

# INDICE

<b>CAPITOLO 1: INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
1.1 COMPLESSI METALLICI CON CARBENI N-ETEROCICLICI COME LEGANTI.....	1
1.2 COMPLESSI DI RUTENIO CON LEGANTI CARBENICI NHC .....	4
1.3 COMPLESSI DI RUTENIO CON LEGANTI NHC CHELANTI .....	7
1.4 COMPLESSI DI RUTENIO CON LEGANTI DICARBENICI.....	9
<b>CAPITOLO 2: SCOPO DELLA TESI</b> .....	<b>15</b>
<b>CAPITOLO 3: PARTE SPERIMENTALE</b> .....	<b>17</b>
3.1 STRUMENTAZIONE.....	17
3.2 REAGENTI E SOLVENTI UTILIZZATI .....	18
3.3 SINTESI DEI SALI DI IMIDAZOLIO, PRECURSORI DI CARBENI NHC .....	19
3.3.1 Sintesi di sali di diimidazolio.....	19
3.3.2 Sintesi di sali di imidazolio funzionalizzati con sostituenti ammidici.....	20
3.4 SINTESI DEI COMPLESSI DI ARGENTO(I).....	22
3.4.1 Sintesi dei complessi di argento con leganti dicarbenici .....	22
3.4.2 Sintesi dei complessi di argento(I) con carbeni funzionalizzati con sostituenti ammidici .....	23
3.5 PRECURSORI DI RUTENIO(II) .....	24
3.5.1 Sintesi di $[RuCl_2(CH_3CN)_2COD]$ .....	25
3.5.2 Sintesi di $[Ru(OAc)_2COD]$ .....	25
3.6 SINTESI DEI COMPLESSI DI RUTENIO(II) .....	26
3.6.1 Sintesi dei complessi di rutenio(II) con il legante dicarbenico 1,1'-dimetil- 3,3'-metilen-diimidazol-2-2'-diilidene.....	26
3.6.1.1 Sintesi di bis( $\eta^2$ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2-2'- diilidene)bis(acetonitrile)rutenio(II) diesafluorofosfato (1). .....	26
3.6.1.2 Reazione di bis( $\mu$ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2-2'- diilidene)diargento diesafluorofosfato con $[RuCl_2(CH_3CN)_2COD]$ .....	28
3.6.1.3 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio diioduro con $[RuCl_2(DMSO)_4]$ .....	29

3.6.1.4 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio diesafluorofosfato con [RuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>4</sub> ]	29
3.6.1.5 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio diioduro con [Ru(OAc) <sub>2</sub> COD]	30
3.6.1.6 Determinazione ai raggi X della struttura del complesso (1)	31
3.6.2 Sintesi dei complessi di rutenio(II) con il legante dicarbenico 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2-2'-diilidene	33
3.6.2.1 Sintesi di bis(η <sup>2</sup> -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2-2'-diilidene)rutenio(II) diesafluorofosfato (2)	33
3.6.2.2 Reazione di bis(μ-1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2-2'-diilidene)diargento diesafluorofosfato con [RuCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> COD] (3)	34
3.6.2.3 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro con [RuCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> COD] in presenza di sodio acetato	35
3.6.2.4 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro con [RuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>4</sub> ]	35
3.6.2.5 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio diesafluorofosfato con [RuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>4</sub> ]	36
3.6.2.6 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro con [Ru(OAc) <sub>2</sub> COD]	37
3.6.3 Prove preliminari di sintesi di complessi di rutenio(II) con carbeni funzionalizzati con sostituenti ammidici	37
3.6.3.1 Reazione di bis{1-( <i>t</i> -Butil)-3-[ <i>N</i> -( <i>t</i> -butilacetammido)]imidazolin-2-ilidene}argento cloruro con [RuCl <sub>2</sub> (COD)] <sub>n</sub>	37
3.6.3.2 Reazione di bis{1-( <i>t</i> -Butil)-3-[ <i>N</i> -(2,6-di- <i>i</i> -propilfenilacetammido)imidazol-2-ilidene]}diargento dicloruro con [RuCl <sub>2</sub> (COD)] <sub>n</sub>	38
3.6.3.3 Reazione transmetallazione con [RuCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> COD]: prove in tubo NMR	39
<b>CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>41</b>
4.1 SINTESI DEI COMPLESSI DI RUTENIO(II) CON IL LEGANTE DICARBENICO 1,1'-DIMETIL-3,3'-METILEN-DIIMIDAZOL-2,2'-DIILIDENE	42

4.2 SINTESI DEI COMPLESSI DI RUTENIO(II) CON IL LEGANTE DICARBENICO 1,1'- DIMETIL-3,3'-ETILEN-DIIMIDAZOL-2,2'-DIILIDENE .....	51
4.3 PROVE PRELIMINARI DI SINTESI DI COMPLESSI DI RUTENIO(II) CON CARBENI FUNZIONALIZZATI CON SOSTITUENTI AMMIDICI .....	60
<b>CAPITOLO 5: CONCLUSIONI .....</b>	<b>63</b>
<b>CAPITOLO 6: BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>67</b>



## Capitolo 1: INTRODUZIONE

Il rutenio, metallo di transizione appartenente al gruppo del platino, presenta un intervallo molto ampio di numeri di ossidazione (da  $-II$  a  $+VIII$ ) anche se i più comuni sono gli stati II, III e IV.

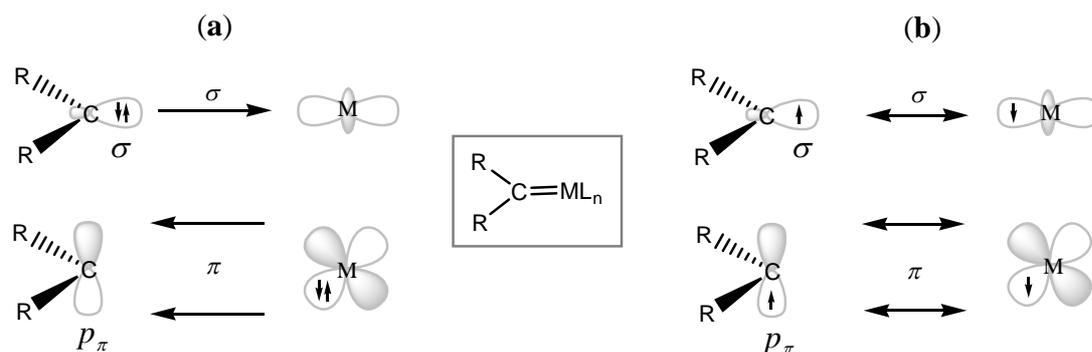
In particolare il sale di rutenio(III),  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ , viene usato come precursore per la sintesi di quasi tutti i complessi organometallici di rutenio(II) impiegati nei più importanti processi di catalisi omogenea: reazioni di idrogenazione, ciclopropanazione, epossidazione di alcheni,...

Lo stesso  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  è noto per essere un iniziatore di metatesi da molti anni [1-3] ed è usato in combinazione con HCl in butanolo per la polimerizzazione di norbornene in scala industriale.[4]

Il maggior risultato nella sintesi di catalizzatori a base di rutenio è stata la sintesi da parte di Grubbs di catalizzatori per la metatesi di olefine, utilizzando come leganti fosfine e successivamente carbeni N-eterociclici (NHC).

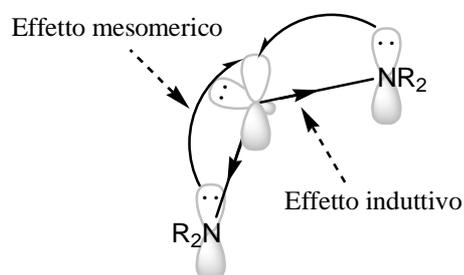
### 1.1 Complessi metallici con carbeni N-eterociclici come leganti

I complessi carbenici di metalli di transizione sono classificati, a seconda della natura del doppio legame formale metallo-carbonio, in due categorie: complessi carbenici di tipo Fischer (carbeni di Fischer) e complessi carbenici di tipo Schrock (carbeni di Schrock). La prima categoria di complessi presenta un carbene in stato di singoletto (carbene di Fischer) ed è caratterizzata da un legame metallo-carbonio risultato di una formale  $\sigma$ -donazione del carbonio carbenico verso il centro metallico e di una retrodonazione  $\pi$  da parte del centro metallico verso l'orbitale  $p$  vuoto del carbonio. Nei complessi carbenici di tipo Schrock il legame metallo-carbonio deriva da una formale interazione tra il carbene in stato di tripletto ed il centro metallico (Figura 1).



**Figura 1:** Rappresentazione schematica di (a) legame di tipo Fischer  $\sigma$ -donatore e  $\pi$ -accettore e (b) legame covalente di tipo Schrock in complessi carbenici.

La scelta di utilizzare carbeni N-eterociclici come leganti è dettata dal loro interesse applicativo e teorico: risultano infatti particolarmente stabili grazie alla presenza in  $\alpha$  al carbonio carbenico di due atomi di azoto contemporaneamente  $\sigma$ -accettori e  $\pi$ -donatori. La coppia di elettroni carbenica viene quindi stabilizzata per effetto induttivo ed allo stesso tempo si ha, come visto, una parziale donazione di densità elettronica dagli atomi di azoto all'orbitale  $p$  vuoto del carbonio carbenico (effetto mesomerico).

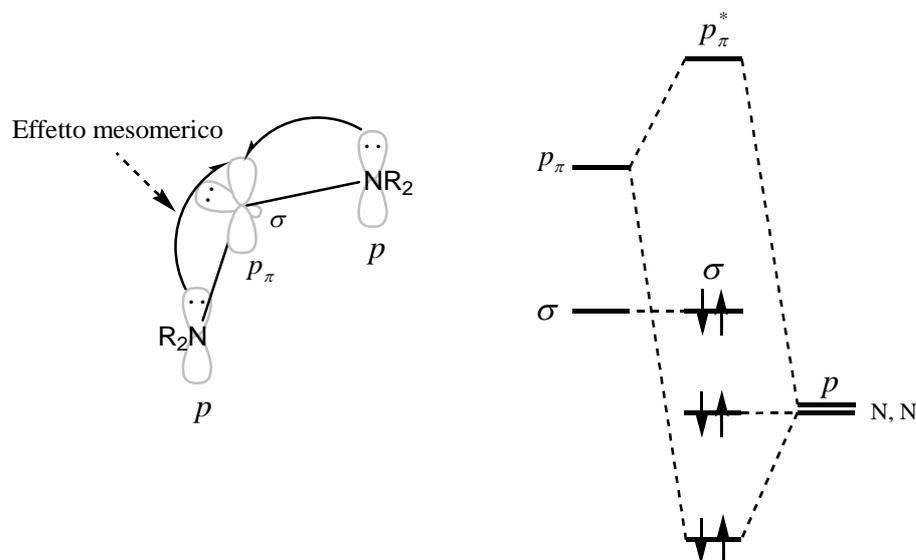


**Figura 2:** Stabilizzazione del centro carbenico per effetto induttivo e per effetto mesomerico.

Un ulteriore contributo alla stabilizzazione può derivare poi dalla chiusura dell'anello eterociclico e, se in questo è presente una delocalizzazione aromatica, c'è un contributo alla stabilità del carbene di circa  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

I carbeni N-eterociclici costituiscono una categoria di carbeni classificabile tra i carbeni di tipo Fischer. Tuttavia, contrariamente a quanto avviene nei classici complessi di tipo Fischer, questa classe di carbeni si lega al metallo di transizione solo mediante  $\sigma$ -donazione e la  $\pi$ -retrodonazione è trascurabile.

Questo è vero soprattutto per quei carbeni come imidazolin-2-ilidene e imidazolidin-2-ilidene che presentano in  $\alpha$  al carbonio carbenico due atomi di azoto i quali, mediante una  $\pi$ -donazione  $N \rightarrow C$ , determinano un notevole aumento dell'energia dell'orbitale  $p_{\pi}^*$  vuoto del centro carbenico come descritto in **Figura 3**. In seguito all'aumento dell'energia di questo orbitale diventa difficile la  $\pi$ -retrodonazione da parte del centro metallico. Tutto ciò è stato dimostrato sia con calcoli *ab initio*, che sperimentalmente.[5]



**Figura 3:** Diagramma orbitalico che descrive l'effetto della donazione  $\pi$  degli atomi di azoto in  $\alpha$  al centro carbenico (effetto mesomerico).

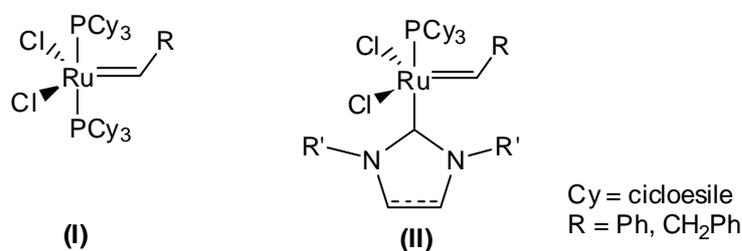
Nel corso degli ultimi quindici anni, i carbeni N-eterociclici si sono imposti all'attenzione generale come una classe di leganti alternativi o complementari a quelli più classici, generalmente basati sul fosforo (fosfine, fosfiti, etc.) o sull'azoto (ammine, immine, etc.). I complessi con leganti carbenici N-eterociclici presentano infatti un numero di vantaggi maggiore rispetto ai corrispondenti complessi fosfinici, quali:

- Alta stabilità e resistenza anche in condizioni di reazione forzate.
- Buona stabilità all'ossidazione.
- Limitata dissociazione del legante in soluzione, dovuta alla eccezionale forza del legame M-C. Calcoli teorici hanno dimostrato che l'energia di legame M-

L per i carbeni N- eterociclici è circa 44-54 kcal/mol, significativamente più elevata ad esempio di quella per le fosfine (25-37 kcal/mol).[6]

## 1.2 Complessi di rutenio con leganti carbenici NHC

I più famosi complessi di rutenio impiegati come catalizzatori sono di sicuro i complessi sintetizzati da Grubbs *et. al.* ed impiegati nella metatesi delle olefine. È sufficiente infatti pensare che R. H. Grubbs, insieme a Y. Chauvin e R. Schrock, ha vinto il premio Nobel nel 2005 proprio per i suoi studi sulla metatesi delle olefine catalizzata da complessi di rutenio(II).



**Figura 4:** Catalizzatori di Grubbs di prima generazione (I) e di seconda generazione (II)

Il complesso (I), ovvero il catalizzatore di Grubbs di prima generazione, è facilmente sintetizzato da  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , fenildiazometano e tricicloesilfosfina in una sintesi che prevede un solo passaggio. È inoltre relativamente stabile all'aria e ciò ne rende molto semplice la manipolazione. È stato dimostrato che il meccanismo della reazione catalitica prevede la dissociazione di una delle due fosfine. L'ingombro e il carattere elettrondonatore della fosfina che rimane coordinata sono decisivi nella stabilizzazione dell'intermedio che si viene a formare in seguito alla dissociazione. In particolare, l'attività cresce all'aumentare dell'ingombro e delle capacità donatrici del legante neutro che rimane coordinato al centro metallico; l'ingombro favorisce il processo dissociativo mentre la basicità stabilizza l'intermedio a 14 elettroni ed inoltre controbilancia l'effetto elettronnattrattore del cloruro. Il legante neutro deve essere quindi un legante elettrondonatore e deve avere un ingombro sterico rilevante. Questo è il punto di partenza su cui si è basato lo sviluppo dei catalizzatori di Grubbs

di ultima generazione in cui una della due fosfine viene sostituita da un legante carbenico N-eterociclico avente maggiore ingombro sterico e basicità.

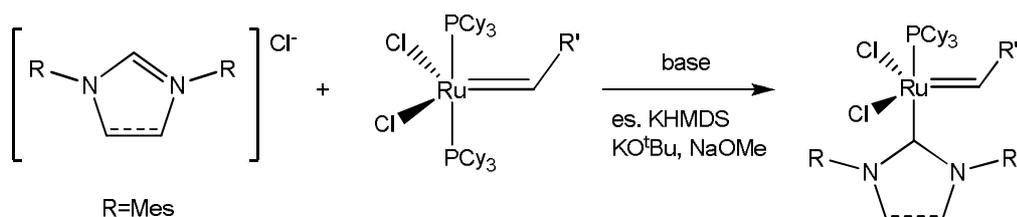
Si ottengono così complessi eteroleptici in cui sono presenti una fosfina labile (che dissocia dal metallo dando origine all'intermedio a 14 elettroni) e un legante carbenico inerte alla dissociazione, che stabilizza l'intermedio elettrone-deficiente in maniera più efficiente rispetto alla fosfina.

L'introduzione di carbeni NHC come leganti può essere considerato lo stadio più importante nello sviluppo di molti altri efficienti catalizzatori per metatesi di olefine.

Infatti i catalizzatori di rutenio di seconda generazione come (II) mostrano una elevata attività catalitica, paragonabile a quella dei complessi di molibdeno di Schrock usati per la stessa reazione, oltre ad una maggiore tolleranza ai gruppi funzionali rispetto ai catalizzatori di prima generazione.

Tre sono i metodi generali per la sintesi di complessi carbenici N-eterociclici simili ai catalizzatori di seconda generazione utilizzati nella metatesi di olefine:

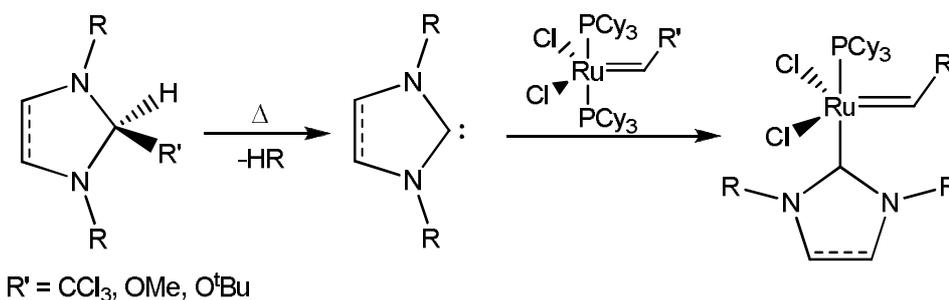
- a) deprotonazione di un sale di imidazolio da parte di una base; questa procedura porta alla formazione *in situ* di un NHC, il quale potrà poi sostituire un legante, come ad esempio una fosfina, coordinato al precursore di rutenio utilizzato;



**Schema 1:** Formazione del catalizzatore di Grubbs di seconda generazione per deprotonazione di un sale di imidazolio o imidazolinio per mezzo di una base

Nonostante i carbeni N-eterociclici siano generalmente stabili, il loro isolamento non è normalmente richiesto e i risultati migliori si ottengono quando vengono preparati *in situ*.<sup>[7]</sup> Le basi più comunemente utilizzate sono KHMDS (potassio esametildisilazide), KO<sup>t</sup>Bu o NaOMe.

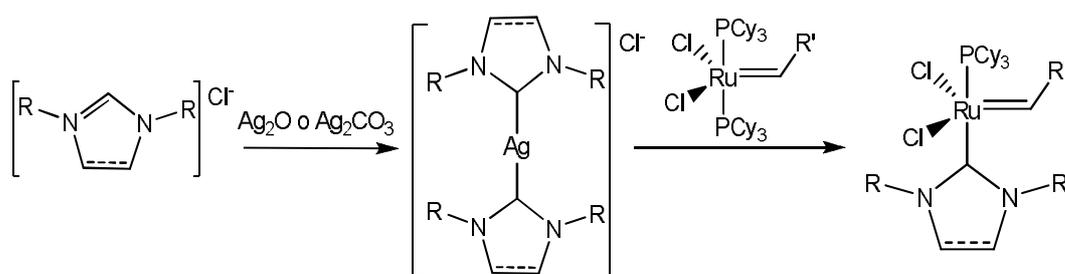
b) termolisi ( $\alpha$ -eliminazione termica) di alcol o cloroformio;



**Schema 2:** Formazione del carbene libero per  $\alpha$ -elinazione e successiva reazione con il catalizzatore di Grubbs di (I) generazione

Talvolta, basi come metossido di sodio e *t*-butossido di potassio danno il prodotto di somma della base al carbonio in alfa agli azoti e questo può essere isolato come intermedio;[7] quest'ultimo permette poi di ottenere il corrispondente carbene a temperatura ambiente per perdita di alcol metilico e *t*-butilico rispettivamente. Poiché questo secondo stadio non prevede l'utilizzo di una base, questa procedura sintetica può essere utilizzata per preparare catalizzatori i cui leganti contengono protoni acidi.

c) trasferimento dell'unità carbenica da un complesso carbenico di argento.



**Schema 3:** Sintesi di complessi carbenici per transmetallazione da un complesso di Ag(I)

I carbeni di argento hanno dimostrato la loro utilità fornendo una valida risorsa per la preparazione di numerosi complessi carbenici di metalli di transizione.[8] Il carbene di argento può essere isolato prima di farlo reagire con il precursore di rutenio[9] o può essere preparato *in situ*. [10-11] Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o Ag<sub>2</sub>O sono spesso usati come

precursori di argento in quanto forniscono direttamente la base necessaria per la deprotonazione dell'imidazolio.

