]	Co-cat (mol %)[a]	T /°C	pCO_2 /bar	t /h	Conversione[b] /%
1	**[CuM$^2_2$] (0.1)**	TBAB (0.1)	100	5	7	12
2	-	TBAB (0.1)	100	5	7	8
3	**[MnLBr] (0.1)**	TBAB (0.1)	100	5	7	43

[a] mol % rispetto al substrato (BGE). [b] calcolata mediante ^{1}H NMR utilizzando 2,5-dimetil-furano come standard interno.

Come si può notare l'attività catalitica verso questa reazione del complesso **[CuM$^2_2$]** è molto bassa (entrata ***1***) e, se confrontata con il sistema in cui è presente solamente il co-catalizzatore (entrata ***2***), risulta praticamente trascurabile. Il complesso **[MnLBr]** (entrata ***3***) è decisamente più attivo verso questo tipo di reazioni.

Dei risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando il prolegante **4** come organocatalizzatore. **4** infatti possiede due diversi siti donatori di legami idrogeno (O-H e C_{NCHN}-H) in grado attivare l'epossido. In più, la presenza di bromuri come controanioni permette di avere in soluzione delle specie in grado di favorire l'apertura dell'anello epossidico (cfr. 1.1.1). Come riportato in tabella 3.4, l'attività catalitica di **4** aumenta con l'aumentare della concentrazione di catalizzatore (test ***1***, ***2***, ***3***) ed è già discreta in concentrazioni del 5 mol ‰, tipiche di reazioni catalizzate da complessi metallici. Questo è un buon risultato dal momento che solitamente queste reazioni organocatalizzate necessitano concentrazioni di catalizzatore più grandi di almeno un ordine di grandezza per portare alla formazione del prodotto desiderato con buone rese[82,83].

Tabella 3.4 | *Test catalitici relativi alla conversione di BGE organocatalizzata dal precursore del legante,* ***4****. Le reazioni sono state condotte in condizioni* neat*; n(BGE) = 5.3 mmol (0.8 mL). La pressione di CO_2 è stata mantenuta a 5 bar in tutte le prove.*

Test	Organocat	Co-cat	Cat:Cocat:BGE	T /°C	t /h	Conversione[a] /%
1	**4**	-	1:0:1000	100	7	6
2	**4**	-	2:0:1000	100	7	17
3	**4**	-	5:0:1000	100	7	63
4	**4**	TBAB	0.5:1:1000	100	7	39
5	**-**	TBAB	0:2:1000	100	7	26

[a] Calcolata mediante ^{1}H NMR utilizzando 2,5-dimetil-furano come standard interno.

Per verificare che l'attività catalitica di **4** derivi effettivamente dalla sua capacità di donare legami idrogeno, sono stati condotti alcuni test in presenza di TBAB come co-catalizzatore e fonte alternativa di bromuri, mantenendo costante la concentrazione totale di bromuri presenti in soluzione (test ***1***, ***4***, ***5***). L'attività catalitica del solo co-catalizzatore (test ***5***) è superiore all'attività catalitica del solo composto **4** (test ***1***). Si osserva invece una resa maggiore lavorando con una miscela di **4** e TBAB (test ***4***). Ipotizzando una coppia ionica più stretta nel caso di **4** rispetto a TBAB, il carattere

nucleofilo delle specie Br^-, dovrebbe essere superiore nel caso di TBAB. Se il contributo dei due composti alla reazione catalitica fosse dovuto solo al loro essere fonte di Br^-, ci aspetteremmo quindi una maggiore attività nel caso del solo TBAB. Questo non si verifica, osservando una resa maggiore nel test ***4*** in cui il composto **4** e TBAB vengono usati assieme. Questo risultato indica, come l'attività catalitica di **4** non derivi solo dall'essere fonte di Br^-, ma verosimilmente anche dalla sua capacità di donare legami idrogeno. In più, dal momento che la conversione con il sistema organocatalizzatore (**4**)/co-catalizzatore (TBAB) risulta maggiore anche della somma delle conversioni delle prove ***1*** e ***5***, è possibile supporre l'instaurarsi di un effetto sinergico tra **4** e TBAB nella catalisi della reazione.

3.3.2 Formilazione e metilazione di N-etil anilina

Il complesso **[CuM$^2_2$]** si è invece rivelato un catalizzatore particolarmente attivo verso la reazione di formilazione e metilazione di ammine con CO_2. La reazione è stata studiata utilizzando N-etil anilina come substrato e fenil-silano come agente riducente (figura 3.33).

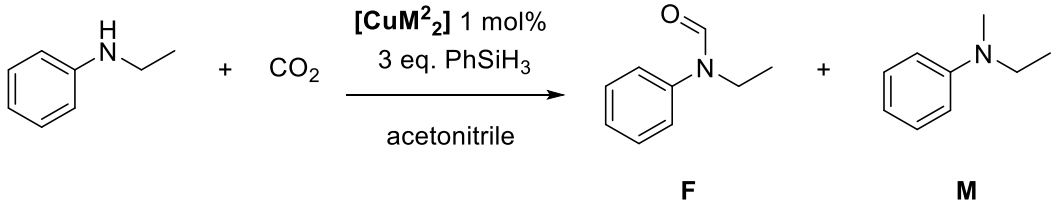


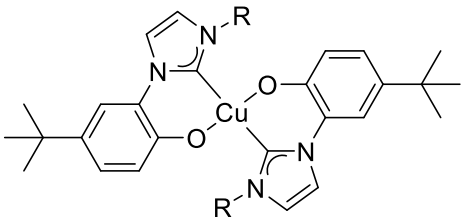
Figura 3.33 | *Reazione di formilazione e metilazione di N-etil anilina catalizzata da [CuM$^2_2$] in presenza di $PhSiH_3$.*

In un precedente lavoro di Tesi sono stati studiati dei complessi NHC di Mn(I) che si sono rivelati attivi verso questa reazione[84], perciò, i test preliminari sul complesso **[CuM$^2_2$]** sono stati svolti nelle stesse condizioni. I risultati delle prove sono riportati in tabella 3.5.

Tabella 3.5 **|** *Test catalitici preliminari per la fissazione riduttiva di CO_2 con N-etil ammina catalizzata da [CuM^2_2]. Le reazioni sono state condotte in acetonitrile (1 mL). n([CuM^2_2]) = 0.004 mmol (2.7 mg); n(N-etil-anilina) = 0.4 mmol (0.05 mL); n(PhSiH3) = 1.20 mmol (0.150 mL).*

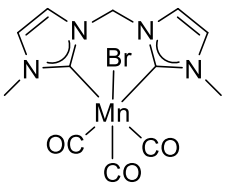
Prova	T/°C	pCO_2 /bar	t /h	Conversione[b] /%	F[b] /%	M[b] /%
1[a]	80	5	7	69	84	16
2	80	5	20	> 99	79	21
3	80	5	5	94	77	23
4	80	5	3	92	76	24
5	80	5	1	38	82	18
6	60	5	5	90	87	13
7	40	5	5	30	92	8
8	80	3	5	63	74	26
9	80	1 atm	5	-	-	-

[a] *Condizioni e risultati con complesso NHC di Mn(I)*[84]. [b] *Calcolata mediante ^{1}H NMR utilizzando 2,5-dimetil-furano come standard interno.*



[CuM^2_2] R = Bn

*Complesso **[CuM^2_2]** impiegato in questo lavoro di Tesi*



Complesso NHC di Mn(I) impiegato nel test 1[84].

Come si può notare dal confronto tra le prove ***1*** e ***4*** in tabella 3.5, il complesso di Cu(II) è molto più attivo in questa reazione rispetto al complesso di Mn(I), infatti **[CuM^2_2]** è in grado di dare una conversione superiore al 90 % già dopo 3 ore. Si può notare inoltre che tempi di reazione più lunghi favoriscono leggermente la selettività verso il prodotto metilato (prove ***2***, ***5***). Tuttavia, anche per tempi molto lunghi (prova ***2***) il prodotto formilato resta comunque quello principale.

Data l'attività elevata ad 80 °C è stato esplorato anche il comportamento del sistema catalitico in funzione della temperatura (prove ***3***, ***6***, ***7***). Come è possibile prevedere, la conversione diminuisce lavorando a temperature minori. Risulta però interessante

notare come l'effetto della temperatura abbia una forte influenza sulla selettività della reazione. Temperature minori sfavoriscono infatti la formazione del prodotto metilato.

Infine, è stato visto che anche la pressione di CO_2 ha un'influenza sul sistema (prove ***3***, ***8***, ***9***). In particolare, anche in questo caso, lavorare a pressioni minori diminuisce la conversione. La pressione di CO_2 non ha però un effetto importante sulla selettività della reazione; lo si può notare confrontando le prove ***3*** e ***8***, che pur avendo conversioni differenti, presentano le stesse quantità relative di prodotto formilato e metilato. Questo comportamento può far ipotizzare che, come già riportato per altri sistemi catalitici[28,31,38], il meccanismo di reazione consista in due step successivi: produzione di formammide seguita da ulteriore riduzione a metil-ammina. In questo modo, una volta prodotta la formammide, la sua trasformazione in metil-ammina risulterebbe indipendente dalla concentrazione di CO_2 in quanto seguirebbe un percorso di reazione differente. Questo potrebbe spiegare le percentuali simili di formammide e di metil-ammina tra le prove ***3*** e ***8***, che pur presentano conversioni differenti.

I test finora effettuati costituiscono ancora delle prove preliminari, tuttavia i dati raccolti evidenziano le potenzialità del complesso **[CuM$^2_2$]** verso questa classe di reazioni. Infatti, a parità di condizioni, il complesso **[CuM$^2_2$]** risulta essere più attivo del complesso di Mn(I) riportato in un precedente lavoro di Tesi[84] e competitivo rispetto ad altri complessi di Cu riportati in letteratura[28,38]. È indubbio che questo sistema necessiti di ulteriori test e di studi più approfonditi in modo da comprenderne il meccanismo ed eventualmente indirizzarne la selettività.

Capitolo 4: Conclusioni

In questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati con successo tre precursori di leganti di tipo NHC-fenolato (figura 4.1), nello specifico un legante tetradentato di tipo O^C^C^O e due leganti bidentati di tipo C^O. La strategia sintetica per il precursore di **L**, ottimizzata in un precedente lavoro di Tesi[21], è stata adattata per la sintesi dei nuovi precursori $\mathbf{M^X}$, i quali sono stati caratterizzati attraverso analisi ^{1}H NMR e ^{13}C NMR.

