



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN CHIMICA INDUSTRIALE
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA

COMPLESSI DIMERI DI RODIO(II) IN CATALISI
METALLOORGANICA:
NUOVI COMPOSTI, NUOVI PROCESSI

RELATORE: Dott. ANDREA BIFFIS

CONTRORELATORE: Dott. LEONARD JAN PRINS

LAUREANDO: LUCA CONTE
MATRICOLA: 567885 - CI

ANNO ACCADEMICO 2007 - 2008

INDICE

INDICE.....	1
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE.....	3
1.1 Complessi di rodio.....	3
1.2 Complessi dinucleari di rodio(II)	4
1.3 Applicazioni catalitiche di complessi dinucleari di rodio(II)	7
1.3.1 <i>Trasformazioni metallo-carbeniche</i>	7
1.3.2 <i>Sililformilazione e idrosililazione di substrati acetilenici</i>	10
1.3.3 <i>Alcolisi di silani</i>	12
1.3.4 <i>Altre reazioni catalizzate da complessi dimeri di Rh(II)</i>	12
1.3.5 <i>Catalisi in fase non omogenea</i>	14
1.4 Complessi dinucleari cationici di Rh(II) con leganti naftiridinici	14
1.5 I reattori microfluidici	16
CAPITOLO 2: SCOPO DELLA TESI	17
CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE.....	20
3.1 Strumentazione.....	20
3.2 Reagenti e solventi	20
3.3 Sintesi del legante 1,8-naftiridina.....	22
3.4 Sintesi degli arildiazometani	23
3.4.1 <i>Sintesi del fenildiazometano</i>	23
3.4.2 <i>Sintesi di metil-p-metossi-fenildiazometano e metil-fenildiazometano</i>	23
3.5 Sintesi dei complessi di Rh(II)	26
3.5.1 $[Rh_2(OAc)_2(CH_3CN)_6][BF_4]_2$	26
3.5.2 $[Rh_2(naft)_4(CH_3CN)_2][BF_4]_4$	26
3.5.3 <i>Tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato</i>	28
3.5.4 $[Rh_2(OAc)_2(Ph_2PC_6H_4)_2] \cdot 2[CH_3COOH]$	29

3.5.5 Assorbimento di $Rh_2(OAc)_4$ su resina Reillex 425	29
3.5.6 Complessi di rodio(II) con acido 2-[3-(1-carbossi-1-metiletossi)-fenossi]-2-metilpropionico	30
3.5.7 Complessi di Rh(II) con acido $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-1,3-benzendipropionico.	32
3.6 Reazioni di ciclopropanazione.....	34
3.7 Test con microreattore.....	45
3.8 Test di sililformilazione	45
3.8.1 Reazioni di sililformilazione di alchini interni.....	45
3.8.2 Reazioni di sililformilazione di tosilati a partire da $PhMe_2SiH$	45
3.8.3 Tentativi di isolamento della specie cataliticamente attiva dal precursore $[Rh_2(naft)_4(CH_3CN)_2][BF_4]_4$	46
CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE.....	47
4.1 Sintesi del complesso $[Rh_2(naft)_4(CH_3CN)_2][BF_4]_4$	47
4.2 $[Rh_2(OAc)_2(Ph_2PC_6H_4)_2] \cdot 2[CH_3COOH]$	49
4.3 Sintesi dei complessi con leganti dicarbossilici	50
4.4 Catalizzatori di Rh(II) eterogeneizzati	52
4.5 Reazioni di ciclopropanazione tra arildiazocomposti e olefine	54
4.6 Reazioni di sililformilazione di substrati acetilenici.....	64
4.6.1 Scelta dell'idrosilano reagente	64
4.6.2 Risultati dei test catalitici.....	65
4.6.3 Ciclo catalitico... ..	69
4.6.4 Tentativo di isolamento della specie cataliticamente attiva	70
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI E PROSPETTIVE.....	71
BIBLIOGRAFIA.....	73
RINGRAZIAMENTI.....	77

Capitolo 1: INTRODUZIONE

1.1 COMPLESSI DI RODIO

Il rodio (Rh) allo stato elementare è un metallo duro, altofondente ($T_f = 1965.85 \text{ }^\circ\text{C}$) e resistente ad attacchi chimici. In natura si trova in leghe con altri metalli del gruppo del platino, soprattutto in giacimenti negli Urali e in Sud Africa; venne isolato per la prima volta da Wollastone nel 1804 e il nome deriva dal caratteristico colore rosa di alcuni suoi sali.

Molto noti sono alcuni suoi composti binari (come RhCl_3 , $\text{Rh}(\text{OH})_3$ e Rh_2O_3) e altri composti di coordinazione, usati principalmente come catalizzatori in varie sintesi organiche [1].

Il rodio trova anche numerose applicazioni nella produzione di leghe e coppie termoelettriche (in lega con Pt), come componente nelle fibre di vetro e come catalizzatore per l'abbattimento delle emissioni inquinanti dei veicoli a motore (per l'abbattimento degli NO_x) [2].

La chimica del rodio riguarda principalmente gli stati di ossidazione -I, 0, I e III. Per quanto riguarda i primi due stati, esistono complessi tetraedrici, soprattutto con il monossido di carbonio: anioni carbonilato ($[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$), carbonili polinucleari ed carbonili sostituiti con leganti fosfinici. Un altro esempio di complesso di Rh(0) è $[\text{Rh}(\text{bipy})_2]$ che è paramagnetico (d^9) e si ottiene per riduzione elettrochimica di complessi di Rh(III) contenenti biperidina [3]. Invece per quanto riguarda lo stato di ossidazione I esistono specie diamagnetiche (d^8) sia in disposizione planare quadrata sia pentacoordinata, in particolare con leganti CO ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$), fosfine terziarie ($[\text{RhCl}(\text{PCH}_3)_3]$), alcheni e leganti quali ioni alogenuro o idruro ($[\text{HRh}(\text{PF}_3)_4]$). I complessi di Rh(I) sono molto importanti come catalizzatori di parecchie reazioni, anche a livello industriale (in particolare reazioni di idrogenazione asimmetrica e idroformilazione delle olefine) [4,5]; questo loro largo utilizzo è anche dato dal fatto che essendo spesso complessi d^8 a 16 elettroni, sono coordinativamente insaturi e possono dare facilmente reazioni di sostituzione o di addizione ossidativa.

I complessi di rodio(III) sono generalmente ottaedrici, diamagnetici (d^6) e presentano una grande varietà dovuta all'elevata stabilizzazione del campo cristallino per il sistema d^6 a basso spin del centro metallico di Rh: infatti possono avere nella loro

sfera di coordinazione sia leganti monodentati come ammine, alogeni acqua e fosfine che leganti bidentati come β -dichetoni, ossalati e diammine.

Lo stato IV è poco importante per il rodio e sono stati caratterizzati solo complessi del tipo $K_2[RhF_6]$; gli stati di ossidazione superiori sono invece limitati agli esafluoruri ($[RhF_6]$).

Per quanto riguarda lo stato di ossidazione II vi sono i seguenti tipi di complessi:

- complessi quadrato planari paramagnetici contenenti fosfine ingombranti quali $[RhCl_2(PCy_3)_2]$
- specie diamagnetiche in cui vi è un legame metallo-metallo (un esempio può essere $[Rh_2(OAc)_4]$)
- specie instabili prodotte mediante fotolisi flash di $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$ [6] e di $[Rh(CF_3COCHCOCH_3)_3]$ [7]

I complessi aventi un solo atomo di Rh non si sono rivelati molto interessanti (anche a causa della poca stabilità) mentre i complessi dinucleari oltre a mostrare una maggiore stabilità si sono rivelati efficaci catalizzatori nelle trasformazioni metallo-carbeniche di decomposizione di diazoderivati (reazioni di coupling, ciclopropanazione di olefine, etc.) e di idrogenazione delle olefine, anche a livello industriale [8,9].

1.2 COMPLESSI DINUCLEARI DI RODIO(II)

Intorno agli anni '60 sono stati scoperti i primi complessi dinucleari di rodio(II), che hanno suscitato subito notevole interesse per la loro particolare struttura a lanterna (Figura 1), in cui un singolo legame Rh-Rh è supportato da quattro leganti bidentati a ponte tra i due centri metallici [10,11,12].

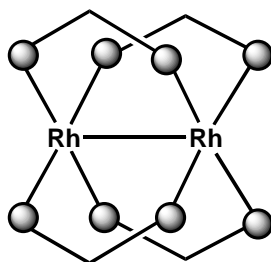


Figura 1: Struttura a lanterna

Il primo esempio di complesso di nucleare di rodio(II) avente quattro leganti carbossilato a ponte è stato ottenuto, come riportato in letteratura, da Chernyaev per reazione [13] di acido esaclororodico ($\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$) in acido formico a riflusso. Tuttavia, il primo complesso caratterizzato anche dal punto di vista strutturale è stato il $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 2), considerato il capostipite della serie dei complessi di nucleari di rodio(II) [14,15].

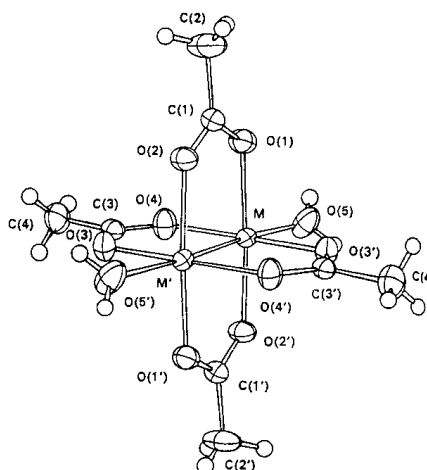


Figura 2: Struttura ai raggi X di $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Successivamente sono stati sintetizzati altri catalizzatori di rodio (II) con leganti carbossilici sia per reazione diretta di $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ed il corrispondente carbossilato di sodio (RCOONa) in una soluzione di etanolo e acido carbossilico a riflusso, sia per reazione di scambio dei leganti acetato di $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ con appunto l'acido carbossilico [16,17,18].

In particolare, questi complessi presentano un carattere diamagnetico, attribuito dalla presenza di un forte legame metallo tra i due atomi di rodio(II): infatti il complesso $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ presenta una lunghezza del legame Rh-Rh di 2.386 Å che risulta essere un legame singolo d^7-d^7 insolitamente corto, derivante da una configurazione elettronica $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*\pi^4$ (e non un legame triplo, com'era stata ipotizzato in precedenza, Figura 3) [19].

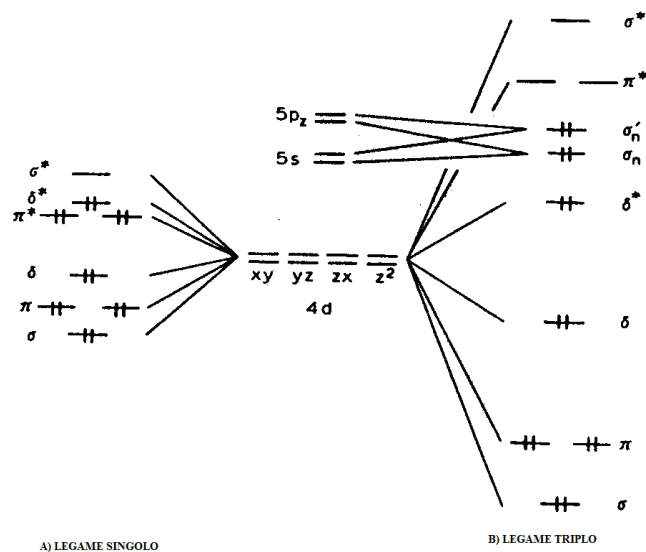


Figura 3: A) Formulazione del legame singolo d^7-d^7 Rh-Rh

B) Formulazione del legame triplo d^7-d^7 Rh-Rh

Sono stati quindi fatti studi approfonditi sulla variazione di lunghezza di questo legame dovuti sia alla natura dei vari leganti R che si sostituiscono agli acetati sia agli eventuali leganti L presenti in posizione assiale. Nei diversi complessi del tipo $[\text{Rh}_2(\text{OOCR})_4\text{L}_2]$ è stato osservato che la lunghezza del legame Rh-Rh è principalmente influenzata dalle proprietà basiche di Lewis del legante assiale L: infatti un'attenta analisi di queste strutture ai raggi X ha dimostrato che, a parità di leganti carbossilato a ponte, i leganti assiali possono essere divisi in due gruppi [20]. Osservando il diagramma di Cristoph e Koh (Figura 4), che mette in relazione la distanza del legame Rh-Rh con l'affinità protonica dei leganti assiali, si individuano due relazioni lineari distinte: una per i leganti σ -donatori (H_2O , py e Et_2NH) ed una per i leganti aventi orbitali π -accettori (CO , PF_3 e $\text{P}(\text{OMe})_3$); i primi producono solo piccoli allungamenti del legame Rh-Rh, i secondi invece incrementano notevolmente questa distanza di legame.

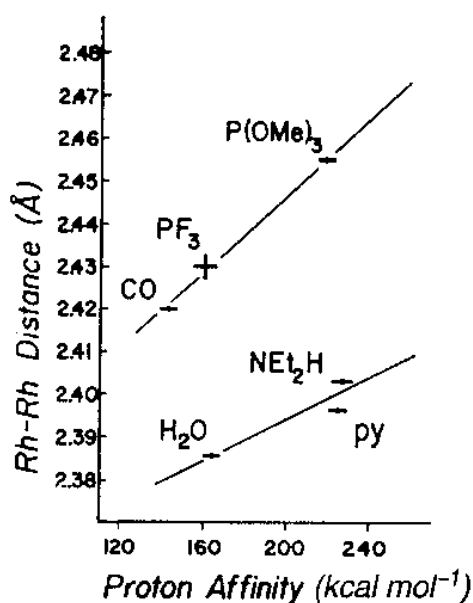


Figura 4: Relazione tra lunghezza del legame Rh-Rh e natura dei leganti

1.3 APPLICAZIONI CATALITICHE DEI COMPLESSI DINUCLEARI DI RODIO(II)

1.3.1 Trasformazioni metallo-carbeniche

I complessi dinucleari di rodio(II) sono, come già accennato prima, degli ottimi catalizzatori nella generazione di specie metallo-carbeniche transienti per decomposizione dei diazoderivati.

L'attività catalitica dei complessi dipende dall'insaturazione coordinativa del centro metallico, che può reagire da elettrofilo nei confronti dei diazocomposti. La coordinazione è seguita dalla formazione dell'intermedio carbenico (dopo la liberazione di N₂), il quale può così reagire con il substrato organico reagente (Figura 5) [21].

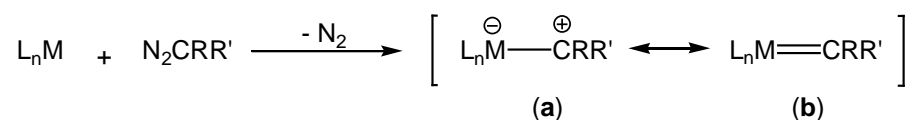


Figura 5: Formazione del legame metallo-carbene

La reazione globale può essere considerata come l'addizione del frammento carbenico sul substrato organico (Figura 6). La reazione collaterale comporta invece il coupling di due frammenti carbenici con la formazione del corrispondente sottoprodotto *cis* o *trans* alcheni [22]: comunque è spesso possibile limitare questa reazione collaterale aggiungendo lentamente alla miscela di reazione il diazocomposto reagente. Quelli maggiormente usati hanno un sostituito elettron-attrattore (C(O)R, SO₂R, CN, NO₂) legato al carbonio su cui è legato il gruppo diazo: questo garantisce una maggiore stabilità al frammento carbenico, riducendo le reazioni collaterali, tra cui anche quelle di ossidazione ad alcool o aldeide/chetone del diazocomposto stesso, specialmente se si opera in condizioni drastiche. Gli studi con utilizzo di arildiazocomposti non sono stati ancora molto sviluppati, e quindi non sono ancora ben noti gli effetti di diversi tipi di arili sulla stabilità dei composti stessi (questo studio è uno degli obiettivi della tesi).

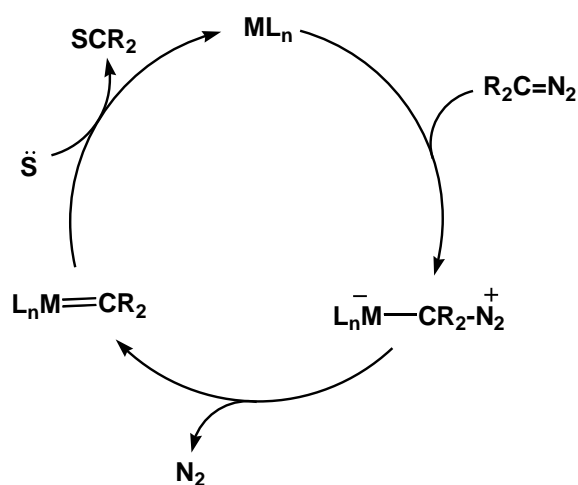


Figura 6: Ciclo catalitico

Come mostrato nella Figura 7 è possibile eseguire un'ampia gamma di trasformazioni in funzione del substrato accettare usato (S), come le reazioni di addizione ad un alchene (**1**, ciclopropanazione), ad un alchino (**2**, ciclopropenazioni) e le inserzioni in legami C-H, Si-H, O-H, N-H e S-H (**3**) [23, 24].

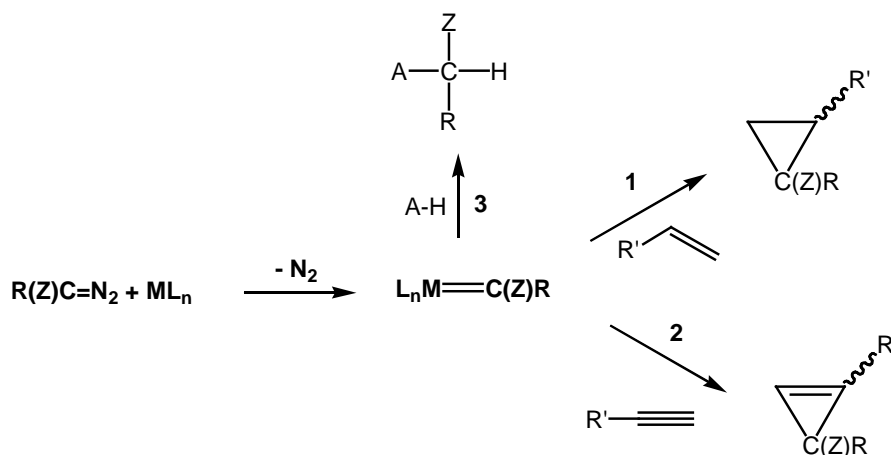


Figura 7: Trasformazioni metallo-carbeniche

Un aspetto molto interessante di queste trasformazioni metallo-carbeniche è la possibilità di poter realizzare una specifica reazione minimizzando la formazione di prodotti secondari non utili. Ad esempio se sul substrato organico vi sono più siti di attacco, cambiando la natura dei leganti dei catalizzatori di rodio(II) si può regolare la regio e/o chemoselettività della reazione.

La velocità di trasferimento del carbene dipende sia dalla nucleofilicità del substrato accettore, sia ovviamente dalla elettrofilicità del carbene legato al metallo: quest'ultimo fattore è correlato alle caratteristiche della sfera di coordinazione del dimero.

Infatti l'elettrofilicità del metallo condiziona la distanza tra il metallo e il carbene transiente (Figura 8). Con leganti elettron-attrattori (come i perfluorocarbossilati) prevale la formula limite **(a)** in cui il carbene si trova a maggiore distanza dal centro metallico con maggiore reattività ma minore stero-controllo del processo catalitico; con leganti elettron-donatori (come carbossilammidati) prevale la formula limite **(b)** dove la maggior vicinanza del carbene al centro metallico rende maggiore l'effetto dell'ingombro sterico dei leganti [25].

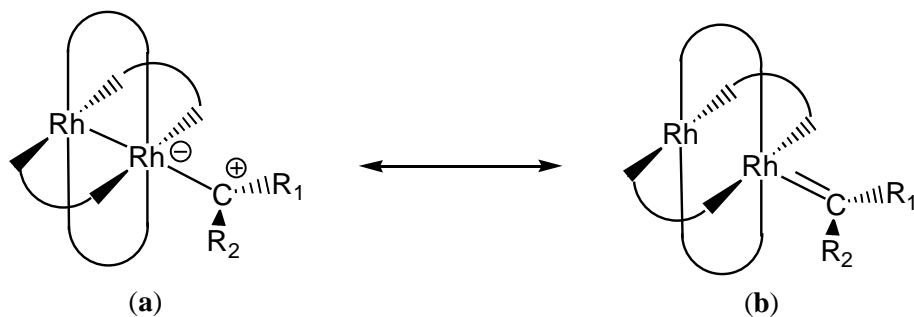


Figura 8: Legame carbene-metallo

Mentre le proprietà elettroniche della sfera di coordinazione dei dimeri di rodio(II) sono in grado di regolare la regio- e la chemoselettività delle trasformazioni carbeniche, i fattori di tipo sterico forniscono un controllo della diastereoselettività dei processi.