### **1.3 Complessi di rutenio con leganti NHC chelanti**

Nonostante l'applicazione di leganti N-eterociclici (NHCs) nella progettazione di catalizzatori omogenei sia relativamente recente (metà degli anni 90), l'area di interesse è cresciuta velocemente ed estremamente per cui ora si possono trovare catalizzatori con leganti NHC coordinati efficaci in una vasta gamma di reazioni come idrogenazione, idroformilazione [12-14], Heck, Suzuki, e Stille coupling [15-18], metatesi di olefine [19], idrosililazione [20] e idroammminazione.[21]

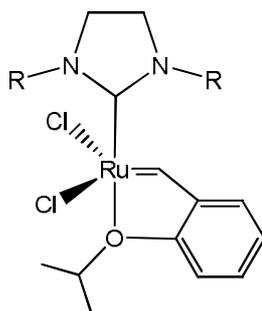
In quest'ambito, nell'ultimo decennio, sono stati sintetizzati numerosi complessi di rutenio con leganti carbenici N-eterociclici e molti di questi sono stati impiegati con successo in trasformazioni catalitiche come ad esempio le reazioni di coupling C-C e C-N, cross-coupling [22, 23] così come la già citata reazione di metatesi delle olefine.

Come osservato per le fosfine, l'utilizzo di un legante carbenico bidentato nella sfera di coordinazione del metallo dovrebbe stabilizzare maggiormente il complesso a causa dell'effetto chelante.

Per questo motivo, la progettazione di nuovi leganti NHC per l'utilizzo in catalisi è un settore in continuo sviluppo, ad esempio attraverso il coinvolgimento di gruppi donatori come sostituenti al carbene NHC, così da ottenere leganti chelanti.[22b-22d,24]

## Introduzione

Un approccio di questo tipo ha permesso ad Hoveyda *et al.* la sintesi del complesso riportato nella seguente figura.



**Figura 5:** Catalizzatore di Hoveyda di seconda generazione.

Questo complesso privo di leganti fosfinici esibisce una alta reattività verso olefine elettrone-povere come acrilonitrile ed olefine fluorurate, maggiore di quella del catalizzatore di Grubbs di seconda generazione.

Differenti sostituzioni al legante isopropossibenzilidene possono essere messe a punto per migliorare la reattività del complesso. Infatti, l'introduzione di sostituenti ingombranti adiacenti al gruppo isopropossi chelato aumenta considerevolmente l'attività del catalizzatore per mezzo di una più veloce dissociazione dell'ossigeno coordinato per generare la specie attiva a 14 elettroni. Analisi degli effetti elettronici del legante isopropossibenzilidene hanno mostrato che con gruppo elettrone-attrattore (gruppo nitro in *para*) può fornire un catalizzatore maggiormente attivo. La diminuzione di densità elettronica sull'ossigeno del gruppo isopropossi riduce il potere chelante e facilita la formazione delle specie di rutenio a 14 elettroni attive in catalisi.

Sono stati sintetizzati altri catalizzatori di rutenio per metatesi di olefine con un gruppo benzilidene chelato attraverso un atomo di azoto e questi mostrano una lenta catalisi iniziale ma mantengono una alta attività.

Anche i leganti dicarbenici N-eterociclici sembrano dei leganti promettenti per la stabilizzazione dei complessi metallici. Il numero di complessi di rutenio con leganti dicarbenici è piuttosto limitato e nel prossimo paragrafo se ne riporta un breve elenco, descrivendo in particolare le vie sintetiche utilizzate.

## 1.4 Complessi di rutenio con leganti dicarbenici

In generale, i leganti dicarbenici utilizzati si differenziano per il tipo di ponte fra le due unità carbeniche e i sostituenti R agli atomi di azoto in posizione 3 degli anelli imidazol-2-ilidenici. Questi due fattori influenzano in modo fondamentale la struttura dei complessi ottenuti, in particolare determinano se il dicarbene si lega in maniera chelata o a ponte fra due atomi di rutenio. La geometria risultante dipende dalla lunghezza del ponte tra i due anelli azolici e dagli ingombri sterici dei sostituenti sull'azoto.[25]

Anche per questi tipi di complessi la sintesi può avvenire i) per deprotonazione del sale di diimidazolio con una base e successiva reazione con il precursore di rutenio o ii) per formazione del complesso di argento e successiva transmetallazione a un precursore di rutenio.

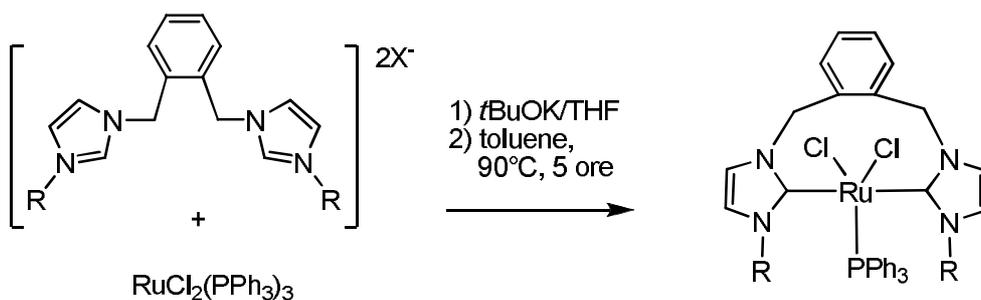
*i) deprotonazione del sale di azolio e successiva reazione con precursore di rutenio*

Questa reazione consente di sintetizzare in un unico stadio i complessi di rutenio(II) evitando quindi di dovere isolare un prodotto, come il complesso di argento, preliminarmente.

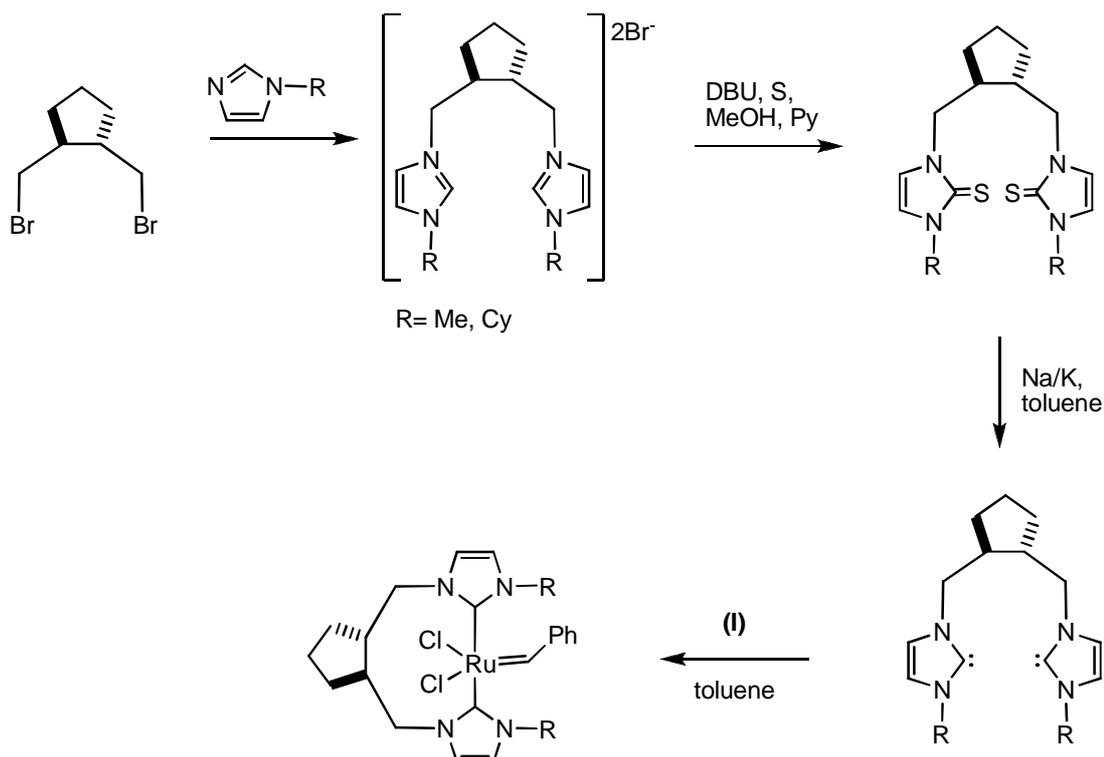
La base utilizzata in letteratura è di solito una ammina ( $\text{NEt}_3$ ) che viene impiegata preferibilmente rispetto a basi come acetati o carbonato in quanto è riportato che usando questi ultimi si ottengono miscele di prodotti. [26]

La deprotonazione del sale di diimidazolio da parte della base porta alla formazione *in situ* del carbene N-eterociclico che quindi può andare a coordinarsi al precursore del centro metallico presente in soluzione, dando così il complesso carbenico di rutenio(II).





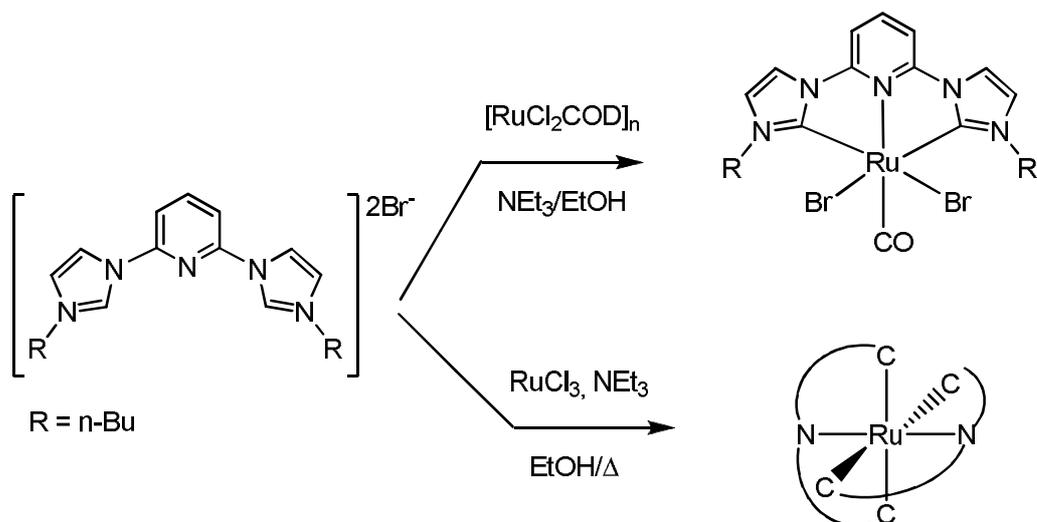
**Schema 6:** Sintesi di un complesso dicarbenico di rutenio(II) con i NHC in *trans*[28]



**Schema 7:** Sintesi di un complesso dicarbenico, catalizzatore di reazione E/Z selettive

Questo secondo esempio è molto interessante perché avendo un elemento chirale nel legante, può essere impiegato per catalisi E/Z selettive.[29]

Infine, utilizzando trietilammina come base è stato possibile ottenere complessi anche con leganti dicarbenici di tipo pincer, in cui il ponte fra le unità carbeniche contiene a sua volta un gruppo elettrondonatore, come ad esempio un azoto piridinico.[30]

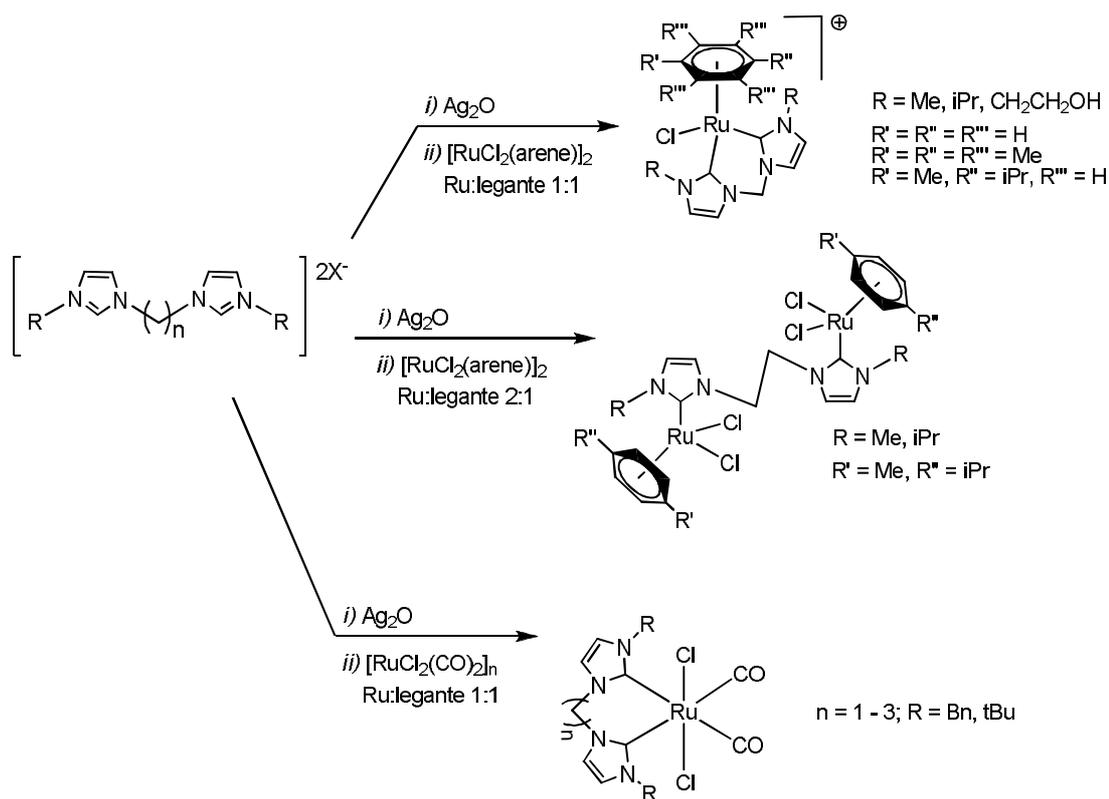


**Schema 8:** Sintesi di complessi carbenici con leganti pincer

ii) *transmetallazione del legante carbenico da complessi carbenici preformati di argento(I)*

Questa via di sintesi prevede che un sale di azolio precursore del legante carbenico, sia deprotonato da  $\text{Ag}_2\text{O}$  fornendo così una specie carbenica di  $\text{Ag(I)}$ . [31]

Con questa procedura sintetica è stata sintetizzati la maggior parte dei complessi dicarbenici di rutenio(II) presenti in letteratura [27, 32-34](Schema 9).



**Schema 9:** Formazione di complessi dicarbonylici di rutenio(II) per transmetallazione

Dall'analisi riportata in questo paragrafo si può facilmente vedere come, con i leganti dicarbonylici con ponte alchilico fra le unità carbeniche, i precursori di rutenio più comunemente utilizzati siano complessi del tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{arene})]_2$ ; in questo modo si ottengono però complessi in cui tre siti di coordinazione sono praticamente occupati dal legante aromatico e quindi sono difficilmente modificabili. Sarebbe interessante trovare una via sintetica o un precursore di rutenio adatto ad ottenere complessi senza questo tipo di leganti ancillari; ciò infatti permetterebbe di modificare maggiormente la sfera di coordinazione dei complessi stessi, adattando le caratteristiche steriche ed elettroniche del centro metallico ad una specifica reazione catalitica.



## **Capitolo 2: SCOPO DELLA TESI**

La chimica di coordinazione di leganti carbenici NHC è relativamente recente e ha conosciuto una crescita impressionante a partire dai primi anni novanta. Il motivo di questo interesse è legato principalmente alla elevatissima stabilità dei complessi risultanti, che coinvolgono praticamente tutti i metalli di transizione nei loro più usuali stati di ossidazione. Non è sorprendente quindi che complessi carbenici siano stati progettati e utilizzati come catalizzatori in una serie molto vasta di reazioni, quali, per esempio, idrogenazione, idroformilazione [12-14], Heck, Suzuki, e Stille coupling [15-18], metatesi di olefine [19] idrosililazione [20] e idroamminazione.[21]

Il gruppo di ricerca presso cui è stato svolto questo lavoro di Tesi, da diversi anni, si occupa della sintesi, caratterizzazione e attività catalitica di complessi dicarbenici di Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I) in cui le caratteristiche dei centri metallici possono essere opportunamente modificate variando la natura del ponte fra le due unità carbeniche o l'ingombro sterico dei sostituenti all'azoto.[35] In questi studi è stato dimostrato che i leganti dicarbenici NHC conferiscono ai complessi una eccezionale stabilità anche in condizioni sperimentali drastiche (alte temperature e ambiente acido), per cui sono utilizzabili come catalizzatori in soluzioni di acidi forti come trifluoroacetico, triflico o fluoborico.

In una linea di ricerca parallela era stato studiato in dettaglio l'utilizzo del complesso [RuCl(Cp)(COD)] come catalizzatore in reazioni di decomposizione di diazo-derivati in presenza di olefine per dare prodotti di ciclopropanazione o metatesi.[36]

I risultati ottenuti hanno dato delle indicazioni interessanti, suggerendo in particolare che la reazione di metatesi è favorita rispetto alla ciclopropanazione nel caso in cui sia coinvolto nello stadio cruciale del ciclo catalitico un intermedio metallociclico pentacoordinato.

Su queste basi sembra interessante progettare dei nuovi complessi di rutenio(II) con l'opportuno set di leganti, utilizzando le conoscenze sulle capacità coordinanti dei carbeni, già acquisite dal gruppo di ricerca dove è stata svolta questa Tesi.

La chimica del rutenio(II) è vastissima e ben nota, tuttavia sono pochi gli esempi di complessi dicarbenici; per questo motivo con questa tesi ci si propone di avviare uno

## *Scopo della Tesi*

studio sistematico sulle possibili nuove metodiche di sintesi di complessi carbenici di rutenio.

In particolare saranno studiati due approcci che coinvolgono:

- i) transfer di dicarbene al rutenio da complessi dicarbenici di argento; saranno utilizzati come reagenti, complessi di rutenio del tipo  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$  e sarà valutato il loro effetto sul decorso della reazione;
- ii) coordinazione di dicarbene al rutenio per deprotonazione di sali di imidazolinio in presenza di basi esterne (es. sodio acetato) o presenti nel reagente stesso di rutenio come  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$ .

L'obiettivo finale è quello di modificare la sfera di coordinazione del Ru(II) per ottenere un complesso pentacoordinato del tipo  $[\text{Ru}(\text{X})(\text{dic})\text{L}_2]$ , dove dic rappresenta un legante bidentato anionico e L un legante neutro labile. Ci si aspetta infatti che un complesso di questo tipo possa essere un catalizzatore selettivo in reazioni di metatesi di olefine.

## Capitolo 3: PARTE SPERIMENTALE

### 3.1 Strumentazione

SPETTROMETRO NMR	Bruker Avance 300 MHz
SPETTROMETRO IR	Bruker Tensor 27
ESI-MS	LCQ Finningan
DRYBOX	mBraun Labmaster sp

**Tabella 3.1: Strumentazione usata**

Gli spettri NMR monodimensionali  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e quelli bidimensionali ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC e  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC) sono stati registrati utilizzando uno spettrometro NMR Bruker Avance 300 MHz operante in trasformata di Fourier.

I dati di chemical shift, espressi in ppm, sono relativi allo standard interno tetrametilsilano o al residuo del solvente deuterato. Le costanti di accoppiamento sono misurate in Hertz (Hz). Le molteplicità dei segnali sono espresse come **s** (singoletto), **d** (doppietto), **t** (tripletto), **q** (quartetto), **m** (multipletto), **sept** (eptetto) e **br** (segnale allargato, broad).

Le analisi elementari sono state effettuate presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

Tutte le sintesi sono state condotte in palloni da due o tre colli da 50, 100 o 250 ml, in atmosfera inerte (ottenuta per mezzo di tre cicli vuoto/argon) e sotto vigorosa agitazione. Anche le fasi di filtrazione e purificazione sono state condotte con rigorosa esclusione dell'aria, utilizzando per trasferimenti capillari in acciaio inossidabile (apparecchiatura tipo Schlenk).

Per la sintesi di alcuni complessi particolarmente sensibili, come ad esempio  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$ , la sintesi è stata condotta in dry-box (glove-box) operante in sovrappressione di  $\text{N}_2$ . In questo modo le reazioni possono essere condotte senza

particolari accorgimenti in quanto si ha la completa certezza dell'esclusione dell'ossigeno e dell'aria dall'ambiente di reazione.

