



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**NUOVI COMPLESSI DICARBENICI DI RUTENIO(II):
SINTESI E REATTIVITÀ**

RELATORE: CH.MO PROF. MARINO BASATO

CONTRORELATORE: PROF. TOMMASO CAROFIGLIO

LAUREANDO: DAVIDE BERTINAZZO

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Ai miei Genitori
Alla mia Famiglia e a Sara
A chi in questi anni mi ha sempre sostenuto

INDICE

CAPITOLO 1	1
§1.1 Introduzione.....	1
§1.2.1 I leganti carbenici.....	2
§1.2.2 I leganti carbenici N-eterociclici (NHC).....	3
§1.3.1 Complessi carbenici di rutenio(II).....	5
§1.3.2 Complessi NHC di rutenio(II).....	6
§1.4.1 Complessi di rutenio(II) con leganti chelanti.....	9
§1.4.2 Complessi dicarbenici di rutenio(II).....	11
CAPITOLO 2	19
§2.1 Scopo della tesi.....	19
CAPITOLO 3	23
§3.1 Reagenti e strumentazione.....	23
§3.1.1 Solventi deuterati.....	23
§3.1.2 Solventi.....	23
§3.1.3 Reagenti.....	24
§3.1.4 Strumentazione.....	25
§3.2 Sintesi dei leganti.....	26
§3.2.1 Sintesi di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio dibromuro (L1).....	26
§3.2.2 Sintesi di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro (L2).....	27
§3.2.3 Sintesi di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio bis-esafluorofosfato (L1').....	27
§3.2.4 Sintesi di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio bis-esafluorofosfato (L2').....	27
§3.3 Sintesi dei complessi dicarbenici di argento(I).....	28
§3.3.1 Sintesi di bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato (Ag1).....	28
§3.3.2 Sintesi di bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato (Ag2).....	28

§3.3.3 Sintesi di bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-propilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato (Ag3).....	29
§3.4 Sintesi dei complessi di rutenio(II).....	30
§3.4.1 Sintesi di trans-bis(acetonitrile)-bis(1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene)rutenio(II) bis-esafluorofosfato (1).....	30
§3.4.2 Sintesi di cis-bis(acetonitrile)-bis(1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene)rutenio(II) bis-esafluorofosfato (2).....	32
§3.4.3 Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-propilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$	33
§3.4.4 Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-propilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{COD})]$	34
§3.4.5 Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ in tricloroacetonitrile: Sintesi di 3	35
§3.4.6 Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ in benzonitrile: Sintesi di 4	36
§3.4.7 Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ in benzonitrile: Sintesi di 5	37
§3.5 Prove di reattività su 1 e 2	38
§3.5.1 Reazione di 1 con cicloesilisonitrile (CyNC).....	38
§3.5.2 Reazione di 1 con cloruri (prove in tubo NMR).....	39
§3.5.3 Reazione di 1 con dietilammina (DEA) (prove in tubo NMR).....	39
§3.5.4 Reazione di 1 con trifenilfosfina (PPh ₃) (prove in tubo NMR).....	39
§3.5.5 Reazione di 1 con sodio metossido deuterato (NaOCD ₃) (prove in tubo NMR).....	40
§3.5.6 Studio di 1 a temperatura variabile (prove in tubo NMR).....	40
§3.5.7 Reazione di 2 con S-Binap (prove in tubo NMR).....	40
§3.5.8 Reazione di 2 con cicloesilisonitrile (CyNC): Sintesi di 6	40
§3.6 Sintesi di complessi carbenici con $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$	42
§3.6.1 Reazione di $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$ con L1	42

§3.6.2 Reazione di $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$ con L2	42
§3.6.3 Reazione di $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$ con L1'	43
§3.6.4 Reazione di $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$ con L2'	43
CAPITOLO 4	45
§4.1 Analisi dei risultati.....	45
§4.2 Sintesi e reattività dei complessi 1, 3 e 4	46
§4.3 Sintesi e reattività dei complessi 2, 5 e 6	56
§4.4 Prove di sintesi di complessi a ponte propilenico.....	69
§4.5 Prove di sintesi di complessi mediante $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{COD}]$	70
CAPITOLO 5	73
§5.1 Conclusioni.....	73
CAPITOLO 6	77
§6.1 Bibliografia.....	77

CAPITOLO 1

§ 1.1 *Introduzione*

Il rutenio, dall'antico nome latino della Russia, *Ruthenia*, è un metallo della seconda serie di transizione, appartenente al gruppo del ferro e al cosiddetto “gruppo del Platino”, perché in natura si trova generalmente associato a questo metallo e si recupera dai fanghi della raffinazione elettrolitica del nichel.

Ha un intervallo molto ampio di stati di ossidazione: da $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$, con il rutenio in numero di ossidazione $-II$, si arriva fino a RuO_4 , un composto di Ru(VIII) , ma i numeri di ossidazione più comuni sono $+II$, $+III$ e $+IV$.

L'acquoione di Ru(II) , $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, si ottiene per riduzione elettrolitica di soluzioni acquose di $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ con Pt/H_2 , ma riossida rapidamente a Ru(III) . La coordinazione con leganti donatori (e.g., fosfine ammine, carbeni) riesce a stabilizzare lo stato $+II$.^[1]

I composti semplici e i complessi di rutenio trovano numerose applicazioni, ad esempio come fotosensibilizzatori, catalizzatori, complessi antitumorali^[2], colorante per vetri^[3]. Fra le reazioni catalitiche catalizzate da complessi di rutenio, grande attenzione deve essere rivolta alla reazione di metatesi di olefine, sviluppata in particolare da Chauvin, Grubbs e Schrock, che per questo motivo nel 2005 hanno vinto il premio Nobel. Questa reazione è catalizzata anche dal semplice sale $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[4], ma particolarmente interessanti, per l'attività catalitica e la tolleranza ai gruppi funzionali delle olefine, sono i complessi di Grubbs riportati in **Figura 1**^[5]:

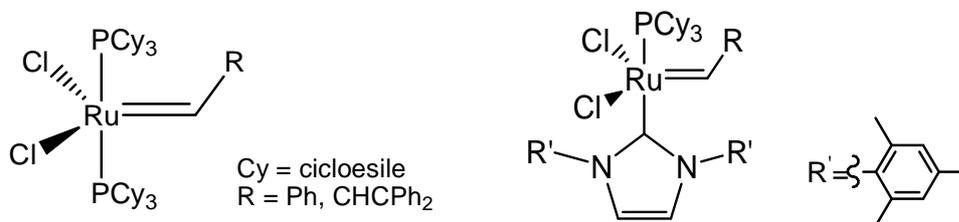


Figura 1: Complessi Carbenici di Grubbs di 1^a (a sinistra) e 2^a (a destra) generazione.

La sostituzione di una delle due fosfine con un carbene N-eterociclico (NHC), come legante spettatore, porta ad un aumento della stabilità del catalizzatore ed una sua più estesa applicabilità (*vide infra*, § 1.3.2).

§ 1.2.1 I leganti carbenici

Già da molti anni sono noti complessi carbenici di metalli di transizione^[6] e possono generalmente essere raggruppati in due categorie: complessi carbenici tipo Fischer e complessi carbenici tipo Schrock. La distinzione tra queste due classi è fatta in base alle caratteristiche del formale doppio legame $M=CR_2$ (**Figura 2**).

I complessi di tipo Fischer presentano un carbene in stato di singoletto, che permette una formale donazione $\sigma R_2C \rightarrow M$ ed una retrodonazione $\pi M \rightarrow CR_2$ sull'orbitale p_z vuoto del carbonio carbenico. La presenza dell'orbitale p_z vuoto risulta evidente, poiché è possibile un attacco nucleofilo sul carbonio carbenico^[7].

Viceversa, i complessi di tipo Schrock^[7] presentano un carbene in stato di tripletto che porta al formale legame metallo-carbene.

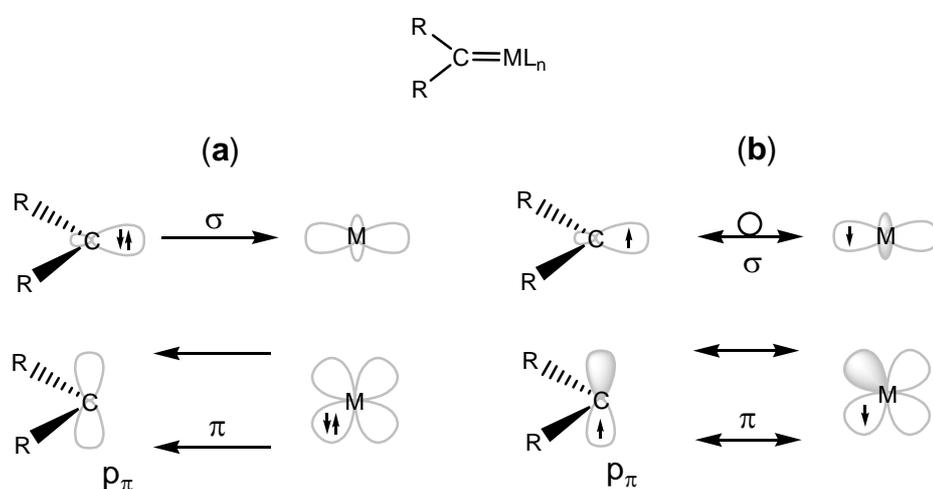


Figura 2: Carbeni di tipo Fisher (a) e di tipo Schrock (b).

È stato inoltre dimostrato, attraverso calcoli teorici basati sul N,N-bis-adamantil-imidazol-ilidene, che il carbene libero c'è una ridotta separazione di carica (la carica sul carbonio carbenico è pari a $-0.08e$)^[8].

§ 1.2.2 I leganti carbenici N-eterociclici (NHC)

I primi carbeni N-eterociclici stabili sono stati isolati da Arduengo all'inizio degli anni '90 (**Figura 3**) e da allora l'interesse verso questa classe di leganti ha avuto una crescita continua, dovuta alle loro caratteristiche di coordinazione^[8]. Dal punto di vista elettronico i carbeni NHC vengono spesso classificati come carbeni di tipo Fischer, anche se non presentano lo stesso tipo di reattività (*vide infra*).

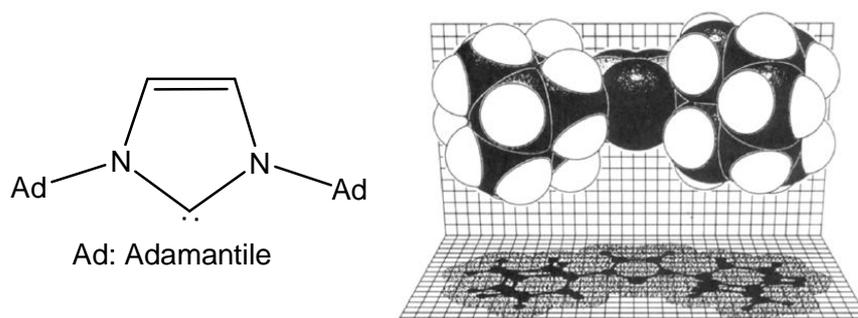


Figura 3: Struttura e modello space filling originale^[8] del carbene NHC isolato da Arduengo.

Questo è stato dimostrato per via computazionale, mediante spettroscopia fotoelettronica^[9a,b] e mediante l'analisi delle strutture ai raggi X. In quest'ultimo caso, ad esempio, l'angolo di legame N-C-N ottenuto dalla struttura cristallina di N,N-bis-adamantil-imidazol-ilidene è confrontabile con quello calcolabile attraverso metodi computazionali di un carbene in stato di singoletto^[8].

Infine, studi teorici e di spettroscopia fotoelettronica^[9a] mostrano che il legame metallo-carbene con legante NHC è di tipo σ e che la retrodonazione $\pi M \rightarrow CR_2$ sul p_z vuoto del carbene risulta trascurabile.

I leganti carbenici N-eterociclici sono relativamente stabili, perché la presenza degli atomi di azoto in α al carbonio carbenico porta due effetti di stabilizzazione al carbene: il doppietto carbenico viene stabilizzato per effetto induttivo $C \rightarrow N$, dovuto alla differenza di elettronegatività tra C e N^[8] e contemporaneamente si ha una donazione $\pi N \rightarrow C$ dagli orbitali p_z degli azoti al p_z vuoto del carbene (effetto mesomerico) (**Figura 4**).

Ciò risulta molto marcato in carbeni imidazol-2-ilidenici e imidazolin-2-ilidenici^[9a]; i primi sono generalmente più stabili dei secondi^[10], perché si ha anche una donazione da parte del sistema elettronrico N-C(H)=C(H)-N verso il carbonio carbenico^[8].

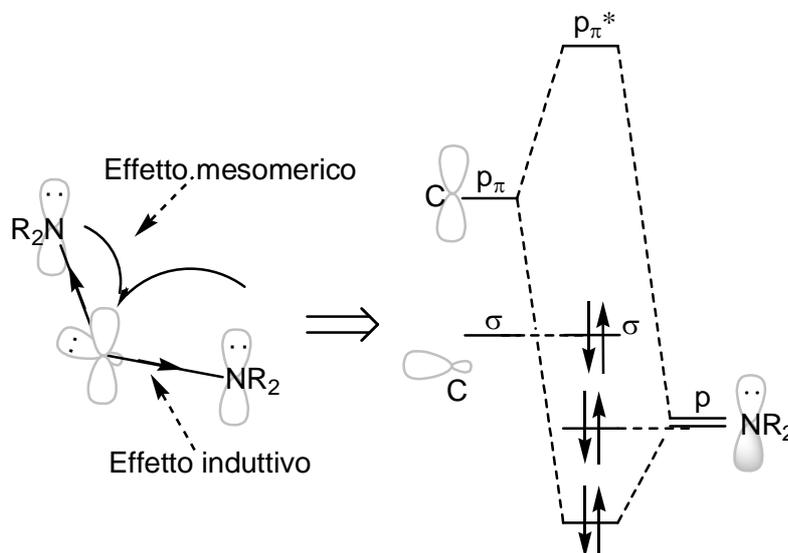


Figura 4: Effetti di stabilizzazione del carbonio carbenico e diagramma degli OM.

Negli ultimi anni i complessi recanti leganti NHC hanno avuto una larga applicazione come catalizzatori in molte reazioni chimiche.

Nati per affiancare ed integrare le classi di leganti più comuni (basati su atomi donatori quali fosforo o azoto), col tempo i leganti NHC hanno mostrato invece caratteristiche migliori rispetto ad ammine e fosfine.

In particolare, i complessi con leganti NHC hanno delle proprietà più vantaggiose rispetto ai complessi fosfinici, come ad esempio:

- √ resistenza a condizioni di reazione forzate (e.g. pH molto acidi, alte temperature);
- √ buona stabilità all'ossidazione;
- √ limitata dissociazione del legante in soluzione; ciò è attribuibile alla maggiore forza del legame M-CR₂ (44-54 kcal/mol) rispetto al legame M-PR₃ (25-37 kcal/mol); questo è stato dimostrato anche mediante calcoli DFT^[10];
- √ maggiore tolleranza ai gruppi funzionali dei substrati.

§ 1.3.1 Complessi carbenici di rutenio(II)

Come accennato in precedenza, nel paragrafo § 1.1, nel 2005 il premio Nobel per la chimica è stato assegnato a Yves Chauvin, Robert H. Grubbs e Richard R. Schrock “for the development of the metathesis method in organic synthesis”.

Le reazioni di metatesi sono molto importanti, poiché sono utilizzabili in molti campi sintetici, dalla polimerizzazione dei norborneni per dare dei poli-alchilciclopentani, mediante reazioni di Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP)^[11], alla sintesi dei lattami come precursori di antibiotici^[12].

Grubbs *et al.* per primi hanno sfruttato i complessi alchilidenici di rutenio nelle reazioni di metatesi.

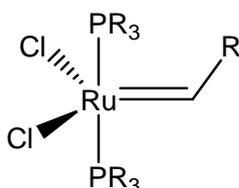


Figura 5: Esempio generale di complesso alchilidenico di Grubbs.

Utilizzando il complesso di **Figura 5**, dove R=Cy, sono stati eseguiti dei test di Ring Closing Metathesis (RCM), con rese molto soddisfacenti (dal 72 al 93% in base al tipo di substrato) lavorando in condizioni di reazione blande (e.g. temperatura ambiente). Il complesso presenta due importanti vantaggi:

- ✓ resistenza all'esposizione all'aria anche per settimane;
- ✓ alta tolleranza ai vari gruppi sostituenti delle olefine.

Ad esempio, questo complesso, a differenza dei complessi alchilidenici di molibdeno, è stabile alla presenza di funzioni acide, alcoliche e aldeidiche nei substrati.

I fattori elettronici, come ad esempio la variazione della natura della fosfina coordinata, sono fondamentali nel determinare le proprietà catalitiche di questo tipo di complessi. Il complesso con R=Ph non riesce a condurre la metatesi di olefine acicliche, mentre i complessi con R=Cy o i-Pr riescono a polimerizzare il *cis*-2-pentene. L'ingombro sterico di Cy e di i-Pr è differente, ma si trova che l'attività catalitica è molto simile, essendo ambedue elettrondonatori.

Tali complessi di rutenio(II) sono stati i primi esempi di catalizzatori per le reazioni di metatesi di olefine acicliche^[13].

Il meccanismo catalitico della reazione di metatesi seguito da tali complessi, è stato dimostrato, prevede uno stadio iniziale di dissociazione di una fosfina. L'ingombro sterico e le caratteristiche elettrondonatrici della fosfina rimasta coordinata sono fondamentali per la stabilizzazione dell'intermedio a 14 elettroni che si va a formare come conseguenza della dissociazione.

Fosfine con sostituenti ingombranti ed elettrondonatori migliorano l'attività catalitica, poiché i sostituenti ingombranti favoriscono la dissociazione e la loro maggiore basicità stabilizza meglio l'intermedio a 14 elettroni e, inoltre, compensa l'effetto elettronattrattore dei cloruri.

Quindi il legante neutro "spettatore" deve essere ingombrante ed elettrondonatore per permettere attività catalitiche migliori.

La ricerca di leganti con tali caratteristiche ha condotto alla sintesi dei complessi con leganti N-eterociclici, basici e con un ingombro sterico considerevole.

§ 1.3.2 *Complessi NHC di rutenio(II)*

La ricerca di nuovi complessi attivi nella reazione di metatesi ha condotto Grubbs *et al.* a sintetizzare delle specie con caratteristiche migliori di quelle fino ad allora sintetizzate.

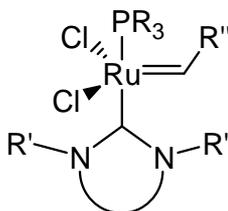


Figura 6: Complesso di Grubbs di 2^a generazione, con legante NHC generico.

La sostituzione di una delle due fosfine con un legante NHC ha permesso di sintetizzare complessi eteroleptici, in cui è presente una fosfina labile (che dissociando dal metallo genera un intermedio a 14 elettroni) ed un legante carbenico

non reattivo, capace di stabilizzare l'intermedio elettrone-deficiente, formato a seguito della dissociazione, in maniera migliore rispetto ad una fosfina.

Piccole modifiche nella sfera di coordinazione dei complessi con leganti NHC (sia elettroniche che steriche, ottenute modulando, e.g., la natura dell'anello imidazolico, variandone i sostituenti legati agli azoto) portano notevoli mutamenti nella stabilità e nella reattività dei complessi^[15, 17].

La fosfina risulta semplice da sostituire, ma la generazione del carbene N-eterociclico in soluzione può risultare problematica, poiché il legante carbenico libero può decomporre rapidamente se si lavora in atmosfera non controllata.

Altro problema non trascurabile è cercare di evitarne la dimerizzazione^[16].

La sintesi dei complessi NHC segue principalmente tre vie:

- √ generazione *in situ* del carbene mediante deprotonazione del sale di imidazolio;
- √ produzione del carbene per termolisi di imidazoli 2-sostituiti;
- √ transmetallazione da un complesso carbenico preformato.

Di seguito verranno riportati alcuni esempi di applicazione di queste procedure sintetiche, focalizzando l'attenzione sull'ottenimento di complessi carbenici di rutenio, che è l'argomento di questa tesi.

La deprotonazione *in situ* del sale di imidazolio (**Figura 7**) viene eseguita facendo reagire il sale di imidazolio con una base; in molti casi si usa KO^tBu, nonostante in sintesi *one pot* potrebbe reagire anche col precursore metallico^[14], o a volte anche idruri^[18]; il carbene così formato andrà a legarsi al centro metallico introdotto nella miscela utilizzando un opportuno precursore. Questo tipo di sintesi, che prevede la generazione *in situ* del carbene, è stata resa possibile dagli studi effettuati da Arduengo^[8], che ha isolato e caratterizzato un largo numero di carbeni NHC stabili.

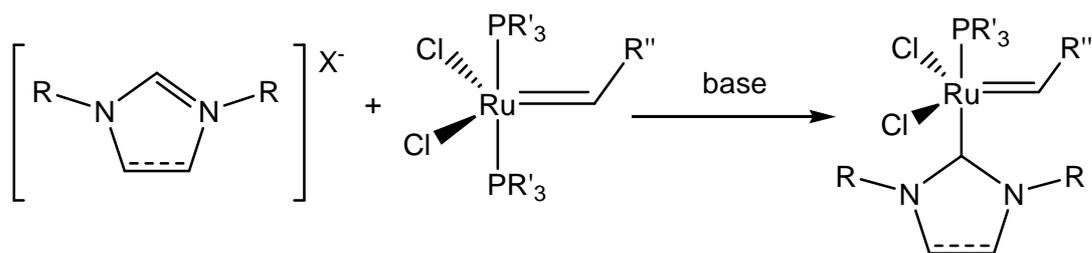


Figura 7: Schema generale per la reazione di formazione di un complesso di rutenio con legante NHC mediante deprotonazione.

La termolisi si ottiene solitamente utilizzando come precursore del carbene un 2-idro-, 2-alcossi o 2-(triclorometil)-imidazolo sostituito, che per riscaldamento dà una α -eliminazione, liberando così alcol o cloroformio; anche in questo caso il carbene così formatosi può reagire in un secondo stadio con un opportuno precursore metallico (**Figura 8**). Un problema riscontrato in questo tipo di sintesi riguarda la stabilità del precursore metallico: in alcuni casi il sostituito in posizione 2 dell'anello imidazolico si elimina scaldando in depressione (e.g. con un sostituito 2-metossi è sufficiente scaldare a 80 °C lavorando in vuoto), ma se si utilizza un precursore vinilico del metallo se ne rischia la decomposizione^[14].

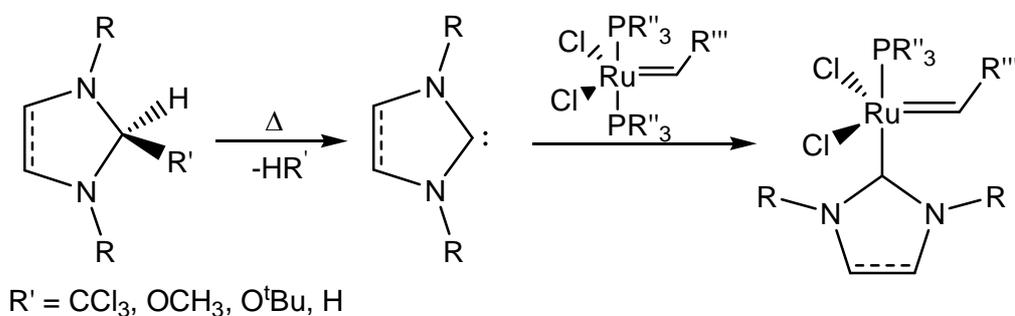


Figura 8: Schema generale per la formazione di un complesso di Grubbs di seconda generazione mediante termolisi.

Infine, la transmetallazione prevede la metatesi del legante carbenico da un centro metallico al precursore di un altro metallo (**Figura 9**).

Il metallo usato per la transmetallazione è solitamente l'argento, poiché i complessi carbenici di questo metallo sono di facile sintesi (spesso non necessitano di atmosfera inerte e la presenza di acqua nella miscela di solvente utilizzato nella transmetallazione non ha grande influenza) ed il trasferimento avviene quasi sempre

senza reazioni secondarie. Per i motivi appena citati, quest'ultima via di sintesi è la più utilizzata^[18, 19].

