

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

Sintesi di nuovi complessi dinucleari con leganti dicarbene-difenolato

Relatore: Prof. Marco Baron

Controrelatore: Da assegnare

Laureando: Salvatore Lorenzo Di Donato

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

INDICE

1 INTRODUZIONE	1
1.1 Carbeni N-Eterociclici (NHC)	1
1.1.1 Struttura elettronica degli NHC derivati da imidazolio.....	2
1.1.2 Dimerizzazione degli NHC liberi.....	3
1.1.3 Proprietà stereoelettroniche degli NHC come leganti.....	4
1.1.4 Leganti bis-(NHC)-bis-(Fenolato).....	6
1.2 Complessi eterobimetallici con leganti di tipo Salen.....	7
1.3 Catalizzatori di reazioni fra CO ₂ ed epossidi.....	8
1.4 Magneti a singola molecola.....	10
2 OBIETTIVI DELLA TESI	13
3 RISULTATI E DISCUSSIONE	15
3.1 Sintesi del prolegante [H ₄ L]Br ₂	15
3.2 Sintesi dei complessi metallici precursori.....	19
3.2.1 Sintesi del complesso [Fe(acac) ₂ (H ₂ L)]Br.....	19
3.2.2 Sintesi del complesso [MnBrL].....	20
3.3 Tentativi di sintesi dei complessi eterobinucleari.....	21
3.3.1 Tentativo di sintesi del complesso [(acac) ₂ Fe ^{II} -(μ-O) ₂ -Mn ^{III} BrL].....	22
3.3.2 Tentativo di sintesi del complesso [(acac) ₂ Cu ^{II} -(μ-O) ₂ -Mn ^{III} BrL].....	24
3.3.3 Tentativo di sintesi del complesso [(acac) ₂ Fe ^{III} -(μ-O) ₂ -Mn ^{III} BrL] ⁺	28
4 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE	37
5 PARTE SPERIMENTALE	41
5.1 TECNICHE ANALITICHE	41
5.1.1 Spettroscopia NMR.....	41
5.1.2 Spettroscopia IR.....	41
5.1.3 Spettroscopia UV-Vis.....	41
5.1.4 Spettrometria ESI-MS.....	41

5.2 Procedure sintetiche	42
5.2.1 Sintesi del legante “[H₄L]Br₂”	42
5.2.2 Sintesi del complesso [Fe(acac)₂(H₂L)]Br	45
5.2.3 Sintesi del complesso [MnBrL]	46
5.2.4 Tentativo di sintesi del complesso	47
[(acac)₂Fe^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL]	47
5.2.5 Tentativo di sintesi del complesso	47
[(acac)₂Cu^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL]	47
5.2.6 Tentativo di sintesi del complesso	48
[(acac)₂Fe^{III}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL]⁺	48
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	51
APPENDICE	55
Spettro ESI-MS del MeOH solvente	55
Spettro ESI-MS del Cu(acac)₂ reagente	55
Spettro ESI-MS del Fe(acac)₂ reagente	56
RINGRAZIAMENTI	57

1 INTRODUZIONE

1.1 Carbeni N-Eterociclici (NHC)

Si definisce carbene N-eterociclico (NHC) qualsiasi eterociclo all'interno del quale è presente un carbene sostituito in posizione α da almeno un atomo di azoto¹.

Rispetto ai carbeni identificati o postulati come specie transienti già a partire dal 1855^{2,3}, gli NHC hanno la caratteristica di essere carbeni persistenti e sovente isolabili, per via delle loro proprietà stereoelettroniche (**sezione 1.1.1**) (**sezione 1.1.2**).

Il primo NHC libero e stabile è stato isolato solamente nel 1991 da Arduengo e collaboratori ⁴ (**fig. 1.1**).

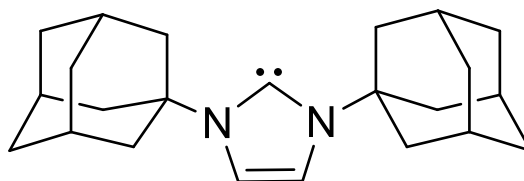


Figura 1.1 | Il primo NHC stabile, ottenuto dalla deprotonazione di un sale di imidazolio ingombrato secondo la procedura sintetica proposta da Arduengo nel 1991⁴. Consiste nella base coniugata di un catione imidazolio N-sostituito da due adamantili.

La scoperta di Arduengo *et Al.* ha generato un seguito enorme in termini di esperimenti e studi teorici, al punto tale che attualmente gli NHC risultano fra i leganti più popolari in chimica organometallica⁵. Infatti, per via del carattere spiccatamente nucleofilo del carbene queste specie trovano impiego come leganti in complessi a base di metalli del blocco d e non solo⁵ (**sezione 1.1.3**).

Nonostante la loro rimarchevole stabilità, comunemente in chimica di sintesi gli NHC non si isolano, ma si preparano in situ per deprotonazione di un opportuno acido coniugato salificato ^{1,5} (**fig. 1.2**).

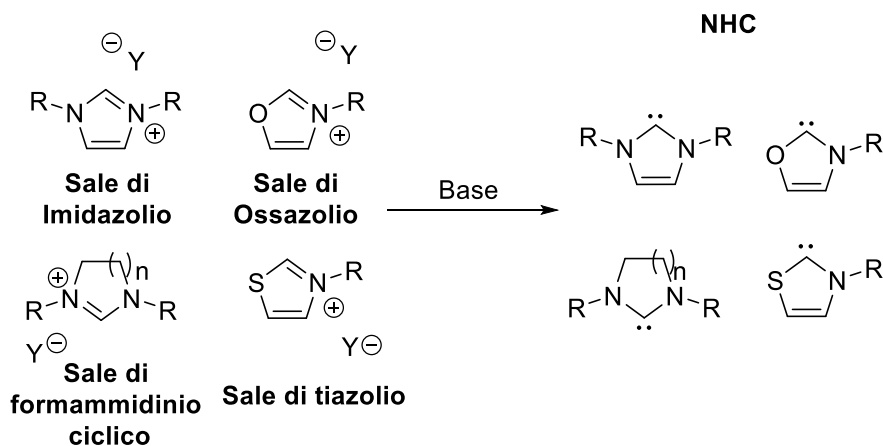


Figura 1.2 | Alcuni esempi di NHC con i loro acidi coniugati. Y^- sta ad indicare un generico anione.¹

Sebbene la definizione di NHC copra quindi numerose classi di carbeni con svariati eteroatomi, gradi di insaturazione e dimensioni d'anello, gli NHC più diffusi sono quelli derivati da sali di imidazolio; proprio come l'NHC di Arduengo (**fig.1.1**) ⁶. Per questo motivo verranno trattate nel dettaglio le proprietà stereoelettroniche solo di questa sottoclasse. Peraltro, in questo lavoro sono stati utilizzati NHC derivanti esclusivamente da sali di imidazolio N-sostituiti con anelli fenolici (**sezione 1.1.4**).

1.1.1 Struttura elettronica degli NHC derivati da imidazolio

Questa tipologia di NHC prevede un carbene in stato di singoletto i cui sostituenti in α sono i due atomi di azoto del backbone imidazolico; dunque, si instaura un angolo N-C-N rigido adiuvante l'ibridazione sp^2 del carbene⁶.

Il doppietto elettronico del carbene si trova nell'orbitale ibrido sp^2 del carbonio (HOMO), mentre l'orbitale p_z di quest'ultimo (vuoto) rappresenta il LUMO⁷(**figura 1.3**). Questo assetto elettronico è particolarmente stabile poiché la lacuna elettronica del LUMO viene compensata mesomericamente

dagli orbitali p_z dei due atomi di azoto, al contempo responsabili (per effetti induttivi) dell'abbassamento dell'energia dell'orbitale HOMO^{5,6}.

Infine, la completa insaturazione del backbone imidazolico comporta ulteriore stabilizzazione, per via della delocalizzazione della lacuna elettronica sul carbene (guadagno di circa 25 kcal/mol)⁶.

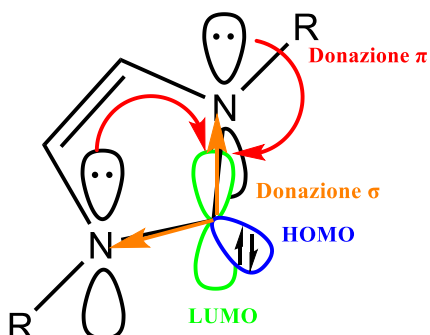


Figura 1.3| Struttura elettronica di un NHC base coniugata di un catione imidazolio.

Il doppio legame nel backbone contribuisce alla donazione pi-greco al carbonio carbenico⁶.

1.1.2 Dimerizzazione degli NHC liberi

I carbeni liberi sono fondamentalmente 1,1-dipoli, motivo per cui sono soggetti all'equilibrio di Wanzlick⁸. In questo equilibrio due equivalenti di carbene dimerizzano per dare un equivalente di etene tetrasostituito. Nel caso degli NHC derivati da sali di imidazolio, è possibile spostare l'equilibrio verso sinistra sostituendo gli atomi di azoto in α al carbene con gruppi stericamente ingombranti (**figura 1.4**).

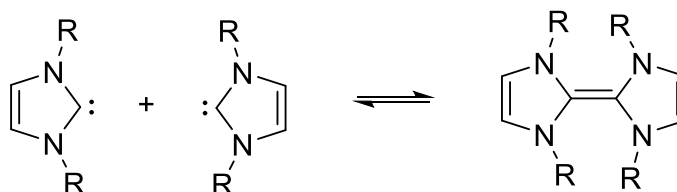


Figura 1.4| Equilibrio di Wanzlick⁸. I gruppi R ingombranti spostano l'equilibrio a sinistra per motivi di ingombro sterico.

1.1.3 Proprietà stereoelettroniche degli NHC come leganti

In chimica organometallica, gli NHC condividono con le fosfine la caratteristica di essere leganti monodentati a due elettroni⁶. Tuttavia, confrontando gli spettri IR di complessi del tipo $[\text{Ni}^0(\text{NHC})(\text{CO})_3]$ con complessi del tipo $[\text{Ni}^0(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$ emerge che lo stretching CO cade a numeri d'onda più bassi nel caso dei complessi $[\text{Ni}^0(\text{NHC})(\text{CO})_3]$, ovvero che gli NHC sono più σ donatori delle fosfine^{5,9}. Mediante cristallografia ai Raggi X Cardin *et Al.* ha evidenziato come gli NHC siano al contrario debolmente π -acidi¹⁰. L'acidità π degli NHC è quasi sempre trascurabile, anche se diventa significativa nella coordinazione dei metalli del Gruppo 11⁵ (**fig. 1.5**).

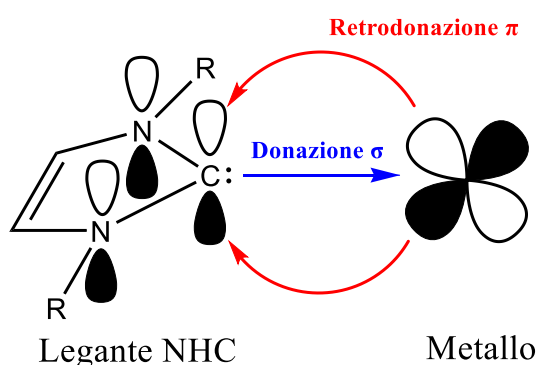


Figura 1.5 | Descrizione schematica del legame NHC-Metallo. La retroaccezione π è meno forte che in altri leganti π acidi (e.g. CO), dato che la lacuna elettronica sul carbene è parzialmente colmata.

Come risultato, generalmente i legami M-NHC risultano termodinamicamente più stabili rispetto agli analoghi legami M- PR_3 ⁶. Inoltre, contrariamente alle fosfine gli NHC si legano anche a centri metallici dove il backbonding- π non è possibile; vale a dire lantanidi, attinoidi, metalli alcalini, metalli alcalino-terrosi e metalli del blocco d in alto stato di ossidazione⁵. Peraltro, sono stati isolati complessi M-NHC per ciascun elemento del blocco d (**fig. 1.6**)⁶.

Un ulteriore confronto fra fosfine e NHC come leganti riguarda l'ingombro sterico che determinano attorno il centro metallico. Nelle fosfine, l'ibridazione sp^3 del fosforo fa sì che i sostituenti divergano dal metallo verso l'esterno, descrivendo un cono per rotazione; al contrario negli NHC N-sostituiti i

sostituenti puntano verso il metallo, proteggendolo in maniera analoga ad un ombrello⁶ (**fig. 1.7**). Segue che gli NHC esercitano un maggiore ingombro sterico attorno il metallo, modulabile variando i sostituenti in N. Peraltro, a differenza delle fosfine gli NHC permettono di variare questo parametro in maniera indipendente dalla forza del legame M-L⁶.

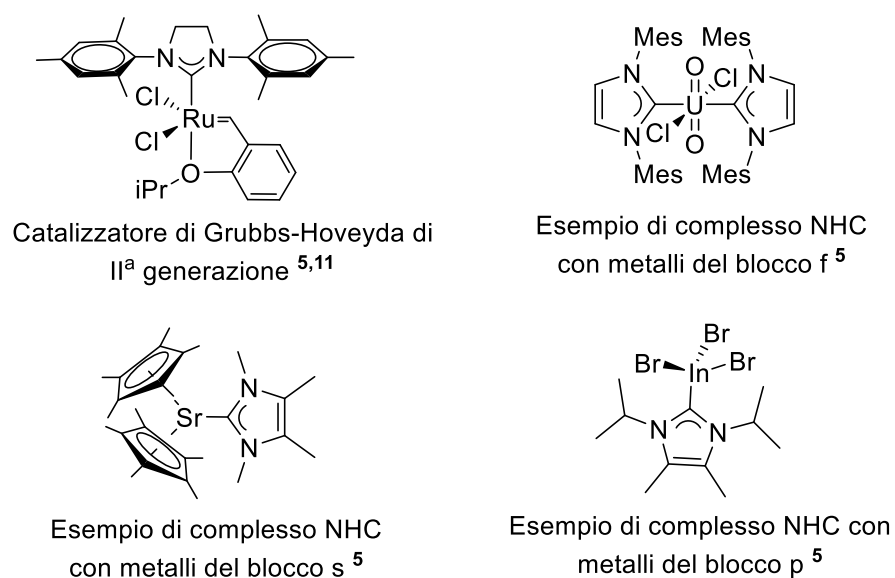


Figura 1.6 | Alcuni esempi di complessi contenenti leganti NHC⁵. Si intende mostrare al lettore la grande variabilità di centri metallici che si possono legare agli NHC.

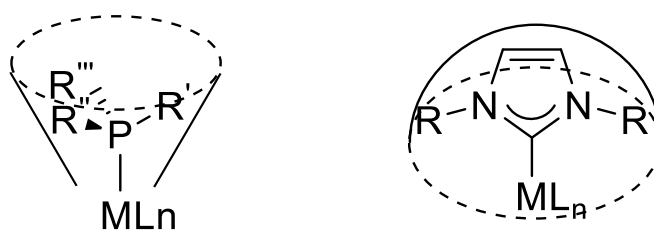


Figura 1.7 | Ingombro sterico a confronto fra NHC e una generica fosfina. Sono indicati gli angoli conici di Tolman⁷. Risulta evidente che il volume sepolto dall'NHC è maggiore di quello della fosfina.

Queste proprietà uniche nel loro genere hanno reso gli NHC fra i leganti più popolari in chimica organometallica, tanto da essere entrati a far parte di catalizzatori di importanza industriale e in anni recenti anche di candidati farmaci⁶.

1.1.4 Leganti bis-(NHC)-bis-(Fenolato)

I leganti bis-(NHC)-bis-(fenolato) sono leganti tetradentati ibridi di tipo L_2X_2 . Fanno parte della classe dei leganti NHC. Contengono due funzioni NHC (parte L_2) e due funzioni fenolato (parte X_2). Sono già stati riportati alcuni esempi di complessi a base di questi leganti (**fig. 1.8**)^{12,13,14}.

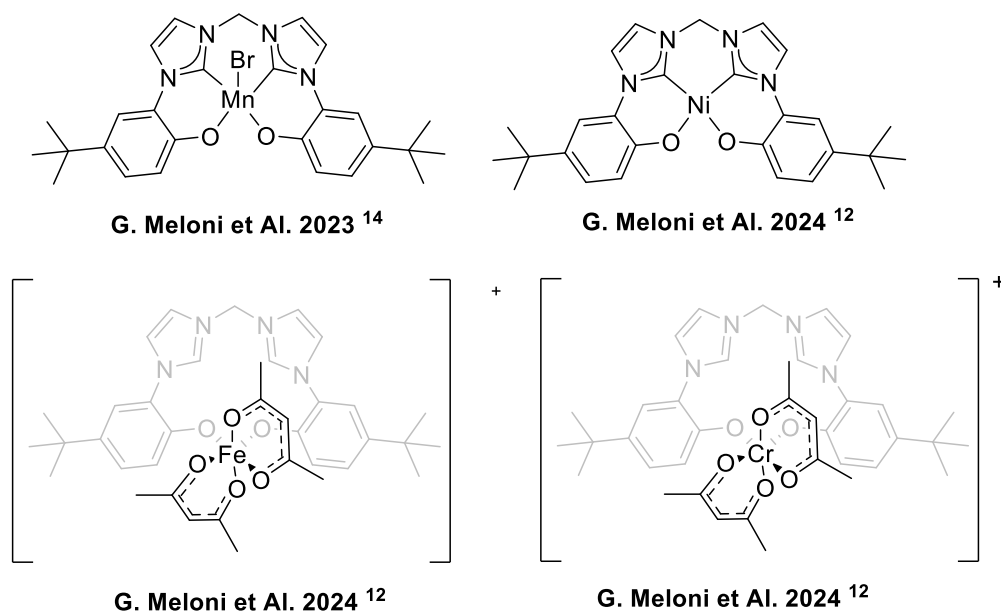


Figura 1.8 | Alcuni esempi di complessi contenenti leganti bis-(NHC)-bis-(fenolato). Appare evidente come questi leganti possano coordinarsi ai centri metallici in modo sia tetradentato che bidentato.