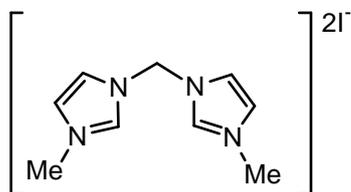
### 3.2 Reagenti e solventi utilizzati

CDCl <sub>3</sub>	cloroformio deuterato (99.8%) con 0.03% TMS	Sigma-Aldrich
CD <sub>3</sub> CN	acetonitrile deuterato (99.8%)	Sigma-Aldrich
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	dimetilsolfossido-d <sub>6</sub> (99%)	Sigma-Aldrich
CF <sub>3</sub> COOH	acido trifluoroacetico (TFA)	Riedel-deHaën
Ru(metilallil) <sub>2</sub> (COD)	rutenio bis(η <sup>3</sup> -metilallil)(1,5- cicloottadiene)	STREM
NaOAc	sodio acetato anidro	Backer
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-esano	Carlo Erba RPE
CHCl <sub>3</sub>	cloroformio	Carlo Erba RPE
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Acetone	Carlo Erba RPE
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	etere etilico	Carlo Erba RPE
ClCH <sub>2</sub> COCl	cloroacetil-cloruro	Fluka
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	terbutil-ammina	Sigma-Aldrich
C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N	2,6-diisopropil-ammina	Sigma-Aldrich
Ag <sub>2</sub> O	ossido di argento (I)	Sigma-Aldrich
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	1,2-dicloroetano anidro 99+%	Aldrich-Chemie
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	etanolo assoluto	Carlo Erba Reagenti
NaOH	idrossido di sodio	J.T.Baker
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sodio solfato	J.T.Baker
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	1,5-cicloottadiene (99%)	Aldrich Chemie
CH <sub>3</sub> OH	Metanolo	Carlo Erba Reagenti
NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	ammonio esafluorofosfato (99.5%)	Ega-Chemie
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	acetone anidro Celite	ROMIL Aldrich-Chemie

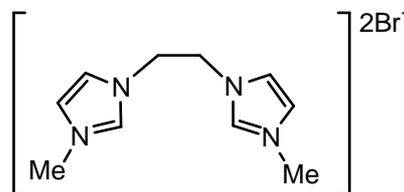
Tabella 3.2: Reagenti e solventi

I reagenti commercialmente disponibili sono stati utilizzati tal quali, senza ulteriori purificazioni.

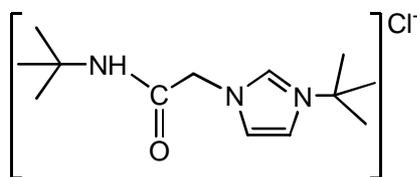
I precursori dei leganti carbenici utilizzati in questo lavoro di tesi sono riportati nella figura qui sotto.



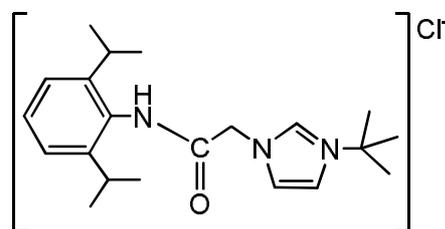
1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio  
diioduro



1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio  
dibromuro



1-(*t*-butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]  
imidazolio cloruro



1-(*t*-butil)-3-[*N*-(2,6-di-*i*-propilfenil)  
acetammido)]imidazolio cloruro

### 3.3 Sintesi dei sali di imidazolio, precursori di carbeni NHC

#### 3.3.1 Sintesi di sali di diimidazolio

Alcuni sali di diimidazolio erano già stati sintetizzati per lavori precedenti dal gruppo di ricerca con cui è stato svolto questo lavoro di Tesi. Questi sali sono stati quindi utilizzati senza operazioni di purificazione, ma sono stati comunque acquisiti gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  per verificare il loro stato e per confrontarli poi con gli spettri dei complessi eventualmente ottenuti.

#### 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio diioduro

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 25 °C, ppm):  $\delta = 9.30$  (s, 2H, NCHN), 7.91 (s, 2H, CH), 7.78 (s, 2H, CH), 6.60 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.89 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 25 °C, ppm):  $\delta = 9.24$  (s, 2H, NCHN), 7.75 (s, 2H, CH), 7.25 (s, 2H, CH), 4.76 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

Di questi sono stati ottenuti i corrispondenti sali diesafluorofosfato mediante una reazione di metatesi di anione.

Ad una soluzione del sale di imidazolio in  $\text{H}_2\text{O}$  è stata aggiunta una soluzione di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ottenuta pesando una quantità sovra-stechiometrica (1:2.5) in modo da assicurare il completo scambio dell'anione. Il solido precipitato è stato filtrato e caratterizzato mediante  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR.

### 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio diesafluorofosfato

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 25 °C, ppm):  $\delta = 9.37$  (s, 2H, NCHN), 7.97 (s, 2H, CH), 7.80 (s, 2H, CH), 6.65 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm):  $\delta = -143.7$  ( $\text{PF}_6$ ).

### 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio diesafluorofosfato

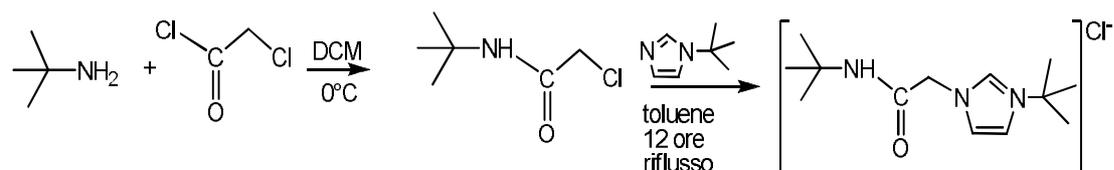
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 25 °C, ppm):  $\delta = 8.96$  (s, 2H, NCHN), 7.71 (s, 2H, CH), 7.56 (s, 2H, CH), 4.64 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm):  $\delta = -143.7$  ( $\text{PF}_6$ ).

## 3.3.2 Sintesi di sali di imidazolio funzionalizzati con sostituenti ammidici

### Sintesi di 1-(*t*-butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]imidazolio cloruro

La reazione prevede due stadi come descritto nello schema seguente:



Stadio 1:

Il composto intermedio è stato preparato per reazione del cloroacetil-cloruro con *t*-butilammina seguendo la procedura riportata in letteratura.[37]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 6.40$  (s, 1H, NH), 3.94 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

Stadio 2:

Il prodotto precedentemente ottenuto è stato fatto reagire con *t*-butil-imidazolo in toluene a refluxo per 12 ore.[38]

Il solido ottenuto (83% del teorico) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$  e FT-IR.

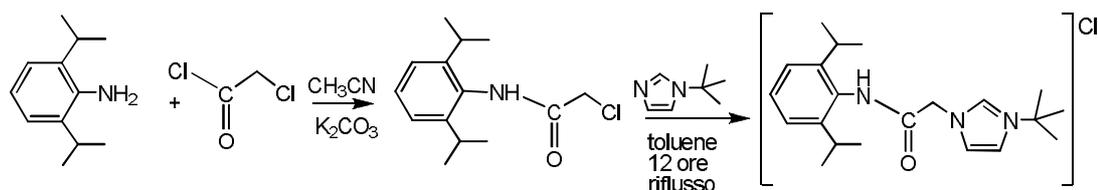
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 9.99$  (s, 1H, NCHN), 8.68 (s, 1H, NH), 7.54 (s, 1H, CH), 7.35 (s, 1H, CH), 5.30 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 1.30 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 9.28$  (s, 1H, NCHN), 8.39 (s, 1H, NH), 7.53 (m, 1H, CH), 7.20 (m, 1H, CH), 5.03 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 1.32 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

Bande caratteristiche IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3442 (m) (v N-H), 1687 (s) (v CONH).

**Sintesi di 1-(*t*-butil)-3-[*N*-(2,6-di-*i*-propilfenilacetammido)]imidazolio cloruro**

La reazione prevede due stadi come descritto nello schema seguente:

Stadio 1

Il composto intermedio è stato preparato per reazione del cloroacetil-cloruro con 2,6-di-*i*-propilanilina in  $\text{CH}_3\text{CN}$  seguendo la procedura riportata in letteratura.[39]

Il solido ottenuto è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.83$  (s, 1H, NH), 7.36-7.19 (m, 3H, aromatici), 4.27 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.07-2.98 (m, 2H,  $\text{CH}^{i\text{-Pr}}$ ), 1.22 (d, 12H,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ).

### Stadio 2:

Il prodotto precedentemente ottenuto è stato fatto reagire con *t*-butil-imidazolo in toluene a riflusso.[38]

Il solido ottenuto (60% del teorico) è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H-NMR

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ppm): δ = 10.70 (s, 1H, NH), 10.46 (s, 1H, NCHN), 7.72 (s, 1H, CH), 7.35 (s, 1H, CH), 7.22 – 7.10 (m, 3H, aromatici), 5.64 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.02 (sept, 2H, *J* = 6Hz, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 1.68 (s, 9H, CH<sub>3</sub><sup>*t*-Bu</sup>), 1.11 (s br, 12H, *J* = 6Hz, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25 °C, ppm): δ = 10.89 (s, 1H, NH), 9.57 (s, 1H, NCHN), 7.65 (s, 1H, CH), 7.58 (s, 1H, CH), 7.29 – 7.19 (m, 3H, aromatici), 5.32 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.07 (sept, 2H, *J* = 6Hz, CH<sup>*i*-Pr</sup>), 1.64 (s, 9H, CH<sub>3</sub><sup>*t*-Bu</sup>), 1.13 (m, 12H, *J* = 6Hz, CH<sub>3</sub><sup>*i*-Pr</sup>).

## **3.4 Sintesi dei complessi di argento(I)**

### **3.4.1 Sintesi dei complessi di argento con leganti dicarbenici**

I complessi sono stati sintetizzati come riportato in letteratura.[40]

In un pallone a due colli da 100 ml munito di ancoretta magnetica sono stati introdotti il sale di diimidazolio e l'ossido di argento(I), in rapporto molare 1:2.5. Dopo aver reso l'ambiente di reazione inerte mediante tre cicli vuoto/argon, è stata aggiunta acqua deionizzata (circa 50 ml) e il sistema è stato mantenuto sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, coprendo il pallone con carta d'alluminio. Successivamente la miscela è stata filtrata su Celite e il filtrato è stato trattato con NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (2.1 equivalenti rispetto al sale di diimidazolio). Il precipitato formatosi è stato isolato mediante filtrazione, essiccato a pressione ridotta e infine caratterizzato. Come già descritto in precedenza, i prodotti sono stati tenuti al riparo dalla luce dal momento in cui vengono isolati fino all'utilizzo.

### **Bis(μ-1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolin-2,2'-diilidene)diargento(I)**

#### **diesafluorofosfato**

<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>3</sub>CN, 25 °C, ppm): 7.48 (s, 2H, NCHCHN), 7.25 (s, 2H, NCHCHN), 6.38 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**Bis( $\mu$ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolin-2,2'-diilidene)diargento(I)  
diesafluorofosfato**

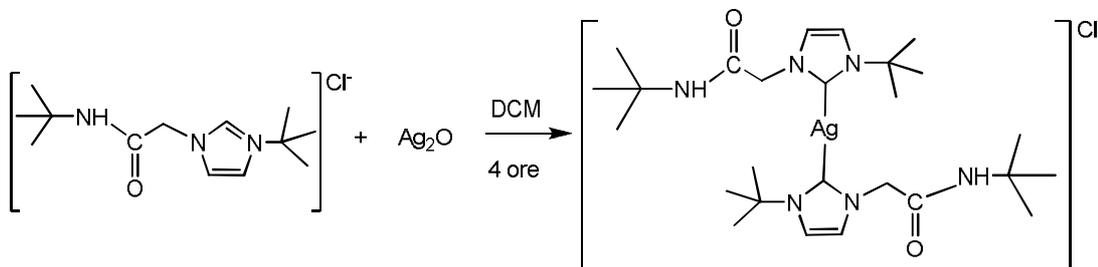
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.01$  (s, 2H, NCHCHN), 7.06 (s, 2H, NCHCHN), 4.61 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**3.4.2 Sintesi dei complessi di argento(I) con carbeni funzionalizzati con sostituenti ammidici**

I complessi sono stati sintetizzati come riportato in letteratura,[38] per reazione di ossido di argento(I) con i sali di imidazolio in diclorometano mantenendo il sistema in agitazione e al riparo dalla luce per 4 ore. Per eliminare l'AgCl e isolare il prodotto è stata eseguita una filtrazione su Celite in ambiente inerte impiegando capillari in acciaio inox. Il complesso di argento è stato quindi ottenuto per rimozione a pressione ridotta del solvente dalla soluzione filtrata.

**Sintesi di bis{1-(*t*-Butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]imidazolin-2-ilidene}argento cloruro**

Complesso ottenuto per reazione di  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.27 g, 1.17 mmol) e 1-(*t*-Butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]imidazolio cloruro (0.64 g, 2.32 mmol).



Il solido bianco ottenuto (65 % del teorico) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR e analisi elementari.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C, ppm):  $\delta = 8.56$  (s, 1H, NH), 7.19 (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz, CH), 7.16 (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz, CH), 5.01 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.37$  (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz, CH), 7.18 (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz, CH), 4.80 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), il segnale relativo al protone NH non si vede.

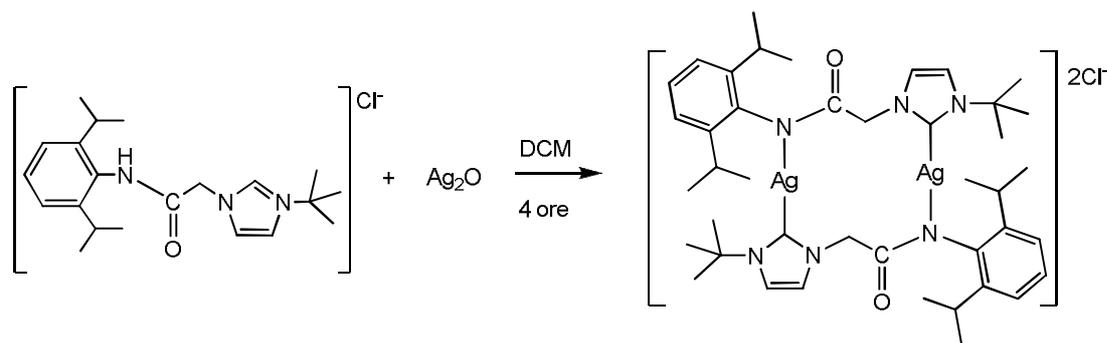
Bande caratteristiche IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1685 (s) ( $\nu$  CONH).

## Parte Sperimentale

L'analisi elementare calcolata per  $[(t\text{-BuNHCOCH}_2\text{-}t\text{-BuIm})_2\text{Ag}]^+\text{Cl}^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{AgN}_6\text{O}_2\text{Cl}_3$ ,  $PM = 702.93$ ): C 46.13; H 6.88; N 11.96 % è risultata: C 45.09; H 6.70; N 11.55 %.

### Sintesi di bis{1-(*t*-Butil)-3-[*N*-(2,6-di-*i*-propilfenilacetammido)imidazol-2-ilidene]}diargento dicloruro

Complesso ottenuto per reazione di  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.21 g, 0.89 mmol) e 1-(*t*-butil)-3-[*N*-(2,6-di-*i*-propilfenilacetammido)imidazol-2-ilidene]imidazolio cloruro.



Il solido grigio chiaro ottenuto (45% del teorico) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H}$ -NMR.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.56$  (s, 2H, CH), 7.06 (s, 2H, CH), 7.03 (m, 6H, aromatici), 5.11 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.17 (sept br, 4H,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}^{i\text{-Pr}}$ ), 1.36 (s, 18H,  $\text{CH}_3^{t\text{-Bu}}$ ), 1.11 (d, 12H,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ), 1.01 (d, 12H,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.35$  (s, 2H, CH), 7.28 (s, 1H, CH), 7.20 – 7.04 (m, 6H, aromatici), 5.03 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.17 (sept, 4H,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}^{i\text{-Pr}}$ ), 1.36 (s, 18H,  $\text{CH}_3^{t\text{-Bu}}$ ), 1.07 (d, 12H,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ), 0.99 (d, 12H,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3^{i\text{-Pr}}$ ).

### 3.5 Precursori di rutenio(II)

In questo lavoro di tesi sono stati impiegati come composti precursori di Ru(II):  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  e  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$ . I complessi  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  erano già presenti in laboratorio e sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

### 3.5.1 Sintesi di $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ [41]

Una sospensione di  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  (1.55g, 5.56 mmol) in 40 ml di acetonitrile anidro è stata mantenuta sotto agitazione a refluxo per 12 ore. La miscela di reazione è stata quindi filtrata e il filtrato evaporato a pressione ridotta. Il residuo ottenuto è stato trattato con 15 ml etere etilico anidro, filtrato ed essiccato a pressione ridotta.

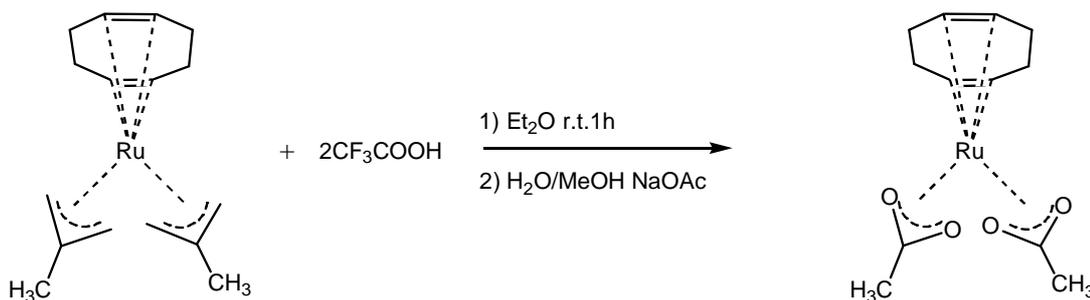
Il complesso giallo ottenuto (48% del teorico) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$  e analisi elementari.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 4.68\text{-}4.32$  (m, 4H, CH), 2.63-1.99 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ). Il segnale relativo ai  $\text{CH}_3$  dell'acetonitrile non si vede.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 4.09$  (s, 4H, CH), 2.59-2.39 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.00-1.98 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

L'analisi elementare calcolata per  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$   $PM=362.26$ ): C 39.82; H 4.95; N 7.75% è risultata: C 38.96; H 4.85; N 8.22%.

### 3.5.2 Sintesi di $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$ [42]



Ad una soluzione di  $[\text{Ru}(\eta^3\text{-metilallil})_2\text{COD}]$  (0.49 g, 1.54 mmol) in 5 ml di etere etilico è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di 0.24 ml (3.10mmol) di  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in 1 ml di etere etilico. La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione per un ora, poi evaporata ed il solido è stato trattato con 10 ml di etere. La soluzione scura surnatante è stata decantata e il solido rimanente è stato seccato sotto vuoto.

Ad una soluzione di quest'ultimo in metanolo (4 ml) è stata aggiunta una soluzione  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  1:100 (1 ml); la miscela è stata mantenuta in agitazione per 5 minuti e successivamente è stato aggiunto sodio acetato (0.134 g, 1.63 mmol). La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione per un ora, quindi il solvente è stato rimosso

## Parte Sperimentale

a pressione ridotta. Il solido residuo è stato ripreso con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) e filtrato; il filtrato è stato evaporato a pressione ridotta e il solido rimanente lavato con esano (2 x 1 ml). Il solido è stato caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ .

Resa 38%.

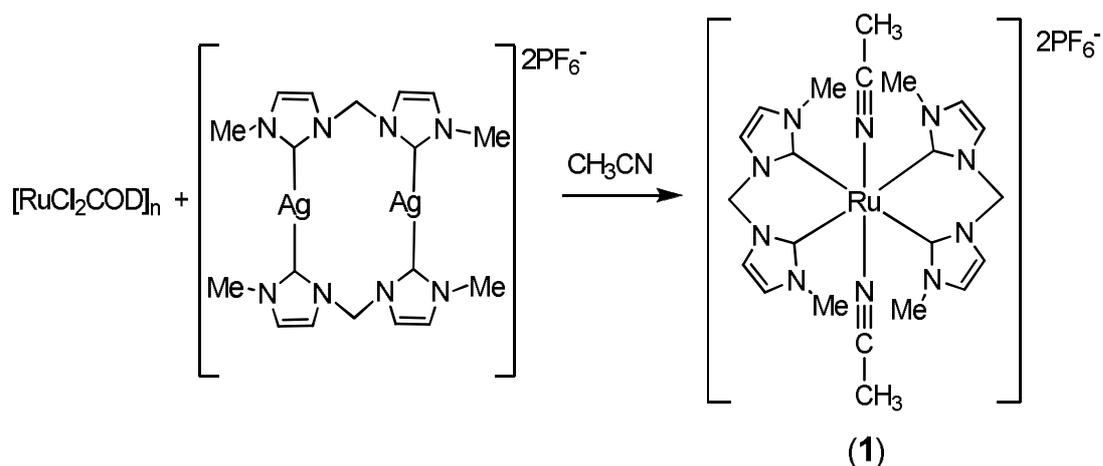
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 4.68$  (m, 2H, CH), 3.25 (m, 2H, CH), 2.41-2.02 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.06 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### 3.6 Sintesi dei complessi di rutenio(II)

I complessi NHC di rutenio(II) sono stati sintetizzati seguendo due vie sintetiche differenti, ovvero transmetallazione dal corrispondente complesso di argento o deprotonazione del sale di imidazolio con base in presenza del precursore di rutenio, impiegando i precursori di rutenio disponibili in laboratorio.

#### 3.6.1 Sintesi dei complessi di rutenio(II) con il legante dicarbenico 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2-2'-diilidene

##### 3.6.1.1 Sintesi di bis( $\eta^2$ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2-2'-diilidene)bis(acetonitrile)rutenio(II) diesafluorofosfato (1).



