



Università Ca' Foscari Venezia

Corso di Laurea in Chimica Industriale
Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi

Tesi di Laurea

Sintesi di complessi di Palladio (0) e Palladio (II) con leganti tiopiridinici e con sostituenti antracenici

Relatore

Ch.Prof. Fabiano Visentin

Correlatore

Ch.Prof. Luciano Canovese

Laureando

Giovanni Scavella

Matricola 758202

Anno Accademico

2020 /2021

INDICE

1. INTRODUZIONE E SCOPO	pag. 01
1.1 Introduzione	pag. 01
1.2 Scopo della tesi	pag. 13
2. PARTE SPERIMENTALE	pag. 14
2.1 Sintesi dei leganti antracenicici	pag. 14
2.1.1 Sintesi del (4-bromofenil)(<i>tert</i> -butil)solfuro	pag. 14
2.1.2 Sintesi dell'acido 4-(<i>tert</i> -butiltio)fenilboronico	pag. 15
2.1.3 Sintesi del Pd(PPh ₃) ₄	pag. 17
2.1.4 Sintesi del 9-[4-(<i>tert</i> -butiltio) fenil]antracene	pag. 18
2.1.5 Sintesi del 9-(4-mercaptofenil)antracene	pag. 20
2.1.6 Sintesi del legante 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina	pag. 22
2.1.7 Sintesi del legante 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis (feniltiometil)piridina	pag. 24
2.2 Sintesi dei complessi di palladio	pag. 26
2.2.1 Sintesi del [PdC ₄ (COOCH ₃) ₄] _n	pag. 26
2.2.2 Sintesi del [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis (feniltiometil)piridina)]PdC ₄ (COOCH ₃) ₄	pag. 27
2.2.3 Sintesi del [(2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)] PdC ₄ (COOCH ₃) ₄	pag. 29
2.2.4 Sintesi del [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis (feniltiometil)piridina)Pd(η ³ -allil)](SO ₃ CF ₃)	pag. 31
2.2.5 Sintesi del [(2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina) Pd(η ³ -allil)](SO ₃ CF ₃)	pag. 33
2.2.6 Sintesi [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis (feniltiometil)piridina)]Pd(η ² -anidride maleica)	pag. 35

2.2.7 Sintesi [2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina] Pd(η^2 -anidride maleica)	pag. 37
2.2.8 Sintesi del [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis (feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -naftochinone)	pag. 39
2.2.9 Sintesi del [(2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina] Pd(η^2 -naftochinone)	pag. 41
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	pag. 43
3.1 Sintesi dei leganti antracenicici	pag. 43
3.1.1 Sintesi del legante 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina	pag. 43
3.1.2 Sintesi del legante 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis (feniltiometil)piridina	pag. 50
3.2 Sintesi dei composti organici del palladio	pag. 52
3.2.1 Complessi ciclometallati di palladio (II)	pag. 53
3.2.2 Complessi allilici di palladio (II)	pag. 61
3.2.3 Complessi olefinici di palladio (0)	pag. 67
3.3 Proprietà fotochimiche dei leganti antracenicici	pag. 77
3.4 Proprietà fotochimiche dei complessi	pag. 80
4. CONCLUSIONI	pag. 82
5. BIBLIOGRAFIA	pag. 83

1. INTRODUZIONE E SCOPO

1.1 Introduzione

La ricerca in chimica se viene usata come mezzo per la conoscenza della realtà o per la risoluzione di problemi pratici è un valido strumento a disposizione dell'uomo. Il chimico da sempre si pone come obiettivo quello di conoscere a fondo la materia e le sue proprietà e di utilizzare queste conoscenze per operare delle trasformazioni, creando così materiali e sistemi innovativi sempre più volti ad integrare nuove tecnologie che contribuiscono al miglioramento della qualità di vita di tutti.

Il chimico con questo intento è riuscito ad ideare sistemi caratterizzati da un'elevata complessità e contemporaneamente da un elevato grado di organizzazione. Le diverse parti che compongono questi sistemi devono interagire reciprocamente dando il via a processi tali da poter determinare la scomparsa di alcune proprietà intrinseche e contestualmente la comparsa di proprietà del tutto nuove. La progettazione con cui i componenti molecolari vengono assemblati e opportunamente selezionati deve essere tale da estrarre le proprietà desiderate, realizzando un vero e proprio congegno molecolare che, alimentato in maniera adeguata, sia in grado di generare una funzione utile in congegni molecolari al pari di quelli macroscopici [1].

Negli anni le metodologie di sintesi si sono evolute a tal punto che, essendo in possesso di sufficienti risorse umane ed economiche, è pensabile di realizzare molecole di ogni forma e dimensione [2].

L'uomo, sin dalla notte dei tempi, è rimasto costantemente affascinato dalla luce e l'ha usata come fonte di vita o come strumento di comunicazione, arrivando pure in certi casi a divinizzarla. I progressi dell'indagine tecnologica e della compressione di questa fonte, apparentemente inesauribile e gratuita, ci hanno garantito una sempre più sviluppata cognizione delle leggi e dei meccanismi che ne regolano la natura stessa, fino al punto di riuscire a

riprodurre alcuni permettendoci così di farne l'uso più svariato.

I chimici hanno visto indubbiamente nella luce una fonte di energia pratica ed economica che, usata correttamente, è riuscita a dare il giusto apporto energetico per il funzionamento di sistemi chimici che hanno permesso lo sviluppo di congegni macromolecolari fotochimici.

Fisicamente la luce viene rappresentata come un'onda elettromagnetica che si propaga nello spazio ma sappiamo anche che possiede proprietà tipiche delle particelle, infatti, nella sua componente energetica, è distribuita in pacchetti discreti e indivisibili detti storicamente quanti di luce o più usualmente fotoni.

In un atomo allo stato fondamentale gli elettroni occupano i livelli energetici più bassi permessi dalla quantomeccanica, il passaggio dallo stato fondamentale a quello eccitato può avvenire grazie all'assorbimento di un fotone, da parte dell'elettrone, pari all'energia necessaria per la transizione. Quando poi l'elettrone torna allo stato fondamentale emette una radiazione di una certa lunghezza d'onda dando così origine a fenomeni spettroscopici di fotoluminescenza.

Nella creazione di una molecola parimenti gli elettroni tendono naturalmente ad occupare i diversi livelli e sottolivelli energetici più bassi disponibili essendo liberi di vibrare e ruotare. Nelle adatte condizioni saranno quindi capaci e liberi di acquisire l'energia necessaria per passare a livelli energetici superiori eccitandosi per poi emetterla nuovamente. In particolare la fluorescenza di una molecola, che ha assorbito una radiazione, consiste in un processo di decadimento per cui la molecola emette nel visibile un'altra radiazione a frequenza più bassa dopo aver raggiunto attraverso processi di rilassamento vibrazionale o conversione interna lo stato più basso del livello eccitato.

Un utile strumento di indagine quindi è quello di quantificare queste variazioni e proprio per questo obiettivo è stato creato il sensore chimico che in

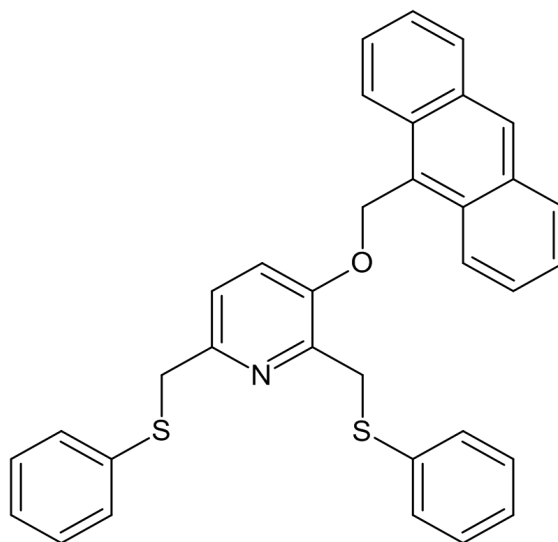
generale si può definire come un dispositivo che interagisce reversibilmente con il substrato da individuare e riproduce un segnale rilevabile e quantificabile in risposta alla variazione misurata.

L'utilizzo della fluorescenza come fonte di segnalazione della presenza di analiti è particolarmente conveniente perché ci consente di raggiungere sensibilità elevate a fronte di un congegno relativamente semplice da utilizzare ed in genere non particolarmente costoso; un ulteriore vantaggio è rappresentato dalla grande versatilità e dalla natura non distruttiva della tecnica di indagine. Su questi presupposti sono stati creati i chemosensori fluorescenti, molecole di origine abiotica che complessano reversibilmente la specie chimica da individuare dando una concomitante variazione delle loro proprietà di fluorescenza [3].