1.2 Complessi eterobimetallici con leganti di tipo Salen

I leganti di tipo Salen sono una classe di leganti tetradentati di tipo L_2X_2 . Sono caratterizzati da due funzioni fenolato (parte X_2) e due atomi di azoto imminici (parte L_2) (**fig. 1.9**)¹⁵.

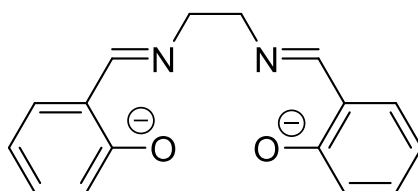
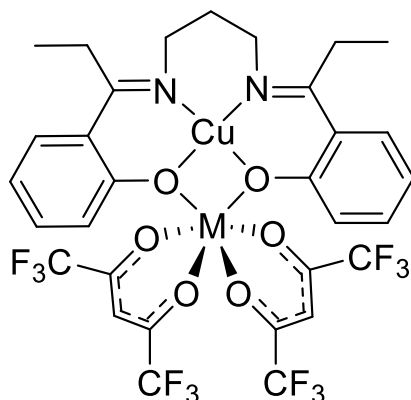


Figura 1.9] Il legante Salen deprotonato, una doppia base di Schiff data dalla condensazione di due equivalenti di salicilaldeide con un equivalente di 1,2-diamminoetano. Da esso prende il nome l'omonima categoria che include analoghi e derivati.¹⁵

Questa classe di leganti si distingue per la capacità di stabilizzare per effetto chelato un'ampia gamma di metalli¹⁵, alcuni dei quali costituiscono importanti catalizzatori come ad esempio quello di Jacobsen¹⁶.

Brewer et Al. hanno mostrato che un complesso di tipo Salen con il rame(II) è in grado di formare addotti binucleari stabili insieme a esafluoroacetilacetoni bivalenti di diversi metalli di transizione¹⁷ (**fig.1.10**).



Brewer e Sinn, 1987
 $M = \{Ni^{II}, Co^{II}, Fe^{II}, Mn^{II}\}$

Figura 1.10 | Struttura generale della serie di composti eterobimetallici a base di leganti salen isolati da Brewer e Sinn¹⁷.

Il legante di tipo Salen in **(fig. 1.10)** mostra delle importanti somiglianze con i leganti bis-(NHC)-bis(fenolato) che compaiono in **(fig.1.8)**.

Infatti, la struttura dei due leganti è analoga, con la differenza che esattamente al posto degli atomi di azoto imminici del legante Salen, in quello bis(NHC)-bis(fenolato) sono presenti due atomi di carbonio carbenici di tipo NHC. Questa somiglianza ha ispirato il lavoro esplorativo eseguito durante questo internato di tesi.

1.3 Catalizzatori di reazioni fra CO₂ ed epossidi

Nell'ambito della green chemistry, la valorizzazione della CO₂ atmosferica ha assunto un grande rilievo, potendo infatti quest'ultima essere usata come C₁ *building block* in sintesi organica.

Un importante esempio di reazione in cui la CO₂ viene valorizzata è la cicloaddizione con gli ossirani, a dare carbonati ciclici o policarbonati **(fig. 1.11)**¹⁴. Questa reazione è di interesse industriale, in quanto i carbonati ciclici sono impiegati come solventi, reagenti e precursori di polimeri¹⁸.

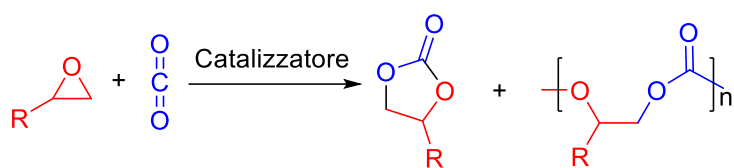


Figura 1.11 Schema di reazione generale fra un epossido e la CO₂.

Tuttavia, la reazione non procede in assenza di un sistema catalitico, poiché la cicloadizione presenta energie di attivazione sfavorevoli¹⁸. Svariate tipologie di catalizzatori sono state scoperte, ma siccome molti di essi richiedono condizioni dure ed energivore (non compatibili con i principi della chimica verde) c'è ancora la necessità di sviluppare sistemi catalitici più efficienti¹⁸. Questo bisogno è uno dei motivi che ha giustificato lo studio preliminare eseguito durante questo internato di tesi.

In generale, i catalizzatori di questa reazione a base di complessi metallici consistono in uno o più centri che, comportandosi da acidi di lewis, accettano elettroni dall'ossigeno dell'ossirano rendendolo suscettibile agli attacchi nucleofili. Spesso è presente una base di lewis ausiliaria agente da nucleofilo^{14,18}. Particolarmente interessanti sono i catalizzatori dinucleari che in molti casi sono stati riportati essere catalizzatori molto efficienti per la formazione di policarbonati (**fig. 1.12**)¹⁹.

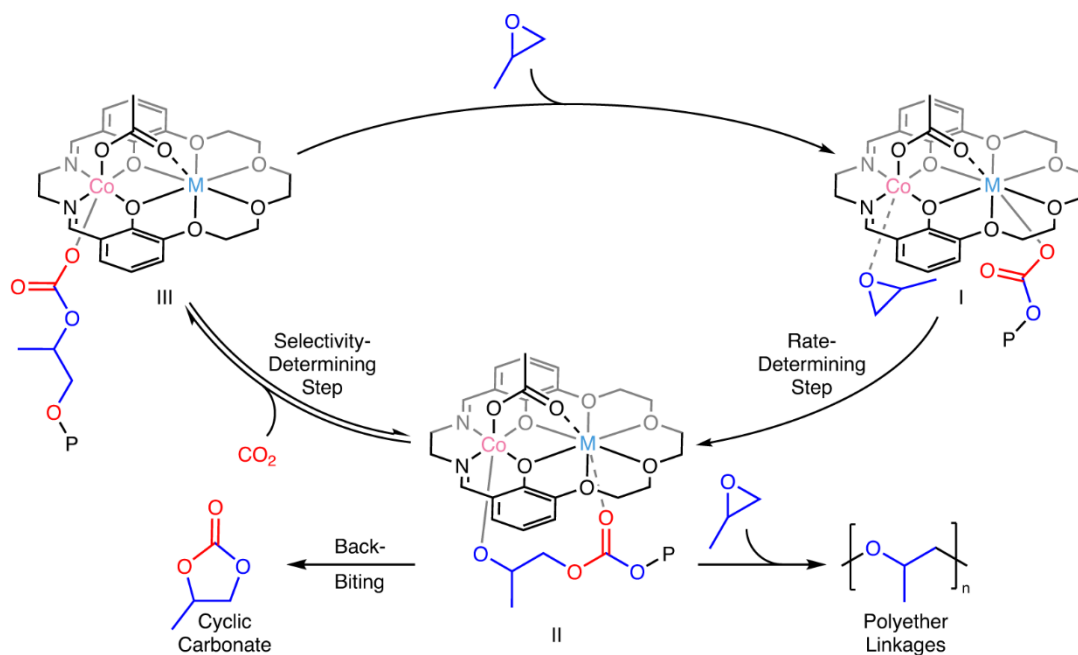


Figura 1.12 | Esempio di ciclo catalitico per la reazione fra epossido e CO₂. La catalisi è mediata da un complesso eterodinucleare di Co(III) e M (metallo alcalino o alcalino terroso) riportato da *F. Fiorentini et al.*¹⁹.

1.4 Magneti a singola molecola

I magneti a singola molecola (SMMs) sono molecole paramagnetiche caratterizzate da una forte anisotropia magnetica e dalla capacità di mantenere una magnetizzazione globale anche in assenza di un campo magnetico esterno a basse temperature²⁰. All'origine di questo comportamento, vi sono sempre specie chimiche con molteplicità di spin di ground state diversa da uno²¹.

A causa delle loro caratteristiche, questi composti risultano desiderabili per realizzare memorie magnetiche ad alta capacità, qubit magnetici e dispositivi spintronici²⁰.

Tuttavia, sebbene siano già state sintetizzate numerose SMM²⁰, esiste ancora un forte interesse per questi composti in quanto quelli sintetizzati fino ad oggi sono poco attraenti per le potenziali applicazioni sopra riportate; infatti, mostrano basse barriere di inversione per la magnetizzazione nello spazio (U_{eff})^{20,22} e basse temperature di blocco magnetico (T_B)^{20,23}. Idealmente, per trovare applicazione tecnologica una SMM dovrebbe avere U_{eff} e T_B quanto più alte possibile²⁰.

Siccome le specie ipotetiche di cui è stata tentata la sintesi in questo lavoro possono contenere ciascuna due centri paramagnetici, ci si attende che siano caratterizzate da alte molteplicità di spin similmente a quanto riportato da *Brewer e Sinn*¹⁷; ovvero che potenzialmente si possano comportare da SMM. Questa prospettiva è uno dei fattori che ha spinto il lavoro pionieristico eseguito in questo internato di tesi.

2 OBIETTIVI DELLA TESI

Allo stato attuale, un'area di ricerca molto popolare in chimica organometallica riguarda la sintesi di complessi di metalli abbondanti nella crosta terrestre con leganti ibridi a base di NHC e donatori hard, come ad esempio i fenolati¹².

Il motivo che ha spinto i chimici metallorganici ad esplorare questo tipo di complessi è la necessità di utilizzare catalizzatori basati su metalli facilmente reperibili, a basso costo, a basso impatto ambientale e quanto più possibile atossici.

Sull'onda di questo nuovo paradigma in chimica metallorganica, nel presente lavoro di tesi è stato compiuto uno studio prettamente esplorativo sulla sintesi di nuovi complessi binucleari di metalli della prima serie di transizione.

L'idea alla base di questa ricerca sta nel tentare di preparare complessi eterobimetallici analoghi a quelli riportati da *Brewer et Al.*¹⁷, impiegando al posto dei leganti Salen alcuni leganti bis-(NHC)-bis-(fenolato) spazialmente equivalenti.

Le motivazioni che hanno spinto a compiere questo studio preliminare sono le potenziali applicazioni di queste ipotetiche molecole; innanzitutto, sulla base di precedenti studi^{14,18,19} risultano possibili catalizzatori nell'ambito della valorizzazione industriale della CO₂. Inoltre, siccome queste molecole dovrebbero possedere un'elevata molteplicità di spin, un'altra prospettiva decisamente interessante consiste nella loro potenziale applicazione come SMMs, ovvero come materiali per memorie magnetiche ad alta densità e qubit magnetici.

In tutti gli esperimenti condotti durante questo internato, è stato impiegato unicamente il legante bis-(NHC)-bis(Fenolato) denominato **L**, in **(fig.2.1)**.

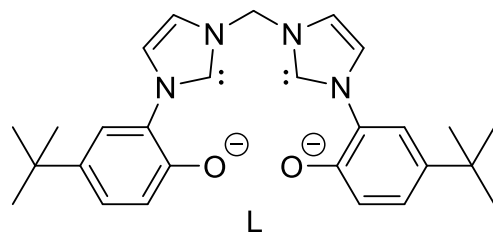


Figura 2.1 | Struttura del legante L. È un esempio di legante bis-(NHC)-bis-(fenolato).

In qualità di candidati centri metallici per i complessi binucleari, sono stati utilizzati precursori contenenti Fe(II), Fe(III), Mn(III) e Cu(II) (**sezione 3.3**).

Dunque, l'obiettivo finale di questo internato di tesi triennale è tentare la sintesi dei complessi binucleari in (**fig. 2.2**) .

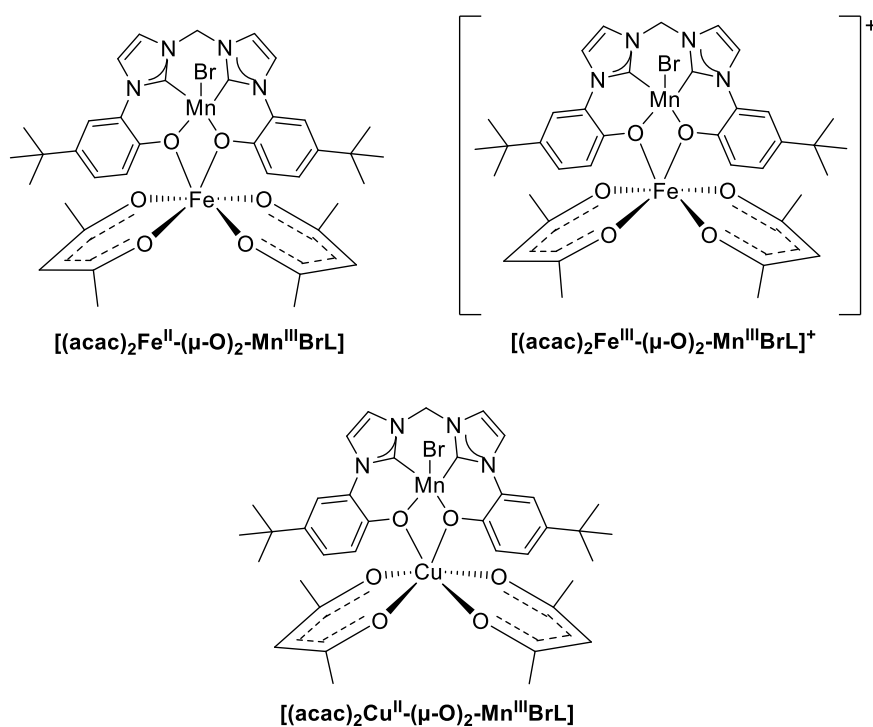


Figura 2.2 | Strutture degli ipotetici complessi binucleari bis-(NHC)-bis-(fenolato) di cui è stata tentata la sintesi.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi del prolegante $[H_4L]Br_2$

Al fine di studiare la formazione di complessi binucleari basati su leganti bis-NHC bis-fenolato, in questo lavoro è stato utilizzato un solo legante dicarbene-difenolato, ossia il legante L (**fig. 2.1**). Come per la maggior parte delle reazioni di complessazione degli NHC con i metalli, occorre attivare un precursore del legante NHC, vale a dire un prolegante.

Il legante L è stato infatti coordinato ai vari metalli deprotonando in situ il prolegante $[H_4L]Br_2$.

Siccome il prolegante $[H_4L]Br_2$ non era disponibile in laboratorio, è stato sintetizzato ex-novo, seguendo un protocollo ottimizzato e standardizzato dal gruppo di ricerca che ha ospitato questo internato di tesi¹⁴ (**fig. 3.1**).

Il primo step della sintesi (*i*) consiste nel formare un anello imidazolico sostituito (**2**). Il secondo stadio (*ii*) consiste nell'ottenere un sale di bis(imidazolio) (**3**) con un metilene a ponte. L'ultimo stadio (*iii*) consiste nella demetilazione dei gruppi metossi, al fine di ottenere due gruppi fenolici liberi ($[H_4L]Br_2$).

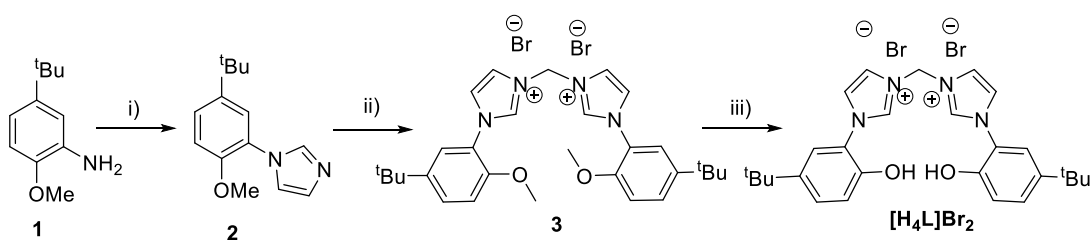


Figura 3.1 | Schema della procedura sintetica per preparare il precursore $[H_4L]Br_2$

Lo step (*i*) della procedura sintetica standardizzata consiste nel preparare il 1-(5-tert-butil-2-metossi-fenil)imidazolo (**2**) a partire dalla 5-tert-butil-o-anisidina (**1**). L'anello imidazolico è stato preparato con una variante della reazione di

Debus-Radzisewski^{24,25}, in cui **(1)** viene fatto reagire in condizioni acide con gliossale, formaldeide e ammonio cloruro (**fig. 3.2**).