Una sospensione di  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  (146 mg, 0.52 mmol) e di complesso di argento bis( $\mu$ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) diesafluorofosfato (212 mg, 0.25 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro (18 ml) è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 12 ore e successivamente scaldata a riflusso

per altre 18 ore. Il cloruro di argento formatosi e il precursore di rutenio non reagito sono stati rimossi per filtrazione su Celite e il filtrato è stato evaporato a pressione ridotta. Il residuo ottenuto è stato trattato con 4 ml di etere etilico, filtrato su gooch ed essiccato a pressione ridotta.

Il solido ocre è stato quindi caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR, NMR bidimensionali (HMQC e HMBC) e analisi elementari.

L'analisi NMR evidenzia la presenza di due specie in rapporto circa 2:1, calcolato sui  $\text{CH}_3$ .

Specie maggioritaria (**1**):  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.43$  (d, 2H,  $J = 1.8$  Hz, CH), 7.13 (d, 2H,  $J = 1.8$  Hz, CH), 6.32-6.06 (sistema AB, 2H,  $J = 13.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.45 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 188.6$  (C carbenico), 122.6 (CH imidazolici), 63.2 ( $\text{CH}_2$ ), 36.2 ( $\text{CH}_3$ ).

Specie minoritaria:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.32$  (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz, CH), 7.12 (d, 2H, CH sovrapposto), 5.89 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

L'analisi elementare calcolata per  $[\text{Ru}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}$   $PM = 826.10$ ): C 31.92; H 3.64; N 16.95% è risultata: C 31.90; H 3.99; N 12.26%.

Una piccola parte del prodotto è stata ricristallizzata per lenta diffusione di etere etilico in una soluzione in  $\text{CH}_3\text{CN}$  del solido isolato in precedenza. I pochi cristalli ottenuti sono stati isolati per filtrazione e caratterizzati mediante spettrometria  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR, NMR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  bidimensionali (HMQC e HMBC) e ESI-MS. Il prodotto isolato in questo modo è il complesso (**1**).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.43$  (d, 2H,  $J = 1.8$  Hz, CH), 7.13 (d, 2H  $J = 1.8$  Hz, CH), 6.32-6.02 (sistema AB, 2H,  $J = 13.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.46 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) 2.02 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 189.1$  (C carbenico), 126.9 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 122.6 (CH), 122.3 (CH), 63.3 ( $\text{CH}_2$ ), 36.2 ( $\text{CH}_3$ ), 4.14 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

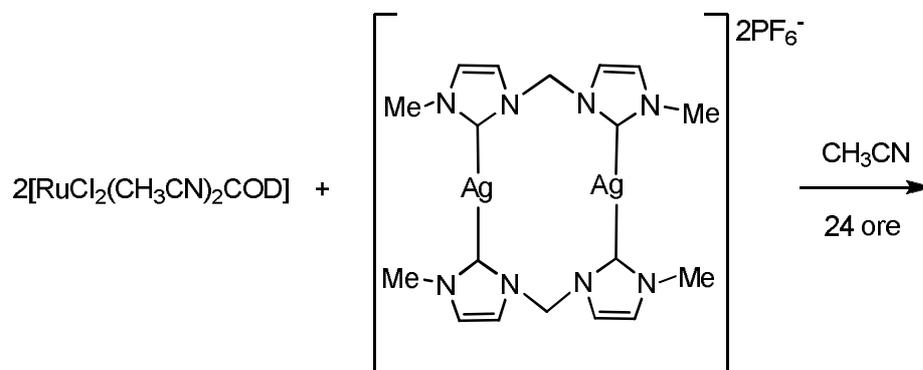
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = -144.1$  ( $\text{PF}_6$ ).

MS (ESI,  $m/z$ , abbondanza relativa (%)): 678.7 (34)  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_6]^+$ , 598.9 (10)  $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{PF}_6]^+$ , 512.9 (27)  $[\text{Ru}_2(\text{L})_3\text{P}_2\text{F}_{12}]^+$ , 473.2 (100)  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{PF}_6)_2\text{CH}_3\text{CN}]^+$ , 269.1 (10)  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ .

## Parte Sperimentale

I cristalli così ottenuti sono stati analizzati anche mediante diffrazione ai raggi X (paragrafo 3.6.1.6).

### 3.6.1.2 Reazione di bis( $\mu$ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2-2'-diilidene)diargento diesafluorofosfato con $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$



Una soluzione di  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$  (180 mg, 0.50 mmol) in 15 ml di acetonitrile è stata aggiunta ad una soluzione del complesso bis( $\mu$ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2-2'-diilidene)diargento diesafluorofosfato (211 mg, 0.24 mmol) in 15 ml di  $\text{CH}_3\text{CN}$ . La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Il precipitato formatosi è stato rimosso per filtrazione su Celite, e il filtrato è stato concentrato a pochi ml di soluzione e poi sono stati aggiunti 10 ml di etere etilico e lasciati agitare per 2 ore evaporato a pressione ridotta. Il solido rosso così ottenuto è stato poi caratterizzato mediante spettrometria  $^1\text{H-NMR}$ .

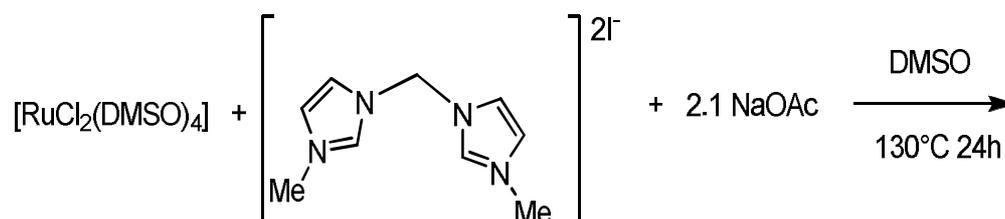
Lo spettro NMR mostra che il complesso di partenza di rutenio non ha reagito completamente e si forma una specie prevalente (**1'**), che non contiene COD coordinato e che è caratterizzata dal seguente set di segnali protonici.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.33$  (d, 2H, CH), 7.13 (d, 2H, CH), 5.91 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

Questa specie è quella che si ottiene in percentuale minore nella reazione dell'analogo complesso di argento con  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  (paragrafo 3.6.1.1).

Questa reazione è stata anche effettuata con un rapporto molare Ru/Ag 1/2 nelle stesse condizioni. Il solido isolato è stato caratterizzato mediante spettrometria  $^1\text{H-NMR}$  e lo spettro NMR mostra una maggiore complessità rispetto alla reazione precedente effettuata con un rapporto Ru/Ag 1/1. In particolare si osserva una piccola frazione di (1), (1') e di complesso d'argento, assieme a due nuovi complessi carbenici di rutenio.

### 3.6.1.3 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio diioduro con $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$



In un pallone a tre colli sono stati introdotti  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  (215 mg, 0.44 mmol), il sale di diimidazolio (192 mg, 0.44 mmol) e sodio acetato anidro (79.9 mg, 0.97 mmol) e sono stati sciolti in 8 ml di DMSO. La soluzione è stata mantenuta in agitazione a  $130^\circ\text{C}$  per una notte. Successivamente è stato rimosso l'acido acetico formatosi mediante stripping sotto vuoto del solvente di reazione. Il solido grezzo ottenuto è stato ricristallizzato da acetonitrile/etere, recuperato per filtrazione ed essiccato a pressione ridotta. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettrometria  $^1\text{H-NMR}$ . Non si osservano più i segnali relativi al sale di diimidazolio di partenza mentre sono presenti segnali relativi a due nuove specie.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.99$  (s, 1H, CH specie a),  $7.68$  (s, 1H, CH specie b),  $7.36$  (s, 1H, CH specie b),  $3.74$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$  specie a),  $3.71$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$  specie b), non sono visibili segnali relativi ai protoni del gruppo metilenico a ponte.

### 3.6.1.4 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio diesafluorofosfato con $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$

In un pallone a tre colli sono stati introdotti  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  (107 mg, 0.22 mmol), il sale di diimidazolio (101 mg, 0.22 mmol) e sodio acetato anidro (38.8 mg, 0.47 mmol); questi reagenti sono stati sciolti in 8 ml di DMSO.

## Parte Sperimentale

La soluzione è stata mantenuta in agitazione a 130 °C per una notte. Successivamente il solvente di reazione è stato rimosso a pressione ridotta. Il solido grezzo ottenuto è stato ricristallizzato da acetonitrile/etere, recuperato per filtrazione ed essiccato a pressione ridotta. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettrometria  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR. Non si osservano più i segnali relativi al sale di diimidazolio di partenza mentre sono presenti segnali relativi alle stesse due specie osservate nel paragrafo precedente.

$^1\text{H}$ -NMR (DMSO, 25 °C, ppm):  $\delta = 7.95$  (s, 1H, CH specie a), 7.65 (s, 1H, CH specie b), 7.31 (s, 1H, CH specie b), 3.70 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  specie a), 3.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  specie b), non sono visibili segnali relativi ai protoni del gruppo metilenico a ponte.

### 3.6.1.5 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio diioduro con $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$

In questo caso la reazione è stata condotta introducendo in un tubo NMR, all'interno di un dry-box, una quantità del sale di diimidazolio e del complesso di rutenio  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$  e poi il solvente deuterato ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ). La reazione è stata quindi seguita a intervalli regolari (3, 6, 24 ore) registrando lo spettro protonico fino alla stabilizzazione di una specie maggioritaria che è stata poi caratterizzata mediante  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR, NMR bidimensionali (HMQC e HMBC).

L'analisi NMR evidenzia la presenza di una specie carbenica di rutenio ed è ancora presente del sale di imidazolio non reagito. Sulla base delle integrazioni dei segnali NMR relativi al dicarbene e al COD libero in soluzione, è possibile ipotizzare per questa specie una stechiometria Ru/dicarbene 1/2. La formula del complesso ottenuto dovrebbe quindi essere  $[\text{RuI}_2(\text{dicarbene})_2]$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25°C, ppm):  $\delta = 7.44$  (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz, CH), 7.15 (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz, CH), 6.03 (s br, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.85 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25°C, ppm):  $\delta = 179.4$  (C carbenico), 124.1 (CH), 122.9 (CH), 62.3 ( $\text{CH}_2$ ), 37.2 ( $\text{CH}_3$ ).

Sono presenti inoltre i segnali relativi alle specie COD e HOAc liberate in soluzione in seguito alla reazione.

### **3.6.1.6 Determinazione ai raggi X della struttura del complesso (1)**

Cristalli adatti all'analisi ai raggi X sono stati ottenuti per lenta diffusione di etere etilico in una soluzione del solido ottenuto come descritto al paragrafo 3.6.1.1 in acetonitrile.

I dati cristallografici sono stati raccolti presso l'Università di Parma a 296(2) K per mezzo di un diffrattometro a cristallo singolo Bruker APEX II (Mo-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) equipaggiato con un area detector.[43]

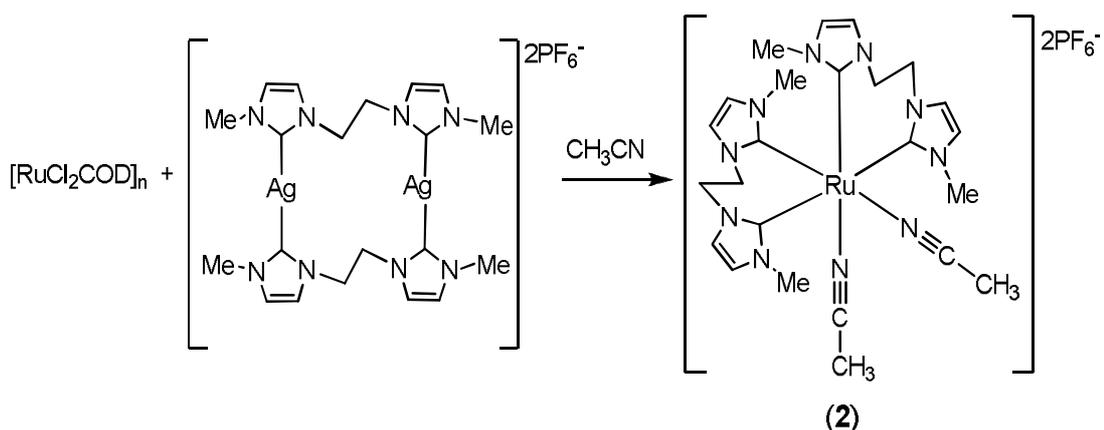
I dettagli dei dati raccolti sono riassunti in Tabella 3.3. La struttura è stata risolta con metodi diretti usando il programma SHELXS-97 e affinata mediante SHELXL-97,[44] con parametri termici anisotropi per tutti gli atomi tranne l'idrogeno. Agli atomi di idrogeno sono state assegnate le posizioni geometriche ideali.

Formula chimica	$2(\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{Ru}) \cdot 4(\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
PM	1692.19
Sistema cristallino	Triclino
Gruppo spaziale	$\bar{P}1$
$a/\text{\AA}$	11.0862(7)
$b/\text{\AA}$	12.5865(8)
$c/\text{\AA}$	12.9177(8)
$\alpha/^\circ$	80.2360(10)
$\beta/^\circ$	66.2180(10)
$\gamma/^\circ$	77.5430(10)
Volume, $\text{\AA}^3$	1603.71(17)
Z	1
$D_{\text{cal}}/\text{g cm}^{-3}$	1.752
F(000)	850
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.694
Riflessioni misurate	24648
Riflessioni uniche	9397
Riflessioni osservate [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6737
Indice R finale [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0378, wR2 = 0.0808$
Indice R finale [tutti i dati]	$R1 = 0.0627, wR2 = 0.1019$
$R1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum (F_o)}$ $wR2 = \left[ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$	

**Tabella 3.3.**

### 3.6.2 Sintesi dei complessi di rutenio(II) con il legante dicarbenico 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2-2'-diilidene

#### 3.6.2.1 Sintesi di bis( $\eta^2$ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2-2'-diilidene)rutenio(II) diesafluorofosfato (2).



Una sospensione di  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  (125 mg, 0.45 mmol) e di complesso di argento bis( $\mu$ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) diesafluorofosfato (193 mg, 0.22 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro (18 ml) è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 12 ore e successivamente scaldata a riflusso per altre 18 ore. Il cloruro di argento formatosi è stato rimosso per filtrazione su Celite e il filtrato è stato evaporato a pressione ridotta. Il residuo ottenuto è stato trattato con 6 ml di etere etilico, filtrato su Gooch ed essiccato a pressione ridotta. Il solido giallo ottenuto è stato caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR, NMR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  bidimensionali (HMQC e HMBC).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.17$  (d, 1H, CH), 7.09 (d, 1H, CH), 7.03 (d, 1H, CH), 6.81 (d, 1H, CH), 5.90 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.78 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ) 4.32 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) 1.96 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 187.7$ , 185.0 (C carbenico), 124.4, 124.3, 123.6 e 122.6 (CH), 51.6 e 47.4 ( $\text{CH}_2$ ), 37.6 e 35.2 ( $\text{CH}_3$ ).

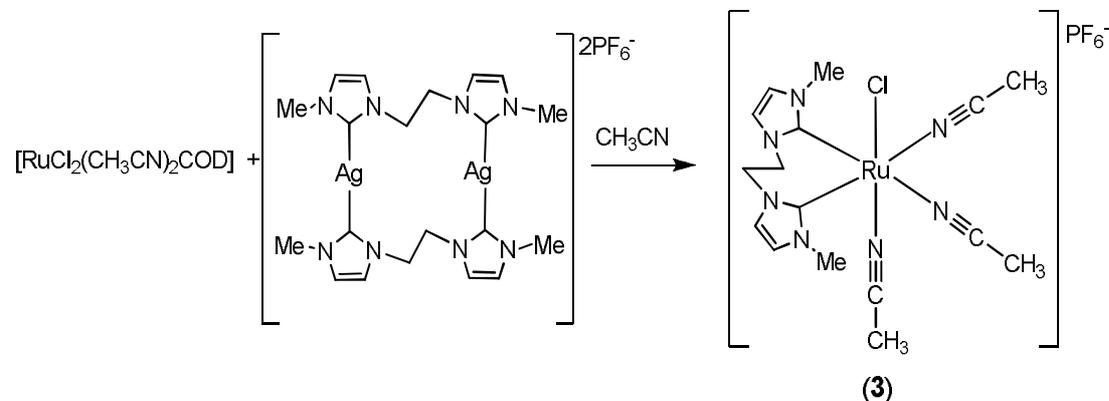
Seconda specie minoritaria

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.15$ -7.12 (m, 4H, CH), 4.50 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

## Parte Sperimentale

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 174.1$  (C carbenico) 124.9 e 124.4 (CH), 49.5 ( $\text{CH}_2$ ), 38.7 ( $\text{CH}_3$ ).

### 3.6.2.2 Reazione di bis( $\mu$ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2-2'-diilidene)diargento diesafluorofosfato con $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ (3).



Una soluzione di  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$  (125 mg, 0.34 mmol) in 15 ml di acetonitrile è stata aggiunta ad una soluzione del complesso di argento bis( $\mu$ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2-2'-diilidene)diargento diesafluorofosfato (154 mg, 0.17 mmol) in 15 ml di  $\text{CH}_3\text{CN}$ . La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 2 ore e poi a  $50^\circ\text{C}$  per una notte. Il precipitato formatosi è stato rimosso per filtrazione su Celite e il filtrato è stato evaporato a pressione ridotta. Il solido verde così ottenuto è stato poi caratterizzato mediante spettroscopie IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR, NMR bidimensionali (HMQC e HMBC) e analisi elementari.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.15$  (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz, CH), 7.13 (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz, CH), 4.50 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

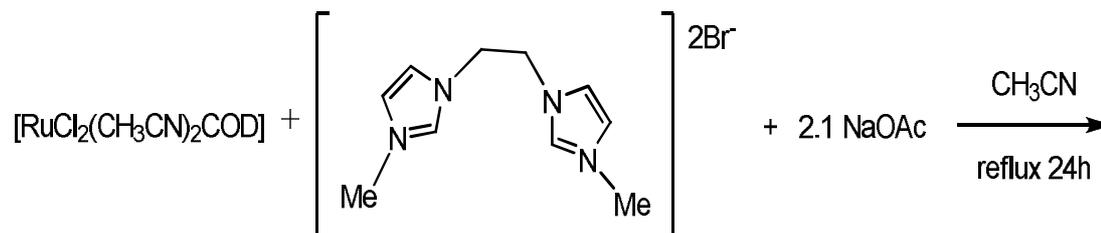
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 174.7$  (C carbenico), 124.9 (CH), 124.3 (CH), 49.5 ( $\text{CH}_2$ ), 38.8 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = -144.1$  ( $\text{PF}_6$ ).

L'analisi elementare calcolata per  $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClF}_6\text{N}_7\text{PRu}]$ ,  $PM = 584.68$ ): C 32.31; H 3.87; N 16.48% è risultata: C 30.60; H 3.50; N 14.54%.

Questa specie è quella che si ottiene in percentuale minore nella reazione dell'analogo complesso di argento con  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  (paragrafo 3.6.2.1).

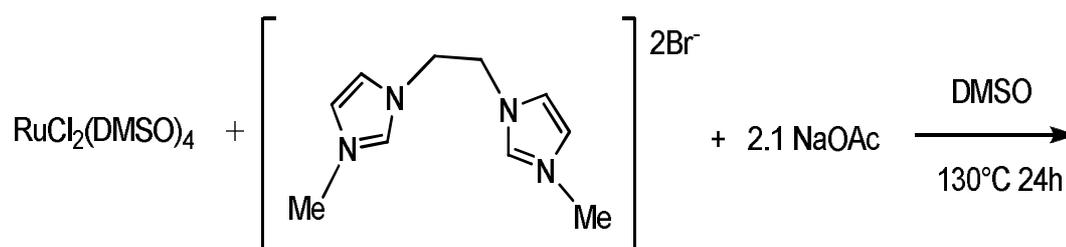
### 3.6.2.3 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro con $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ in presenza di sodio acetato



In un pallone a 2 colli sono stati introdotti  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$  (151 mg, 0.42 mmol), il sale di diimidazolio (149 mg, 0.42 mmol), NaOAc anidro (73.8 mg, 0.91 mmol) e 20 ml di acetonitrile anidro. La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 2 ore, poi a 50 °C per una notte e infine a riflusso per 24 ore, osservando l'imbrunimento della soluzione e la formazione di un precipitato chiaro. La miscela di reazione è stata quindi filtrata e il filtrato è stato evaporato a pressione ridotta. Il solido marrone ottenuto è stato caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Si osservano i segnali relativi al sale di diimidazolio di partenza e i segnali relativi ad una nuova specie.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.10$  (d, 2H, CH), 7.02 (d, 2H, CH), 4.30 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.88 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### 3.6.2.4 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro con $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$



In un pallone a tre colli sono stati introdotti  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  (199 mg, 0.41 mmol), il sale di diimidazolio (148 mg, 0.42 mmol) e sodio acetato anidro (76.1 mg, 0.93 mmol); questi reagenti sono stati sciolti in 8 ml di DMSO.