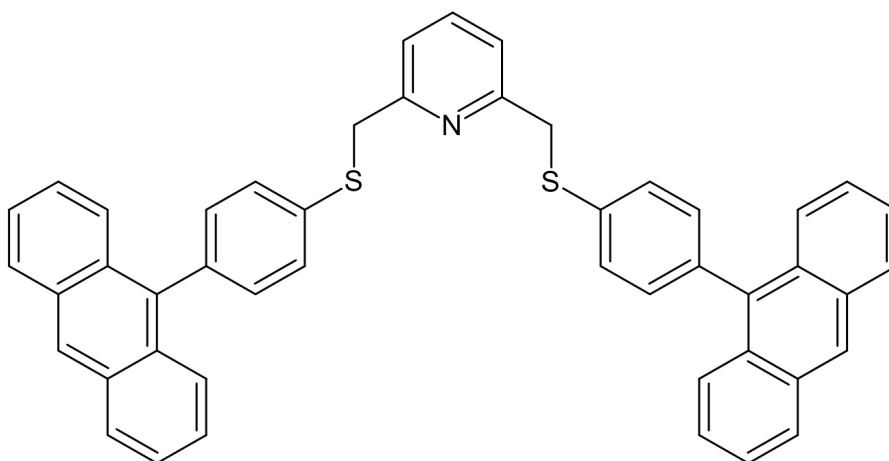
Il funzionamento è facilmente intuibile su scala molecolare perché non è molto dissimile da quello di un semplice interruttore collegato ad una lampadina. Nei sensori fotoluminescenti infatti l'interazione tra recettore e analita si comporta come un "interruttore" capace di spegnere o accendere la fluorescenza. Nello specifico affinché abbia una funzione ottimale un chemosensore deve però possedere innanzitutto un'elevata selettività nei confronti della specie da determinare ed è per questo che l'interazione fra il recettore e l'analita di interesse deve essere favorita rispetto a quella con le altre specie eventualmente presenti. Altre due importanti caratteristiche che un chemosensore deve possedere sono la stabilità chimica del sistema nel suo insieme, visto che talvolta i tempi per l'analisi sono lunghi, e la sensibilità del sensore nei confronti della minima variazione dell'analita.

Un indubbio vantaggio dei chemosensori è anche quello di poter effettuare monitoraggi in situ e quindi in tempo reale di una data specie. Va ricordato infine che la componente di reversibilità di interazione tra recettore e analita diventa un requisito fondamentale per poter seguire le variazioni sia in aumento che in diminuzione di concentrazione dell'analita.

Grazie al gruppo di ricerca presso cui ho svolto questa tesi è stato possibile preparare due chemosensori fluorescenti contenenti unità antraceniche [4].
(Schema 1.1)



3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina



2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina

Schema 1.1

La componente fluorescente dei due leganti è data dalla frazione antracenicca, l'antracene è un composto idrocarburico policiclico aromatico solido composto da tre anelli benzenici di struttura lineare.

L'antracene viene usato nell'industria per la sintesi di coloranti, in particolare per la produzione del rosso d'alizarina; in passato veniva utilizzato anche come conservante dall'industria del legname grazie alle sue proprietà insetticide. L'antracene è incolore, ma se irradiato da una fonte di luce ultravioletta manifesta una fluorescenza blu. In generale il sistema triaromatico dell'antracene delocalizza il sistema elettronico che è responsabile delle sue proprietà fotoluminescenti; la sua rigidità e la planarità strutturale impediscono infatti una conversione interna influenzando positivamente l'efficienza del processo fluorescente.

La spiccata reattività fotochimica dell'antracene può inoltre essere sfruttata per farne un rivelatore. L'antracene infatti, semplicemente irradiato con radiazione UV subisce molto agevolmente fotodimerizzazione. Il dimerò che si forma viene tenuto insieme da due legami covalenti risultanti da una cicloaddizione 4+4. Il dimerò poi è libero di riconvertire in antracene termicamente o utilizzando una lunghezza d'onda inferiore ai 300nm.

Nell'antracene l'anello centrale è quello il più reattivo. Gli elettroni non sono ugualmente delocalizzati sull'intera struttura e le posizioni che vengono preferite in una sostituzione elettrofila sono la 9 e la 10, localizzate appunto proprio sull'anello centrale. La ragione di questa selettività risiede nel fatto che gli intermedi risultanti dalle addizioni elettrofile in posizione 9 e 10 presentano una stabilizzazione per risonanza maggiore di quelli ottenuti dalle addizioni sugli altri carboni antracenicici. Per lo stesso motivo, l'antracene, a differenza di altri composti aromatici, può dare anche reazioni di addizione sull'anello centrale dal momento che il prodotto risultante conserva comunque l'aromaticità dei due anelli laterali e quindi una notevole stabilità.

In considerazione di tutto questo i due leganti si sono dimostrati efficienti chemosensori per gli ioni di Cu^{2+} , Hg^{2+} e la loro associazione in un unico dispositivo potrebbe rilevarsi ottimale per la determinazione simultanea dei due ioni in matrici complesse. I due leganti si potranno utilizzare anche come

lingue elettroniche in sistemi multisensoriali con una spiccata selettività per una specie chimica, in particolare il legante asimmetrico per Cu^{2+} e il legante simmetrico per i Hg^{2+} [4].

I due leganti saranno utilizzati in questo lavoro di tesi per preparare complessi metallici di palladio.

Il palladio puro in natura si presenta come un solido bianco-argentato; è l'elemento della tavola periodica con numero atomico quarantasei e fa parte del quinto periodo. Questo metallo appartiene al decimo gruppo ed è tipicamente un "late transition"; i suoi composti in generale presentano una reattività minore dei corrispondenti di nichel ma superiore a quelli di platino.

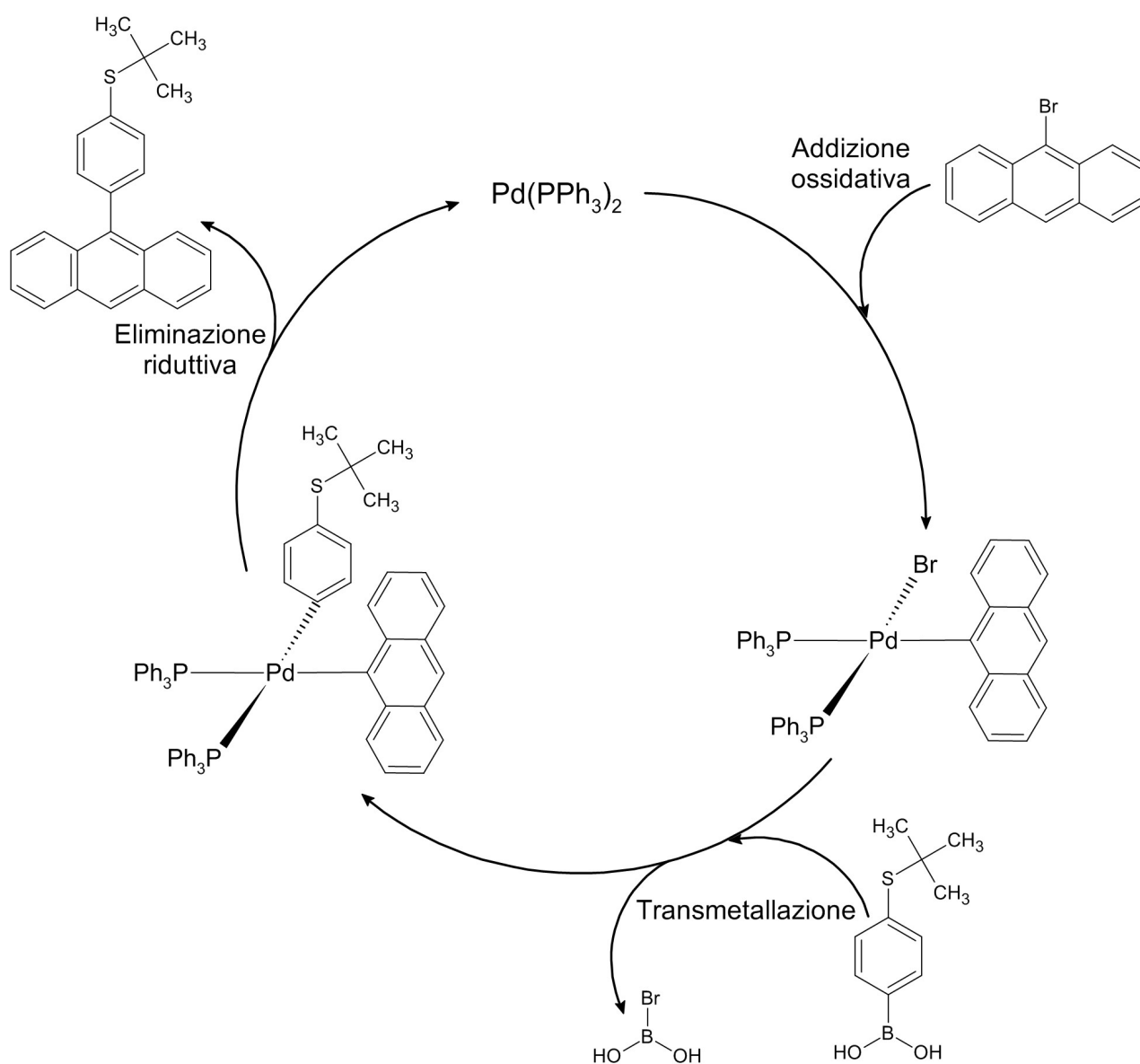
Il palladio nei suoi complessi ha inoltre una naturale tendenza ad assumere configurazioni elettroniche d^8 e d^{10} , le quali determinano nella maggior parte dei casi un numero di coordinazione quattro con geometrie rispettivamente planare quadrata e tetragonale. Appartenendo alla seconda serie di transizione il palladio ha tipicamente carattere soft e preferisce pertanto leganti con atomo donatore soft (p.e. fosforo e zolfo).