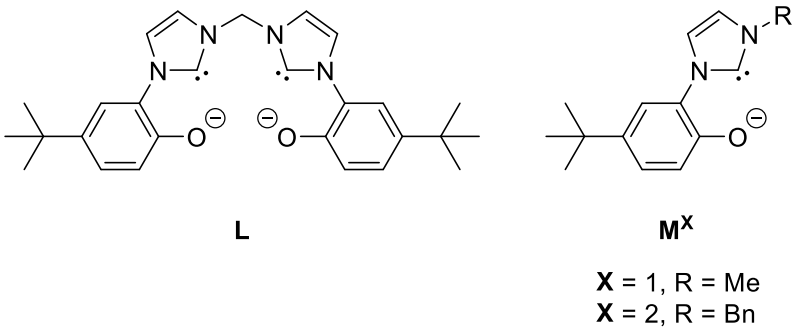


Figura 4.1 | *Formula dei leganti studiati in questo lavoro di Tesi.*

Alla sintesi dei proleganti sono seguiti i tentativi di complessazione di centri di Cu(II), dato il ristretto numero di esempi riportati di complessi di Cu(II) con leganti NHC[69,70].

I molteplici tentativi di complessazione di Cu(II) con il legante **L** con lo scopo di ottenere un complesso di tipo **[CuL]** si sono rivelati inefficaci. Diversamente, l'utilizzo dei leganti bidentati di $\mathbf{M^X}$ ha permesso di isolare con successo i corrispettivi complessi $\mathbf{[CuM^X_2]}$. Data la natura paramagnetica del centro di Cu(II) le miscele di reazione e i prodotti isolati sono stati analizzati in primo luogo attraverso analisi ESI-MS. Inoltre la risoluzione della struttura ai raggi X (SC- XRD) del complesso $\mathbf{[CuM^2_2]}$ ha permesso di determinare la geometria di coordinazione del centro metallico e la configurazione dei leganti.

Si è visto che il complesso possiede una geometria quadrato planare leggermente distorta e che i leganti sono disposti orientando i donatori all'ossigeno e quelli al carbonio in posizione *trans* tra loro. Da questo risultato è possibile supporre che l'effetto *trans* dei donatori sui leganti giochi un ruolo importante sulla stabilità del complesso, nonché sulla possibilità di isolarlo. Lavorando con il legante tetradentato **L** l'unica possibilità di coordinazione prevede una coordinazione quadrato planare in cui i donatori uguali sono in configurazione *cis*, mentre lavorando con leganti bidentati $\mathbf{M^X}$ è possibile esplorare più configurazioni, tra cui quella stabile ed isolabile con gli stessi atomi donatori di O e C in configurazione *trans* tra loro (figura 4.2).

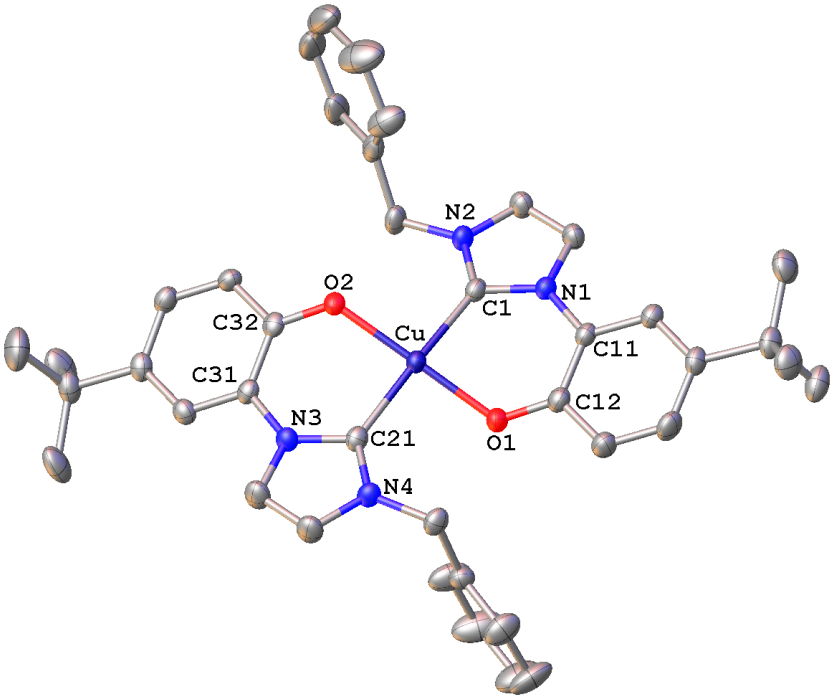


Figura 4.2 | *Struttura ai raggi X del complesso* ***[CuM²₂]*** *ottenuto in questo lavoro di Tesi.*

Il complesso **[CuM²₂]** è stato quindi studiato come catalizzatore omogeneo in reazioni di valorizzazione chimica della CO_2.

[CuM$^2_2$] non si è dimostrato attivo verso la cicloaddizione catalitica di CO_2 con BGE. Si è visto infatti che in un sistema catalitico costituito da **[CuM$^2_2$]** come catalizzatore e TBAB come cocatalizzatore, il contributo alla catalisi della reazione derivi quasi totalmente dalla presenza di TBAB come fonte di bromuri.

Per la catalisi omogenea di questa reazione sono però stati ottenuti risultati interessanti utilizzando il precursore del legante **L** come organocatalizzatore. Si è visto infatti come questo composto, anche in assenza di TBAB, consenta una discreta conversione anche in concentrazioni piuttosto ridotte. Inoltre, test preliminari in presenza di TBAB hanno mostrato come l'attività catalitica di questo organocatalizzatore non derivi completamente dal suo essere fonte di bromuri, ma che sia dovuta anche alla sua capacità di donare legami idrogeno.

Il complesso **[CuM$^2_2$]** si è invece rivelato particolarmente attivo verso la reazione di fissazione riduttiva di CO_2 con N-etil anilina per dare i corrispettivi prodotti formilati o metilati. In particolare, il complesso di Cu(II) oggetto di studio mostra un'attività catalitica migliore rispetto a catalizzatori NHC di Mn(I) studiati in precedenti lavori di Tesi[84] e si dimostra competitivo con altri complessi di Cu utilizzati come catalizzatori omogenei riportati in letteratura per questa reazione[28,38]. Infine, sono stati condotti dei test preliminari per valutare il comportamento del complesso **[CuM$^2_2$]** al variare delle condizioni di reazione come tempi di reazione, temperatura e pressione di CO_2.

Rimane certamente necessario uno studio più approfondito del complesso **[CuM$^2_2$]** come catalizzatore omogeneo in questa reazione per poter avere una comprensione più profonda del sistema.

Capitolo 5: Parte sperimentale

5.1 Strumentazione

5.1.1 Spettroscopia NMR

Le misure ^{1}H NMR sono state effettuate con uno spettrometro NMR Bruker Avance 300 MHz. I dati di chemical shift (δ) sono stati espressi in parti per milione (ppm), calibrando lo spettro rispetto al valore del picco del residuo del solvente e riportando i valori delle costanti di accoppiamento (J) in Hertz (Hz). Le molteplicità dei picchi sono state espresse come s (singoletto), d (doppietto), t (tripletto), q (quartetto), quint (quintetto), sest (sestetto), sept (settetto), m (multipletto) e br (picco allargato).

5.1.2 Spettrometria di massa ESI-MS

Gli spettri di massa sono stati registrati utilizzando uno spettrometro LCQ Finningan, operante con flusso di soluzione di 8 μL/min, potenziale del capillare di 4.5 kV e temperatura di 200 °C, impiegando MeOH come solvente. Le analisi sono state svolte presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

5.1.3 Spettrometria di massa ad alta risoluzione HR ESI-MS

Gli spettri di massa ad alta definizione sono stati registrati utilizzando uno spettrometro Q-Exactive hybrid quadrupole-Orbitrap (Thermo Fischer Scientific), operante con flusso di soluzione di 10 μL/min, potenziale del capillare di 3.5 kV e temperatura di 320 °C, impiegando acetonitrile come solvente.

5.1.4 Analisi elementare

Le analisi elementari (C, H, N) sono state eseguite utilizzando uno strumento Thermo Scientific FLASH 2000 presso il laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

5.1.5 Spettroscopia FT-IR

Gli spettri di assorbimento nella regione del MIR (medio infrarosso, 400-4000 cm^{-1}) sono stati registrati a temperatura ambiente mediante uno spettrometro IR a trasformata di Fourier Bruker Tensor 27 utilizzando una pastiglia di KBr. Ad ogni spettro è stato automaticamente sottratto il bianco e tutte le misure sono effettuate con una risoluzione di 1 cm^{-1} e con 32 scansioni. La linea di base è stata corretta manualmente utilizzando il programma dello strumento (OPUS). I picchi sono riportati come: s (forte), m (medio), w (debole), br (allargato).

Gli spettri di assorbimento nella regione del FIR (lontano infrarosso, 300-900 cm^{-1}) sono stati registrati a temperatura ambiente mediante uno spettrometro IR a trasformata di Fourier PerkinElmer Spectrum 100 utilizzando una pastiglia di CsI. Ad ogni spettro è stato automaticamente sottratto il bianco e tutte le misure sono state effettuate con una risoluzione di 1 cm^{-1} e con 16 scansioni. La linea di base è stata corretta manualmente utilizzando il programma dello strumento (Spectrum IR). I picchi sono riportati come: s (forte), m (medio), w (debole), br (allargato).

5.1.6 Spettroscopia UV-Vis

Gli spettri di assorbimento nella regione UV-Vis (200-800 nm) sono stati registrati a temperatura ambiente mediante uno spettrofotometro a doppio raggio Varian Cary 100 Bio, strumento con monocromatore a reticolo di diffrazione. Gli spettri sono stati registrati in soluzione, previa registrazione della linea di base. Le soluzioni sono state analizzate utilizzando una coppia di cuvette di quarzo aventi cammino ottico pari ad 1 cm.

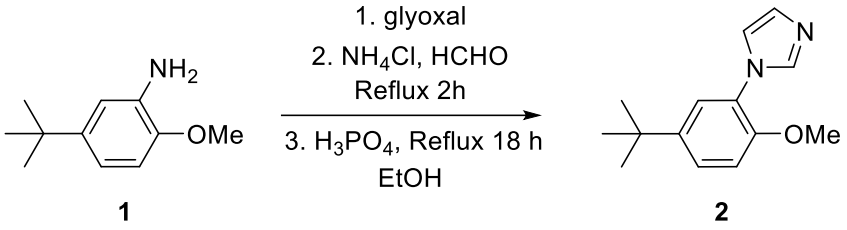
5.1.7 Analisi SC-XRD

Le caratterizzazioni strutturali su cristallo singolo sono state eseguite dalla Prof.ssa Claudia Graiff presso il Dipartimento di Scienze Chimiche, della Vita e della Sostenibilità Ambientale dell'Università di Parma. I dati sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro a cristallo singolo Bruker APEXII lavorando con una radiazione Mo-Kα (λ = 0.71073 Å) ed un detector ad area. La struttura è stata risolta utilizzando SHELXT e rifinita contro F^2 con SHELXL, utilizzando parametri anisotropi per tutti gli atomi diversi dall'idrogeno. Gli atomi di idrogeno sono stati posizionati in posizioni geometriche ideali. I dati cristallografici per la struttura risolta sono riportati in appendice.