La soluzione è stata mantenuta in agitazione a 130 °C per una notte. Successivamente è stato rimosso l'acido acetico formatosi mediante stripping sotto vuoto del solvente di reazione. Il residuo è stato caratterizzato mediante spettrometria

$^1\text{H-NMR}$ . Si osservano i segnali relativi al sale di diimidazolio di partenza e i segnali relativi ad una nuova specie (specie maggioritaria).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.34$ , (d, 1H, CH), 7.00 (d, 1H, CH), 6.94 (d, 1H, CH), 6.73 (d, 1H, CH), 6.11 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.54 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.32 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Il solido grezzo ottenuto è stato quindi ricristallizzato da acetonitrile/etere, recuperato per filtrazione ed essiccato a pressione ridotta. Lo spettro NMR di questo solido risulta più complicato rispetto a quello registrato per il grezzo di reazione; si osserva infatti la comparsa di un secondo set di segnali, simile a quello già riportato per il prodotto grezzo, ma con *chemical shift* spostati.

Il pattern dei segnali NMR protonici del solido grezzo isolato è molto simile a quello osservato per il complesso (**2**), ma cambia, anche se di poco, la posizione dei segnali. Si ipotizza quindi per questa specie una struttura analoga a quella del complesso (**2**), ma con molecole di dimetilsolfossido coordinate al posto di quelle di acetonitrile. Durante il processo di ricristallizzazione probabilmente si verifica uno scambio di solvente coordinato e questo complica ulteriormente lo spettro NMR.

### 3.6.2.5 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio diesafluorofosfato con $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$

In un pallone a tre colli sono stati introdotti  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  (150 mg, 0.31 mmol), il sale di diimidazolio (146 mg, 0.30 mmol) e sodio acetato anidro (57.6 mg, 0.70 mmol); questi reagenti sono stati sciolti in 8 ml di DMSO.

La soluzione è stata mantenuta in agitazione a  $130^\circ\text{C}$  per una notte. Successivamente il solvente di reazione è stato rimosso a pressione ridotta. Il residuo è stato caratterizzato mediante spettrometria  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR. Si osservano i segnali relativi al sale di diimidazolio di partenza e i segnali relativi ad una nuova specie (specie maggioritaria).

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta = 7.36$  (d, 1H, CH), 7.15 (d, 1H, CH), 7.11 (d, 1H, CH), 6.90 (d, 1H, CH), 5.95 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.40-4.00 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 2.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Il pattern dei segnali NMR protonici di questa specie è molto simile a quello osservato per il complesso (**2**), ma cambia, anche se di poco, la posizione dei segnali.

Si ipotizza quindi per questa specie una struttura analoga a quella del complesso (2), ma con molecole di dimetilsolfossido coordinate al posto di quelle di acetonitrile. Eventuali piccole differenze rispetto allo spettro del solido isolato nel paragrafo 3.6.2.5 potrebbe essere dovute al diverso controanione del complesso.

### 3.6.2.6 Reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro con [Ru(OAc)<sub>2</sub>COD]

In questo caso la reazione è stata condotta introducendo in un tubo NMR, all'interno di un dry-box, una quantità del sale di diimidazolio e del complesso di rutenio [Ru(OAc)<sub>2</sub>COD] e poi il solvente deuterato (CD<sub>3</sub>CN). La reazione è stata quindi seguita a intervalli regolari (3, 6, 24 ore) registrando uno spettro protonico fino alla stabilizzazione di una specie maggioritaria che è stata poi caratterizzata mediante <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR, NMR bidimensionali (HMQC e HMBC).

L'analisi NMR evidenzia che il precursore di rutenio ha completamente reagito, mentre è ancora presente del sale di imidazolio in eccesso.

Sono presenti inoltre i segnali relativi alle specie liberatesi in seguito alla reazione e cioè COD e HOAc.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 25°C, ppm): δ = 7.47 (d, 2H, *J* = 2.1 Hz, CH), 7.16 (d, 2H, *J* = 2.1 Hz, CH), 6.08 (s br, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 6H, CH<sub>3</sub>),

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, 25°C, ppm): δ = 178.2 (C carbenico), 123.5 (CH), 122.5 (CH), 62.3 (CH<sub>2</sub>), 37.2 (CH<sub>3</sub>).

## 3.6.3 Prove preliminari di sintesi di complessi di rutenio(II) con carbeni funzionalizzati con sostituenti ammidici

### 3.6.3.1 Reazione di bis{1-(*t*-Butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]imidazolin-2-ilidene}argento cloruro con [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub>

Una sospensione di [RuCl<sub>2</sub>COD]<sub>n</sub> (79.5 mg, 0.286 mmol) e bis{1-(*t*-Butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]imidazolin-2-ilidene}argento cloruro (151 mg, 0.26 mmol) in 20 ml di CH<sub>3</sub>CN anidro è stata mantenuta a riflusso per 5 ore. Successivamente la miscela di reazione è stata filtrata su Celite e la soluzione ottenuta è stata ridotta di volume fino a 3 ml a pressione ridotta. Aggiungendo circa 20 ml di etere etilico

## Parte Sperimentale

precipita un solido, che è stato filtrato, lavato con etere etilico (3 x 3 ml) ed essiccato a pressione ridotta.

Il solido ottenuto è stato caratterizzato mediante spettroscopia FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR, NMR bidimensionali (HMQC e HMBC) e ESI-MS.

L'insieme di queste analisi suggerisce che il solido isolato è il sale di imidazolio 1-(*t*-butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]imidazolio cloruro, ottenuto per decomposizione del complesso di argento e riprotonazione del carbene. Nello spettro protonico è infatti possibile riconoscere il segnale caratteristico a 10.0 ppm, relativo al protone in posizione 2 dell'anello imidazolico. Inoltre lo spettro di massa ESI dà un frammento a  $m/z$  238 relativo al catione imidazolio.

### **3.6.3.2 Reazione di bis{1-(*t*-Butil)-3-[*N*-(2,6-di-*i*-propilfenilacetammido)]imidazol-2-ilidene}}diargento dicloruro con $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$**

Nella sintesi di questo complesso è stata usata la stessa procedura sperimentale descritta nel paragrafo precedente 3.6.1.1, utilizzando però un rapporto molare Ru/Ag 2/1.

Una sospensione di  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  (177 mg, 0.19 mmol) e bis1-(*t*-Butil)-3-[*N*-(2,6-di-*i*-propilfenilacetammido)]imidazol-2-ilidene}}diargento dicloruro (110 mg, 0.39 mmol) in 20 ml di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro è stata mantenuta a riflusso per 5 ore. Successivamente la miscela di reazione è stata filtrata su Celite e la soluzione ottenuta è stata ridotta di volume fino a 3 ml a pressione ridotta. Aggiungendo circa 20 ml di etere etilico precipita un solido, che è stato filtrato, lavato con etere etilico (3 x 3 ml) ed essiccato a pressione ridotta.

Il solido ottenuto è stato caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H}$ -NMR; questa analisi permette di concludere che il prodotto ottenuto è il corrispondente sale di imidazolio come nel caso precedente.

### 3.6.3.3 Reazione transmetallazione con $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ : prove in tubo NMR

Le stesse reazioni di transmetallazione del legante carbenico funzionalizzato con sostituenti ammidici descritte in precedenza sono state effettuate anche con il precursore  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ .

In questi casi le reazioni sono state condotte introducendo in un tubo NMR una quantità del complesso di argento e di quello di rutenio e poi il solvente deuterato ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ). Le reazioni sono state quindi seguite a intervalli regolari (3, 6, 24 ore) registrando uno spettro protonico.

Negli spettri  $^1\text{H-NMR}$  si osserva la crescita progressiva dei picchi relativi al legame C-H in posizione 2 e al gruppo N-H ammidico (9.13 e 7.83 ppm per il legante 1-(*t*-butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]imidazolio cloruro e 10.48 e 9.41 ppm per il legante 1-(*t*-butil)-3-[*N*-(2,6-di-*i*-propilfenilacetammido)]imidazolio cloruro). Questo suggerisce che i prodotti di reazione sono i corrispondenti sali di imidazolio ottenuti per decomposizione del complesso di argento e riprotonazione del carbene.



## **Capitolo 4: RISULTATI E DISCUSSIONE**

Lo scopo di questo lavoro di Tesi consiste in uno studio sistematico sulle possibili nuove metodiche di sintesi di complessi carbenici di rutenio. In particolare si voleva prendere in esame nuovi precursori di rutenio(II) da utilizzare nelle sintesi; come già visto nell'introduzione infatti la maggior parte dei complessi di rutenio(II) usati come precursori nei lavori riportati in letteratura contengono leganti ancillari (p-cimene, benzene, esametilbenzene) che occupano ben tre siti di coordinazione del centro metallico.

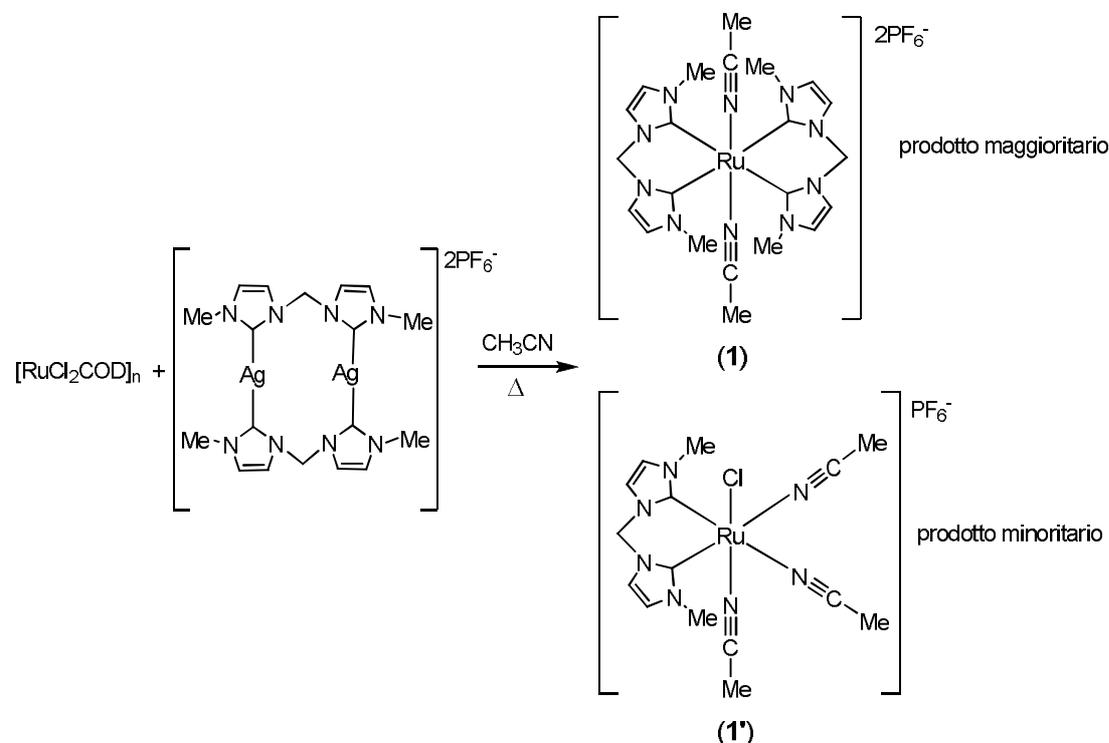
Durante questa tesi sono stati quindi studiati due approcci che coinvolgono:

- iii) transfer di dicarbene al rutenio da complessi dicarbenici di argento; sono stati utilizzati come reagenti i complessi di rutenio  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ ;
- iv) coordinazione di dicarbene al rutenio per deprotonazione di sali di imidazolio in presenza di basi esterne (es. sodio acetato) e  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  o presenti nel reagente stesso di rutenio come  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$ .

È possibile anticipare che i risultati ottenuti sono discreti e devono essere considerati come dati preliminari per un possibile progetto futuro più ampio e approfondito. La sintesi dei precursori di rutenio e di argento non è stata sempre agevole. Inoltre molto spesso i dati ottenuti in questo lavoro di Tesi sono stati piuttosto difficili da interpretare, ma nel complesso hanno fornito indicazioni interessanti su come sviluppare in futuro un approccio alla sintesi di complessi dicarbenici di rutenio(II). Considerate le difficoltà incontrate, si è ritenuto di discutere i risultati suddividendo le prove per tipo di legante impiegato, per poter confrontare in maniera più semplice e immediata i dati sperimentali ottenuti.

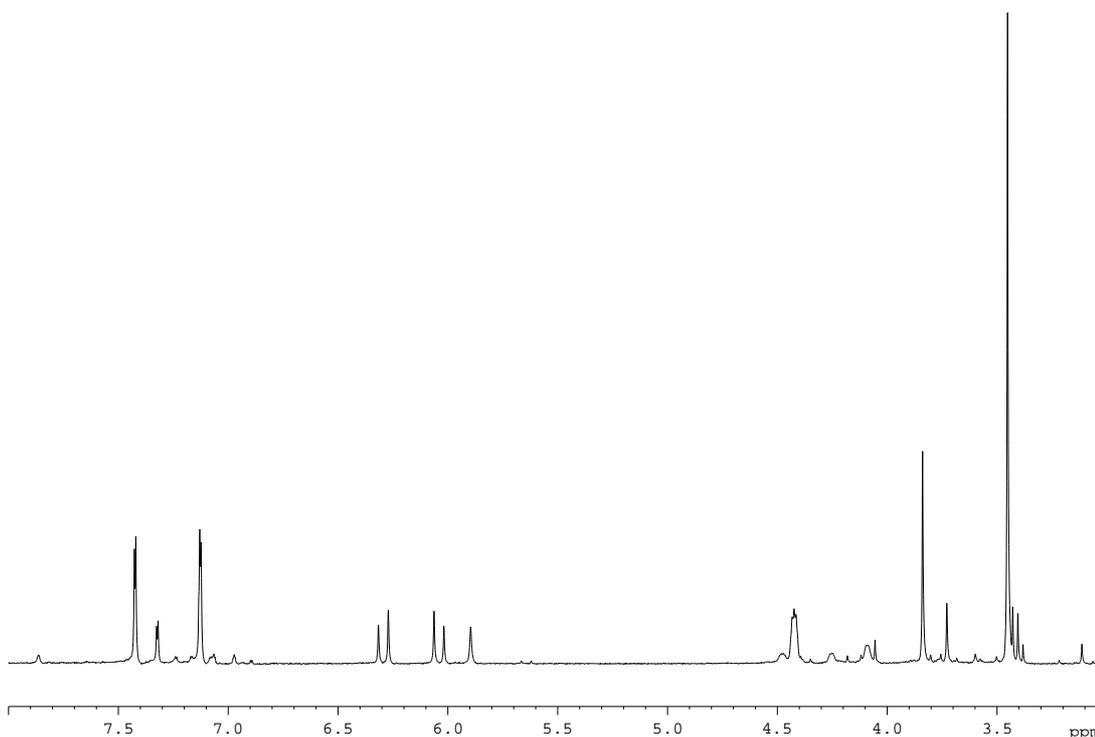
#### 4.1 Sintesi dei complessi di rutenio(II) con il legante dicarbenico 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene

Inizialmente come precursore di rutenio è stato utilizzato il polimero  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  ed è stata verificata la possibilità di sintetizzare complessi dicarbenici di rutenio(II) per transmetallazione del legante dicarbenico da un complesso carbenico di Ag(I). Come solvente è stato scelto acetonitrile perché il complesso di argento è solubile in tale solvente e perché è noto che il polimero di rutenio si scioglie parzialmente in tale solvente a caldo. Per quest'ultimo motivo, la reazione è stata condotta a riflusso per 18 ore.



**Schema 10:** Schema di reazione per la sintesi dei complessi (1) e (1').

Il solido che è stato isolato con questa procedura sperimentale è costituito da due specie, (1) e (1'), come indicato dagli spettri  $^1\text{H}$  (Figura 6) e  $^{13}\text{C}$  NMR.



**Figura 6:** Spettro  $^1\text{H}$  NMR della miscela **(1)** e **(1')**

Nella seguente tabella si riportano i segnali NMR delle due specie:

Complesso	$\delta$ (ppm)
<b>(1)</b>	7.43 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz, CH), 7.13 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz, CH), 6.32-6.06 (sistema AB, 2H, $J = 13.5$ Hz, $\text{CH}_2$ ), 3.45 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ).
<b>(1')</b>	7.32 (d, 2H, $J = 2.1$ Hz, CH), 7.12 (d, 2H, CH sovrapposto), 5.89 (s, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ).

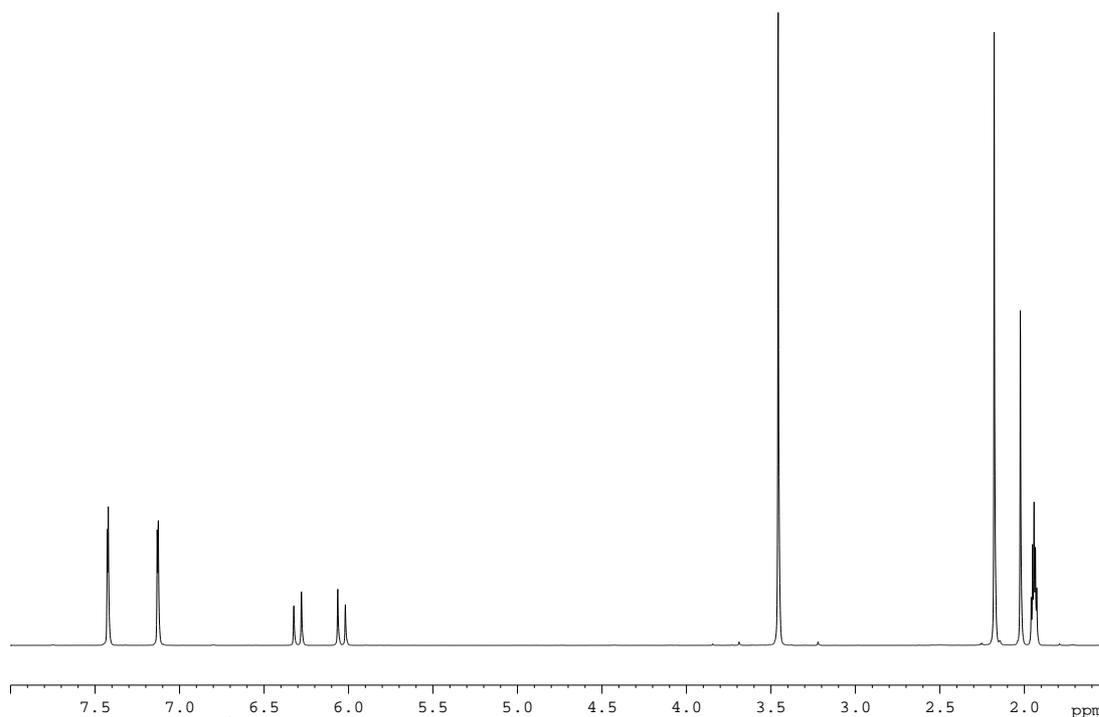
**Tabella 4.1:** Chemical shift dello spettro protonico per i complessi **(1)** e **(1')**

Per lenta diffusione di etere etilico in una soluzione di questa miscela di prodotti in acetonitrile, è stato possibile ottenere dei cristalli incolori del complesso **(1)**.

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR del complesso **(1)** contengono le risonanze attese per i gruppi funzionali presenti.

In particolare, nello spettro  $^1\text{H}$  NMR (Figura 7) i protoni dei gruppi metilenici presenti nel ponte tra le due unità carbeniche danno un sistema AB e questo è dovuto ad una elevata rigidità del metallociclico formato dal dicarbene, che mantiene

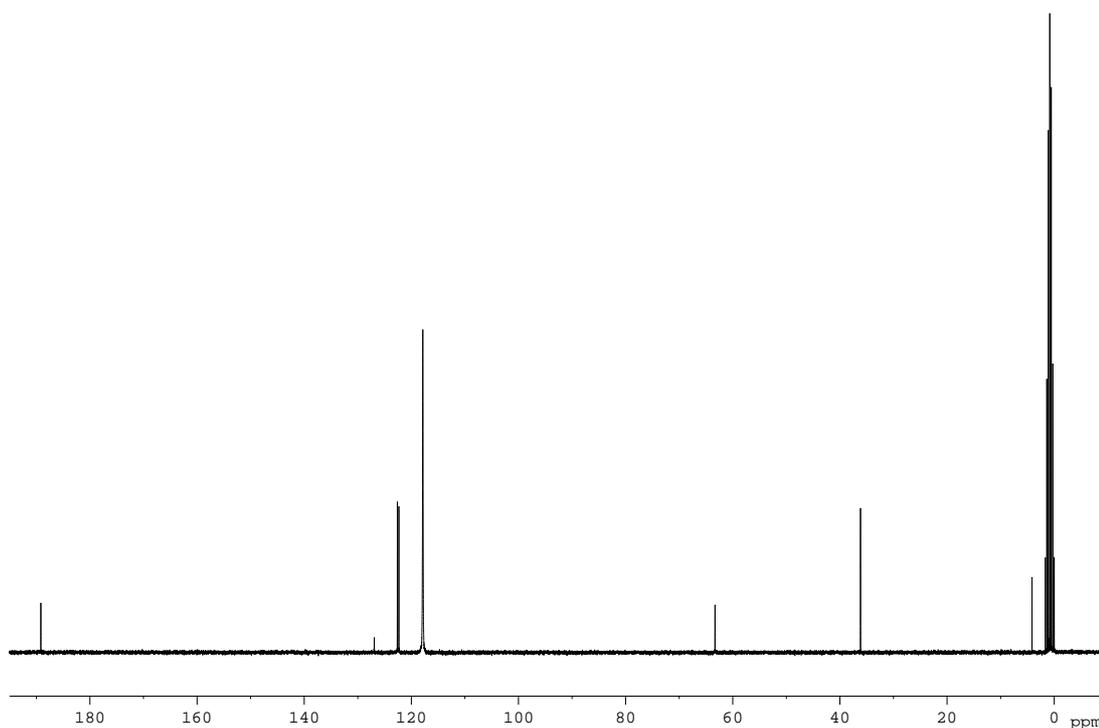
la struttura piegata anche in soluzione. Questo fa sì che i due protoni metilenici risentano di due intorni chimici diversi.