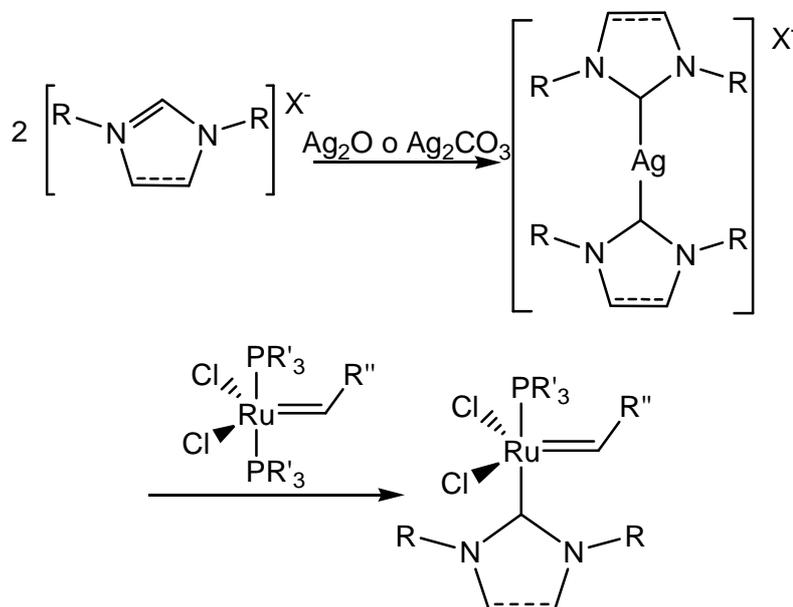


Figura 9: Schema per la sintesi di complessi NHC di rutenio mediante transmetallazione da centro di argento.

§ 1.4.1 *Complessi di rutenio(II) con leganti chelanti*

Come già menzionato, i complessi NHC di rutenio(II) sono utilizzati in molte reazioni catalitiche:

- √ metatesi (e.g. RCM);
- √ polimerizzazioni (e.g. ROMP);
- √ coupling (e.g. Heck, Sonogashira);
- √ pericicliche (e.g. Diels – Alder);
- √ trasposizioni (e.g. Cope);
- √ idroformilazione;
- √ idrosililazione;
- √ altre reazioni^[20, 21].

Ulteriore evoluzione dei complessi carbenici NHC di rutenio sono i complessi di rutenio con leganti chelanti.

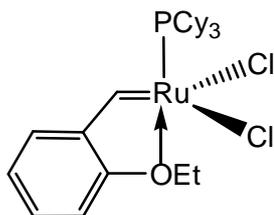


Figura 10: Primo complesso con legante chelante isolato da Hoveyda^[22].

Hoveyda *et al.*, studiando alcune sintesi di precursori di medicinali catalizzate da complessi di rutenio, hanno ipotizzato la presenza di specie come quelle di **Figura 10**, capaci di migliorare la selettività della reazione da loro studiata evitando i sottoprodotti non voluti^[23, 24].

È stato poi sintetizzato anche la variante in cui la PCy₃ veniva sostituita da un carbene NHC, riuscendo così a catalizzare reazioni che non erano realizzabili con i complessi PR₃/NHC di seconda generazione. Per esempio facendo dei test con complessi simili a quelli di Hoveyda, è stato possibile ciclizzare anche N-allil-N-isopropil-acrilammide, con eliminazione di etilene. Va inoltre sottolineata la maggiore stabilità del complesso di Hoveyda rispetto al catalizzatore di Grubbs di seconda generazione e la possibilità di coordinare al centro metallico dei leganti chirali, come i binaftili^[25], aprendo così la strada alla catalisi asimmetrica, come la Asymmetric Olefin Metathesis (AOM)^[22] o la Asymmetric Ring Opening Metathesis associata ad una Cross Metathesis (AROM/CM)^[26].

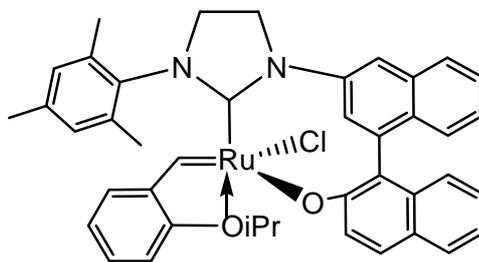


Figura 11: Complesso simil-Hoveyda con binaftili coordinati utilizzato nelle reazioni di AOM.

Ad esempio il complesso di **Figura 11** è stato testato in reazioni di metatesi (AROM/CM di, e.g., cis-5-norbornene-endo-anidride-2,3-dicarbossilica)

permettendo di ottenere rese buone con eccesso enantiomerico >98%; i test sono stati effettuati in atmosfera non controllata e con solventi non distillati, dimostrando anche la stabilità e tolleranza alle impurezze del catalizzatore^[27].

§ 1.4.2 Complessi dicarbenici di rutenio(II)

Come già precedentemente detto, la presenza di leganti chelanti nella sfera di coordinazione di un complesso porta grandi effetti di stabilizzazione.

Da poco meno di quindici anni è possibile trovare in letteratura esempi di complessi metallici con leganti chelanti dicarbenici.

I leganti dicarbenici si differenziano in base alla lunghezza del ponte fra le unità carbeniche e per il tipo di sostituente legato all'azoto in posizione 3 degli anelli imidazol-2-ilidenici. Tali elementi influenzano fortemente la struttura del complesso risultante, in particolare la capacità di ottenere complessi mono- o di-nucleari. In generale la geometria è determinata dalla lunghezza del ponte e dall'ingombro sterico dei sostituenti degli azoti in 3^[28].

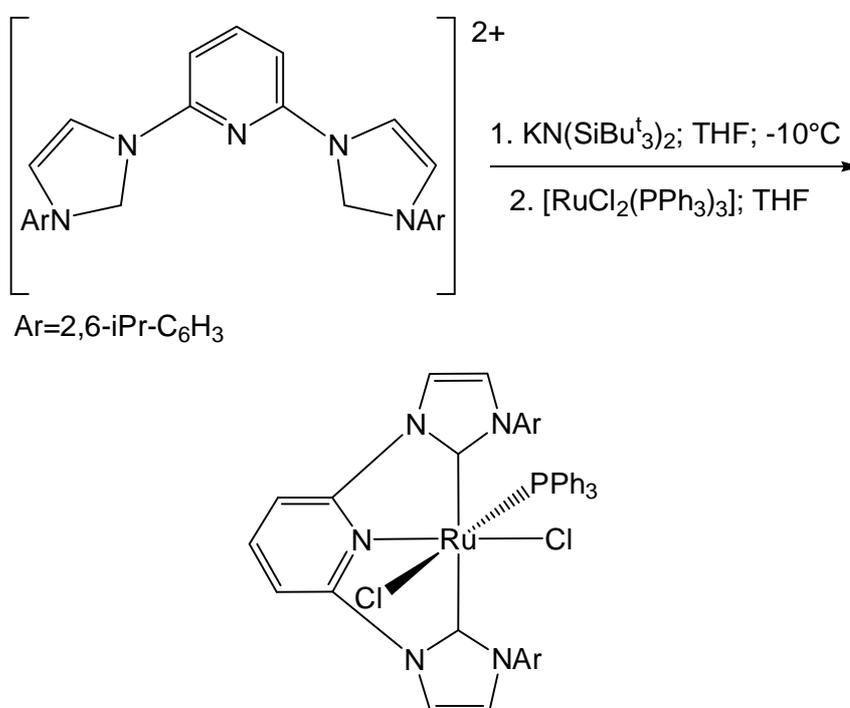


Figura 12: Sintesi del primo dicarbene chelante.

La via sintetica mostrata in **Figura 12** è uno dei primi esempi di sintesi di dicarbeni di rutenio. La generazione del carbene viene effettuata mediante deprotonazione del sale di imidazolio e solo successivamente la specie carbenica ottenuta viene trasferita al precursore del metallo, arrivando alla formazione del complesso. Nonostante la modesta stabilità del dicarbene non coordinato, il complesso risulta invece stabile all'aria^[29].

Questo primo esempio ha portato ad una rapida evoluzione dei complessi dicarbenici di rutenio, arrivando a sintetizzare complessi che si sono mostrati molto attivi in catalisi omogenea.

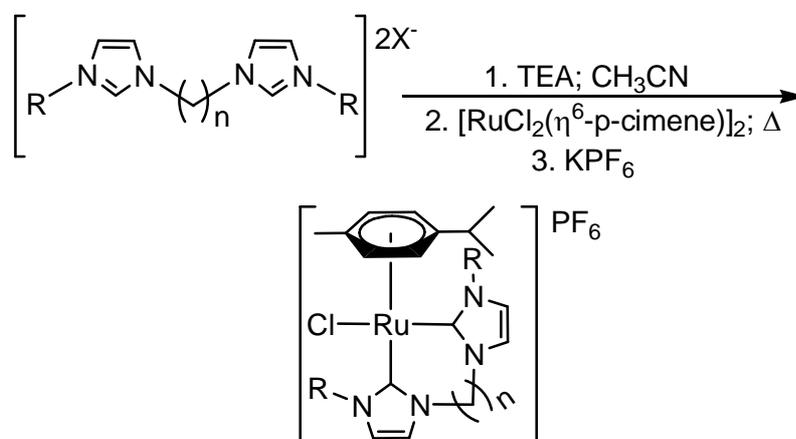


Figura 13: Schema di sintesi riportato in [30].

Lo schema riportato in **Figura 13** mostra la sintesi di complessi dicarbenici di rutenio(II) con coordinati anche leganti aromatici. Risulta interessante la reazione di metatesi dell'anione con KPF_6 , utilizzata al fine di rendere migliore la solubilità in solventi organici, permettendone così una migliore purificazione^[30].

Le sintesi più recenti difficilmente si avvalgono della deprotonazione mediante basi per la generazione di carbeni come leganti per complessi di rutenio, ma utilizzano la transmetallazione da argento, a ragione dei già citati vantaggi.

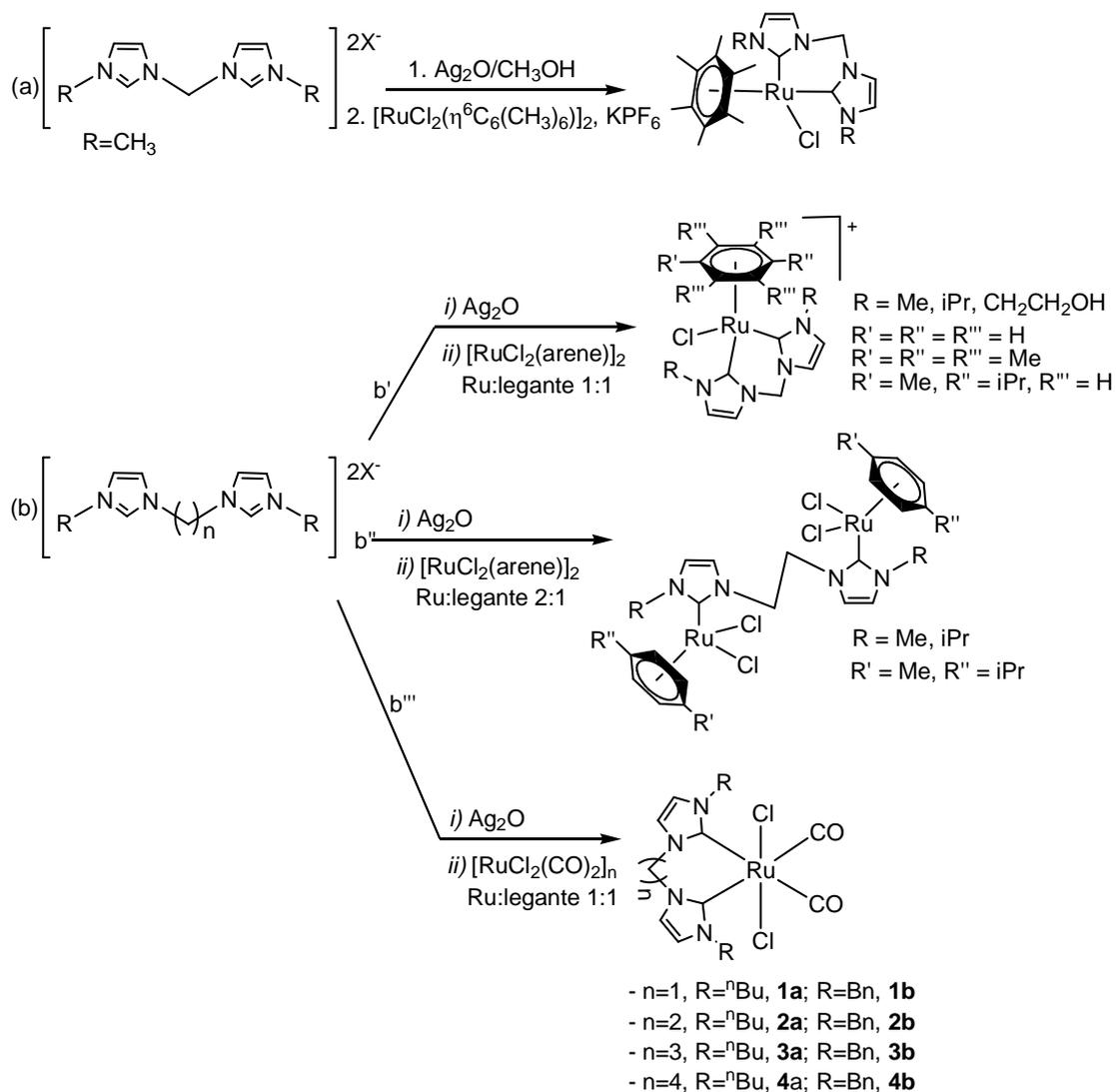
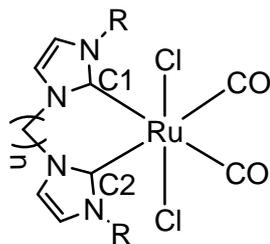


Figura 14: Sintesi riportate in [31] (a) ed in [32] e [33](b).

Ad esempio i complessi di **Figura 14** sono stati testati in reazioni, rispettivamente, di riduzione catalitica di CO₂ a formiato (con H₂)^[31] e di idrogenazione (con chetoni come substrati)^[32]. I risultati ottenuti sono molto soddisfacenti; ad esempio per la riduzione si arriva a TON altissimi (anche 23000) in 20 ore di reazione e per la riduzione di arriva al 92% di conversione in soli 40 minuti utilizzando acetofenone come substrato e al 99.7% in 2 ore con cicloesano.

Analizzando le strutture presenti in letteratura, è possibile osservare come la lunghezza del ponte influenzi molto la struttura dei complessi.



	1a	3a	4a	3b
Lunghezze di legame [Å]				
Ru-carbene1	2.107(4)	2.140(3)	2.160(3)	2.155(4)
Ru-carbene2	2.138(4)	2.157(3)	2.152(4)	2.151(3)
Angoli di legame [°]				
carbene1-Ru-carbene2	81.99(16)	95.88(12)	94.26(14)	96.10(13)

Figura 15 & Tabella 1: Complessi generati mediante lo schema di sintesi b” di **Figura 14**.

Dai dati riportati in **Tabella 1**, è possibile osservare come un ponte “corto”, quale quello metilenico, dia strutture molto distorte, con notevoli differenze nelle lunghezze di legame rutenio-carbene, mentre un ponte “lungo” dia strutture meno deformate. Le stesse deduzioni possono essere fatte osservando i valori degli angoli di legame C1-Ru-C2.

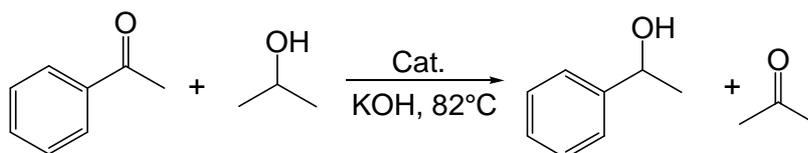


Figura 16: Reazione modello catalizzata dai complessi riportati nello schema b” di **Figura 14**.

Inoltre, su questa classe di complessi sono stati effettuati dei test catalitici al fine di valutare l’influenza della lunghezza del ponte sulla reattività del catalizzatore.

La sequenza di attività riportata in letteratura è: **3>4>2>1>[RuCl₂(CO)₂]_n** e R=ⁿBu>R=Bn. Un complesso molto distorto come **1**, in cui l’angolo di legame C1-Ru-C2 è piuttosto limitato (82 ° ca. vs l’ideale 90 °) presenta l’attività catalitica

minore, mentre il complesso **3**, che nella serie ha la struttura meno tensionata (angolo 96°), mostra l'efficienza maggiore. Questa diversa reattività è probabilmente dovuta da una parte ad una maggiore stabilità nelle condizioni di reazione del complesso meno tensionato, e dall'altra ad una maggiore flessibilità del legante dicarbenico che favorisce un migliore avvicinamento dei reagenti al centro metallico.

Questi citati sono solo alcuni degli esempi che è possibile trovare in letteratura e sono solo il punto di partenza per la progettazione, la sintesi e l'utilizzo di questo tipo di complessi in una grande varietà di reazioni catalitiche.

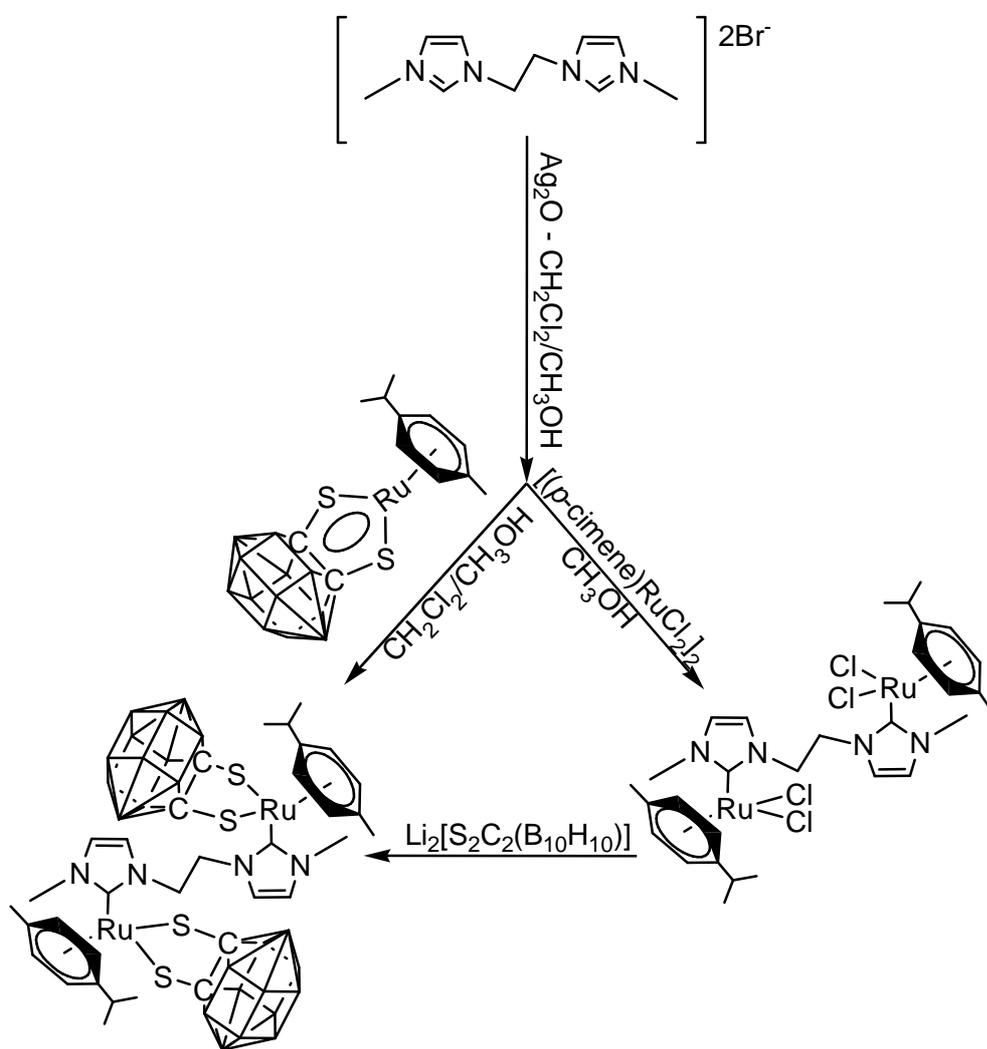


Figura 17: Sintesi dei complessi riportati in [34].

Come si può notare dalla **Figura 17**, la sintesi di complessi dicarbenici di rutenio(II) ha portato alla nascita di complessi con sfere di coordinazione molto varie.

Osservando i complessi si può notare come uno stesso legante dicarbenico possa fungere sia da legante chelante che da legante “a ponte” al variare del set di leganti coordinati al centro metallico. Ad esempio il legante a ponte etilenico reagendo con $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ si coordina ad uno stesso centro metallico (**Figura 14**), mentre nella sintesi riportata in **Figura 17** porta alla formazione, come prodotto di reazione, di un complesso dinucleare di rutenio(II).

Il complesso con il cluster di boro risulta interessante perché potrebbe essere utilizzato nelle terapie antitumorali di cattura neutronica (BNCT^[35]). Esso può essere sintetizzato via transmetallazione da argento ed usando come precursore un centro di rutenio con già coordinato il carborano, oppure utilizzando il complesso di destra come “precursore”^[34].

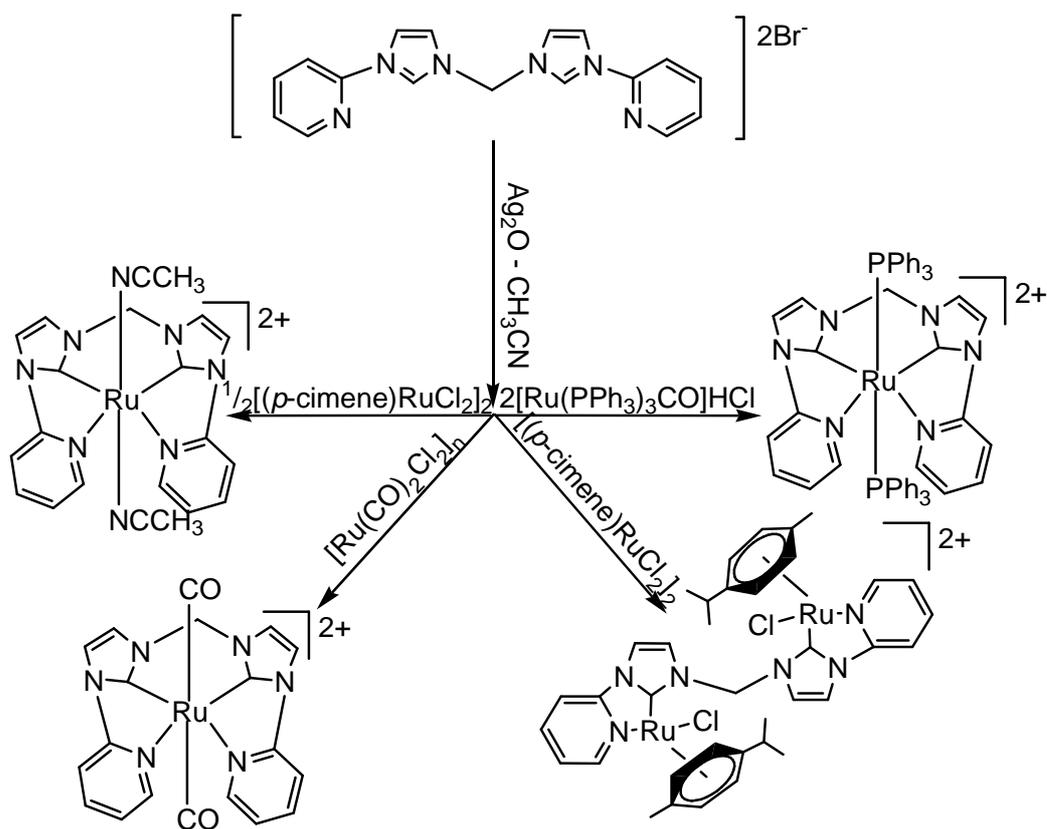


Figura 18: Sintesi complessi riportati in [36]; anione PF_6^- .

In **Figura 18** sono riportate delle sintesi di complessi dicarbenici di rutenio(II), ma con sostituenti piridinici agli azoti imidazolici^[36].

In quasi tutti i complessi il legante si comporta come un legante tetradentato, coordinando contemporaneamente ad uno stesso centro di rutenio i due carbeni NHC e le due piridine.

Il legante dicarbenico si dispone sul piano dell'ottaedro, lasciando nelle posizioni apicali o i leganti già presenti nel precursore (il CO e la trifenilfosfina) o molecole di solvente (acetonitrili). Importante sottolineare che le molecole di solvente dovrebbero dare un debole legame col metallo e quindi essere facilmente sostituibili.