1.3.2 Sililformilazione e idrosililazione di substrati acetilenici

I complessi dimeri di rodio(II) trovano applicazione come catalizzatori anche in altre reazioni, quali la sililformilazione e di idrosililazione di composti acetilenici (Figura 9):

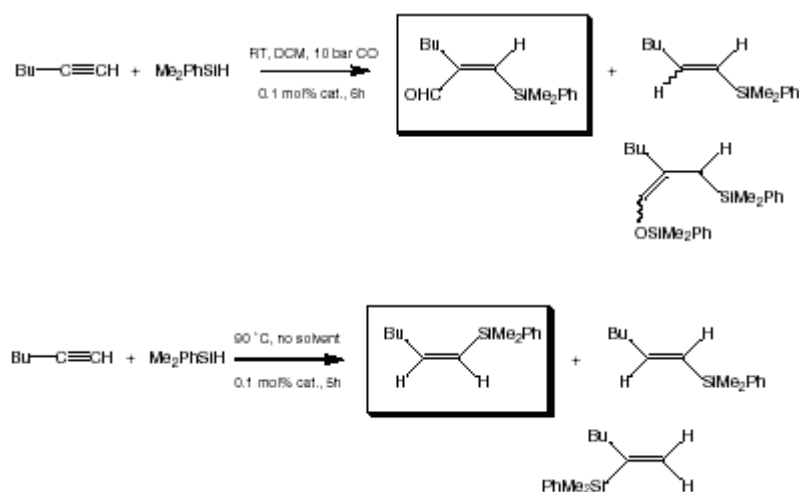


Figura 9: Reazioni di sililformilazione e idrosililazione di substrati acetilenici

Per quanto riguarda i progressi della ricerca nella reazione di sililformilazione il primo ad effettuarla ad un triplo legame fu Matsuda nel 1989 [26], ottenendo la formazione esclusiva di β -sililalchenali con rese da buone ad ottime (43-99%) a seconda del substrato impiegato. Alchini terminali non funzionalizzati fornivano i corrispondenti derivati con rese sempre superiori al 90%.

Il sistema catalitico impiegato era il $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, che costituisce tuttora il complesso maggiormente in uso per questa trasformazione [27], e le condizioni sperimentali prevedevano pressioni di CO di 10-30 atm ed una temperatura di 100°C.

La trasformazione risultava stereoselettiva, fornendo di preferenza prodotti di formale addizione *sin*, e regioselettiva, in particolare nel caso di alchini terminali, portando al prodotto nel quale il raggruppamento triorganosilile si addiziona all'atomo di carbonio stericamente meno ingombrato. L'isomero *Z*, derivante dall'addizione *sin*, sembra essere in effetti il prodotto cineticamente favorito che, nelle condizioni di carbonilazione, lentamente isomerizza al composto *E*, termodinamicamente più stabile. In una tipica reazione, condotta a 100°C per due ore, il rapporto *Z:E* risulta di 90:10 e la percentuale della forma *E* aumenta solamente quando i tempi di reazione vengono prolungati.

Agli studi di Matsuda si sono aggiunti quelli di Ojima e collaboratori [28], che hanno effettuato con successo la reazione a temperatura ambiente ed a pressioni di 1-10 atm di CO, utilizzando catalizzatori misti di Rh-Co, come $\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$, $(^t\text{BuNC})_4\text{RhCo}(\text{CO})_4$ e $\text{RhCo}(\text{CO})_7$.

I complessi dimeri di Rh(II) sono stati testati in primo luogo nella reazione di idrosililazione di alchini, ed in questo settore buoni risultati sono stati ottenuti da Doyle [29], che ha utilizzato come catalizzatore il complesso dimero Rh(II) perfluorobutirrato $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$; in seguito, vista l'analogia tra le reazioni di idrosililazione e sililformilazione questo stesso catalizzatore è stato applicato anche nella seconda reazione (considerando che può essere considerata come un idrosililazione in atmosfera di CO) ottenendo ottimi risultati [30]: questi test catalitici hanno raggiunto un alto grado di stereoselettività ($Z/E = 10$), ed un valore di turnover superiore a 300 operando in condizioni solitamente blande (10-30 atm di CO a temperatura ambiente).

In conclusione, questi e successivi studi hanno dimostrato l'efficacia dei complessi di dirodio(II) aventi leganti dicarbossilato a ponte.

1.3.3 Alcolisi di silani

I complessi dinucleari di rodio(II), in particolare dirodio(II) perfluorocarbossilati e complessi cationici del tipo $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$, trovano applicazione anche nella reazione di alcolisi di silani (Figura 10) [31]:

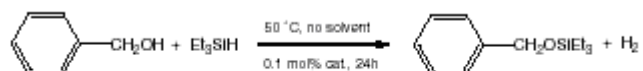


Figura 10: Reazione di alcolisi di un silano

In particolare, l'uso di questi catalizzatori ha permesso di migliorare il vecchio sistema spesso usato nelle sintesi organiche per la protezione di gruppi idrossilici: in questa reazione l'alcool si faceva reagire con un clorosilano ed una base, usata per neutralizzare l'acido cloridrico formatosi, ottenendo quindi la formazione di un sale clorurato come prodotto secondario indesiderato.

La reazione di alcolisi di silani, invece, dà come sottoprodotto solo idrogeno molecolare. Inoltre recentemente il campo di applicazione dell'alcolisi di silani fatta con questi catalizzatori è stato esteso alla preparazione e funzionalizzazione dei siliconi.

1.3.4 Altre reazioni catalizzate da complessi dimeri di Rh(II)

Recentemente i complessi dimeri di Rh(II) hanno trovato applicazione come catalizzatori anche in altre reazioni come l'ossidazione di ammine (Figura 11): in questo campo ottimi risultati sono stati ottenuti con l'ossidazione a immine di ammine secondarie con l'ausilio di tert-butil idroperossido catalizzata dal dirodio caprolattamato $[\text{Rh}_2(\text{cap})_4]$, con alta regio e chemoselettività [32].

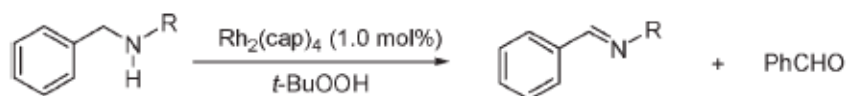


Figura 11: Reazione di ossidazione di un'ammina secondaria

I dirodio(II) carbossammidati si sono rivelati estremamente interessanti in quanto efficienti catalizzatori per diverse reazioni: oltre alle già citate trasformazioni metallo-carbeniche, essi trovano applicazione anche in processi enantioselettivi catalizzati da acidi di Lewis (perché trattengono la base di Lewis, che è attivata per la reazione, nel sito assiale di coordinazione in prossimità dei leganti a loro volta chirali) ed in ossidazioni organiche (reazioni di ossidazione alilica e benzilica, reazione di Mannich) (Figura 12) [33].

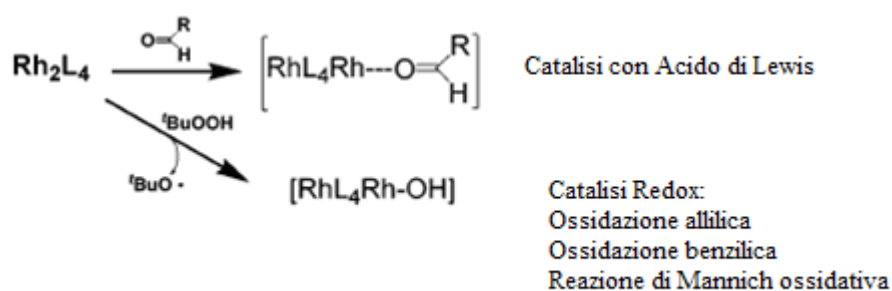


Figura 12: Reazioni catalizzate da acidi di Lewis e di ossidazione

Il già citato Rh(II) caprolattamato infatti si è rivelato anche un ottimo catalizzatore nella reazione di ossidazione di varie specie aliliche (Figura 13), superando in quanto a selettività i pur efficienti $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ e $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$ [34].

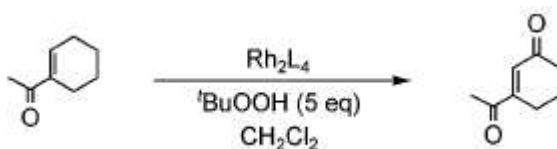


Figura 13: Reazione di ossidazione alilica di 1-acetilcicloesene

Buoni risultati sono stati ottenuti specialmente in reazioni etero-Diels-Alder tra vari tipi di aldeidi e dieni attivati (Figura 14) [35]: in particolare, va citata la reazione per la produzione di diidropirani non racemi (quindi in un processo catalitico enantioselettivo).

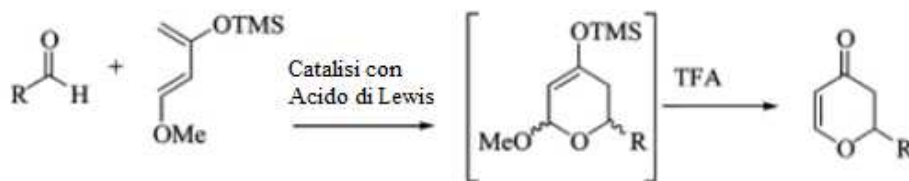


Figura 14: Eteroreazione di Diels-Alder

1.3.5 Catalisi in fase non omogenea

Uno dei problemi fondamentali per le applicazioni industriali dei catalizzatori a base di Rh e non solo è il bisogno di un efficiente recupero e riciclo catalitico, che nasce dalla relativamente grande quantità di catalizzatore (1% mol) usualmente richiesta per le diverse reazioni. Per questo scopo sono stati già fatti con successo dei tentativi di eterogenizzare i catalizzatori di dirodio(II) su supporti solidi attraverso legami covalenti o monocoordinazione di una posizione apicale del catalizzatore. Risultati molto positivi si sono ottenuti usando il catalizzatore tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato, che può essere facilmente eterogenizzato in un supporto solido funzionalizzato con catene perfluorurate (come la silice fluorurata) tramite semplice addizione del supporto ad una soluzione in toluene o diclorometano del complesso [36].

La particolare funzionalizzazione del catalizzatore permette poi un suo rapido recupero dalla miscela di reazione.

1.4 COMPOSTI DINUCLEARI CATIONICI DI Rh(II) CON LEGANTI NAFTIRIDINICI

Un metodo di sintesi per composti cationici di rodio(II) consiste, come già detto in precedenza, nella sostituzione dei leganti acetato a ponte di $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ con altri leganti bidentati neutri di tipo simmetrico: generalmente leganti bidentati del tipo (P-P) o (S-S) danno una semplice coordinazione nelle posizioni apicali libere portando a catene polimeriche poco solubili. Un'importante eccezione a questo comportamento è costituita dal legante bidentato azotato neutro 1,8-naftiridina (naft, Figura 15).

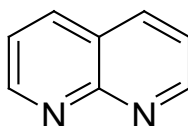


Figura 15: 1,8-naftiridina

Infatti si ha la formazione di ben definiti composti cationici, con la sostituzione dei leganti acetato con la naftiridina. Finora si sono ottenuti in maniera soddisfacente i complessi mono e (forzando le condizioni sperimentali) tetrasostituiti. Risultati non troppo soddisfacenti si sono avuti nelle reazioni intermedie, ovvero per ottenere composti bi e trisostituiti [37].

In particolare, nel complesso tetranaftiridinico è stata provata la sostituzione degli acetati apicali con degli acetonitrili (in quanto sono proprio quelli apicali i siti attivi cataliticamente), ottenendo un complesso tetracationico (Figura 16),

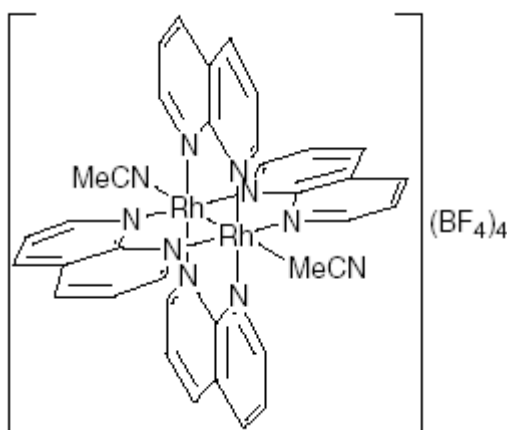


Figura 16: $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$

che si è rivelato molto efficace in diversi tipi di reazione come le già citate sililformilazione\idrosililazione di substrati acetilenici: riguardo ciò è da sottolineare il fatto che mentre sono stati fatti studi approfonditi (con risultati interessanti) su complessi **neutri** di dirodio (II) invece lo studio dell'efficacia di complessi **cationici** di rodio(II) come quelli appena descritti e $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ nella reazione di sililformilazione è stato sviluppato solo recentemente, rivelando un'attività catalitica e selettività superiore a quella di altri complessi neutri (in particolare il complesso tetracationico si è rivelato molto efficace) [38].

1.5 I REATTORI MICROFLUIDICI

I reattori microfluidici detti anche microreattori sono dispositivi che consistono in una serie di canali di diametro compreso tra i 10 e i 1000 μm nei quali avvengono reazioni chimiche in modo continuo impiegando volumi continui di fluido, nell'unità di tempo, compresi nell'ordine dei 10^{-6} - 10^{-9} litri. Il settore della microfluidica, di recente sviluppo, ha trovato grande applicazione nel campo della microanalitica come la cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC) e l'elettroforesi capillare (CE); inoltre con le nuove biotecnologie questi sistemi si sono rivelati adatti, visto il vantaggio della riduzione del volume dei fluidi adoperati nell'enorme quantità di operazioni da svolgere nei vari processi [39].

I microreattori sono costruiti in con vari materiali tra cui silicio, acciaio inossidabile, vetro, metalli e materiali polimerici [40]. Grossolanamente si possono suddividere in dispositivi da laboratorio e per processi industriali e proprio i microreattori in materiale polimerico trovano grande applicazione in laboratorio vista la loro semplicità di costruzione, e la grande varietà di monomeri polimerizzabili disponibili in commercio riesce a superare alcune limitazioni nell'uso, dovute al fatto che i materiali polimerici sono generalmente poco resistenti a solventi organici (in particolar modo clorurati).

In particolare i microreattori in resina tiolenica vengono costruiti con una tecnica di fast-prototyping, che consente il trasferimento di una maschera (in cui sono stampata la forma delle camere e dei canali del micro impianto) direttamente sulla matrice polimerica; quest'ultima infatti ha la proprietà di polimerizzare in direzione parallela a quella della radiazione UV (polimerizzazione frontale, Figura 17), quindi rimangono fluide solo le porzioni di resina sottostanti i canali della maschera [41].

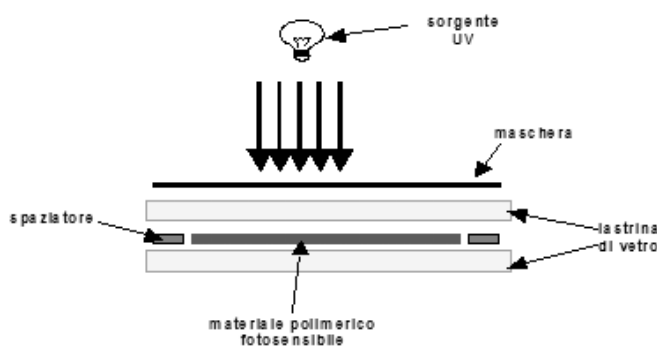


Figura 17: Fotopolimerizzazione frontale

Capitolo 2: SCOPO DELLA TESI

Il gruppo di ricerca dove viene svolto questo lavoro di tesi si occupa da alcuni anni della sintesi e della reattività di complessi dimeri di Rh(II). Il precursore di questa classe di composti è il $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$: i leganti acetato a ponte possono essere facilmente sostituiti parzialmente o completamente da altri leganti mono o bidentati (neutri o anionici) in modo da modificare le proprietà steriche ed elettroniche del centro metallico, pur mantenendo inalterata la struttura dimerica a lanterna. In particolare, recentemente è stata trovata una sintesi per sostituire i leganti acetato a ponte usando un legante bidentato neutro azotato, la 1,8-naftiridina (naft) e i relativi complessi si sono dimostrati dei buoni catalizzatori nelle reazioni di sililformilazione [1]. Quindi gli obiettivi della tesi sono i seguenti:

1) Studio del complesso $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ e sua reattività nelle reazioni di sililformilazione

Un primo obiettivo della tesi è studiare la stabilità del complesso cationico tetranaftiridinico $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ ed ottimizzarne la sintesi; inoltre questo catalizzatore verrà testato in reazioni di sililformilazione di substrati acetilenici, continuando il lavoro cominciato dal gruppo di ricerca in collaborazione con la prof.ssa Caporusso e la dott.sa Aronica dell'Università di Pisa.

2) Sintesi di complessi cationici dinucleari di rodio(II)

Un ulteriore scopo di questa tesi è sintetizzare nuovi e più stabili catalizzatori a base di Rh(II) con leganti dicarbossilato chelanti, in particolare si vuole provare ad ottenere composti **cationici** di questo tipo. Il composto cationico $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ si è già rivelato infatti un ottimo catalizzatore in altri tipi di reazioni studiate dal gruppo, nella fattispecie le alcolisi di silani, ma la sua stabilità nelle condizioni di reazione risulta troppo bassa per essere di uso pratico [1]. La sostituzione dei due leganti acetato con un legante dicarbossilato a ponte dovrebbe aumentare la stabilità del complesso.

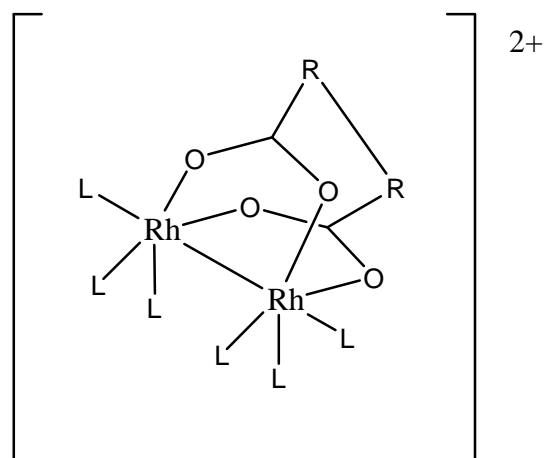


Figura 1: Complesso dinucleare cationico di Rh(II) con legante dicarbossilico

3) Studio delle reazioni di ciclopropanazione tra arildiazocomposti e olefine

Infine sarà avviato uno studio sull'attività catalitica di diversi complessi dimeri di Rh(II) nelle reazioni di ciclopropanazione a partire da arildiazocomposti e olefine (come, ad esempio lo stirene):

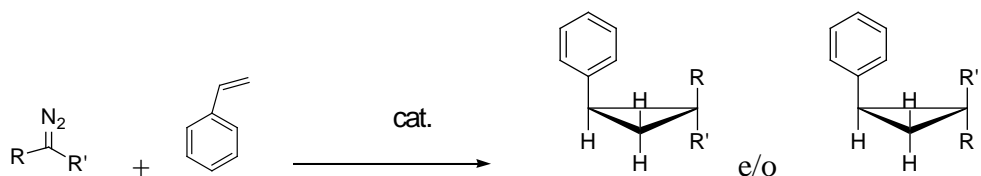


Figura 2: Reazione di ciclopropanazione. Il gruppo R = Ar, R' = H o gruppo alchilico

E' noto infatti che complessi di questo tipo sono degli ottimi catalizzatori per la reazione di ciclopropanazione partendo da diazocomposti, ma gli studi che coinvolgono arildiazoderivati sono ancora piuttosto limitati, anche in conseguenza della reattività di questo tipo di diazocomposti, che decompongono facilmente formando prodotti di coupling od ossidazione. Per questo motivo, dopo aver preso come catalizzatore di riferimento per ottimizzare le condizioni il semplice $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, si proseguiranno i test con altri catalizzatori al Rh(II), tra i quali catalizzatori eterogeneizzati su supporti solidi, effettuando, per confronto, anche alcune prove con catalizzatori al Ru che si sono rivelati promettenti in esperimenti fatti in precedenza [2].