**Figura 7:** Spettro  $^1\text{H}$  NMR del complesso **(1)** in  $\text{CD}_3\text{CN}$

La natura cationica dello spettro è confermata dalla presenza di un segnale a  $-144.1$  ppm nello spettro del  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , relativo all'anione  $\text{PF}_6^-$ .

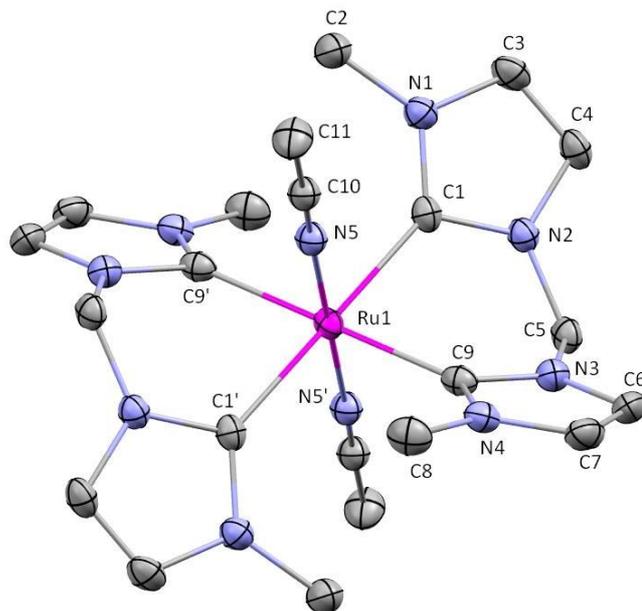
Nello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR (Figura 8) il segnale più interessante e indicativo della struttura del complesso è quello relativo al carbonio carbenico; questo segnale infatti si trova a ca.  $189$  ppm, in una zona dello spettro tipica di carboni carbenici coordinati al rutenio in un complesso dicationico e con un altro carbene N-eterociclico in posizione *trans*.<sup>[45]</sup> Carboni carbenici coordinati ad un centro metallico di rutenio in un complesso neutro o monocationico danno infatti segnali nel range  $170$ - $180$  ppm.



**Figura 8:** Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del complesso **(1)** in  $\text{CD}_3\text{CN}$

È interessante notare come sia nello spettro  $^1\text{H}$  che  $^{13}\text{C}$  siano riconoscibili i segnali relativi alle molecole di acetonitrile coordinate al centro metallico.

La natura del complesso **(1)** è stata confermata dallo studio della struttura determinata ai raggi X su monocristallo.



**Figura 9:** Rappresentazione ORTEP della molecola A del complesso **(1)**

Il complesso è mononucleare dicationico con due leganti dicarbenici coordinati in maniera chelata all'atomo di rutenio e due molecole di acetonitrile ad occupare le posizioni apicali di un ottaedro. Le distanze e gli angoli di legame più significativi sono riportati in Tabella 4.2.

Nella cella elementare dei cristalli di **(1)** sono presenti due molecole (A e B) del complesso dicationico dicarbenico, 4 molecole di anione esafluorofosfato e una molecola di acetonitrile. La molecola di acetonitrile è disordinata in due posizioni equivalenti attorno al centro di inversione. Un anione  $\text{PF}_6^-$  è pure disordinato in due posizioni equivalenti. Le due molecole di complesso metallico sono molto simili ma cristallograficamente indipendenti. Si tratta di complessi centrosimmetrici con l'atomo di rutenio che si trova sul centro di inversione. In Figura 9 è riportata la struttura della molecola A del complesso **(1)**.

Al meglio delle nostre conoscenze, questa è la prima struttura di un complesso di rutenio(II) con due leganti dicarbenici coordinati, mentre esistono numerosi esempi di strutture di Ru(II) aventi un solo legante dicarbenico nella sfera di

coordinazione[26,27,32,34] o complessi con leganti dicarbenici a ponte fra due centri metallici.[33]

Tabella 4.2. Distanze interatomiche (Å) e angoli di legame (°) per il complesso (1).

<b><u>Molecola A</u></b>	<b><u>Molecola B</u></b>
C1 N1 1.359(4)	C1 N1 1.360(3)
C1 N2 1.365(3)	C1 N2 1.362(3)
C1 Ru1 2.084(3)	C1 Ru1 2.091(3)
C9 N4 1.356(4)	C9 N4 1.356(3)
C9 N3 1.371(4)	C9 N3 1.363(3)
C9 Ru1 2.082(3)	C9 Ru1 2.099(3)
C10 N5 1.140(4)	C10 N5 1.142(3)
C10 C11 1.455(4)	C10 C11 1.456(4)
N5 Ru1 2.024(2)	N5 Ru1 2.035(2)
<hr/>	
N1 C1 N2 102.6(2)	N1 C1 N2 103.2(2)
N1 C1 Ru1 134.6(2)	N1 C1 Ru1 133.29(19)
N2 C1 Ru1 122.7(2)	N2 C1 Ru1 123.23(19)
N4 C9 N3 102.3(2)	N4 C9 N3 103.3(2)
N4 C9 Ru1 134.2(2)	N4 C9 Ru1 132.75(19)
N3 C9 Ru1 123.0(2)	N3 C9 Ru1 122.90(19)
N5 Ru1 C9' 87.24(10)	N5 Ru1 C9' 86.00(9)
N5 Ru1 C9 92.76(10)	N5 Ru1 C9 94.00(9)
N5 Ru1 C1 91.56(10)	N5 Ru1 C1 90.89(9)
N5 Ru1 C1' 88.44(10)	N5 Ru1 C1' 89.11(9)
C9 Ru1 C1' 96.32(11)	C9 Ru1 C1' 96.98(10)
C9 Ru1 C1 83.68(11)	C9 Ru1 C1 83.02(10)

Trasformazioni di simmetria usate per generare atomi equivalenti ' : -x, -y, -z.

L'atomo di rutenio(II) è esacoordinato con una geometria ottaedrica come atteso per un centro metallico in configurazione  $d^6$ . Gli angoli  $C_{\text{carbene}}\text{-Ru-}C_{\text{carbene}}$  in *trans* e N-Ru-N sono infatti prossimi alla linearità, mentre gli angoli  $C_{\text{carbene}}\text{-Ru-}C_{\text{carbene}}$  relativi

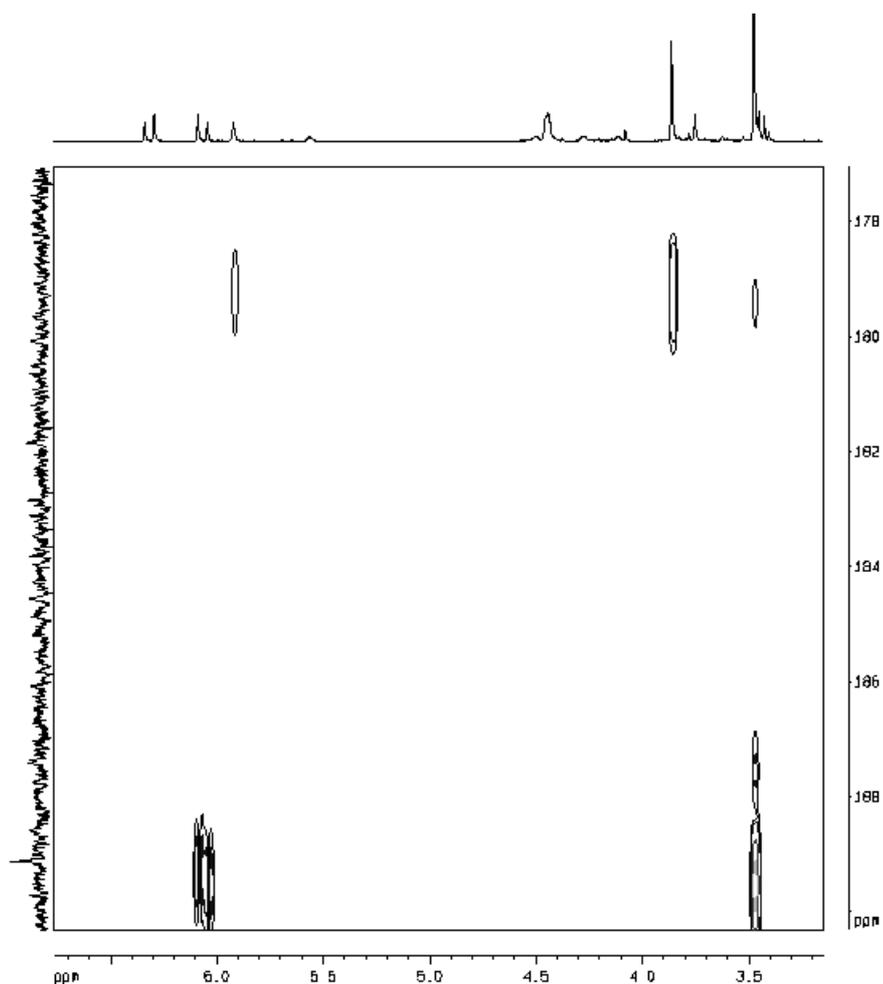
ai carbeni in posizione *cis* sono leggermente devianti rispetto al valore ideale di 90° (83.68 e 96.32°).

Per quanto riguarda le lunghezze di legame Ru-C<sub>carbene</sub> (2.084(3), 2.082(3), 2.099(3) e 2.091(3) Å) sono confrontabili con quelle ottenute in analoghi complessi carbenici. [26,27,32,34]. Il legante dicarbenico forma un anello di chelazione a 6 termini avente conformazione a sedia.

Un'accurata analisi degli spettri NMR e soprattutto alcuni dati ottenuti con il legante dicarbenico a ponte etilenico (cfr. paragrafo 4.2) hanno permesso di ipotizzare per la specie minoritaria della reazione, ovvero il complesso (**1'**), la struttura rappresentata nello Schema 10.

Lo spettro <sup>1</sup>H NMR mostra un unico set di segnali per l'unità dicarbenica indicando una disposizione simmetrica del set di leganti, inoltre i protoni del gruppo etilenico a ponte tra le due unità carbeniche danno un singoletto e questo è dovuto ad una maggiore mobilità della struttura metallociclica rispetto al complesso (**1**). Fra i complessi di rutenio(II) presenti in letteratura gli unici che danno un singoletto per i protoni metilenici del ponte sono quelli dimeri o quelli con un ingombro sterico piuttosto limitato.[34]

Nello spettro <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC NMR (Figura 10) è possibile individuare il cross-picco relativo al carbonio carbenico a ca. 179 ppm, nella zona 170-180 ppm tipica di carboni coordinati a complessi di rutenio(II) neutri o monocationici.



**Figura 10:** Spettro  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC NMR della miscela **(1)-(1')** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ : ingrandimento della zona carbenica

La formazione del complesso **(1)** a partire dal polimero  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  dovrebbe essere favorita dal fatto che il polimero diventa parzialmente solubile a caldo in acetonitrile, dando il complesso  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ ; lavorando in questo modo il precursore di rutenio risulta sempre in difetto rispetto al legante dicarbenico, favorendo così la formazione di complessi con un rapporto Ru/dicarbene 1/2. Probabilmente non si riesce ad ottenere un complesso di rutenio con tre leganti dicarbenici coordinati per ragioni steriche.

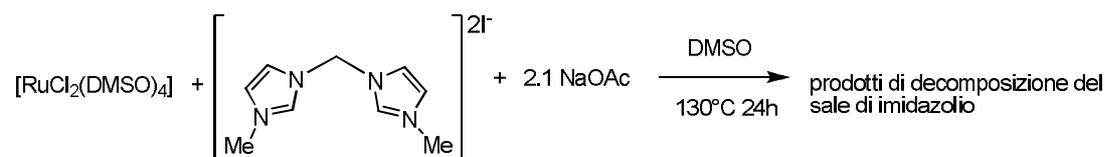
Il complesso **(1')** si ottiene come specie maggioritaria nella reazione tra  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$  e il complesso di argento in rapporto Ru/dicarbene 1/1 in acetonitrile a temperatura ambiente. Questo supporta, anche se indirettamente, il fatto

che nel complesso (**1'**) si ipotizzi la presenza di un solo legante dicarbenico coordinato.

Quando si utilizza un rapporto  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]/\text{dicarbene}$  1/2 nelle stesse condizioni si ottiene una miscela di prodotti di difficile interpretazione.

Contemporaneamente a queste prove effettuate con complessi di argento, si è cercato di ottenere complessi di rutenio(II) con il legante dicarbenico 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene utilizzando una base; la formazione *in situ* del dicarbene in presenza di un complesso precursore di rutenio, eviterebbe la sintesi preliminare del complesso di argento.

Gli approcci sintetici in questo caso sono stati di due tipi, ovvero l'utilizzo di una base esterna (NaOAc) o l'uso di un complesso precursore di rutenio(II) contenente una base coordinata  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$ .

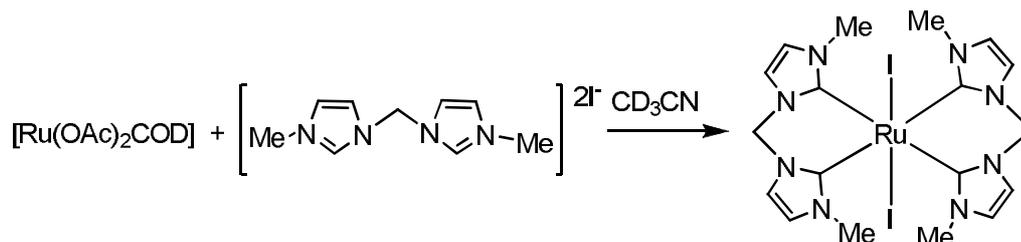


Nello spettro  $^1\text{H}$  NMR del prodotto ottenuto nella reazione scritta sopra, si osserva la scomparsa del segnale relativo al protone in posizione 2 dell'anello imidazolico. Nonostante questo nello spettro  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC NMR non si osservano segnali nella zona 170-180 ppm, tipica di carboni carbenici coordinati ad un centro di rutenio(II). Inoltre né nello spettro NMR protonico né in quello al carbonio si registrano segnali relativi ai protoni metilenici del ponte del dicarbene. L'insieme dei dati permette di concludere che si formano due specie, la cui natura però deve essere ancora chiarita; la mancanza di segnali relativi ai carboni del carbene e del gruppo metilenico fa supporre che si decomponga il dicarbene/sale di imidazolio.

Quando si utilizza il precursore di rutenio  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$ , in cui la base è già coordinata al rutenio, la reazione è abbastanza pulita. La reazione viene condotta in

tubo NMR e il precursore di rutenio viene completamente consumato per dare un unico prodotto assieme al sale di imidazolio in eccesso. Si osserva un unico set di segnali per il legante dicarbenico e una analisi dell'intensità dei segnali suggerisce un rapporto Ru/dicarbene 1/2. L'avvenuta deprotonazione e coordinazione del dicarbene è confermata dal segnale  $^{13}\text{C}$  a 179 ppm, tipico di un carbonio carbenico coordinato a Ru(II) in un complesso neutro o monocationico.

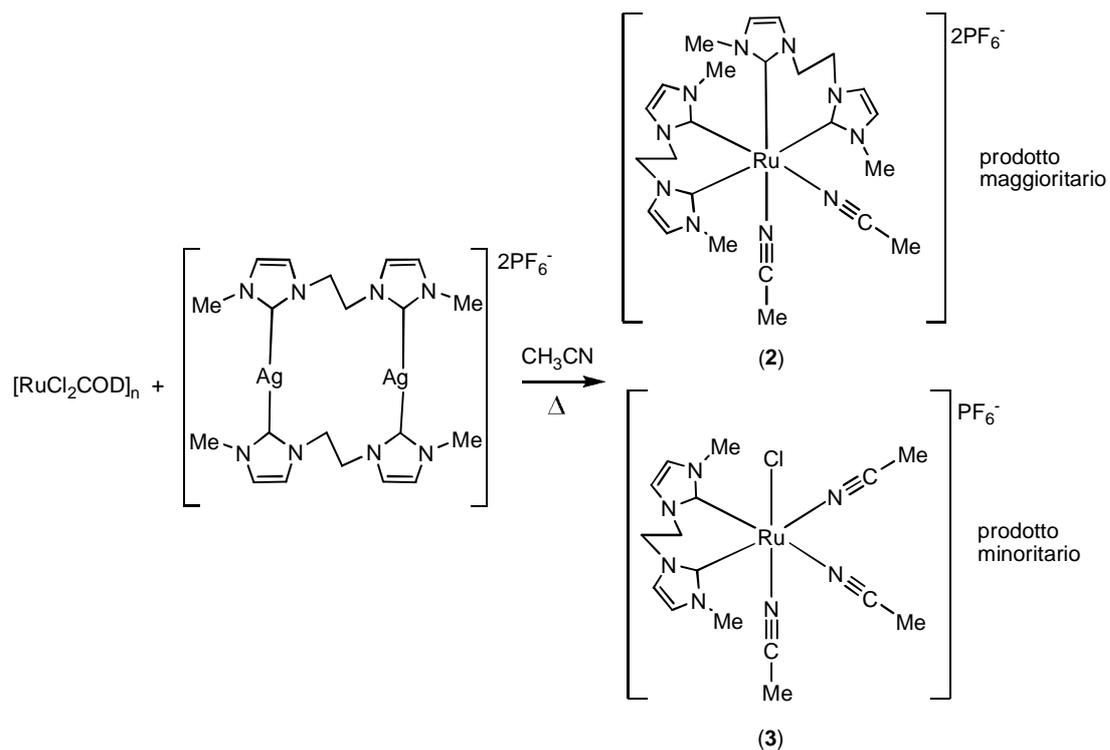
Su queste basi viene proposto tentativamente la struttura sotto indicata:



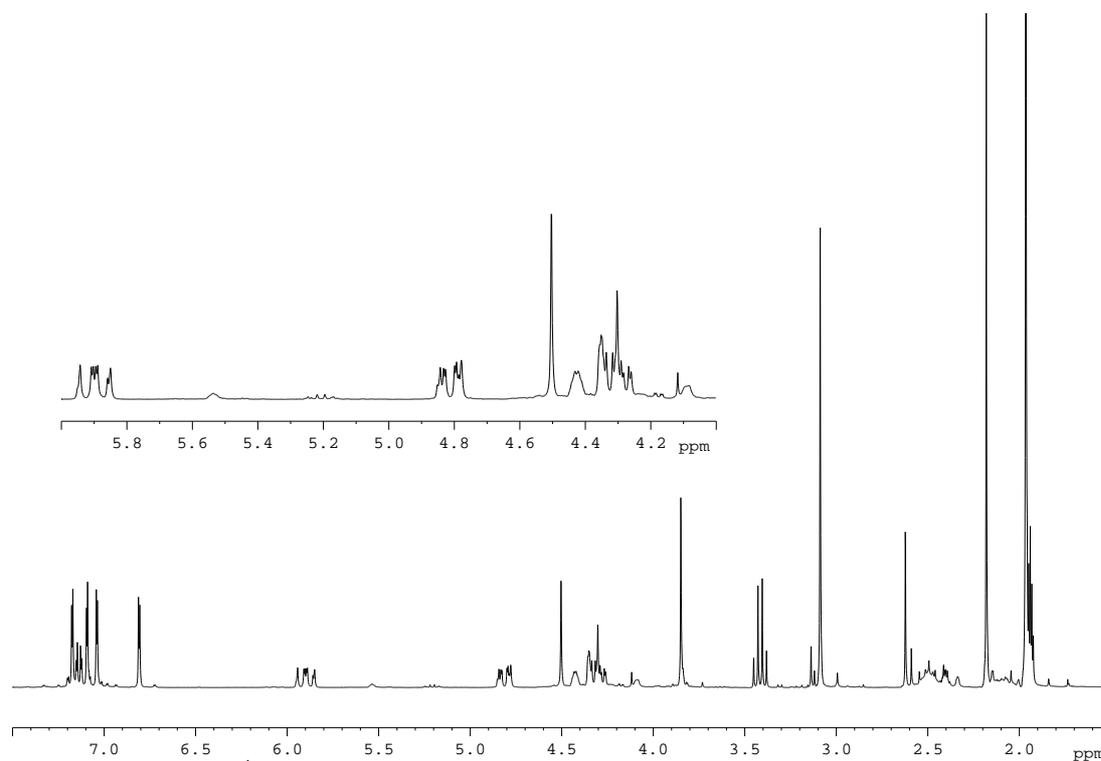
#### 4.2 Sintesi dei complessi di rutenio(II) con il legante dicarbenico 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene

La stessa serie di reazioni appena descritta con il legante a ponte metilenico è stata ripetuta anche con il legante dicarbenico avente un ponte più lungo fra le due unità carboniche ossia il legante 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene.