5.2 Sintesi

5.2.1 Sintesi del precursore H_4LBr_2

5.2.1.1 Sintesi di *1-(5-terbutil-2metossi-fenil)imidazolo* (2)



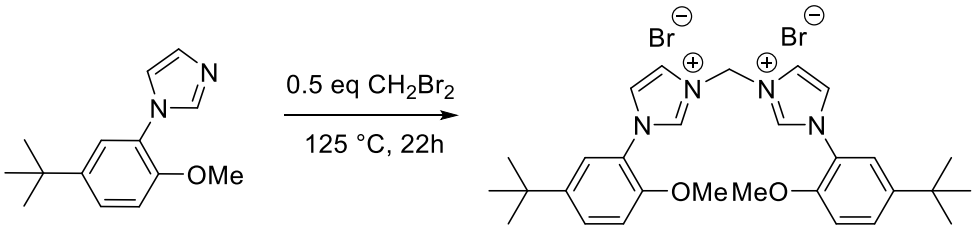
1 2

In un pallone, ad una soluzione di 5-terbutil-o-anisidina (4.02 g, $22.4 \cdot 10^{-3}$ mol) in 100 mL di etanolo, sono stati aggiunti lentamente e sotto agitazione 3.85 mL di una soluzione acquosa di gliossale al 40 % m/m ($42.7 \cdot 10^{-3}$ mol). La miscela di reazione si presenta di colore marrone scuro. Dopo 1 ora di agitazione a temperatura ambiente sono stati aggiunti 2.42 g di cloruro di ammonio ($45.2 \cdot 10^{-3}$ mol) e 3.6 mL di una soluzione acquosa di formaldeide al 37 % m/m ($48.1 \cdot 10^{-3}$ mol) e la miscela di reazione è stata posta sotto agitazione magnetica a riflusso per 1 ora. Sono stati aggiunti 5.5 mL di una soluzione acquosa di acido fosforico all'85 % ($89.7 \cdot 10^{-3}$ mol). La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione magnetica a riflusso per 18 ore, poi è stata tirata a secco a pressione ridotta, ottenendo un olio marrone. All'olio sono stati aggiunti goccia a goccia circa 20 mL di una soluzione acquosa di KOH al 40 % m/m, fino al raggiungimento di pH 13. Si è osservata una separazione di fase e il prodotto è stato estratto con diclorometano (3 x 30 mL). La fase organica recuperata è stata lavata con una soluzione acquosa satura di NaCl (30 mL) e anidrificata con Na_2SO_4, successivamente eliminato per filtrazione. La soluzione è stata seccata a pressione ridotta ottenendo un prodotto oleoso di colore marrone. Il prodotto è stato purificato tramite colonna cromatografica su silice, utilizzando acetato di etile (GC

grade) come eluente. La purezza delle frazioni raccolte è stata determinata mediante analisi ^{1}H NMR in DMSO. Le frazioni contenenti il prodotto sono state unite e seccate a pressione ridotta ottenendo un olio marroncino molto denso che è solidificato come un solido marrone molto chiaro solo dopo due settimane in frigorifero.

Resa: 67 % (3.45 g, 15.0 · 10^{-3} mol); ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.87 (s, 1H, N-C*H*-N), 7.42-7.38 (m, 2H, N-C*H* + ar-H), 7.32 (d, ^{2}J = 2.5 Hz, 1H, ar-*H*), 7.16 (d, ^{2}J = 2.4 Hz, 1H, ar-*H*), 7.03 (s, 1H, N-C*H*), 3.78 (s, 3H, O-CH_3), 1.28 (s, 9H, C(CH_3)$_3$) ppm.

5.2.1.2 Sintesi di $H_2L^{OMe}Br_2$ (3)

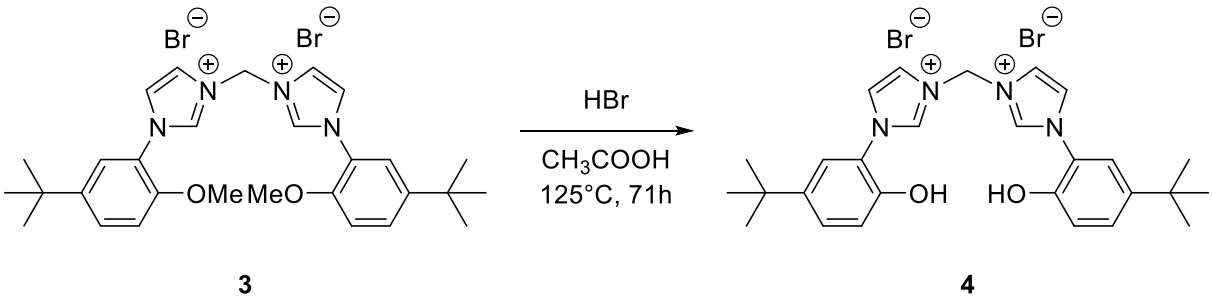


2 **3**

In un tubo a pressione sono stati inseriti 0.98 g di **2** (4.26 · 10^{-3} mol) e 300 µL di dibromometano (4.33 · 10^{-3} mol). La miscela di reazione è stata scaldata a 125 °C sotto agitazione magnetica e sotto pressione autogena per 22 ore. Si è formato un solido color sabbia che è stato recuperato mediante filtrazione su imbuto di Gooch a porosità 4, lavato con tre aliquote di acetato di etile e seccato a pressione ridotta.

Resa: 75 % (1.01 g, 1.59 · 10^{-3} mol); ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 10.18 (s, 2H, N-*CH*-N), 8.43 (s, 2H, N-C*H*), 8.25 (s, 2H, N-C*H*), 7.69-7.61 (m, 4H, ar-*H*), 7.33 (d, ^{2}J = 8.8 Hz, 2H, ar-*H*), 6.99 (s, 2H, N-CH_2-N), 3.90 (s, 6H, O-CH_3), 1.31 (s, 18H, C(CH_3)$_3$) ppm.

5.2.1.3 Sintesi di H_4LBr_2 (4)



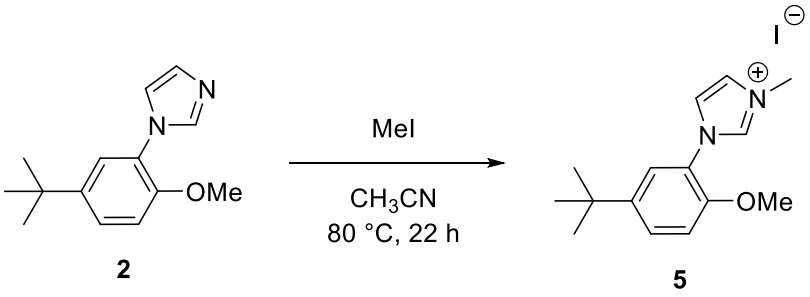
3 **4**

In un pallone sono stati inseriti, nell'ordine, 1.01 g di **3** ($1.59 \cdot 10^{-3}$ mol), 6 mL di acido acetico (solvente) e 6 mL di una soluzione acquosa di acido bromidrico al 47 %. La miscela di reazione è stata scaldata a 125 °C sotto agitazione magnetica per 71 ore. Si ottiene una miscela di reazione marrone dalla quale, durante il raffreddamento, precipita un solido marrone chiare leggermente rosato. Il precipitato viene filtrato su imbuto di Gooch a porosità 4, lavato con abbondante acetone e seccato a pressione ridotta ottenendo un solido biancastro.

Resa: 49 % (0.4768 g, $0.79 \cdot 10^{-3}$ mol); ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 10.79 (s, 2H, O*H*), 10.14 (s, 2H, N-C*H*-N), 8.42 (s, 2H, N-C*H*), 8.26 (s, 2H, N-C*H*), 7.56 (s, 2H, ar-*H*), 7.46 (d, ^{2}J = 8.4 Hz, 2H, ar-*H*), 7.14 (d, ^{2}J = 8.5 Hz, 2H, ar-*H*), 6.99 (s, 2H, N-CH_2-N), 1.28 (s, 18H, C(CH_3)$_3$) ppm.

5.2.2 Sintesi del precursore *HM^{1}Br*

5.2.2.1 Sintesi di HM^{1OMe}Br (5)

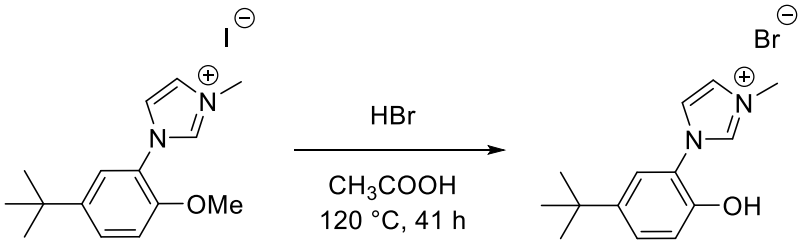


2 **5**

In un tubo a pressione sono stati inseriti 456.9 mg di **2** ($1.98 \cdot 10^{-3}$ mol), sono stati sciolti in 2 mL di acetonitrile e sono stati aggiunti 620 µL di iodometano ($9.99 \cdot 10^{-3}$ mol). La soluzione è stata scaldata a 80 °C per 22 ore. Il colore della soluzione è variato dal marrone-arancione ad un marrone scuro. La soluzione è stata trasferita in un pallone da 250 mL e, sotto agitazione magnetica, sono stati aggiunti 100 mL di etere etilico. Si forma un precipitato giallo che è stato recuperato mediante filtrazione su imbuto di Gooch a porosità 4, lavato con 3 aliquote da 5 mL ciascuna di etere etilico e seccato a pressione ridotta.

Resa: 94 % (691.4 mg, $1.86 \cdot 10^{-3}$ mol); ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.47 (s, 1H, N-C*H*-N), 8.02 (s, 1H, N-C*H*), 7.88 (s, 1H, N-C*H*), 7.60-7.57 (m, 2H, ar-*H*), 7.30-7.27 (m, 1H, ar-*H*), 3.95 (s, 3H, N-CH_3), 3.85 (s, 3H, O- CH_3), 1.30 (s, 9H, C(CH_3)$_3$) ppm. ^{13}C NMR (200 MHz, DMSO-d_6): δ = 149.85, 143.76, 137.50, 128.20, 123.72, 123.26, 122.80, 112.81, 99.45, 56.32 (O-*C*H$_3$), 36.02 (N-*C*H$_3$), 34.00 (*C*(CH$_3$)$_3$), 30.95 (C(*C*H$_3$)$_3$) ppm.