L'obiettivo è quello di pervenire all'individuazione di un catalizzatore solido ottimale, il quale verrà quindi utilizzato in test preliminari con reattori microfluidici. Con questo tipo di reattori, ci si attende infatti di poter migliorare ulteriormente l'efficienza del sistema catalitico, rispetto alle reazioni di cicloadizione tra diazocomposti e olefine che si svolgono in batch.

Capitolo 3: PARTE SPERIMENTALE

3.1 STRUMENTAZIONE

SPETTROFOTOMETRO IR: BIO-RAD FT S7 PC

SPETTROMETRO NMR : Bruker DRX 300

Per quanto riguarda le analisi NMR i dati di chemical shift sono tutti espressi in ppm prendendo come riferimento lo standard interno tetrametilsilano, il residuo del solvente o lo standard esterno. Le costanti di accoppiamento sono misurate in hertz (Hz). Le molteplicità dei picchi sono s (singoletto), d (doppietto), t (tripletto), q (quartetto), dd (doppietto di doppietti), m (multipletto) e br (broad signal).

Le analisi elementari sono state effettuate presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, le spettrometrie di massa sono state svolte sia in questo dipartimento sia presso il Dipartimento di Chimica Inorganica dell'Università di Pisa.

3.2 REAGENTI E SOLVENTI

HCl	acido cloridrico	BDH
NaHCO ₃	bicarbonato di sodio	Carlo Erba
NaCl	cloruro di sodio	J.T.Baker
MgSO ₄	solfo di magnesio	J.T.Baker
C ₆ H ₅ NO ₂	nitrobenzene (99%)	Aldrich-Chemie
H ₂ SO ₄ ·SO ₃	oleum 20%	Carlo Erba
C ₃ H ₈ O ₃	glicerolo (99.7%)	Aldrich-Chemie
2-NH ₂ -C ₅ H ₅ N	2-ammino-piridina (99%)	Aldrich-Chemie
NaOH	sodio idrossido	Carlo Erba
D ₂ O	acqua deuterata (100%)	Aldrich-Chemie
(Et ₃ O)(BF ₄)	triethylsossonio tetrafluoroborato (soluz. 1M in DCM)	Aldrich-Chemie

CH ₂ Cl ₂	diclorometano anidro (99.9+%)	Romil
CH ₂ Cl ₂	diclorometano (99.5%)	Carlo Erba
CHCl ₃	cloroformio (99.5%)	Carlo Erba
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	etere etilico anidro (99.9+%)	Romil
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	etere etilico (99.8+%)	Carlo Erba
C ₆ H ₅ CH ₃	toluene anidro (99.9+%)	Romil
C ₆ H ₅ CH ₃	toluene (99.5%)	Carlo Erba
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	N-dimetil anilina (99.8+%)	Aldrich-Chemie
(CH ₃) ₂ CO	acetone anidro (99.9+%)	Romil
CH ₃ OH	metanolo (99.5%)	Carlo Erba
CH ₃ CH ₂ OH	etanolo anidro (99.8+%)	Carlo Erba
C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -esano anidro (99.9+%)	Carlo Erba
C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -esano (98%)	Carlo Erba
C ₆ H ₆	benzene (99%)	BDH
(CH ₃) ₂ SO	dimetil solfossido (99.9%)	Romil
C ₄ H ₈ O	tetraidrofurano	Carlo Erba
CH ₃ CN	acetonitrile	Carlo Erba
CDCl ₃	cloroformio deuterato (99.8%, con 0.03% TMS)	Aldrich-Chemie
CD ₃ CN	acetonitrile deuterato (99.8%)	Aldrich-Chemie
Rh ₂ (CH ₃ CO ₂) ₄	rodio(II) acetato	Aldrich-Chemie
Rh ₂ (CF ₃ CO ₂) ₄	rodio(II) trifluoroacetato	Aldrich-Chemie

I reagenti forniti da altri laboratori sono stati impiegati così come ricevuti dopo caratterizzazione mediante spettri FT IR, ¹H, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} NMR.

3.3 SINTESI DEL LEGANTE 1,8-NAFTIRIDINA

Il legante 1,8-naftiridina (naft) é stato preparato attraverso la sintesi di Skraup [1] a partire da 2-amminopiridina

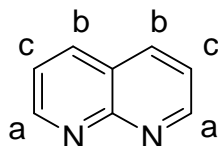
dina, glicerolo e acido solforico. La sintesi si suddivide in due stadi: preparazione della miscela disidratante (Sulfomix) e successiva reazione di condensazione.

Preparazione del Sulfomix

In un pallone da 1000 mL contenente nitrobenzene (34 mL, 0.33 mol) è stato aggiunto sotto agitazione oleum al 20% (175.13 mg) mantenendo la temperatura della miscela a 25 °C. Successivamente la miscela di reazione è stata riscaldata a 65 °C per nove ore fino a completa dissoluzione della soluzione.

Preparazione della naftiridina

Nel pallone contenente il sulfomix sono stati aggiunti, raffreddando in un bagno a ghiaccio, glicerolo (36.76 mL), 2-amminopiridina (13.91 g, 0.147 mol) e acqua (83 mL). La miscela di reazione è stata vigorosamente agitata in bagno ad olio a 130 °C per 5 ore, raffreddata in bagno a ghiaccio rese alcalina per mezzo di una soluzione acquosa concentrata di NaOH. La miscela è stata estratta poi con cloroformio (4x100 mL) e le fasi organiche riunite sono state estratte con una soluzione di acido cloridrico a pH 3 (4x100 mL), portando infine a pH 5 gli estratti acquosi riuniti. Tutta la sequenza è stata ripetuta altre due volte per poi effettuare un'ultima estrazione con cloroformio. La soluzione finale è stata anidrificata con MgSO₄ e portata a secchezza a pressione ridotta. Il solido è stato quindi purificato mediante sublimazione ottenendo il prodotto bianco (con una resa inferiore al 10%), che è stato caratterizzato tramite analisi ¹H NMR.



Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 7.51 (dd, 2H, H_c), 8.21 (dd, 2H, H_b), 9.14 (dd, 2H, H_a);

$J(H_a, H_c)$: 4.19 Hz, $J(H_b, H_c)$: 8.13 Hz, $J(H_a, H_b)$: 1.78 Hz.

3.4 SINTESI DEGLI ARILDIAZOMETANI

3.4.1 Sintesi del fenildiazometano

Il fenildiazometano è stato preparato seguendo quanto descritto in letteratura [2]. 0.82 g di benzaldeide tosilidrazone (3 mmol) in 20 mL di toluene vengono addizionati lentamente ad una soluzione contenente 0.082 g di benziltriethylammonio cloruro sciolti in 8.2 mL di NaOH acquoso (14% w/w). La miscela di reazione viene scaldata a 70 °C per due ore mantenendo sotto agitazione ed in atmosfera inerte di Argon. Si osserva la progressiva formazione di una colorazione rossa. Dopo il raffreddamento la fase organica viene separata dalla fase acquosa e quindi anidrificata con Na_2SO_4 . Si ottiene una soluzione rossa con concentrazione di 0.15 M di fenildiazometano, caratterizzata con uno spettro ^1H NMR.

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 4.67 (s, 1H, CH), 6.5-7.2 (m, 5H, Ph).

3.4.2 Sintesi di metil-p-metossifenil-diazometano e metil-fenildiazometano

Questi due arildiazocomposti sono stati preparati seguendo una procedura differente, ottimizzata presso l'università di Padova, in quanto è stato prima preparato il relativo idrazone da cui è stato poi sintetizzato il diazocomposto.

Sintesi dell'idrazone di 1-(4-metossifenil)etanone

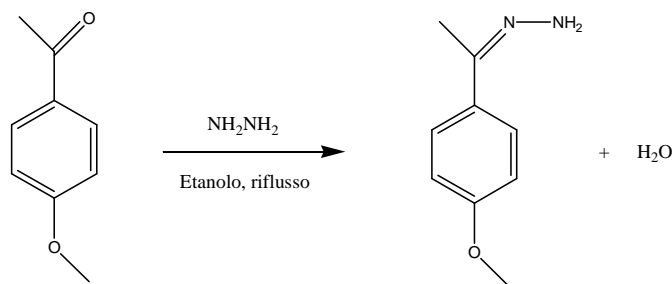


Figura 1: Sintesi dell'idrazone di 1-(4-metossifenil)etanone

Alla soluzione di 1-(4-metossifenil)etanone in 30 mL di etanolo (2.00g, 13.3 mmol) vengono aggiunti sotto agitazione 4,5 mL di idrazina monoidrata (92 mmol). La soluzione viene riscaldata a riflusso per 4 ore, controllandone l'avanzamento mediante TLC. Dopo la rimozione del solvente mediante rotavapour, l'idrazone viene seccato in pompa meccanica. Il prodotto è un solido cristallino di colore bianco, ottenuto con una resa del 96%.

Analisi $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ , ppm): 2.1 (s, 3H, CH_3), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 5.2 (s, br, 2H, NH_2); 6.8 (d, 2H, CH fenilici), 7.5 (d, 2H, CH fenilici).

Analisi IR (KBr): 3390(m), 3300(w), 3250(w), 2960(w), 2840(w), 2040(w), 1900(w), 1610(m), 1510(s), 1460(m), 1370(m), 1330(m), 1250(s), 1180(m), 1110(m), 1020(s), 833(s), 710(w), 593(m), 529(w) cm^{-1} .

Sintesi del metil- p-metossi-fenildiazometano

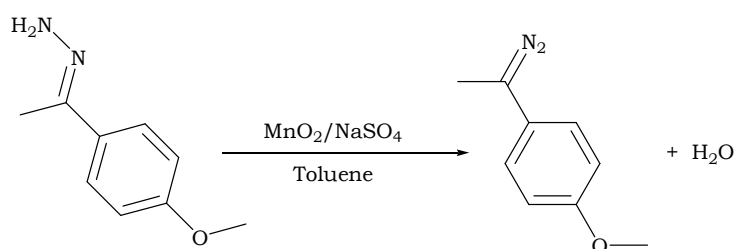


Figura 2: Sintesi del metil-p-metossi-fenildiazometano

Alla soluzione di idrazone del 1-(4-metossifenil)etanone (0.25 g, 1.52 mmol), posta sotto agitazione in un bagno di acqua e ghiaccio, sono stati aggiunti 0.8 g di Na_2SO_4 (5.63 mmol) e, dopo 5 minuti, 0.8 g di MnO_2 (9.21 mmol). La soluzione è quindi stata lasciata sotto agitazione per 15 minuti. Successivamente la soluzione è stata

filtrata ed il prodotto analizzato all'IR.

Analisi IR (KBr): 3390(m), 2940(w), 2830(w), 2030(s), 1600(m), 1510(s), 1460(m), 1240(s), 1180(m), 1030(m), 825(m), 607(w), 525(w) cm^{-1} .

Sintesi dell'idrazone di 1-feniletanone

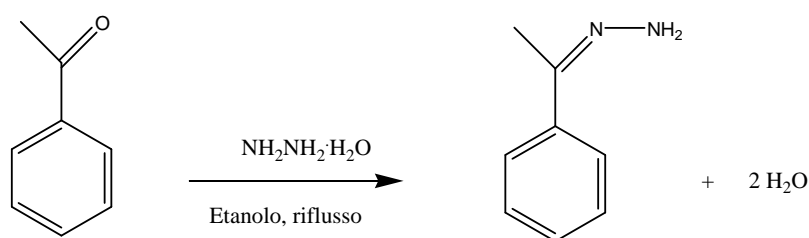


Figura 3: Sintesi dell'idrazone di 1-feniletanone

Alla soluzione di 1-feniletanone in 10 ml di etanolo (8.32 g, 13.3 mmol) vengono aggiunti sotto agitazione 4 mL di idrazina monoidrata (77 mmol). La soluzione viene riscaldata a riflusso per 1 ora, controllandone l'avanzamento mediante TLC. Dopo la rimozione del solvente mediante rotavapour, l'idrazone viene seccato in pompa meccanica. Il prodotto è un olio di colore giallo, ottenuto con una resa del 94%.

Analisi ¹H-NMR (CDCl₃) (δ, ppm): 2.1 ppm (s, 3H, CH₃), 5.4 ppm (s, br, 2H, NH₂), 7.3 ppm (d, 2H, CH fenilici), 7.6 ppm (d, 3H, CH fenilici).

Analisi IR (KBr): 3390(m), 3210 (w), 3060(w), 2360(w), 1590(m), 1500(m), 1440(m), 1370(m), 1250(w), 1129(m), 1060(m), 1030(m), 761(s), 697(s), 564(m) cm^{-1} .

Sintesi del metil-fenil--diazometano

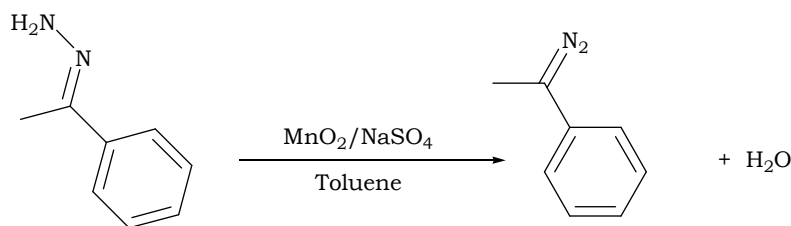


Figura 4: Sintesi del metil-fenil-diazometano

Alla soluzione di idrazone del 1-feniletanone (0.2 g, 1.52 mmol), posta sotto agitazione in un bagno di acqua e ghiaccio, sono stati aggiunti 0.8 g di Na_2SO_4 (5.63 mmol) e, dopo 5 minuti, 0.8 g di MnO_2 (9.21 mmol). La soluzione è quindi stata lasciata sotto agitazione per 15 minuti. Successivamente la soluzione è stata filtrata ed il prodotto analizzato all'IR.

Analisi IR (KBr): 3390(m), 2350(w), 1580(m), 1510(m), 1440(m), 1260(w), 1129(m), 1030(m), 699(s), 569(m) cm^{-1} .

3.5 SINTESI DEI COMPLESSI DI Rh(II)

3.5.1 $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$

E' stata seguita la procedura di letteratura [3]. Una soluzione di $(\text{Et}_3\text{O})^+(\text{BF}_4)^-$ (3.95 mmol in 10 mL di CH_3CN) è stata aggiunta ad una sospensione di $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (0.4 g, 1.16 mmol) in CH_3CN (10 mL). La miscela viene fatta agitare per 8 ore in atmosfera inerte di Argon, con la formazione di una soluzione viola. Dopo aver parzialmente evaporato sotto vuoto il solvente, con l'aggiunta di 20 mL di etere di etilico si è avuta la precipitazione del prodotto come polvere viola, subito filtrata. Il complesso *cis*- $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ è stato caratterizzato tramite analisi ^1H NMR.

Analisi ^1H NMR (CD_3CN) (δ , ppm): 1.95 (s, 6H, CH_3CN assiali), 2.04 (s, 6H, CH_3COO), 2.54 (s, 12H, CH_3CN equatoriali).

3.5.2 $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$

Si è sintetizzato il complesso $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{OAc})_2][\text{BF}_4]_2$ facendo reagire 150mg di precursore $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ (0.20 mmol) sciolto in 30 mL di CH_3CN con 4 equivalenti di naftiridina (104.61 mg, 0.80 mmol) ad 80°C per 8 ore, a refluxo in atmosfera inerte di Argon. Dopo aver fatto precipitare il complesso ottenuto con l'aggiunta di etere etilico e averlo filtrato e portato a secchezza sotto vuoto, 115 mg di quest'ultimo (0.113 mmol) sono stati fatti reagire con 0.34 mL di una soluzione di $(\text{OEt}_3)(\text{BF}_4)$ 1M in CH_2Cl_2 (0.34 mmol) in 10 mL di CH_3CN ottenendo il complesso $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ (95 mg, 0.082 mmol, resa 72%) che è stato caratterizzato tramite analisi ^1H NMR, ^{13}C NMR, analisi elementare, spettrometria di massa.

Analisi ^1H NMR (CD_3CN) (δ , ppm): 1.95 (s, 6H, CH_3CN assiali), 7.82 (m, 8H, naft), 8.58 (m, 8H, naft), 9.66 (m, 8H, naft).

Analisi elementare ($\text{Rh}_2\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{B}_4\text{F}_{16}$ PM = $1155.67 \text{ g mol}^{-1}$):

percentuali teoriche: C 37.41%, H 2.62 %, N 12.12%; percentuali trovate: C 35.65%, H 2.72%, N 11.44%.

Spettrometria di massa, picchi caratteristici:

202 = Rh_2 (II) $(\text{Naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ frammento tetracationico ($202 = m/z = 808/4$)

181.5 = Rh_2 (II) $(\text{Naft})_4$ frammento tetracationico ($726 / 4 = m/z = 181.5$)

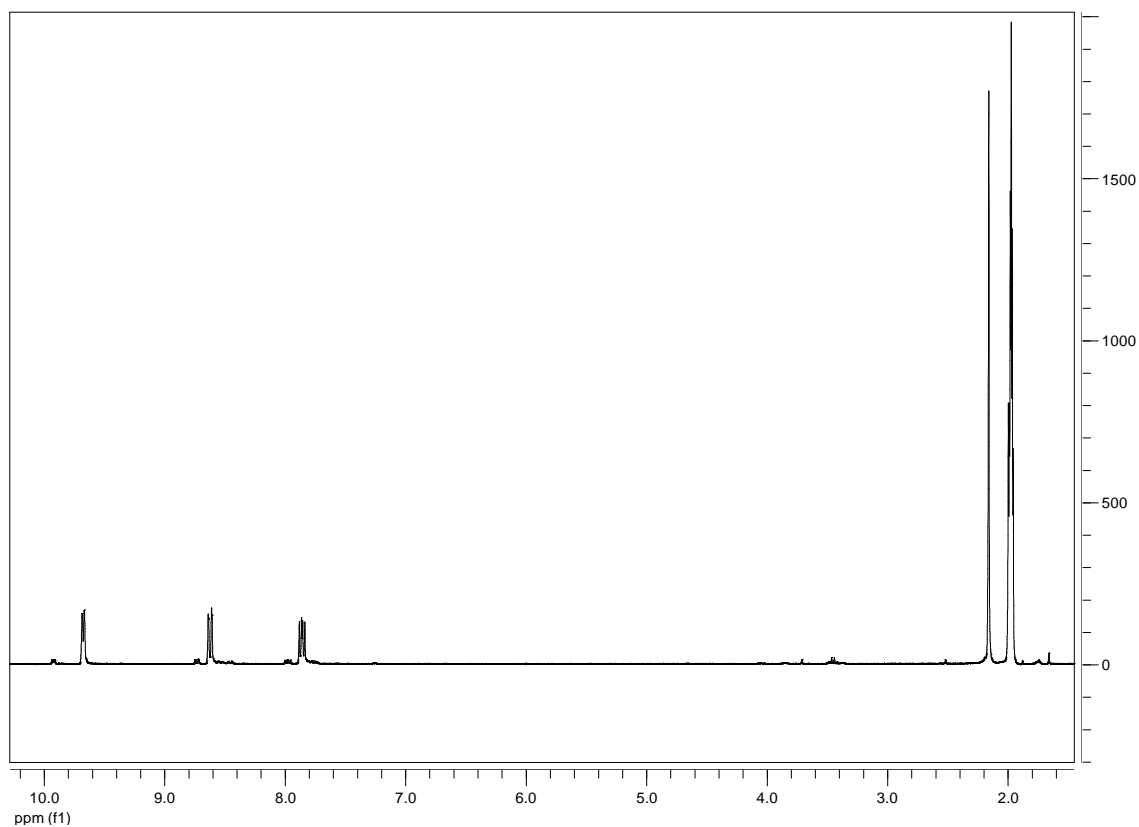


Figura 5: Spettro ^1H NMR di $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$