Anche per questo legante la reazione di transmetallazione dal complesso di argento(I) al precursore  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  a riflusso produce una miscela di prodotti, **(2)** e **(3)**, caratterizzati da stechiometria e geometria simile rispettivamente ai prodotti **(1)** e **(1')** ottenuti con il ponte metilenico.



**Schema 11:** Schema di reazione per la sintesi dei complessi **(2)** e **(3)**.



**Figura 11:** Spettro  $^1H$  NMR della miscela **(2)** e **(3)** in  $CD_3CN$

Nella seguente tabella si riportano i segnali NMR delle due specie:

Complesso	$\delta$ (ppm)
(2)	7.17 (d, 1H, CH), 7.09 (d, 1H, CH), 7.03 (d, 1H CH), 6.81 (d, 1H, CH), 5.90 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.78 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.32 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.10 (s, 3H CH <sub>3</sub> ), 1.96 (s, 3H CH <sub>3</sub> )
(3)	7.15 - 7.12 (m, 4H CH), 4.50 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 3.84 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )

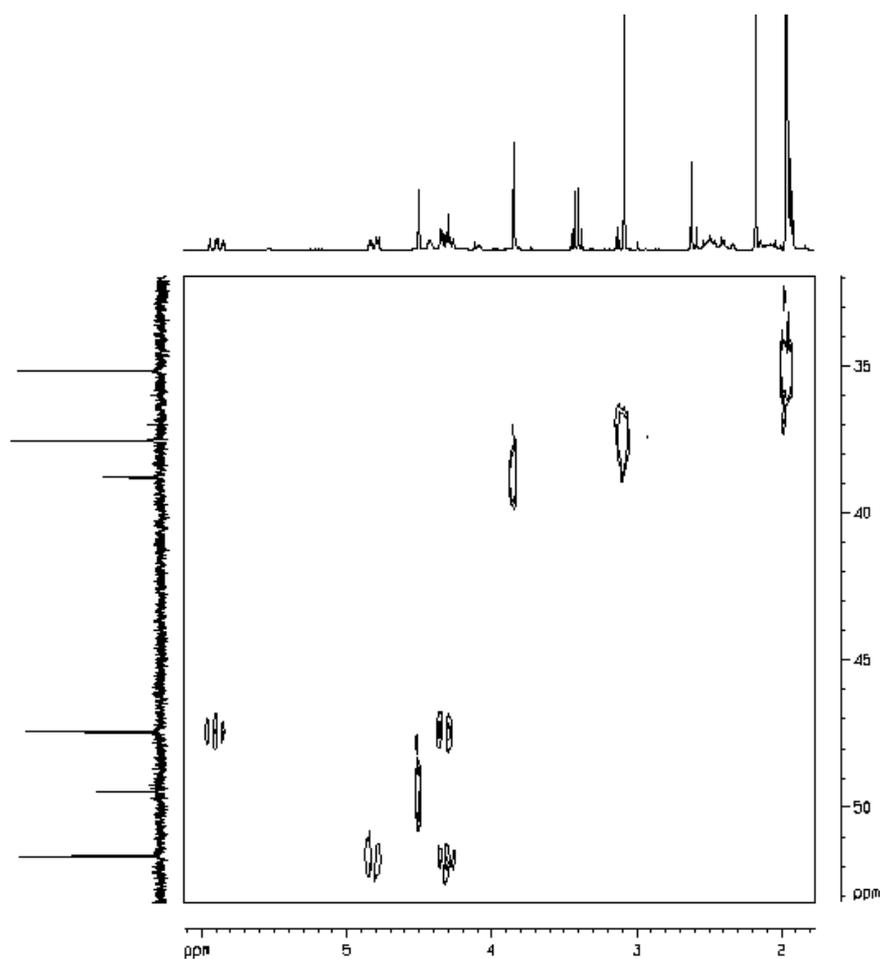
**Tabella 4.3:** Chemical shift dello spettro protonico per i complessi (2) e (3)

Il prodotto (2) è caratterizzato da due leganti dicarbenici coordinati al rutenio in modo tale da lasciare i due siti occupati dal solvente in posizione *cis*, a differenza di (1) in cui le due molecole di acetonitrile erano in *trans*. Questa geometria è infatti l'unica che permette di giustificare la complessità dello spettro NMR protonico.

Per il prodotto (2) si osservano due set di segnali distinti per tutti i protoni dei due anelli imidazol-2-ilidenici del legante, indicando che i due anelli carbenici non sono equivalenti e risentono di intorni chimici diversi. Inoltre sono visibili quattro segnali distinti per i protoni dei due gruppi metilenici a ponte; questa complessità suggerisce che il dicarbene una volta coordinato al rutenio formi una struttura metallociclica rigida e non centrosimmetrica.

Molto utili alla individuazione e attribuzione dei segnali relativi al complesso (2) sono stati gli spettri <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC e <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC.

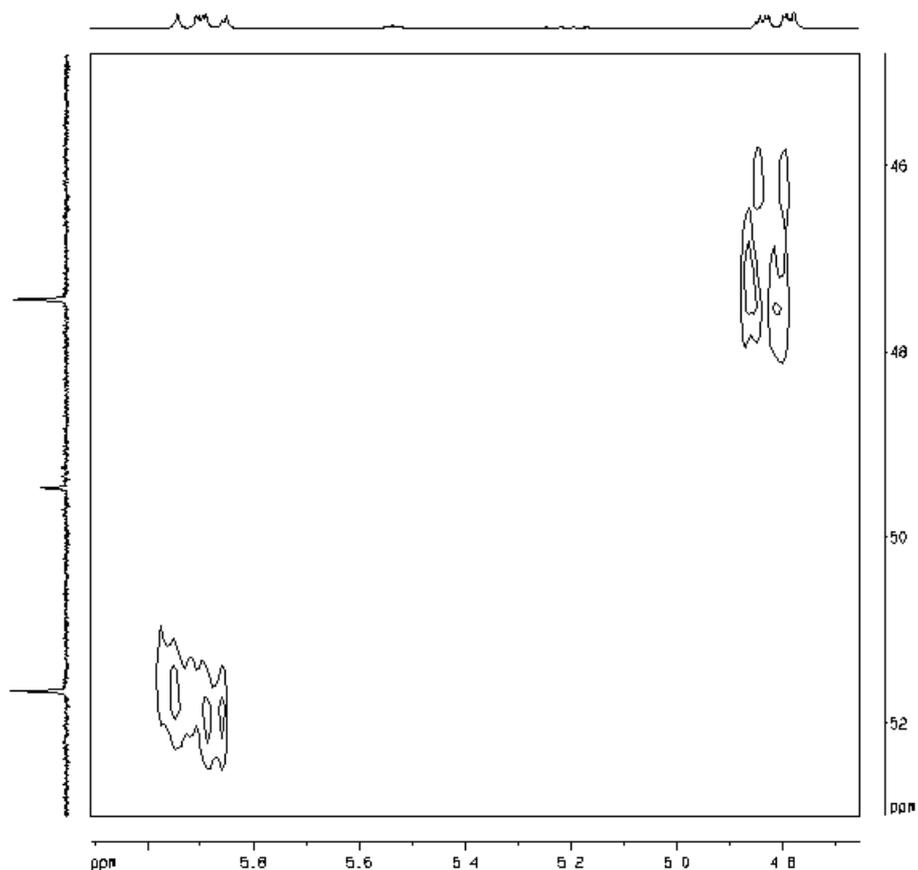
In figura 12 è riportata la porzione dello spettro <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC riguardante la zona dei gruppi metilici sostituenti agli atomi di azoto e dei gruppi metilenici a ponte.



**Figura 12:** Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC NMR della miscela **(2)** e **(3)**: zona dei gruppi metilici e metilenici

Questa analisi ha permesso di individuare il segnale di un gruppo metilico a 1.96 ppm sovrapposto al segnale relativo all'acetonitrile e molto spostato rispetto all'altro picco dei protoni metilici a 3.10 ppm. È interessante notare come anche i 2 protoni metilenici legati al carbonio a 48 ppm si trovino in zone abbastanza diverse dello spettro (5.90 e 4.32 ppm).

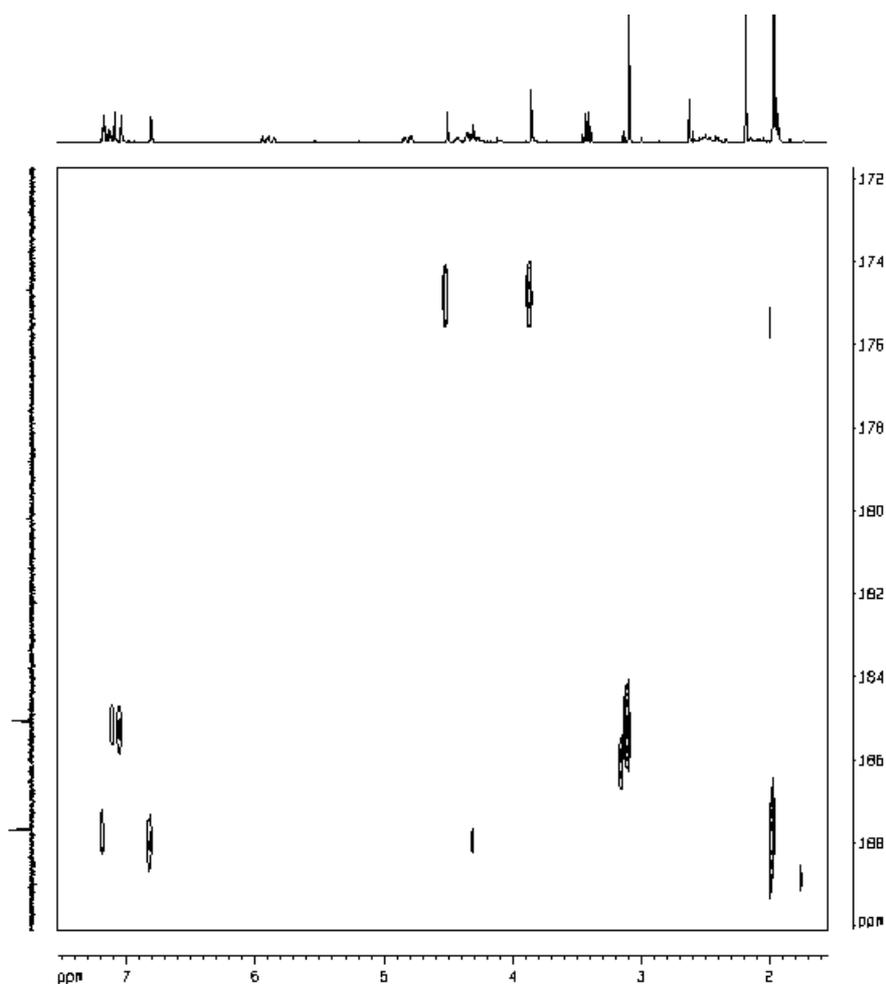
La conferma del fatto che i multipletti a 5.90, 4.78 e 4.32 ppm appartengono alla stessa specie si è avuta dallo spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR (Figura 13), dove si vede una inversione nei picchi di correlazione rispetto a quanto osservato nello spettro HMQC.



**Figura 13:** Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR della miscela **(2)** e **(3)**: zona dei gruppi metilici e metilenici

L'insieme di questi dati suggerisce che i protoni del ponte e quelli dei metili puntino in zone molto diverse dello spazio e risentano di un intorno chimico molto diverso.

Nello spettro al carbonio si osservano due segnali carbenici per il complesso **(2)** (188 ppm e 185 ppm); entrambi i segnali correlano con i protoni degli anelli imidazol-2-ilidenici, già commentati in precedenza.



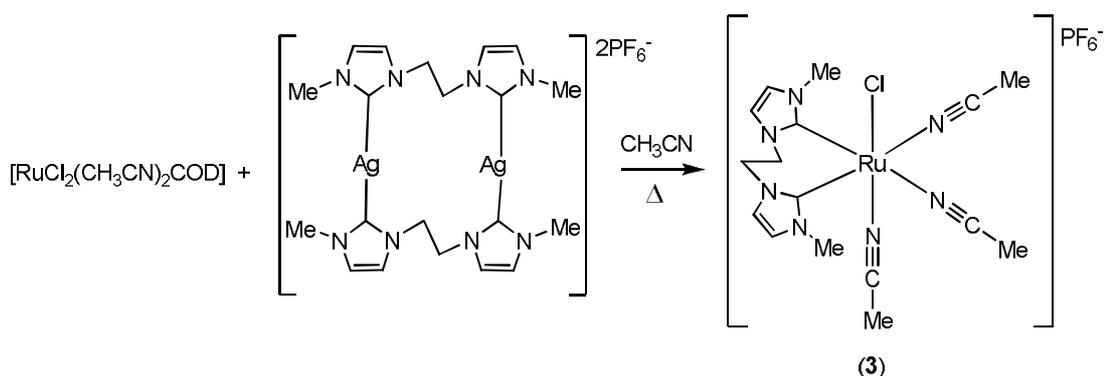
**Figura 14:** Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR della miscela **(2)** e **(3)**: zona che evidenzia la correlazione dei carboni carbenici

Negli stessi spettri NMR riportati in precedenza sono presenti anche i segnali relativi al complesso **(3)**. Quest'ultimo presenta un unico set di segnali per i protoni del legante indicando la formazione di un complesso con struttura simmetrica; inoltre i protoni dei gruppi metilenici del ponte danno un singoletto, come spesso si riscontra per leganti dicarbenici chelanti non tensionati. La differente natura dei complessi **(2)** e **(3)** si evince anche dalla posizione del segnale relativo al carbonio carbenico, che per il complesso **(3)** si trova a circa 174 ppm, rispecchiando quelli che sono i trend e le considerazioni sulla posizione dei carboni carbenici già emerse nel paragrafo precedente per i complessi **(1)** e **(1')**.

Purtroppo in questo caso non è stato possibile ottenere cristalli di nessuno dei due complessi.

È stato possibile ottenere il complesso **(3)** come unico prodotto nella reazione di transmetallazione tra il complesso di argento e il precursore di rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$  (Schema 12).

Gli spettri NMR per questo complesso mostrano le risonanze attese per i gruppi funzionali presenti e le analisi elementari sono in accordo con la presenza di un solo legante chelato.



**Schema 12:** Sintesi del complesso **(3)**

Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR non verranno commentati (Figure 15-17), perché mostrano gli stessi segnali già evidenziati in precedenza quando **(3)** era ottenuto in miscela con **(2)**. Inoltre, lo spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  presenta un segnale a -144.1 ppm dell'anione  $\text{PF}_6^-$  a conferma della natura cationica del complesso.

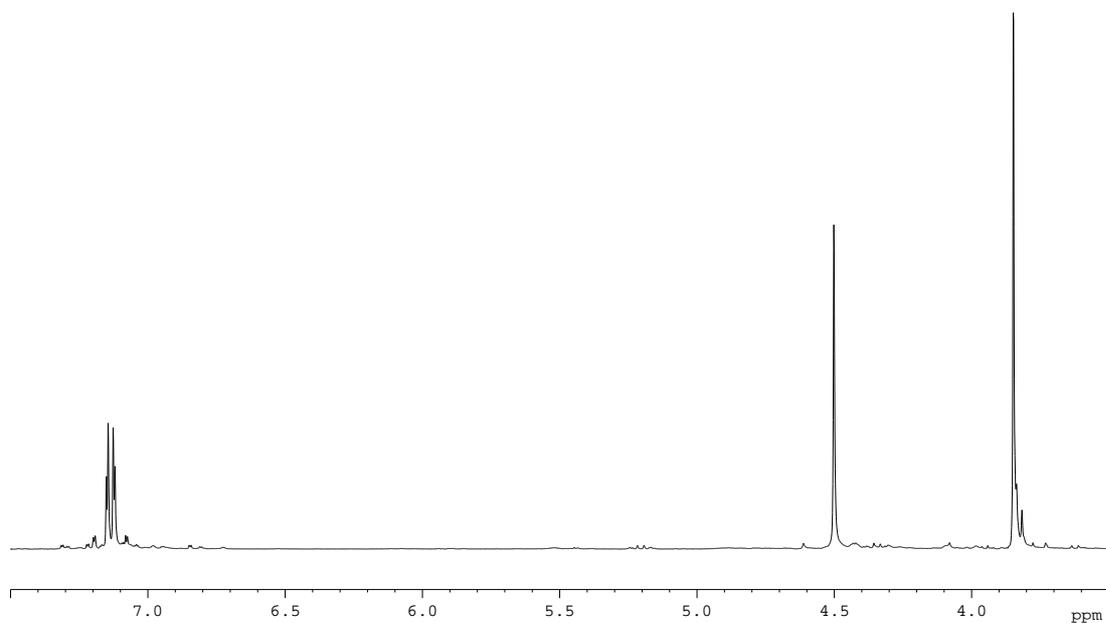


Figura 15: Spettro  $^1\text{H}$  NMR del complesso (3) in  $\text{CD}_3\text{CN}$

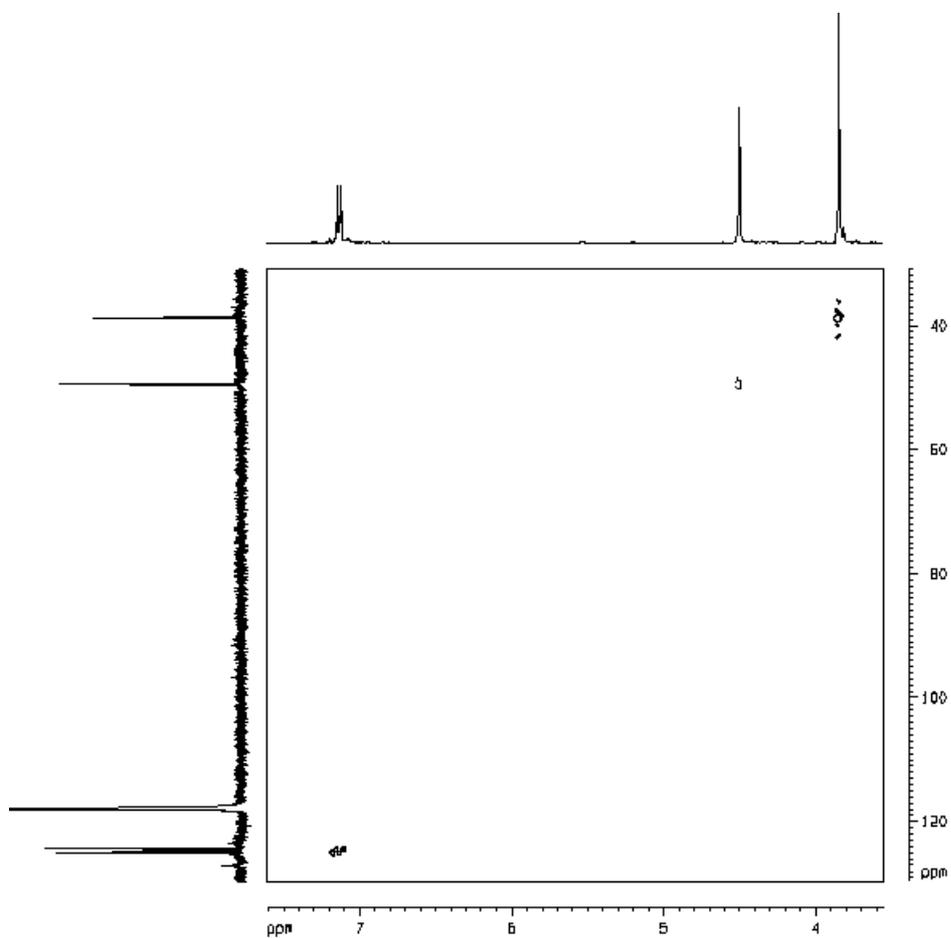
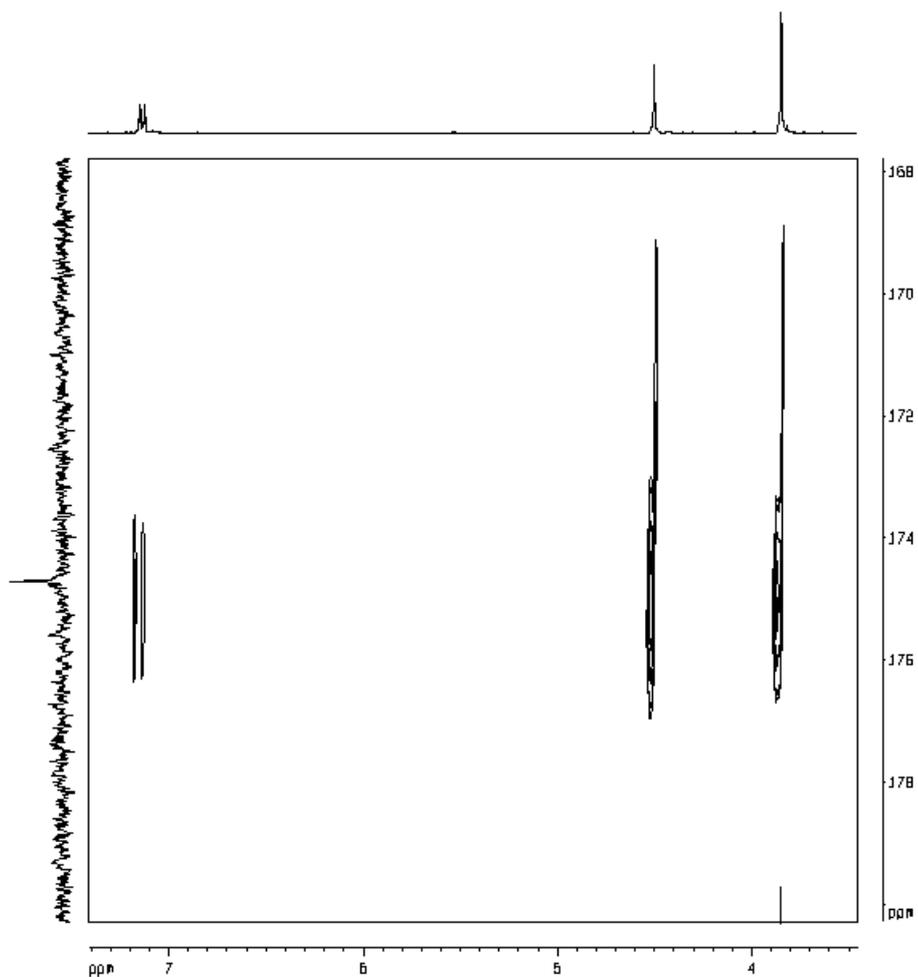


Figura 16: Spettro  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC NMR del complesso (3)



**Figura 17:** Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR della miscela **(2)** e **(3)**: zona che evidenzia la correlazione del carbonio carbenico

Parallelamente a queste prove con il complesso di argento, sono state condotte delle reazioni con lo scopo di sintetizzare *in situ* il legante dicarbenico per deprotonazione del sale di diimidazolio in presenza di una base.