5.2.2.2 Sintesi di HM[1]Br (6)



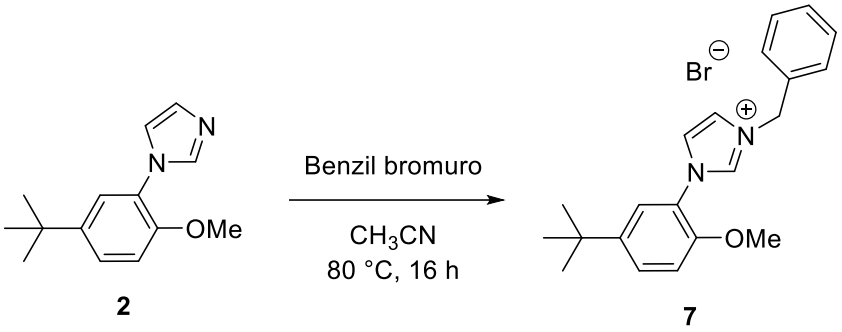
3 **6**

In un pallone ad un collo da 50 mL sono stati inseriti, nell'ordine, 670.7 mg di **5** ($1.80 \cdot 10^{-3}$ mol), 3 mL di acido acetico (solvente) e, goccia a goccia, 3 mL di una soluzione acquosa di acido bromidrico al 47 %, ottenendo una soluzione marrone-giallognola. La miscela è stata posta a riflusso a 120 °C sotto agitazione magnetica per 41 ore, facendo un'aggiunta di 1,3 mL di soluzione di acido bromidrico al 47 % dopo 18 ore. La soluzione è stata seccata a pressione ridotta, sono stati aggiunti 20 mL di acetone ed è precipitato un solido bianco. Il solido è stato lavato con acetone (2 x 5 mL) e isolato per centrifugazione.

Resa: 33 % (186.3 mg, $0.60 \cdot 10^{-3}$ mol); ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.47 (s, 1H, N-C*H*-N), 8.04 (s, 1H, N-C*H*), 7.88 (s, 1H, N-C*H*), 7.46-7.43 (m, 2H, ar-*H*), 7.08-7.05 (m, 1H, ar-*H*), 3.95 (s, 3H, N-CH_3), 1.30 (s, 9H, C(CH_3)$_3$) ppm.

5.2.3 Sintesi del precursore *HM²Br*

5.2.3.1 Sintesi di HM^{2OMe}Br (7)

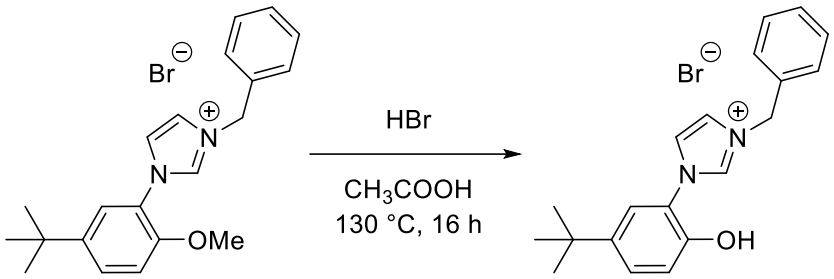


2 **7**

In un tubo a pressione sono stati inseriti 500.0 mg di **2** ($2.17 \cdot 10^{-3}$ mol) e sono stati sciolti in 3 mL di acetonitrile. Sono stati aggiunti 520 µL di benzil bromuro ($4.34 \cdot 10^{-3}$ mol) e la soluzione è stata scaldata ad 80 °C sotto agitazione magnetica per 16 ore. La soluzione è stata seccata a pressione ridotta, sono stati aggiunti 70 mL di etere etilico e si è formato un solido sulle pareti. Il tutto è stato immerso in azoto liquido per qualche minuto, il solido è stato staccato dalle pareti con una spatola e l'etere eliminato per decantazione. I lavaggi con etere etilico sono stati ripetuti altri due volte, infine il prodotto è stato seccato a pressione ridotta.

Resa: 90 % (785 mg, $1.95 \cdot 10^{-3}$ mol); ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.80 (s, 1H, N-C*H*-N), 8.09 (s, 1H, N-C*H*), 8.00 (s, 1H, N-C*H*), 7.63-7.43 (m, 7H, ar-*H*), 7.28 (d, J^2 = 8.7 Hz, 1H, ar-*H*), 5.54 (s, 2H, N-CH_2), 3.85 (s, 3H, O-CH_3), 1.31 (s, 9H, C(CH_3)$_3$) ppm. ^{13}C NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.81, 143.87, 137.22, 134.60, 129.00, 128.82, 128.46, 128.22, 124.27, 123.12, 122.80, 122.00, 112.80, 56.36 (O-*C*H$_3$), 52.13 (N-*C*H$_2$-C), 34.11 (*C*(CH$_3$)$_3$), 31.02 (C(*C*H$_3$)$_3$) ppm.

5.2.3.2 Sintesi di HM²Br (8)

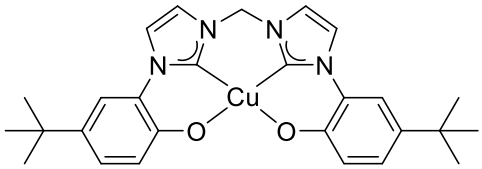


7 **8**

In un pallone ad un collo da 50 mL sono stati inseriti, nell'ordine, 780.0 mg di **6** ($1.94 \cdot 10^{-3}$ mol), 8 mL di acido acetico (solvente) e, goccia a goccia, 8 mL di una soluzione acquosa di acido bromidrico al 47 %. La soluzione è stata posta a riflusso a 130 °C sotto agitazione magnetica per 16 ore. La soluzione è stata seccata a pressione ridotta. Il solido è stato ripreso con 3 mL di acetone, il prodotto è stato precipitato con 30 mL di etere etilico, filtrato su imbuto di Gooch a porosità 4 e lavato con 3 aliquote di etere etilico. Il prodotto ottenuto è stato disciolto in acetone e seccato a pressione ridotta.

Resa: 80 % (590 mg, $1.53 \cdot 10^{-3}$ mol); ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 10.62 (s, 1H, O*H*), 9.86 (s, 1H, N-C*H*-N), 8.09 (s, 1H, N-C*H*), 8.03 (s, 1H, N-C*H*-N), 7.56-7.42 (m, 8H, ar-*H*), 7.12 (d, J^2 = 8.5 Hz, 2H, ar-*H*), 5.58 (s, 2H, N-CH_2), 1.28 (s, 9H, C(CH_3)$_3$) ppm. ^{13}C NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 148.11, 142.50, 137.00, 134.77, 129.00, 128.82, 128.52, 128.04, 124.03, 122.57, 122.02, 121.65, 116.71, 52.04 (N-*C*H$_2$-C), 34.04 (*C*(CH$_3$)$_3$), 31.13 (C(*C*H$_3$)$_3$) ppm.

5.2.4 Sintesi del complesso di Cu con legante bis(NHC)-bis(fenolato) *[CuL]* (9)



9

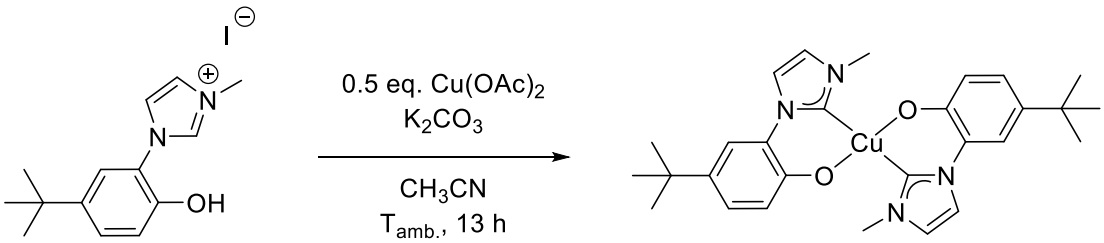
I diversi tentativi per la sintesi del complesso bis-NHC/bis-fenolato di Cu(II) sono riassunti in Tabella 5.1. Le prove di sintesi sono state condotte inserendo in tubo di Schlenk o in pallone 50 mg di prolegante H_4LBr_2 (**4**) ($0.825 \cdot 10^{-3}$ mol, 1 equivalente), 1 equivalente di precursore di Cu(II), una quantità superiore a 4 equivalenti di base e 10 mL di solvente. Le basi solide sono state aggiunte prima del solvente, mentre le basi liquide sono state aggiunte in seguito all'aggiunta di solvente. Quando si è lavorato in condizioni inerti sono preliminarmente stati fatti tre cicli vuoto-argon e sono stati utilizzati solventi anidri.

Tabella 5.5 | *Condizioni impiegate nei tentativi di sintesi del complesso **[CuL]** (**9**).*

Entr.	Precursore di Cu(II)	Base	Solvente	Temp. / °C	Tempo / ore	Condizioni	Resa / %
1	$CuCl_2$	K_2CO_3	H_2O	T amb.	3	aerobiche	-
2	CuO	-	MeOH	50	40	inerti	-
3	$Cu(acac)_2$	NEt_3	MeCN	50	16	inerti	-
4	$Cu(acac)_2$	NEt_3	MeCN	50	3	inerti	-
5	$Cu(acac)_2$	NEt_3	MeOH	50	21	inerti	-
6	$Cu(acac)_2$	K_2CO_3	MeCN	50	16	inerti	-
7	$Cu(OAc)_2$	K_2CO_3	MeCN	T amb.	16	inerti	-
8	$Cu(OAc)_2$	-	DMSO	40	3	aerobiche	-
9	$Cu(OAc)_2$	-	MeCN	40	3	aerobiche	-
10	$CuBr_2$	NEt_3	MeCN	50	16	inerti	-
11	$Cu(OAc)_2$	K_2CO_3	MeCN	T amb.	24	inerti	-
12	$Cu(OAc)_2$	K_2CO_3	DCM	T amb.	24	inerti	-

Nessun tentativo di sintesi ha portato alla formazione del complesso di Cu(II) con legante bis(NHC)-bis(fenolato) (**9**).