Considerata l'elettronegatività del palladio (2.2 secondo Pauling) il suo legame con il carbonio non è particolarmente polarizzato e pertanto i suoi derivati organometallici non subiscono in genere attacco elettrofilo sul frammento organico.

I complessi del palladio trovano ampio utilizzo come catalizzatori in svariati processi, sfruttando soprattutto la facilità del processo ossido/riduttivo che permette a questo metallo di passare dallo stato di ossidazione 0 a +2 e viceversa. Altra vantaggiosa proprietà è il suo carattere soft che ne privilegia l'interazione con substrati organici insaturi [5][6].

Grazie a queste caratteristiche molti complessi di palladio riescono a promuovere alcuni tra i più importanti cicli catalitici impiegati in chimica organica di sintesi. Un esempio sono le molteplici reazioni di cross-coupling [7], tra le quali vanno annoverate quella di Stille, Buchwald-Hartwig, Heck-Mizoroki, Tsuji-Trost e di Suzuki-Miyaura, alcune delle quali hanno trovato impiego anche a livello industriale.

Il cross-coupling di Suzuki-Miyaura è stato utilizzato anche in questa tesi per la preparazione di uno dei leganti, nello stadio in cui si ancora il frammento antracenico al resto della struttura. Durante questo processo il palladio, introdotto in stato di ossidazione 0, passa durante il ciclo catalitico allo stato di ossidazione +2 mediante una reazione di addizione ossidativa, per poi tornare, dopo lo stadio di transmetallazione, allo stato di ossidazione 0 grazie allo stadio finale irreversibile di eliminazione riduttiva [8]. (Schema 1.2)



Schema 1.2

Nell'allestimento di un catalizzatore metallico è più in generale nella preparazione di un complesso con predeterminate caratteristiche un ruolo di primo piano è interpretato dai leganti spettatori o ancillari. Essi non partecipano direttamente alla reazione ma la possono pesantemente influenzare conferendo caratteristiche elettroniche diverse al centro metallico e/o creando attorno ad esso predeterminato contesti sterici. Inoltre talvolta i leganti spettatori sono fortemente ancorati al centro metallico sfruttando una forte σ -donazione legante-metallo implementata talora da un'efficiente π -retrodonazione metallo-legante. In altri casi sono sufficientemente labili da staccarsi temporaneamente dal centro metallico per lasciar spazio alla coordinazione del substrato che deve reagire.

In questa tesi sono stati preparati e coordinati su derivati di Pd(0) e Pd(II) due leganti potenzialmente terdentati S-N-S, aventi come atomi donatori un azoto piridinico centrale due zolfi tioeterei laterali. Il legame del palladio con l'azoto piridinico è rafforzato da un certo grado di retrodonazione, mentre quello con gli zolfi tioeterei è agevolato dalla loro natura soft.

Come avremo modo di descrivere nel dettaglio questi leganti piridiltioeterei riescono grazie alla loro flessibilità ad innescare riarrangiamenti dinamici che caratterizzeranno in maniera peculiare le loro modalità coordinative [4,9,10,11].

I frammenti organometallici oggetto di questo lavoro di tesi sono stati: palladio(0) η^2 -olefinico, palladio(II) η^3 -allilico e palladio(II)ciclopentadienilico.

Nei complessi olefinici di palladio (0) l'alchene si lega al centro metallico coinvolgendo entrambi gli atomi (apticità 2) e strutturalmente giace su un piano perpendicolare a quello principale di coordinazione individuato dal palladio e dagli atomi donatori del legante spettatore [13].

Il legame metallo-olefina viene spesso descritto con due modelli limite che contribuiscono con pesi diversi all'ibrido risultante.

Nel primo modello l'olefina dona gli elettroni dell'orbitale p del doppio legame

olefinico su un orbitale d vuoto di opportuna simmetria del metallo. Alla stabilità del legame contribuisce significativamente una parziale retrodonazione di due elettroni di un orbitale d pieno del metallo sull'orbitale π^* dell'olefina.

Il secondo modello prevede una struttura metallaciclopropanica in cui l'olefina si trasforma in un legante bidentato X_2 ; questo modello può anche essere interpretato come un'estremizzazione di quello precedente nel quale viene esaltato il contributo della retrodonazione da parte del metallo. Va sottolineato che secondo questo modello il palladio assumerebbe stato di ossidazione +2, ma tuttavia anche nel caso esso rappresentasse più fedelmente la realtà fisica del legame, questo viene sempre formalmente descritto come quello di un legante di tipo L su un centro metallico di Pd(0). (Schema 1.3)



Schema 1.3

In ogni caso nell'economia di questa tipologia di legame il contributo della π -retrodonazione è sempre molto importante e pertanto esso risulta particolarmente forte quando sono coinvolti centri metallici elettrone-ricchi, come appunto il Pd(0) supportato da leganti spettatori elettrone-donatori, ed olefine dotate di sostituenti elettrone-attrattori.

Alcune evidenze sperimentali, strutturali, spettroscopiche e di reattività confermano queste considerazioni.

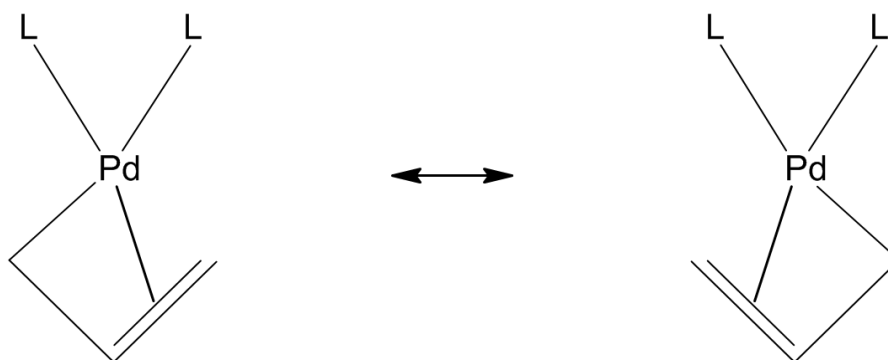
Il legame carbonio dell'alchene risulta significativamente allungato rispetto a quello dell'olefina non coordinata ed inoltre l'angolo di legame tra ciascun carbonio olefinico e i suoi sostituenti diminuisce, avvicinandosi ai 109° tipici di un'ibridazione sp^3 .

Negli spettri NMR i segnali tanto dei carboni, quanto gli eventuali protoni olefinici, risuonano a campi significativamente più elevati di quelli corrispondenti dell'alchene libero.

L'olefina coordinata sul Pd(0) è poco soggetta a subire gli attacchi nucleofili che sono più consueti quando è legata su un centro metallico di Pd(II).

Per quello che riguarda il frammento alillico va innanzitutto precisato che esso si lega al Pd(II) con apticità 3, quindi coinvolgendo tutti e tre gli atomi del residuo organico, e pertanto viene formalmente considerato un legante LX.

Tutto questo può essere descritto mediante il formalismo di Lewis usando le due formule di risonanza. (Schema 1.4)



Schema 1.4

Anche in questo caso il frammento organico si pone perpendicolarmente rispetto al piano principale del complesso.

La stabilità di legame è in questo caso determinata dall'interazione di un orbitale d_{σ} del palladio con orbitale Ψ_1 più stabile dell'allile e di un orbitale d_{π} del palladio con l'orbitale Ψ_2 dell'allile. (Figura 1.1)

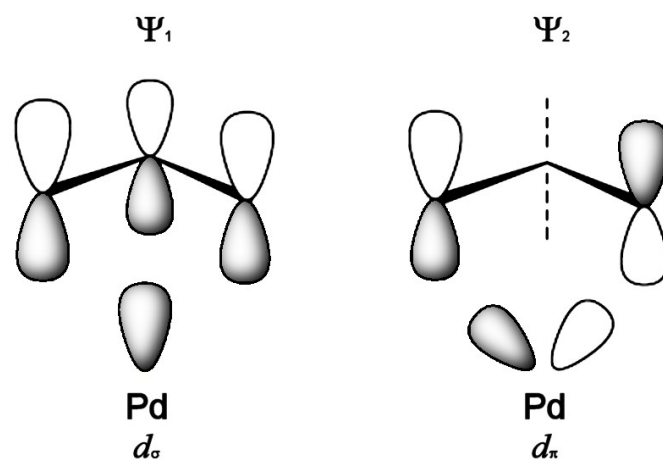


Figura 1.1

Per favorire questa sovrapposizione il piano su cui giace l'allile ha una leggera inclinazione, rispetto alla perpendicolarità con il piano principale di coordinazione, pari ad un angolo θ di 5-10 gradi. (Figura 1.2)