Dalla reazione di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro (o diesafluorofosfato) con NaOAc in presenza di  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  si ottiene un solido il cui spettro  $^1\text{H}$  NMR mostra un pattern di segnali molto simile a quello relativo al complesso **(2)** anche se i *chemical shift* risultano leggermente spostati. Questo fa pensare che il prodotto ottenuto abbia una struttura simile a quella ipotizzata per il complesso **(2)** ma con molecole di dimetilsolfossido coordinate al centro metallico

anziché di acetonitrile; questo giustificerebbe lo spostamento dei segnali osservato. Un'ulteriore possibile spiegazione per questo *shift* dei segnali potrebbe risiedere nella presenza di un controione diverso nella sfera di coordinazione del complesso.

Infine, nella reazione con il precursore  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$  si ottiene, come per il legante 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene, un prodotto la cui formula dovrebbe essere  $\text{RuBr}_2(\text{dicarbene})_2$ .

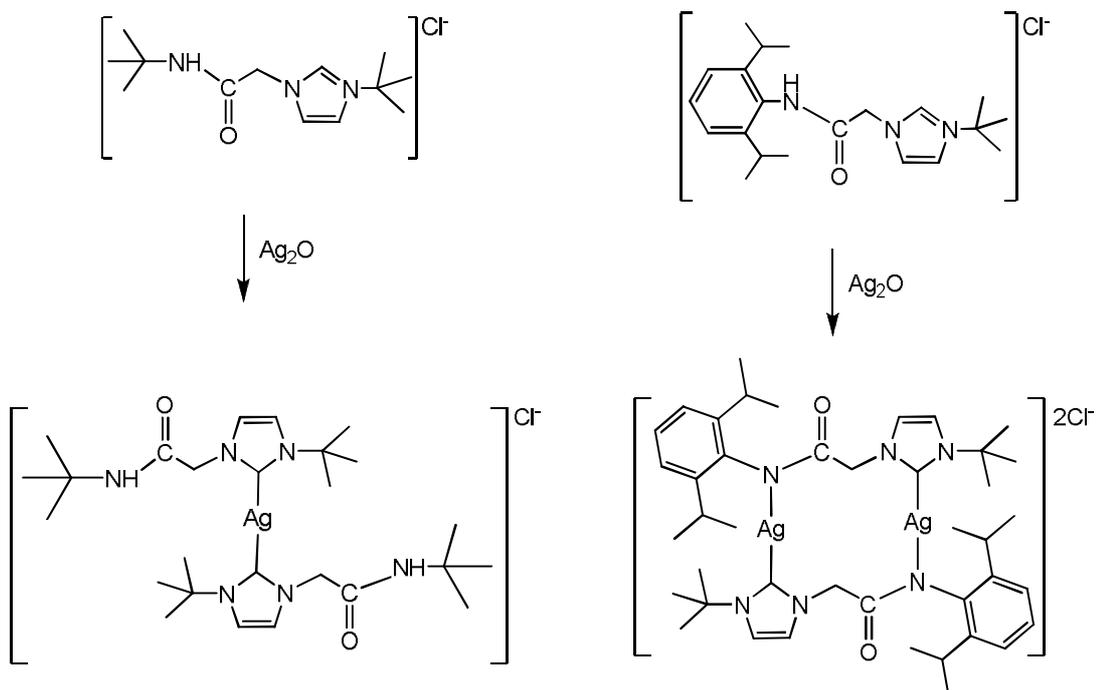
La reazione viene condotta tra  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$  e il sale 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro, in tubo NMR a temperatura ambiente. Si osserva la scomparsa dei segnali relativi al precursore di rutenio e la comparsa di un unico set di segnali relativo al dicarbene coordinato. In analogia con i risultati ottenuti nell'analoga reazione con il dicarbene a ponte metilenico sembra ragionevole proporre una struttura in cui i due leganti dicarbenici giacciono nel piano di un ottaedro e i due leganti alogenuro (bromuri) occupano le due posizioni apicali.

### **4.3 Prove preliminari di sintesi di complessi di rutenio(II) con carbeni funzionalizzati con sostituenti ammidici**

Leganti carbenici con funzionalità ammidiche presente come sostituenti all'azoto dell'eterociclo sono molto interessanti in quanto possono chelare il centro metallico stabilizzandolo. Infatti si può prevedere che questi gruppi funzionali laterali si possano coordinare ad un unico centro metallico in maniera chelata o a ponte tra due centri metallici; inoltre possono formare legami ad idrogeno inter e intramolecolari, aprendo così nuove possibilità per varie e interessanti strutture.

In questo modo, leganti carbenici funzionalizzati con gruppi ammidici, dovrebbero agire, dopo opportuna deprotonazione, come leganti chelanti bidentati anionici consentendo di neutralizzare la carica complessiva del centro metallico di rutenio(II). In questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati i leganti 1-(*t*-butil)-3-[*N*-(*t*-butilacetammido)]imidazolio cloruro e 1-(*t*-butil)-3-[*N*-(2,6-di-*i*-propilfenilacetammido)]imidazolio cloruro; seguendo le procedure in letteratura poi

sono stati sintetizzati i relativi complessi di argento per tentare la via della transmetallazione al centro metallico di rutenio(II).



**Schema 13:** Sintesi dei complessi di argento(I) dei leganti carbenici funzionalizzati con gruppi ammidici

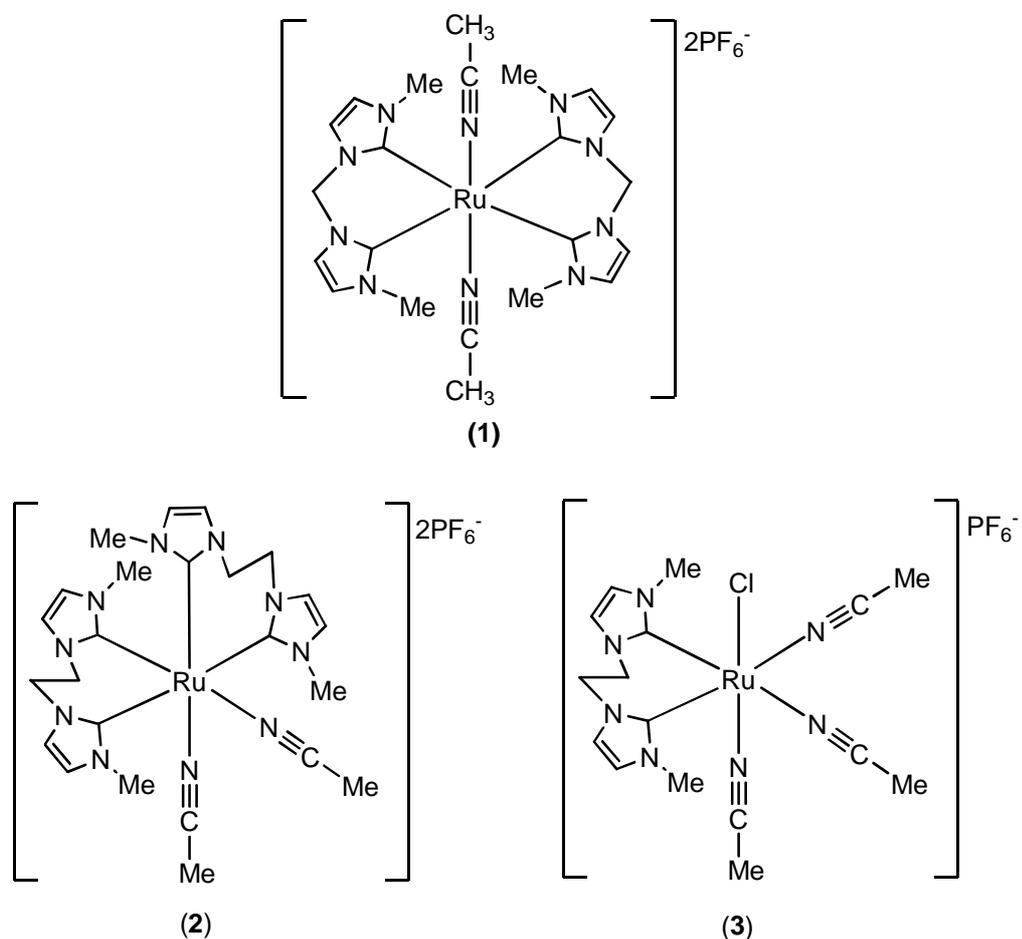
La reazione di transfer dell'unità carbenica a complessi di rutenio(II) come  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$  non ha portato ai risultati ipotizzati. Infatti come prodotto di reazione si isola il sale di imidazolio di partenza. Questo è confermato dal fatto che gli spettri protonici sul solido ottenuto mostrano i segnali relativi al protone legato al carbonio carbenico e al protone dell'azoto ammidico.



## Capitolo 5: CONCLUSIONI

I risultati ottenuti, pur quantitativamente limitati, hanno dato importanti informazioni sulle possibili procedure da adottare per la sintesi di complessi dicarbenici di rutenio(II).

L'utilizzo di precursori metallici con leganti labili come COD o DMSO offre la possibilità di sintetizzare in aceto nitrile una nuova serie di complessi contenenti nella sfera di coordinazione, oltre ad una o due unità dicarbeniche, anche leganti labili, come  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



**Figura 18:** Rappresentazione dei complessi ottenuti

Questo aspetto è particolarmente interessante perché è possibile immaginare la loro sostituzione con leganti neutri o anionici riuscendo così a modulare in maniera molto fine le caratteristiche elettroniche, l'ingombro sterico, la nuclearità e la carica globale

## Conclusioni

dei complessi risultanti. Anche l'osservazione che questi leganti labili possono essere in *cis* suggerisce immediatamente la possibilità di utilizzare complessi di questo tipo come centri di catalisi in cui i reagenti da attivare vengono accomodati uno vicino all'altro nella sfera di coordinazione del metallo.

Il prodotto di reazione dipende in maniera marcata dalla natura dei precursori e dalla particolare procedura sintetica adottata. Da un lato, questo è un aspetto positivo perché mostra una flessibilità verso composti di rutenio con set diverso di leganti, dall'altro esso costituisce una complicazione perché rende difficile avere rese alte in un unico prodotto; si ottengono infatti in qualche caso miscele di prodotti non sempre facilmente isolabili e separabili.

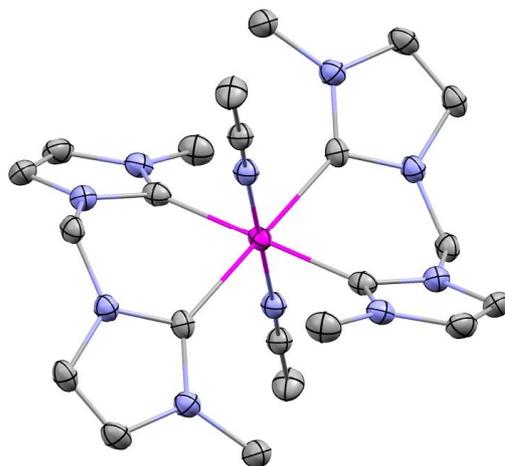
La procedura che dà risultati più chiari coinvolge la reazione di  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2\text{COD}]$  con i sali di diimidazolio; infatti la presenza della base nella sfera di coordinazione del precursore e la buona reattività già a temperatura ambiente permettono la formazione di un unico prodotto. Nel nostro caso questo è stato caratterizzato solo in soluzione, in tubo NMR, perché la procedura per la sintesi del precursore di rutenio è risultata piuttosto ostica e le rese abbastanza basse. Questo ci ha impedito di ripetere le reazioni in condizioni preparative, per cui questa è la prima logica estensione del presente lavoro di tesi.

Dei due approcci generali studiati, il primo, ovvero il transfer del dicarbene da complessi di argento, è risultato di buona generalità ed entrambi i precursori di rutenio,  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{COD}]$ , hanno dato risultati interessanti. Il precursore polimerico richiede temperature più elevate, necessarie a solubilizzarlo; presenta però il vantaggio, oltre ad una facile sintesi, di generare in soluzione una concentrazione bassa di rutenio favorendo in questo modo, per effetto di massa, la formazione di complessi bis-dicarbenici. Il precursore preformato bis-acetonitrilico reagisce invece a temperatura ambiente e dà selettivamente un complesso monodicarbenico.

La seconda procedura, che coinvolge invece la deprotonazione di sali di diimidazolio, non dà sempre risultati positivi, specialmente quando si usa sodio acetato come base esterna e  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  in dimetilsolfossido come precursore. In queste condizioni sperimentali è necessaria una temperatura di reazione piuttosto

alta (ca. 130 °C) e nel caso del dicarbene a ponte metilenico si osserva degradazione del precursore dicarbenico. Va comunque sottolineato che la natura del complesso di rutenio ottenuto dipende dal controanione del sale di imidazolio di partenza. Infatti se è un anione coordinante come un alogenuro è molto probabile che entri nella sfera di coordinazione al posto dell'acetonitrile. Come accennato in precedenza, risultati molto buoni si sono ottenuti quando si opera a temperatura ambiente in CD<sub>3</sub>CN e usando [Ru(OAc)<sub>2</sub>COD] come precursore.

Un ultimo commento può essere riservato al complesso (**1**) di cui abbiamo ottenuto la struttura ai raggi X.



**Figura 19:** Rappresentazione ORTEP del complesso (**1**)

È un complesso dicationico stabilizzato sul piano da due leganti dicarbenici e ci aspettiamo una buona reattività legata alla facilità con cui possono essere rimossi i due leganti assiali. È possibile immaginare la formazione di polimeri organometallici mediante l'utilizzo di leganti bidentati neutri o mono- e dianionici.

L'interesse per strutture di questo tipo è evidente se si considera che le coppie Ru(II)/Ru(III) e Ru(II)/Ru(IV) sono coinvolte nell'evoluzione di ossigeno dall'acqua, foto indotto o in presenza di un ossidante sacrificale.

## *Conclusioni*

**Capitolo 6: BIBLIOGRAFIA**

- [1] B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 960.
- [2] S. Y. Lu, P. Quayle, F. Heatley, C. Booth, S. G. Yeates, J. C. Padget, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 2692.
- [3] W. J. Feast, D. B. Herrison, *Polym. Bull.*, **1991**, *25*, 343.
- [4] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 18.
- [5] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.
- [6] M. T. Lee, C. H. Hu, *Organometallics*, **2004**, *23*, 976.
- [7] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. L. Choi, S. D. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2546.
- [8] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3978.
- [9] J. J. Van Veldhuizen, J. J. Campbell, R. E. Giudici, A. K. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6877.
- [10] J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. K. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12502.
- [11] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. K. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *124*, 4954.
- [12] H. M. Lee, D. C. Smith, Z. J. He, E. D. Stevens, C. S. Yi, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2001**, *20*, 794.
- [13] M. Poyatos, P. Uriz, J. A. Mata, C. Claver, E. Fernandez, E. Peris, *Organometallics*, **2003**, *22*, 440.
- [14] A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. M. Crudden, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3459.
- [15] E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.*, **2001**, 201; W. A. Herrmann, C. P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *557*, 93.
- [16] J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2002**, *21*, 700.

## Bibliografia

- [17] a) M. Poyatos, F. Marquez, E. Peris, C. Claver, E. Fernandez, *New. J. Chem.* **2003**, 27, 425; b) J. Schwarz, V. P. W. Bohm, M.G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Hieringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem.sEur. J.*, **2000**, 6, 1773.
- [18] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2371; b) W. A. Herrmann, C. Brossmer, C. P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Ofele, M. Beller, *Chem.sEur. J.* **1997**, 3, 1357; c) W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Ofele, C. P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1844.
- [19] a) A. K. Chatterjee, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 1939; b) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2247; c) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 18; d) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 2490.
- [20] a) V. P. W. Bohm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 4036; b) S. Grundemann, M. Albrecht, A. Kovacevic, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2163.
- [21] S. Burling, L. D. Field, H. L. Li, B. A. Messerle, P. Turner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3179.
- [22] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1291; b) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2239; c) J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 841; d) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2781.
- [23] a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39; b) R. Singh, S. P. Nolan, *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.*, **2006**, 102, 168; c) S. D. González, S. P. Nolan, *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.*, **2005**, 101, 171; d) S. P. Nolan (Ed.), *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley, Weinheim, **2006**.
- [24] L. H. Gade, S. Bellemin-Laponnaz, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 718.
- [25] C. H. Leung, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2006**, 25, 6099
- [26] M. Poyatos, E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1793.

- [27] S. Sanz, A. Azua, E. Peris, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 9339.
- [28] I. Özdemir, S. Demir, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, L. Toupet, C. Bruneau, P. H. Dixeuf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1942.
- [29] C. Marshall, M. F. Ward, W. T. A. Harison, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3970.
- [30] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics*, **2003**, 22, 1110.
- [31] H. M. J. Wnag, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **1998**, 17, 972.
- [32] C. Gandolfi, M. Heckenroth, A. Neels, G. Laurency, M. Albrecht, *Organometallics*, **2009**, 28, 5112.
- [33] (a) X.-Q. Xiao, G.-X. Jin, *Dalton Trans.*, **2009**, 9298; (b) G. Su, X.-K. Huo, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 533.
- [34] Y. Cheng, X.-Y. Lu, H.-J. Xu, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 430.
- [35] a) C. Tubaro, A. Biffis, C. Gonzato, M. Zecca, M. Basato, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 250, 1; b) A. Biffis, C. Tubaro, G. Buscemi, M. Basato, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 189; c) C. Tubaro, A. Biffis, E. Scattolin, M. Basato, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 4187; d) A. Biffis, G. G. Lobbia, G. Papini, M. Pellei, C. Santini, E. Scattolin, C. Tubaro, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3760; e) A. Biffis, C. Tubaro, G. Buscemi, M. Basato, *Catal Today*, **2009**, 140, 84; f) A. Biffis, L. Gazzola, P. Gobbo, C. Tubaro, G. Buscemi, M. Basato, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 3189; g) A. Biffis, C. Tubaro, E. Scattolin, M. Basato, G. Papini, C. Santini, E. Alvarez, S. Conejero, *Dalton Trans.*, **2009**, 7223; h) A. Biffis, C. Tubaro, G. Buscemi, M. Basato, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Appl. Organomet. Chem.*, **2010**, 24, 285; i) L. Gazzola, C. Tubaro, A. Biffis, M. Basato, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 482.
- [36] M. Basato, C. Tubaro, A. Biffis, M. Bonato, G. Buscemi, F. Lighezzolo, P. Lunardi, C. Vianini, F. Benetollo, A. Del Zotto, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1516-1526.
- [37] S. Bambirra, D. V. Leusen, C. G. J. Tazelaar, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics*, **2007**, 26, 1014

## Bibliografia

- [38] M. K. Samantaray, K. Pang, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4153.
- [39] A. Paczal, A. C. Bényei, A. Katschy, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 5969.
- [40] C. A. Quezada, J. C. Garrison, M. J. Panzner, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4846.
- [41] B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. E. Ryder, *Dalton Trans.*, **1977**, 719.
- [42] B. Heiser, E. A. Broger, Y. Cramer, *Tetrahedron:Asymmetry*, **1991**, Vol. 2, *1*, 51.
- [43] APEX II Software User Guide, SAINT Version 7.06a, SADABS, Version 2.01, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2008.
- [44] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Göttingen, Germany, **1997**.
- [45] H.-J. Park, K. H. Kim, S. Y. Choi, H.-M. Kim, W. I. Lee, Y. K. Kang, Y. K. Chung, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 7340.