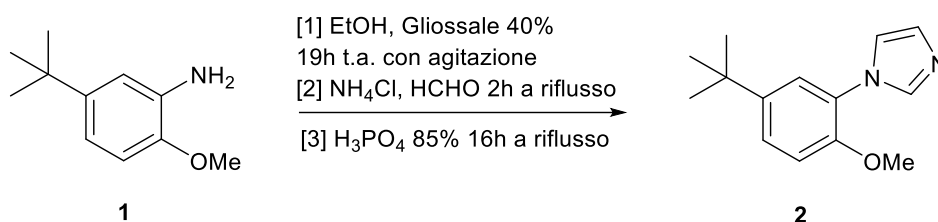


Figura 3.2 | Schema della reazione di formazione del 1-(5-tert-butil-2-metossi-fenil)imidazolo

Dato che la reazione genera una quantità non trascurabile di sottoprodotti¹⁴, **(2)** è stato purificato con una colonna cromatografica al gel di silice (eluente etil acetato).

L'identità del composto è stata verificata mediante spettroscopia ¹H-NMR (**fig. 3.3**). Il prodotto è stato recuperato con una resa del 63%, tenendo conto delle impurezze identificabili nello spettro, prevalentemente acetato di etile. Il gruppo t-butile è chiaramente visibile come singoletto a 1.29 ppm, mentre il singoletto a 3.79 ppm è diagnostico del gruppo metossi. I protoni aromatici e dell'imidazolo risuonano fra 7.03 e 7.87ppm, in particolare il protone precarbenico risuona come doppietto di doppietti a 7.87 ppm.

L'assegnazione dettagliata è disponibile nella **sezione 5.2.1.1**.



Figura 3.3 | Spettro ¹H-NMR dell'1-(5-tert-butil-2-metossi-fenil)imidazolo in DMSO-d₆. I picchi non etichettati corrispondono a impurezze non identificate, o a segnali di solventi residuali.

Il secondo step (ii) consiste in una doppia reazione S_N2, in cui due equivalenti di 1-(5-tert-butil-2-metossi-fenil)imidazolo attaccano agendo da nucleofili (mediante gli atomi di azoto di tipo piridinico) un equivalente di CH₂Br₂. Il prodotto della reazione è un sale dibromuro di bis(imidazolio) unito da un ponte metilene (**3**) (**fig. 3.4**). Sebbene il rapporto stechiometrico sia di 2:1, in realtà è stato impiegato un ampio eccesso di CH₂Br₂. Per le condizioni di reazione si rimanda il lettore alla **sezione 5.2.1.2**. Il prodotto è stato identificato con spettroscopia ¹H-NMR in solvente DMSO-d₆ (**fig.3.5**).

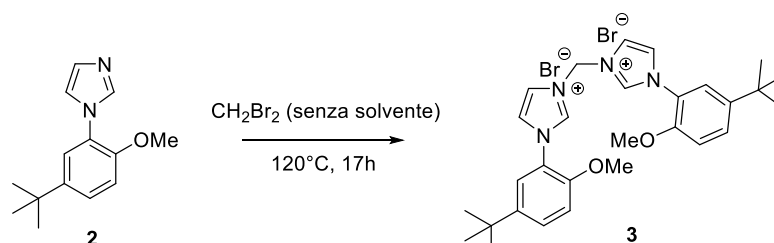


Figura 3.4 | Schema di reazione per la formazione del sale dibromuro di bis(imidazolio) (**3**)

Dallo spettro NMR si distinguono gli stessi segnali di (**2**), ma a campi più bassi a causa delle due cariche positive permanenti che si formano. Più diagnostico è il segnale del metilene fra i due anelli imidazolici, dato dal singoletto a 6.88 ppm.

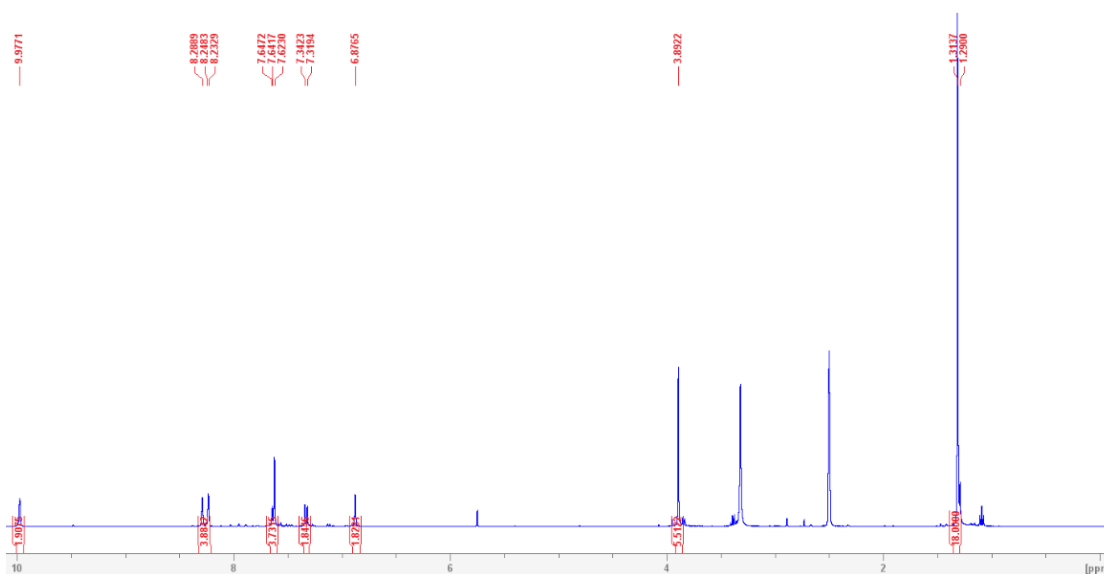


Figura 3.5 | Spettro ¹H-NMR del sale dibromuro di bis(imidazolio) (**3**). Si nota a 1.29 ppm una piccola impurezza dovuta al metossi dell'imidazolo non reagito (**2**). I segnali non etichettati sono di impurezze non identificate oppure di solventi residuali (CH₂Br₂, DMSO-d₅, H₂O).

Il terzo stadio (iii) consiste in una reazione di idrolisi acida, in cui **(3)** perde i metili dei gruppi metossi per dare **[H₄L]Br₂** (**fig. 3.6**). L'ambiente acido è dato da una miscela 1:1 di HBr azeotropico e AcOH glaciale. Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia ¹H-NMR in DMSO-d₆. Lo spettro è fondamentalmente identico a quello della (**fig. 3.5**), con l'unica differenza della comparsa del gruppo -OH(a 10.79 ppm) a discapito di quello del segnale del gruppo metossi (**fig.3.7**).

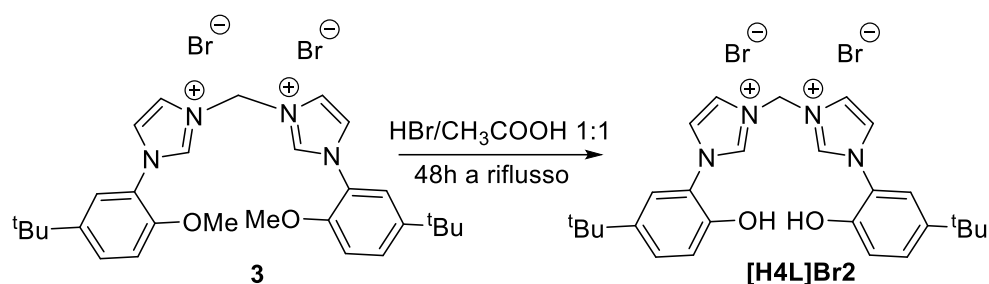


Figura 3.6 | Schema di reazione per la demetilazione di **(3)** a dare **[H₄L]Br₂**.



Figura 3.7 | Spettro ¹H-NMR del prolegante **[H₄L]Br₂**. I picchi non etichettati appartengono a impurezze non identificate o a solventi residuali (H₂O e DMSO-d₅).

3.2 Sintesi dei complessi metallici precursori

Il complesso $[\text{MnBrL}]$ è stato utilizzato come reagente per tentare la sintesi dei complessi $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$ e $[(\text{acac})_2\text{Cu}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$, mentre il complesso $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]\text{Br}$ è stato utilizzato come reagente per tentare la sintesi del complesso $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]^+$ (*fig.2.2*).

Siccome non erano disponibili in laboratorio, questi complessi sono stati preparati secondo procedure sintetiche riportate in letteratura^{12,14}.

3.2.1 Sintesi del complesso $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]\text{Br}$

La sintesi viene eseguita deprotonando il prolegante $[\text{H}_4\text{L}]\text{Br}_2$ in presenza di base (triethylammina), donatore di bromuri (tetraetilammonio bromuro) e ferro acetilacetato(III) in EtOH (*fig. 3.8*).

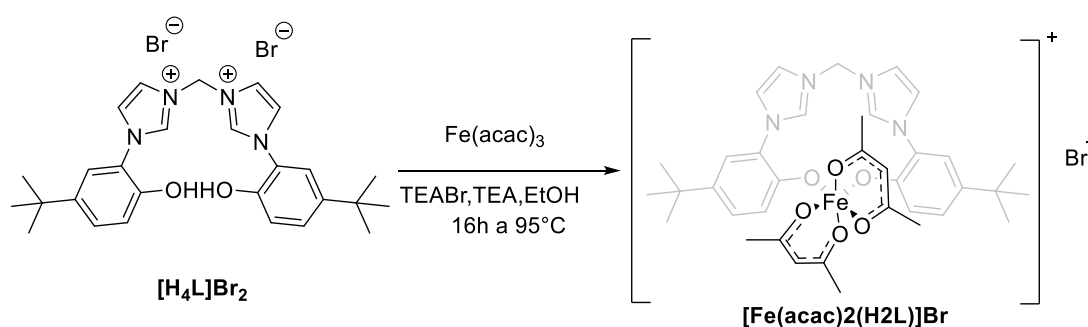


Figura 3.8 | Schema di reazione per la sintesi del complesso $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]\text{Br}$

È stato ritenuto non necessario eseguire caratterizzazioni sul prodotto. Per la procedura sperimentale dettagliata, consultare la **sezione 5.2.2**.

3.2.2 Sintesi del complesso [MnBrL]

La sintesi viene eseguita deprotonando il prolegante **[H₄L]Br₂** in presenza di base (triethylammina), donatore di bromuri (tetraetilammonio bromuro) e manganese acetato (III) diidrato in MeOH (**fig. 3.9**). Per la procedura sperimentale dettagliata, consultare la sezione **5.2.3**.

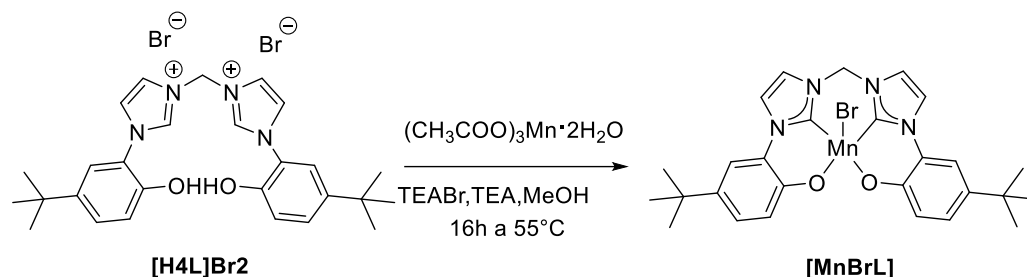


Figura 3.9] Schema di reazione per la sintesi del complesso **[MnBrL²⁻**].

Il prodotto è stato identificato mediante ESI-MS (**fig. 3.10**). Lo spettro è comparabile con quello riportato in letteratura¹⁴.

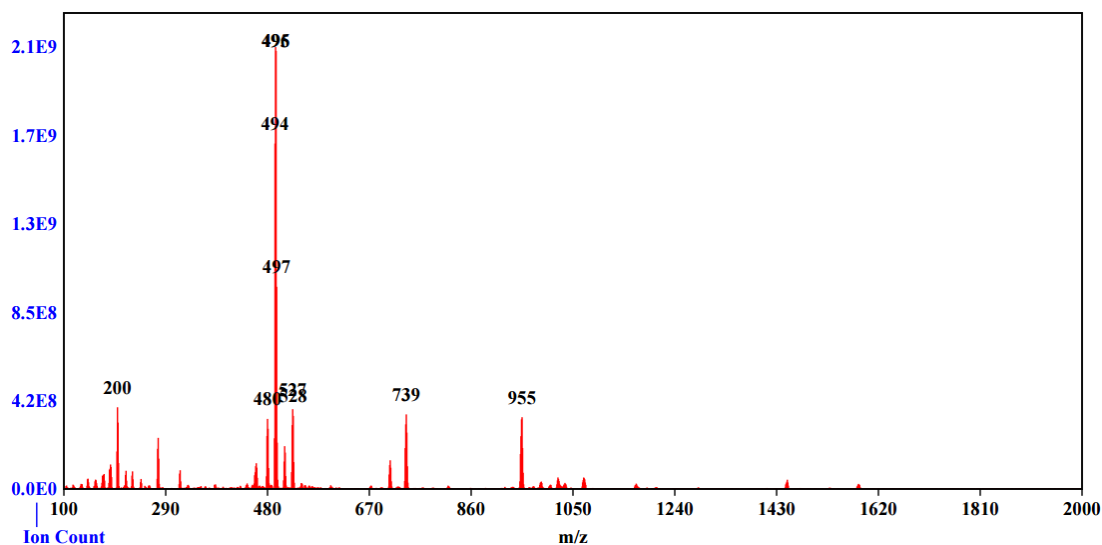


Figura 3.10] Spettro ESI-MS sperimentale del complesso **[MnBrL]**.

3.3 Tentativi di sintesi dei complessi eterobinucleari

È stata tentata la sintesi dei complessi eterobinucleari $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$, $[(\text{acac})_2\text{Cu}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$ e $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]^+$.

A tale scopo, sono state provate delle metodologie preparative simili a quella riportata nel 1987 da *Brewer et Al.* per alcuni complessi binucleari con leganti di tipo Salen¹⁷.

Per la sintesi dei complessi $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$ e $[(\text{acac})_2\text{Cu}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$ l'idea alla base degli esperimenti è quella di formare l'addotto tra $[\text{M}(\text{acac})_2]$ (con M=Fe,Cu) e $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$, semplicemente miscelando i complessi in un solvente adatto (miscela di DCM e MeOH).

Per $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]^+$ il concetto alla base strategia di sintesi è inserzionare il sintone $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]^{2+}$ nell'anione $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{L}]^-$ previa deprotonazione dei carboni precarbenici del catione $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]^+$ in (*fig. 3.8*).

L'eventuale formazione degli addotti è stata monitorata mediante ESI-MS. I campioni sono stati preparati come descritto nella sezione sperimentale. Nel caso dell'ipotetico complesso $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]^+$ è stata anche utilizzata la spettroscopia IR e quella UV-Vis.

3.3.1 Tentativo di sintesi del complesso [(acac)₂Fe^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL]

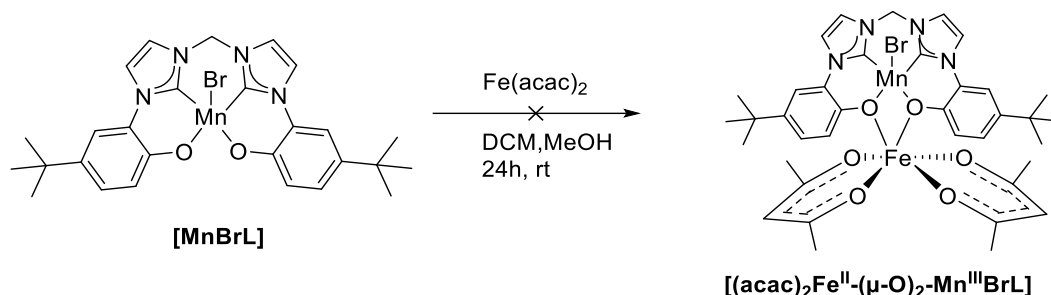


Figura 3.11 | Schema di reazione per la formazione del complesso ipotetico [(acac)₂Fe^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL].

La sintesi è stata tentata su scala molto piccola, con il metodo descritto nella **sezione 5.2.4**.

Dopo 3.5 h è stato registrato uno spettro ESI-MS della miscela di reazione, in condizioni “typical”. Lo spettro non sembra dare evidenze del complesso [(acac)₂Fe^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL] (**fig. 3.12**).

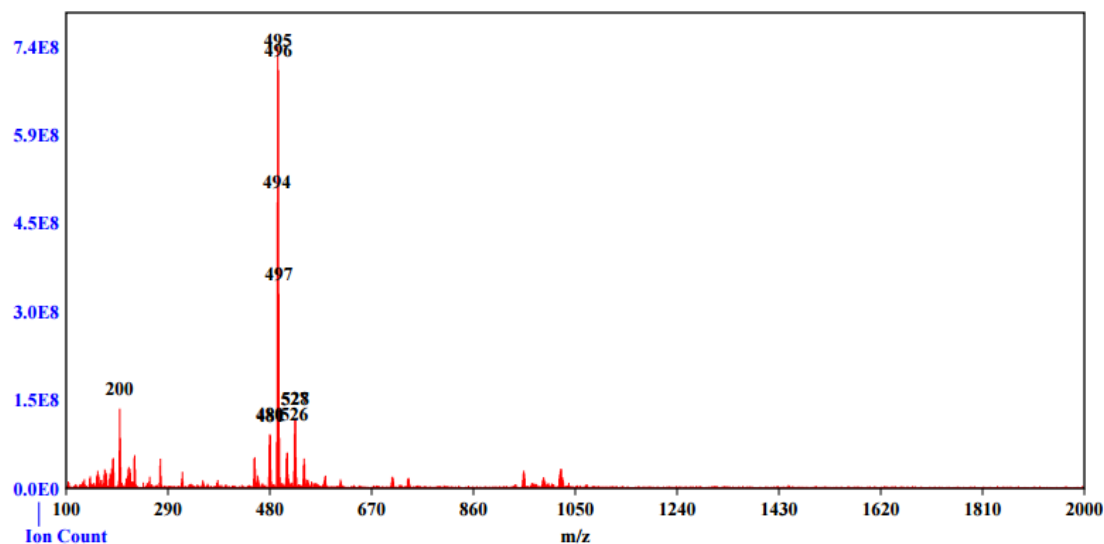


Figura 3.12 | Spettro ESI-MS della miscela di reazione dopo 3.5h, condizioni “typical”.