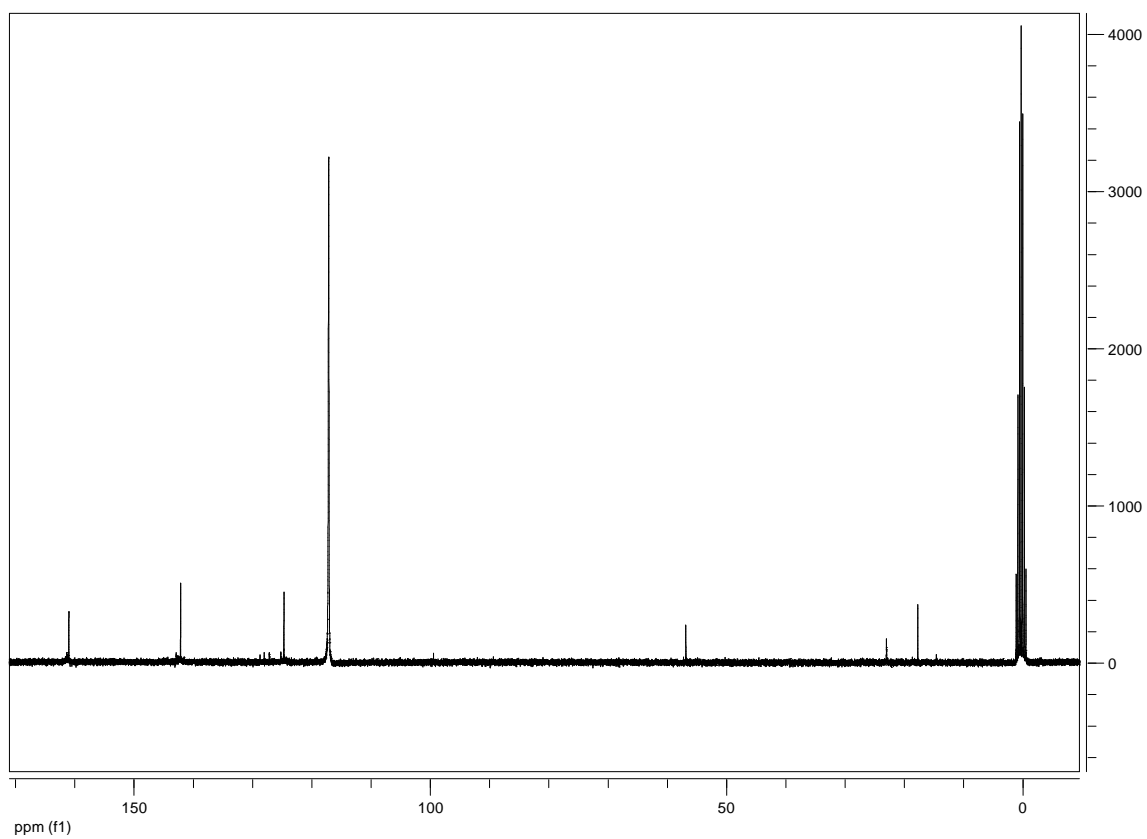


Figura 6: Spettro ^{13}C NMR di $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$

3.5.3 Tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato

La procedura usata è stata tratta dalla letteratura [4]. In un pallone da 250 mL si sono fatti reagire 0.163 g (0.36 mmol) di $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ e 1.100 g (1.84 mmol, 5 eq.) di N-perfluoroottilsulfonil-L-prolina, facendoli sospendere in 80 mL di clorobenzene e scaldando il tutto a riflusso per 3 giorni in atmosfera inerte di Argon, utilizzando un tubo Soxhlet con CaCO_3 . Si è avuta la formazione di una soluzione omogenea verde scuro e si è isolato un precipitato verde scuro dopo aver raffreddato a T ambiente ed evaporato il solvente. Il residuo solido è stato purificato con una colonna cromatografia di gel di silice, usando come eluente etere etilico/n-esano (35/65) dopo aver sciolto il prodotto in 2 mL di etere etilico. Le frazioni d'interesse sono state raccolte, portate a secchezza e si è quindi proceduto con la caratterizzazione del complesso con ^1H NMR.

Analisi ^1H NMR (THF- d_8) (δ , ppm): 1.74 (m, 3h), 1.95 (m, 1H), 3.43 (bs, 1H), 3.55 (bs, 1H), 4.19 (bs, 1H).

Adsorbimento su silice fluorurata

Una parte del prodotto viene fatto adsorbire in silice fluorurata: 25 mg del complesso (9.65 μmol) sono stati fatti sospendere in 2 mL di CH_2Cl_2 in un tubo di Schlenk con 0.5 g di silice fluorurata, il tutto sotto agitazione a 50 °C per 24 h, sotto atmosfera inerte di Ar. Dopo raffreddamento il solido verde chiaro ottenuto è stato filtrato e lavato con CH_2Cl_2 e quindi lasciato seccare sotto vuoto. L'analisi ICP del solvente di lavaggio ha riscontrato una concentrazione di Rh molto bassa, dimostrando che l'assorbimento del complesso nella silice è stato pressoché completo (il CH_2Cl_2 usato è stato fatto evaporare, poi il residuo solido mineralizzato con acqua regia e diluito in 100 mL di H_2O : l'analisi ha trovato una concentrazione di Rh pari a 108.4 ppb).

3.5.4 $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2] \cdot 2[\text{CH}_3\text{COOH}]$

La procedura usata è stata tratta dalla letteratura [5]. 0.271 g di $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (0.61 mmol) sono stati sciolti in acido acetico (30 mL). Alla soluzione è stata aggiunta la

trifenilfosfina (0.306 g, 1.17 mmol) e sotto agitazione il colore è cambiato rapidamente da verde scuro a marrone. La soluzione è stata lasciata a riflusso in atmosfera inerte di Argon per un'ora, con la formazione di un precipitato viola. La soluzione è stata quindi filtrata e le acque madri, dopo concentrazione pari a metà del volume, sottoposte ad ulteriore filtrazione. Il solido viola è stato lasciato asciugare sotto vuoto per qualche ora e poi caratterizzato tramite analisi ^1H NMR.

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 1.14 (s, 6H, CH_3COO^-), 2.15 (s, 6H, CH_3COOH), 6.54-7.64 (m, 28H, *Ph*)

3.5.5 Assorbimento di $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ su resina Reillex 425

1 g di resina Reillex 425 viene lasciato agitare per 24 ore a temperatura ambiente in 2 mL di CH_2Cl_2 ; alla miscela vengono poi aggiunti 44.2 mg di $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (0.1 mmol) sospesi in 7 mL di CH_2Cl_2 lasciando agitare il tutto per altre 24 ore, fin quando la resina assume una colorazione rosa.

Alla fine del trattamento, la resina viene separata dal solvente e lavata con alcuni mL di CH_2Cl_2 .

L'analisi ICP del solvente di lavaggio ha riscontrato una concentrazione di Rh relativamente bassa: solo il 5.3 % del rodio acetato iniziale non è stato assorbito, quindi nella resina vi sono 0.095 mmol di complesso (il CH_2Cl_2 usato è stato fatto evaporare, poi il residuo solido mineralizzato con acqua regia e diluito in 100 mL di H_2O : l'analisi ha trovato una concentrazione di Rh pari a 10.9 ppm).

3.5.6 Complessi di rodio(II) con acido 2-[3-(1-carbossi-1-metiletossi)-fenossi]-2-metilpropionico

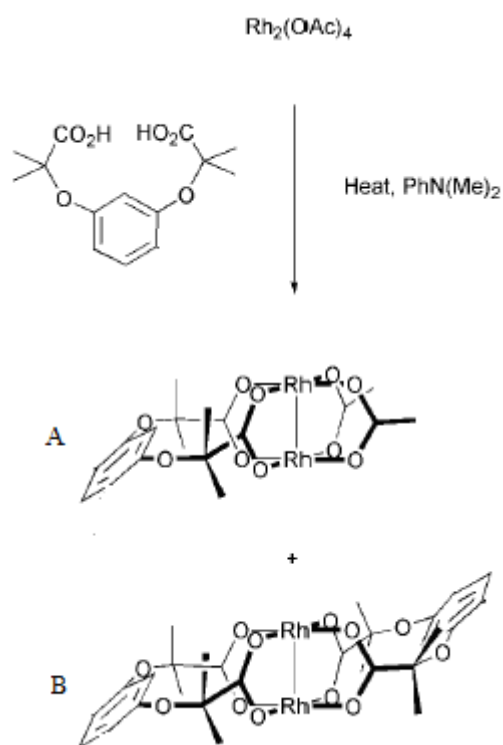


Figura 7: Sintesi di complessi di Rh(II) con acido 2-[3-(1-carbossi-1-metiletossi)-fenossi]-2-metilpropionico

La procedura usata è stata tratta dalla letteratura [6]: acido 2-[3-(1-carbossi-1-metiletossi)-fenossi]-2-metilpropionico (0.158 g, 0.58 mmol) e $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (0.25 g, 0.58 mmol) sono stati sciolti in 25 mL di N,N-dimetilanilina ed agitati a 140 °C per 3 h in atmosfera inerte di Argon. Dopo aver lasciato raffreddare tutta la notte, la soluzione viola scuro ottenuta è stata diluita con 75 mL di CH_2Cl_2 e 5 mL di CH_3CN . Il tutto è stato lavato 3 volte con HCl acquoso 2 M (50 mL) ed H_2O . LA fase organica è stata seccata ed evaporata sotto vuoto, ottenendo un solido blu-viola. Il prodotto è stato sciolto in pochi mL di CH_2Cl_2 ed eluito in una colonna cromatografia di gel di silice usando come eluente CH_2Cl_2 e frazioni variabili di CH_3CN (da 0 a 15%). La separazione si è rivelata alquanto difficoltosa in quanto si è dovuta ripetere la separazione in colonna una seconda volta, ottenendo comunque i complessi, come si vede in Figura 7, **A** e **B** (caratterizzati tramite ^1H NMR) contaminati da impurezze (in particolare cloruro di dimetilanilinio).

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm):

Complesso **A** 1.38 (s, 12H), 1.91 (s, 6H), 6.07 (t, 1H), 6.52 (dd, 2H), 7.09 (t, 1H).

Complesso **B** 1.38 (s, 24H), 6.01 (t, 2H), 6.52 (dd, 4H), 7.09 (t, 2H).

Si è proceduto con i tentativi di rendere cationico il complesso neutro **A**: 40 mg (0.066 mmol) di complesso **A** sono stati trattati con $(\text{Et}_3\text{O})^+(\text{BF}_4)^-$ (0.132 mL di una soluzione 1M in CH_2Cl_2 , 2 eq.) in 20 mL di CH_3CN , mantenendo il tutto sotto vigorosa agitazione per 2 ore a temperatura ambiente in atmosfera inerte di Argon.

La miscela di reazione è stata evaporata a pressione ridotta, quindi l'analisi ^1H NMR ha confermato che la sintesi non ha dato i risultati sperati, in quanto il complesso rimane quello di partenza; quindi il tutto è stato risolto in 20 mL di CH_3CN aggiungendo il doppio di $(\text{Et}_3\text{O})^+(\text{BF}_4)^-$ rispetto alla prova precedente e lasciando agitare, sempre in atmosfera inerte di Argon, per 24 ore (durante l'esperimento la soluzione si schiarisce da viola scuro a rosa).

La miscela di reazione è stata nuovamente evaporata a pressione ridotta e l'analisi ^1H NMR ha rivelato una decomposizione del reagente senza avere la formazione del prodotto desiderato.

Si è quindi provato a trattare 40 mg di complesso **A** con 5.74 mg di HBF_4 (0.066 mmol, 1 eq.), sciogliendo il tutto in 20 mL di CH_3CN , lasciando agitare per 5 ore in atmosfera inerte di Argon (durante l'esperimento la soluzione si schiarisce da viola scuro a rosa). Anche in questo caso l'analisi ^1H NMR ha rivelato la decomposizione del reagente di partenza, facendo supporre la non stabilità del complesso neutro di partenza oltre che del legante.

3.5.7 Complessi di Rh(II) con acido $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-benzendipropionico

Sintesi 1:

E' stata provata una sintesi analoga a quella usata per i complessi con legante acido 2-[3-(1-carbossi-1-metiletossi)-fenossi]-2-metilpropionico, adattata al nuovo legante (esp): acido $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-benzendipropionico (95 mg, 0.340 mmol) e $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (95 mg, 0.340 mmol) sono stati sciolti in 15 mL N,N-dimetilanilina ed

agitati a 140 °C per 3 h in atmosfera inerte di Argon. Dopo aver lasciato raffreddare tutta la notte, la soluzione viola scuro ottenuta è stata diluita con 50 mL di CH₂Cl₂ e 5 mL di CH₃CN. Il tutto è stato lavato 3 volte con HCl acquoso 2 M (50 mL) ed H₂O. LA fase organica è stata seccata ed evaporata sotto vuoto, ottenendo un solido blu-viola. Il prodotto è stato sciolto in pochi mL di CH₂Cl₂ ed eluito in una colonna cromatografia di gel di silice usando come eluente CH₂Cl₂ e frazioni variabili di CH₃CN (da 0 a 15%). La separazione si è rivelata alquanto difficoltosa in quanto si è dovuta ripetere la separazione in colonna una seconda volta, ottenendo comunque i complessi mono [Rh₂(OAc)₂(esp)] e bischelato [Rh₂(esp)₂] (il prodotto maggioritario è stato il secondo) contaminati da impurezze (in particolare cloruro di dimetilnilinio).

Sintesi 2:

E' stata applicata una variazione del protocollo descritto in letteratura [7] in un tubo a pressione, sono stati addizionati 120 mg di Rh₂(O₂CCF₃)₄ (0.182 mmol) e 10.13 mg del legante acido α,α,α',α'-tetrametil-1,3-benzodipropionico (0.036 mmol, 0.2 equivalenti) a 3 mL di 1,2-dicloroetano. Il tutto viene messo sotto agitazione in un bagno ad olio preriscaldato a 125 °C. Ad intervalli di 20 minuti, il tubo viene rimosso dal bagno ad olio e raffreddato lentamente per 5 minuti a temperatura ambiente; vengono poi addizionati altri 10.13 mg di legante (0.2 eq.) ed il tutto rimesso a scaldare nell'olio. Questa procedura viene ripetuta altre tre volte, fino a mettere dentro 50.65 mg di legante (0.182 mmol, 1 eq.). Dopo questo, si lascia agitare per altre 5 ore sempre alla temperatura di 125 °C, mentre la soluzione verde scuro si intorpidisce. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, la miscela viene fluita in una colonna di gel di silice usando come eluente n-esano/acetato di etile 15:1, che progressivamente viene portato al rapporto 10:1. Le tre bande di colore di verde separate contengono, in ordine, Rh₂(O₂CCF₃)₄ non reagito, il complesso con un legante diacido coordinato [Rh₂(O₂CCF₃)₂(esp)] e il complesso con due leganti diacidi [Rh₂(esp)₂]. La seconda frazione viene isolata e portata a secchezza a pressione ridotta, per poi essere analizzata mediante analisi ¹H, ¹³C, F NMR ed analisi elementare.

Analisi ¹H NMR (CD₃CN) (δ, ppm): 0.89 (s, 24H), 2.58 (s, 8H), 6.83 (dd, 4H), 6.88 (s, 2H), 7.06 (t, 2H).

Si è proceduto successivamente con i tentativi di cationizzazione del composto $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{esp})]$: 15 mg (0.025 mmol) di complesso sono stati trattati con $(\text{Et}_3\text{O})^+(\text{BF}_4)^-$ (0.1 mL di una soluzione 1M in CH_2Cl_2 , 4 eq.) in 15 mL di CH_3CN , mantenendo il tutto sotto vigorosa agitazione per 24 ore a temperatura ambiente in atmosfera inerte di Argon.

La miscela di reazione è stata nuovamente evaporata a pressione ridotta e l'analisi ^1H NMR ha rivelato una decomposizione del reagente senza avere la formazione del prodotto desiderato.

Quindi si è proceduto con i tentativi di cationizzazione del complesso $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{esp})]$: 60 mg (0.085 mmol) di complesso sono stati trattati con $(\text{Et}_3\text{O})^+(\text{BF}_4)^-$ (0.17 mL di una soluzione 1M in CH_2Cl_2 , 2 eq.) in 20 mL di CH_3CN , mantenendo il tutto sotto vigorosa agitazione per 24 ore a temperatura ambiente in atmosfera inerte di Argon.

La miscela di reazione è stata nuovamente evaporata a pressione ridotta e l'analisi ^1H NMR ha rivelato principalmente una decomposizione del reagente, ma anche una debole presenza come prodotto secondario del prodotto desiderato.

Si è quindi provato a trattare 20 mg di complesso $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{esp})]$ (0.033 mmol) con 2 eq. di HBF_4 (0.066 mmol, 0.01 mL), sciogliendo il tutto in 20 mL di CH_3CN , lasciando agitare per 24 ore in atmosfera inerte di Argon (durante l'esperimento la soluzione si schiarisce leggermente da viola scuro a rosa chiaro). Dopo aver portato a secchezza pressione ridotta l'analisi ^1H NMR ha rivelato una decomposizione del reagente senza avere la formazione del prodotto desiderato.

E' stata tentata inoltre una nuova sintesi per ottenere direttamente il composto cationico: 55.67 mg (0.20 mmol) di acido $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-benzendipropionico sono stati sciolti in 20 mL di tetraifrofurano; poi sono stati aggiunti 4 eq. di potassio ter-butossido, lasciando agitare per 8 h in atmosfera inerte di Argon. Dopo pochi minuti si è avuta la formazione di un precipitato marrone, che è stato evaporato sotto vuoto e ridisciolti in 20 mL di CH_3CN e sempre sotto atmosfera inerte sono stati aggiunti 200 mg del complesso $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ (0.26 mmol). Il tutto è stato lasciato sotto vigorosa agitazione per tutta la notte. Si è avuta la formazione di un precipitato rossastro, che però dopo Analisi NMR si è rivelato non essere il composto sperato. La miscela è

stata quindi portata a riflusso a 100 °C per altre 24 ore, senza avere la formazione di alcun prodotto. Il tutto, dopo la rimozione del CH₃CN, è stato nuovamente ridisciolti in 1,2-dicloroetano, lasciando reagire sotto agitazione per 6 ore senza però ottenere il prodotto desiderato.

3.6 REAZIONI DI CICLOPROPANAZIONE

Sono stati effettuati alcuni test per valutare la selettività di alcuni catalizzatori di Rh(II) e Ru(II) nelle reazioni di ciclopropanazione, usando come reagenti olefine (nel nostro caso stirene e cis-propenil-benzene) e arildiazometani. La concentrazione di catalizzatore del 1% molare rispetto al diazocomposto, usando un eccesso variabile di olefina.

Test catalitico preliminare con Rh₂(OAc)₄ (1%mol) con metil-p-metossifenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

4.28 mg (9.7 μmol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 13 mL di CH₂Cl₂; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.89 mL di stirene (9.7 mmol) e successivamente 6.5 mL di una soluzione 0.15 M di metil-p-metossifenildiazometano in CH₂Cl₂ (0.97 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ¹H NMR.

Le analisi hanno rivelato la presenza dei seguenti prodotti di reazione:

1-(4-metossifenil)etanolo

Analisi ¹H NMR (CDCl₃) (δ, ppm): 1.48 (d, 3H), 1.80 (br, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.86 (q, 1H), 6.89 (d, 2H), 7.30 (d, 2H).

4'-metossiacetofenone

Analisi ¹H NMR (CDCl₃) (δ, ppm): 2.54 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 6.93 (d, 2H), 7.93 (d, 2H).

Con i risultati di questo test preliminare, con la formazione predominante di prodotti di decomposizione, si è preferito utilizzare per i test subito seguenti il fenildiazometano, per poi provare a riprendere l'uso del metil-p-metossifenildiazometano con altri catalizzatori.

Test catalitico preliminare con $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

9.4 mg (21.20 μmol , 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di CH_2Cl_2 ; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 2.45 mL di stirene (21.20 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di CH_2Cl_2 con 250 mg di fenildiazometano (2.12 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta e il tutto è stato fatto eluire in colonna di gel di silice per separare i componenti ed individuarli mediante analisi ^1H NMR.

Le analisi hanno rivelato la presenza dei seguenti prodotti di reazione:

Cis-stilbene

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 6.57 (s, 1H, CH), 7.10-7.25 (m, 5H, Ph).

Cis-1,2-difenilciclopropano

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 1.37 (td, 1H), 1.46 (td, 1H), 2.48 (dd, 2H), 6.92-7.10 (m, 10H).

Trans-1,2-difenilciclopropano

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 1.15 (td, 1H), 1.75 (td, 1H), 2.20 (dd, 2H), 7.00-7.30 (m, 10H)

1,2-difenil-diazina

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 7.30-7.80 (m, 10H), 8.65 (s, 2H).