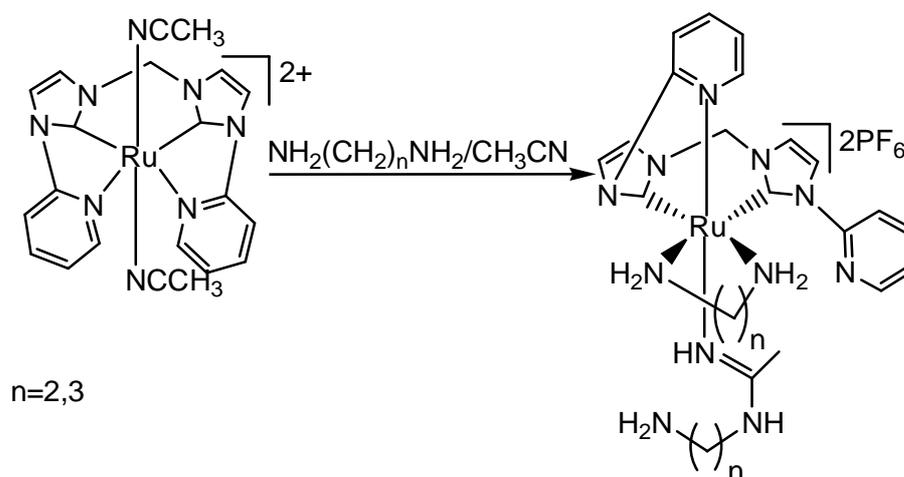


Figura 19: Prodotti derivanti dalla reazione di diammine con alcuni complessi riportati in **Figura 18**.

Infatti, come si può osservare in **Figura 19**, una molecola di solvente e una piridina coordinate al centro metallico, sono state sostituite con una diammina alifatica. Oltre alla semplice sostituzione si ha anche l'attacco nucleofilo dell'ammina all'altra molecola di acetonitrile per dare un'immina.

CAPITOLO 2

§ 2.1 *Scopo della Tesi*

Nella parte introduttiva si è tentato di dare una visione generale delle potenzialità dei complessi carbenici di rutenio(II). In particolare si è cercato di illustrare come la chimica di coordinazione del rutenio si sia evoluta nel corso degli anni e di come molti ricercatori abbiano cercato nel tempo di ampliare sempre più il tipo di leganti coordinati e di reazioni chimiche che coinvolgono tali complessi. Tutti questi esempi sono una dimostrazione di quanto sia vasta e sempre più orientata la chimica di coordinazione del rutenio.

Il gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto questo lavoro di tesi, da diversi anni si occupa della chimica di coordinazione di carbeni N-eterociclici a diversi centri metallici a destra nella serie di transizione, come ad esempio Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I), Au(I, III), Ir(III) e Ru(II).

In questo elaborato di tesi si vogliono approfondire le sintesi e le caratteristiche di reattività di complessi dicarbenici NHC di rutenio(II), poiché questo è un campo di ricerca ancora poco esplorato e per il quale si possono prevedere risultati innovativi.

In un precedente lavoro di tesi erano stati ottenuti i due complessi rappresentati nella figura seguente:

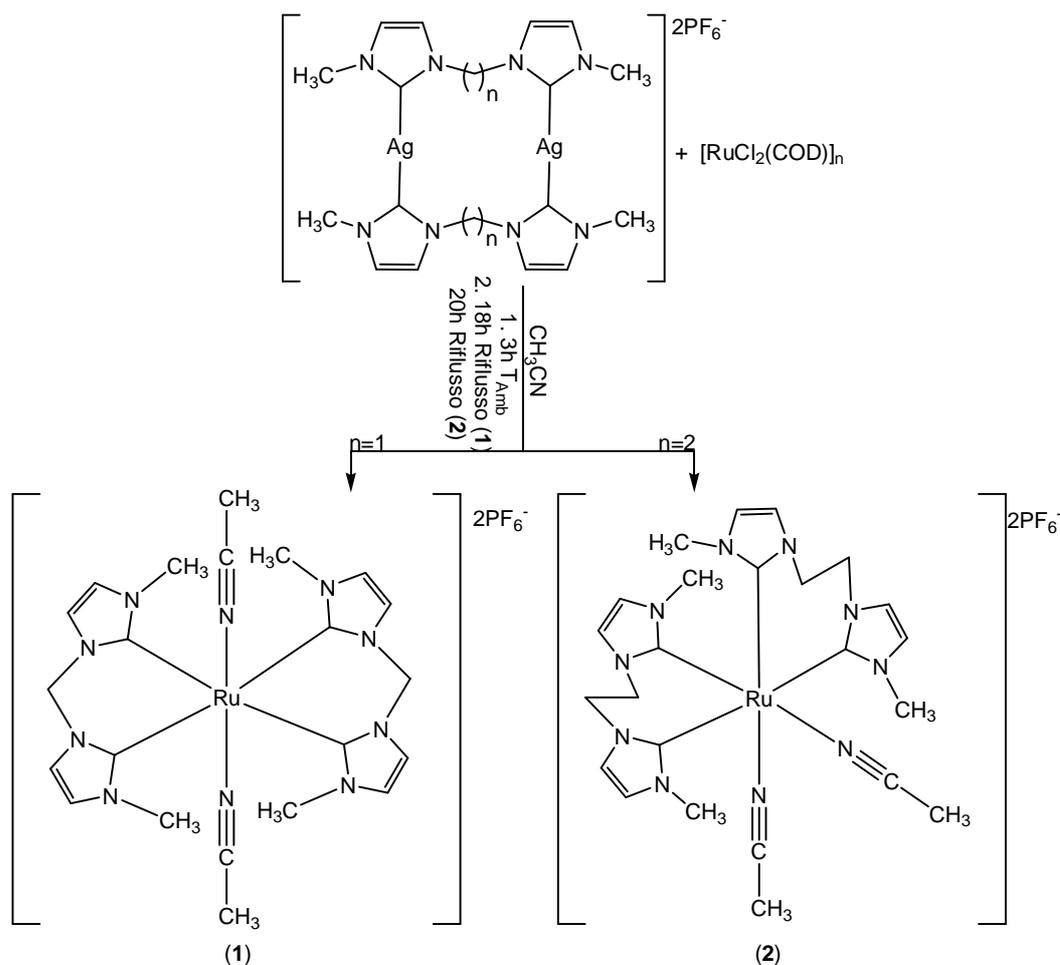


Figura 20: Schema di sintesi di **1** e **2**.

Il complesso **1** era stato completamente caratterizzato anche ai raggi X, mentre la struttura del complesso **2** era stata ipotizzata sulla base degli spettri NMR. Questi due complessi appaiono molto interessanti: entrambi, infatti, sono complessi dicationici con due leganti dicarbenici coordinati in maniera chelata al centro metallico, la cui sfera di coordinazione è completata da due molecole di solvente (acetonitrile). Le due molecole di acetonitrile potrebbero essere sostituite da leganti monodentati e/o bidentati, neutri e/o anionici di diversa natura, in modo da modulare la reattività del centro metallico.

Utilizzando quindi come punto di partenza i risultati appena descritti, in questo lavoro di tesi ci si propone di raggiungere i seguenti obiettivi:

- √ verifica della possibilità di sostituire i leganti acetonitrile coordinati ai complessi **1** e **2**; a questo scopo verranno inizialmente effettuati studi NMR per verificare la mobilità di questi leganti, ad esempio effettuando NMR a

temperatura variabile o sciogliendo il complesso in diversi solventi deuterati con diverso potere coordinante (e.g. DMSO, metanolo, acqua). Se la sostituzione delle molecole di acetonitrile coordinate avviene facilmente, verranno effettuate delle sintesi con leganti monodentati/bidentati, neutri o anionici per ottenere nuovi complessi con leganti dicarbenici coordinati;

- √ sintesi di nuovi complessi di rutenio(II) sfruttando la strategia già messa a punto nel lavoro di tesi precedente, ovvero per transmetallazione del legante dicarbenico dal corrispondente complesso di argento. Ad esempio, si vuole studiare l'effetto di lunghezza della catena fra le due unità carbeniche sulla natura dei complessi risultanti. In particolare si vuole verificare se è possibile ottenere un complesso dinucleare con il legante dicarbenico a ponte fra due centri metallici oppure, come già osservato con catene corte, un complesso mononucleare con il dicarbene chelato;
- √ sintesi di complessi di rutenio utilizzando come precursore il complesso $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$; la via di sintesi prevede la generazione *in situ* del dicarbene mediante deprotonazione da parte delle specie coordinate al precursore metallico (gruppo acetato) con conseguente formazione del complesso.

L'obiettivo finale è la definizione di una serie di procedure sintetiche che permettano la sintesi di complessi dicarbenici NHC di rutenio(II) con un set di coordinazione esattamente definito e modulato rispetto al loro utilizzo come catalizzatori efficienti e selettivi in sintesi organica.

CAPITOLO 3

§ 3.1 Reagenti e strumentazione

§ 3.1.1 Solventi deuterati

Solvente	Formula	Marca	Purezza	% D
Acqua	D ₂ O	Aldrich		99.9
Acetonitrile	CD ₃ CN	Euriso – Top	HDO + D ₂ O < 0.05%	99.80
Acetonitrile	CD ₃ CN	Aldrich		99.8
Dimetilsolfossido (DMSO-d ₆)	(CD ₃) ₂ SO	Aldrich		99.9
Cloroformio	CDCl ₃	Euriso – Top	H ₂ O < 0.01%	99.80
Acido Acetico	CD ₃ CO ₂ D	Sigma – Aldrich		99.5
Metanolo	CD ₃ OD	Aldrich		99.8

§ 3.1.2 Solventi

Solvente	Formula	Marca	Purezza
Toluene	(C ₆ H ₅)CH ₃	Carlo Erba	Min 99.5%
Acetonitrile anidro	CH ₃ CN	Aldrich	H ₂ O ≤ 0.01%
Etere etilico	(C ₂ H ₅) ₂ O	Aldrich	99.9%
Etere etilico anidro	(C ₂ H ₅) ₂ O	Sigma – Aldrich	H ₂ O ≤ 0.005%
Cloroformio	CHCl ₃	VWR	Min 99.8%
n – Esano	C ₆ H ₁₄	Fluka	H ₂ O ≤ 0.01%
Metanolo	CH ₃ OH	VWR	Min 99.8%
Tricloroacetoneitrile	CCl ₃ CN	Janssen	
Acetonitrile	CH ₃ CN	Sigma – Aldrich	≥ 99.9%
Acetone	(CH ₃) ₂ CO	Carlo Erba	99.8% GLC
Benzonitrile	C ₆ H ₅ CN	Aldrich	99% GC

§ 3.1.3 Reagenti

Reagente	Formula	Marca	Purezza
1,2 - dibromoetano	$(\text{CH}_2\text{Br})_2$	Sigma – Aldrich	99+%
N – metilimidazolo	$(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{CH}_3$	Aldrich	99% GC
Dibromometano	CH_2Br_2	Sigma – Aldrich	99%
Ossido di argento (I)	Ag_2O	Sigma – Aldrich	99%
Ammonio esafluorofosfato	NH_4PF_6	Aldrich	
Celite	Celite 521	Aldrich	
Trifenilfosfina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	Aldrich	99%
Litio cloruro	LiCl	Carlo Erba Officinale	
Tetraetilammonio cloruro	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	EGA – Chemie	
1,2 – dicloroetano	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Fluka	99.5% GC
1,4 – timetilsililbenzene	1,4 - $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2 - \text{C}_6\text{H}_4$	Aldrich	96%
Sodio tetrafenilborato	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$	Acros Organics	
Potassio bromuro	KBr		
Tetrabuttilammonio perclorato	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$	Fluka	\geq 99.9%
(S) – Binap	$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$	Acros	99%+
Cicloesilisonitrile (CyNC)	$(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{NC}$	Aldrich	98%
Iodoso benzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$		
Diacetil – iodoso benzene	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{IOC}_6\text{H}_5$	Sigma – Aldrich	98%
Dietilammina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Acros	99%+
Bis(acetato)-(1,5-cicloottadiene)-rutenio(II)	$[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$	Umicore	% _{Ru} 30.90
Bromo	Br_2	Merck	>99%
Sodio	Na		
Silice	SiO_2		
Allumina	Al_2O_3		
Argon	Ar	Air Liquide	
Azoto	N_2	Air Liquide	

Acido sinapinico	$C_{11}H_{12}O_5$	Aldrich	$\geq 98\%$
Acido α – Ciano – 4 – idrossicinnamico (CHCA)	$HOC_6H_4CH=C(CN)CO_2H$	Aldrich	$\geq 99.0\%$
2,6 – Diidrossiacetofenone (DHAP)	$(HO)_2C_6H_3COCH_3$	Aldrich	$\geq 99.5\%$
Acido diidrossibenzoico (DHB)	$(HO)_2C_6H_3CO_2H$	Aldrich	$\geq 99.5\%$

§ 3.1.4 Strumentazione

Spettrometro NMR	Bruker Avance 300 MHz
Spettrometro IR	Bruker Tensor 27
Strumento Voltammetria Ciclica	Bas Cel Stand C3 Epsilon
Spettrometro MALDI	AB – Sciex MALDI TOF/TOF Analyzer
Dry Box	mBraun Labmaster sp

Tabella 2: Strumentazione utilizzata.

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

I valori di chemical shift (δ), espressi in ppm, sono stati calibrati sul residuo del solvente utilizzato.

Le costanti di accoppiamento (J) sono state espresse in Hertz (Hz) e le molteplicità dei segnali presenti espresse come s (singoletto), d (doppio), t (tripletto), q (quartetto), dd (doppio di doppietti), m (multipletto), br (broad, segnale allargato).

Gli spettri IR sono stati registrati mediante uno spettrometro Bruker Tensor 27 operante in trasformata di Fourier.

Le intensità dei segnali rilevati sono espresse come l (low, debole), m (medium, medio), s (strong, forte) e br (broad, segnale allargato).

Le analisi elementari riportate sono state eseguite presso il “Laboratorio di Microanalisi” del Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova.

Le analisi cristallografiche sono state eseguite presso l'Università di Parma, operando alla temperatura di 203(2) K con un diffrattometro a cristallo singolo Bruker APEX II (Mo – K α radiation, $\lambda = 0.71073\text{\AA}$) dotato di area detector^[45].

Tutte le sintesi riportate sono state condotte in pallone a due o tre colli da 25, 50, 100 o 250 mL, in atmosfera inerte, ottenuta mediante tre o più cicli di vuoto/argon, e sotto continua agitazione; anche le operazioni di filtrazione e lavaggio dei solidi durante le sintesi sono state eseguite trasferendo i prodotti mediante capillari in acciaio (apparecchiature tipo Schlenk).

Alcune sintesi sono state eseguite in Dry Box (operante in atmosfera controllata di azoto) a causa della particolare sensibilità di alcuni prodotti all'ambiente esterno (e.g. [Ru(CH₃CO₂)₂(COD)]).

§ 3.2 Sintesi dei leganti^[37]

§ 3.2.1 Sintesi di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio dibromuro (L1)

Una soluzione di dibromometano (4.7 mL, 67 mmol) e N-metilimidazolo (10 mL, 125 mmol) in toluene (50 mL) viene mantenuta a riflusso, sotto agitazione, per 60 minuti, con progressiva formazione di un solido bruno. Una volta raffreddata, la sospensione viene filtrata, il solido viene lavato con acetone e successivamente essiccato a pressione ridotta. Il solido così ottenuto viene caratterizzato mediante spettroscopia NMR.

¹H-NMR (D₂O, 25°C, ppm): $\delta = 7.76$ (d, 2H, $J = 2.1$ Hz, CH), 7.60 (d, 2H, $J = 2.1$ Hz, CH), 6.70 (s, 2H, CH₂), 3.97 (s, 6H, CH₃). Il segnale relativo al protone NCHN non è visibile nello spettro.

¹H-NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): $\delta = 9.83$ (s, 2H, NCHN), 8.02 (s, 2H, CH), 7.39 (s, 2H, CH), 6.89 (s, 2H, CH₂), 3.87 (s, 6H, CH₃).

§ 3.2.2 Sintesi di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio dibromuro (L2)

Una soluzione di 1,2-dibromoetano (5.3 mL, 61.5 mmol) e N-metil-imidazolo (10mL, 125 mmol) in toluene (50 mL) viene mantenuta a riflusso, sotto agitazione, per 60 minuti, con progressiva formazione di un solido giallo. La sospensione viene filtrata, il solido lavato con acetone ed essiccato a pressione ridotta.

Il prodotto giallo chiaro ottenuto viene caratterizzato mediante spettroscopia NMR.

¹H-NMR (D₂O, 25°C, ppm): δ = 8.35 (s-br, 2H, NCHN), 7.53 (d, 2H, J = 2.1 Hz, CH), 7.46 (d, 2H, J = 2.1Hz, CH), 3.92 (s, 6H, CH₃).

§ 3.2.3 Sintesi di 1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazolio bisesafluorofosfato (L1')

Ad una soluzione di NH₄PF₆ (0.95 g, 5.87 mmol) in acqua deionizzata viene aggiunta una soluzione acquosa di L1 (1.00 g, 2.96 mmol). Il solido bianco ottenuto viene filtrato, lavato con etere etilico e quindi essiccato a pressione ridotta.

Il prodotto viene caratterizzato mediante spettroscopia NMR.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 25°C, ppm): δ = 9.30 (s, 2H, NCHN), 7.92 (s, 2H, CH), 7.78 (s, 2H, CH), 6.60 (s, 2H, CH₂), 3.89 (s, 6H, CH₃).

§ 3.2.4 Sintesi di 1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazolio bisesafluorofosfato (L2')

Una soluzione acquosa di L2 (1.00 g, 2.85 mmol) viene aggiunta ad una soluzione acquosa di NH₄PF₆ (0.91 g, 5.57 mmol). Il precipitato bianco ottenuto viene filtrato, lavato con etere etilico e quindi essiccato a pressione ridotta.

Il solido ottenuto è stato caratterizzato mediante spettroscopia NMR.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 25°C, ppm): δ = 8.96 (s, 2H, NCHN), 7.71 (s, 2H, CH), 7.57 (s, 2H, CH), 4.65 (s, 4H, CH₂), 3.84 (s, 6H, CH₃).

§ 3.3 Sintesi dei complessi dicarbenici di argento(I)^[38]

Una sospensione del sale di diimidazolio e Ag₂O in acqua deionizzata (50 mL) viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, quindi viene filtrata su Celite[®]; il filtrato viene fatto percolare direttamente in una soluzione di NH₄PF₆ in acqua deionizzata. Il solido bianco ottenuto viene filtrato ed essiccato a pressione ridotta. Tutte le operazioni sono state fatte in esclusione di luce, considerando la nota sensibilità dei composti di argento alla luce.

Si riportano di seguito le caratterizzazioni NMR dei prodotti ottenuti.

§ 3.3.1 Sintesi di bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato (Ag1)

Il complesso di argento è stato ottenuto utilizzando L1 (1.00 g, 2.97 mmol), Ag₂O (3.30 g, 14.24 mmol), acqua deionizzata (50 mL) e una soluzione di NH₄PF₆ (0.80 g, 4.93 mmol) in acqua deionizzata (5 mL).

¹H-NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ = 7.48 (d, 4H, J = 1.5 Hz, CH), 7.25 (d, 4H, J = 1.2 Hz, CH), 6.34 (s, 4H, CH₂), 3.82 (s, 12H, CH₃).

§ 3.3.2 Sintesi di bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafluorofosfato (Ag2)

Il complesso viene sintetizzato utilizzando L2 (0.22 g, 0.62 mmol), Ag₂O (0.67 g, 2.88 mmol), acqua deionizzata (11 mL) ed una soluzione di NH₄PF₆ (0.18 g, 1.10 mmol) in acqua deionizzata (5 mL).

¹H-NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ = 7.10 (d, 4H, J = 1.5 Hz, CH), 7.05 (d, 4H, J = 1.5 Hz, CH), 4.61 (s, 8H, CH₂), 3.76 (s, 12H, CH₃).

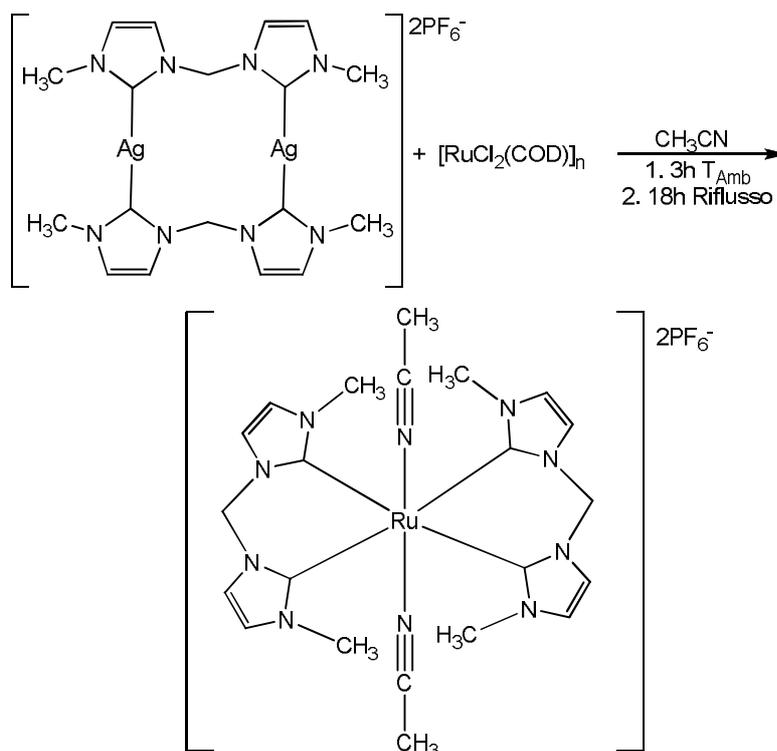
§ 3.3.3 Sintesi di *bis(μ-1,1'-dimetil-3,3'-propilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafuorofosfato (Ag₃)*

La sintesi del complesso viene eseguita utilizzando 1,1'-dimetil-3,3'-propilen-diimidazolio dibromuro (0.69 g, 1.90 mmol), Ag₂O (1.35 g, 2.85 mmol), acqua deionizzata (50 mL) ed una soluzione di NH₄PF₆ (0.74 g, 4.51 mmol) in acqua deionizzata (5 mL).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 25°C, ppm): δ = 7.69 (d, 4H, *J* = 1.2 Hz, CH), 7.58 (d, 4H, *J* = 1.2 Hz, CH), 4.06 (m, 12H, CH₂), 3.49 (s, 12H, CH₃).

§ 3.4 Sintesi dei complessi di rutenio(II)

§ 3.4.1 Sintesi di *trans*-bis(acetonitrile)-bis(1,1'-dimetil-3,3'-metilendiimidazol-2,2'-diilidene)rutenio(II) bis-esafuorofosfato (**1**)^[39]



Una sospensione di **Ag1** (0.61 g, 0.71 mmol) e [RuCl₂(COD)]_n (0.27 g, 0.97 mmol) in CH₃CN anidro (40 mL) viene mantenuta sotto agitazione per 3 ore a temperatura ambiente e per 18 ore a riflusso. La miscela di reazione viene filtrata su Celite[®] ed il filtrato evaporato a pressione ridotta. Il residuo viene trattato con 15 mL di etere etilico anidro, dando un solido giallo chiaro, che viene filtrato su Gooch, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il prodotto viene caratterizzato mediante spettroscopia NMR, indicando la presenza di due specie in rapporto ca. 10:4.

Cristalli del complesso **1** (specie maggioritaria) vengono ottenuti per lenta diffusione di etere etilico in una soluzione in acetonitrile del prodotto di reazione. Si riporta di seguito la sola caratterizzazione NMR del complesso **1** cristallizzato.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): $\delta = 7.41$ (d, 4H, $J = 2.1$ Hz, CH), 7.12 (d, 4H, $J = 2.1$ Hz, CH), 6.31 - 6.01 (Sistema AB, m, 4H, CH_2), 3.45 (s, 12H, CH_3), 2.02 (s, 6H, CH_3CN coordinato).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 25°C , ppm): $\delta = 7.55$ (d, 4H, $J = 2.1$ Hz, CH), 7.26 (d, 4H, $J = 2.1$ Hz, CH), 6.40 - 6.20 (Sistema AB, m, 4H, CH_2), 3.55 (s, 12H, CH_3), 2.19 (s, 6H, CH_3CN coordinato).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 25°C , ppm): $\delta = 7.63$ (d, 4H, $J = 1.8$ Hz, CH), 7.37 (d, 4H, $J = 1.8$ Hz, CH), 6.39 - 6.22 (Sistema AB, m, 4H, CH_2), 3.43 (s, 12H, CH_3), 2.24 (s, 6H, CH_3CN coordinato).