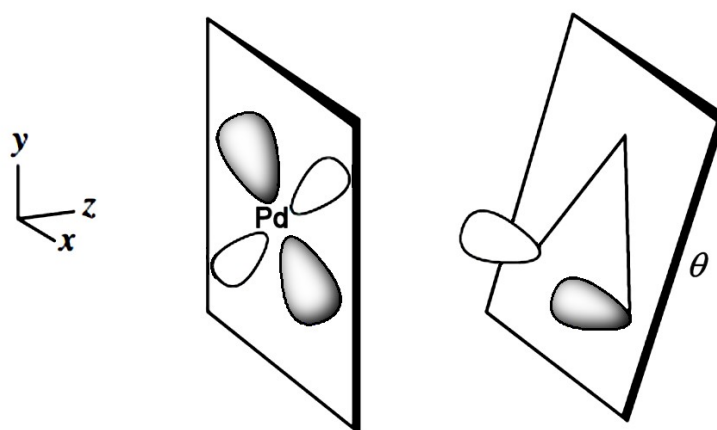
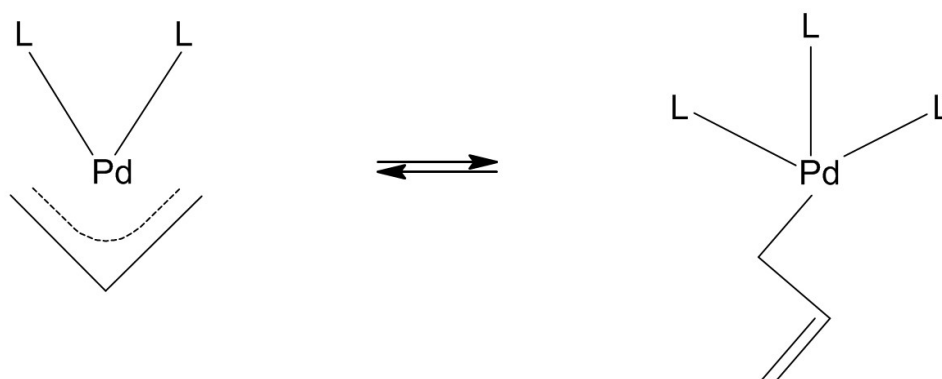


Figura 1.2

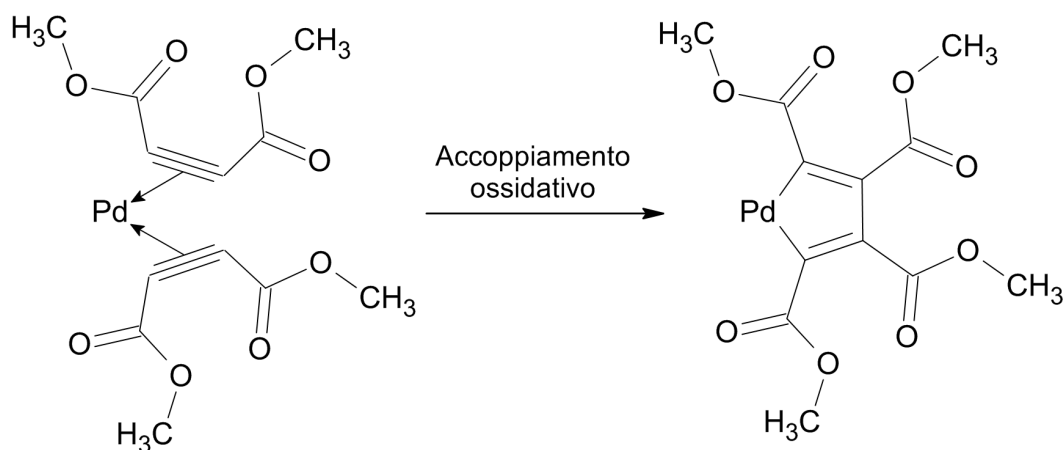
L'allile ha anche la possibilità di coordinarsi η^1 formando un legame monoaptico di tipo X con un carbonio terminale; il possibile passaggio da apticità 3 ad apticità 1 può liberare temporaneamente o stabilmente un sito di coordinazione o come avviene in molti casi attivare la tipica flussionalità η^3 - η^1 [14]. (Schema 1.5)



Schema 1.5

Per quello che concerne infine la funzione palladaciclopentadienilica va ricordato che essa si può ottenere grazie ad una reazione di accoppiamento ossidativo di due alchini su un substrato di Pd(0).

Gli alchini, in uno step intermedio si coordinano con legami π sul centro metallico, dopo di che si accoppiano tra di loro formando un nuovo legame carbonio-carbonio e due legami σ carbonio-palladio con conseguente aumento dello stato di ossidazione del metallo a +2. (Schema 1.6)



Schema 1.6

La “driving force” di questo processo è costituita dalla formazione dei tre nuovi legami σ più forti dei due precedenti legami π , oltre che l'ottenimento di una struttura metallociclica a cinque membri [15].

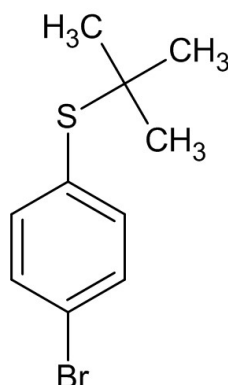
1.2 Scopo della tesi

Con questo lavoro di tesi ci si ripropone di sintetizzare due nuovi leganti tio-piridinici potenzialmente tridentati e funzionalizzati in posizione diverse con il gruppo antracénico. Tali leganti verranno poi ancorati su tre differenti frammenti organometallici di palladio: palladio(0) η^2 -olefinico, palladio(II) η^3 -allilico e palladio(II)ciclopentadienilico ed i nuovi composti saranno esaustivamente caratterizzati. Verrà anche analizzata preliminarmente come la coordinazione sui centri metallici di palladio influisce sulla fluorescenza dei leganti.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Sintesi dei leganti antracenicici

2.1.1 Sintesi del (4-bromofenil)(*tert*-butil)solfuro



In un pallone da 100ml raffreddato in un bagno a ghiaccio, sono stati introdotti nell'ordine 10ml di acido acetico, 4ml di acido perclorico al 70% e 6ml di anidride acetica mantenendo il sistema sotto costante agitazione.

Dopo 15 minuti sono stati aggiunti 10g (52.9mmol) di 4-bromo-benzenetiolo, 4.7g (63.5mmol) di *tert*-butanolo ed ulteriori 20ml di acido acetico e, una volta rimosso il bagno a ghiaccio, la miscela di reazione è stata lasciata quattro ore sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente.

Durante questo periodo di tempo si è notata la progressiva dissoluzione del 4-bromo-benzenetiolo, ed il separarsi del prodotto finale sotto forma di fase liquida che si deposita sul fondo del pallone.

A questa miscela di reazione sono stati quindi aggiunti circa 200ml di brina e 3 aliquote di etere etilico per complessivi 350ml.

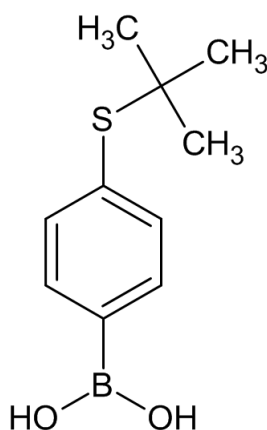
Dopo separazione della fase organica in imbuto separatore, questa è stata posta in un becher da 1000ml e lavata con una soluzione di bicarbonato di sodio fino al raggiungimento delle condizioni di neutralità.

Dopo una sua anidrifazione su $MgSO_4$, si è infine tirata a secco in evaporatore rotante, ed il residuo sotto forma di olio giallino è stato posto ad

essiccare in linea da vuoto.

Si sono ottenuti complessivamente 12.07g (49.2mmol) di prodotto finale con una resa del 93%.

2.1.2 Sintesi dell'Acido 4-(*tert*-butil)fenilboronico



In un pallone a tre colli da 250ml sono stati introdotti 12.07g (49.2mmol) di (4-bromofenil)(*tert*-butil)solfuro un collo è stato collegato con un pallone di azoto e l'altro con la linea da vuoto, consentendo così di creare all'interno del recipiente un'atmosfera inerte.

Dopo aver disciolto il solfuro con 50ml di tetraidrofurano anidro e aver portato la soluzione a -78°C , si sono aggiunti lentamente con un imbuto gocciolatore inserito sul terzo collo, 49.2ml (78.8mmol) di una soluzione di *n*-Butillitio in esano.

Dopo aver lasciato la miscela risultante sotto agitazione per circa 20 minuti sono stati aggiunti velocemente 59.4ml (56mmol) di *tert*-isopropil-borato, e il sistema è stato mantenuto a -78°C per circa due ore al termine delle quali la miscela di reazione è lasciata lentamente tornare a temperatura ambiente.

Dopo circa 12 ore è stata aggiunta dell'acqua, e dopo aver ridotto il volume della miscela risultante a circa 1/3, il prodotto è stato estratto con etere etilico.