Nemmeno lo spettro ESI-MS registrato dopo 24h sembra suggerire la formazione del complesso (**fig. 3.13**).

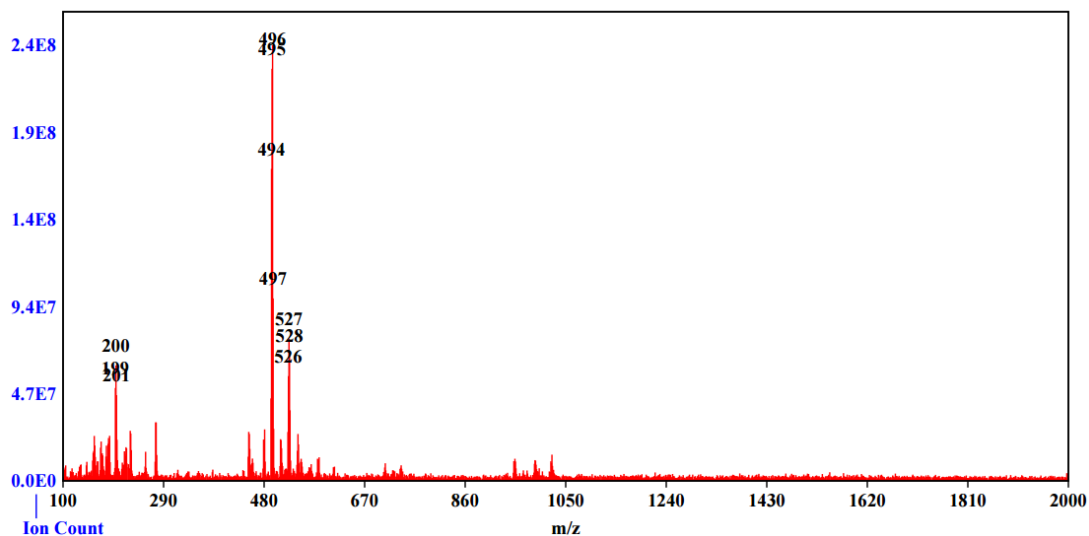


Figura 3.13 | Spettro ESI-MS della miscela di reazione dopo 24h.

Infatti, in entrambi gli spettri ESI-MS sono ben visibili i picchi relativi al complesso **[MnBrL]** (**cf. fig. 3.10**), fatto che porta a formulare due ipotesi; la prima prevede che non si sia formato l'addotto, mentre la seconda prevede che si sia formato ma che nelle condizioni di lavoro ESI-MS non sia sufficientemente stabile per essere rilevato.

È bene notare anche che in entrambi gli spettri sembrano non esserci i picchi di **Fe(acac)₂** (**cf. fig. A3 in appendice**), probabilmente perché l'esperimento è stato condotto all'aria ed essendo in soluzione **Fe(acac)₂** può essere andato incontro a processi redox che coinvolgono il centro di Fe(II) suscettibile all'ossidazione.

In ogni caso, allo stato attuale non è possibile affermare che **Fe(acac)₂** e **[MnBrL]** abbiano reagito in qualsiasi modo. Pertanto, questa prova è stata considerata infruttuosa.

3.3.2 Tentativo di sintesi del complesso [(acac)₂Cu^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL]

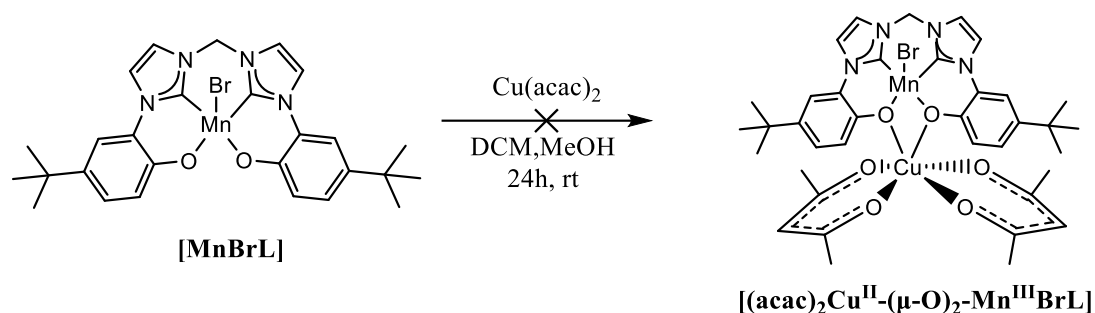


Figura 3.14 | Schema di reazione per la formazione del complesso ipotetico [(acac)₂Cu^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL].

La sintesi è stata tentata su scala molto piccola, con il metodo descritto nella **sezione 5.2.5**.

Dopo 15 min dall'inizio della reazione è stato registrato lo spettro ESI-MS della miscela in condizioni "typical". Lo spettro non sembra dare evidenze del complesso [(acac)₂Cu^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL], ma è confrontabile con quello di [MnBrL] nelle medesime condizioni (cfr. **fig. 3.15** e **fig. 3.10**).

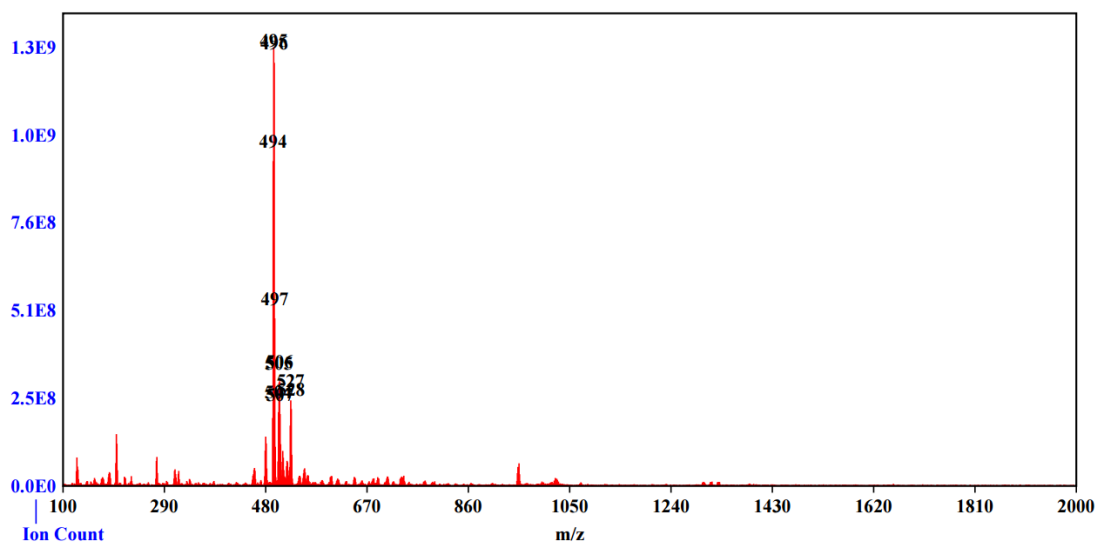


Figura 3.15 | Spettro ESI-MS in condizioni typical per l'ipotetico [(acac)₂Cu^{II}-(μ-O)₂-Mn^{III}BrL] dopo 15 min di reazione.

Successivamente, dopo 16h dall'inizio della reazione sono stati registrati gli spettri ESI-MS in condizioni "typical", "robust" and "fragile" (fig. 3.16, 3.17 e 3.18).

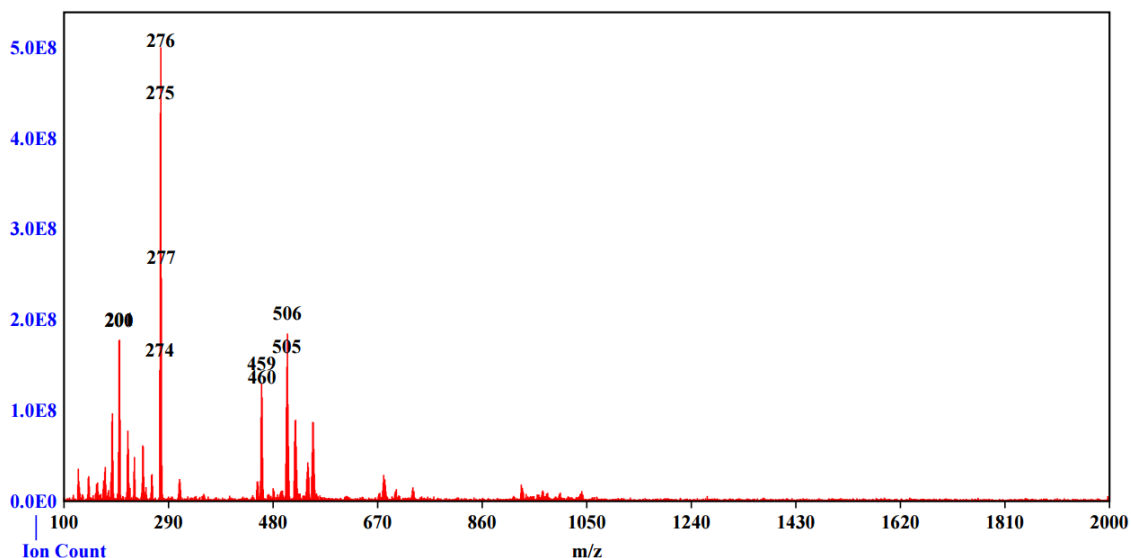


Figura 3.16 | Spettro ESI-MS in condizioni "fragile" per l'ipotetico $[(acac)_2Cu^{II}-(\mu-O)_2-Mn^{III}BrL]$ dopo 16h di reazione.

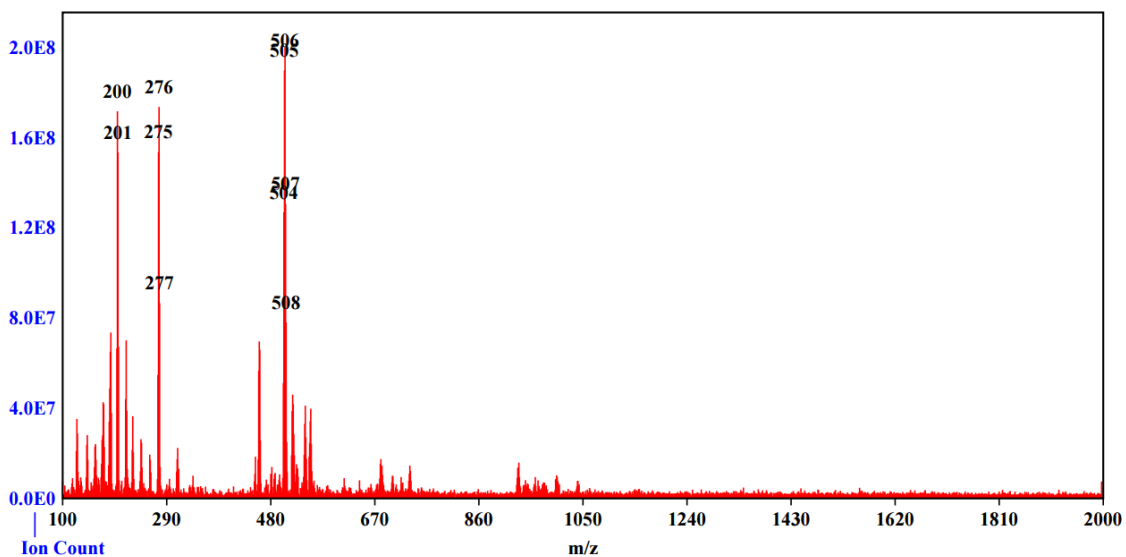


Figura 3.17 | Spettro ESI-MS in condizioni "typical" per l'ipotetico $[(acac)_2Cu^{II}-(\mu-O)_2-Mn^{III}BrL]$ dopo 16h di reazione.

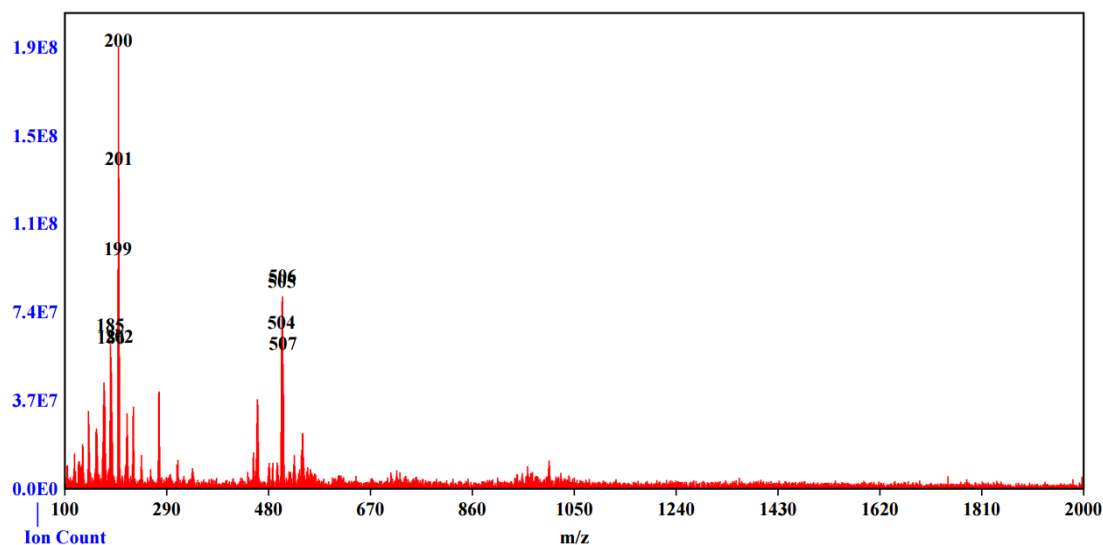


Figura 3.18 | Spettro ESI-MS in condizioni “robust” per l’ipotetico $[(\text{acac})_2\text{Cu}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$ dopo 16h di reazione.

Negli spettri ESI-MS (**fig. 3.16, 3.17 e 3.18**) non sembrano esserci evidenze del complesso $[(\text{acac})_2\text{Cu}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$, bensì di un ipotetico catione di rame (III), ossia $[\text{CuL}]^+$ (**fig. 3.19**). Infatti, questo catione ha una massa molare di 506.11 g/mol (e una esatta di 505.17g/mol), e in tutti e tre gli spettri compaiono due picchi intensi proprio a $m/z = 506$ e $m/z=505$. Inoltre, eccetto che nello spettro in condizioni robust, si osserva un picco intenso a $m/z=276$, rapporto carica su massa che coincide con la massa esatta del cluster $[\text{Mn}(\text{acac})_2+\text{Na}]^+(276.15 \text{ g/mol})$. Il picco è importante perchè se è vero che si è formato il catione $[\text{CuL}]^+$, allora si dovrebbe formare proprio $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$ come sottoprodotto, secondo la seguente reazione:

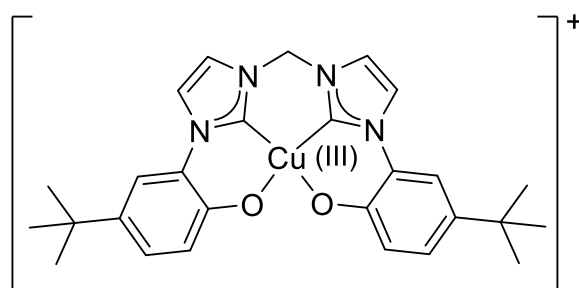
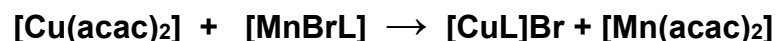


Figura 3.19 | Possibile struttura dell’ipotetico complesso $[\text{CuL}]^+$

Infine, per verificare che gli spettri osservati non fossero dovuti a un qualche intermedio di reazione, a 40h dall'inizio della reazione è stato registrato un ultimo spettro ESI-MS, in modalità typical (**fig. 3.20**).