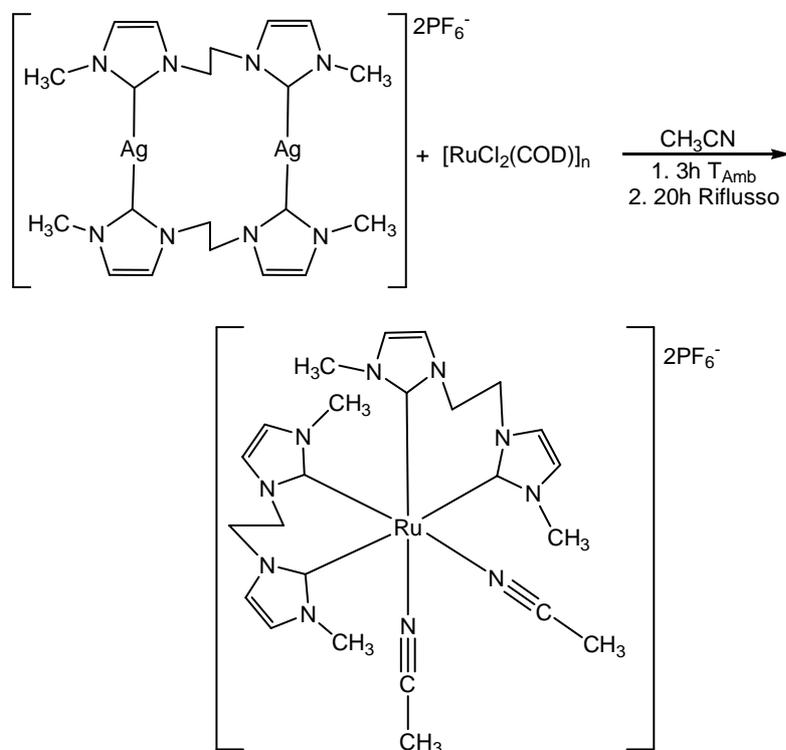
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 30°C , ppm): $\delta = 7.54$ (s, 4H, CH), 7.25 (s, 4H, CH), 6.45 - 6.22 (Sistema AB, m, 4H, CH_2), 3.58 (s, 12H, CH_3), 2.14 (s, 6H, CH_3CN coordinato).

IR (pastiglia KBr, cm^{-1}): 3180 - 3142 , 2960 (l, v CH_3), 2265 (m, v $\text{C}\equiv\text{N}$), 845 (s, ν_{XY} PF_6), 711 - 558 (s, δ_{oop} C(H)=C(H)).

Maldi-TOF-MS (soluzione complesso 10^{-4}M , Acido Sinapinico, 75% CH_3CN + 0.1% TFA, m/z): 677 ($[\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_{10}\text{PRu}]^+$ ovvero $[\text{Ru}(\text{dicarbene})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_6]^+$), 637 ($[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_9\text{PRu}]^+$ ovvero $[\text{Ru}(\text{dicarbene})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{PF}_6]^+$).

Voltammetria ciclica (10^{-3}M , ${}^n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M, CH_3CN , 100 mV/s): $E_{1/2} = 0.94$ V.

§ 3.4.2 Sintesi di *cis-bis(acetonitrile)-bis(1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene)rutenio(II) bis-esafuorofosfato (2)* [39]



Una sospensione di $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ (0.14 g, 0.51 mmol) e **Ag2** (0.44 g, 0.49 mmol) in CH_3CN (30 mL) viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 3 ore e per ulteriori 20 ore a riflusso. Il residuo viene filtrato su Celite[®] ed il filtrato evaporato a pressione ridotta. Il residuo marrone viene trattato con etere etilico e lasciato ad agitare per 12 ore, quindi filtrato, lavato con etere ed essiccato a pressione ridotta.

Il prodotto viene caratterizzato mediante spettroscopia NMR, IR ed analisi elementare.

¹H-NMR (CD_3CN , 25°C, ppm): $\delta = 7.16$ (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, CH), 7.08 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, CH), 7.04 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, CH), 6.80 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, CH), 5.90 (m, 2H, CH_2), 4.80 (m, 2H, CH_2), 4.31 (m, 4H, CH_2), 3.11 (s, 6H, CH_3), 1.96 - 1.93 (6H, CH_3CN coordinato + CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 25°C , ppm): $\delta = 7.54$ (s, 1H, CH), 7.40 (s, 1H, CH), 7.33 (s, 1H, CH), 7.14 (s, 1H, CH), 5.60 (m, 2H, CH_2), 4.90 (m, 2H, CH_2), 4.50 - 4.30 (m, 4H, CH_2), 2.93 (s, 6H, CH_3), 2.08 (s, 6H, CH_3).

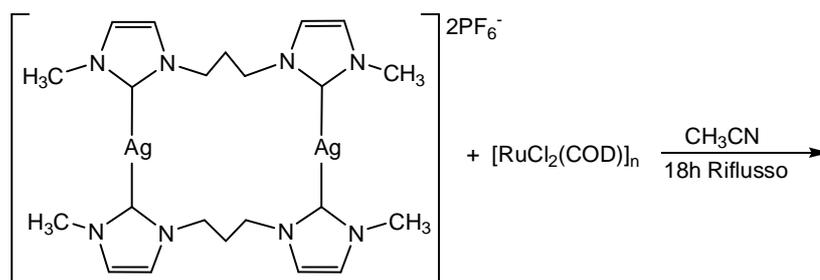
IR (pastiglia KBr, cm^{-1}): 3177-3141, 2963 (m, ν CH_3), 2267 (l, ν $\text{C}\equiv\text{N}$), 838 (s, ν_{XY} PF_6), 623-473 (s, δ_{oop} C(H)=C(H)).

Maldi-TOF-MS (10^{-4}M , Acido Sinapinico, 75% CH_3CN + 0.1% TFA, m/z): 705 ($[\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_{10}\text{PRu}]^+$ ovvero $[\text{Ru}(\text{dicarbene})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_6]^+$).

L'analisi elementare calcolata per $[\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Ru}]$, PM = 853.59: C 33.77; H 4.01; N 16.41% è risultata: C 32.81; H 3.80; N 16.03%.

Voltammetria ciclica (10^{-3}M , $^n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M, CH_3CN , 100 mV/s): $E_{1/2} = 0.84$ V.

§ 3.4.3 *Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-propilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafuorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$*



Una sospensione di $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ (0.096 g, 0.342 mmol) e **Ag3** (0.30 g, 0.33 mmol) in CH_3CN anidro (15 mL) viene mantenuta sotto agitazione a riflusso per 18 ore. Il residuo viene filtrato su Celite[®] ed il filtrato evaporato. Il prodotto ottenuto viene trattato con etere, filtrato ed essiccato a pressione ridotta.

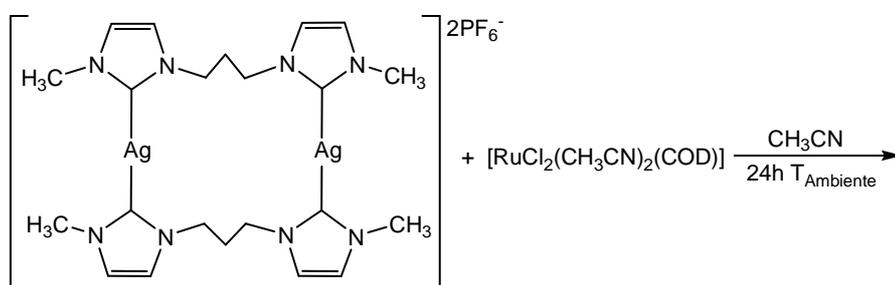
Il prodotto viene analizzato mediante spettroscopia NMR; dallo spettro ^1H NMR in CD_3CN sono riconoscibili tre set di segnali, uno dei quali relativo al sale di imidazolio, indicando quindi l'avvenuta riprotonazione del legante dicarbénico.

Si riportano di seguito gli spettri NMR del prodotto indicando solo i segnali corrispondenti alle altre due specie.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): δ (specie maggioritaria) = 7.24 (d, 1H, CH), 7.080 (d, 1H, CH), 4.20 (m, 2H, CH_2), 3.94 (s, 3H, CH_3), 2.41 (m, 1H, CH_2); δ (specie minoritaria) = 7.14 (s, 2H, CH), 4.20 (m, 2H, CH_2), 2.88 (s, 3H, CH_3), 2.41 (m, 1H, CH_2).

Dopo lavaggio con metanolo, lo spettro rimane sostanzialmente invariato.

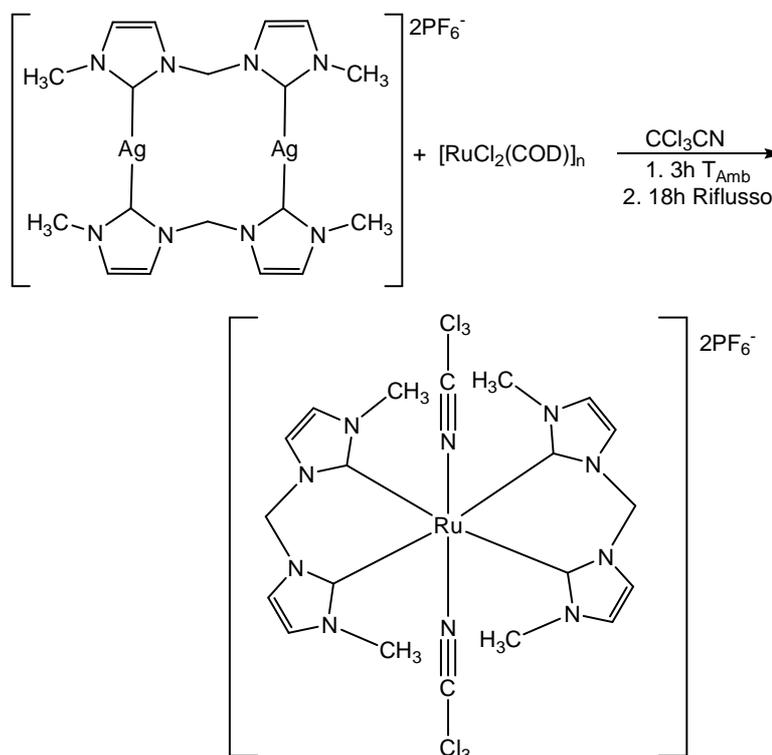
§ 3.4.4 *Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-propilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafuorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{COD})]$*



Ad una soluzione di $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{COD})]$ (0.15 g, 0.41 mmol) in CH_3CN (8 mL) viene aggiunta una soluzione di **Ag3** (0.30 g, 0.33 mmol) in CH_3CN (8 mL). La soluzione verde così ottenuta viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Il residuo viene filtrato su Celite[®] ed il filtrato evaporato a pressione ridotta. Il residuo così ottenuto viene trattato con etere etilico e mantenuto sotto agitazione per 12 ore, quindi filtrato ed essiccato a pressione ridotta.

La miscela di prodotti viene analizzata mediante spettroscopia NMR. Lo spettro ^1H NMR in CD_3CN è molto complesso e permette solo la identificazione di almeno due specie contenenti il legante dicarbenico coordinato.

§ 3.4.5 *Reazione tra bis(μ-1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafuorofosfato e [RuCl₂(COD)]_n in tricloroacetone nitrile: Sintesi di 3*



Una sospensione di **Ag1** (0.25 g, 0.29 mmol) e $[RuCl_2(COD)]_n$ (0.081 g, 0.29 mmol) in CCl_3CN (15 mL) viene mantenuta sotto agitazione per 3 ore a temperatura ambiente e per 18 ore a riflusso. Il residuo di reazione viene filtrato su Celite[®] ed il filtrato evaporato a pressione ridotta; il residuo così ottenuto viene trattato con etere e la sospensione viene mantenuta sotto agitazione per una notte. Il prodotto viene filtrato su Gooch, lavato con etere etilico anidro ed essiccato a pressione ridotta.

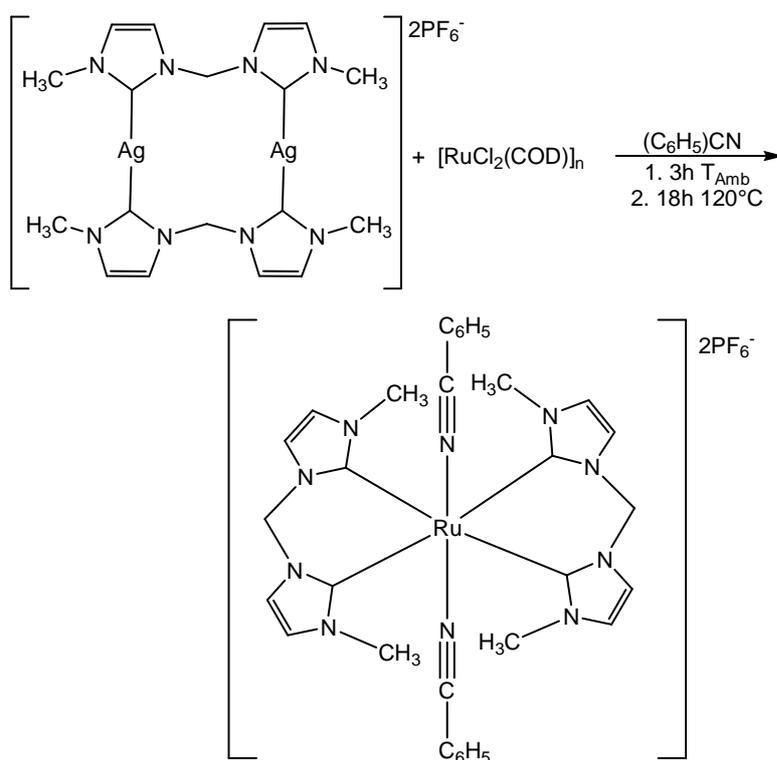
Il prodotto viene analizzato mediante spettroscopia NMR.

¹H-NMR (CD_3CN , 25°C, ppm): $\delta = 7.25$ (d, 4H, $J = 2.4$ Hz, CH), 6.88 (d, 4H, $J = 2.4$ Hz, CH), 5.85 (s, 4H, CH_2), 3.44 (s, 12H, CH_3).

L'analisi elementare calcolata per $[C_{22}H_{24}Cl_6F_{12}N_{10}P_2Ru]$, PM = 1029.86]: C 25.63; H 2.35; N 13.60% è risultata: C 26.51; H 2.30; N 9.56%.

IR (pastiglia KBr, cm^{-1}): 3424, 2962 (m-br, ν CH_3), 2220 (m, ν $\text{C}\equiv\text{N}$), 824 (m, ν_{XY} PF_6), 485 (s, δ_{oop} $\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})$).

§ 3.4.6 Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-metilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafuorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ in benzonitrile: Sintesi di 4



Una sospensione di $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ (0.066 g, 0.23 mmol) e **Ag1** (0.19 g, 0.22 mmol) in $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ (15 mL) viene mantenuta sotto agitazione per 3 ore a temperatura ambiente e per 18 ore a 120 °C. La miscela di reazione viene filtrata su Celite[®] ed il filtrato ridotto di volume a pressione ridotta a circa 5 mL. Il prodotto marrone, ottenuto per aggiunta di etere etilico come agente precipitante, viene filtrato su Gooch, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il prodotto viene analizzato mediante spettroscopia NMR e IR.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): $\delta = 7.75\text{-}7.44$ (m, 24H, CH + benzonitrile coordinato), 7.16 (d, 4H, $J = 1.5$ Hz, CH), 6.42-6.10 (Sistema AB, 4H, CH_2), 3.58 (s, 12H, CH_3). Sono riconoscibili anche segnali relativi a benzonitrile libero.

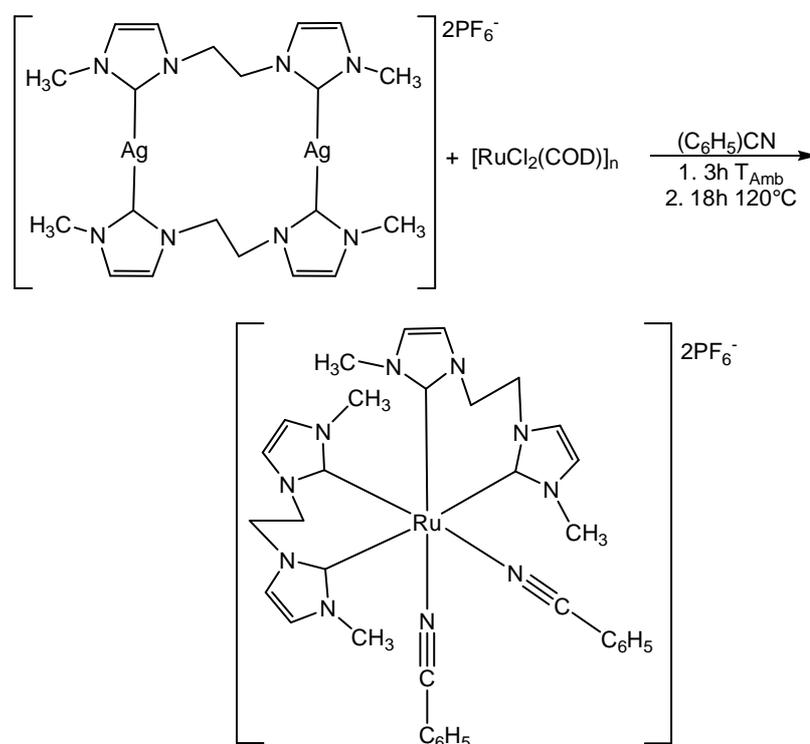
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): $\delta = 187.8$ (C carbenico), 123.7-112.3 (C + CH), 64.1 (CH_2), 37.4 (CH_3).

IR (pastiglia KBr, cm^{-1}): 3147, 2959 (m, ν CH_3), 2226 (m, ν $\text{C}\equiv\text{N}$), 842 (m, ν_{XY} PF_6), 557, 507 (s, δ_{oop} C(H)=C(H)).

L'analisi elementare calcolata per $[\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Ru}]$, PM = 949.68]: C 40.42; H 3.61; N 14.74% è risultata: C 41.88; H 3.79; N 14.27%.

Voltammetria ciclica (10^{-3}M , $^n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M, CH_3CN , 100 mV/s): $E_{1/2} = 1.04$ V.

§ 3.4.7 Reazione tra bis(μ -1,1'-dimetil-3,3'-etilen-diimidazol-2,2'-diilidene)diargento(I) bis-esafuorofosfato e $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ in benzonitrile: Sintesi di 5



Una sospensione di $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ (0.057 g, 0.202 mmol) e **Ag2** (0.18 g, 0.20 mmol) in $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ (10 mL) viene mantenuta sotto agitazione 3 ore a temperatura

ambiente e per 18 ore a 120 °C. La miscela di reazione viene filtrata su Celite[®] ed il filtrato ridotto di volume a pressione ridotta a circa 2 mL. Il prodotto color ruggine, ottenuto per aggiunta di etere etilico come agente precipitante, viene filtrato su Gooch, lavato con etere etilico ed essiccato a pressione ridotta.

Il prodotto viene analizzato mediante spettroscopia NMR.

¹H-NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ = 8.75-7.50 (m, 10H, benzonitrile coordinato), 7.28 (d, 2H, CH), 7.16 (d, 2H, CH), 7.08 (d, 2H, CH), 6.81 (d, 2H, CH), 5.90 (m, 2H, CH₂), 4.77 (m, 2H, CH₂), 4.30 (m, 4H, CH₂), 3.08 (s, 6H, CH₃), 1.96 (s, 6H, CH₃). Sono riconoscibili anche segnali relativi a benzonitrile libero.

¹³C-NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ = 187.0 e 186.0 (C carbenici), 135-131 (CH benzonitrile), 126-123 (CH), 53.0- 48.5 (CH₂), 38.5 e 35.0 (CH₃); C quaternario e CN coordinato non visibili.

IR (pastiglia KBr, cm⁻¹): 3141, 2960 (m, ν CH₃), 2228 (m, ν C≡N), 841 (s, ν_{XY} PF₆), 558 (s, δ_{oop} C(H)=C(H)).

Voltammetria ciclica (10⁻³M, ⁿBu₄NClO₄ 0.1M, CH₃CN, 100 mV/s): E_{1/2} = 0.81 V.

§ 3.5 Prove di reattività su 1 e 2

Sui complessi sintetizzati (**1** e **2**) sono stati eseguiti dei test di reattività, col fine di variarne la sfera di coordinazione, in particolare con lo scopo di sostituire l'acetone coordinato.

§ 3.5.1 Reazione di 1 con cicloesilisonitrile (CyNC)

Una soluzione di **1** (0.023 g, 0.028 mmol) e CyNC (7 μL, 0.056 mmol) in CH₃CN (10mL) viene mantenuta a riflusso per 40 ore. La soluzione viene successivamente evaporata a pressione ridotta; il residuo viene lavato con etere etilico e infine essiccato a pressione ridotta.

Il solido viene caratterizzato mediante spettroscopia NMR. Si riconoscono solo i segnali riconducibili a **1**, indicando che la reazione di sostituzione CH₃CN/CyNC non è avvenuta.

§ 3.5.2 *Reazione di 1 con cloruri (prove in tubo NMR)*

1. Ad una soluzione di **1** (0.01 g, 0.012 mmol) in CD₃CN viene fatta una aggiunta di LiCl (2 eq). La miscela di reazione viene quindi analizzata all’NMR registrando lo spettro subito dopo l’aggiunta; non si osserva nessun cambiamento nello spettro ¹H NMR. Si aggiunge perciò ancora LiCl per portare il cloruro in largo eccesso. Il tubo così ottenuto viene scaldato per 20 ore a 60 °C. Dopo il riscaldamento non si osserva nessun cambiamento nello spettro NMR e si riconoscono solo i segnali relativi al complesso **1**.
2. Ad una soluzione di **1** in DMSO-d₆ viene aggiunto un largo eccesso di (C₂H₅)₄NCl. Non si osserva nessun cambiamento nello spettro NMR e si riconoscono solo i segnali relativi al complesso **1** e al sale di ammonio.
3. Ad una sospensione di **1** in CDCl₃ viene aggiunto un largo eccesso di (C₂H₅)₄NCl. La sospensione col tempo vira da giallo a giallo scuro, ma non si osservano cambiamenti nello spettro protonico.

§ 3.5.3 *Reazione di 1 con dietilammina (DEA) (prove in tubo NMR)*

Ad una soluzione di **1** (0.0016 g, 0.002 mmol) in CD₃CN viene aggiunta della DEA (2 µL, 0.056 mmol). La soluzione così ottenuta viene monitorata mediante spettroscopia NMR a intervalli di tempo noti e dopo riscaldamenti successivi (prima a 40 °C per 23 ore e poi 18 ore a 70 °C). Non si osservano cambiamenti nella zona dei segnali relativi al complesso **1** e nella zona dell’ammina.

§ 3.5.4 *Reazione di 1 con trifenilfosfina (PPh₃) (prove in tubo NMR)*

Ad una soluzione di **1** (0.0094 g, 0.011 mmol) in CD₃CN viene aggiunta PPh₃ in largo eccesso. Il tubo così ottenuto viene posto a riscaldare a 50 °C per 24 ore e poi a 60 °C per 12 ore. La sospensione così ottenuta viene monitorata mediante spettroscopia NMR. Non si osservano variazioni nelle zone relative ai segnali del

complesso **1**, ma solo la comparsa progressiva di segnali attribuibili ad ossido di trifenilfosfina (come si vede anche dagli spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR).

§ 3.5.5 Reazione di **1 con sodio metossido deuterato (NaOCD_3) (prove in tubo NMR)**

Una soluzione di sodio metossido deuterato viene preparata per reazione diretta tra metanolo deuterato e sodio elementare ($[\text{CD}_3\text{O}^-]=1.18$ M in 500 μL). Ad una sospensione di **1** (0.003 g, 0.0035 mmol) in CD_3OD (soluzione giallina) vengono aggiunte due gocce di soluzione di metossido. Il tubo così ottenuto viene monitorato ad intervalli di tempo noti. Dopo 72 ore dall'aggiunta, i cristalli indissolti vengono separati dalla soluzione surnatante mediante filtrazione su filtro Millipore[®], sciacquati con CD_3OD e nuovamente sciolti in CD_3OD . Non si osservano variazioni nello spettro ^1H -NMR rispetto allo spettro registrato nel solo metanolo deuterato.

§ 3.5.6 Studio di **1 a temperatura variabile (prove in tubo NMR)**

Una soluzione di **1** in CD_3CN viene analizzata mediante spettroscopia ^1H NMR a temperatura variabile. Gli spettri NMR protonici vengono registrati a 21, 30, 40, 50, 60, 70 °C, dopo aver aspettato 5 minuti che il sistema si equilibrasse.