I prodotti principali sono stati il cis-stilbene, l'azina e il cis-ciclopropano (con tracce trascurabili di trans-ciclopropano).

La frazione contenente il cis-1,2-difenilciclopropano è stata evaporata a pressione ridotta e pesata: si sono ottenuti 0.104 mg di prodotto (0.535 mmol) con una resa del 25%. Il risultato incoraggiante di questa prova, in linea con quanto riportato in letteratura, ha fatto proseguire i test provando l'uso di altri catalizzatori.

Reazione (1) con *tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato* supportato su silice fluorurata (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 2h) e stirene a temperatura ambiente

100 mg di silice fluorurata (contenenti 1.93 μmol di catalizzatore, 1%mol) vengono addizionati a 4 mL di toluene; nella miscela, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.17 mL di stirene (1.93 mmol) e successivamente 1.3 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (0.193 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 2 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: 57%

Trans-difenilciclopropano: 17%

Cis-stilbene: 12%

1,2-difenil-diazina: 14%

Reazione (2) con tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

38.86 mg (15 μ mol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene/tetraidrofurano (50/50); nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 1.4 mL di stirene (15 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: 10%

Trans-difenilciclopropano: 30%

Cis-stilbene: 32%

1,2-difenil-diazina: 28%

Reazione (3) con $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (1%mol) supportato su resina Reillex 425 con fenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

150 mg di resina Reillex 425 (contenenti 14.2 μ mol di catalizzatore, 1%mol, percentuale esatta 0.94%mol dopo analisi ICP) vengono addizionati a 20 mL di toluene; nella miscela, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 1.4 mL di stirene (15 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: 27%

Trans-difenilciclopropano: 15%

Cis-stilbene: 37%

1,2-difenil-diazina: 21%

Reazione (4) con $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)] \cdot 2(\text{CH}_3\text{COOH})$ (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

14.53 mg (15 μmol , 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 1.4 mL di stirene (15 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: /

Trans-difenilciclopropano: /

Cis-stilbene: 70%

1,2-difenil-diazina: 30%

Reazione (5) con $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)] \cdot 2(\text{CH}_3\text{COOH})$ (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene alla temperatura di 50 °C

14.53 mg (15 μmol , 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 1.4 mL di stirene (15 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte alla temperatura di 50 °C.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: 20%

Trans-difenilciclopropano: 17%

Cis-stilbene: 55%

1,2-difenil-diazina: 8%

Reazione (6) con Ru(COD)(All)₂ (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

4.8 mg (15 μ mol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 1.4 mL di stirene (15 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ¹H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: 13%

Trans-difenilciclopropano: 16%

Cis-stilbene: 38%

1,2-difenil-diazina: 33%

Reazione (7) con Ru(COD)(All)₂ (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 22h) e stirene alla temperatura di 60 °C

4.8 mg (15 μ mol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.20 mL di stirene (1.8 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 22 ore tramite pompa a siringa, sotto agitazione alla temperatura di 60 °C.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ¹H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: 13%

Trans-difenilciclopropano: 17%

Cis-stilbene: 46%

1,2-difenil-diazina: 24%

Reazione (8) con RuCl(Cp)(COD) (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

4.65 mg (15 μ mol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 1.4 mL di stirene (15 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: /

Trans-difenilciclopropano: /

Cis-stilbene: 60%

1,2-difenil-diazina: 40%

Reazione (9) con RuCl(Cp)(COD) (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 22h) e stirene alla temperatura di 60 °C

4.65 mg (15 μ mol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.20 mL di stirene (1.8 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 22 ore tramite pompa a siringa, sotto agitazione alla temperatura di 60 °C.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA:

Cis-difenilciclopropano: 5%

Trans-difenilciclopropano: 33%

Cis-stilbene: 49%

1,2-difenil-diazina: 13%

Reazione (10) con RuCl(Cp)(COD) (1%mol) con metil-p-metossifenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

4.65 mg (15 μ mol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 1.4 mL di stirene (15 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di metil-p-metossifenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA: Principalmente si è avuta la formazione di alcool e chetoni derivati dal diazocomposto, con debolissime tracce di altri prodotti.

Reazione (11) con RuCl(Cp)(COD) (1%mol) con metil-p-metossifenildiazometano (aggiunto in 22h) e stirene alla temperatura di 60 °C

4.65 mg (15 μ mol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.20 mL di stirene (1.8 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di metil-p-metossifenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 22 ore tramite pompa a siringa, sotto agitazione alla temperatura di 60 °C.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA: Principalmente si è avuta la formazione di alcool e chetoni derivati dal diazocomposto, con debolissime tracce di altri prodotti.

Reazione (12) con Ru(COD)(All)₂ (1%mol) con metil-p-metossifenildiazometano (aggiunto in 22h) e cis-propenil benzene alla temperatura di 60 °C

4.8 mg (15 µmol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.23 mL di stirene (1.8 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di metil-p-metossifenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 22 ore tramite pompa a siringa, sotto agitazione alla temperatura di 60 °C.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo cis-propenil benzene non reagito) e analizzata mediante spettro ¹H NMR.

RESA: Principalmente si è avuta la formazione di alcool e chetoni derivati dal diazocomposto, con debolissime tracce di altri prodotti.

Reazione (13) con RuCl(Cp)(COD) (1%mol) con metil-p-metossifenildiazometano (aggiunto in 22h) e cis-propenil benzene alla temperatura di 60 °C

4.65 mg (15 µmol, 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 20 mL di toluene; nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.23 mL di stirene (1.8 mmol) e successivamente 10 mL di una soluzione di metil-p-metossifenildiazometano 0.15 M in toluene (1.5 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 22 ore tramite pompa a siringa, sotto agitazione alla temperatura di 60 °C.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo cis-propenil benzene non reagito) e analizzata mediante spettro ¹H NMR.

RESA: Principalmente si è avuta la formazione di alcool e chetoni derivati dal diazocomposto, con debolissime tracce di altri prodotti.

Reazione (14) con *tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato* supportato su silice fluorurata (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 2h) e cis-propenil benzene a temperatura ambiente

200 mg di silice fluorurata (contenenti 3.86 μmol di catalizzatore, 1%mol) vengono addizionati a 10 mL di toluene; nella miscela, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.10 mL di cis-propenil benzene (0.772 mmol) e successivamente 2.6 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (0.386 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 2 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare il cis-propenil benzene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

Le analisi hanno rivelato la presenza dei seguenti prodotti di reazione:

Benzaldeide:

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 7.56-7.87 (m, 5H), 10.02 (s, 1H).

Alcool benzilico:

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 2.3 (bs, 1H), 4.59 (d, 2H), 7.19-7.40 (m, 5H)

RESA: Principalmente si è avuta la formazione di alcool e chetoni derivati dal diazocomposto, pur avendo tracce di prodotti non identificati.

Reazione (15) con *tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato* (1%mol) con fenildiazometano (aggiunto in 5h) e cis-propenil benzene a temperatura ambiente

19.43 mg (7.5 μmol , 1%mol) di catalizzatore vengono sciolti in 15 mL di toluene/tetraidrofurano (50/50); nella soluzione, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.2 mL di cis-propenil benzene (1.5 mmol) e successivamente 5 mL di una soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene (0.75 mmol):

l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare lo stirene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

RESA: Principalmente si è avuta la formazione di alcool e chetoni derivati dal diazocomposto, pur avendo tracce di prodotti non identificati.

Reazione (16) con *tetrakis-dirodio(II)-N-perfluorottilsulfonil-L-prolinato* supportato su silice fluorurata (1%mol) con metil-fenildiazometano (aggiunto in 5h) e stirene a temperatura ambiente

400 mg di silice fluorurata (contenenti 7.72 μmol di catalizzatore, 1% mol) vengono addizionati a 10 mL di toluene; nella miscela, in atmosfera inerte di Argon, vengono poi aggiunti 0.72 mL di stirene (7.7 mmol) e successivamente 5.13 mL di una soluzione di metil-fenildiazometano 0.15 M in toluene (0.77 mmol): l'azocomposto è stato aggiunto in 5 ore tramite pompa a siringa, lasciando poi agitare per tutta la notte a temperatura ambiente.

Al termine la miscela è stata portata a secchezza a pressione ridotta (facendo evaporare il cis-propenil-benzene non reagito) e analizzata mediante spettro ^1H NMR.

Le analisi hanno rivelato la presenza dei seguenti prodotti di reazione:

α -metil-benzil-alcool:

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 1.49 (d, 2H), 4.68 (q, 1H), 7.19-7.25 (m, 5H).

Acetofenone:

Analisi ^1H NMR (CDCl_3) (δ , ppm): 2.58 (s, 3H), 7.68-7.32 (m, 3H), 7.94 (d, 2H).

RESA: Principalmente si è avuta la formazione di alcool e chetoni derivati dal diazocomposto, con debolissime tracce di altri prodotti.

3.7 TEST CON MICROREATTORE

E' stato fatto inoltre un test catalitico in un microreattore (preparato dal gruppo di ricerca del prof. Maggini) in cui abbiamo caricato 20 mg di silice fluorurata con catalizzatore tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato (0.386 μmol di catalizzatore), utilizzando flussi di 0.14 mL/h di stirene e 1 mL/h di fenildiazometano 0.15 M (usando in tutto rispettivamente 0.7 e 5 mL). Si sono riscontrate alcune difficoltà in quanto il catalizzatore particolarmente impaccato nella camera del reattore ostruiva il flusso dei reagenti, con aumento conseguente della pressione interna. Comunque si sono ottenute buone selettività nella formazione di ciclopropano (in particolare di trans-difenilciclopropano al 56%).

3.8 TEST DI SILILFORMILAZIONE

3.8.1 Reazioni di sililformilazione di alchini interni

Le reazioni di sililformilazione sono state condotte a 100°C, con 30 atm di CO, per 24 ore in autoclave di acciaio inossidabile da 25 mL, con 3 mmol di alchino, 2 mmol di silano ed una concentrazione molare del 0.4% di catalizzatore cationico $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ in 3 mL di CH_2Cl_2 .

La conversione del silano risulta in ogni caso quantitativa, ed è stata calcolata insieme alla selettività mediante analisi GC ed ^1H NMR dopo aver rimosso l'eccesso di CO e filtrato la miscela di reazione su celite.

3.8.2 Reazioni di sililformilazione di tosilati a partire da PhMe_2SiH

In accordo con quanto riportato in letteratura per analoghi composti, le esperienze di sililformilazione di tosilati omopropargilici sono state condotte trattando i substrati con una quantità equimolare di dimetilfenilsilano, in CH_2Cl_2 come solvente (3 mL) ed in presenza del complesso cationico $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ (avente una concentrazione molare del 0.5%). La miscela, trasferita in un'autoclave di acciaio

munita di cestello in teflon, è stata pressurizzata con monossido di carbonio fino a raggiungere le 50 atm e mantenuta in agitazione a 30°C per 48 ore.

Rimosso l'eccesso di CO e filtrata la miscela di reazione su celite, la conversione dei reagenti e la composizione della miscela stessa nei singoli prodotti sono state valutate, generalmente, mediante analisi ^1H NMR.

3.8.3 Tentativi di isolamento della specie cataliticamente attiva dal precursore $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$

Tentativo 1:

25 mg di catalizzatore $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ sono stati miscelati con 2 mL di CH_2Cl_2 in autoclave, lasciando agitare a temperatura ambiente per 24 h sotto atmosfera di CO (40 atm); al termine della prova la pressione si era ridotta di 8 atm. Rimosso l'eccesso di CO e filtrata la miscela di reazione su celite, è stata fatta un'analisi allo spettrometro di massa per valutare l'eventuale presenza dell'intermedio catalitico.

Tentativo 2:

25 mg di catalizzatore $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ sono stati miscelati con 2 mL di CH_2Cl_2 in autoclave, lasciando agitare a temperatura ambiente per 4 h sotto atmosfera di CO (10 atm); al termine della prova la pressione si era ridotta di 2 atm. Rimosso l'eccesso di CO e filtrata la miscela di reazione su celite, è stata fatta un'analisi allo spettrometro di massa per valutare l'eventuale presenza dell'intermedio catalitico.

Capitolo 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 SINTESI DEL COMPLESSO $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$

Nel caso dei complessi di nucleari di rodio(II) abbiamo ottenuto risultati soddisfacenti (vedi parte sperimentale) nell'ottimizzare la sintesi del complesso $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$; infatti rispetto alla precedente sintesi [1] (Figura 1)

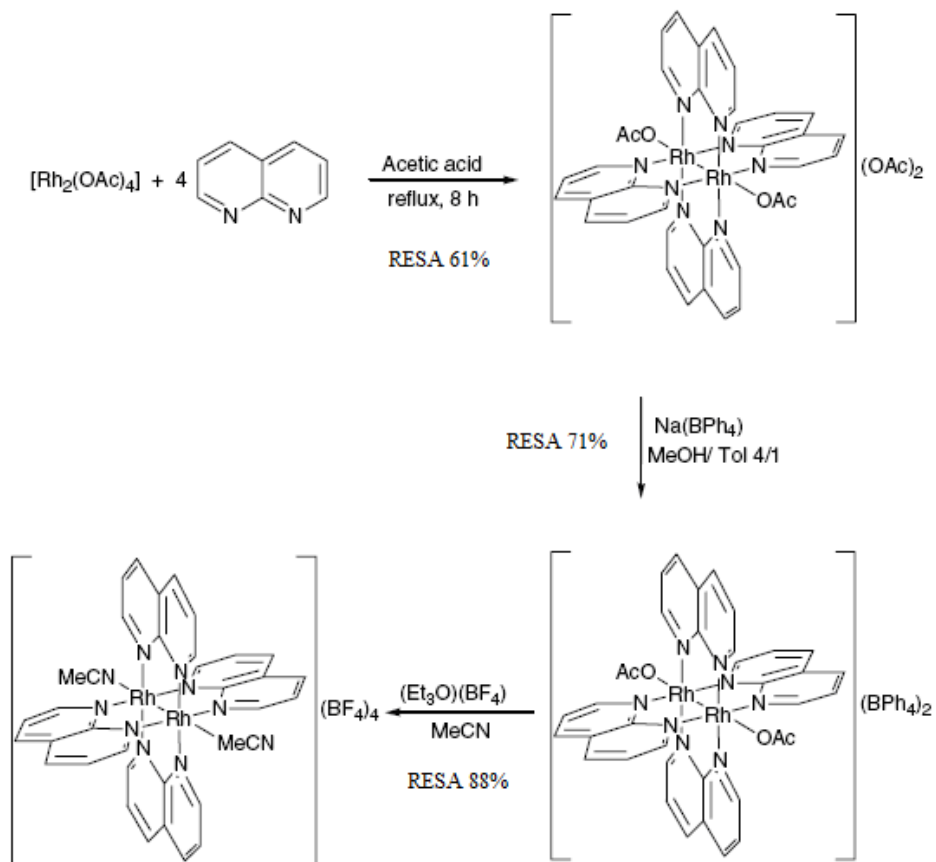


Figura 1: prima sintesi del complesso tetracationico

pur mantenendo lo stesso numero di passaggi le condizioni sperimentali sono meno drastiche e si ottiene il complesso finale meno contaminato da impurezze (Figura 2).

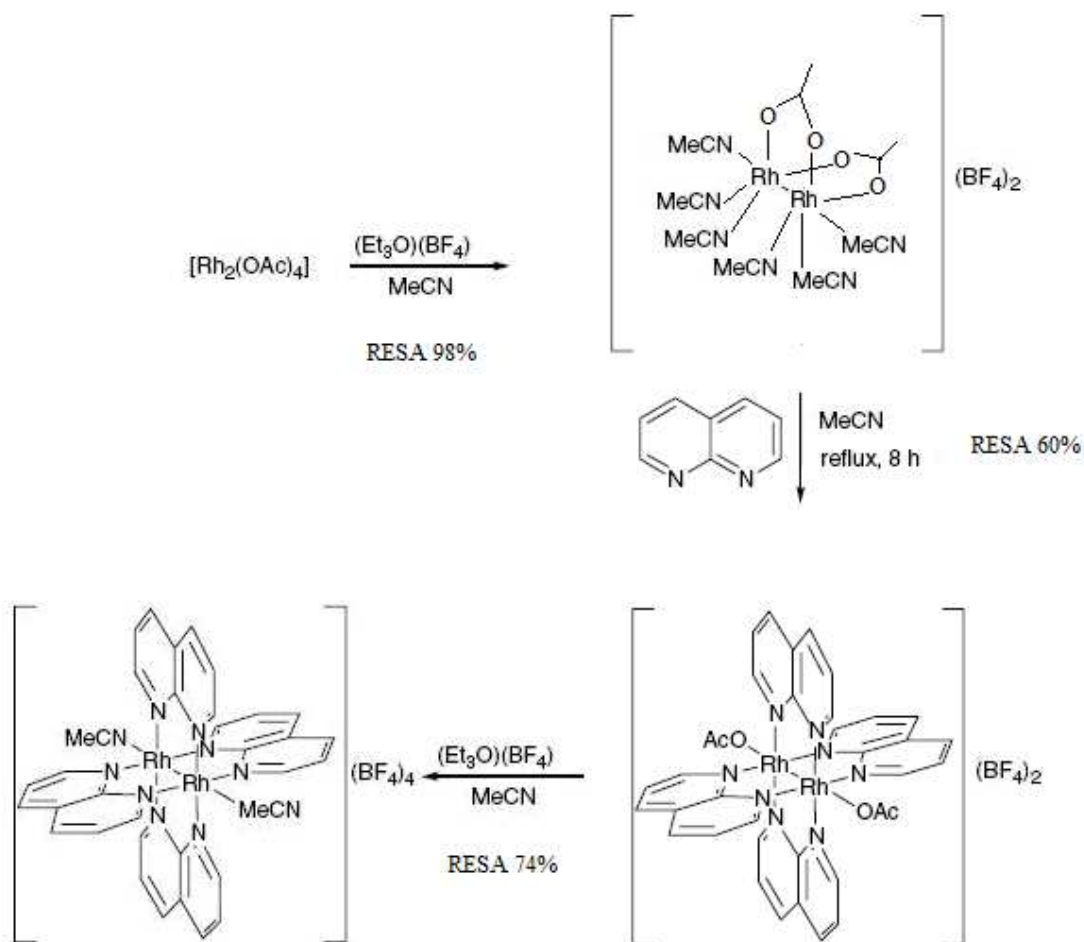


Figura 2: nuova sintesi del complesso tetracationico

Le differenze principali sono:

- partendo dal precursore $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ (ottenuto dal $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ operando in condizioni blande) si ottiene il complesso intermedio $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{naft})_4][\text{BF}_4]_2$ operando comunque a riflusso ma usando come solvente acetonitrile (usato anche nei successivi passaggi) e non acido acetico di difficile rimozione.
- Già il precursore di partenza ha i controioni $(\text{BF}_4)^-$, che pur passando da due a quattro non cambiano, mentre nella sintesi precedente si hanno nei passaggi intermedi prima $(\text{OAc})^-$ e poi $(\text{BPh}_4)^-$.
- In tutti i passaggi il solvente usato è acetonitrile, mentre nella precedente sintesi, oltre all'uso di acido acetico vi è un passaggio con l'uso di $\text{Na}(\text{BPh}_4)$ in una soluzione di metanolo e toluene (4:1).

Per quanto riguarda le rese, il passaggio finale che porta alla rimozione degli acetonitrili apicali dà invece rese superiori nella vecchia sintesi (88 contro 74%), però considerando tutti i passaggi la nuova via di sintesi ha complessivamente una resa leggermente maggiore, in quanto la formazione nel primo passaggio del precursore $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ ha resa quasi quantitativa, mentre la vecchia sintesi mantiene nella prima fase il passaggio più ostico, ovvero la coordinazione delle naftiridine (passaggio, che tra l'altro in entrambi i casi ha una resa di circa il 60%); quindi calcolando la resa complessiva con la nuova sintesi il 44% del $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ di partenza diventa il complesso finale tetracationico, mentre con la vecchia sintesi la percentuale si ferma al 38%.

Inoltre va sottolineato che nella nuova sintesi il grado di purezza del complesso finale e degli intermedi precedenti è elevata e minori sono le quantità dei prodotti di scarto.

4.2 $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2] \cdot 2[\text{CH}_3\text{COOH}]$

In questo lavoro di tesi si è sintetizzato il composto $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4))_2] \cdot 2[\text{CH}_3\text{COOH}]$, complesso dimero di Rh(II) con fosfine ortometallate, con una procedura già nota in letteratura [2].