Dopo separazione della fase organica in imbuto separatore, questa è stata

lavata più volte con acqua ed anidrificata su MgSO_4 si è infine tirata a secco in evaporatore rotante.

Il solido risultante è stato purificato sciogliendolo a caldo in etere etilico con qualche goccia di diclorometano e precipitandolo con *n*-esano dopo raffreddamento in frigo è stato ottenuto un solido bianco.

Si sono ottenuti complessivamente 8.04g (38.3mmol) di prodotto finale con una resa del il 78%.

Il punto di fusione del prodotto è 228-229°C.

2.1.3 Sintesi del Pd(PPh₃)₄

In un pallone a due colli da 250ml sono stati introdotti in circa 70ml di dimetisolfossido, 1g (5.6mmol) di PdCl₂ e 7.395g (28.2mmol) di trifenilfosfina, mantenendo il sistema sotto costante agitazione ed in atmosfera inerte di argon.

Portando la temperatura a 145⁰C, si è assistito alla completa dissoluzione del sale ottenendo una soluzione arancione.

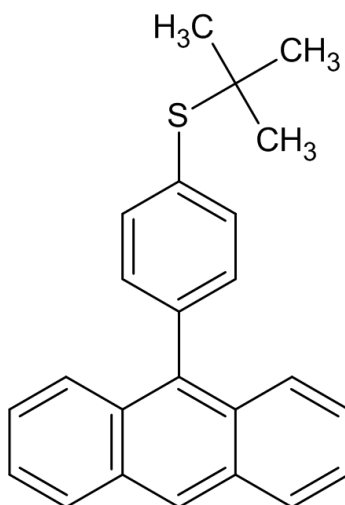
Dopo l'aggiunta di 1.25ml (25.7mmol) di idrazina monoidrata è stato possibile osservare il lento viraggio del colore della miscela di reazione al rosso scuro.

Da questa soluzione lasciata lentamente tornare a temperatura ambiente si ottiene la progressiva precipitazione di un solido cristallino di colore giallo. Dopo veloce filtrazione su gooch il prodotto finale è stato lavato prima con un paio di aliquote di etanolo freddo e quindi con etere etilico, ponendolo infine ad asciugare in essiccatore.

Si sono ottenuti complessivamente 6.34g (5.5mmol) di prodotto finale con una resa del il 97%.

Gli spettri ¹H e ³¹P{¹H} NMR si accordano con quelli riportati in letteratura.

2.1.4 Sintesi del 9-[4-(*tert*-butiltio)fenil]antracene



In un pallone da 250ml sono stati introdotti in 120ml di benzene, 20ml di etanolo, 40ml di acqua, 5.14g (20mmol) di 9-bromo antracene, 5.46g (26mmol) di acido 4-(*tert*-butiltio)fenilborico, 0.70g (0.6mmol) di $[Pd(PPh_3)_4]$ ed infine 11.06g (80mmol) di carbonato di potassio, mantenendo il sistema sotto costante agitazione ed in atmosfera inerte di argon.

La miscela di reazione è stata quindi scaldata a riflusso, ottenendo una soluzione rossastra.

Dopo 24 ore il pallone è stato raffreddato in un bagno ad acqua e successivamente sono stati aggiunti, sotto agitazione, 50ml di benzene.

Dopo la separazione della fase organica in imbuto separatore, questa è stata lavata con una soluzione acquosa satura di NaCl, quindi anidrificata su $MgSO_4$ per 24 ore ed infine tirata a secco in evaporatore rotante.

Il prodotto grezzo così ottenuto è stato purificato mediante flash-chromatography usando come eluente in sequenza una miscela 95:5 e 90:10 esano-diclorometano. Con la rimozione del solvente è stato possibile ottenere il prodotto finale sotto forma di un solido cristallino giallo-verde.

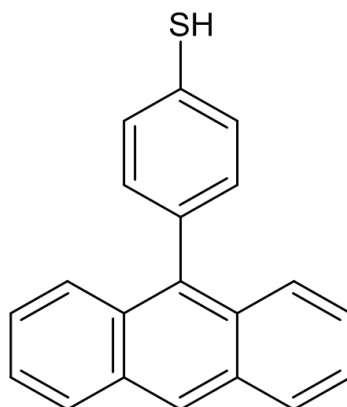
Si sono ottenuti complessivamente 6.2g (18.1mmol) di prodotto finale con una resa è del il 91%.

Il punto di fusione del prodotto è 120-121°C.

^1H NMR (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 1.49 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.37-7.52 (m, 6H, Antr-H, Ar-H), 7.66 (d, 2H, $J=8.2\text{ Hz}$, Antr-H), 7.77 (d, 2H, $J=7.9\text{ Hz}$, Antr-H), 8.07 (d, 2H, $J=8.3\text{ Hz}$, Antr-H), 8.53 (s, 1H, Antr-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 31.6 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46.5 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.6 (CH, Antr-CH), 125.9 (CH, Ar-CH), 126.9 (CH, Antr-CH), 127.2 (CH, Antr-CH), 128.8 (CH, Antr-CH), 130.5 (C, Antr-C), 131.7 (C, Antr-C), 131.8 (CH, Antr-CH), 132.4 (C, Ar-C), 136.6 (C, Antr-C), 137.7 (CH, Ar-CH), 139.7 (C, Ar-C).

2.1.5 Sintesi del 9-(4-mercaptofenil)antracene



In un pallone a due colli da 250ml sono stati sciolti in 20ml di tioanisolo e 2.23g (6,5 mmol) di 9-[4-(*tert*-butiltio)fenil]antracene, mantenendo il sistema sotto costante agitazione e in atmosfera inerte di argon.

A questa miscela di reazione sono stati aggiunti 2.52g (22.1mmol) di acido trifluoroacetico (osservando un deciso ingiallimento della soluzione) e poi 1,95g (13mmol) di acido trifluorometanosolfonico che ha portato ad un deciso viraggio del colore prima al rosso scuro e dopo 5 minuti all'arancione.

Dopo un'ora sotto agitazione a temperatura ambiente la miscela di reazione è stata raffreddata a 0°C ed è stata aggiunta una soluzione di NaOH 2M fino al raggiungimento delle condizioni di neutralità.

Dopo estrazione con diclorometano, successivi lavaggi con acqua ed anidificazione su MgSO₄ si è tirato a secco in pompa da vuoto.

Il solido risultante è stato purificato per ricristallizzazione da una miscela diclorometano-esano fino ad ottenere un solido giallino.

Si sono ottenuti complessivamente 1.54 g (5.5mmol) di prodotto finale con una resa del il 84%.

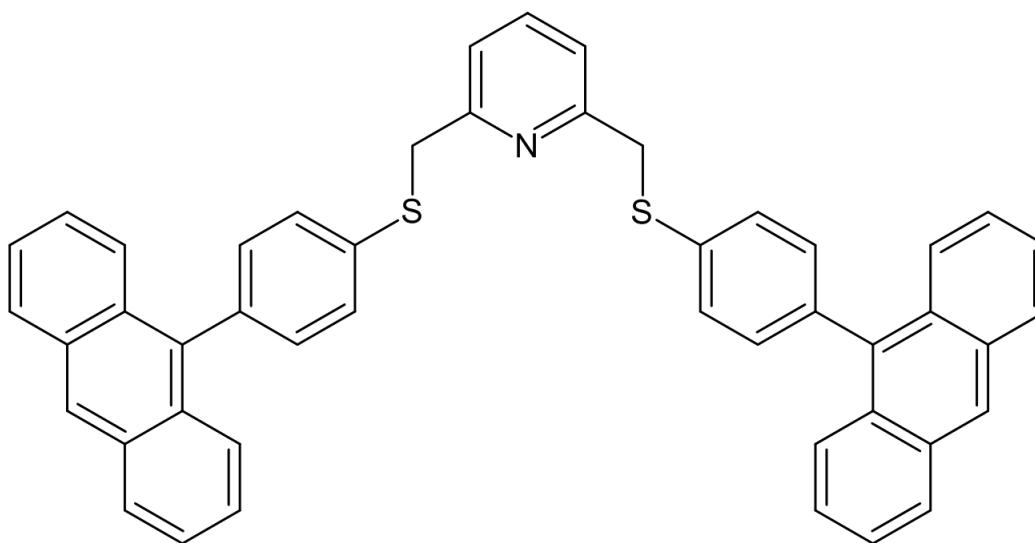
Il punto di fusione del prodotto è 157-158°C.

¹H NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 3.63 (s, 1H, SH), 7.32-7.71 (m, 8H, Antr-H, Ar-H), 7.70 (d, 2H, J=8.7 Hz, Antr-H), 8.06 (d, 2H, J=8.5 Hz, Antr-H), 8.51 (s, 1H, Antr-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 125.6 (CH, Antr-CH), 125.9 (CH, Ar-CH), 127.0 (CH, Antr-CH), 127.2 (CH, Antr-CH), 128.8 (CH, Antr-CH), 129.8 (CH, Ar-CH), 130.5 (C, Antr-C), 130.6 (C, Antr-C), 131.8 (C, Ar-C), 132.4 (CH, Antr-CH), 136.5 (C, Ar-C), 136.6 (C, Antr-C).