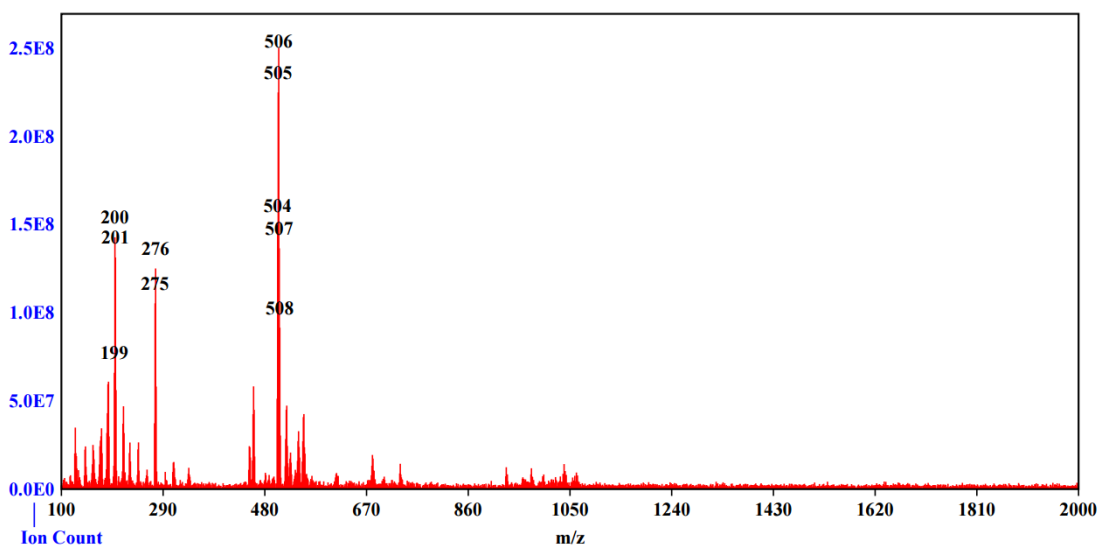


Figura 3.20 | Spettro ESI-MS in condizioni "typical" per l'ipotetico $[(\text{acac})_2\text{Cu}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$ dopo 40h di reazione.

Lo spettro in (**fig. 3.20**) conferma il risultato ottenuto precedentemente nelle medesime condizioni (**cfr. fig. 3.17**), tuttavia i rapporti fra le intensità dei picchi sono diversi nei due casi.

Infine, è importante notare anche che dalle 16h di reazione in poi tutti gli spettri differiscono notevolmente dallo spettro ESI-MS di $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (**fig. A2 in appendice**), ma anche dallo spettro ESI-MS del complesso $[\text{MnBrL}]$ (**cfr. fig. 3.10**).

3.3.3 Tentativo di sintesi del complesso $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]^+$

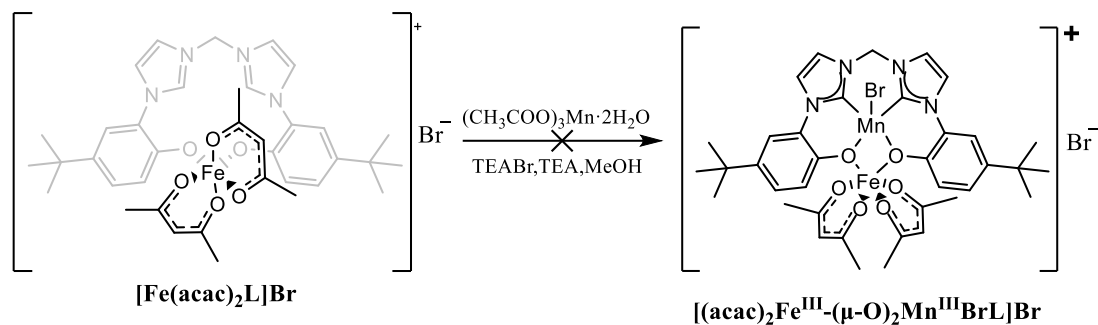


Figura 3.21 | Schema di reazione per la formazione del complesso ipotetico $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]\text{Br}$.

È stato isolato un solido cristallino marrone cioccolato, secondo la procedura riportata nella **sezione 5.2.6**.

A scopo puramente qualitativo è stato registrato uno spettro UV-Vis del composto in DCM, con due concentrazioni diverse (**fig. 3.22**) (**tab. 3.1**).

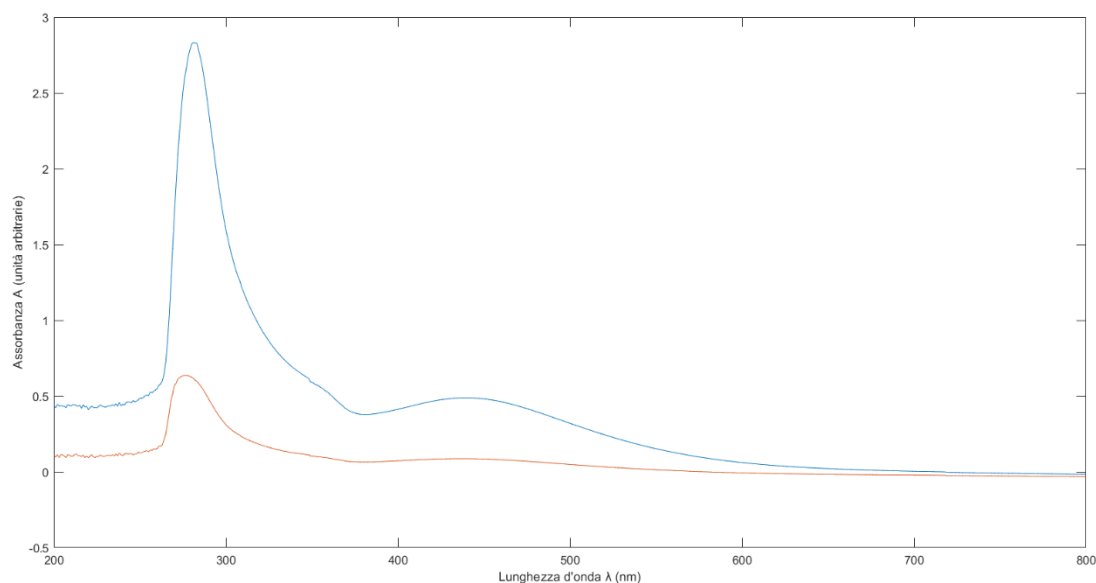


Figura 3.22 | Spettro UV-Vis del composto incognito in DCM. La curva blu rappresenta lo spettro registrato a concentrazione 60mg/L, mentre quella arancione rappresenta lo spettro registrato a concentrazione 10 mg/L.

Tabella 3.1| Parametri dei massimi relativi degli spettri di assorbimento in **fig.3.22** .

Concentrazione	Massimo di assorbanza 1 (unità arbitrarie)	Lunghezza d'onda (nm)	Massimo di assorbanza 2 (unità arbitrarie)	Lunghezza d'onda (nm)
60 mg/L	2.83	281	0.49	439
10 mg/L	0.64	276	0.087	438

Le bande intorno ai 280nm sono state ipotizzate essere correlate ad una transizione $\pi \rightarrow \pi^*$, dovuta al sistema aromatico del legante L. Le bande attorno ai 440 nm sono state invece assegnate a una banda di trasferimento di carica.

È stato ritenuto opportuno confrontare lo spettro in (**fig. 3.22**) con lo spettro UV-Vis di letteratura del complesso **[MnBrL]**, registrato in acetonitrile(**fig. 3.23**).

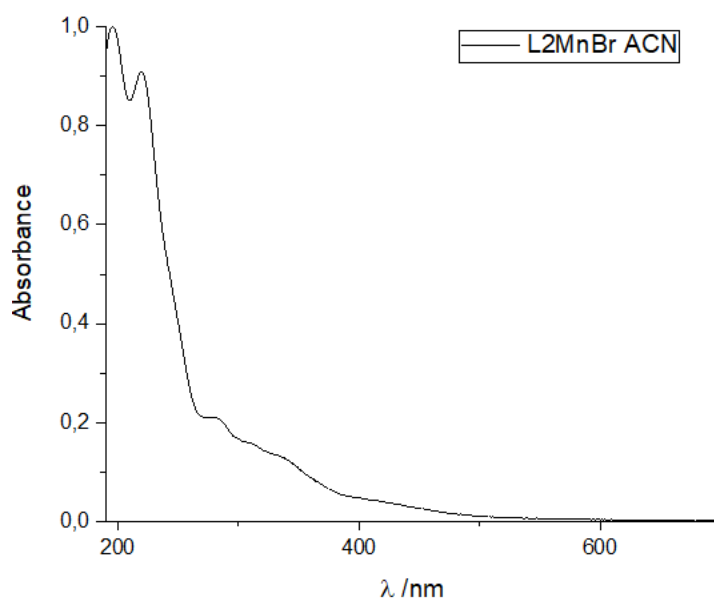


Figura 3.23| Spettro UV-Vis del complesso **[MnBrL]** in acetonitrile. Lo spettro è stato fornito su gentile concessione di G. Meloni¹⁴.

Confrontando qualitativamente gli spettri emerge che la sostanza isolata è diversa da **[MnBrL]**, in quanto gli spettri non sono fra di loro confrontabili.

Dunque, la reazione fra $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]\text{Br}$ e $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ non sembra portare alla formazione di $[\text{MnBrL}]$.

Successivamente, sempre a scopo qualitativo, è stato acquisito uno spettro IR della sostanza incognita in pastiglia di KBr (**fig. 3.24**) (**tab. 3.2**).

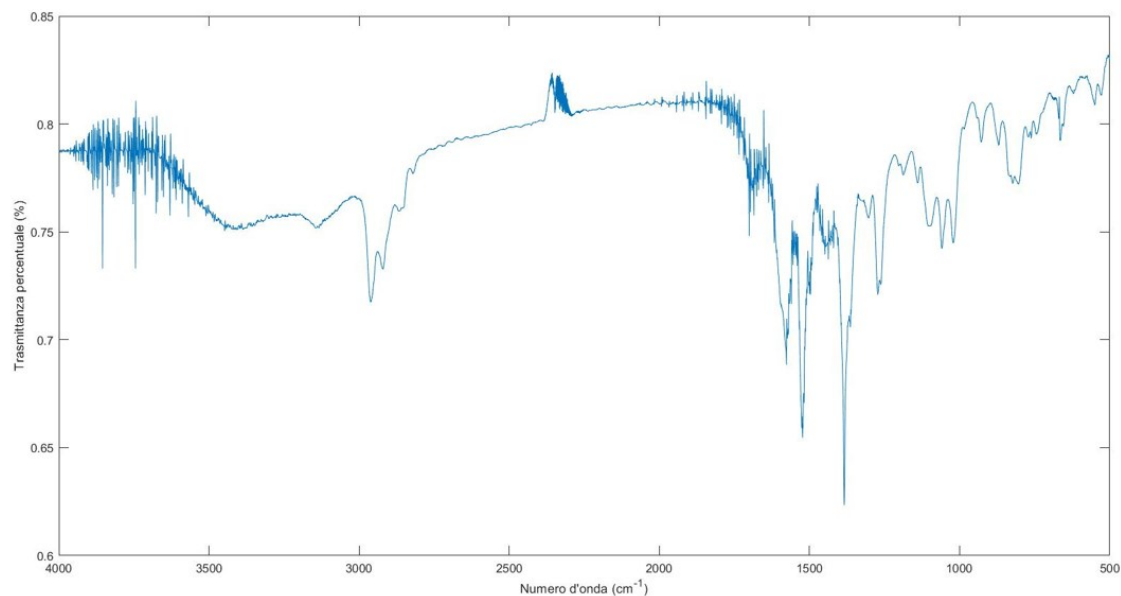


Figura 3.24 | Spettro IR del composto incognito. È stato registrato in trasmittanza sul campione in pastiglia di KBr.

Tabella 3.2 | Numeri d'onda e intensità delle bande riscontrate nello spettro IR in (**fig. 3.24**)

Numero d'onda (cm^{-1})	Intensità della banda
2959	media
2922	media
2867	bassa
1578	alta
1523	alta
1384	alta
1273	media

Per verificare che effettivamente la reazione non abbia portato alla formazione di $[\text{MnBrL}]$, lo spettro IR di quest'ultimo (**fig. 3.25**) è stato messo a confronto con quello del prodotto incognito in (**fig.3.24**).

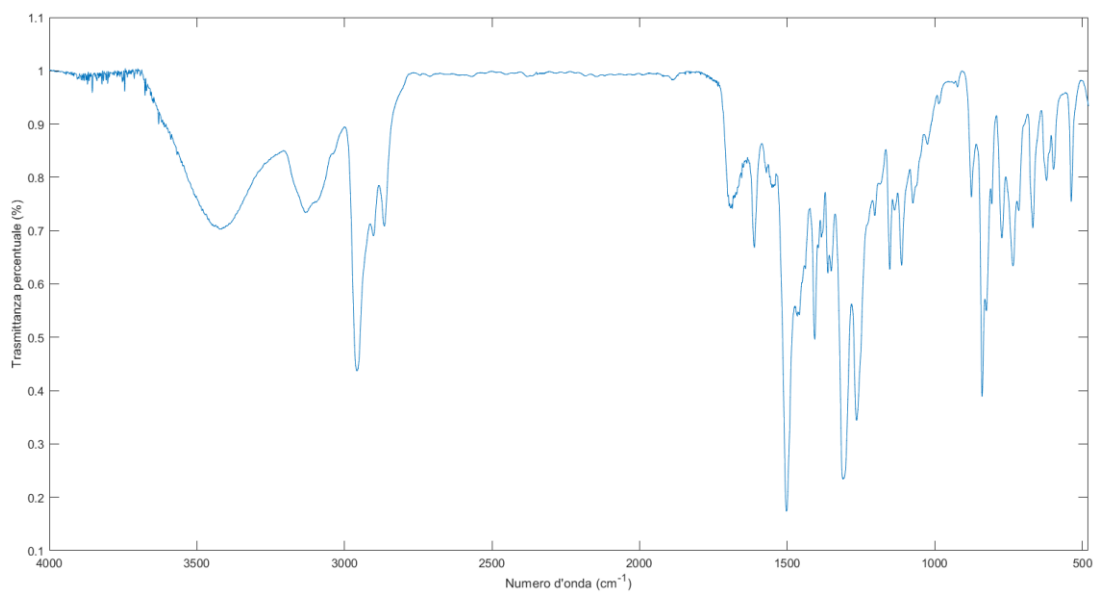


Figura 3.25 | Spettro IR del complesso **[MnBrL]**, è stato registrato in pastiglia di KBr

Tabella 3.3 | Numeri d'onda e intensità delle bande riscontrate nello spettro IR in **(fig. 3.25)**

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Intensità della banda
2959	media
2902	alta
2865	media
1693	media
1612	media
1501	media
1408	alta
1311	alta
1266	alta

Confrontando gli spettri IR in **(fig. 3.24)** e **(fig. 3.25)** emerge già dalle zone di fingerprint che il prodotto ottenuto non è **[MnBrL]**, fatto consistente con le bande ad intensità maggiore che non coincidono fra i due spettri; eccezion fatta per la banda a 2959 cm⁻¹, probabilmente dovuta a -CH₃ alifatici²⁶.

Quindi, per cercare di ottenere altre informazioni sul composto incognito sono stati registrati degli spettri ESI-MS con lo strumento Thermofischer Finnigan LCQ. Lo spettro di massa è stato acquisito sia in MeOH (**fig. 3.26**) che in MeCN (**fig. 3.27**).

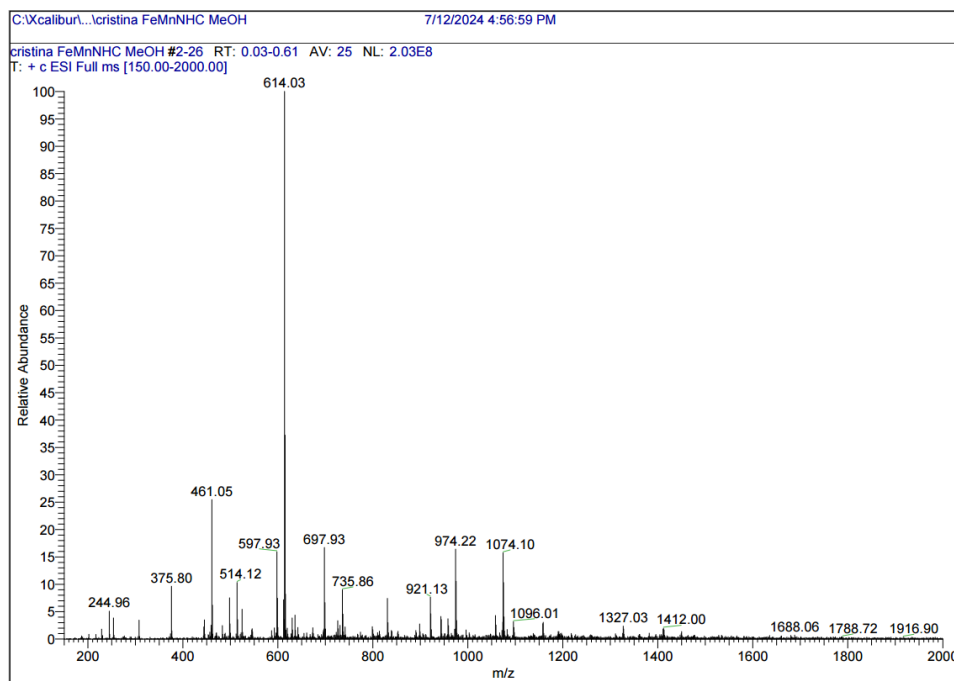


Figura 3.26 | Spettro ESI-MS del complesso incognito, in MeOH

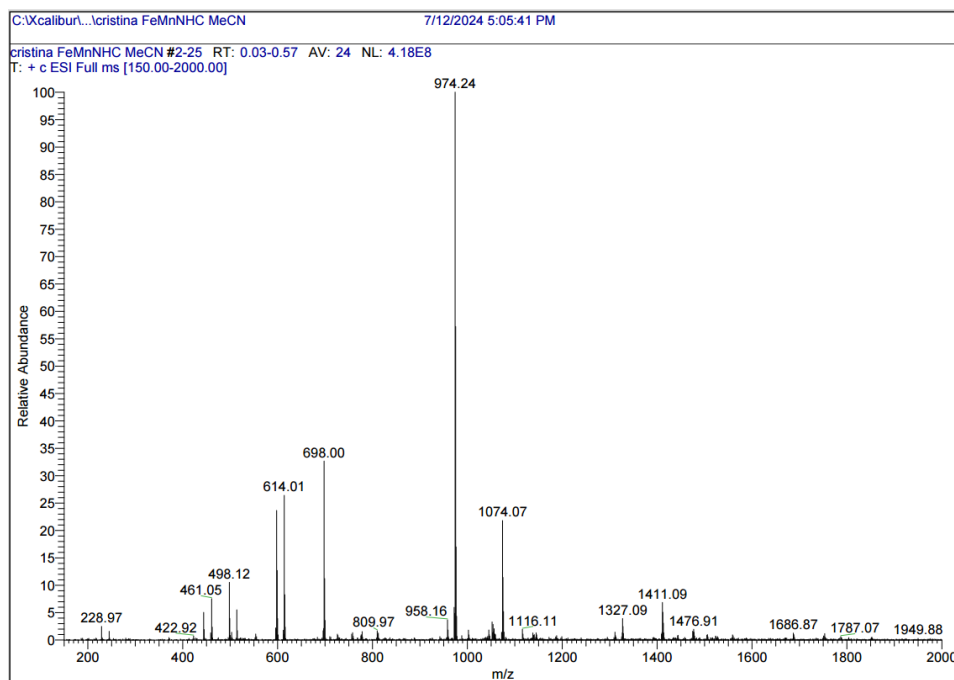


Figura 3.27 | Spettro ESI-MS del complesso incognito, in MeCN

Gli spettri in **(fig. 3.26)** e **(fig.3.27)** sono molto diversi fra loro, nonostante siano stati registrati con lo stesso strumento in solventi diversi.