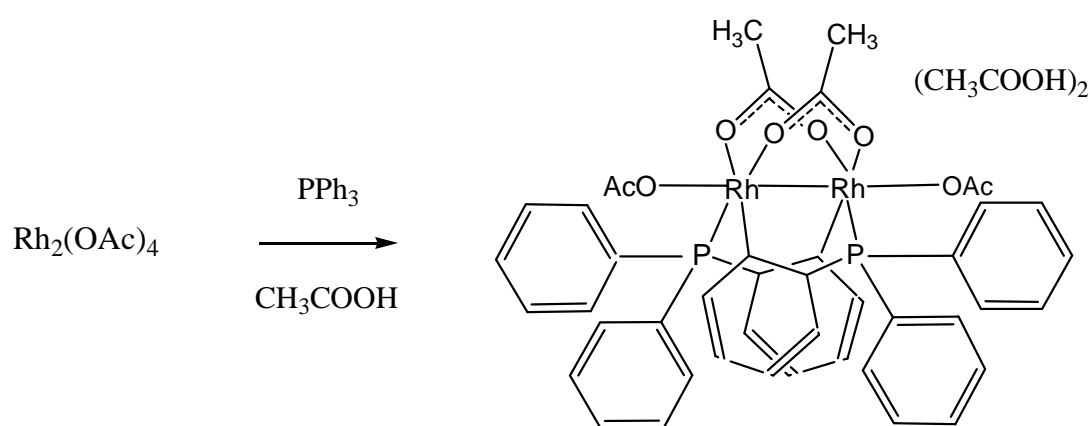


Figura 3: Sintesi di $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4))_2] \cdot 2[\text{CH}_3\text{COOH}]$

Si è comunque voluto sintetizzare questo complesso neutro per poi poterlo testare come catalizzatore in reazioni di ciclopropanazione tra arildiazocomposti e olefine.

La nota positiva nella sintesi di questo catalizzatore è la relativa semplicità, in quanto si opera in condizioni blande e in tempi brevi (circa 2 ore).

4.3 SINTESI DEI COMPLESSI CON LEGANTI DICARBOSSILICI

Innanzitutto, sono stati sintetizzati due complessi aventi la struttura $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{OOCR}\text{COO})]$, usando come leganti dicarbossilici (Figura 4) l'acido 2-[3-(1-carbossi-1-metiletossi)-fenossi]-2-metilpropionico (complesso **I**) e l'acido $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-benzendipropionico (complesso **II**). Il secondo legante, nella formula del complesso è indicato con la sigla (esp).

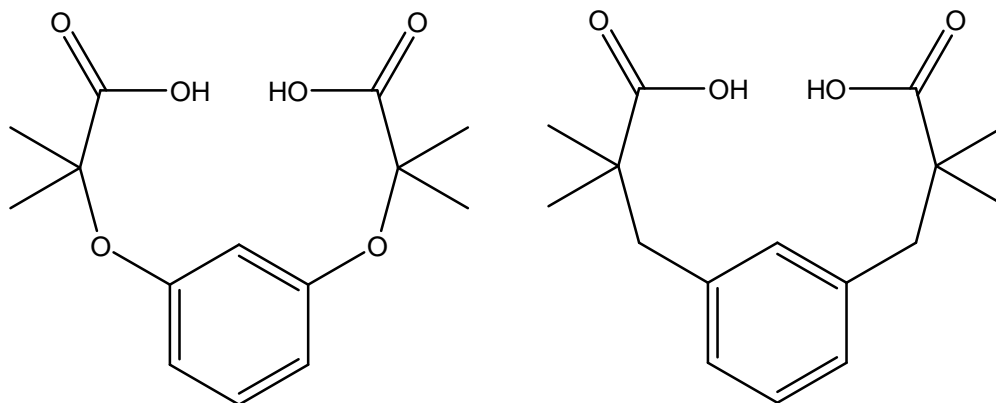


Figura 4: acido 2-[3-(1-carbossi-1-metiletossi)-fenossi]-2-metilpropionico e acido $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- benzendipropionico

Per la preparazione di tali complessi abbiamo variato le procedure di letteratura [3] per la sintesi dei relativi complessi di struttura $[\text{Rh}_2(\text{OOCR}\text{COO})_2]$: infatti le sintesi originarie prevedevano il complesso con due leganti dicarbossilici come prodotto maggioritario. Nella nostra variante, pur mantenendo le stesse condizioni di reazione e l'uso della N-dimetilanilina, l'acido dicarbossilico non è in eccesso, ma viene addizionato un solo equivalente (Figura 5).

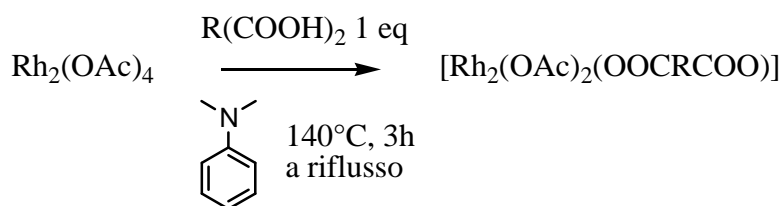


Figura 5: Sintesi del complesso $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{OOCR}\text{COO})]$

Questa procedura ha portato a dei risultati soddisfacenti con il complesso **I**, mentre con l'altro legante il prodotto maggioritario è il complesso bis-chelato, con una resa piuttosto bassa (30%) per quanto riguarda il complesso **II**.

Quindi, al fine di ottenere un complesso avente un solo legante $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-benzendipropionato (esp) abbiamo anche in questo caso provato una variante di un'altra sintesi di letteratura [4] (che prevedeva originariamente la formazione del complesso bis-chelato come prodotto maggioritario) partendo però dal $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (Figura 6).

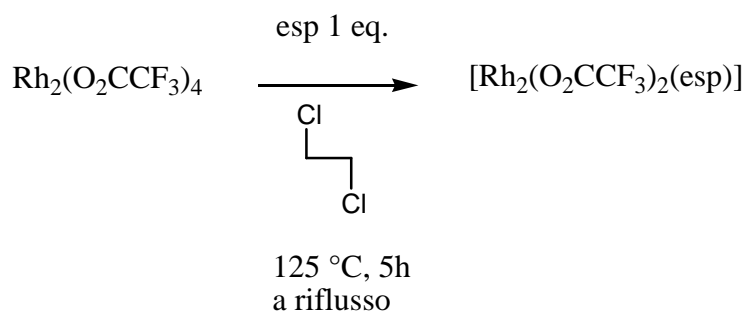


Figura 6: Sintesi di $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{esp})]$

In questo caso il prodotto maggioritario è stato proprio il prodotto $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{esp})]$, pur avendo come prodotto secondario $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]$.

Si sono trovate invece, notevoli difficoltà nella sintesi dei relativi complessi cationici tramite rimozione dei gruppi acetato e la loro sostituzione con i leganti neutri CH_3CN (Figura 7).

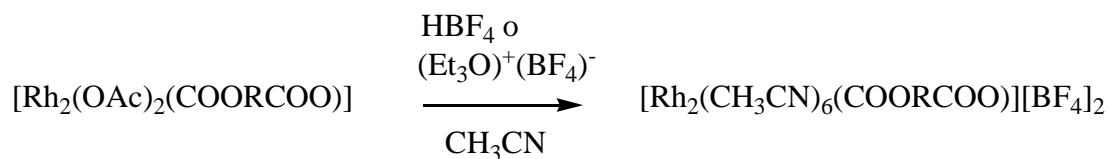


Figura 7: Sintesi del complesso dicationico

Infatti i tentativi di cationizzare il complesso **I** sono finora falliti, in quanto sia HBF_4 che $(\text{Et}_3\text{O})(\text{BF}_4)$ oltre a rimuovere i gruppi acetato decompongono il complesso verosimilmente attaccando e idrolizzando le funzioni eteree presenti nel legante dicarbossilato.

Per quanto riguarda il complesso **II** i tentativi con $(\text{Et}_3\text{O})(\text{BF}_4)$ hanno anche in questo caso portato alla decomposizione del complesso, pur senza decomporre il legante diacido.

Anche il tentativo di ottenere il complesso cationico facendo reagire direttamente la base coniugata dell'acido $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-benzodipropionico con il precursore a sua volta cationico $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ è fallito in quanto non si è ottenuto il prodotto voluto, recuperando l'acido dicarbossilico inalterato.

Risultati migliori, sono stati ottenuti invece partendo dal complesso analogo $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{esp})]$: anche se il trattamento con $(\text{Et}_3\text{O})(\text{BF}_4)$ ha portato principalmente alla decomposizione del complesso, si è avuta la formazione parziale del complesso cationico, che rimane però un prodotto secondario, mentre il trattamento con HBF_4 ha portato alla decomposizione del complesso, senza però decomporre il legante stesso che resta libero in soluzione.

4.3 CATALIZZATORI DI Rh(II) ETEROGENEIZZATI

Come già affermato in precedenza, in questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati dei catalizzatori di Rh(II) che sono stati fatti adsorbire su fasi solide: ottimi risultati sono stati ottenuti con il tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato fatto adsorbire sulla silice fluorurata e il $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ con la resina Reillex 425. I due supporti sono strutturalmente molto diversi: la silice fluorurata è un supporto recentemente sviluppato in questi laboratori di ricerca e costituito da silice funzionalizzata superficialmente con catene alchiliche perfluorate [5], mentre la resina Reillex 425 è un prodotto commerciale costituito da poli-(4-vinilpiridina)

reticolata; supporti solidi simili recanti funzionalità piridiniche sono già stati proposti da Davies per l'eterogeneizzazione di complessi dimeri di rodio(II) [6].

La procedura di sintesi del complesso *tetrakis*-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato è stata tratta dalla letteratura [7] (Figura 8).

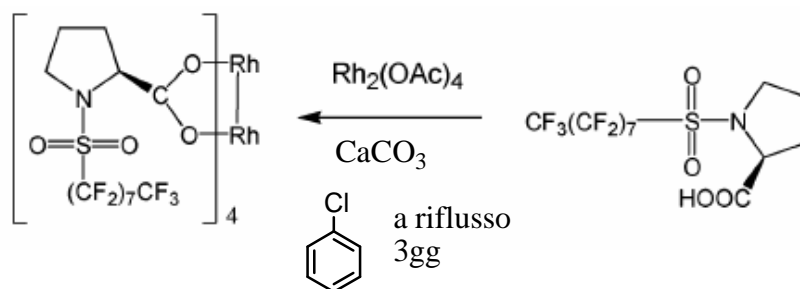


Figura 8: Sintesi del tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato

Le procedure di adsorbimento dei complessi hanno avuto esito positivo, pur con delle differenze:

- il complesso fluorurato è stato adsorbito nella sua quasi totalità, grazie appunto alla grande affinità tra le catene alchiliche perfluorate del complesso e quelle della silice fluorurata.
- il rodio acetato invece è stato adsorbito per il 95%, percentuale comunque molto elevata; in questo caso l'adsorbimento sul supporto avviene in maniera differente rispetto alla silice, infatti si ha la coordinazione di un gruppo piridinico della catena polimerica della resina ad uno dei siti apicali del complesso.

Quindi si può affermare che sono stati ottenuti dei catalizzatori eterogeneizzati, le cui fasi solide non si sciolgono nei solventi normalmente usati nelle reazioni catalizzate da complessi al Rh(II) (come toluene, acetonitrile e diclorometano) e soprattutto non rilasciano il complesso adsorbito se non si opera a temperature elevate (indicativamente superiori agli 80 °C).

Per quanto riguarda il loro utilizzo in reattori microfluidici la fase fluorurata sembra ottimale, mentre la resina va ulteriormente frantumata meccanicamente per ottenere una polvere sufficientemente fine.

4.4 REAZIONI DI CICLOPROPANAZIONE TRA ARILDIAZOCOMPOSTI E OLEFINE

Nei test catalitici sono stati utilizzati due tipi di olefina, ovvero lo stirene e il cis-propenil-benzene, e tre tipi di diazocomposto come descritto nella parte sperimentale. Essendo gli studi che coinvolgono arildiazoderivati ancora piuttosto limitati inizialmente è stato preso come catalizzatore di riferimento per ottimizzare le condizioni il semplice $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, per poi proseguire i test con altri catalizzatori dimeri di Rh(II); inoltre alcuni test catalitici sono stati realizzati utilizzando catalizzatori eterogeneizzati su un supporto insolubile nel solvente di reazione per valutare il loro possibile uso in un reattore microfluidico.

In uno studio precedente il catalizzatore $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{COD})]$ aveva dato dei buoni risultati nella reazione di ciclopropanazione tra cis-propenil-benzene e fenildiazometano [8]: in quel test catalitico, infatti la selettività verso il trans-1,2-fenil-3-metilciclopropano era del 78% (anche se, per paragone, la reazione tra fenildiazometano e il cis-1,2-difeniletene aveva portato alla formazione prevalente del prodotto di metatesi trans-1,2-difeniletene, con selettività al 52%;).

Quindi questo catalizzatore mononucleare di Ru(II) nonché il catalizzatore $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{All})_2]$ (Figura 9)

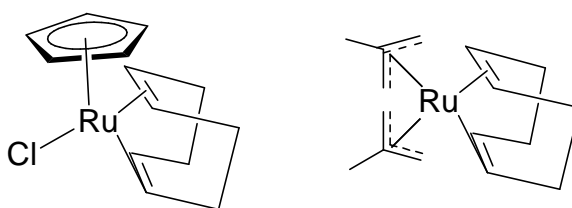


Figura 9: $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{COD})]$ e $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{All})_2]$

sono stati testati in un'indagine preliminare sia per completare gli studi precedenti sia per avere un termine di confronto con i catalizzatori al Rh(II). Il secondo catalizzatore non è stato mai testato in questo tipo di reazione finora, ed in questi test si vuole cominciare a valutare la differenza sulla reattività del complesso portata

dagli altri leganti oltre al cicloottadienile (COD) che i due composti hanno in comune (ed è proprio questo legante che si separa nel ciclo catalitico).

I risultati sono esposti dividendo le reazioni per tipo di reagenti di partenza utilizzati.

Sigle dei catalizzatori utilizzati:

(1) tetrakis-dirodio(II)-N-perfluorootilsulfonil-L-prolinato su silice fluorurata

(2) tetrakis-dirodio(II)-N-perfluorootilsulfonil-L-prolinato

(3) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ supportato su resina Reillex 425

(4) $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4)_2] \cdot 2[\text{CH}_3\text{COOH}]$

(5) $[\text{Ru}(\text{All})_2(\text{COD})]$

(6) $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{COD})]$

- *Stirene e fenildiazometano*

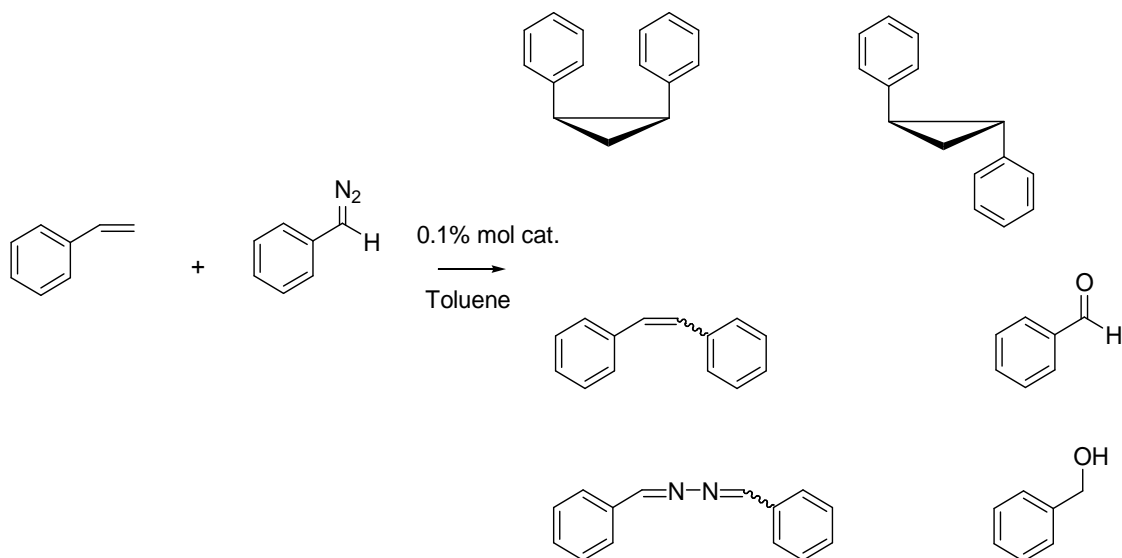


Figura 10: Prodotti di reazione tra stirene e fenildiazometano

N°	Cat	Temp	h iniezione diazo	Eq. olefina	Resa %					
					Ciclopropanazione			Altri prodotti		
					Cis	Trans	Tot	Coupling	Azina	Tot
1	1	25°C	2	10	57	17	74	12	14	26
2*	2	25°C	5	10	10	30	40	32	28	60
3	3	25°C	5	10	27	15	42	37	21	58
4	4	25°C	5	10	\	\		70	30	100
5	4	50°C	5	10	20	17	37	55	8	63
6	5	25°C	5	10	13	16	29	38	33	71
7	5	60°C	22	1.2	13	17	30	46	24	70
8	6	25°C	5	10	\	\		60	40	100
9	6	60°C	22	1.2	5	33	38	49	13	62

Tabella 1: Risultati delle reazioni tra fenildiazometano e stirene. * Nella reazione 2 il solvente utilizzato è stato una miscela 1\1 di toluene e THF.

Nelle reazioni con lo stirene e il fenildiazometano, indipendentemente dalla temperatura di esercizio e dal catalizzatore utilizzato, non si ha la formazione di alcool benzilico e benzaldeide e l'unico prodotto di decomposizione termica dell'arildiazocomposto è la difenildiazina, che non è mai il prodotto maggioritario (arriva al massimo al 40% nella reazione 8). Si nota invece la formazione del prodotto di coupling cis-stilbene, con deboli tracce dell'isomero trans. Le percentuali di resa dei vari prodotti, in particolare dei ciclopropani, variano di molto a seconda dei catalizzatori utilizzati e il catalizzatore migliore si è rivelato il tetrakis-diiodio(II) -N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato supportato sulla silice fluorurata (catalisi in fase non omogenea, reazione 1): infatti la resa verso la ciclopropanazione è del 74% con preponderanza dell'isomero cis-1,2-difenilciclopropano: in particolare nel confronto con lo stesso catalizzatore non supportato nelle stesse condizioni di reazione (quindi con catalisi in fase omogenea, reazione 2) oltre ad ottenere una resa verso la ciclopropanazione nettamente inferiore (40%) abbiamo la formazione in prevalenza del trans-1,2-difenilciclopropano rispetto all'isomero cis (rapporto 3:1). Il catalizzatore **(4)**, invece non si è rivelato efficiente: infatti, si ottiene una resa modesta in ciclopropanazione operando a 50 °C (37%, reazione 5) e nessuna traccia di ciclopropani a temperatura ambiente (reazione 4), con in entrambi i casi una preponderanza del prodotto di coupling.

Anche il catalizzatore al Ru(II) **(6)** ha avuto dei pessimi risultati, dando prodotti di ciclopropanazione (bassa resa del 38%) solo operando a 60 °C (reazione 9): questi risultati sono negativi anche alla luce del confronto con la prova citata in letteratura, in cui usando l'altra olefina cis-propenil-benzene alle stesse condizioni si otteneva una resa del 78% in trans-ciclopropano.

L'altro catalizzatore al Ru **(5)** ha ottenuto rese modeste in ciclopropanazione, mantenendosi intorno al 30% anche variando la temperatura di esercizio (reazioni 6-7).