2.1.6 Sintesi del legante

2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina



In un pallone da 100ml sono stati sciolti in 50ml di tetraidrofurano anidro, 0,29g (7.2mmol) di idruro di sodio e 1,03g (3,6mmol) di 9-(4-mercaptofenil) antracene, mantenendo il sistema sotto costante agitazione ed in atmosfera inerte di argon.

Dopo un'ora, alla soluzione arancione così ottenuta sono stati aggiunti 0.26g (1.5mmol) di 2,6-bis-(clorometil)piridina osservando un deciso viraggio di colore al giallo. La miscela di reazione è stata quindi scaldata con bagno ad acqua a 40°C ed è stata lasciata reagire sotto agitazione per 24 ore. Al termine di questo periodo di tempo si è tirato a secco in evaporatore rotante ed il residuo risultante è stato trattato con una miscela di acetato di etile ed acqua.

Dopo separazione della fase organica in imbuto separatore, questa è stata lavata con NaOH 2M e con brina, quindi anidrificata su MgSO₄ ed infine tirata a secco in evaporatore rotante.

Il prodotto grezzo così ottenuto è stato purificato mediante flash-chromatography usando come eluente in sequenza una miscela 1:1 e 3:7 di esano-diclorometano ottenendo un solido giallino.

Si sono ottenuti complessivamente 0,87g (1.3mmol) di prodotto finale con

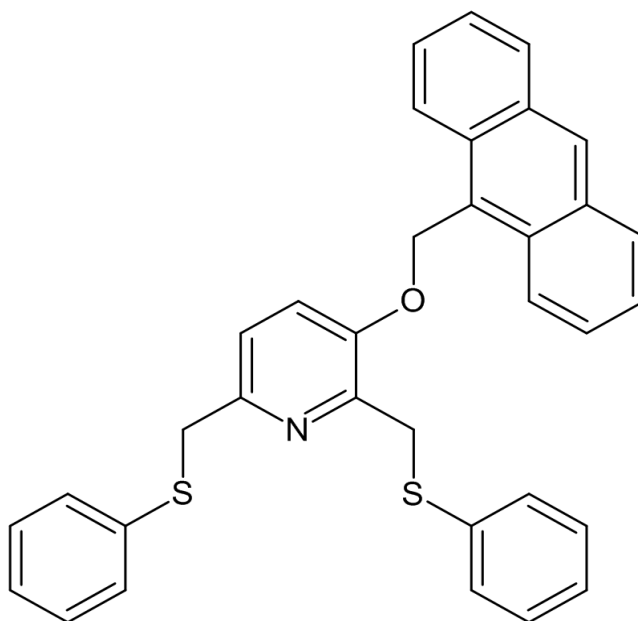
una resa del il 86%.

Il punto di fusione del prodotto è 193-194⁰C.

¹H NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 4.43 (s, 4H, CH₂S), 7.30-7.33 (m, 8H, Ar-H), 7.37 (d, 2H, J=7.7 Hz, 3,5pyr-H), 7.41-7.46 (m, 4H, Antr-H), 7.54-7.57 (m, 4H, Antr-H), 7.62 (d, 4H, J=8.8 Hz, Antr-H), 7.69 (t, 1H, J=7.7 Hz, 4pyr-H), 8.03 (d, 4H, J=8.5 Hz, Antr-H), 8.48 (s, 2H, Antr-H).

¹³C NMR (CDCl₃ T=298 K, ppm) δ: 41.0 (CH₂, CH₂S), 122.0 (CH, 3,5pyr-CH), 125.5 (CH, Antr-CH), 125.8 (CH, Ar-CH), 127.0 (CH, Antr-CH), 127.1 (CH, Antr-CH), 128.7 (CH, Antr-CH), 130.0 (CH, Ar-CH), 130.5 (C, Antr-C), 131.7 (C, Antr-C), 132.2 (CH, Antr-CH), 135.6 (C, Ar-C), 136.6 (C, Antr-C), 137.2 (C, Ar-C), 137.7 (CH, 4pyr-CH), 157.9 (C, 2,6pyr-C).

2.1.7 Sintesi del legante 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina



In un pallone da 100ml sono stati sciolti in 10ml dimetilformammide anidra, 1,2g (3mmol) di 2,6-bis(feniltiometil)-3-idrossi-piridina e 0,49g (3.6mmol) di carbonato di potassio, mantenendo il sistema sotto costante agitazione ed in atmosfera inerte di argon.

Dopo 30 minuti sono stati aggiunti 0,75g (3.3mmol) di 9-clorometilantracene e la miscela di reazione, scaldata con bagno ad olio a 65°C ed è stata lasciata reagire sotto agitazione per 24 ore, al termine delle quali è stata tirata a secco in evaporatore rotante.

Il residuo ottenuto è stato partizionato tra diclorometano ed acqua.

Dopo separazione della fase organica in imbuto separatore, questa è stata lavata con acqua, quindi anidrificata su MgSO₄ e infine tirata a secco in evaporatore rotante.

Il prodotto grezzo così ottenuto è stato purificato mediante flash-chromatography usando come eluente in sequenza una miscela 7:3 e 85:15 di diclorometano-esano ottenendo un solido giallino.

Si sono ottenuti complessivamente 1.33g (2.5mmol) di prodotto finale con una resa del il 84%.

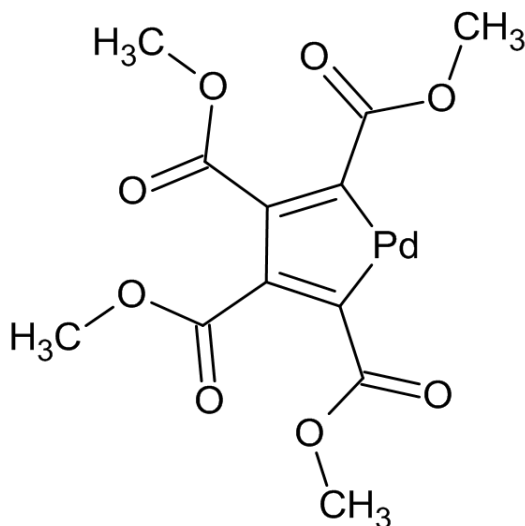
Il punto di fusione del prodotto è 102-104⁰C.

¹H NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 4.18 (s, 2H, CH₂S), 4.27 (s, 2H, CH₂S), 5.97 (s, 2H, CH₂O), 6.99-7.02 (m, 2H, Ph-H), 7.15-7.59 (m, 14H, 4pyr-H, 5pyr-H, Ph-H, Antr-H), 8.05-8.10 (m, 2H, Antr-H), 8.25-8.31 (m, 2H, Antr-H), 8.57 (s, 1H, Antr-H).

¹³C NMR (CDCl₃ T=298 K, ppm selected peaks) δ: 35.9 (CH₂, CH₂S), 39.8 (CH₂, CH₂S), 64.0 (CH₂, CH₂O), 122,7 (CH, 5pyr-CH), 124.3 (CH, 4pyr-CH), 148.1 (C, 2pyr-C), 149.1 (C, 6pyr-C), 152.4 (C, 3pyr-C).

2.2 Sintesi dei complessi di palladio

2.2.1 Sintesi del $[\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$



In un pallone codato da 100ml sono stati sciolti in 20ml di acetone anidro 0.2070g (0.2mmol) di $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, mantenendo il sistema in atmosfera inerte di azoto.

Alla sospensione scura ottenuta sono stati aggiunti goccia a goccia 0.1773g (1.248mmol) di dimetilacetilenedicarbossilato la miscela di reazione è stata lasciata reagire sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente.

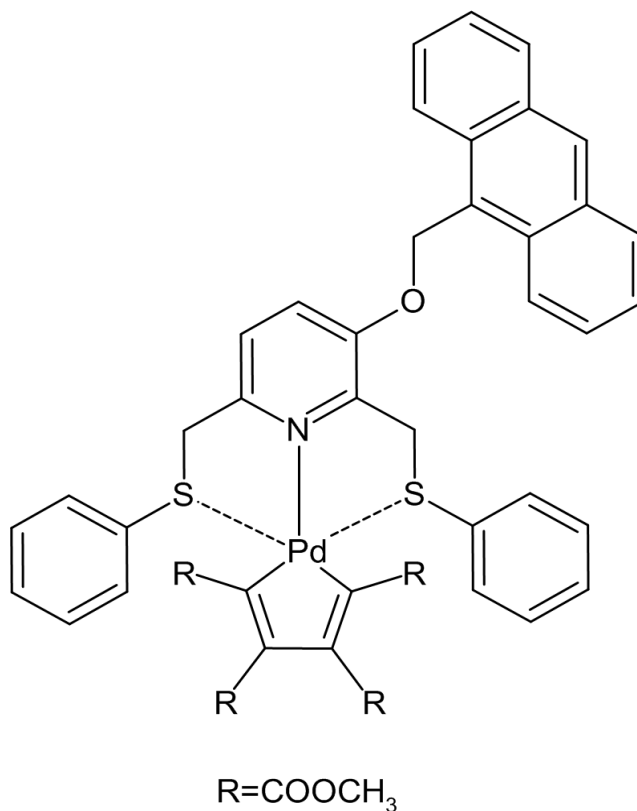
Dopo circa un'ora è stata rimossa in evaporatore rotante una buona parte del solvente e dalla soluzione residua è stato possibile ottenere la precipitazione del prodotto finale mediante l'aggiunta di etere etilico.