5.2.5 Sintesi del complesso di Cu con leganti NHC-fenolato *[CuM$^1_2$]* (10)

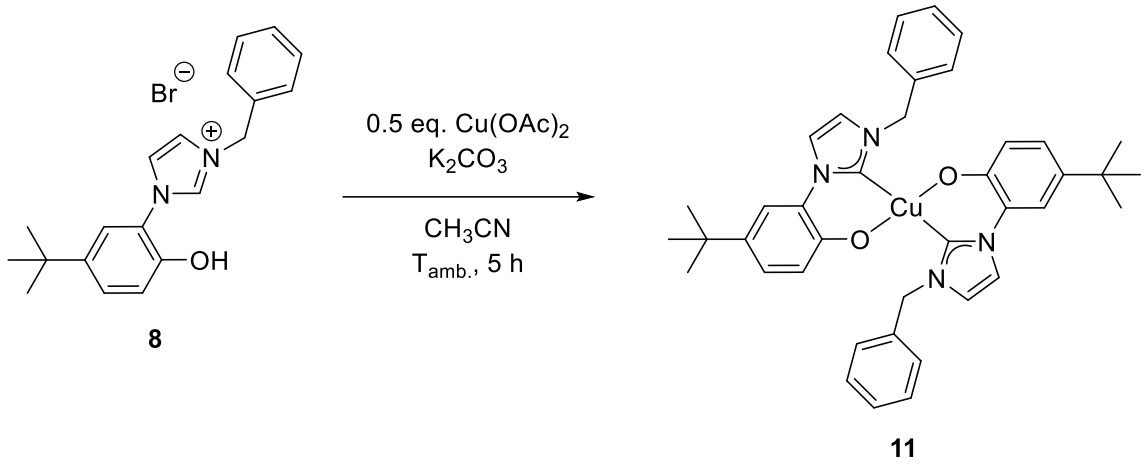


6 **10**

In un tubo di Schlenk sono stati inseriti 50.4 mg di **6** ($0.16 \cdot 10^{-3}$ mol), 16.3 mg di acetato di rame(II) monoidrato ($0.08 \cdot 10^{-3}$ mol) e 57.2 mg di carbonato di potassio ($0.41 \cdot 10^{-3}$ mol), sono stati fatti tre cicli vuoto-argon, quindi sono stati inseriti 5 mL di acetonitrile. La miscela di reazione è stata fatta reagire a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica per 13 ore. Il solvente è stato rimosso a pressione ridotta, il solido è stato ripreso con 12 mL di diclorometano, la miscela è stata trasferita tramite cannula e filtrata in atmosfera inerte su filtro Gooch con uno strato di celite. Il tubo di Schlenk e la celite sono state lavate con 3 aliquote da 15 mL di diclorometano. Il solvente è stato eliminato dal filtrato a pressione ridotta e il prodotto ottenuto (solido marrone) è stato seccato a pressione ridotta.

Resa: 7 % (5.7 mg, $0.01 \cdot 10^{-3}$ mol); HR ESI(+)-MS (*m/z*): 522.21 ([**CuM$^1_2$H**]$^+$), 813.26 ([**Cu$_2$M$^1_3$**]$^+$).

5.2.6 Sintesi del complesso di Cu con leganti NHC-fenolato *[CuM²₂]* (11)



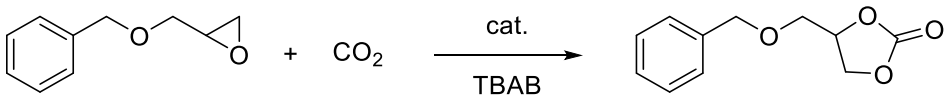
8 **11**

In un tubo di Schlenk precedentemente sfiammato sono stati inseriti 300.0 mg di **2** ($0.77 \cdot 10^{-3}$ mol), 77.0 mg di acetato di rame(II) monoidrato ($0.38 \cdot 10^{-3}$ mol) e 210 mg di carbonato di potassio ($1.52 \cdot 10^{-3}$ mol), sono stati fatti tre cicli vuoto-argon e sono stati aggiunti 5 mL di acetonitrile anidro. La miscela di reazione è stata fatta reagire a temperatura ambiente per 5 ore, quindi il solvente è stato rimosso a pressione ridotta. Il solido è stato ripreso con 10 mL di diclorometano e filtrato con cannula in un filtro Gooch a porosità 4 su celite. Il filtrato è stato seccato a pressione ridotta, il solido ripreso con 1 mL di diclorometano e il prodotto è stato precipitato aggiungendo 50 mL di esano. Il prodotto è stato recuperato su imbuto di Gooch a porosità 4 e seccato a pressione ridotta.

Resa: 42 % (110.0 mg, $0.16 \cdot 10^{-3}$ mol). HR ESI(+)-MS (*m/z*): 674.17 ($[\mathbf{CuM^1_2H}]^+$), 1043.17 ($[\mathbf{Cu_2M^2_3}]^+$).

5.3 Studi catalitici preliminari

5.3.1 Test catalitici per reazione di cicloaddizione di CO_2 con benzil glicil etere



I test catalitici sono stati svolti all'interno di un reattore a pressione Fischer-Porter (volume reattore 35 mL) in condizioni *neat*. Nel reattore a pressione vengono posti il catalizzatore, il co-catalizzatore, il benzil glicidil etere (0.8 mL, $5.3 \cdot 10^{-3}$ mol) e l'ancoretta magnetica. Il reattore è stato pressurizzato a 5 bar di CO_2 ed immerso in un bagno ad olio termostatato alla temperatura desiderata (100 °C). L'agitazione magnetica all'interno del reattore e il livello di immersione nel bagno termostatico sono stati mantenuti analoghi per tutti i test effettuati. Il tempo di inizio del test è stato preso a due minuti dall'immersione nel bagno termostatico e la pressione di CO_2 è stata mantenuta costante durante il test mediante ripressurizzazioni periodiche.

Al termine del test, il reattore è stato rimosso dal bagno termostatico, depressurizzato e raffreddato velocemente a temperatura ambiente.

La conversione è stata calcolata mediante ^{1}H NMR in $CDCl_3$ utilizzando come standard interno 2,5-dimetilfurano (0.5 equivalenti rispetto alla quantità di epossido). Lo standard interno è stato aggiunto mediante microsiringa nella miscela di reazione una volta concluso il test. La miscela di reazione è stata successivamente mescolata con una pipetta.

Nello spettro della miscela di reazione (di cui un esempio è riportato in figura 5.1) la conversione è stata determinata utilizzando gli integrali relativi ai picchi che integrano

per un protone del reagente a 3.17-3.22 ppm (m) e per un protone a 4.77-4.84 ppm (m).

In assenza di perdite accidentali della miscela di reazione e di reazioni secondarie, la somma dei due integrali deve essere vicina all'integrale del picco relativo a due protoni dello standard interno a 5.83 ppm (s).

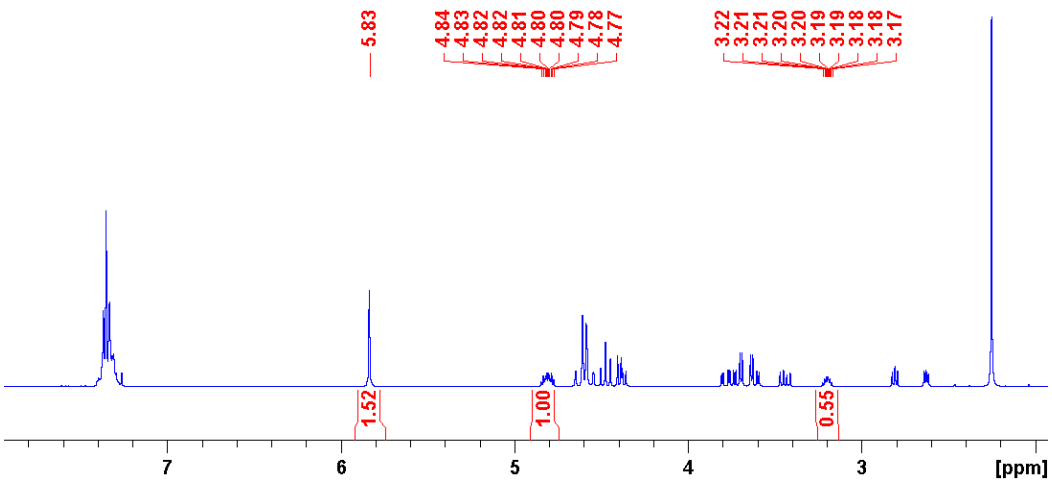


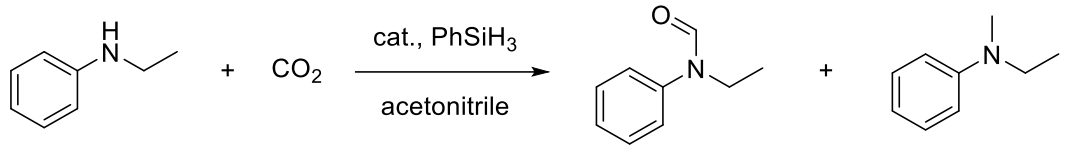
Figura 5.1 | *Spettro ^{1}H NMR in $CDCl_3$ della miscela di reazione per la cicloaddizione di CO_2 con BGE utilizzando **4** come organocatalizzatore in rapporto 5:1000 con BGE.*

Benzil glicidil etere ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$)[85]: δ = 7.35-7.30 (m, 5H), 4.57 (dd, J = 7.5, 11.7 Hz, 2H), 3.77 (dd, J = 2.9, 11.3 Hz, 1H), 3.44 (dd, J = 6.0, 11.4 Hz, 1H), 3.20-3.18 (m, 1H), 2.82-2.79 (m, 1H), 2.64-2.61 (m, 1H) ppm.

4-benzossimetil-1,3-diossolan-2-one ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)[86]: δ = 7.35 (m, 5H, ar-*H*), 4.87-4.79 (m, 1H, OC*H*), 4.62 (m, 2H, OCH_2), 4.54-4.36 (m, 2H, OCH_2), 3.69 (m, 2H, OCH_2) ppm.

I risultati dei test catalitici effettuati utilizzando come catalizzatori **[CuM$^2_2$]** e **4** per la reazione di cicloaddizione di CO_2 con benzil glicidil etere sono riportati rispettivamente nelle tabelle 3.3 e 3.4 in sezione 3.3.1.

5.3.2 Test catalitici per la reazione di formilazione e metilazione di ammine con CO_2



I test catalitici sono stati svolti all'interno di un reattore a pressione Fischer-Porter (volume reattore 35 mL). Nel reattore a pressione vengono inseriti, nell'ordine, l'ancoretta magnetica, il catalizzatore, 0.5 mL di acetonitrile, il fenil silano (150 μL, $1.20 \cdot 10^{-3}$ mol), la N-etil ammina (0.5 μL, $0.4 \cdot 10^{-3}$ mol) e 0.5 mL di acetonitrile (totale solvente 1 mL). Il reattore è stato pressurizzato alla pressione di CO_2 di esercizio del test ed immerso in un bagno ad olio termostatato alla temperatura di esercizio. L'agitazione magnetica all'interno del reattore e il livello di immersione nel bagno termostatico sono stati mantenuti analoghi per tutti i test effettuati. Il tempo di inizio del test è stato preso a due minuti dall'immersione nel bagno termostatico e la pressione di CO_2 è stata mantenuta costante durante il test mediante ripressurizzazioni periodiche.

Al termine del test, il reattore è stato rimosso dal bagno termostatico, depressurizzato e raffreddato velocemente a temperatura ambiente.

La conversione è stata calcolata mediante ^1H NMR in $CDCl_3$ utilizzando come standard interno 2,5-dimetilfurano (1 equivalente rispetto alla quantità di ammina). Lo standard interno è stato aggiunto mediante microsiringa nella miscela di reazione una volta concluso il test. La miscela di reazione è stata successivamente mescolata con una pipetta.

Nello spettro della miscela di reazione (di cui un esempio è riportato in figura 5.2) la conversione e la selettività sono state determinate utilizzando gli integrali relativi ai picchi che integrano per due protoni del reagente a 3.22-3.29 ppm (q), per un protone del prodotto formilato a 8.45 ppm (s) e per tre protoni del prodotto metilato a 3.02 ppm (s).