In particolare, nello spettro in MeOH si nota un picco a $m/z=375.80$, che è molto simile al rapporto carica su massa dell'ipotetico catione $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{L}]^{2+}$; tuttavia questo picco non consente di affermare con certezza di aver ottenuto il complesso binucleare atteso, poiché ha una intensità del 10% rispetto il picco base. Peraltro, tale picco non è riprodotto nello spettro registrato in MeCN.

Appare però evidente in entrambi gli spettri come nessuno ione/cluster con una banda intensa contenga atomi di bromo, poiché manca il caratteristico pattern isotopico dovuto a ^{79}Br e ^{81}Br .

Ad ogni modo, gli spettri risultano di difficile interpretazione e non sono molto correlabili fra loro. Quindi, per tentare di far maggiore chiarezza sull'identità del composto è stato deciso di registrare anche uno spettro di massa a bassa risoluzione con lo strumento Pur-Ion della Teledyne-ISCO, in solvente MeOH **(fig. 3.28)**.

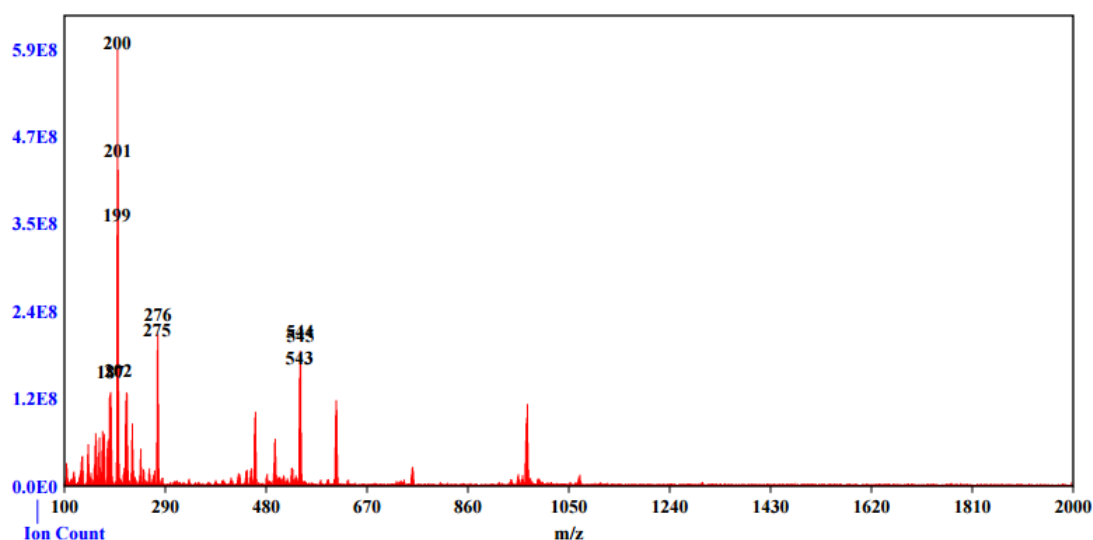


Figura 3.28 | Spettro ESI-MS a bassa risoluzione del complesso incognito, in solvente MeOH. Condizioni: typical.

Lo spettro in **(fig. 3.28)** risulta meno complicato; tuttavia, risulta anche molto diverso (al netto della diversa risoluzione dei due spettrometri) dagli spettri in **(fig. 3.26)** e in **(fig. 3.27)**.

Dunque, siccome nessuna delle tre prove sembra portare alla stessa interpretazione, si è concluso che la tecnica analitica scelta per analizzare il composto risulta non risolutiva. Nonostante questa difficoltà, si è deciso di condurre comunque un confronto qualitativo con gli spettri ESI-MS di **[MnBrL]** (fig. 3.29)¹⁴ e di **[Fe(acac)₂(H₂L)]⁺** (fig. 3.30)¹².

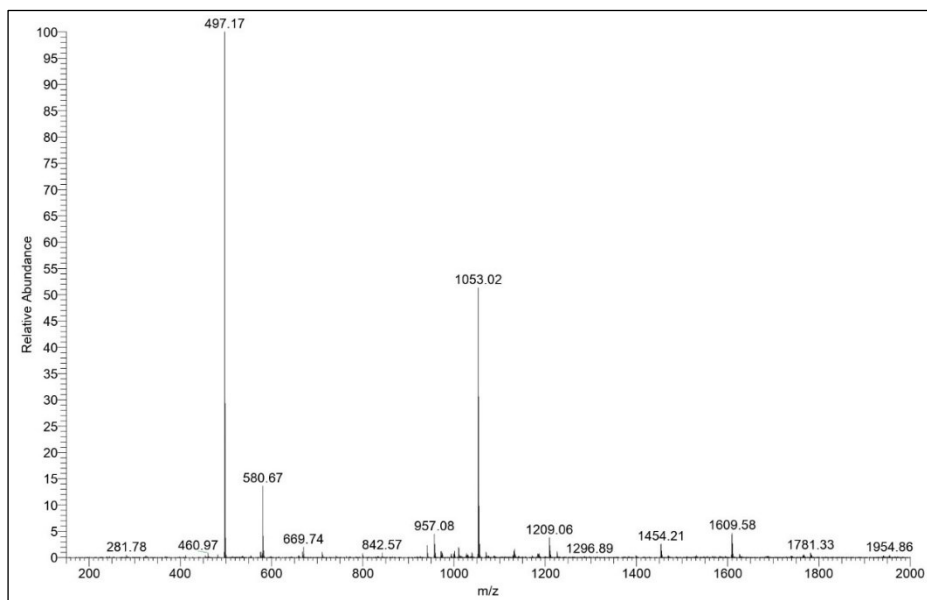


Figura 3.29| Spettro ESI-MS di **[MnBrL]**¹⁴

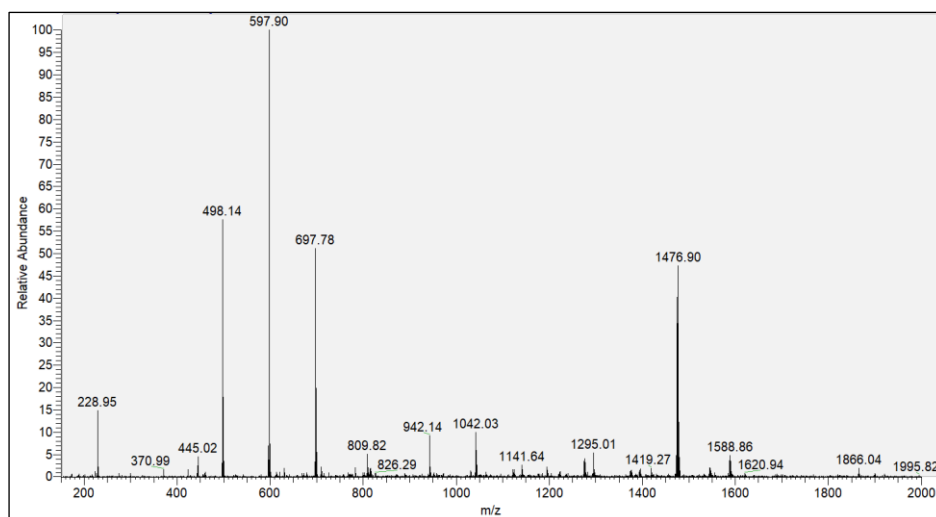


Figura 3.30| Spettro ESI-MS di **[Fe(acac)₂(H₂L)]Br**¹²

Appare evidente come nessuno degli spettri in **(fig.3.26)**, **(fig.3.27)** e **(fig.3.28)** sia sovrapponibile con gli spettri in **(fig. 3.29)** e in **(fig. 3.30)**, sebbene vi siano dei picchi in comune probabilmente dovuti a reagenti non completamente consumati (e.g. i picchi a circa $m/z=698$ nello spettro di **[Fe(acac)₂(H₂L)]Br**).

In conclusione, nonostante l'identità del composto non sia ancora stata appurata, l'insieme degli spettri di massa, degli spettri IR e degli spettri UV-Vis suggerisce con certezza che l'esperimento ha condotto a un nuovo composto, diverso sia da **[MnBrL]** che **[Fe(acac)₂(H₂L)]**.

4 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

In questo lavoro, il prolegante $[\text{H}_4\text{L}]\text{Br}_2$ è stato preparato con successo seguendo una procedura standardizzata e ottimizzata¹⁴ (**figura 4.1**). L'identità del prolegante è stata confermata tramite spettroscopia $^1\text{H-NMR}$.

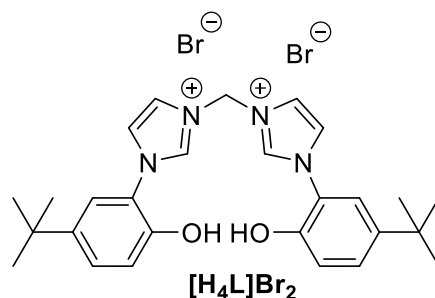


Figura 4.1| Struttura del prolegante $[\text{H}_4\text{L}]\text{Br}_2$ usato in questo lavoro di tesi.

I complessi metallici $[\text{MnBrL}]$ e $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]\text{Br}$ (**fig. 4.2**) sono stati quindi sintetizzati con successo deprotonando il prolegante $[\text{H}_4\text{L}]\text{Br}_2$ secondo le procedure riportate da *G. Meloni et Al.*^{12,14}.

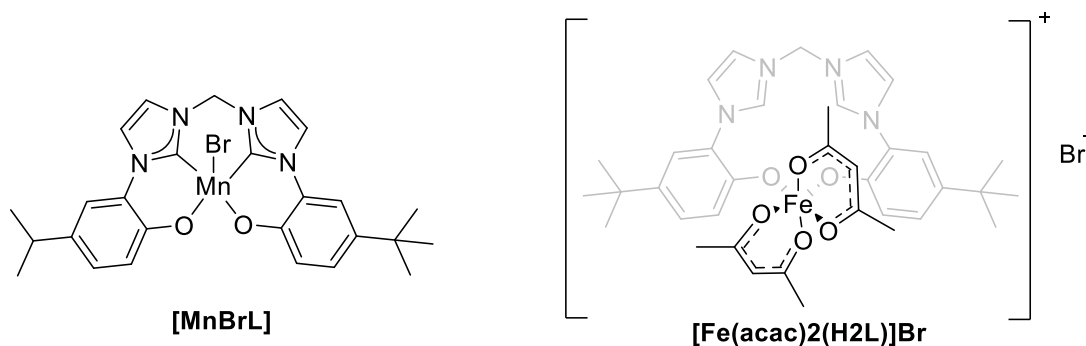


Figura 4.2| Strutture dei complessi $[\text{MnBrL}]$ e $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]\text{Br}$

I composti in (**fig. 4.2**) sono poi stati usati come precursori per tentare di preparare i complessi $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$, $[(\text{acac})_2\text{Cu}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$ e $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]^+$ (**fig. 4.3**).

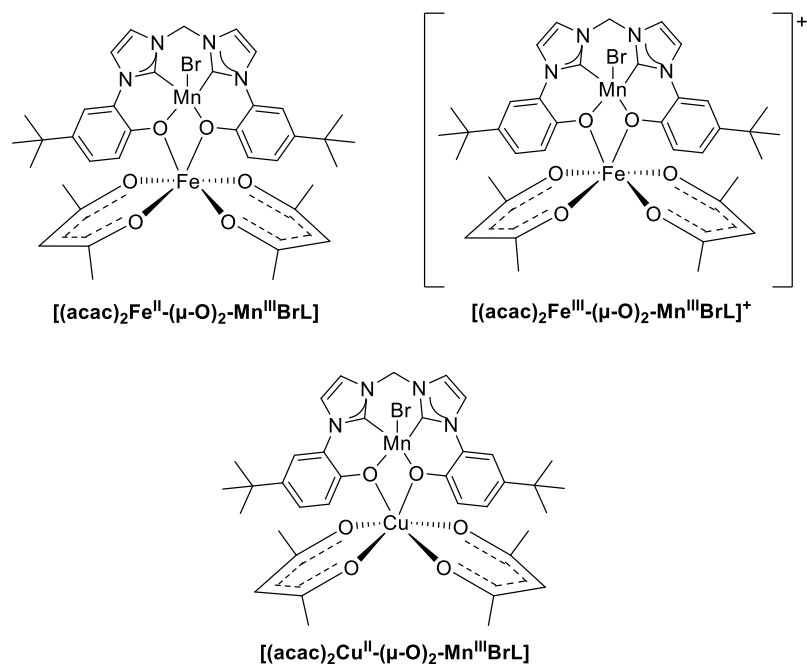


Figura 4.3 | Strutture dei complessi binucleari di cui è stata tentata la sintesi.

Nessuno dei tre tentativi di sintesi ha prodotto i risultati sperati.

Nel caso del tentativo di sintesi di $[(acac)_2Fe^{II}-(\mu-O)_2-Mn^{III}]BrL$, l'analisi ESI-MS non ha rivelato alcuna evidenza di una trasformazione chimica; pertanto, la metodologia proposta è stata considerata inefficace per ottenere il complesso in questione.

Nel caso del tentativo di sintesi di $[(acac)_2Cu^{II}-(\mu-O)_2-Mn^{III}]BrL$, l'analisi ESI-MS non ha rivelato alcuna evidenza dell'addotto desiderato; tuttavia, ha mostrato un interessante pattern che lascia ipotizzare la formazione del catione $[CuL]^+$ (fig. 4.4).

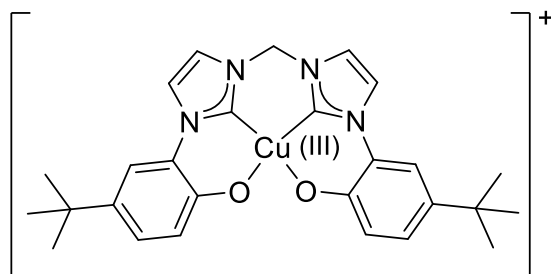


Figura 4.4 | Struttura dell'ipotetico complesso $[CuL]^+$

Sebbene non si possa allo stato attuale affermare con certezza di aver ottenuto questo catione, in futuro sarebbe opportuno condurre ulteriori studi (anche su scala più grande) per verificare questa ipotesi; infatti, se fosse accreditata questo catione sarebbe il primo esempio di bis-(NHC)-bis(fenolato) conosciuto per il rame in generale nonché un raro esempio di composto stabile di Cu(III).

Nel caso del tentativo di sintesi di $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]^+$, l'insieme dei dati sperimentali raccolti suggerisce con certezza che l'esperimento ha condotto a un nuovo composto, la cui identità rimane tuttavia ignota allo stato attuale. Si è arrivati alla conclusione che per chiarire meglio cosa sia successo sarebbe necessario esplorare ulteriori tecniche analitiche, fra cui ad esempio la cristallografia ai raggi X.

Per concludere, nonostante l'obiettivo iniziale dell'internato di tesi non sia stato soddisfatto, il presente lavoro è stato comunque utile per progettare meglio eventuali vie sintetiche volte ad ottenere (in futuro) altri complessi binucleari bis-(NHC)-bis(fenolato). Oltretutto, se venisse riprodotto e confermato, il nuovo complesso $[\text{CuL}]^+$ identificato in questo internato di tesi potrebbe potenzialmente aprire una nuova linea di ricerca basata su centri metallici di Cu(III).