Dopo separazione per filtrazione su gooch il solido finale è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in essicatore sotto vuoto.

Il prodotto finale ottenuto è un solido di colore giallo.

Si sono ottenuti complessivamente 0.1471g di prodotto finale con una resa del 94%.

2.2.2 Sintesi del [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)]PdC₄(COOCH₃)₄



In un pallone codato da 100ml in atmosfera inerte di argon sono stati sciolti in 15ml di acetone anidro 0.1660g (0.313mmol) di 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina

Alla soluzione giallina sono stati aggiunti 0.1170g (0.3mmol) di [PdC₄(COOCH₃)₄]_n e la miscela risultante di colore marrone è quindi stata lasciata reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per circa due ore schiarendosi progressivamente.

Trascorso questo periodo di tempo si è trattata con carbone attivo e la sospensione è stata filtrata su celite ottenendo una soluzione limpida che è stata successivamente tirata a secco in linea da vuoto.

Il residuo ottenuto è stato quindi ripreso con diclorometano anidro e filtrato nuovamente su celite.

La soluzione risultante è stata tirata a piccolo volume e la precipitazione del prodotto finale è stata ottenuta con l'aggiunta di etere etilico, lasciando che il

solido viscoso ottenuto in prima battuta, indurisse progressivamente.

Dopo separazione per filtrazione su gooch, il solido finale è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in essiccatore sotto vuoto.

Il prodotto finale ottenuto è un solido di colore arancione cupo.

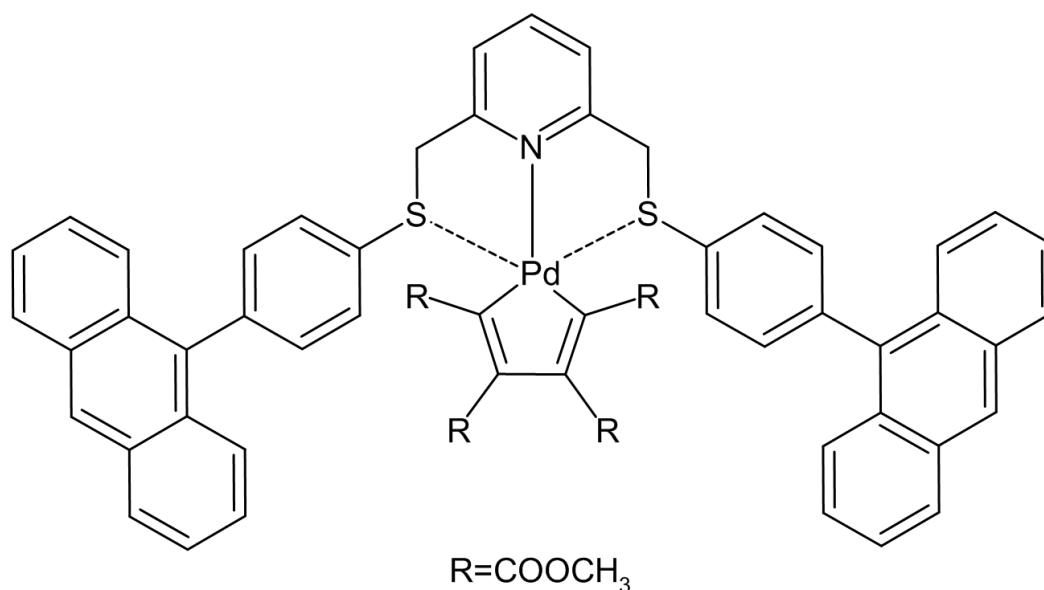
Si sono ottenuti complessivamente 0.2244g (0.244mmol) di prodotto finale con una resa del 81%.

^1H NMR (CDCl_3 , $T=298$ K, ppm) δ : 3.37 (s, 6H, $\alpha\text{-OCH}_3$), 3.72 (s, 6H, $\beta\text{-OCH}_3$), 4.46 (s, 2H, CH_2S), 4.52 (bs, 2H, CH_2S), 5.96 (s, 2H, CH_2O), 7.09-7.61 (m, 16H, Ph-H, 4pyr-H, 5pyr-H, Antr-H), 8.09-8.14 (m, 4H, Antr-H), 8.60 (s, 1H, Antr-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 $T=298$ K, ppm selected peaks) δ : 41.2 (CH_2 , CH_2S), 44.4 (CH_2 , CH_2S), 51.4 (CH_3 , OCH_3), 52.0 (CH_3 , OCH_3), 64.5 (CH_2 , CH_2O), 121.6 (CH, 5pyr-CH), 124.6 (CH, 4pyr-CH), 148.0 (C, 2pyr-C), 149.0 (C, 6pyr-C), 152.0 (C, 3pyr-C), 153.0 (C, C=C), 163.9 (C, C=C), 165.0 (C, CO), 172.7 (C, CO).

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{CO}} = 1699$

2.2.3 Sintesi del [(2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)]PdC₄(COOCH₃)₄



In un pallone codato da 100ml in atmosfera inerte di argon sono stati introdotti nell'ordine 15ml di tetraidrofurano anidro 0,1825g (0.27mmol) di 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina precedentemente sciolti in 2ml di cloroformio.

Alla soluzione giallina sono stati aggiunti 0.1055g (0.27mmol) di [PdC₄(COOCH₃)₄]_n e la miscela di risultante di colore marrone è stata lasciata reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per circa due ore.

Trascorso questo periodo di tempo si è trattato con una punta di spatola di carbone attivo e dopo 15 minuti di agitazione la miscela è stata filtrata su celite ottenendo una soluzione rossastra che è stata successivamente ridotta a piccolo volume in evaporatore rotante.

La precipitazione del prodotto finale è stata indotta con l'aggiunta di etere etilico.

Dopo separazione per filtrazione su gooch il solido finale è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in essicatore sotto vuoto.

Il prodotto finale ottenuto è un solido di colore marrone-rossastro.

Si sono ottenuti complessivamente 0.2314g (0.2170mmol) di prodotto finale

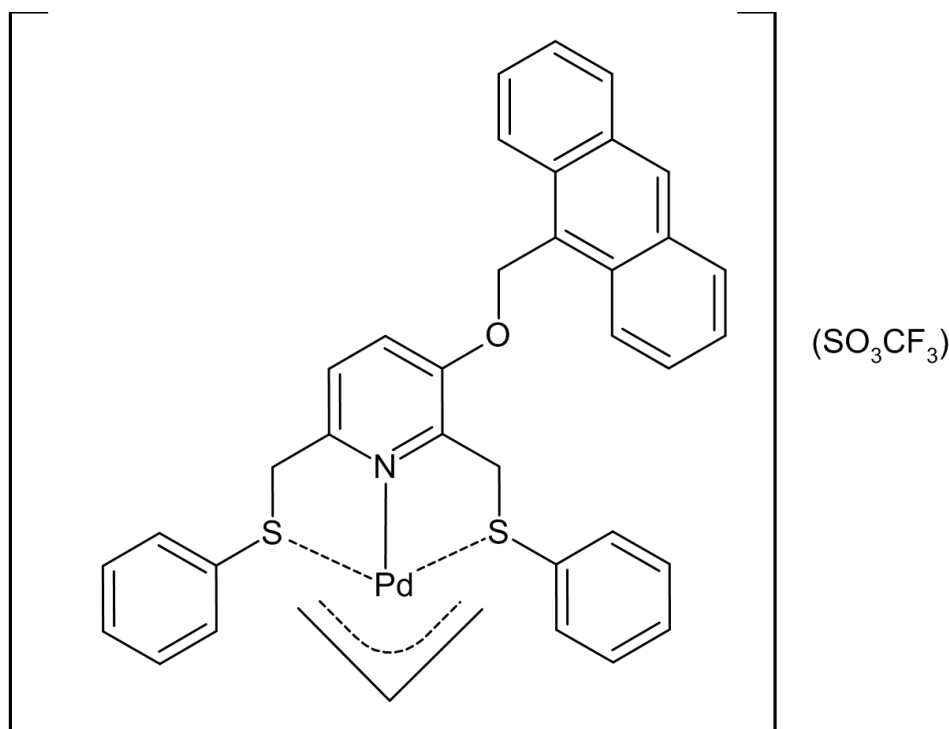
con una resa del 80%.