In assenza di perdite accidentali della miscela di reazione e di reazioni secondarie, la somma dei tre integrali, normalizzata per il numero di protoni dei relativi segnali, deve essere vicina all'integrale del picco relativo a due protoni dello standard interno a 5.93 ppm (s), normalizzato per il numero di protoni del segnale.

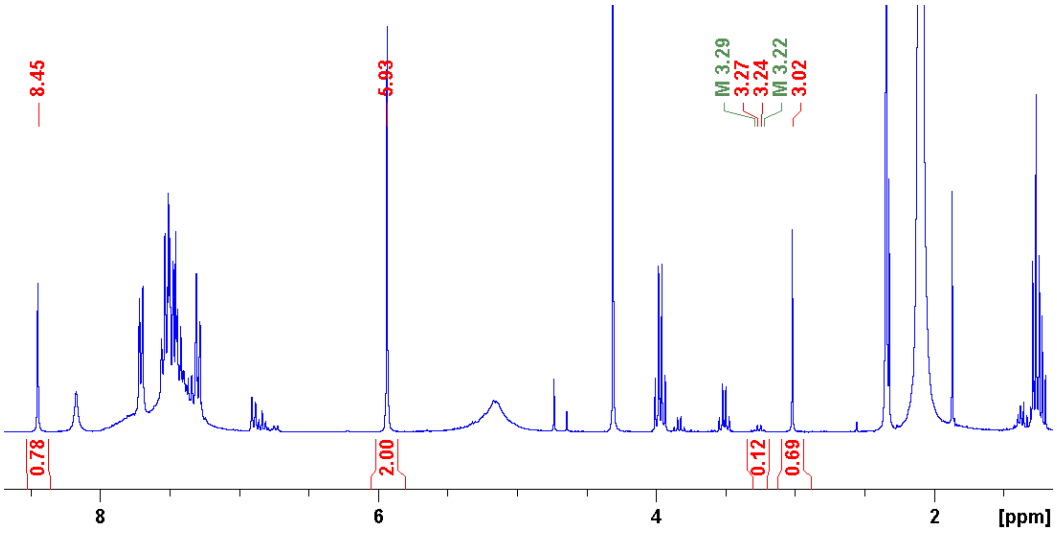


Figura 5.2 | *Spettro ^{1}H NMR in $CDCl_3$ della miscela di reazione della reazione di formilazione e metilazione di N-etil anilina con CO_2 catalizzata dal complesso [CuM^2_2]. Test **3** in tabella 3.5, sezione 3.3.2.*

N-etil anilina ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)[87]: δ = 7.20-7.15 (m, 2H, ar-*H*), 6.70-6.67 (m, 1H, ar-*H*), 6.60-6.58 (m, 2H, ar-*H*), 3.50 (s, 1H, N*H*), 3.16-3.11 (q, 2H, CH_2), 1.25-1.22 (t, 3H, CH_3) ppm.

N-formil-N-etil anilina ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)[88]: δ = 8.36 (s, 1H, C*H*O), 7.46-7.14 (m, 5H, ar-*H*), 3.80 (dq, J = 56.1, 7.2 Hz, 2H, C*H*2), 1.22-1.13, (m, 3H, CH_3) ppm.

N-metil-N-etil anilina ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)[89]: δ = 7.23 (m, 2H, ar-*H*), 6.76-6.66 (m, 3H, ar-*H*), 3.39 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH_2), 2.90 (s, 3H, N-CH_3), 1.11 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3) ppm.

I risultati dei test catalitici ottenuti utilizzando il complesso **[CuM$^2_2$]** come catalizzatore per la reazione di fissazione riduttiva di CO_2 con N-etil anilina sono riportati in tabella 3.5 alla sezione 3.3.2.

Capitolo 6: Bibliografia

1. IPCC, “Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”, Geneva, **2014**.

2. IPCC, “Climate Change 2013: The Physical Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change”, *Cambridge University Press*, Cambridge, **2013**.

3. www.noaa.gov.

4. Mann, M. E., Bradley, R. S. & Hughes, M. K. “Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries”, N*ature*, **1998**, *392*, 779-787.

5. Boot-Handford, M. E., Abanades, J. C., Anthony, E. J., Blunt., M. J., Brandani, S., Mac Dowell, N., Fernández, J. R., Ferrari, M.-C., gross, R., Hallett, J. P., Haszeldine, R. S., Heptonstall, P., Lyngfelt, A., Makuch, Z., Mangano, E., Porter, R. T. J., Pourkashanian, M., Rochelle, G. T., Shah, N., Yao, J. G. & Fennell, P. S. “Carbon capture and storage update”, *Energy and Environmental Science*, **2014**, *7*, 130-189.

6. Zhang, J., Sewell, C. D., Huang, H. & Lin, Z. “Closing the Anthropogenic Chemical Carbon Cycle toward a Sustainable Future via CO_2 Valorization”, *Advanced Energy Materials*, **2021**, *11*, 2102767.

7. Sanz-Pérez, E. S., Murdock, C. R., Didas, S. A. & Jones, C. W. “Direct Capture of CO_2 from Ambient Air”, *Chemical Reviews*, **2016**,*116*, 11840-11876.

8. Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P. S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L. A., Hallett, J. P., Herzog, H. J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G. C., Matuszewski, M., Metcalfe, I. S., Petit, C., Puxty, G., Reimer, J., Reiner, D. M., Rubin, E. S., Scott, S. A., Shah, N., Smit, B., Trusler, J. P. M., Webley, P., Wilcox, J. & Mac Dowell, N. "Carbon capture and storage (CCS): The way forward", *Energy and Environmental Science*, **2018**, *11*, 1062-1176.

9. Mahoutian, M. & Shao, Y. "Production of cement-free construction blocks from industry wastes", *Journal of Cleaner Production*, **2016**, *137*, 1339–1346.

10. Jiang, Z., Xiao, T., Kuznetsov, V. L. & Edwards, P. P. "Turning carbon dioxide into fuel", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2010**, *368*, 3343–3364.

11. Liu, Q., Wu, L., Jackstell, R. & Beller, M. "Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis", *Nature Communications*, **2015**, *6*, 1-15.

12. Behr, A. "Carbon Dioxide as an Alternative C1 Synthetic Unit: Activation by Transition-Metal Complexes", *Angewandte Chemie – International Edition*, **1988**, *27*, 661-678.

13. Gibson, D. H. "The Organometallic Chemistry of Carbon Dioxide", *Chemical Reviews*, **1996**, *96* (6), 2063-2095.

14. Huang, K., Sun, C. L. & Shi, Z. J. "Transition-metal-catalyzed C–C bond formation through the fixation of carbon dioxide", *Chemical Society Reviews*, **2011**, *40*, 2435–2452.

15. Inoue, S., Koinuma, H. & Tsuruta, T. "Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds", *Die Makromolekulare Chemie*, **1969**, *130* (1), 210-220.

16. Aresta, M., Nobile, C. F., Albano, V. G., Forni, E. & Manassero, M. "New nickel-carbon dioxide complex: Synthesis, properties, and crystallographic characterization of (carbon dioxide)-bis(tricyclohexylphosphine)nickel", *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, **1975**, *15*, 636–637.

17. Kiatkittipong, K., Shukri, M. A. A. M., Kiatkittipong, W., Lim, J. W., Show, P L., Lam, M. K. & Assabumrungrat, S. “Green pathway in utilizing CO_2 via cycloaddition reaction with epoxide-A mini review”, *Processes*, **2020**, *8*, 548.

18. Martínez, J., de la Cruz-Martínez, F., Gaona, M. A., Pinilla-Peñalver, E., Fernández-Baeza, J., Rodríguez, A. M., Castro-Osama, J. A., Otero, A. & Lara-Sánchez, A. “Influence of the Counterion on the Synthesis of Cyclic Carbonates Catalyzed by Bifunctional Aluminum Complexes”, *Inorganic Chemistry*, **2019**, *58*, 3396–3408.

19. Della Monica, F., Maity, B., Pehl, T., Buonerba, A., De Nisi, A., Monari, M., Grassi, A., Rieger, B., Cavallo, L. & Capacchione, C. “[OSSO]-Type Iron(III) Complexes for the Low-Pressure Reaction of Carbon Dioxide with Epoxides: Catalytic Activity, Reaction Kinetics, and Computational Study”, *ACS Catalysis*, **2018**, *8*, 6882–6893.

20. Castro-Osma, J. A., Lamb, K. J. & North, M. “Cr(salophen) Complex Catalyzed Cyclic Carbonate Synthesis at Ambient Temperature and Pressure”, *ACS Catalysis*, **2016**, *6*, 5012–5025.

21. Meloni, G. Tesi di laurea “Sintesi e caratterizzazione di complessi di manganese(III) con leganti NHC-fenolato tetradentati e studio della loro attività catalitica nella reazione di cicloaddizione di CO_2 ad epossidi”, *Università di Padova*, **A.A. 2020/2021**.

22. Song, W.-Y., Liu, Q., Bu, Q., Wei, D., Dai, B. & Liu, N. “Rational Design of Cobalt Complexes Based on the trans Effect of Hybrid Ligands and Evaluation of their Catalytic Activity in the Cycloaddition of Carbon Dioxide with Epoxide”, *Organometallics*, **2020**, *39*, 3546-3561.

23. Cokoja, M., Wilhelm, M. E., Anthofer, M. H., Herrmann, W. A. & Kühn, F. E. “Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide by Using Organocatalysts”, *ChemSusChem Reviews*, **2015**, *8*, 2436-2454.

24. Arayachukiat, S., Kongtes, C., Barthel, A., Vummaleti, S. V. C., Poater, A., Wannakao, S., Cavallo, L. & D'Elia, V. "Ascorbic Acid as a Bifunctional Hydrogen Bond Donor for the Synthesis of Cyclic Carbonates from CO_2 under Ambient Conditions", *ACS Sustainable Chemistry English*, **2017**, *5*, 6392-6397.

25. Wu, X., Chen, C., Guo, Z., North, M. & Whitwood, A. C. "Metal- and Halide-Free Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide", *ACS Catalysis*, **2019**, *9*, 1895-1906.

26. Zhang, S., Mei, Q., Liu, H., Liu, H., Zhang, Z. & Han, B. "Copper-catalyzed N-formylation of amines with CO_2 under ambient conditions", *RSC Advances*, **2016**, *6*, 32370-32373.

27. Qiao, C., Liu, X. F., Liu, X. & He, L. N. "Copper(II)-Catalyzed Selective Reductive Methylation of Amines with Formic Acid: An Option for Indirect Utilization of CO_2", *Organic Letters*, **2017**, *19*, 1490-1493.

28. Li, X.-D., Xia, S.-M., Chen, K.-H., Liu, X.-F., Li, H.-R. & He, L.-N. "Copper catalysis: Ligand-controlled selective: N -methylation or N -formylation of amines with CO_2 and phenylsilane", *Green Chemistry*, **2018**, *20*, 4853-4858.