§ 3.5.7 Reazione di **2 con *S*-Binap (prove in tubo NMR)**

Ad una soluzione di **2** (0.0100 g, 0.012 mmol) in CD_3CN viene aggiunta della *S*-Binap (0.0077 g, 0.012 mmol). La sospensione così ottenuta viene scaldata a 70°C per migliorare la dissoluzione della fosfina. Non si osservano variazioni nello spettro NMR riconducibili a coordinazione della difosfina.

§ 3.5.8 Reazione di **2 con cicloesilisonitrile (CyNC): Sintesi di **6****

Una soluzione di **2** (0.0590 g, 0.069 mmol) e CyNC (26 μL , 0.27 mmol) in CH_3CN anidro (10 mL) viene mantenuta a 60°C per 24 ore. Il solvente della miscela di

reazione viene evaporato a pressione ridotta; il residuo viene trattato con etere etilico ed il solido ottenuto viene filtrato su Gooch, lavato con etere ed essiccato a pressione ridotta.

Il prodotto così ottenuto viene analizzato mediante spettroscopia NMR.

Dallo spettro NMR sembra che nel solido siano presenti due specie: sono infatti presenti due coppie di segnali relativi ai protoni metilici del legante dicarbenico in rapporto circa 3:5. Anche se i chemical shift di queste due coppie di segnali differiscono molto, i restanti segnali (CH e CH₂) non cambiano molto, perciò una completa attribuzione non è stata possibile. Alternativamente la differenza osservata potrebbe essere dovuta a due diverse orientazioni relative dei leganti dicarbenico e isonitrilico in soluzione, probabilmente favorita dall'ingombro sterico del gruppo cicloesilico. Di seguito si riporta lo spettro NMR della miscela, indicando dove possibile la distinzione fra i due set di segnali.

¹H-NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ = 7.20 (s, 2H, CH), 7.10-7.02 (m, 5H, CH), 6.90 (d, 1H, CH), 5.70 (m, 1H, CH₂), 5.01 (m, 1H, CH₂), 4.55-4.30 (m, 2.6H, CH₂), 4.11 (s, 2H, CH₃^A), 3.85 (m, 6H, CH₂), 3.81 (s-br, 1H, CH), 3.15 (s, 3H, CH₃^B), 3.04 (s, 2H, CH₃^A), 2.04 (s, 6H, CH₃^B), 1.2-1.6 (m, 24H, CH₂ Cy).

IR (pastiglia KBr, cm⁻¹): 3145, 2940-2863 (m, v CH₃), 2151-2119 (s, v C≡N), 844 (m, v_{XY} PF₆), 560 (s, δ_{oop} C(H)=C(H)).

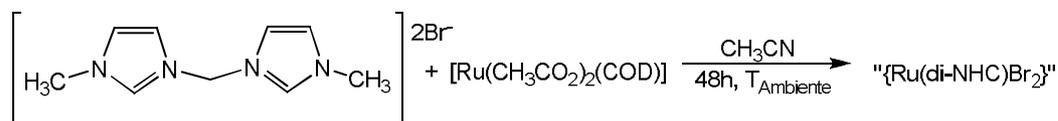
¹³C-NMR (CD₃CN, 25°C, ppm): δ = 184.7 e 180.1 (C carbenico specie B), 181.9 e 180.6 (C carbenico specie A), 126 - 123 (CH), 56 (CH), 52 - 49 (3CH₂), 41 e 38 (CH₃, specie A), 39 e 36 (CH₃, specie B), 23-32 (CH₂).

Maldi-TOF-MS (10⁻⁴M, DHAP, 50% CH₃CN + 50% H₂O + 0.1% TFA, m/z): 705 ([C₃₆H₅₀N₁₀Ru]⁺ ovvero [Ru(dicarbene)₂(CyNC)₂]⁺), 611 ([C₂₉H₃₉N₉Ru]⁺ ovvero [Ru(dicarbene)₂(CyNC)]⁺).

L'analisi elementare calcolata per [C₃₄H₅₀F₁₂N₁₀P₂Ru, PM = 990.26]: C 41.20; H 5.09; N 14.14% è risultata: C 39.14; H 4.91; N 13.13%.

§ 3.6 Sintesi di complessi carbenici con $[Ru(CH_3CO_2)_2(COD)]$

§ 3.6.1 Reazione di $[Ru(CH_3CO_2)_2(COD)]$ con **L1**^[39]



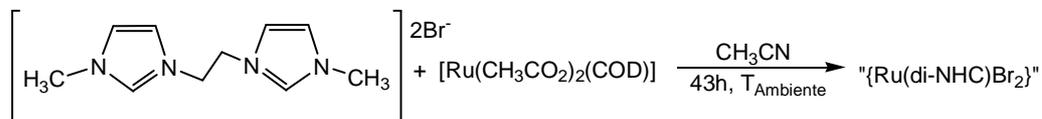
Lavorando all'interno di un Dry Box: una sospensione arancione scuro di $[Ru(CH_3CO_2)_2(COD)]$ (0.061 g, 0.186 mmol) e **L1** (0.063 g, 0.187 mmol) in CH_3CN viene mantenuta sotto agitazione per 48 ore in esclusione di luce. La miscela di reazione viene filtrata, il solido lavato con etere etilico e la soluzione contenente il prodotto evaporata a pressione ridotta. Il prodotto ottenuto in piccola quantità viene caratterizzato mediante spettroscopia NMR.

1H -NMR (CD_3CN , $25^\circ C$, ppm): $\delta = 7.38$ (d, 2H, $J = 2.1$ Hz, CH), 7.13 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz, CH), 5.97 (s - br, 2H, CH_2), 3.84 (s, 6H, CH_3).

^{13}C -NMR (CD_3CN , $25^\circ C$, ppm): $\delta = 179.5$ (C carbenico), 124.4 (CH).

L'analisi elementare calcolata per $[C_9H_{14}Br_2N_4Ru]$, PM = 435.85]: C 24.78; H 2.77; N 12.85% è risultata: C 24.24; H 3.26; N 9.88%.

§ 3.6.2 Reazione di $[Ru(CH_3CO_2)_2(COD)]$ con **L2**^[39]



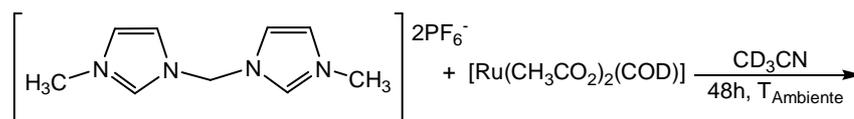
Lavorando all'interno di un Dry Box: ad una soluzione di $[Ru(CH_3CO_2)_2(COD)]$ (0.079 g, 0.240 mmol) in CH_3CN viene aggiunto **L2** (0.071 g, 0.202 mmol). La sospensione arancione scura così ottenuta viene lasciata ad agitare per 43 ore in esclusione di luce. La miscela di reazione viene filtrata e la soluzione evaporata a

pressione ridotta; il residuo solido viene lavato con etere etilico, ottenendo così un solido verde che viene analizzato mediante spettroscopia NMR.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): δ (specie minoritaria) = 7.17 (s, 2H, CH), 4.52 (s, 2H, CH_2), 3.83 (s, 3H, CH_3); δ (specie maggioritaria) = 7.10 (d, 1H, CH), 7.02 (d, 1H, CH), 4.30 (s, 2H, CH_2), 3.88 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): δ (specie minoritaria) = 175.1 (C carbenico), 125.4 (CH), 50.6 (CH_2), 39.7 (CH_3); δ (specie maggioritaria) = 179.5 (C carbenico), 124.7 e 124.0 (CH), 51.0 (CH_2), 37.9 (CH_3).

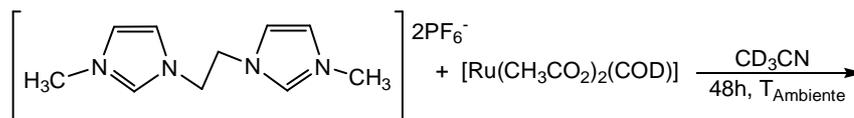
§ 3.6.3 Reazione di $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$ con $\text{L1}'$



Lavorando all'interno di un Dry Box: in una vial, una soluzione arancione scuro di $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$ (0.014 g, 0.042 mmol) e $\text{L1}'$ (0.020 g, 0.043 mmol) in CD_3CN viene mantenuta sotto agitazione per 48 ore in esclusione di luce. La soluzione arancione chiaro così ottenuta viene analizzata mediante spettroscopia NMR.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): δ = 7.32 (d, 2H, CH), 7.13 (d, 2H, CH), 5.90 (s, 2H, CH_2), 3.84 (s, 6H, CH_3).

§ 3.6.4 Reazione di $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$ con $\text{L2}'$



Lavorando all'interno di un Dry Box: in una vial, una soluzione di $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$ (0.014 g, 0.042 mmol) e **L2'** (0.020 g, 0.040 mmol) in CD_3CN viene mantenuta sotto agitazione per 48 ore in esclusione di luce. La soluzione così ottenuta viene analizzata mediante spettroscopia NMR.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): $\delta = 7.15$ (s, 2H, CH), 7.13 (s, 2H, CH), 4.50 (s, 4H, CH_2), 3.85 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 25°C , ppm): $\delta = 175$ (C carbenico), 125-123 (2CH), 50 (CH_2), 40 (CH_3).

CAPITOLO 4

§ 4.1 *Analisi dei risultati*

Come si è potuto osservare nel Capitolo 3, questo lavoro di tesi è stato suddiviso in due parti:

- √ sintesi e studi di reattività dei complessi **1** e **2** (e analoghi);
- √ sintesi di complessi carbenici *in situ* mediante l'utilizzo del complesso $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$.

Le procedure di sintesi dei complessi **1** e **2**, come già detto nel § 2.1, sono state ottimizzate in precedenza^[39]. In questa tesi si è cercato di modulare la sfera di coordinazione dei complessi, ottenuti mediante tali tecniche, sostituendo il legante solvente coordinato con migliori nucleofili, al fine di valutare la reattività dei complessi risultanti e quindi le possibili applicazioni, per esempio in catalisi. Inoltre le sintesi sono state eseguite anche in solventi alternativi, per osservare la possibile influenza del mezzo di reazione sulla formazione del complesso.

I complessi da **1** a **5** sono stati tutti sintetizzati per transmetallazione del legante dicarbenico dal complesso di argento preformato, poiché tale via di sintesi, come già detto nella parte introduttiva, cfr. § 1.3.2, è molto vantaggiosa, dato che la metatesi del legante avviene quasi sempre con buona selettività senza formazione di prodotti secondari.

Questa metodica non è ottimale dal punto di vista sintetico, perché necessita di sintesi in due step e porta alla formazione di AgCl che deve essere separato con una procedura a volte difficoltosa, data la natura microcristallina del sale d'argento, che per questo motivo necessita dell'ausilio di un agente filtrante, come la Celite®. Ovviamente, le sintesi *one pot* sarebbero ampiamente preferibili.

L'utilizzo del complesso $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{COD})]$, noto in letteratura^[40], sarebbe preferibile, considerando la natura dei leganti coordinati al centro metallico. La presenza di due gruppi acetato è interessante perché permette di aggiungere assieme al centro metallico, la base necessaria alla deprotonazione *in situ* del sale di imidazolio, ovviando quindi alla necessità di aggiungere una base esterna e di dover preformare un complesso carbenico di argento; inoltre il legante COD (1,5-

cicloottadiene) è un legante labile, facile da sostituire, che può liberare facilmente i siti di coordinazione al centro metallico.

§ 4.2 Sintesi e reattività dei complessi 1, 3 e 4

Il complesso **1** è stato sintetizzato come descritto in un precedente lavoro di tesi, ovvero per transmetallazione del legante dicarbenico da un complesso dicarbenico dinucleare di argento in presenza di $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ come precursore di rutenio (**Figura 21**).

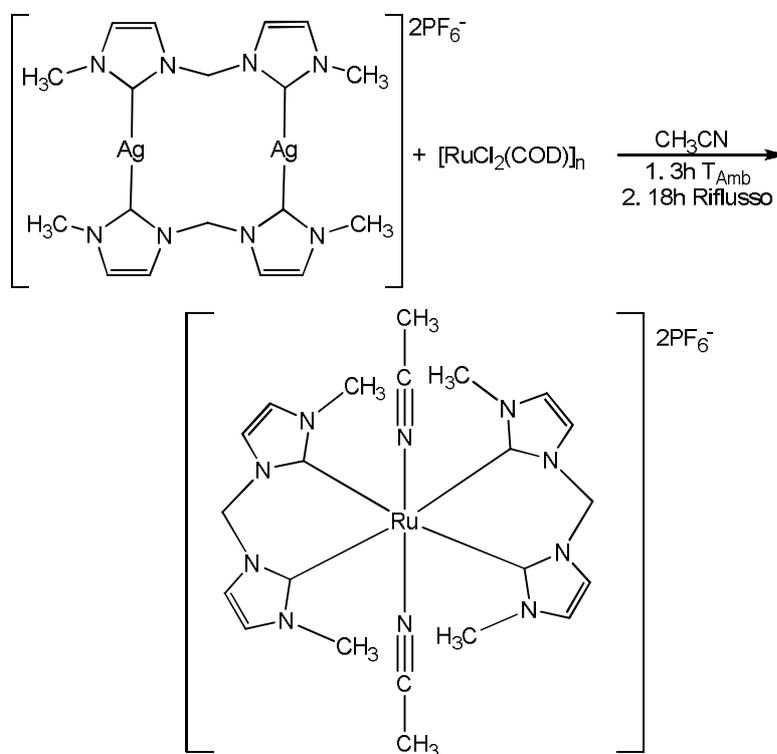


Figura 21: Schema di reazione per la sintesi di **1**.

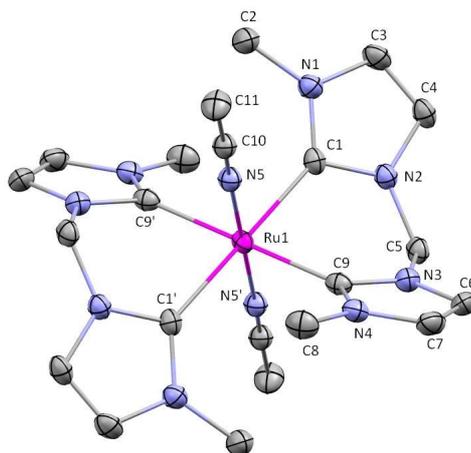


Figura 22: Rappresentazione ORTEP della molecola A del complesso **1**^[39].

In **Figura 22** è riportata la molecola A del complesso **1** (negli studi cristallografici presenti in [39] è infatti riportato che nella cella sono presenti due molecole di complesso, con minime differenze strutturali, e due molecole di solvente disordinate). Anche nel corso di questa tesi sono stati ottenuti dei cristalli di tale complesso e su tali cristalli sono stati eseguiti tutti gli studi.

Il complesso, rispetto a quanto già fatto, è stato ulteriormente caratterizzato.

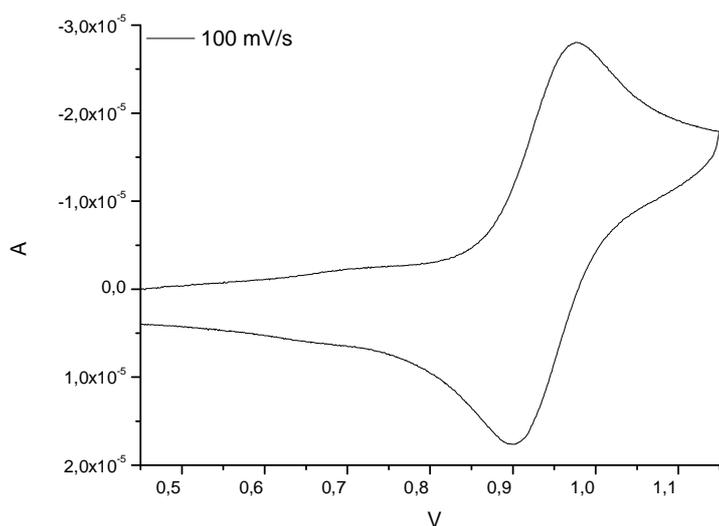


Figura 23: Voltammetria ciclica del complesso **1** ($[1] = 10^{-3} \text{M}$, $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M, CH_3CN).

Nella voltammetria ciclica del complesso **1** (**Figura 23**) si osserva un unico segnale reversibile a $E_{1/2} = 0.94$ V, che può essere attribuito alla ossidazione Ru(II)/Ru(III). Da una prima analisi, non sono presenti ulteriori picchi significativi coinvolgenti reazioni redox diverse dalla coppia Ru(II)/Ru(III).

Sui cristalli ottenuti sono state eseguite anche della analisi MALDI-TOF-MS.

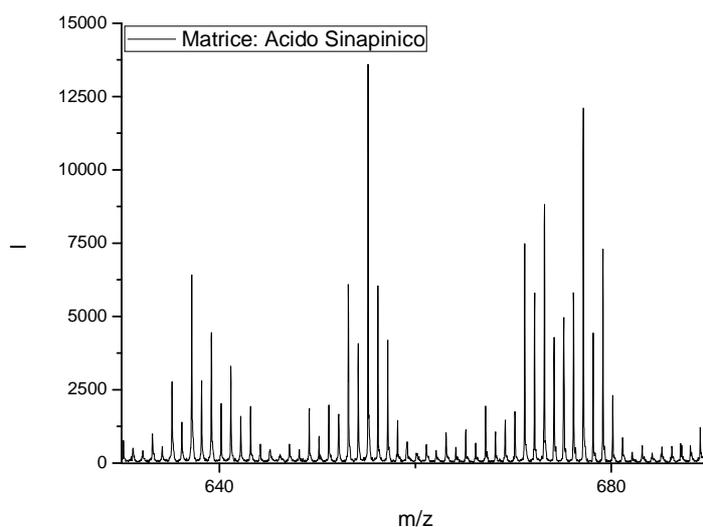


Figura 24: Analisi MALDI-TOF-MS di **1**.

Dalla **Figura 24** è possibile notare come siano presenti in particolare i due picchi a m/z 677 e a 637, relativi a $[\text{Ru}(\text{dicarbene})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_6]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dicarbene})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{PF}_6]^+$.

Questo dimostra due cose contemporaneamente:

- ✓ il legante dicarbenico non si stacca mai dal centro metallico;
- ✓ le molecole di acetonitrile sono saldamente coordinate (*vide infra*).

Per valutare la possibilità di sostituire le molecole di solvente sono stati effettuati dei test con diversi leganti ed in ulteriori solventi.

Osservando la struttura di **Figura 22** è possibile notare come i due leganti dicarbenici si posizionino sul piano, lasciando libere le posizioni apicali, che vengono saturate dalle due molecole di solvente. Tali molecole, essendo il potere coordinate dell'acetonitrile solo discreto (secondo la scala di Gutmann ha donor number, DN, $14.1^{[41]}$), dovrebbero essere facili da sostituire, ad esempio da molecole

di solventi più coordinanti (e.g. DMSO, che ha DN 29.8^[41]). Analizzando gli spettri NMR protonici dei cristalli in vari solventi deuterati, si evince che le molecole di acetonitrile coordinate restano legate al centro metallico; negli spettri si possono infatti osservare sia il segnale relativo alle molecole di acetonitrile libere, che erano presenti nei cristalli, sia il segnale delle molecole di acetonitrile coordinate al metallo (**Figura 25**).

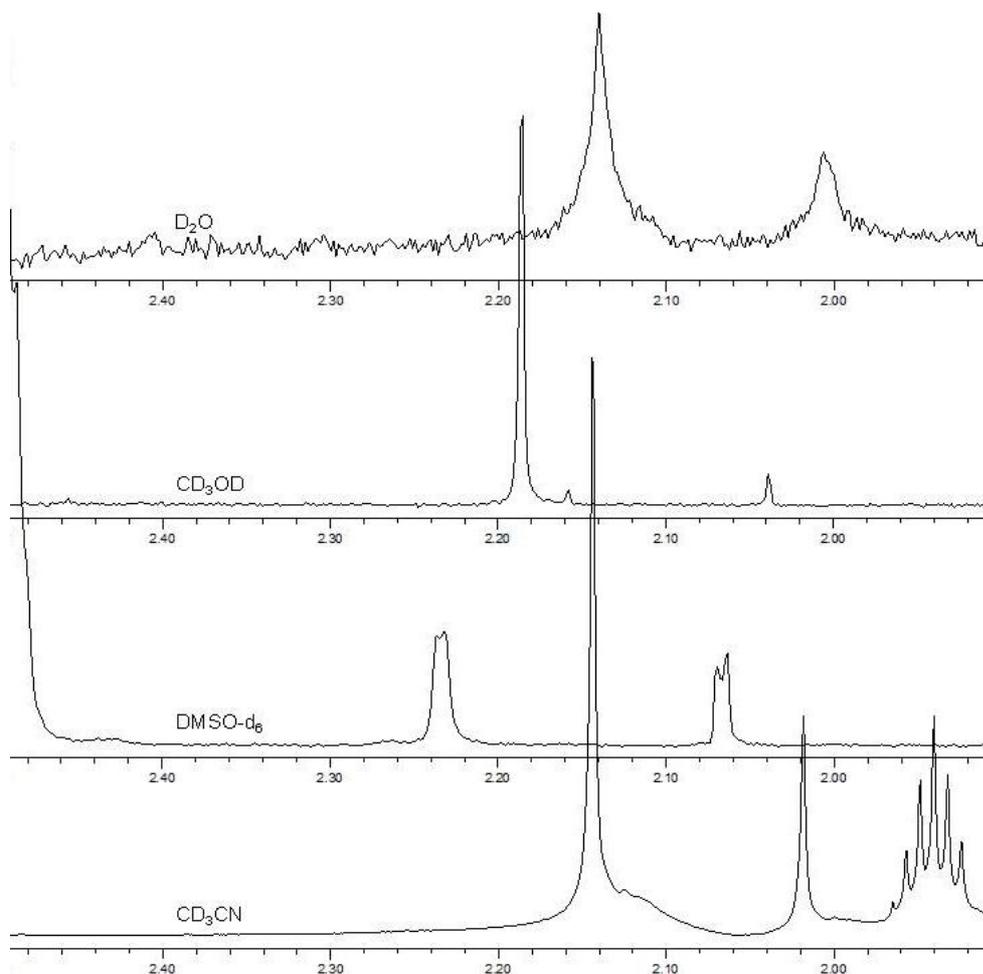


Figura 25: Spettri $^1\text{H-NMR}$ dei cristalli di **1** in vari solventi deuterati.

L'insieme di questi dati, suggerisce quindi che le due molecole di acetonitrile siano saldamente legate al centro metallico; una ulteriore conferma a questa ipotesi è stata ottenuta anche attraverso studi NMR a temperatura variabile.

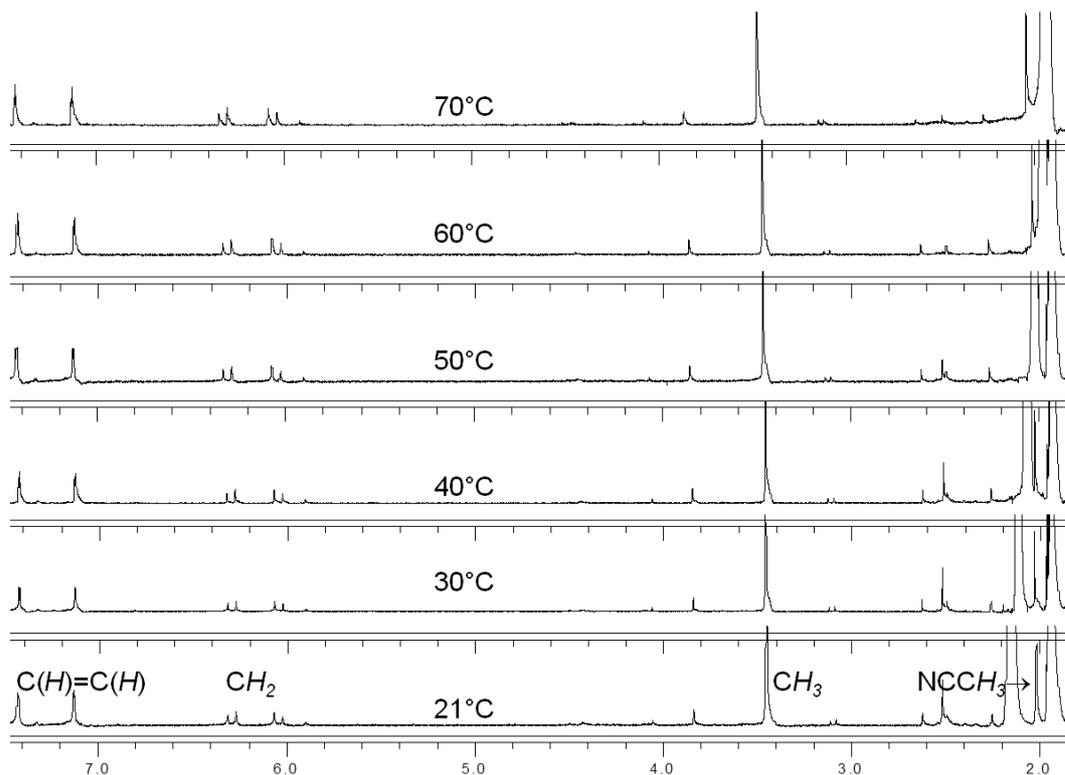


Figura 26: Studi $^1\text{H-NMR}$ a temperatura variabile in CD_3CN .