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 TECNICHE ANALITICHE

5.1.1 Spettroscopia NMR

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati registrati con uno spettrometro Bruker Avance da 400 MHz. Gli spostamenti chimici (δ) sono stati riportati in parti per milione (ppm), mentre le costanti di accoppiamento (J) sono state riportate in Hertz (Hz). Per definire i multipletti, è stata adottata la seguente notazione: s (singoletto), d (doppietto), t (tripletto), q (quartetto), m (multipletto), dd (doppietto di doppietti).

5.1.2 Spettroscopia IR

Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro FT-IR Bruker Tensor 27. I campioni sono stati analizzati sottoforma di pastiglia di KBr. I grafici sono stati espressi in numero d'onda contro trasmittanza percentuale.

5.1.3 Spettroscopia UV-Vis

Gli spettri UV-Vis sono stati registrati con uno spettrofotometro UV-Vis Agilent Cary 300.

5.1.4 Spettrometria ESI-MS

Gli spettri di massa sono stati registrati con un spettrometro di massa Pur-Ion della Teledyne Isco. Si tratta di uno spettrometro di massa a bassa risoluzione, con tecnologia di ionizzazione ESI. L'ago di iniezione è stato usato ad una tensione variabile in base alla forza dell'ionizzazione, selezionabile con lo strumento secondo le diciture "fragile" (sorgente: +3.5kV 200C capillare: 150V 200C), "typical" (sorgente: +3.5kV 350C capillare: 150V 300C), "robust" (sorgente: +3.5kV 350C capillare: 180V 300C). Nel MeOH usato dallo strumento era presente acetato sodico, fonte di ioni Na^+ utili ad aumentare la forza ionica.

Inoltre, esclusivamente per caratterizzare $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}^2]$ è stato impiegato anche uno spettrometro ESI-MS Finnigan LCQ, il cui utilizzo è stato gentilmente concesso dal Prof. Sgarbossa del Dipartimento di Ingegneria

Industriale dell'Università degli Studi di Padova. Lo strumento impiega un capillare a 4.5kV.

5.2 Procedure sintetiche

5.2.1 Sintesi del legante “[H₄L]Br₂”

5.2.1.1 Prima parte: Sintesi dell'1-(5-tert-butil-2-metossi-fenil)imidazolo

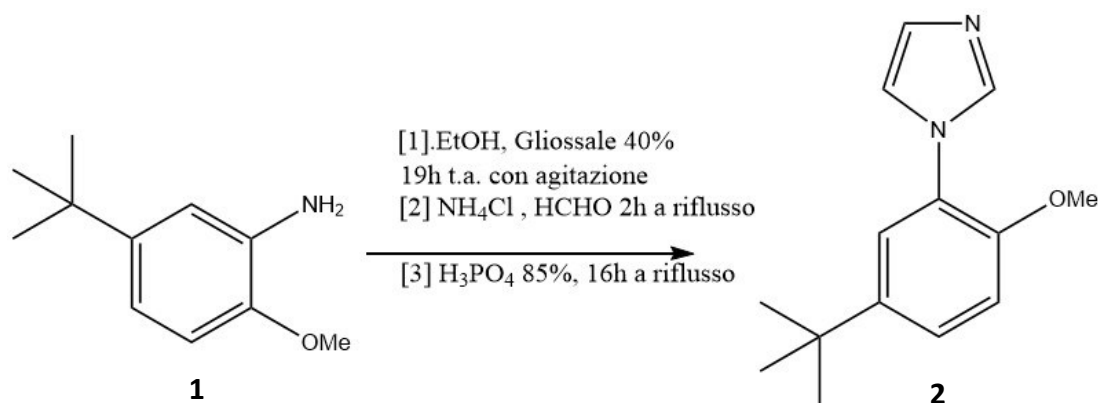


Figura 5.1 | Schema della reazione di formazione del 1-(5-tert-butil-2-metossi-fenil)imidazolo

In un pallone a fondo piatto da 250mL, è stato aggiunto gliossale al 40% p/p in acqua (1.9mL, 16.2mmol, 1 eq.) a una soluzione di 5-tert-butil-2-metossianilina (**1**) (3.01g, 16.8 mmol, 1 eq) in 100mL di EtOH. La soluzione risultante è stata agitata a temperatura ambiente sotto atmosfera di Ar per 19h. Successivamente, è stato aggiunto NH₄Cl (1.80g, 33.7mmol, 2 eq) e HCHO al 37% p/p in acqua (2.5mL, 33.6 mmol, 2 eq). Quindi, la soluzione è stata portata a refluxo per 2h a 94°C in bagno ad olio, e previo raffreddamento è stato aggiunto H₃PO₄ all'85% p/p in acqua (2.9mL, 42.4 mmol, 2.5 eq). Infine, la soluzione è stata portata nuovamente a refluxo nelle medesime condizioni per 16h.

Successivamente, il solvente è stato rimosso al rotavapor e all'olio denso rosso residuo è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di KOH al 40% p/p in acqua fino ad ottenere un pH di circa 10 (usati circa 15mL di soluzione). La fase organica che si separa è stata dunque estratta con 3 porzioni da 30mL

di DCM, lavata con 100mL di NaCl saturo in acqua e anidrificata con MgSO₄. Infine, il solvente è stato rimosso al rotavapor e l'olio residuo purificato su colonna cromatografica con gel di silice come fase stazionaria e EtOAc come fase mobile.

Resa: 63% (2.42g, 10.5mmol); ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) = 7.873~7.867 (dd fuso, J₁=1.08 Hz J₂=1.04 Hz, 1H, NCHN), 7.418~7.391 (m, 2H, H-arilico+ NCH), 7.330~7.324 (dd, J₃=2.44 Hz, 1H, H-arilico), 7.171~7.149 (m, 1H, H-arilico), 7.035~7.030 (dd fuso, J₄=1.08 Hz J₅=1.12 Hz, 1H, NCH), 3.791 (s, 3H, OCH₃), 1.290 (s, 9H, C(CH₃)₃).

5.2.1.2 Seconda parte: Formazione del sale doppio di imidazolio protetto

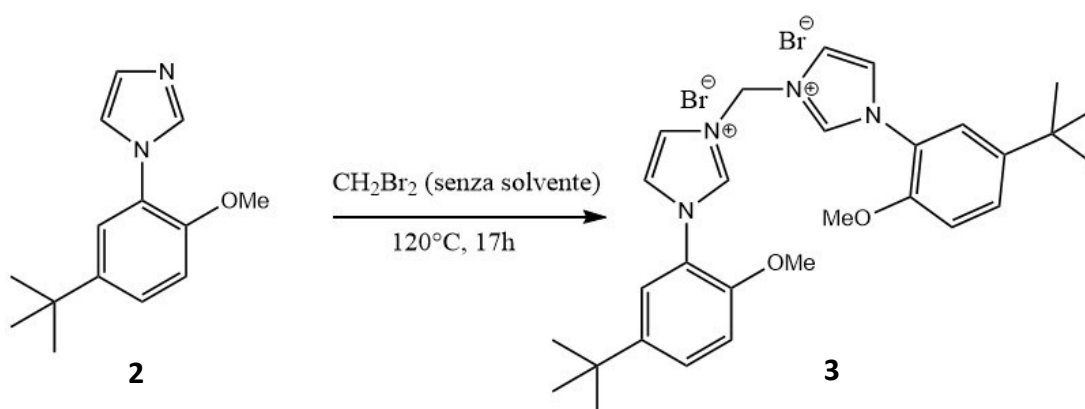


Figura 5.2| Schema di reazione per la formazione del sale dibromuro di bis(imidazolio) (3)

In un tubo a pressione sono stati messi 1-(5-tert-butil-2-metossifenil)imidazolo (**2**) (0.87g, 3.78mmol) e CH₂Br₂ in eccesso (400 μL, 5.70mmol, 1.5 eq.). Successivamente il tubo è stato scaldato a 120 °C per 17h, in bagno ad olio. Dopo aver fatto raffreddare a temperatura ambiente, la massa solida che si è venuta a formare è stata rotta e trattata con 10 mL di Et₂O. È stato ottenuto un solido polveroso biancastro che poi è stato lavato tre volte con Et₂O e asciugato sottovuoto.

Resa: 86% (1.03g, 1.62 mmol); ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.977 (m, 2H, NCHN), 8.289~8.233 (m, 4H, H-aromatico + N⁺CH), 7.647~7.623

(m,4H, H-aromatic+ N⁺CH), 7.342~7.319 (m,2H, H-aromatic), 6.877 (s,2H, N⁺CH₂N⁺),3.892 (s,6H,OCH₃), 1.314 (s,18H,C(CH₃)₃).

5.2.1.3 Terza parte: Demetilazione del sale doppio di imidazolio protetto

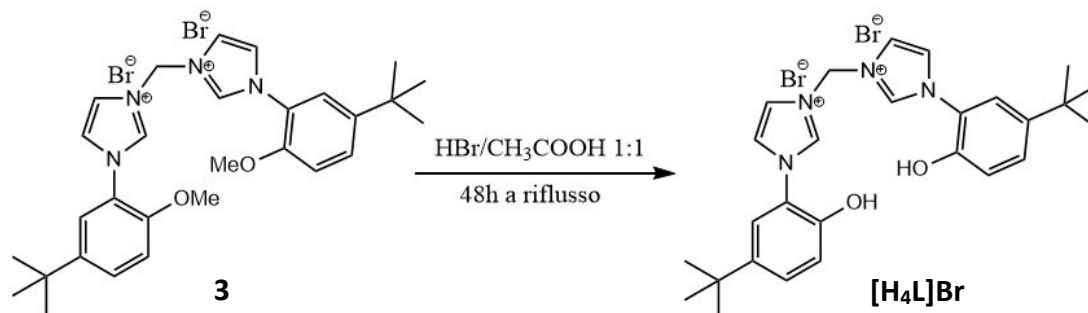


Figura 5.3| Schema di reazione per la demetilazione di (**3**) a dare [H₄L]Br₂.

In una Schlenck, sono stati messi **3** (1.03g,1.62 mmol) e HBr/AcOH 1:1 (14 mL).

La miscela è stata portata a refluxo, e dopo 24h è stato aggiunto HBr al 48% (2 mL). Quindi, il refluxo è stato protratto per altre 24h.

Successivamente, la soluzione ancora calda è stata portata a secco, e al residuo è stato aggiunto acetone freddo (10 mL). La sospensione risultante è stata agitata per 1h, e poi il solido è stato recuperato su gooch, lavato con acetone freddo (2 porzioni da 5mL) e asciugato sottovuoto.

Resa: 31% (0.3079g,0.51 mmol); ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= 10.7908 (s,2H, OH),9.9682 (m,2H,NCHN⁺),8.2792~8.2465 (m,4H,H-aromatico +N⁺CH),7.5093~7.4566(m,4H,H-aromatico+ N⁺CH),7.1280~7.1066(m,2H,H-aromatico),6.8759 (s,2H,N⁺CH₂N⁺), 1.2851 (s,18H,C(CH₃)₃).

5.2.2 Sintesi del complesso $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]\text{Br}$

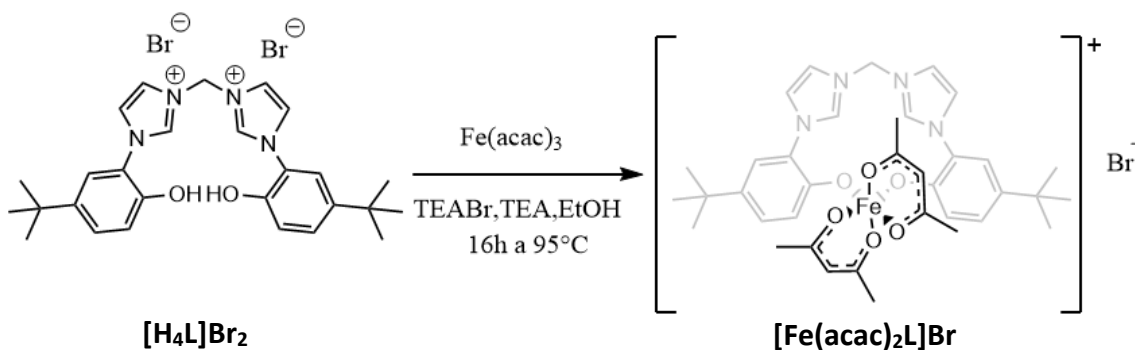


Figura 5.4| Schema di reazione per la sintesi del complesso $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{L})]\text{Br}$

In un tubo di schlenk, sono stati aggiunti $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0.0441g, 0.125 mmol, 1 eq), $[\text{H}_4\text{L}]\text{Br}_2$ (0.0773g, 0.128mmol, 1 eq) e tetraetilammonio bromuro (0.1352g, 0.643mmol, 5 eq). Successivamente, sono stati aggiunti EtOH (15mL) e Trietilammina (70 μL , 0.495mmol, 4 equiv). Sotto atmosfera inerte, la miscela è stata mantenuta a riflusso a 95°C per 16h.

Quindi, la soluzione è stata portata a secco con la linea da vuoto, e il residuo è stato estratto con DCM (15mL). La fase organica è stata quindi lavata con tre porzioni di acqua distillata (15mL) e poi anidrificata con MgSO_4 . Infine, il complesso $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{L}]\text{Br}$ è stato ottenuto filtrando la fase organica e portandola a secco al rotavapor.

Non è stata determinata la resa. Il prodotto non è stato caratterizzato siccome preparato con una procedura standardizzata reperibile in letteratura¹².

5.2.3 Sintesi del complesso [MnBrL]

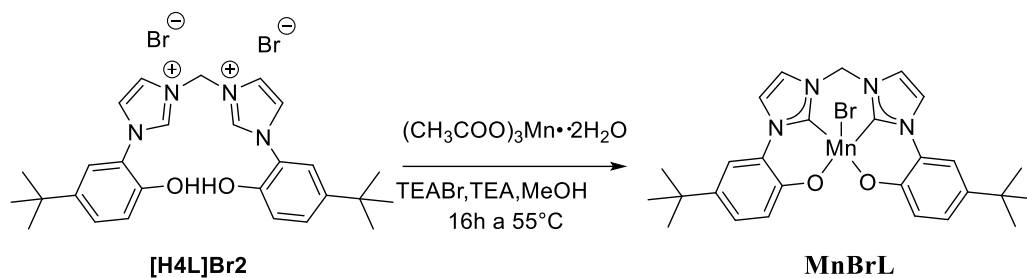


Figura 5.5] Schema di reazione per la sintesi del complesso [MnBrL].

In una schlenck, sono stati aggiunti **[H₄L]Br₂** (0.0776g, 0.128mmol, 1 eq), Mn(OAc)₃·2H₂O (0.0343g, 0.128mmol, 1 eq) e tetraetilammonio bromuro (0.1345g, 0.640mmol, 5 eq). Successivamente, sono stati aggiunti MeOH (15mL) e trietilammina (70μL, 0.495mmol, 4 eq). Sotto atmosfera inerte, la soluzione è stata mantenuta a temperatura ambiente per 6h e poi a riflusso a 55°C per altre 16h.

Quindi, la soluzione arancione risultante è stata raffreddata e filtrata su gooch, e il filtrato è stato portato a secco. Successivamente, il residuo del punto precedente è stato estratto con 90mL di DCM, e poi lavato con tre porzioni di acqua distillata (da 90mL). Il compendio delle fasi acquose è stato controestratto con 50mL di DCM. Tutte le fasi organiche sono state riunite e anidificate con MgSO₄, che poi è stato rimosso per filtrazione; il volume del filtrato è stato ridotto a circa 1/6 del volume iniziale, e il complesso **[MnBrL]** è stato precipitato per lenta aggiunta di n-esano. Infine, il complesso è stato recuperato per filtrazione su gooch e asciugato sottovuoto.

Resa: 38% (0.0283g, 0.049mmol). L'identità del prodotto è stata confermata mediante spettrometria ESI-MS.

5.2.4 Tentativo di sintesi del complesso

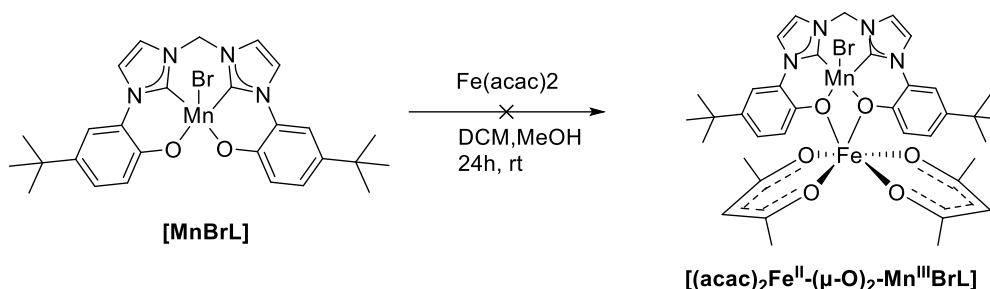
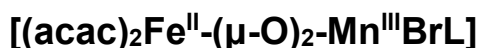


Figura 5.6| Schema di reazione per la formazione del complesso ipotetico $[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$.

In un vial è stata preparata una soluzione di $[\text{MnBrL}]$ (5.2 mg, 9.0 μmol) in 4mL di DCM. Successivamente, è stata preparata una soluzione di $\text{Fe}(\text{acac})_2$ (2.4 mg, 9.4 μmol) in 1mL di MeOH. Quindi, la soluzione di $\text{Fe}(\text{acac})_2$ è stata aggiunta lentamente a quella di $[\text{MnBrL}]$. Il vial è stato chiuso e lasciato ad agitare per un totale di 24h. La reazione è stata condotta in eccesso di $\text{Fe}(\text{acac})_2$.