29. Das Neves Gomes, C., Jacquet, O., Villiers, C., Thuéry, P., Ephiritikhine, M. & Cantat, T. "A diagonal approach to chemical recycling of carbon dioxide: Organocatalytic transformation for the reductive functionalization of CO_2", *Angewandte Chemie - International Edition*, **2012**, *51*, 187-190.

30. Jacquet, O., das Neves Gomes, C., Ephritikhine, M. & Cantat, T. "Recycling of carbon and silicon wastes: Room temperature formylation of N-H bonds using carbon dioxide and polymethylhydrosiloxane", *Journal of American Chemical Society*, **2012**, *134*, 2934-2937.

31. Jacquet, O., Frogneux, X., Das Neves Gomes, C. & Cantat, T. "CO_2 as a C1-building block for the catalytic methylation of amines", *Chemical Science*, **2013**, *4*, 2127-2131.

32. Li, Y., Fang, X., Junge, K. & Beller, M. “A general catalytic methylation of amines using carbon dioxide”, *Angewandte Chemie - International Edition*, **2013**, *52*, 9568-9571.

33. Beydoun, K., vom Stein, T., Klankermayer, J. & Leitner, W. Ruthenium-catalyzed direct methylation of primary and secondary aromatic amines using carbon dioxide and molecular hydrogen. *Angewandte Chemie - International Edition*, **2013**, *52*, 9554-9557.

34. Savourey, S., Lefèvre, G., Berthet, J. C. & Berthet, T. “Catalytic methylation of aromatic amines with formic acid as the unique carbon and hydrogen source”, *Chemical Communications*, **2014**, *50*, 14033-14036.

35. Huang, Z., Jiang, X., Zhou, S., Yang, P., Du, C.-X. & Li, Y. “Mn-Catalyzed Selective Double and Mono-N-Formylation and N-Methylation of Amines by using CO_2”, *ChemSusChem Communications*, **2019**, *12*, 3054-3059.

36. Zhang, Q., Lin, X.-T., Fukaya, N., Fujitani, T., Sato, K. & Choi, J.-C. “Selective: N-formylation/N-methylation of amines and N-formylation of amides and carbamates with carbon dioxide and hydrosilanes: Promotion of the basic counter anions of the zinc catalyst”, *Green Chemistry*, **2020**, *22*, 8414-8422.

37. Goyal, V., Naik, G., Narani, A., Natte, K. & Jagadeesh, R. V. “Recent developments in reductive N-methylation with base-metal catalysts”, *Tetrahedron*, **2021**, *98*, 132414.

38. Santoro, O., Lazreg, F., Minenkov, Y., Cavallo, L. & Cazin, C. S. J. “N-heterocyclic carbene copper(I) catalysed N-methylation of amines using CO_2”, *Dalton Transactions*, **2015**, *44*, 18138-18144.

39. Herrmann, W. A. & Cornils, B. “Organometallic Homogeneous Catalysis-Quo vadis?”, *Angewandte Chemie – International Edition*, **1997**, *36*, 1048-1067.

40. Chirik, P. & Morris, R. “Getting Down to Earth: The Renaissance of Catalysis with Abundant Metals”, *Accounts of Chemical Research*, **2015**, *48*, 2495.

41. Albrecht, M., Bedford, R. & Plietker, B. “Catalytic and organometallic chemistry of earth-abundant metals”, *Organometallics*, **2014**, *33*, 5619-5621.

42. Loup, J., Dhawa, U., Pesciaioli, F., Wencel-Delord, J. & Ackermann, L. "Enantioselective C-H Activation with Earth-Abundant 3d Transition Metals", *Angewandte Chemie – International Edition*, **2019**, **58**, 12803-12818.

43. Rana, S., Biswas, J. P., Paul, S., Paik, A. & Maiti, D. "Organic synthesis with the most abundant transition metal-iron: From rust to multitasking catalysts", *Chemical Society Reviews*, **2021**, *50*, 243-472.

44. Arduengo, A. J., Harlow, R. L. & Kline, M. "A Stable Crystalline Carbene", *Journal of American Chemical Society*, **1991**, *113* (1), 361-363.

45. Herrmann, W. A. "N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis", *Angewandte Chemie – International Edition*, **2002**, *41*, 1290-1309.

46. Scholl, M., Trnka, T. M., Morgan, J. P. & Grubbs, R. H. "Increased Ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Oiefin Metathesis Catalysts Coordinated with Imidazolin-2-ylidene Ligands", *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, 2247-2250.

47. Fürstner, A., Ackermann, L., Gabor, B., Goddard, R., Lehmann, C., W., Mynott, R., Stelzer, F. & Thiel, O. R. "Comparative Investigation of Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands", *Chemistry – A European Journal*, **2001**, *7* (15), 3236-3253.

48. Mercs, L. & Albrecht, M. "Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications", *Chemical Society Reviews*, **2010**, *39*, 1903-1912.

49. Bourissou, D., Guerret, O., Gabbaï, F. P. & Bertrand, G. "Stable Carbenes", *Chemical Reviews*, **2000**, *100*, 39-91.

50. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M. & Glorius, F. "An overview of N-heterocyclic carbenes", *Nature*, **2014**, *510*, 485-496.

51. Hahn, F. E. & Jahnke, M. C. "Heterocyclic carbenes: Synthesis and coordination chemistry", *Angewandte Chemie - International Edition*, **2008**, *47*, 3122-3172.

52. Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Bellemin-Laponnaz, S. & César, V. "Synthetic routes to N-heterocyclic carbene precursors", *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 2705-2733.

53. Braunstein, P. & Naud, F. "Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry of Oxazoline-Based Systems", *Angewandte Chemie – International Edition*, **2011**, *111* (4), 2705-2733.

54. Hameury, S., de Frémont, P. & Braunstein, P. "Metal complexes with oxygen-functionalized NHC ligands: Synthesis and applications", *Chemical Society Reviews*, **2017**, *46*, 632-733.

55. Wanzlick, H.-W. & Schonherr, H.-J. "Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex", *Angewandte Chemie – International Edition*, **1968**, *7* (2), 141-142.

56. Peris, E., "Routes to N-Heterocyclic Carbene Complexes" in "Topics in Organometallic Chemistry", Ed. Springer, Berlino, **2007**.

57. Nonnenmacher, M., Kunz, D. & Rominger, F. "Synthesis and catalytic properties of rhodium(I) and copper(I) complexes bearing dipyrido-annulated N-heterocyclic carbene ligands", *Organometallics*, **2008**, *27*, 1561-1568.

58. Kösterke, T., Pape, T. & Hahn, F. E. "Synthesis of NHC complexes by oxidative addition of 2-chloro-N- methylbenzimidazole", *Journal of American Chemical Society*, **2011**, *133*, 2112-2115.

59. Li, H. R. & He, L. N. "Construction of C-Cu Bond: A Useful Strategy in CO_2 Conversion", *Organometallics*, **2020**, *39*, 1461-1475.

60. Marais, L., Vosloo, H. C. M. & Swarts, A. J. "Homogeneous oxidative transformations mediated by copper catalyst systems", *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, *440*, 213958.

61. Rasool, J. U., Ali, A. & Ahmad, Q. N. "Recent advances in Cu-catalyzed transformations of internal alkynes to alkenes and heterocycles", *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2021**, *19*, 10259-10287.

62. Lazreg, F., Nahra, F. & Cazin, C. S. J. "Copper-NHC complexes in catalysis", *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, *293-294*, 48-79.

63. Santoro, O., Lazreg, F., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z. & Cazin, C. S. J. "Homoleptic and heteroleptic bis-NHC Cu(i) complexes as carbene transfer reagents", *Dalton Transactions*, **2016**, *45*, 4970-4973.

64. Díaz Velázquez, H., Ruiz García, Y., Vandichel, M., Madder, A. & Verpoort, F. "Water-soluble NHC-Cu catalysts: Applications in click chemistry, bioconjugation and mechanistic analysis", *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2014**, *12*, 9350-9356.

65. Touj, N., Özdemir, I., Yaşar, S. & Hamdi, N. "An efficient (NHC) Copper (I)-catalyst for azide–alkyne cycloaddition reactions for the synthesis of 1,2,3-trisubstituted triazoles: Click chemistry", *Inorganica Chimica Acta*, **2017**, *467*, 21-32.

66. Yu, D. & Zhang, Y. "Copper and copper-N-heterocyclic carbene-catalyzed C─H activating carboxylation of terminal alkynes with CO_2 at ambient conditions", *PNAS*, **2010**, *107* (47), 20184-20189.

67. Arduengo, A. J., Dias, V. R., Calabrese, J. C. & Davidson, F. "Homoleptic Carbene-Silver(I) and Carbene-Copper(I) Complexes", *Organometallics*, **1993**, *12*, 3405-3409.

68. Raubenheimer, H. G., Cronje, S., van Rooyen, P. H., Olivier, P. J. & Toerien, J. G. "Synthesis and Crystal Structure of a Monocarbene Complex of Copper", *Angewandte Chemie – International Edition*, **1994**, *33* (6), 672-673.

69. Ghavami, Z. S., Anneser, M. R., Kaiser, F., Altmann, P. J., Hofmann, B. J., Schlagintweit, J. F., Grivani, G., Kühn, F. E. "A bench stable formal Cu(iii): N -heterocyclic carbene accessible from simple copper(ii) acetate", *Chemical Science*, **2018**, *9*, 8307-8314.

70. Ahmad Bhat, I., Avinash, I., Kumar Sachan, S., Singh, S. & Anantharaman, G. "Efficient Synthesis of Cu(II)-N-Heterocyclic Carbene Complexes in Water and Their Activity Towards Aerobic Alcohol Oxidation", *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2021**, 4560-4565.

71. Hu, X., Castro-Rodriguez, I. & Meyer, K. “Copper Complexes of Nitrogen-Anchored Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligands”, *Journal of American Chemical Society*, **2003**, 12237-12245.

72. Arnold, P. L., Rodden, M., Davis, K. M., Scarisbrick, A. C. & Wilson, C. “Asymmetric lithium(I) and copper(II) alkoxy-N-heterocyclic carbene complexes; crystallographic characterisation and Lewis acid catalysis”, *Chemical Communications*, **2004**, *4*, 1612-1613.

73. Legault, C. Y., Kendall, C. & Charette, A. B. “Structure and reactivity of a new anionic N-heterocyclic carbene silver(I) complex”, *Chemical Communications*, **2005**, 3826-3828.

74. O’Hearn, D. J. & Singer, R. D. “Direct Synthesis of a Copper(II) N-Heterocyclic Carbene Complex in Air”, *Organometallics*, **2017**, *36*, 3175-3177.

75. Cope, J. D., Sheridan, P. E., Galloway, C. J., Awoyemi, R. F., Stokes, S. L. & Emerson, J. P. “Synthesis and Characterization of a Tetradentate, N-Heterocyclic Carbene Copper(II) Complex and Its Use as a Chan-Evans-Lam Coupling Catalyst”, *Organometallics*, **2020**, *39*, 4457-4464.