Osservando la **Figura 26** è possibile notare come i segnali relativi all'acetonitrile coordinato (a $\delta = 2.0$ ppm), e gli altri relativi al complesso, rimangono inalterati e non risentono dell'aumento di temperatura; l'unico segnale che all'aumentare della temperatura si sposta è quello relativo all'acqua presente nel solvente deuterato (a $\delta = 2.2$ ppm, che lentamente si sposta a ppm inferiori).

Successivamente si è cercato di sostituire le molecole di acetonitrile coordinato con buoni leganti elettron-donatori, come ad esempio trifenilfosfina e cicloesilisonitrile (CyNC). Le caratteristiche coordinanti di tali specie sono superiori rispetto a quelle dell'acetonitrile; la loro presenza in soluzione avrebbe dovuto lentamente portare alla sostituzione delle molecole di solvente coordinate con quelle dei "nuovi" leganti. Per favorire tale reazione le miscele di reazione sono anche state scaldate a 70°C , ma l'analisi degli spettri riportati in **Figura 27** mostra come durante tutto il decorso della reazione, gli unici segnali presenti siano solamente quelli relativi al complesso di partenza.

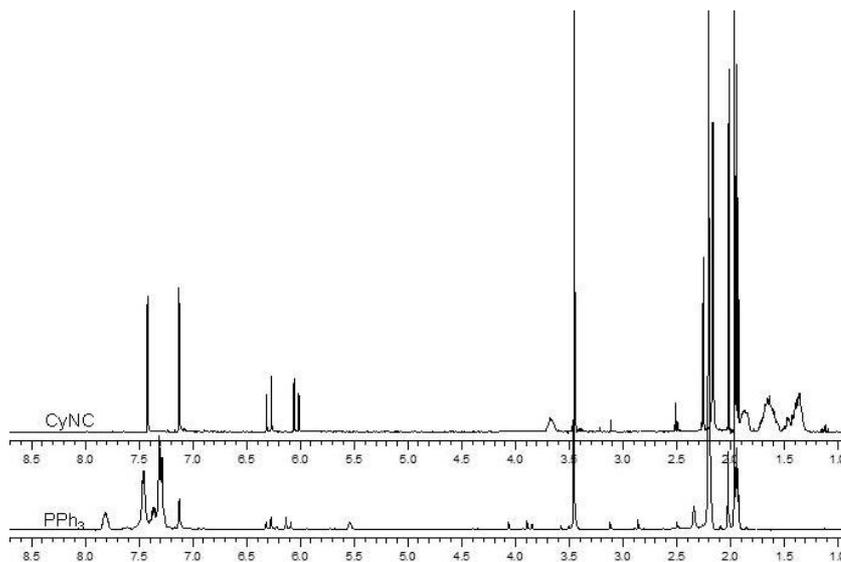


Figura 27: Spettri $^1\text{H-NMR}$ delle reazioni tra **1** e PPh_3 o CyNC .

Nemmeno la reazione con cloruri come leganti entranti (reazione con LiCl o NEt_4Cl) ha portato alla sostituzione delle molecole di acetonitrile delle posizioni apicali; in questo caso ci si aspettava che la reazione fosse favorita del fatto che il prodotto finale sarebbe stato un complesso neutro e non dicationico come **1**.

Considerando che le reazioni di sostituzione di legante non hanno dato alcun risultato, si è cercata una strategia alternativa per labilizzare le molecole di acetonitrile coordinate. L'attacco da parte di una base ad un nitrile coordinato è una reazione nota in letteratura^[42].

Generalmente tale reazione può avvenire in due modi:

1. addizione nucleofila al carbonio;
2. addizione elettrofila al carbonio.

Metalli in stato di ossidazione medio-alto (Pt(II) , Pd(II) , Ni(II) , Ir(I) , Rh(I) e quindi anche Ru(II)) hanno la capacità di favorire l'addizione nucleofila, poiché hanno la capacità di polarizzare il legame del nitrile, rendendo così il carbonio più elettrofilo (la coordinazione ad un centro metallico aumenta di oltre 50 cm^{-1} ν_{CN} , come conseguenza dell'aumento di k_{CN} ^[43]).

Questa attivazione del nitrile permette una "facile" addizione al carbonio e quindi, in funzione del nucleofilo utilizzato, si possono ottenere specie azotate, che possono poi

essere rimosse dalla sfera di coordinazione del metallo, liberando così un sito di coordinazione (**Figura 28**).

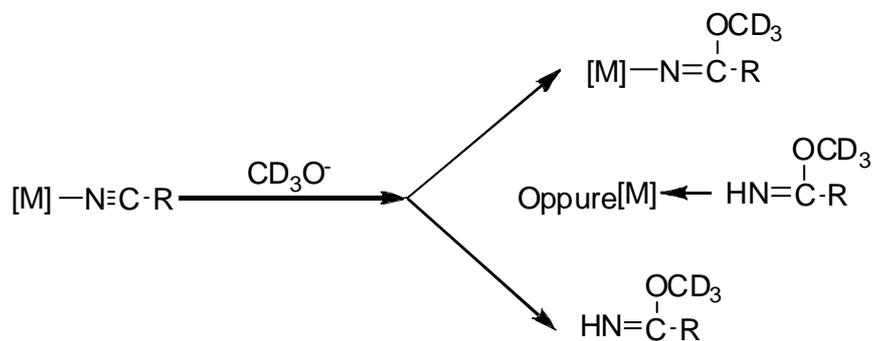


Figura 28: Esempio di reazioni possibili.

Per questi motivi sono state studiate le reazioni in presenza di dietilammina (DEA) in acetonitrile deuterato e di sodio metossido in metanolo deuterato. In entrambe le reazioni non si è osservato nessun cambiamento nello spettro protonico del complesso **1**. Scaldando la reazione con sodio metossido, si è osservata la totale decomposizione del complesso, come suggerito dalla scomparsa nello spettro protonico dei segnali relativi ai protoni in posizione 4 e 5 dell'anello imidazolilidenico.

Queste analisi hanno portato alla scelta di condurre la reazione di sintesi di **1** in solventi diversi dall'acetonitrile, evidentemente troppo coordinante. Le scelte sono ricadute sul tricloroacetonitrile e sul benzonitrile, nitrili con capacità meno coordinanti dell'acetonitrile.

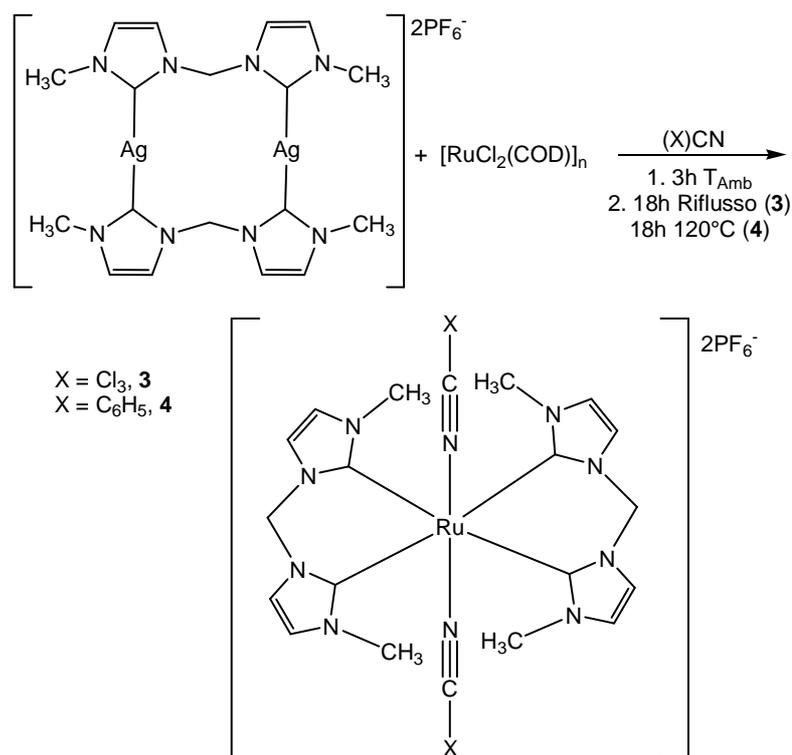


Figura 29: Schema di reazione per la sintesi dei complessi **3** e **4**.

L'analisi degli spettri NMR protonici mostra come le specie **3** e **4** ottenute abbiano dei pattern di segnali simili a quelle del complesso **1**; è quindi possibile ipotizzare che anche la struttura sia la medesima (**Figura 30**).

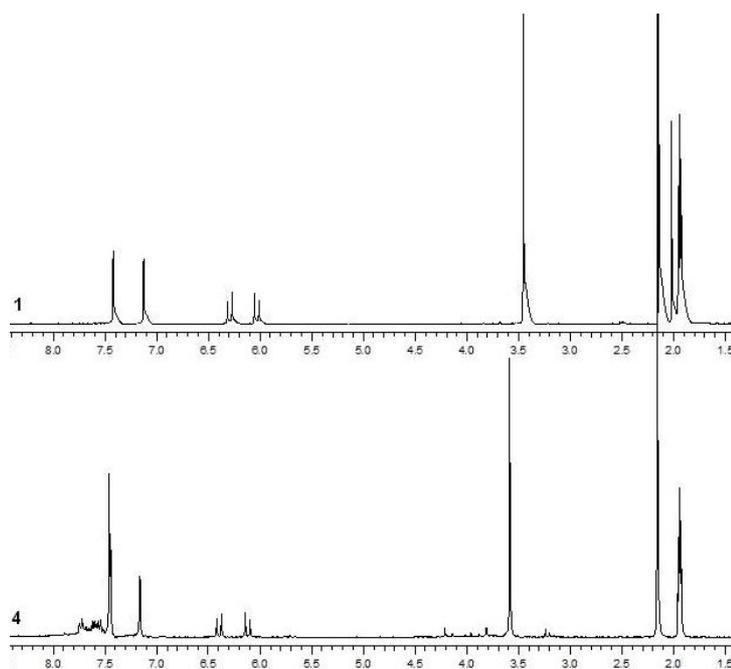


Figura 30: Confronto tra gli spettri $^1\text{H-NMR}$ di **1** e **4**.

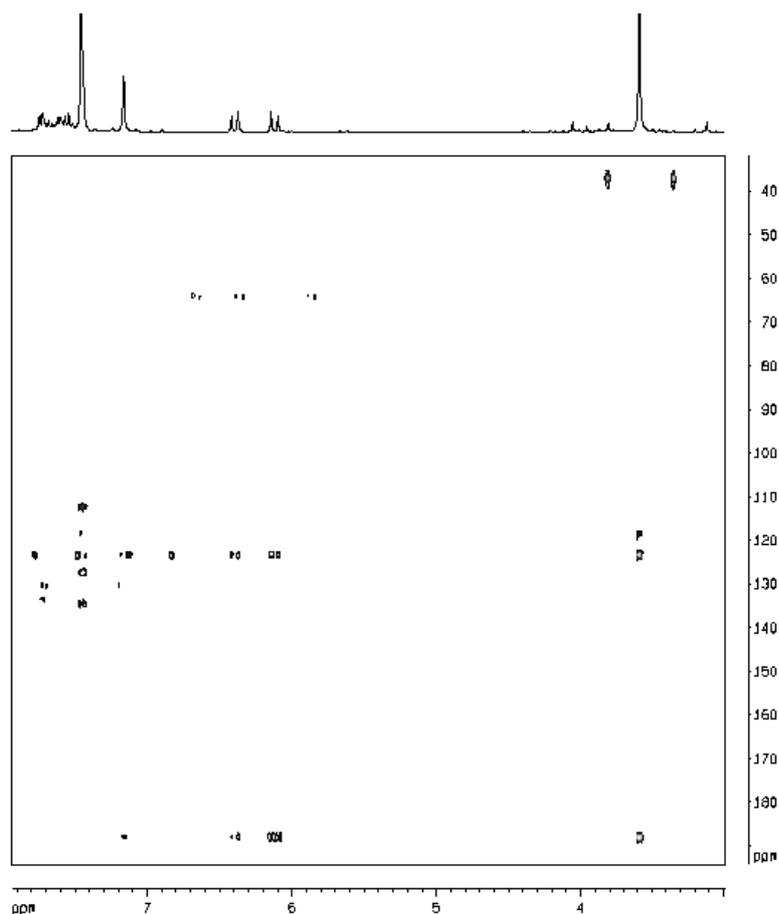


Figura 31: ^1H - ^{13}C NMR (HMQC) di **4**.

Come si può osservare in **Figura 30**, il pattern di segnali è molto simile nei complessi **1** e **4**. In tutte e due i casi si notano i segnali relativi ai protoni dell'anello, dei CH_3 e del CH_2 del ponte, con la stessa molteplicità e con valori di δ simili. Anche le analisi HMQC di **4** mostrano il segnale del carbonio carbenico a 187.8 ppm, mentre il complesso **1** mostra il segnale a 189.1 ppm.

Questo suggerisce che il legante dicarbenico a ponte metilene porta, indipendentemente dalla natura del solvente utilizzato, alla formazione del complesso con i due leganti dicarbenici sul piano e le posizioni apicali saturate dalle molecole di solvente.

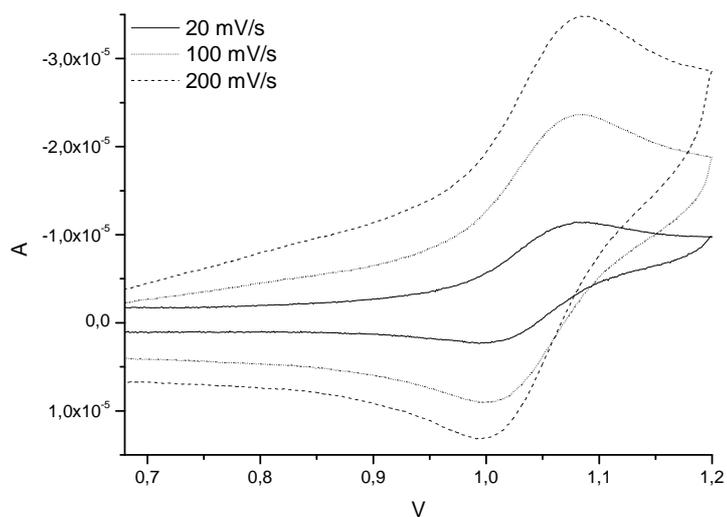


Figura 32: Voltammetrie cicliche di **4** ($[4] = 10^{-3}\text{M}$, ${}^n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M, CH_3CN).

Le voltammetrie cicliche di **4** mostrano un picco a $E_{1/2} = 1.04\text{ V}$ corrispondente alla coppia Ru(II)/Ru(III); la ossidazione del Ru(II) a Ru(III) è un processo reversibile anche a velocità di scansione basse (20 mV/s) e non si osservano picchi relativi a reazioni parassite.

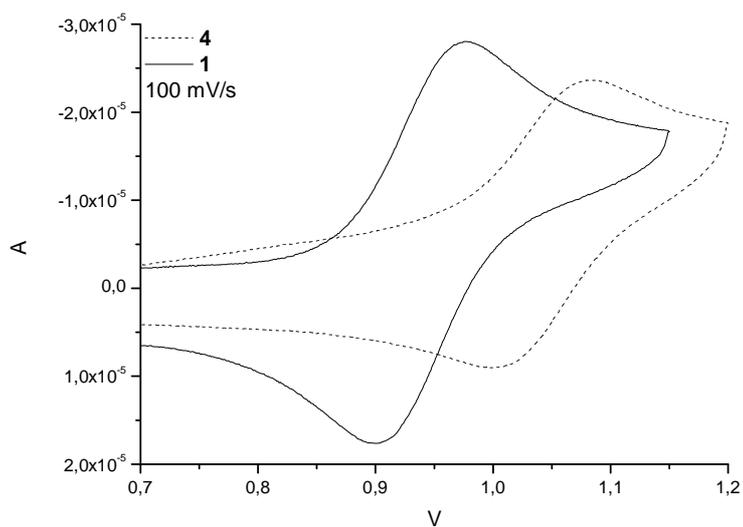


Figura 33: Confronto tra **1** e **4**.

Confrontando le voltammetrie cicliche a 100 mV/s dei complessi **1** e **4** (**Figura 33**) si nota che il complesso **4** ha un potenziale di ossidazione Ru(II)/Ru(III) più positivo rispetto al complesso **1**; il complesso **4** risulta quindi più stabile all'ossidazione Ru(II)/Ru(III) rispetto al complesso **1**. Siccome l'E di un centro metallico è un indice indiretto di quanta densità elettronica è presente sul centro metallico, questo dato suggerisce che il complesso **1** è caratterizzato da una maggiore densità elettronica sul centro metallico; ciò è in linea con le attese, se si considera che l'acetonitrile è un legante più elettrondonatore rispetto al benzonitrile.

§ 4.3 Sintesi e reattività dei complessi **2**, **5** e **6**

Anche i complessi **2** e **5** sono stati sintetizzati per transmetallazione del legante dicarbenico dal complesso dicarbenico di argento, secondo la **Figura 34**:

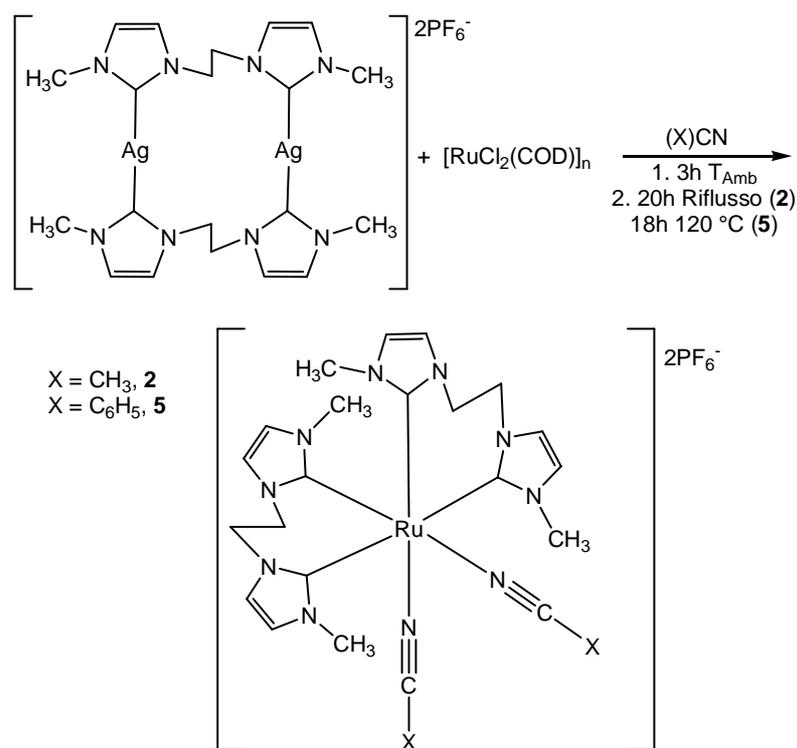


Figura 34: Schema di sintesi dei complessi **2** e **5**.

Il complesso **2** era già stato sintetizzato in un precedente lavoro di tesi, in cui si era ipotizzata la presenza di due molecole di acetonitrile coordinate in posizione *cis* (a differenza del complesso **1** che le ha in *trans*). Gli spettri NMR protonico

(Figura 35) e ^{13}C presentano infatti due set di segnali relativi a due anelli imidazolilidenici appartenenti però allo stesso legante dicarbenico, indice di un intorno chimico diverso (un anello ha in *trans* una molecola di acetonitrile, uno un carbene N-eterociclico).

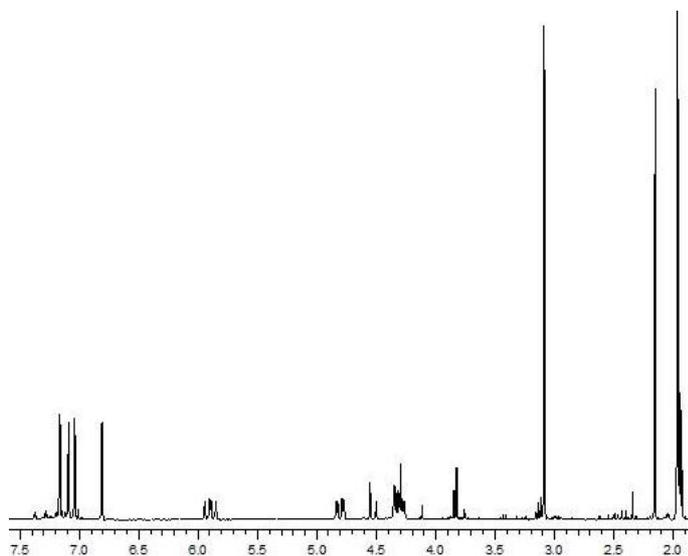


Figura 35: Spettro ^1H -NMR del complesso **2**.

Non è stato possibile ottenere cristalli del complesso **2** adatti alla determinazione ai raggi X della struttura, che avrebbe permesso di confermare le ipotesi fatte sulla base degli studi NMR.

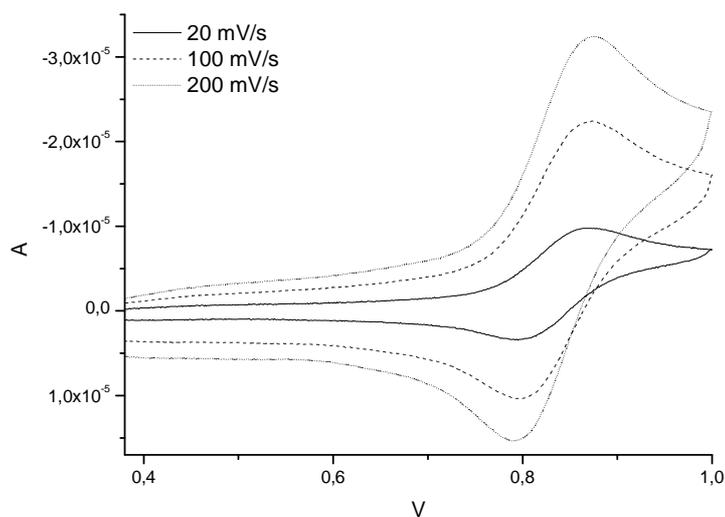


Figura 36: Voltammetrie cicliche di **2** ($[\mathbf{2}] = 10^{-3}\text{M}$, $^n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M, CH_3CN).

Le caratterizzazioni ulteriori effettuate sul complesso hanno dato prova della purezza del prodotto ottenuto. Infatti, le voltammetrie cicliche mostrano solo la presenza dei segnali relativi alle reazioni ossidoriduttive di una sola specie.

Confrontando le voltammetrie cicliche dei complessi **1** e **2**, si osserva che il complesso **1** ha un potenziale $E_{1/2}$ Ru(II)/Ru(III) più elevato del complesso **2** (**Figura 37**). Questo suggerisce che l'ossidazione Ru(II)/Ru(III) è più favorita nel complesso **2** che nel complesso **1**.