Tutti i campioni destinati all'ESI-MS sono stati preparati sciogliendo 20 μL di miscela di reazione in 1mL di MeOH.

5.2.5 Tentativo di sintesi del complesso

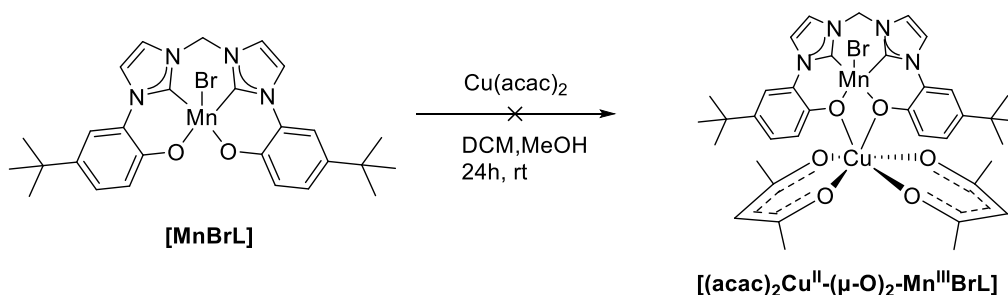
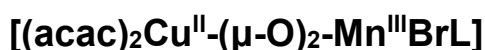


Figura 5.7| Schema di reazione per la formazione del complesso ipotetico $[(\text{acac})_2\text{Cu}^{\text{II}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$.

In un vial è stata preparata una soluzione di **[MnBrL]** (5.4 mg, 9.4 μmol) in 4mL di DCM. Successivamente, è stata preparata una soluzione di **Cu(acac)₂** (2.6 mg, 9.9 μmol) in 1mL di MeOH. Quindi, la soluzione di **Cu(acac)₂** è stata aggiunta lentamente a quella di **[MnBrL]**. Il vial è stato chiuso e lasciato ad agitare per un totale di 40h. La reazione è stata condotta in eccesso di Cu(acac)₂.

Tutti i campioni destinati all'ESI-MS sono stati preparati sciogliendo 20 μL di miscela di reazione in 1mL di MeOH.

5.2.6 Tentativo di sintesi del complesso

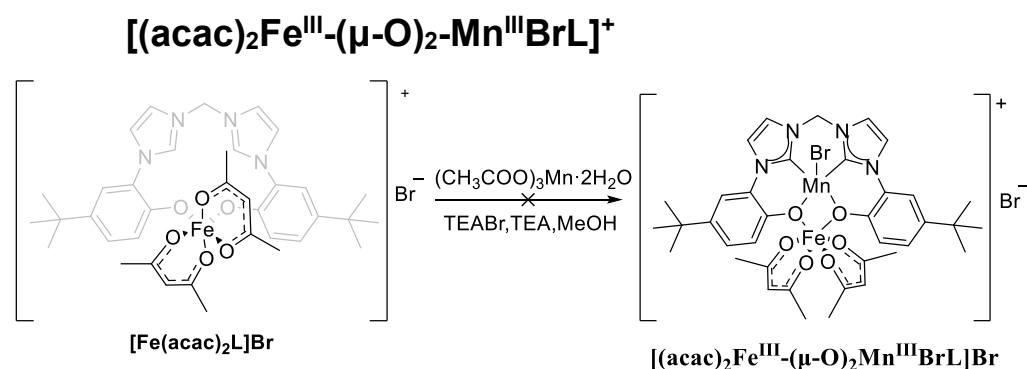


Figura 5.8| Schema di reazione per la formazione del complesso ipotetico **$[(\text{acac})_2\text{Fe}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})_2\text{-Mn}^{\text{III}}\text{BrL}]$** .

In un tubo di schlenck sono stati messi **[Fe(acac)₂L]Br** (0.097g, 0.125 mmol), (CH₃COO)₃Mn·2H₂O (0.0338g,0.126mmol) e tetraetilammonio bromuro (0.1312g,0.625 mmol). Dopo aver effettuato tre cicli vuoto-argon, sotto flusso di argon sono stati aggiunti MeOH (15mL) e infine trietilammina (70 μL ,0.495mmol). La miscela rosso scuro risultante è stata portata a riflusso scaldando il tubo sigillato in bagno ad olio a 55°C. Il riflusso è stato protratto per 16h. Dopo le 16h, all'interno del tubo si era formato un precipitato marroncino e il surnatante era di un rosso più chiaro rispetto l'inizio della reazione; quindi il riscaldamento è stato spento e il contenuto della schlenck portato a secco con il rotavapor.

Il residuo rosso scuro all'interno della schlenk è stato successivamente estratto con 15mL di DCM, per dare nuovamente una soluzione rosso scura. La fase organica è stata lavata con acqua distillata (3x15mL), e il combinato delle fasi acquose è stato controestratto con 5mL di DCM. Quindi, il compendio delle fasi organiche è stato anidrificato con $MgSO_4$, filtrato e tirato a secco. Risultava un solido marrone cioccolato in scaglie.

Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia UV-Vis, IR e spettrometria ESI-MS. Non è stata determinata la resa perchè il prodotto ottenuto era diverso da quello atteso.

6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1 Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; César, V. Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (4), 2705–2733.
- 2 Hermann, M. Ueber Die Bei Der Technischen Gewinnung Des Broms Beobachtete Flüchtige Bromverbindung. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *95* (2), 211–225.
- 3 Nef, J. U. Ueber Das Zweiwerthige Kohlenstoffatom. (Vierte Abhandlung.) Die Chemie Des Methylens. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1897**, *298* (2–3), 202–374.
- 4 Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363.
- 5 De Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. Carbenes: Synthesis, Properties, and Organometallic Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (7–8), 862–892.
- 6 Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature* **2014**, *510* (7506), 485–496.
- 7 Bharti, R.; Verma, M.; Thakur, A.; Sharma, R. N-Heterocyclic Carbenes (NHCs): An Introduction. In *Carbene*; Saha, S., Manna, A., Eds.; IntechOpen, **2022**.
- 8 Wanzlick, H. W. Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1* (2), 75–80.

- 9 Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. Steric and Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes (NHC): A Detailed Study on Their Interaction with Ni(CO)₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (8), 2485–2495.
- 10 Cardin, D. J.; Çetinkaya, B.; Doyle, M. J.; Lappert, M. F. The Chemistry of Transition-Metal Carbene Complexes and Their Role as Reaction Intermediates. *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2* (1), 99–144.
- 11 Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. Synthesis and Metathesis Reactions of a Phosphine-Free Dihydroimidazole Carbene Ruthenium Complex. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41* (51), 9973–9976.
- 12 Meloni, G.; Bevilacqua, M.; Graiff, C.; Biffis, A.; Baron, M.; Tubaro, C. Hybrid Bis(N-Heterocyclic Carbene)-Bis(Phenolate) Ligands: Coordination Chemistry and Catalytic Application in CO₂ Valorization. *Inorganica Chimica Acta* **2024**, *569*, 122096.
- 13 Yagyu, T.; Yano, K.; Kimata, T.; Jitsukawa, K. Synthesis and Characterization of a Manganese(III) Complex with a Tetradentate N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Organometallics* **2009**, *28* (7), 2342–2344.
- 14 Meloni, G.; Beghetto, L.; Baron, M.; Biffis, A.; Sgarbossa, P.; Mba, M.; Centomo, P.; Orian, L.; Graiff, C.; Tubaro, C. Manganese(III) Complexes with Tetradentate O⁺C⁺C⁺O Ligands: Synthesis, Characterization and Catalytic Studies on the CO₂ Cycloaddition with Epoxides. *Molecular Catalysis* **2023**, *538*, 113006.

- 15 Cozzi, P. G. Metal–Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (7), 410–421.
- 16 Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by Salen Manganese Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (7), 2801–2803.
- 17 Brewer, G. A.; Sinn, E. Heterobinuclear Adducts of Copper Tetradentate Schiff Bases with Metal Hexafluoroacetylacetonates. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (10), 1529–1535.
- 18 Cabral, B. N.; Milani, J. L. S.; Meireles, A. M.; Martins, D. C. D. S.; Ribeiro, S. L. D. S.; Rebouças, J. S.; Donnici, C. L.; Das Chagas, R. P. Mn(III)–Porphyrin Catalysts for the Cycloaddition of CO₂ with Epoxides at Atmospheric Pressure: Effects of Lewis Acidity and Ligand Structure. *New J. Chem.* **2021**, *45* (4), 1934–1943.
- 19 Fiorentini, F.; Diment, W. T.; Deacy, A. C.; Kerr, R. W. F.; Faulkner, S.; Williams, C. K. Understanding Catalytic Synergy in Dinuclear Polymerization Catalysts for Sustainable Polymers. *Nat Commun* **2023**, *14* (1), 4783.
- 20 Shao, D.; Wang, X. Development of SINGLE-MOLECULE Magnets †. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38* (9), 1005–1018.
- 21 Gatteschi, D.; Sessoli, R. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angew Chem Int Ed* **2003**, *42* (3), 268–297.
- 22 Zhu, J.-G. Magnetization Reversal Dynamics. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier, **2005**; pp 1–7.

- 23 Vieru, V.; Gómez-Coca, S.; Ruiz, E.; Chibotaru, L. F. Increasing the Magnetic Blocking Temperature of Single-Molecule Magnets. *Angew Chem Int Ed* **2024**, 63 (2), e202303146.
- 24 Radzisewski, Br. Ueber Glyoxalin Und Seine Homologe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15 (2), 2706–2708.
- 25 Debus, H. Ueber Die Einwirkung Des Ammoniaks Auf Glyoxal. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 107 (2), 199–208.
- 26 Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3. ed., repr. as paperback.; Wiley: Chichester, **2010**.

APPENDICE

Spettro ESI-MS del MeOH solvente

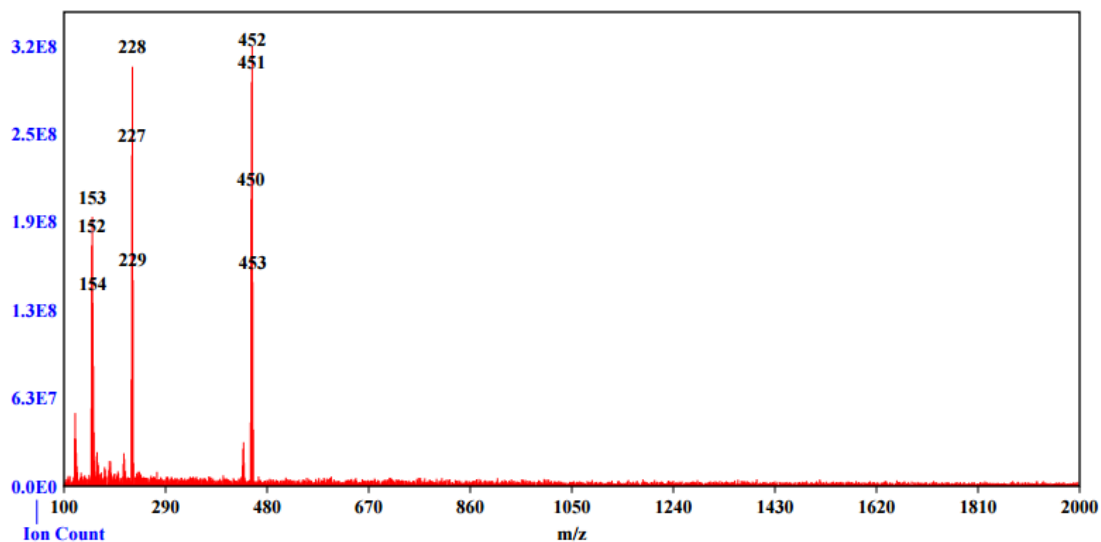


Figura A.1| Spettro ESI-MS del MeOH usato come solvente

Spettro ESI-MS del Cu(acac)₂ reagente

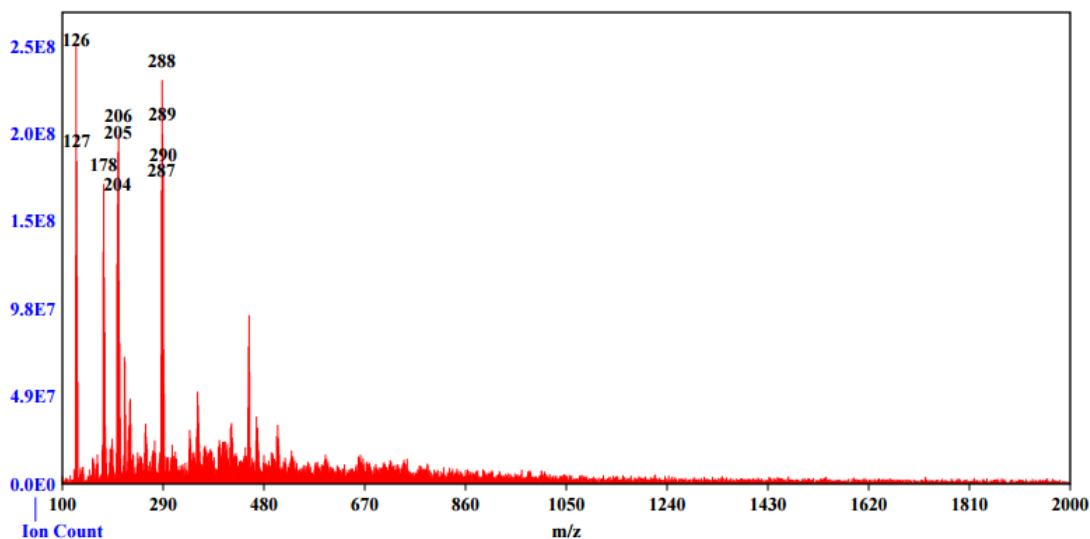


Figura A.2| Spettro ESI-MS in condizioni "typical" di Cu(acac)₂

Spettro ESI-MS del Fe(acac)₂ reagente

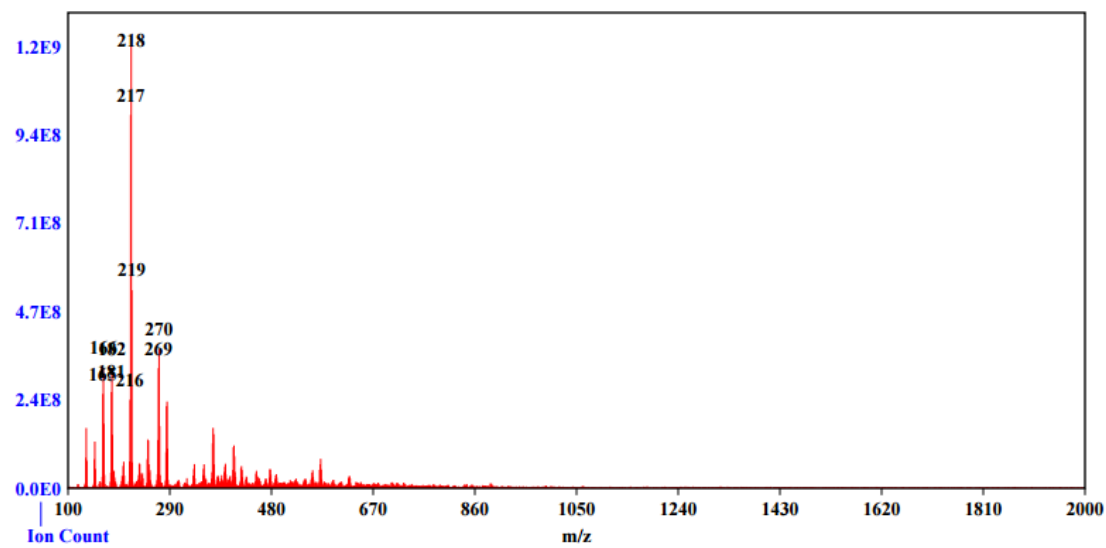


Figura A.3| Spettro ESI-MS in condizioni "typical" di Fe(acac)₂

RINGRAZIAMENTI

Già nel maggio del 2023, dimostrai il mio interesse a condurre un internato di tesi sperimentale presso il Gruppo di Chimica Organometallica applicata dell'Università degli Studi di Padova. Dopo circa un anno sono stato come promesso ricontattato dal Prof. Andrea Biffis , che vorrei ringraziare semplicemente per essersi ricordato di me e per avermi tenuto in considerazione.

Sulla base dei miei interessi specifici sono stato messo in contatto con il Dr. Marco Baron, a cui sono veramente grato per avermi accolto molto volentieri nei suoi laboratori, nonché per avermi sempre guidato da vicino sia nel lavoro sperimentale che nella stesura di questa tesi. Vorrei ringraziare il Dr. Baron anche per il rapporto informale e costruttivo che abbiamo avuto sin dal primo giorno.

Inoltre, vorrei dimostrare la mia gratitudine anche tutti i ragazzi e le ragazze con cui ho lavorato nei laboratori, per aver creato un clima di lavoro positivo ma anche per avermi sempre aiutato volentieri nel trovare la vetreria giusta e nell'operare gli strumenti di laboratorio.

Infine, ritengo doveroso ringraziare per il sostegno ricevuto dalla mia famiglia, senza la quale il percorso della Laurea Triennale sarebbe stato molto più difficile da affrontare dal punto di vista finanziario ma anche accademico.