76. Lake, B. R. M. & Willans, C. E. “Remarkable stability of copper(II)-N-heterocyclic carbene complexes void of an anionic tether”, *Organometallics*, **2014**, *33*, 2027-2038.

77. Aaron Lin, S. C., Liu, Y. H., Peng, S. M. & Liu, S. T. “Copper(II) complexes of a heterotopic N-heterocyclic carbene ligand: Preparation and catalytic application”, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2018**, *859*, 52-57.

78. Li, K., Cheng, G., Ma, C., Guan, X., Kwok, W.-M., Chen, Y., Lu, W. & Che, C.-M. “Light-emitting platinum(ii) complexes supported by tetradentate dianionic bis(N-heterocyclic carbene) ligands: Towards robust blue electrophosphors”, *Chemical Science*, **2013**, *4*, 2630-2644.

79. Liu, M., Namyslo, J. C., Nieger, M., Polamo, M. & Schmidt, A. “From betaines to anionic N-heterocyclic carbenes. Borane, gold, rhodium, and nickel complexes starting from an imidazoliumphenolate and its carbene tautomer”, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2016**, *12*, 2673-2681.

80. Gaber, M., El-Hefnawy, G. B., El-Borai, M. A. & Mohamed, N. F. “Synthesis, spectral and thermal studies of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complex dyes based on hydroxyquinoline moiety”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2012**, *109*, 1397-1405.

81. Singh, N. K., Srivastva, S. C. & Aggarwal, R. C. “3d-metal complexes of salicylaldehyde ethoxythiocarbonyl hydrazone”, *Chemical Science*, **1983**, *92*, 173-179.

82. Liu, X. F., Song, Q. W., Zhang, S. & He, L. N. “Hydrogen bonding-inspired organocatalysts for CO_2 fixation with epoxides to cyclic carbonates”, *Catalysis Today*, **2016**, *263*, 69-74.

83. Qaroush, A. K., Hasan, A. K., Hammad, S. B., Al-Qaisi, F. M., Assaf, K. I., Alsoubani, F. & Eftaiha, A. F. “Mechanistic insights on CO_2 utilization using sustainable catalysis”, *New Journal of Chemistry*, **2021**, *45*, 22280-22288.

84. Masaro C., Tesi di laurea “Mn(I) tricarbonyl complexes with bidentate N-heterociclic carbene ligands: synthesis, characterization and catalytic activity in N-formylation and N-methylation of amines with CO_2”, *Università di Padova*, **A.A. 2020/2021**.

85. Yamazaki, T., Iida, M., Kawasaki-Takasuka, T. & Agou, T. “Regio- as well as stereoselective epoxide ring opening reactions using 3,3,3-trifluoroprop-1-yne”, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2022**, *257-258*, 109971.

86. Cheng, J., Lu, C. & Zhao, B. “Cycloaddition of carbon dioxide and epoxides catalyzed by rare earth metal complexes bearing a Trost ligand”, *New Journal of Chemistry*, **2021**, *45*, 13096-13103.

87. Song, Q.-W., Yu, B., Li, X.-D., Ma, R., Diao, Z.-F., Li, R.-G., Li, W. & He, L.-N. “Efficient chemical fixation of CO_2 promoted by bifunctional Ag2WO4/Ph3P system”, *Green Chemistry*, **2014**, *16*, 1633-1638.

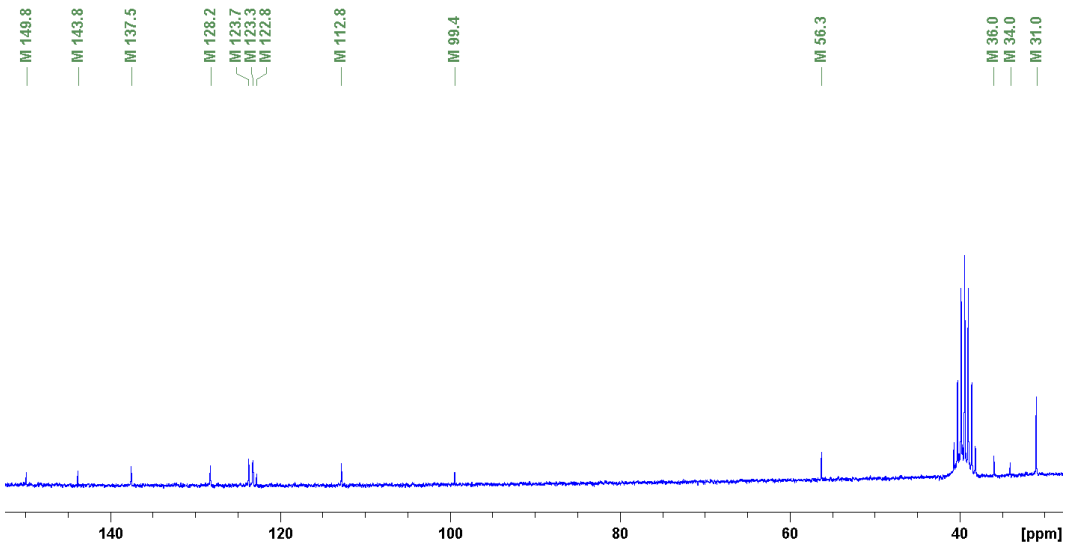
88. Ke, Z., Zhang, Y., Cui, X. & Shi, F. “Supported Nano-Gold-Catalyzed N-Formylation of Amines with Paraformaldehyde in Water under Ambient Conditions”, *Green Chemistry*, **2016**, *18*, 808-816.

89. Fu, M.-C., Shang, R., Cheng, W.-M. & Fu, Y. “Boron-Catalyzed N-Alkylation of Amines using Carboxylic Acids”, *Angewandte Chemie – International Edition*, **2015**, *127*, 9170-9174.

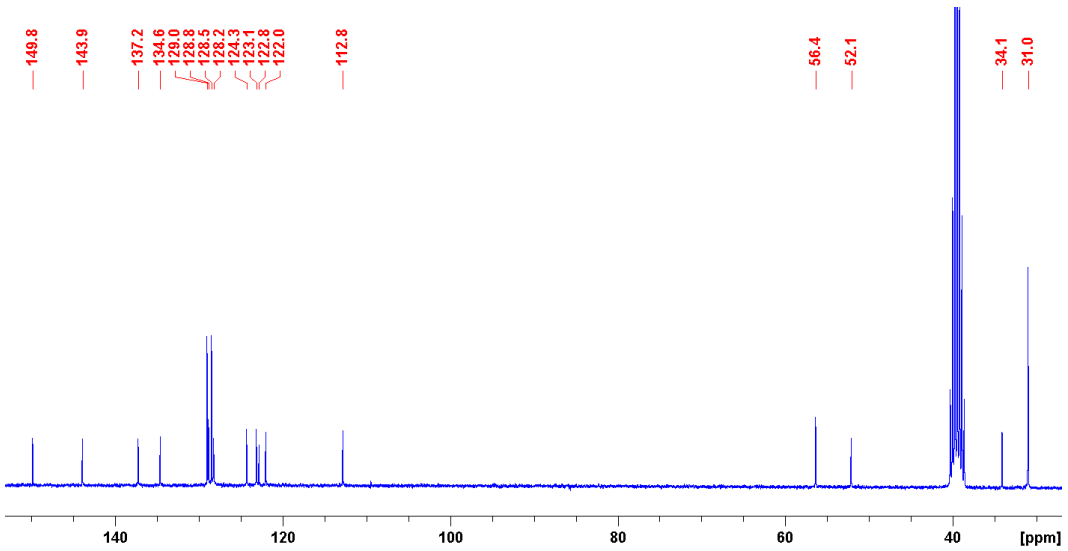
Appendice

Spettri ^{13}C NMR

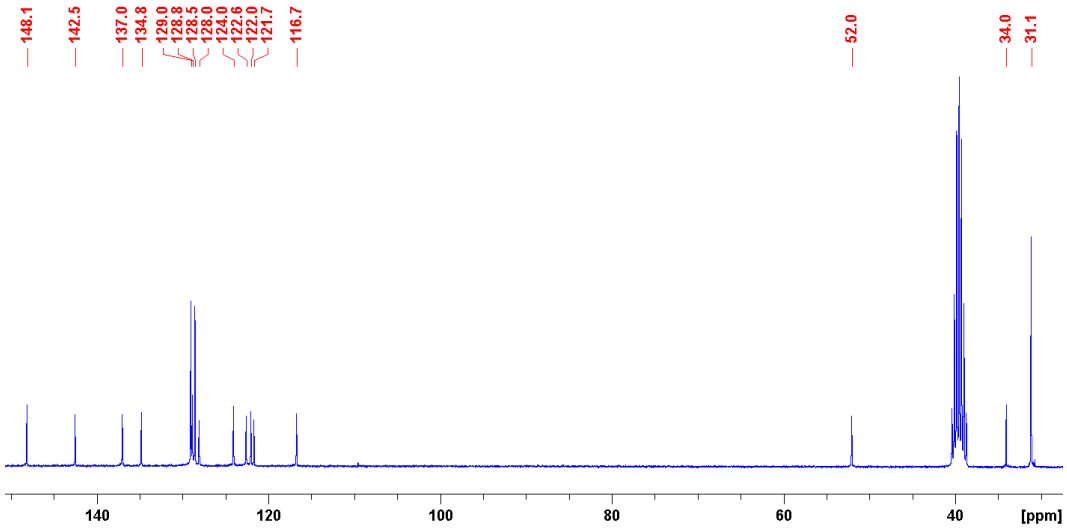
(5) in DMSO-d$_6$



(7) in DMSO-d$_6$



(8) in DMSO-d_6


148.1
142.5
137.0
134.8
129.0
128.8
128.5
128.0
124.0
122.6
122.0
121.7
116.7
52.0
34.0
31.1
140
120
100
80
60
40
[ppm]

Dati cristallografici

Codice identificativo	**[CuM$^2_2$]**
Formula empirica	$C_{40}H_{42}CuN_4O_2$
Massa molecolare (g mol^{-1})	674.31
Temperatura (K)	200.15
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	$P2_1$
a (Å)	10.9603(2)
b (Å)	10.4001(2)
c (Å)	14.9309(3)
α (°)	90
β (°)	98.830(2)
γ (°)	90
Volume (Å^3)	1681.78(6)
Z	2
ρ_{calc} (g cm^{-3})	1.332
μ (mm)	0.691
F(000)	710.0
Radiazione	MoKα (λ = 0.71073)
Range 2θ (°)	3.76 – 51.354
Range indici	-13 ≤ h ≤ 13 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 18
Riflessi raccolti	73871
Riflessi indipendenti	6396 (R_{int} = 0.0665, R_{sigma} = 0.0260
Dati/restraints/parametri	6396/1/430
Bontà-del-fit contro F2	1.035
Indici R finali	R_1 = 0.0259, wR_2 = 0.0655
Maggior differenza picco/buca (Å^3)	0.18/-0.33