- Stirene e metil-p-metossifenil-diazometano

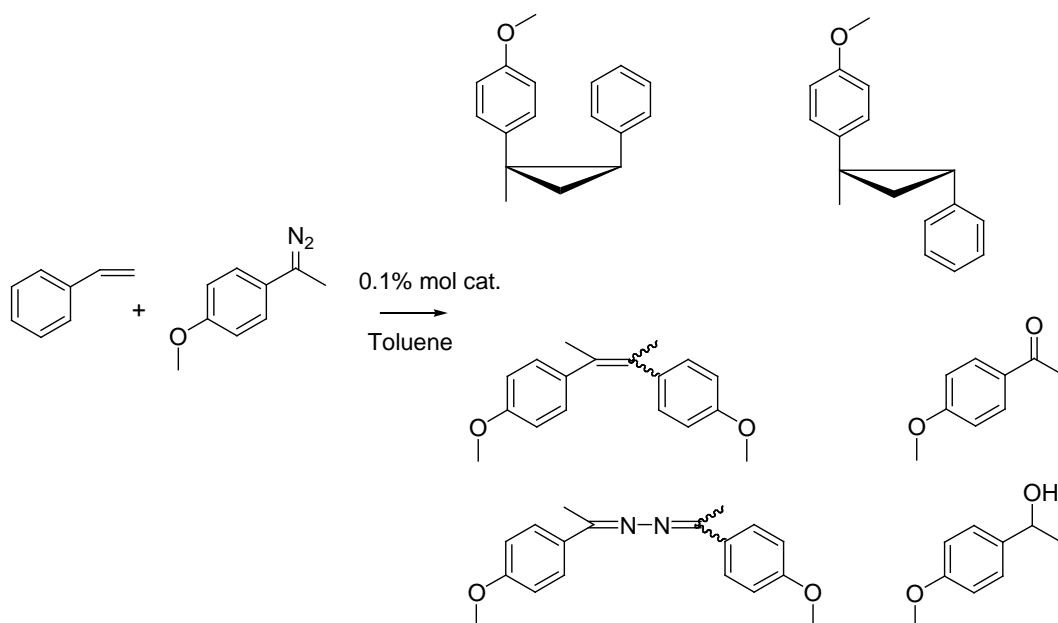


Figura 11: Prodotti della reazione tra stirene e metil-p-metossifenil-diazometano

N°	Cat	Temp	h iniezione diazo	Eq. olefina	Resa %
Test preliminare*	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	25°C	5	10	Alcool e chetone
10	6	25°C	5	10	Alcool e chetone
11	6	60°C	22	1.2	Alcool e chetone

Tabella 2: Risultati delle reazioni tra stirene e metil-p-metossifenil-diazometano. * Nel test preliminare è stato utilizzato come solvente il CH_2Cl_2

Le reazioni tra stirene e metil-p-metossifenil-diazometano hanno portato alla sola formazione dei prodotti di decomposizione termica 1-(4-metossifenil)etanolo e 4'-metossiacetofenone (si notano solo deboli tracce dell'altro prodotto di decomposizione, l'azina), senza portare alla formazione di ciclopropani e di prodotti di coupling. Il fatto che tutti i test catalitici con questi due reagenti, pur effettuati in condizioni e con catalizzatori diversi (test preliminare e reazioni 10-11) portino agli stessi risultati fa pensare che la reattività del diazocomposto e/o dell'intermedio metallocarbenico sia troppo elevata per consentire un efficace trasferimento del frammento carbenico all'olefina.

- Cis-propenil-benzene e metil-p-metossifenil-diazometano

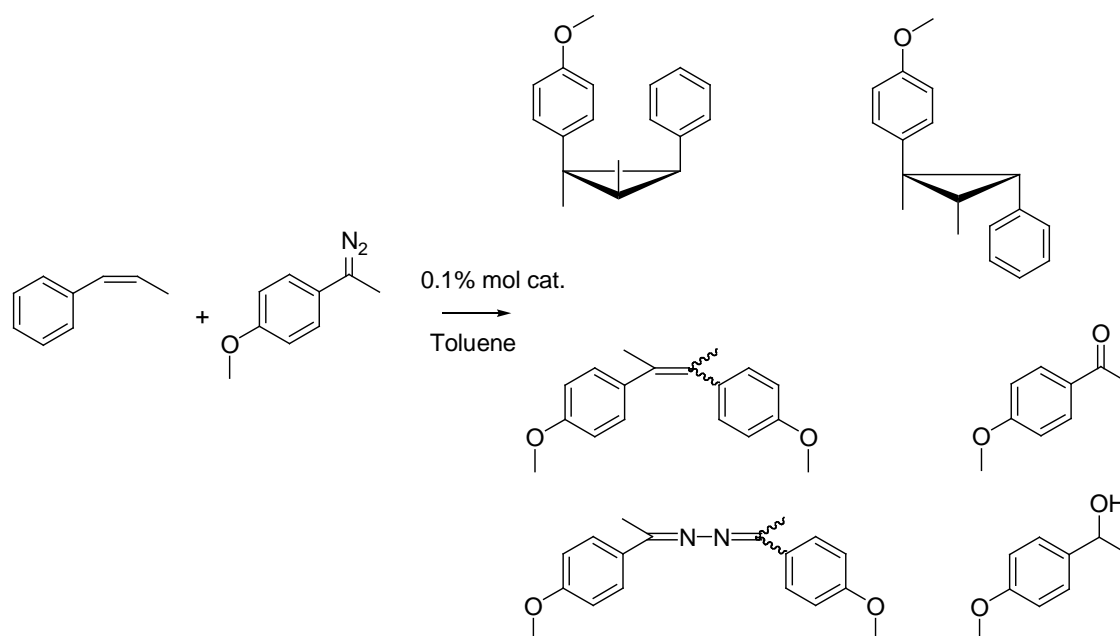


Figura 12: Prodotti di reazione tra cis-propenil-benzene e metil-p-metossifenil-diazometano

N°	Cat	Temp	h iniezione diazo	Eq. olefina	Resa %
12	5	60°C	22	1.2	Alcool e chetone
13	6	60°C	22	1.2	Alcool e chetone

Tabella 3: Risultati delle reazioni tra cis-propenil-benzene e metil-p-metossifenil-diazometano

Le reazioni tra cis-propenil-benzene e metil-p-metossifenil-diazometano (reazioni 12-13) hanno portato alla sola formazione dei prodotti di decomposizione termica 1-(4-metossifenil)etanolo e 4'-metossiacetofenone (vi sono deboli tracce dell'altro prodotto di decomposizione, l'azina), senza portare alla formazione dei ciclopropani e di prodotti di coupling. Questi risultati, considerando anche le reazioni con lo stirene, confermano che la reattività del diazocomposto e/o dell'intermedio metalcarbenico sia troppo elevata per consentire un efficace trasferimento del frammento carbenico all'olefina.

- Cis-propenil-benzene e fenildiazometano

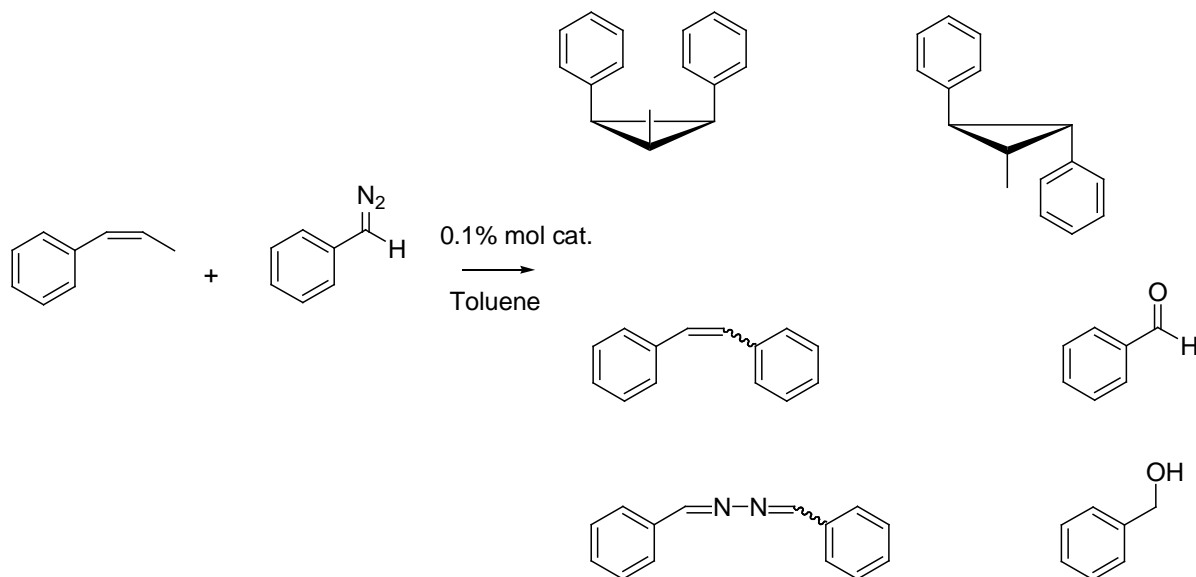


Figura 13: Prodotti di reazione tra cis-propenil-benzene e fenildiazometano

N°	Cat	Temp	h iniezione diazo	Eq. olefina	Resa %
14	1	25°C	2	100%	Alcool e chetone
15*	2	25°C	5	100%	Alcool e chetone

Tabella 4: Risultati delle reazioni tra cis-propenil-benzene e fenildiazometano. * Nella reazione 2 il solvente utilizzato è stato una miscela 1\1 di toluene e THF.

Queste reazioni hanno portato principalmente alla formazione di alcool e chetone, in controtendenza rispetto alle altre prove con il fenildiazometano, in cui non si era avuta la decomposizione termica del diazocomposto. Si è riscontrata anche la debole presenza di 1,2-difenildiazina e cis-stilbene (in proporzione 1:1 tra loro) e ulteriori tracce di prodotti non ancora identificati, ma nessuna traccia di ciclopropanazione.

Rispetto alla prova analoga riportata in letteratura, citata prima, in cui veniva usato il catalizzatore al Ru(II) (**6**) e si otteneva del trans-ciclopropano con una resa molto

elevata (68%), i catalizzatori **(1)** e **(2)** sembrano non essere efficaci nella reazione di ciclopropanazione partendo dal cis-propenil-benzene.

- Stirene e metil-fenildiazometano

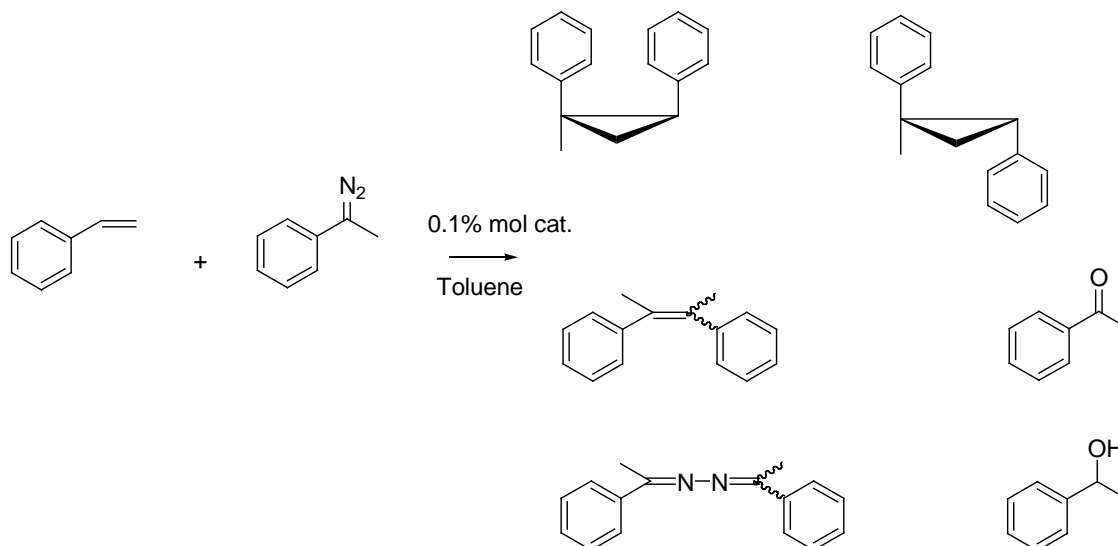


Figura 14: Prodotti di reazione tra stirene e metil-fenildiazometano

N°	Cat	Temp	h aggiunta diazo	Eq. olefina	Resa %
16	1	25°C	5	10	Alcool e chetone

Tabella 5: Risultato della reazione tra stirene e metil-fenildiazometano

L'unico test catalitico tra stirene e metil-fenildiazometano (reazione 16) ha portato alla sola formazione dei prodotti di decomposizione termica α -metil-benzil-alcool e acetofenone (vi sono deboli tracce dell'altro prodotto di decomposizione, l'azina), senza portare alla formazione di ciclopropani e di prodotti di coupling. Questo risultato conferma il fatto che un gruppo come il metile legato al carbonio in cui si forma il carbene durante la reazione determina una reattività del diazocomposto e/o dell'intermedio metallo-carbenico troppo elevata per consentire un efficace trasferimento del frammento carbenico all'olefina.

- Test in reattore microfluidico tra stirene e fenildiazometano

			Resa %					
			Ciclopropanazione			Altri prodotti		
N°	Cat.	Temp	Cis	Trans	Totale	Coupling	Azina	Totale
Microreattore	1	25 °C	15	56	71	17	12	29
1	1	25°C	57	17	74	12	14	26

Tabella 6: Risultati della reazione tra stirene e fenildiazometano in microreattore e in batch

Tra i test in batch e quello nel microreattore vi sono sostanziali differenze: nei primi si ha l'iniezione in tempi relativamente lunghi (dalle 2 alle 24 ore) del diazocomposto tramite pompa a siringa nella miscela contenente l'olefina, il catalizzatore e l'opportuno solvente (il volume è compreso tra i 10 e i 30 mL), mentre con l'uso del microreattore, oltre a ridurre i volumi usati nei test, si iniettano in una camera contenente un letto di catalizzatore due flussi di olefina e diazocomposto dopo opportuna miscelazione (i due flussi sono inferiori ad 1 mL/h), con la possibilità di ottenere delle migliori rese e selettività rispetto alla prova in batch.

In particolare, in questa prova sono stati utilizzati un flusso di stirene di 0.14 mL/h e uno di soluzione di fenildiazometano 0.15 M in toluene pari a 1 mL/h; la durata della prova è stata 5 ore. La percentuale molare di catalizzatore calcolata rispetto alle moli di fenildiazometano (reagente limitante) è stata dello 0.05%, quindi molto più bassa rispetto alle altre prove catalitiche in batch, in cui si usava l' 1% in moli di catalizzatore. La resa è stata calcolata operando il reattore per 5 ore, raccogliendo tutto il flusso fatto passare sul letto catalitico e facendo evaporare il toluene e lo stirene non reagito (mentre, come nelle altre prove, non c'è più traccia del diazocomposto di partenza), per poi effettuare un'analisi NMR dei prodotti.

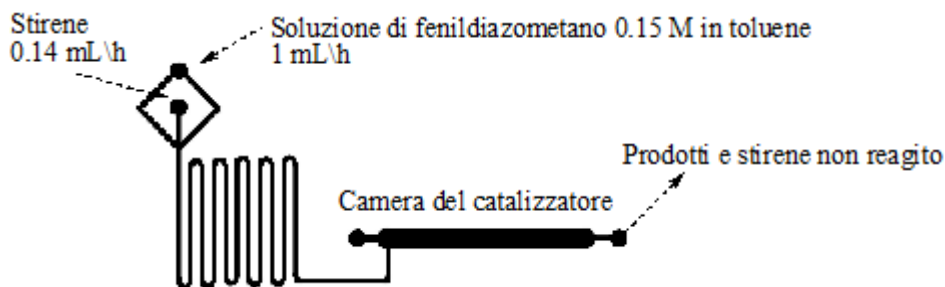


Figura 15: Schema del microreattore usato per la reazione di ciclopropanazione.

analisi NMR dei prodotti.

osto).altre prove, non c'è il diazocomposto sul letto catalitico e facendo evaporare solvente e stirenezzati miscela 1\1 di toluene e THF.

Un fatto assai particolare si osserva proprio in questo test: infatti in questa prova pur usando il catalizzatore (1) otteniamo come prodotto maggioritario il trans-ciclopropano (56%) e questo dato è in contrasto con quello ottenuto con l'analogo prova in batch (reazione 1) in cui il prodotto maggioritario è l'analogo cis-ciclopropano e questo risultato dovrà essere confrontato con altre prove analoghe in microreattore che verranno realizzate prossimamente dal gruppo di ricerca. Ma soprattutto va sottolineato il fatto che la conversione del diazocomposto è totale pur con una concentrazione di catalizzatore molto bassa rispetto al test in batch e che la selettività verso la ciclopropanazione rimane comunque superiore al 70%.

Riassumendo i risultati ottenuti in questa parte, i test catalitici che hanno portato a risultati soddisfacenti sono quelli con il fenildiazometano, mentre gli altri due arildiazocomposti testati hanno portato praticamente solo a prodotti di decomposizione termica dei composti stessi. Questo ci porta a concludere che l'esito positivo della reazione di ciclopropanazione è determinato principalmente dal tipo di diazocomposto, o meglio dall'affinità tra il carbene derivato dal diazometano e il centro metallico del catalizzatore. Comunque il catalizzatore più efficace nella reazione tra stirene e fenildiazometano si è rivelato essere il tetrakis-diiodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato supportato su silice fluorurata mentre nelle reazioni

coinvolgenti il cis-propenil-benzene il catalizzatore migliore, considerando i risultati delle reazioni di letteratura già citate, è $[\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{COD})]$, mentre qui il catalizzatore supportato su silice non porta ad alcun prodotto di ciclopropanazione.

4.5 REAZIONI DI SILILFORMILAZIONE DI SUBSTRATI ACETILENICI

4.5.1 Scelta dell'idrosilano reagente

All'inizio delle sue ricerche sulle reazioni di sililcarbonilazione, Murai osservò che era possibile agire sulla reattività dei sistemi idrosilanicici $\text{R}_3\text{Si-H}$ variando la natura dei gruppi R legati al silicio [9].

È stato già sottolineato come la reazione di sililformilazione possa essere considerata una reazione di idrosililazione condotta in atmosfera di monossido di carbonio; in effetti, il processo di idrosililazione risulta essere sempre competitivo e la selettività di una reazione rispetto all'altra dipende drasticamente dalla natura dei sostituenti presenti sull'atomo di silicio, come evidenziato nella Figura 16.

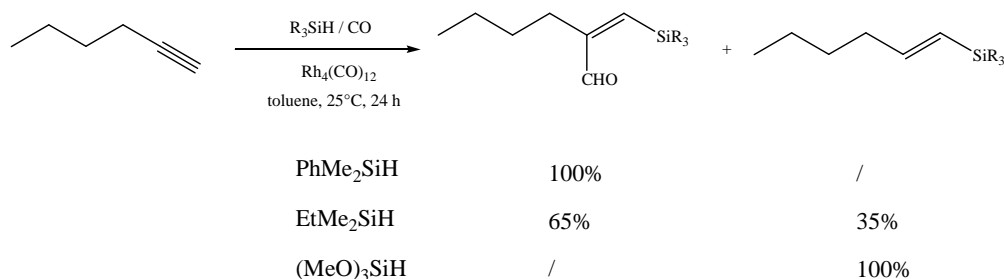


Figura 16: Effetti del silano

In particolare è stato messo in evidenza come la reazione di sililformilazione, condotta con un silano fenilsostituito, proceda 10 volte più velocemente che con un alchilsilano, con notevole diminuzione della formazione di sottoprodotti di idrosililazione. In contrasto con questa osservazione, il diidrosilano Ph_2SiH_2 dà luogo tuttavia esclusivamente a idrosililati, per questo nei test effettuati si è proceduto con il PhMe_2SiH .

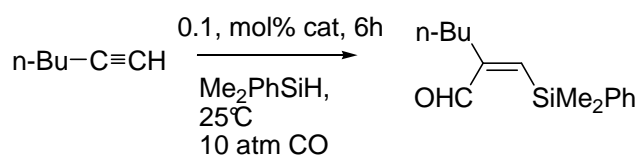
Un altro fattore interessante è che una maggiore pressione di CO generalmente determina una maggiore chemoselettività verso la sililformilazione.

Per aumentare la selettività vengono generalmente adottate due procedure sperimentali: la prima prevede che reagenti, solvente e catalizzatore vengano mescolati a -70°C , temperatura alla quale l'idrosililazione è quasi del tutto soppressa, prima che il recipiente di reazione venga pressurizzato con CO e portato alla temperatura di esercizio; nella seconda, una soluzione del catalizzatore viene saturata di CO, quindi vengono successivamente aggiunti i reagenti.

4.5.2 Risultati dei test catalitici

Reazioni di sililformilazione di alchini interni

Il catalizzatore $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ si è rivelato molto efficace e selettivo nella reazione di sililformilazione dell'alchino terminale 1-esino (Figura 17), rivelandosi decisamente migliore di complessi quali $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ e con selettività leggermente superiori del complesso dicationico $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ (precedentemente testati) [1].