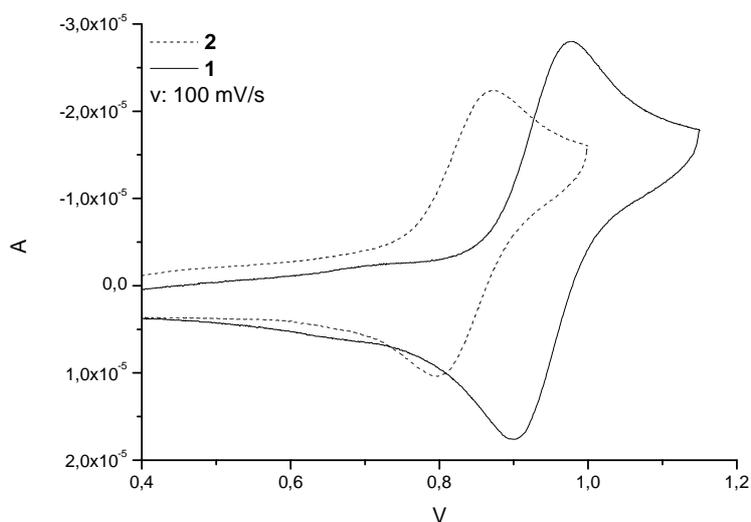


Figura 37: Confronto tra **1** e **2**.

Conferma della natura del complesso è stata ottenuta anche mediante misure MALDI-TOF-MS (**Figura 38**).

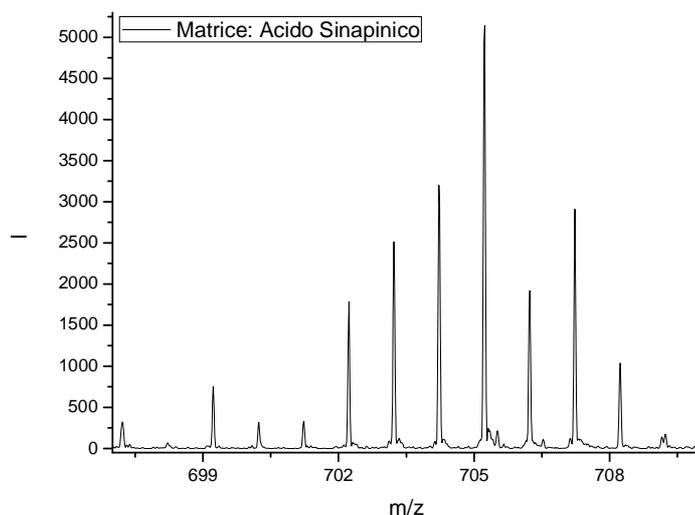


Figura 38: Analisi MALDI-TOF-MS di **2**.

Nello spettro è possibile, infatti, trovare il segnale relativo alla specie $[\text{Ru}(\text{dicarbene})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_6]^+$ a valore di m/z 705; c'è una buona corrispondenza fra il pattern isotopico sperimentale (**Figura 38**) e quello simulato (**Figura 39**), confermando l'ipotesi sulla composizione del complesso **2**.

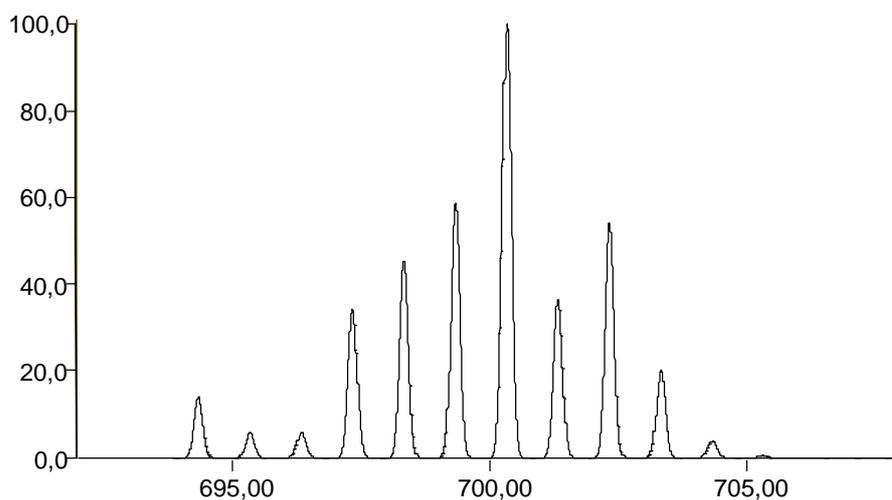


Figura 39: Pattern isotopico simulato per il complesso **2**.

Come per il complesso **1** sono stati eseguiti dei test di reattività, col doppio intento di valutare la capacità delle molecole di acetonitrile di liberare i siti di coordinazione al centro metallico e di ottenere delle specie capaci di cristallizzare,

dato che il complesso in quanto tale nelle prove di cristallizzazione effettuate nel tempo non ha mai dato risultati positivi.

Con il complesso **2**, avente le due posizioni occupate dalle molecole di acetonitrile in *cis*, è stata inizialmente usata una difosfina (S-Binap); ci si aspettava che la reazione potesse avvenire più facilmente sfruttando l'effetto chelato del legante bidentato. La reazione di sostituzione non avviene e negli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ sono presenti solo i segnali relativi al complesso **2** ed alla difosfina non coordinata^[44].

Viceversa la reazione con CyNC ha dato una miscela di prodotti.

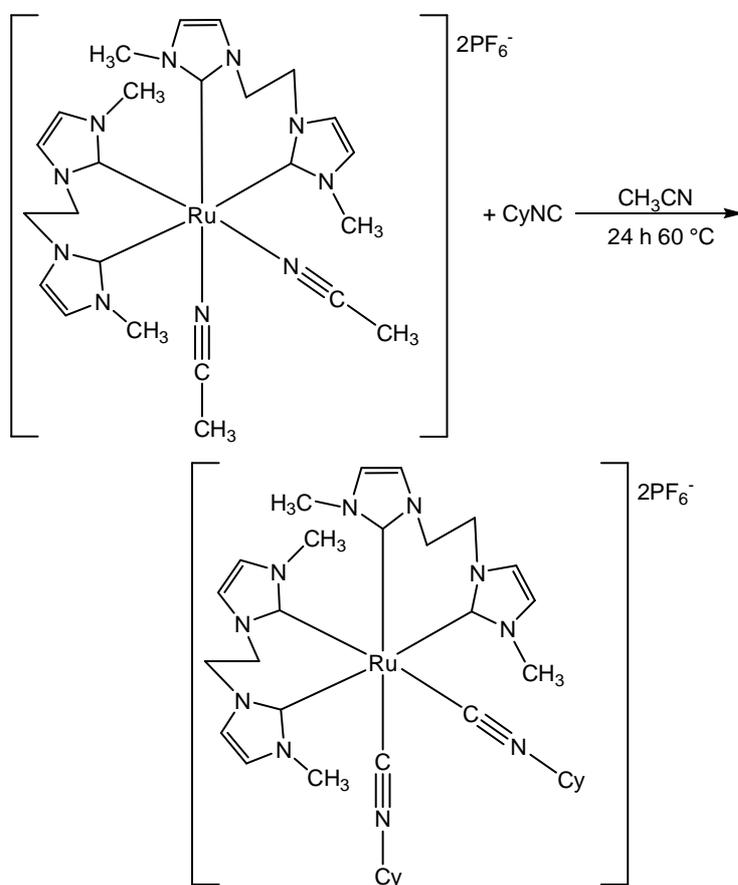


Figura 40: Schema di reazione per la sintesi del complesso **6**.

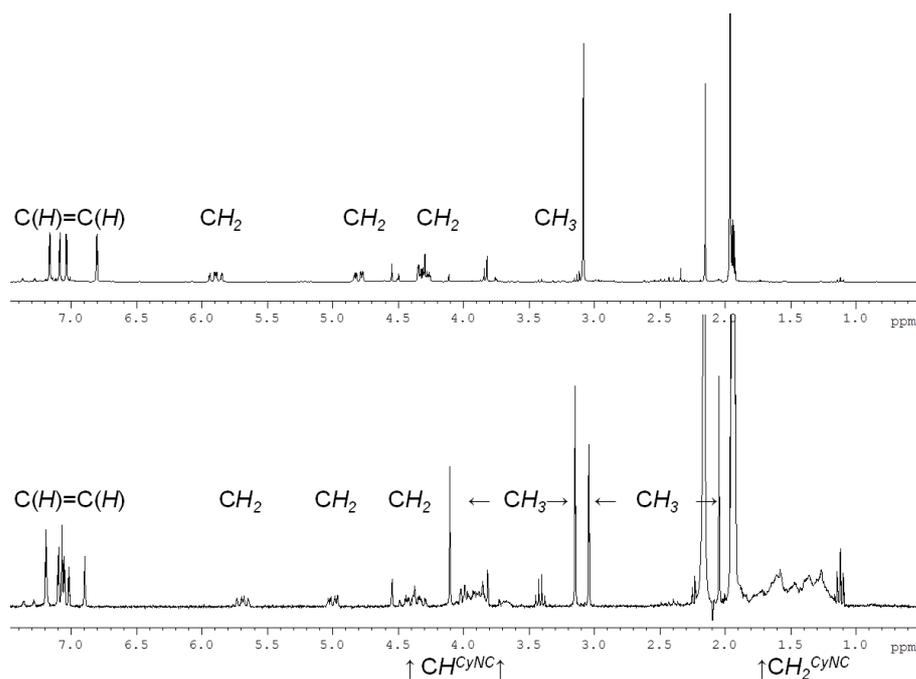


Figura 41: Spettri $^1\text{H-NMR}$ di **2** senza (sopra; un CH_3 è nascosto dal residuo del solvente) e con CyNC (sotto).

Come si può osservare in **Figura 41**, all'aggiunta del cicloesilisonitrile, oltre alla comparsa dei segnali dei protoni cicloesilici dell'isonitrile, si ha uno shift dei segnali relativi ai CH_2 del ponte etilenico. Inoltre aumenta la complessità dei segnali nella zona aromatica e sono presenti due set di segnali relativi ai CH_3 . I chemical shift per le due coppie di segnali metilici, di simile intensità, sono molto diversi e indicano la presenza di due specie differenti nella miscela di reazione; come confermato anche attraverso spettri bidimensionali HMBC, HMQC e NOESY.

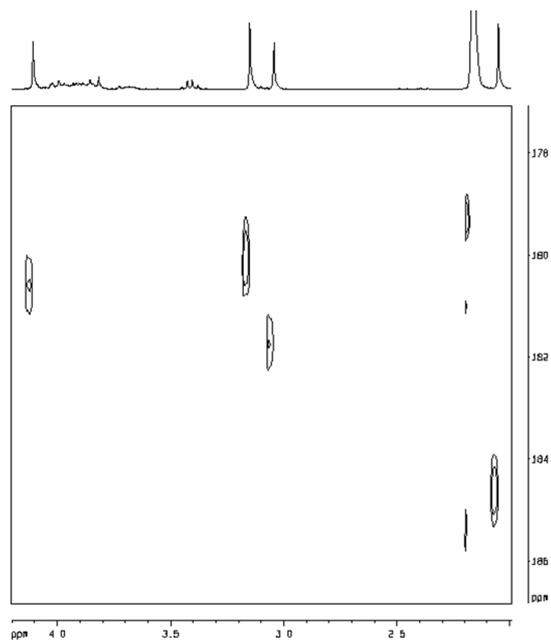


Figura 42: Spettro ^{13}C - ^1H NMR HMBC di **6**.

Il complesso **2** mostra i picchi dei carboni carbenici a 187.7 e 185.0 ppm^[39], mentre in **Figura 42** si possono notare quattro picchi a 181-182 (specie A) e 180-185 (specie B) relativi ai carboni carbenici. Questi valori indicano l'avvenuto scambio tra acetonitrile e CyNC e la presenza di due specie in soluzione. La sostituzione delle molecole di solvente coordinato è anche visibile dalla spettroscopia IR, poiché si ha la comparsa di un'intensa banda a 2151-2119 cm^{-1} dovuta allo ν_{CN} dell'isonitrile coordinato.

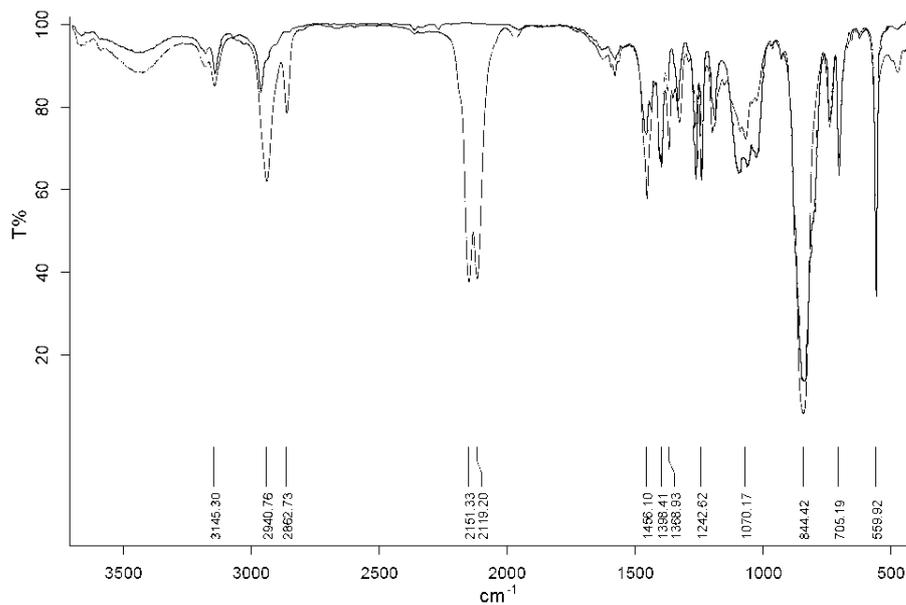


Figura 43: Spettri IR di **2** (linea intera) e di **6** (linea tratteggiata).

Anche la spettrometria MALDI-TOF-MS mostra i segnali relativi ad una sola specie.

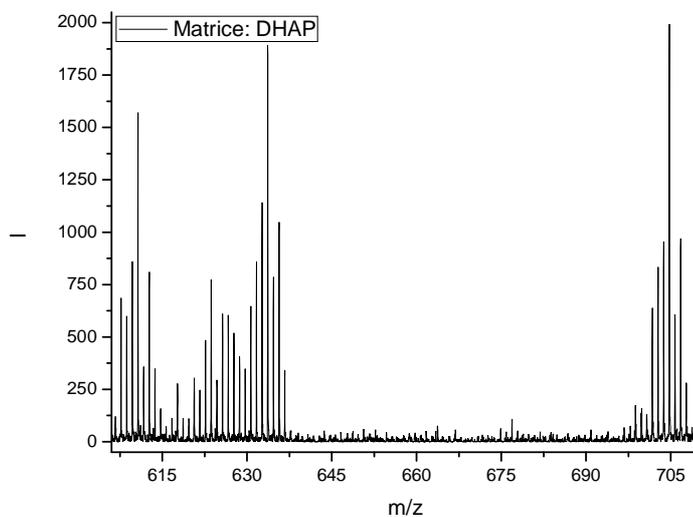


Figura 44: Analisi MALDI-TOF-MS di **6**.

Nello spettro di **Figura 44** si possono riconoscere in particolare i segnali relativi alle specie $[\text{Ru}(\text{dicarbene})_2(\text{CyNC})_2]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dicarbene})_2(\text{CyNC})]^+$ rispettivamente a m/z 705 e 611.

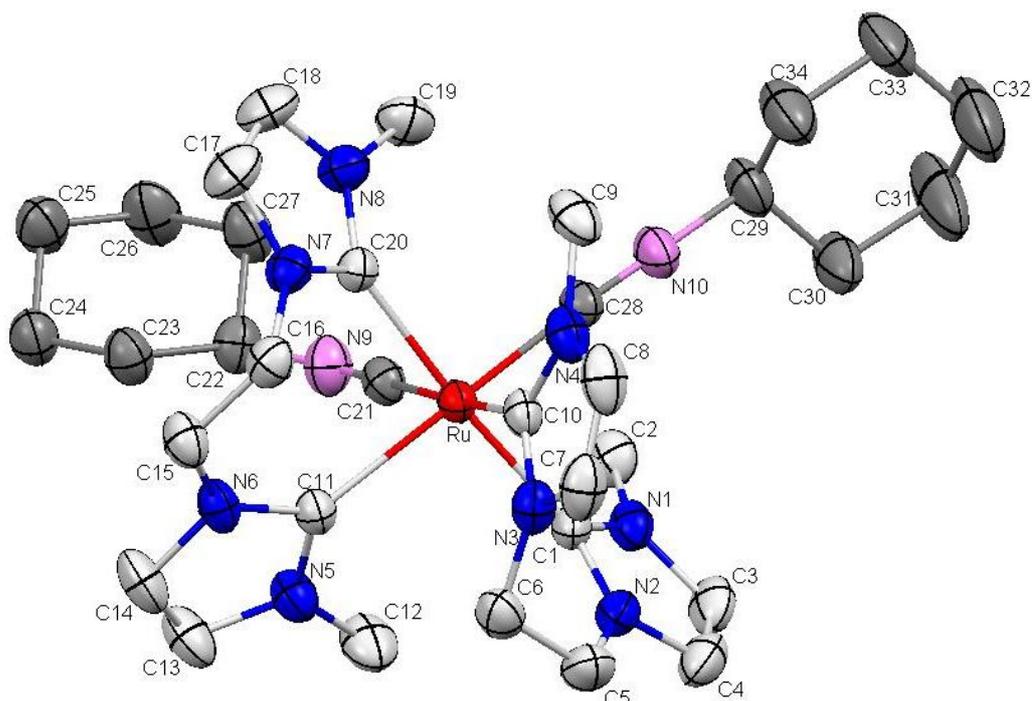


Figura 45: Rappresentazione ORTEP del complesso **6**.

Per lenta diffusione di etere in una soluzione di **6** in acetonitrile, sono stati ottenuti dei cristalli incolori. La risoluzione mediante diffrazione ai raggi X ha portato alla struttura riportata in **Figura 45**, ottenuta con metodi diretti utilizzando il programma SHELX-97 ed affinandola successivamente con il medesimo programma^[46]. Sono stati utilizzati parametri termici anisotropi per tutti gli atomi tranne l'idrogeno; agli atomi di H sono state assegnate le posizioni geometriche ideali.

Formula Chimica	(C ₃₄ H ₅₀ N ₁₁ Ru).2(PF ₆). (CH ₃ CN)
PM	1030.90
Sistem Cristallino	Triclino
Gruppo Spaziale	P $\bar{1}$
a [Å]	10.713(3)
b [Å]	13.512(4)
c [Å]	15.915(5)
α [°]	84.077(6)
β [°]	77.004(6)
γ [°]	88.942(6)
Volume [Å ³]	2232.7(12)
Z	2
ρ_{Calc} [g/cm ³]	1.533
F(000)	1056
μ (Mo-Ka) [mm ⁻¹]	0.514
Riflessioni Misurate	35482
Riflessioni Uniche	13095
Riflessioni Osservate { $I > 2\sigma(I)$ }	8717
Indice R Finale { $I > 2\sigma(I)$ }	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1605
Indice R Finale {Tutti i Dati}	R1 = 0.0969, wR2 = 0.1833
$R1 = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum (F_o)}$ $wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$	

Tabella 3: Dettagli della struttura cristallina di **6**.

Come si può osservare il complesso è mononucleare dicationico; la cella contiene, infatti, due molecole di complesso, quattro di PF₆⁻ e due di acetonitrile. Le molecole di cicloesilisonitrile sono in *cis* e questa è una prova indiretta che anche le molecole di solvente della sintesi si trovavano in *cis*.

Lunghezze [Å]					
C1	Ru	2.149(3)	C21	N9	1.151(5)
C10	Ru	2.101(3)	C21	Ru	1.984(4)
C11	Ru	2.188(3)	C28	N10	1.149(4)
C20	Ru	2.102(3)	C28	Ru	1.962(3)

Tabella 4: Distanze Interatomiche significative.

Angoli [°]							
C21	N9	C22	166.1(4)	C21	Ru	C1	97.75(14)
C28	N10	C29	176.0(4)	C10	Ru	C1	87.61(13)
C28	Ru	C21	94.69(14)	C20	Ru	C1	174.84(12)
C28	Ru	C10	86.97(14)	C28	Ru	C11	172.46(13)
C21	Ru	C10	174.55(13)	C21	Ru	C11	78.32(13)
C28	Ru	C20	92.66(14)	C10	Ru	C11	100.25(13)
C21	Ru	C20	84.89(14)	C20	Ru	C11	89.57(13)
C10	Ru	C20	89.85(13)	C1	Ru	C11	95.29(13)
C28	Ru	C1	82.73(14)				

Tabella 5: Angoli di legame significativi.

Il centro metallico, d⁶, è esacoordinato con geometria ottaedrica.

6 [Å]				1 [Å]				
C1	Ru		2.149(3)	C1	Ru		2.084(3)	:C-Ru con :C in <i>trans</i>
C11	Ru		2.188(3)					:C-Ru con L in <i>trans</i>
6 [°]				1 [°]				
C20	Ru	C1	174.84(12)	C9	Ru	C9'	179.998(1)	:C-Ru-:C in <i>trans</i>
C28	Ru	C1	82.73(14)	N5	Ru	C9	92.76(10)	L-Ru-:C in <i>cis</i>
C28	Ru	C11	172.46(13)					L-Ru-:C in <i>trans</i>
C20	Ru	C11	89.59(13)	C9	Ru	C1	83.68(11)	:C-Ru-:C in <i>cis</i>
C28	Ru	C10	86.97(14)	N5	Ru	N5'	180.00(13)	L-Ru-L

Tabella 6: Confronto tra parametri strutturali di **1** (molecola A) e **6** (:C=carbonio carbenico; L=CyNC o acetonitrile).

Confrontando i dati riportati in **Tabella 6** è possibile notare come la lunghezza del ponte influenzi la geometria del complesso. Il legame metallo-carbene, nel passare da un ponte metilene ad un ponte etilene, varia da 2.08 Å (**1**) a 2.15 Å, mentre l'angolo di legame carbene-metallo-carbene (in *cis*) passa da 83.7 ° (**1**) a 89.6 °; questi due valori mostrano come un legante dicarbenico con un ponte più lungo dia la possibilità di ottenere strutture più regolari. Confronti più dettagliati non sono possibili, poiché nei complessi bis-dicarbenici **6** e **1** varia sia la natura dei rimanenti due leganti (cicloesilisonitrile e acetonitrile) che la geometria del complesso (*cis* e *trans*).

Come per il complesso **1** si è studiata l'influenza del solvente sulla reazione di sintesi. Utilizzando benzonitrile come solvente di reazione, è stato ottenuto un complesso **5** che con la spettroscopia NMR protonica ha mostrato un pattern di segnali simile a quello di **2**.

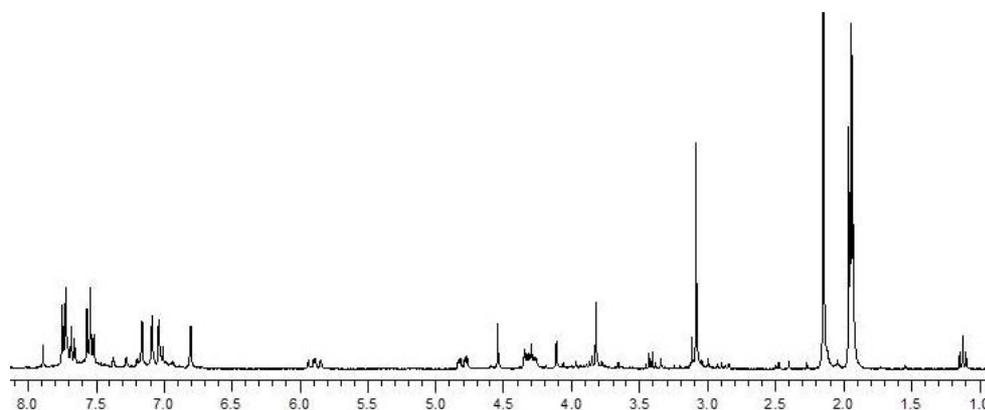


Figura 46: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di **5**.

I dati ottenuti mediante tale spettroscopia, accoppiati a quelli IR e $^{13}\text{C-NMR}$ suggeriscono la formazione di un complesso simile al **2**, ma con due molecole di benzonitrile coordinate.

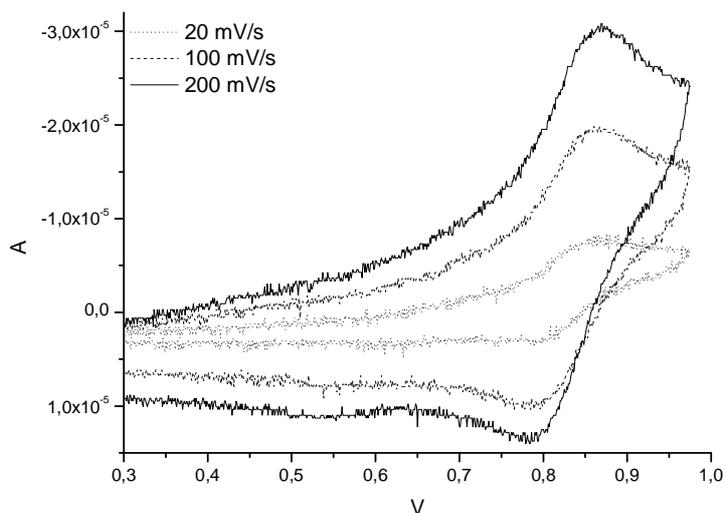


Figura 47: Voltammetrie cicliche di **5**.