Cat.	Conv.	Selettività
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	6%	59%
$[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$	93%	94%
$[\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{Naft})](\text{OAc})$	73%	93%
$[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{Naft})_4](\text{BPh}_4)_2$	7%	64%
$[\text{Rh}_2(\text{MeCN})_2(\text{Naft})_4][\text{BF}_4]_4$	90%	99%

Figura 17: Precedenti test di sililformilazione del 1-esino

Essendo questo catalizzatore il più efficace di quelli a base di Rh(II) con gli alchini terminali, si è deciso di provarlo anche con alchini interni: quindi è stato fatto un test in cui l'alchino reagente aveva i gruppi metilico e fenilico rispettivamente per i gruppi R^1 e R^2 (Figura 18).

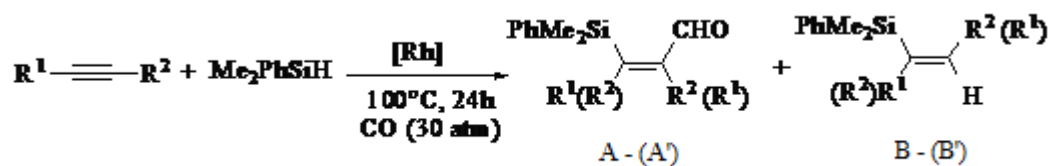


Figura 18: Reazione di sililformilazione di alchini interni

In precedenza, comunque, erano stati fatti dei test catalitici con gli alchini interni utilizzando anche il catalizzatore $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ed il già citato $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ (Tabella 7).

R ¹	R ²	Cat (%)	P CO (atm)	Temp (°C)	Conv.	Selettività	
						A + A'	B + B'
Me	Ph	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (0.15%)	30	30	100	14	86
Me	Ph	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (0.5%)	30	100	100	11	89
Me	Ph	$[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ (0.8%)	30	100	100	9	91

Tabella 7: Test precedenti di sililformilazione di alchini interni. Le reazioni sono state effettuate impiegando 2mmoli di Me_2PhSiH , 3mmoli di alchino, 3 mL di CH_2Cl_2 e l'opportuna quantità di catalizzatore (le percentuali sono in mmoli%).

Questi test avevano portato a risultati negativi, con una selettività intorno al 90% per l'idrosililazione.

Invece con il catalizzatore tetracationico $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ (Tabella 8) dopo una prova con una conversione bassa (reazione 1) operando a temperatura ambiente, si è avuta una conversione del 100% ed una selettività verso il prodotto di sililformilazione del 94% (reazione 2) operando a 100 °C.

Quindi, sempre alla temperatura di 100 °C, si è voluto provare ad utilizzare dei gruppi diversi quali il n-propile e il n-butile (reazioni 3-4), raggiungendo anche in questo caso risultati soddisfacenti, ottenendo principalmente il prodotto di sililformilazione. Si è ottenuta invece, nella reazione 5, una selettività più bassa verso la sililformilazione (60%), dovuta probabilmente al notevole ingombro sterico dell'alchino.

Prova	R ¹ /R ²	Temp (°C)	P CO (atm)	% mol catalizzatore	Conv.	Selettività	
						A + A'	B + B'
1	Me/Ph	30	30	0.4	7	94	6
2	Me/Ph	100	30	0.4	100	94 (83/17)	6 (50/50)
3	Me/Pr ⁿ	100	30	0.4	97	82 (65/35)	18 (52/48)
4	Bu ⁿ /Bu ⁿ	100	30	0.4	98	96	4
5	Bu ⁿ /Ph	100	30	0.4	98	60	40

Tabella 8: Test di sililformilazione di alchini interni. Le reazioni sono state effettuate impiegando 2 mmoli di Me₂PhSiH, 3mmoli di alchino, 3 mL di CH₂Cl₂; tra parentesi, dove indicati, i rapporti A/A' e B/B'.

Reazioni di sililformilazione di alchini con sostituenti tosilati

Il catalizzatore cationico [Rh₂(naft)₄(CH₃CN)₂][BF₄]₄ è stato ulteriormente testato in reazioni di sililformilazione di alchini terminali aventi sostituenti tosilati, per valutare appunto l'effetto del gruppo sostituito e rispetto alla sililformilazione degli alchini interni le reazioni sono state condotte a temperatura ambiente (30°C) per evitare la decomposizione del tosilato.

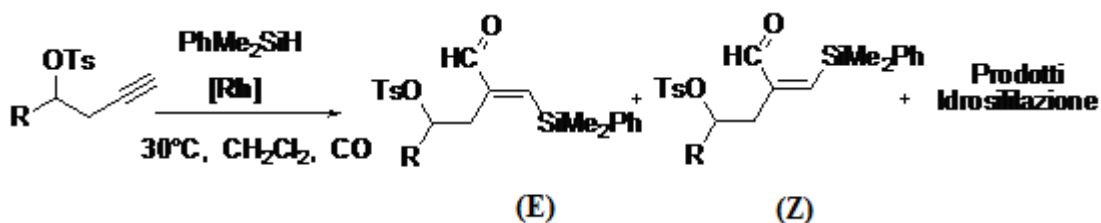


Figura 19: Reazione di sililformilazione di tosilati

Prova	R	% mol catalizzatore	Temp (°C)	P CO (atm)	Conversione %	Resa %			Sililformilazione/ Idrosililazione
						(E)	(Z)	Prodotti di idrosilazione	
1	Et	0,5	30	50	70	79	21	Tracce	>99/1
2	Ph	0,5	30	50	0	-	-	-	-

Tabella 9: Test di sililformilazione di alchini con sostituenti tosilati

Osservando i risultati in Tabella 9, si nota subito l'effetto del gruppo Ph (più ingombrante stericamente) è assolutamente negativo, in quanto porta ad una conversione nulla, risultati migliori si ottengono con il composto con l'etile, che oltre a dare una conversione buona (90%) non dà praticamente prodotti di idrosilazione. Rispetto alle prove precedenti di sililformilazione di alchini interni condotte con il catalizzatore si nota che la presenza di un sostituito come il tosilato, quando la reazione non è bloccata da un eccessivo ingombro sterico dell'alchino, provoca un'inversione della stereoselettività con la preponderanza dell'isomero E rispetto allo Z. Comunque questa prova non dà risultati migliori rispetto alla sililformilazione del semplice 1-esino (Figura 17), che dava una conversione ed una selettività maggiore (rispettivamente 90 e 99%), segno che l'aggiunta del sostituito tosilato non produce significativi miglioramenti.

Per confronto, riporto i risultati di altre prove fatte da un altro gruppo di ricerca, ottenuti con il catalizzatore $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (Tabella 10): pur avendo una conversione

totale, la selettività verso la sililformilazione è decisamente più bassa che con l'analogo test con il catalizzatore tetracationico.

R	cat (%)	Temp (°C)	P CO (atm)	Conv. (%)	Sililformilazione\ idrosilazione
Et	Rh ₄ (CO) ₁₂ (0.1%)	30	30	100	45/55
Et	Rh ₄ (CO) ₁₂ (0.5%)	30	50	100	42/58

Tabella 10: Precedenti test di sililformilazione di alchini con sostituenti tosilati

4.5.3 Ciclo catalitico

Una serie di dati sperimentali ottenuti da Matsuda si sono rivelati di fondamentale importanza per la definizione di un plausibile meccanismo per il processo di sililformilazione [10].

Proprio partendo da questi studi sono stati ipotizzati due cicli catalitici per la reazione di sililformilazione di alchini in atmosfera di CO con complessi a base di Rh come catalizzatore (Figura 20).

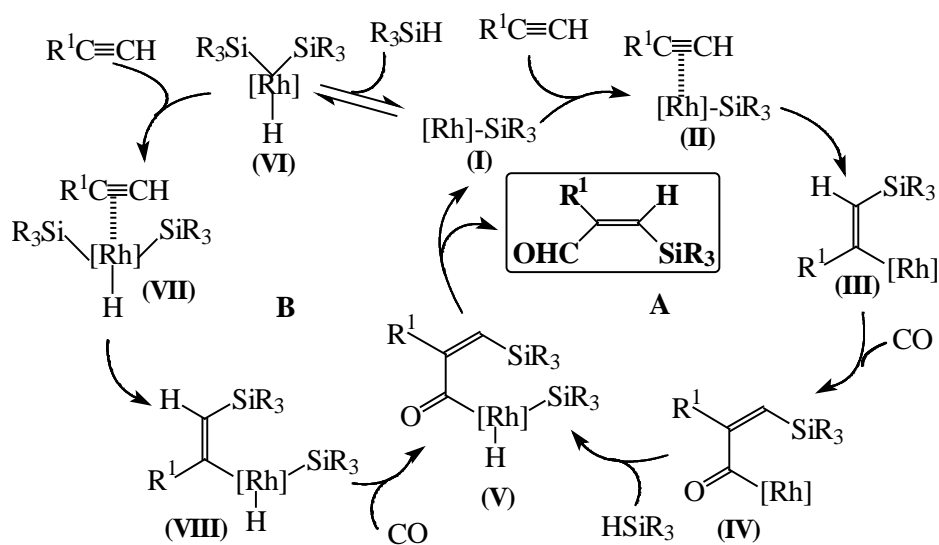


Figura 20: Cicli catalitici della reazione di sililformilazione

Il ciclo **A** prevede l'inserzione dell'alchino nel complesso silil-Rodio **I**, seguita dall'inserzione del monossido di carbonio a formare una specie acil-Rodio **IV**, la quale, per addizione ossidativa di un'altra molecola di silano seguita da eliminazione riduttiva, rigenera la specie sililrodio **I** cataliticamente attiva, fornendo il prodotto.

Il ciclo **B** coinvolge la formazione della specie disilil-Rodio **VI**, l'inserzione dell'alchino e quella successiva del monossido di carbonio a dare la specie acil-Rodio **V**, che riconduce al meccanismo **A**.

4.5.4 Tentativo di isolamento della specie cataliticamente attiva

Abbiamo dunque svolto un tentativo di isolare la specie cataliticamente attiva della reazione di sililformilazione con il catalizzatore $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$, dopo trattamento in autoclave prima a 40 atm di CO per 24 h (condizioni simili a quelle normali di reazione) e poi in condizioni più blande a 10 atm per 4h e successiva analisi allo spettrometro di massa.

Dalle analisi abbiamo osservato che il rodio (II) in condizioni abbastanza spinte con 40 atm di CO in assenza di reagente si riduce a Rh(0) per l'azione riducente del CO. Invece osservando i dati ottenuti in condizioni relativamente blande (10 atm) si osserva una riduzione del Rh in questo caso da II a I, con mantenimento della struttura dimera ma perdita di parte delle molecole di acetonitrile nonché di parte dei quattro leganti naftiridinici, è altamente improbabile che queste si formino durante la reazione bensì nella camera di ionizzazione dello spettrometro. Ovviamente queste osservazioni non bastano per sapere quale sia il ciclo catalitico effettivo, comunque conferma che si ha la formazione di una specie di Rh(I).

Capitolo 5: CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Con questo lavoro di tesi sono stati ottenuti i seguenti risultati rispetto agli obiettivi prefissati.

Per quanto riguarda il complesso cationico $[\text{Rh}_2(\text{naft})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_4$ sono stati ottenuti buoni risultati nella sua sintesi, in quanto è stata ottimizzata rispetto alla precedente, ottenendo composti più puri e rese complessivamente più alte. Inoltre questo catalizzatore si è rivelato efficace anche nelle reazioni di siliilformilazione di alchini interni, confermando i risultati preliminari ottenuti dal gruppo di ricerca, che continuerà i test catalitici su questo complesso.

Per quanto riguarda invece la sintesi di nuovi complessi cationici con leganti dicarbossilici, i risultati ottenuti sono stati alquanto modesti: infatti i tentativi di cationizzare i complessi neutri del tipo $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{OOCR}\text{COO})]$ e $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{OOCR}\text{COO})]$ hanno portato principalmente alla decomposizione dei complessi stessi. In futuro verranno provate altre vie per ottenere i complessi cationici o comunque verranno testati altri leganti dicarbossilici oltre al 2-[3-(1-carbossi-1-metiletossi)-fenossi]-2-metilpropionato e al $\alpha,\alpha\text{-}\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-benzendipropionato.

Buoni risultati si sono ottenuti nelle reazioni di ciclopropanazione tra arildiazocomposti e olefine: in questi test catalitici si sono ottenuti i migliori risultati

nella reazione tra fenildiazometano e stirene usando il catalizzatore tetrakis-dirodio(II)-N-perfluoroottilsulfonil-L-prolinato supportato su silice fluorurata. Il buon risultato ottenuto da questi catalizzatore eterogeneizzato ci ha permesso di provarlo in un reattore microfluidico, ottenendo dei risultati interessanti: questo test preliminare può essere il punto di partenza per future prove di ciclopropanazioni in microreattori.

Questa parte del lavoro di tesi ha però anche confermato l'inefficacia di altri due arildiazocomposti in questo tipo di reazioni ovvero metil-p-metossifenildiazometano ed il metil-diazometano.

Nelle reazioni tra cis-propenil-benzene e fenildiazometano invece il complesso di Rh(II) supportato sulla silice si è rivelato non efficace rispetto al precedentemente provato[RuCl(Cp)(COD)].

In conclusione comunque questi test catalitici verranno proseguiti al fine di trovare il tipo di arildiazocomposto migliore per le ciclopropanazioni e verranno provati altri tipi di catalizzatori dimeri di Rh(II), nonché anche altri tipi di supporti solidi.

BIBLIOGRAFIA

Introduzione:

- 1) F. H. Jardine, P. S. Sheridan, in: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1987**, 901.
- 2) R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, **1994**, 3467.
- 3) H. Caldararu, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, V. E. Sahini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 4455.
- 4) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1992**.
- 5) F. H. Jardine, in: F. R. Hartley (Ed.), *Chemistry of the Platinum Group Metals: Recent Developments*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 407.
- 6) J. Lilie, M. G. Simic, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2129.
- 7) G. Ferraudi, P. A. Grutsch, C. Kotal, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1979**, 15.
- 8) M. P. Doyle, in L. S. Hegeudus (Ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon Press, New York, **1995**, Chapter 5.2.
- 9) B. C. Y. Hui, W. K. Teo, G. L. Rempel, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 757.

- 10) F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*”, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- 11) T. R. Felthouse, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 73.
- 12) E. R. Boyar, S. D. Robinson, *Coord. Chem. Rev.*, **1983**, 50, 109.
- 13) I. I. Chernyaev, E. V. Shenderetskaya, A. A. Karyagina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1960**, 5, 559.
- 14) A. S. Antsykina, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1966**, 21, 135.
- 15) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1971**, 27, 1664.
- 16) G. A. Rempel, P. Legzdins, H. Smith, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 90.
- 17) J. Kitchens, J. L. Bear, *Thermochim. Acta*, **1970**, 1, 537.
- 18) T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffere, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3632.
- 19) L. Dubicki, R. L. Martin, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 673.
- 20) G. G. Christoph, Y. B. Koh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1422.
- 21) A. Padwa, K. E. Krumpe, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 5385.
- 22) M. P. Doyle, M. A. Kervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, **1998**.
- 23) D. H. Rogers, E. C. Yi, C. D. Poulter, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 941.
- 24) M. P. Doyle, A. V. Kalinin, D. G. Ene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8837.
- 25) M. P. Doyle, T. Ren, *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 49, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons, New York, **2001**, 113.
- 26) I. Matsuda, A. Ogiso, S. Sato, Y. Izumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2332.
- 27) I. Matsuda, Y. Fukuta, T. Tsuchihashi, H. Nagashima, K. Itoh, *Organometallics*, **1997**, 16, 4327.
- 28) I. Ojima, P. Ingallina, R. J. Donovan, N. Clos, *Organometallics*, **1991**, 10, 38.
- 29) M. P. Doyle, K. G. High, C. L. Nesloney, T. W. Clayton Jr., J. Lin, *Organometallics*, **1991**, 10, 1225.
- 30) M. P. Doyle, M. S. Shanklin, *Organometallics*, 1994, 13, 1081.
- 31) A. Biffis, M. Braga, M. Basato, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 451.
- 32) H. Choi, M. P. Doyle, *Chem. Commun.*, **2007**, 745.

- 33) M. P. Doyle, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 9253.
- 34) A. J. Catino, R. E. Forslund, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13623.
- 35) M. P. Doyle, M. Valenzuela, P. Huang, *PNAS*, **2004**, 101, 5391.
- 36) A. Biffis, M. Braga, S. Cadamuro, C. Tubaro, M. Basato, *Organic Letters*, **2005**, 7, 1841.
- 37) J. D. Aguirre, D. A. Lutterman, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7494.
- 38) M. Basato, A. Biffis, G. Martinati, C. Tubaro, C. Graiff, A. Tiripicchio, L. A. Aronica, A. M. Caporusso, *J. Org. Chem.*, **2006**, 691, 3464.
- 39) G. Whitesides, *Nature*, **2006**, 442, 368.
- 40) W. Etherfeld, V. Hessel, H. Lowe, *Microreactors*, **2000**, 40.
- 41) J. T. Cabral, S. D. Hudson, C. Herrison, J. F. Douglas, *Langmuir*, **2004**, 20, 10020.

Scopo della tesi:

- 1) M. Basato, A. Biffis, G. Martinati, C. Tubaro, C. Graiff, A. Tiripicchio, L. A. Aronica, A. M. Caporusso, *J. Org. Chem.*, **2006**, 691, 3464.
- 2) M. Basato, C. Tubaro, A. Biffis, *Chem. Eur. J.*, Risultati non pubblicati.

Parte sperimentale:

- 1) T. J. Kress, W. W. Paudler, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 3055.
- 2) J. Sivaguru, T. Wada, Y. Origane, Y. Inoue, V. Ramamurthy, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4, 119.
- 3) G. Pimblett, C.D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 1258.
- 4) A. Biffis, M. Braga, S. Cadamuro, C. Tubaro, M. Basato, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1841 (SI).
- 5) A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher, J. H. Tocher, *Organometallics*, **1985**, 4, 8.
- 6) J. Bickley, R. Bonar-Law, T. McGrath, N. Singh, A. Steiner, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 425.

- 7) C. G. Espine, K. Williams Fiori, m. Kim, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15378 (SI).

Risultati e discussione:

- 1) M. Basato, A. Biffis, G. Martinati, C. Tubaro, C. Graiff, A. Tiripicchio, L. A. Aronica, A. M. Caporusso, *J. Org. Chem.*, **2006**, 691, 3464.
- 2) A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher, J. H. Tocher, *Organometallics*, **1985**, 4, 8.
- 3) J. Bickley, R. Bonar-Law, T. McGrath, N. Singh, A. Steiner, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 425.
- 4) C. G. Espine, K. Williams Fiori, M. Kim, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15378 (SI).
- 5) A. Biffis, M. Braga, S. Cadamuro, C. Tubaro, M. Basato, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1841.
- 6) H. M. L. Davies, A. M. Walji, T. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4271.
- 7) A. Biffis, M. Braga, S. Cadamuro, C. Tubaro, M. Basato, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1841 (SI).
- 8) M. Basato, C. Tubaro, A. Biffis, *Chem. Eur. J.*, Risultati non pubblicati.
- 9) A. I. Ojima, P. Ingallina, R. J. Donovan, N. Clos, *Organometallics*, **1991**, 10, 38.
- 10) I. Matsuda, Y. Fukuta, T. Tsuchihashi, H. Nagashima, K. Itoh, *Organometallics*, **1997**, 16, 4327.

RINGRAZIAMENTI

Devo ringraziare molte persone per questo lavoro di tesi.

Ringrazio il mio relatore dott. Andrea Biffis e la dott. Cristina Tubaro per la disponibilità, gentilezza e pazienza che hanno sempre dimostrato in questi mesi, aiutandomi e soprattutto insegnandomi moltissimo.

Ringrazio tutti professori, ricercatori, dottorandi e tecnici con cui ho collaborato nel Dipartimento di Scienze Chimiche: sono davvero molti, dal sig. Antonio Ravazzolo del laboratorio del 4° Piano, al mio controrelatore dott. Prins, al personale dell' 8° a quelli di Organica, al prof. Cavinato per la tesi triennale... grazie a tutti.

Devo ringraziare anche tutti coloro mi sono stati vicino in questi cinque anni a Padova e non solo: innanzitutto grazie alla mia famiglia, mamma, papà e Lara per avermi sempre sostenuto e per essermi stati sempre vicino; grazie a tutti i miei amici, ai miei coinquilini, ai miei compagni di corso, sempre simpatici e disponibili... anche qui si sono tantissimi.

Spero di essermi ricordato di tutti... grazie mille.