Le voltammetrie cicliche riportate in **Figura 47** mostrano per il complesso **5** un unico picco reversibile in ossidazione, associabile alla coppia Ru(II)/Ru(III). Le voltammetrie per i complessi **2** e **5** (**Figura 48**), a differenza degli analoghi **1** e **4**, sono molto simili; questo suggerisce che in questo caso la sostituzione delle molecole di acetonitrile con due di benzonitrile provoca solo una piccola variazione nella densità elettronica sul centro metallico.

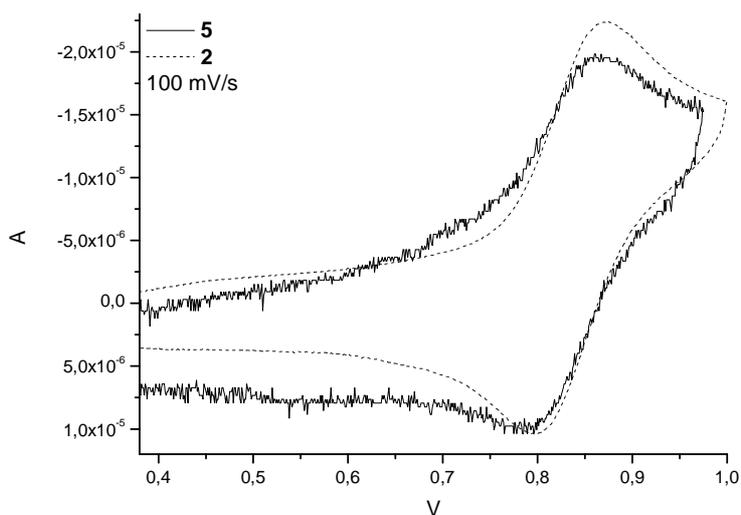


Figura 48: Confronto tra le voltammetrie di **2** e **5**.

§ 4.4 Prove di sintesi di complessi a ponte propilenico

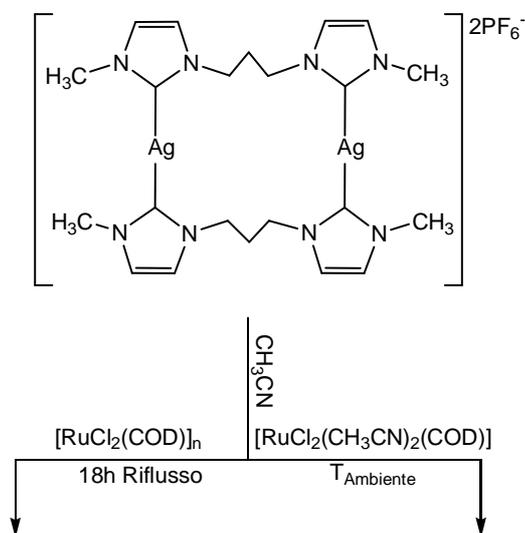


Figura 49: Schema generico di sintesi per complessi a ponte propilenico.

Le presenza in letteratura di complessi dicarbenici con lunghezza variabile del ponte tra le unità dicarbeniche^[47] ha portato ai tentativi di sintesi descritti nei § 3.4.3 e 3.4.4.

Il passaggio da un ponte metilenico ad un ponte etilenico ha permesso alla struttura di passare da una geometria ottaedrica con ambedue i dicarbeni sul piano ad una geometria ottaedrica con i dicarbeni su due piani distinti. Un ponte ancora più lungo avrebbe potuto dare dei complessi con struttura simile a **2** o “polimerici” (come nel caso di alcuni complessi di oro^[47]).

Nelle diverse sintesi effettuate (sia utilizzando $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ che $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{COD})]$ come precursori) non si è mai ottenuto un unico prodotto come per **1** e **2**, ma sempre una miscela di reazione molto complessa, con presenza contemporanea di legante dicarbenico riprotonato e di almeno altre due specie contenenti il legante dicarbenico.

I tentativi di sintesi di complessi dicarbenici di rutenio con ponti a lunghezza maggiore dell’etilene potrebbe essere una estensione futura per questa ricerca.

§ 4.5 Prove di sintesi di complessi mediante $[Ru(CH_3CO_2)_2COD]$

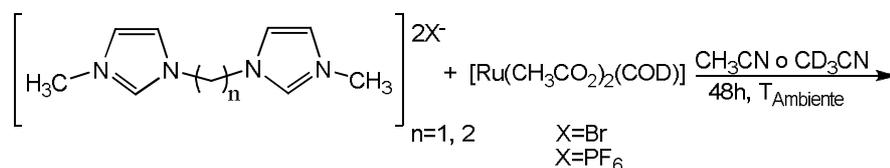


Figura 50: Schema generale di sintesi *in situ* di complessi dicarbenici.

Come precedentemente detto (§ 4.1) le sintesi *one pot* di complessi dicarbenici sono molto interessanti perché permettono di ottenere complessi senza dover passare per lo stadio della transmetallazione. Se poi si riescono ad avere dei precursori metallici che già contengono la base necessaria per deprotonare il sale di imidazolio *in situ*, si ovvia alla necessità della base esterna.

Il complesso $[Ru(CH_3CO_2)_2COD]$, come già detto, è noto da tempo in letteratura^[40]; la sintesi è molto complicata e solitamente le rese non sono soddisfacenti^[39]. Fortunatamente, è un precursore metallico da poco disponibile in commercio.

La sintesi del complesso **1**, come detto nel Capitolo 3, porta alla formazione di due prodotti di reazione. La struttura del complesso **1'** è solo ipotizzata, ma la sintesi dovrebbe essere possibile utilizzando il sale di imidazolio ed il complesso $[Ru(CH_3CO_2)_2COD]$. Se nella miscela di reazione si ha un rapporto 1:1 tra il sale di imidazolio ed il precursore metallico, si dovrebbero ottenere dei complessi dicarbenici con solamente un'unità dicarbenica coordinata al metallo, e quattro siti di coordinazione potenzialmente liberi, saturabili da molecole di solvente o da anioni coordinanti (come nel caso dello ione bromuro).

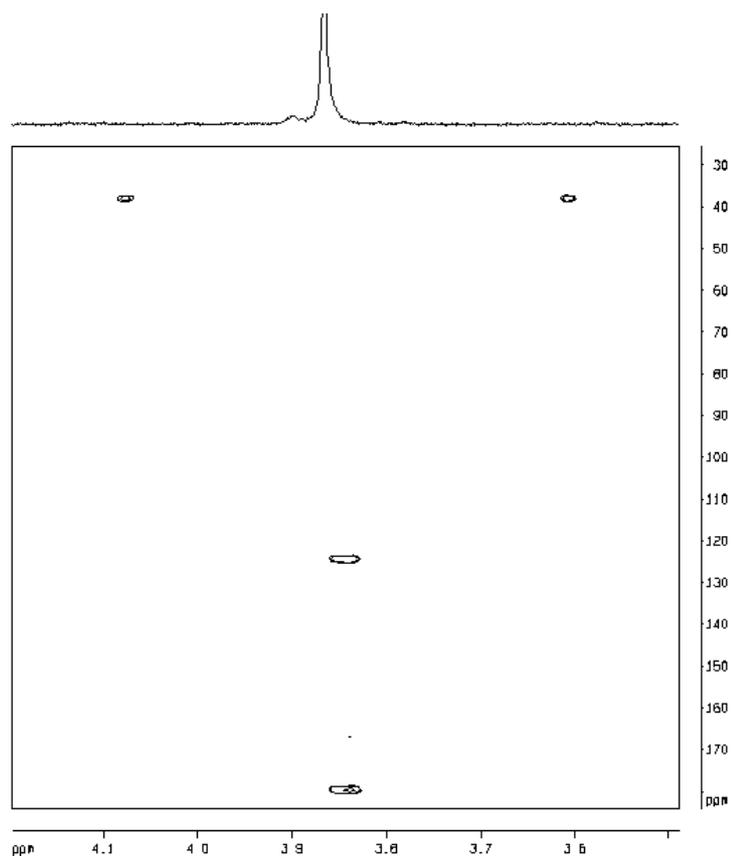


Figura 51: Spettro ^1H ^{13}C NMR HMBC (ingrandimento zona dicarbenica) di **L1** con $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{COD}]$.

In **Figura 51** è possibile osservare come la reazione tra **L1** e $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{COD}]$ abbia portato alla formazione di un dicarbene (segnale ^{13}C del carbonio carbenico a 179 ppm) e quindi come gli acetato coordinati al centro metallico siano effettivamente riusciti a deprotonare il sale di imidazolio.

La reazione tra **L2** e $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{COD}]$ non ha portato alla formazione di un singolo prodotto, ma di una miscela di due prodotti. Questo è possibile dirlo poiché lo spettro NMR protonico mostra due set di segnali, non solo uno come nel caso precedente. Questo può significare che si sono formati in soluzione due distinte specie dicarbeniche, una simile a quella ipotizzata per la reazione di **L1** (dicarbene, bromuro e tre solventi) ed un'altra di struttura difficile da ipotizzare, visto il pattern molto complicato.

Molto interessanti per i possibili prodotti sono le reazioni tra $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{COD}]$ e i sali di imidazolio con controione PF_6^- . In questo caso nella miscela di reazione non sono presenti anioni coordinanti come il Br^- , quindi il prodotto finale dovrebbe essere

un dicarbene coordinato ad un centro di rutenio con quattro posizioni saturate da altrettante molecole di solvente.

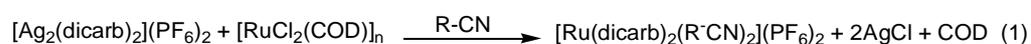
Le reazioni sono state condotte direttamente in acetonitrile deuterato come solvente, poiché non era facilmente prevedibile la natura dei prodotti; in questo modo i risultati sono stati immediatamente analizzati.

Anche in questo caso si ha la formazione di una specie carbenica (segnale ^{13}C del carbonio carbenico a 172 ppm) nella reazione con **L1'**, ma la definizione delle specie presenti all'interno della miscela di reazione è molto complicata (lo stesso vale per la reazione con **L2'**); infatti, negli spettri si possono ancora riconoscere i segnali relativi al COD libero. Questo significa che anche in questo caso gli acetati riescono a deprotonare il sale di imidazolio, che va poi a coordinarsi al centro di rutenio, ma non è chiaro da cosa sono occupate le altre posizioni attorno al centro metallico.

CAPITOLO 5

§ 5.1 Conclusioni

Questo lavoro di tesi ha permesso di confermare la validità della procedura sintetica che utilizza complessi cationici dinucleari di argento con controanioni PF_6^- per il trasferimento di leganti dicarbenici N-eterociclici al rutenio(II) (reazione 1).



La scelta del complesso reagente di rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ è particolarmente conveniente perché il complesso è facile da sintetizzare; inoltre il cicloottadiene è facilmente sostituibile e i due leganti cloruro precipitano come sali d'argento nella reazione di trasferimento di carbene. Questi due fatti orientano il decorso della reazione verso la formazione di complessi cationici bis-dicarbenici di rutenio(II) in cui due siti di coordinazione sono occupati dal solvente.

Con questa procedura sono stati ottenuti cinque complessi, caratterizzati mediante diverse tecniche spettroscopiche e di analisi. Due di questi complessi, **1** e **2**, erano già stati preparati in precedenza^[39], mentre i complessi **3**, **4** e **5** sono stati sintetizzati per la prima volta durante questo lavoro.

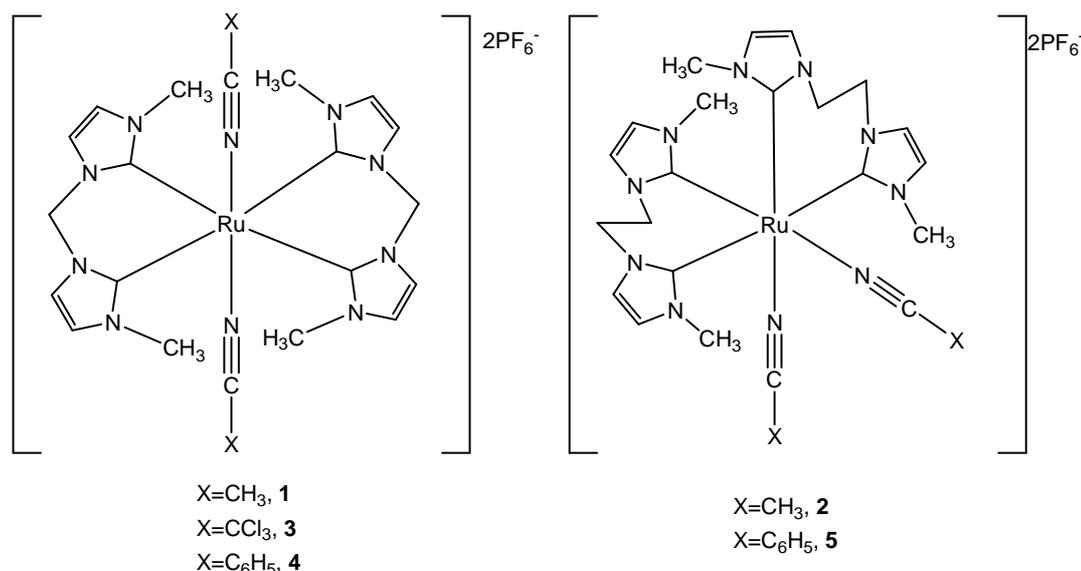


Figura 51: Complessi sintetizzati per reazione di trasferimento di dicarbene.

Indipendentemente dal nitrile utilizzato come solvente, il complesso che risulta dalla reazione ha sempre la stessa geometria, che viene influenzata solo dal legante dicarbenico utilizzato. La scelta di variare il nitrile utilizzato era legata alla necessità di introdurre nella sfera di coordinazione del metallo una molecola che potesse saturare le vacanze coordinative del centro di rutenio, ma che potesse essere poi rimossa con maggiore facilità. Questo perché i test di reattività effettuati in particolare sul complesso **1** hanno mostrato come le molecole di acetonitrile coordinate fossero difficili da sostituire.

Questo dato non è particolarmente sorprendente, in quanto il rutenio(II) è un d^6 a basso spin in campo ottaedrico, per cui ci si aspetta un complesso inerte verso la sostituzione. Il meccanismo è sostanzialmente di tipo dissociativo e la velocità di sostituzione indipendente dalla natura del legante entrante. Questo giustifica la mancanza di reattività mostrata dal complesso **1** verso tutti i nucleofili studiati, anche se caratterizzati da una spiccata nucleofilicità come le fosfine.

Se, come appare, lo stadio che determina la velocità di sostituzione è la dissociazione dell'acetonitrile, allora è abbastanza facile giustificare la reazione di sostituzione nel complesso **2** di due molecole di acetonitrile con due molecole di cicloesilisonitrile. In questo caso la geometria *cis* del complesso impone che i leganti MeCN abbiano in *trans* un carbonio carbenico fortemente elettrondonatore, che favorisce il processo di dissociazione del nucleofilo acetonitrile.

La struttura del complesso risultante dalla sostituzione (**6**) è stata determinata ai raggi X: come atteso gli acetonitrili coordinati sono stati sostituiti da due molecole di cicloesilisonitrile in posizione *cis*.

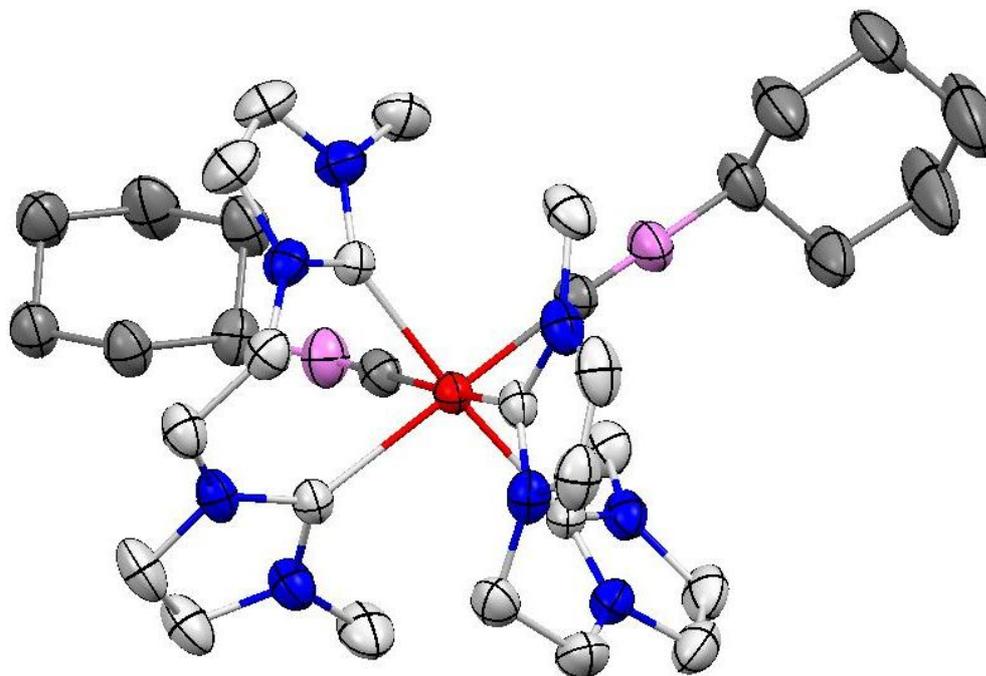


Figura 52: Rappresentazione ORTEP del complesso **6**.

Tale struttura sembra confermare, anche se in maniera indiretta, che la stessa geometria era presente nel complesso **2** di partenza.

In questo lavoro sono stati fatti dei test anche per valutare al meglio l'influenza della lunghezza del ponte sulla geometria e molarità dei complessi. Nelle condizioni standard di sintesi adottate si ottengono solo miscele di reazione molto complesse, per cui questo aspetto deve essere approfondito, variando e ottimizzando la procedura sintetica.

Risultati più soddisfacenti derivano dalle reazioni con il complesso $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{COD}]$. I dati ottenuti suggeriscono che è possibile ottenere complessi dicarbenici di rutenio(II) in un unico stadio, senza aggiungere una base esterna per la formazione del carbene, poiché è sufficiente utilizzare un precursore metallico opportuno avente già coordinato un legante basico. Questi risultati sono da considerarsi preliminari in quanto la formazione di complessi dicarbenici di rutenio(II) è stata confermata solo da misure NMR (spettri ^1H e ^{13}C NMR) e la loro caratterizzazione è largamente incompleta.

A parte questi aspetti sintetici, sicuramente questi complessi, in particolare i complessi a geometria *cis*, mostrano caratteristiche interessanti, che li individuano come interessanti potenziali catalizzatori. Infatti presentano due siti di coordinazione vicini in cui i leganti (solvente) possono essere facilmente sostituiti dai substrati da funzionalizzare.

CAPITOLO 6

§ 6.1 Bibliografia

- [1] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd revised edition, Butterworth-Heinemann Ltd.;
- [2] Kostova, I. *Curr. Med. Chem.*, **2006**, 13(9), 1085;
- [3] Yamashita, M.; Yamanaka, H.; Sasage, K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, 87, 967;
- [4] Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 960;
Lu, S. Y.; Quayle, P.; Heatley, F.; Booth, C.; Yeates, S. G.; Padget, J. C. *Macromolecules*, **1992**, 25, 2692;
Feast, W. J.; Herrison, D. B. *Polym. Bull.*, **1991**, 25, 343;
- [5] Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron*, **1998**, 54, 4413;
- [6] Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 580;
Öfele, K. *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, 42;
Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F. *Chem. Rev.*, **1972**, 72, 545;
Jacobsen, H.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11406;
- [7] Schrock, R. R. *Accounts Chem. Res.*, **1979**, 12, 98;
- [8] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361;
- [9] a: Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39;
b: Green, J. C.; Scurr, R. G.; Arnold, P. L.; Cloke, F. G. N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 20, 1963;
- [10] Lee, M.-T.; Hu, C.-H. *Organometallics*, **2004**, 23, 976;
Credendino, R.; Poater, A.; Ragone, F.; Cavallo, L. *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, 1, 1287;
Poater, A.; Ragone, F.; Correa, A.; Cavallo, L. *Dalton Trans.*, **40**, 11066, 2011;
- [11] Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3974;
- [12] Barrett, A. G. M.; Baugh, S. P. D.; Gibson, V. C.; Giles, M. R.; Marshall, E. L.; Procopiou, P. A. *Chem. Comm.*, **1997**, 155;
- [13] Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9858;

- [14] Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2546;
- [15] Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2490;
- [16] Wanzlick, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1962**, *1*, 75;
- [17] Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4035;
- [18] Arnold, P. L. *Heteroatom Chem.*, **2002**, *13*, 534;
- [19] Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3978;
Lin, J. B.; Vesam, C. S. *Comment. Inorg. Chem.*, **2004**, *25*, 75;
- [20] Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3012;
- [21] Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1290;
- [22] Van Veldhuizen, J. J.; Gillingham, D. G.; Garber, S. B.; Kataoka, O.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12502;
- [23] Harrity, J. P. A.; Visser, M. S.; Gleason, J. D.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1488;
- [24] Harrity, J. P. A.; La, D. S.; Cefalo, D. R.; Visser, M. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*; **1998**, *120*, 2343;
- [25] Bernas, H.; Bernas, A.; Mäki-Arvela, P.; Leino, R.; Murzin, D. *Catal. Sci. Technol.*, Accepted Manuscript;
- [26] Van Veldhuizen, J. J.; Campbell, J. E.; Giudici, R. E.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6877;
- [27] Van Veldhuizen, J. J.; Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4954;
- [28] Leung, C. H.; Incarvito, C. D.; Crabtree, R. H. *Organometallics*, **2006**, *25*, 6099;
- [29] Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Motherwell, W. B. *Chem. Comm.*, **2002**, 1376;
- [30] Poyatos, M.; Mas-Marzà, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1793;
- [31] Sanz, S.; Azua, A.; Peris, E. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 6339;

- [32] Cheng, Y.; Lu, X.-Y.; Li, Y.-Z.; Chen, X.-T.; Xue, Z.-L. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 430;
- [33] Sanz, S.; Azua, A.; Peris, E. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9339;
Gandolfi, C.; Heckenroth, M.; Neels, A.; Laurency, G.; Albrecht, M. *Organometallics*, **2009**, *28*, 5112;
Su, G., Huo, H.-K.; Jin, G.-X. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 533;
- [34] Xiao, X.-Q.; Jin, G.-X. *Dalton Trans.*, **2009**, *42*, 9298;
- [35] Vicente, M. G. H. *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, **2006**, *6*, 73;
- [36] Liu, X.; Chen, W. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 599;
- [37] Tubaro, C. *Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche*, Università degli Studi di Padova, XVII Ciclo;
- [38] Quezada, C. A.; Garrison, J. C.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics*, **2004**, *23*, 4846;
Volpe, A. *Tesi di Laurea Magistrale in Chimica*, Università degli Studi di Padova, A.A. 2009-2010;
- [39] Saoncella, O. *Tesi di Laurea Magistrale in Chimica*, Università degli Studi di Padova, A.A. 2010-2011;
- [40] Heiser, B.; Broger, E. A.; Cramer, Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1991**, *2*, 51;
- [41] Kim, C. S.; Oh, S. M. *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 2101;
Bagno, A. *Dispense di lezione del corso Meccanismi di Reazione in Chimica Organica*, Università degli Studi di Padova, AA 2011-2012;
- [42] Mazzega Sbovata, S. *Tesi di Laurea in Chimica*, Università degli Studi di Padova, A.A. 2001-2002;
- [43] Fraccarollo, D.; Bertani, R.; Mozzon, M.; Belluco, U.; Michelin, R. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *201*, 15;
- [44] Takaya, H.; Mashima, K.; Koyano, K.; Yagi, M.; Kumobayashi, H.;
Taketomi, T.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 629;
- [45] APEX II Software User Guide, SAINT Version 7.06a, SADABS, Version 2.01, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2008;
- [46] Sheldrick, G. M.; *SHELX-97*, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Göttingen, Germany, 1997;
- [47] Baron, M.; Tubaro, C.; Basato, M.; Biffis, A.; Natile, M. M.; Graiff, C. *Organometallics*, **2011**, *30*, 4607.