^1H NMR (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 3.51 (s, 6H, $\alpha\text{-OCH}_3$), 3.72 (s, 6H, $\beta\text{-OCH}_3$), 4.79 (bs, 4H, CH_2S), 7.20-7.47 (m, 18H, Antr-H, Ar-H, 3,5pyr-H), 7.61 (d, 4H, $J=8.1\text{ Hz}$, Antr-H), 7.67 (t, 1H, $J=7.7\text{ Hz}$, 4pyr-H), 8.00 (d, 4H, $J=8.4\text{ Hz}$, Antr-H), 8.46 (s, 2H, Antr-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 46.2 (CH_2 , CH_2S), 51.6 (CH_3 , OCH_3), 52.0 (CH_3 , OCH_3), 123.0 (CH, 3,5pyr-CH), 125.5 (CH, Antr-CH), 126.0 (CH, Ar-CH), 126.6 (CH, Antr-CH), 127.3 (C, Antr-C), 128.8 (CH, Antr-CH), 130.3 (CH, Ar-CH), 131.3 (C, Antr-C), 131.6 (CH, Antr-CH), 132.8 (CH, Antr-CH), 135.7 (C, Ar-C), 139.3 (C, Antr-C), 139.7 (CH, 4pyr-CH), 148.3 (C, C=C), 159.8 (C, 2,6pyr-C), 163.0 (C, C=C), 165.0 (C, CO), 169.6 (C, C=C), 172.7 (C, CO).

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{CO}} = 1699$

2.2.4 Sintesi del [(3-(9-antracenetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)Pd(η^3 -allil)](SO₃CF₃)



In un pallone codato da 100ml in atmosfera inerte di argon sono stati sciolti in 30ml di diclorometano anidro 0.0673g (0.184mmol) di $[Pd(\eta^3\text{-allil})Cl]_2$ e alla soluzione risultante sono stati quindi aggiunti 0.0948g (0.369mmol) di $AgSO_3CF_3$ lasciando reagire sotto costante agitazione a temperatura ambiente per circa quattro ore.

Trascorso questo periodo la sospensione è stata filtrata su celite e alla soluzione risultante sono stati aggiunti 0,2g (0.378mmol) di 3-(9-antracenetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina.

Dopo circa un'ora la soluzione è stata ridotta a piccolo volume in evaporatore rotante.

La precipitazione del prodotto è stata indotta con l'aggiunta etere etilico.

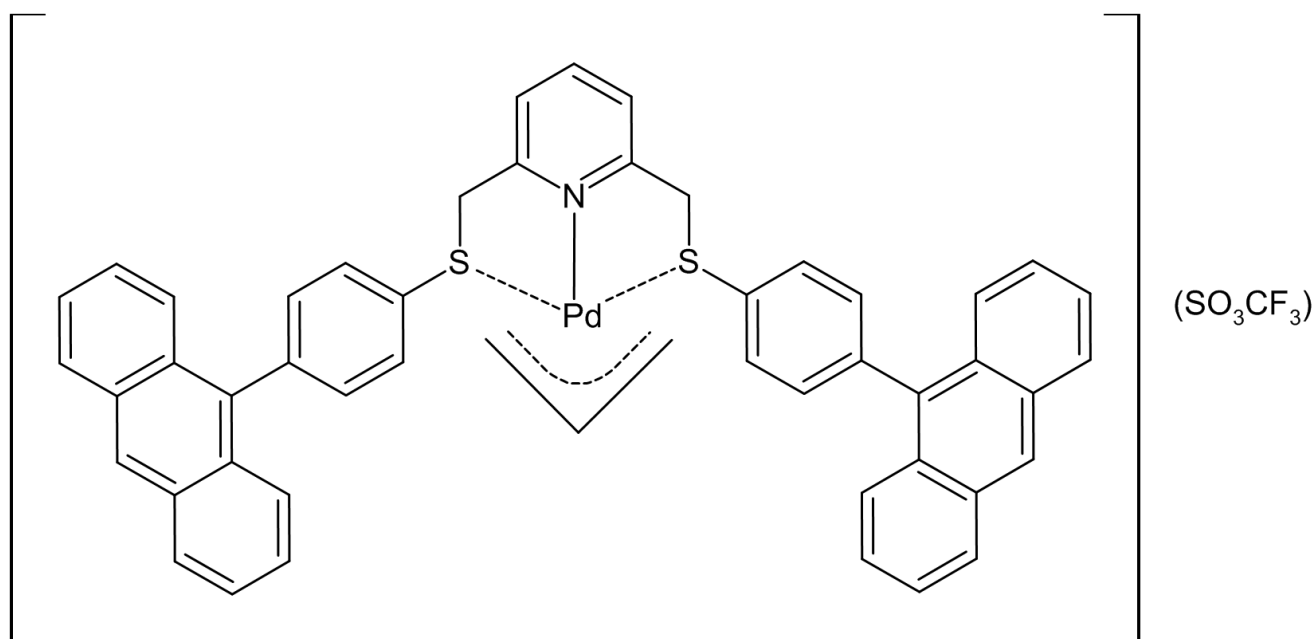
Dopo separazione per filtrazione su gooch il solido finale è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in pompa sotto vuoto.

Si sono ottenuti complessivamente 0.2517g (0.316mmol) di prodotto finale con una resa del 86%.

^1H NMR (CDCl_3 , $T=298$ K, ppm) δ : 3.97 (d, $J=9.9$ Hz, 4H, Allyl- CH_2), 4.48 (s, 2H, CH_2S), 4.54 (s, 2H, CH_2S), 5.80 (quint, $J=9.9$ Hz, 1H, Allyl-CH), 5.98 (s, 2H, CH_2O), 6.90-7.67 (m, 16H, Ph-H, 4pyr-H, 5pyr-H, Antr-H), 8.07 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Antr-H) 8.16 (d, 2H, $J=8.9$ Hz, Antr-H), 8.57 (s, 1H, Antr-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 $T= 298$ K, ppm selected peaks) δ : 39.8 (bs, CH_2 , CH_2S), 44.7 (bs, CH_2 , CH_2S), 64.6 (CH_2 , CH_2O), 66.6 (CH_2 , Allyl- CH_2), 117.5 (CH, Allyl-CH), 122.1 (CH, 5 pyr-CH), 125.1 (CH, 4 pyr-CH), 149.4 (C, 2pyr-C), 149.7 (C, 6pyr-C), 153.6 (C, 3pyr-C).

2.2.5 Sintesi del [(2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)Pd(η^3 -allil)](SO₃CF₃)



In un pallone codato da 100ml in atmosfera inerte di argon sono stati sciolti in 30ml di diclorometano anidro 0,2g (0,328mmol) di [Pd(η^3 -allil)Cl]₂ e ad essi sono stati aggiunti 0.1686g (0.656mmol) di AgSO₃CF₃ mantenendo la miscela sotto costante agitazione a temperatura ambiente per circa quattro ore.

Trascorso questo periodo di tempo la sospensione è stata filtrata su celite e alla soluzione risultante sono stati aggiunti 0.4545g (0.672mmol) di 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina precedentemente sciolti in 4ml di cloroformio.

Dopo aver lasciato reagire la miscela per circa un'ora la soluzione è stata ridotta a piccolo volume in evaporatore rotante.

La precipitazione del prodotto è stata ottenuta con l'aggiunta etere etilico.

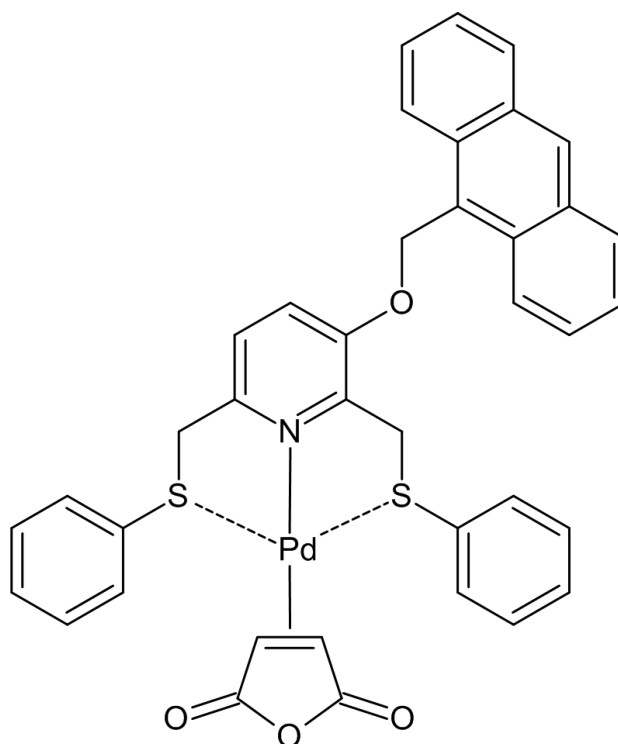
Dopo separazione per filtrazione su gooch il solido finale è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in pompa da vuoto.

Si sono ottenuti complessivamente 0.5642g (0.598mmol) di prodotto finale con una resa del 91%.

^1H NMR (CDCl_3 , $T=298$ K, ppm) δ : 4.31 (d, $J=9.9\text{Hz}$, 4H, Allyl- CH_2), 4.82 (s, 4H, CH_2S), 6.10 (quint, 1H, Allyl-CH), 7.16-7.49 (m, 18H, Antr-H, Ar-H, 3,5pyr-H), 7.65 (d, 4H, $J=8.2\text{Hz}$, Antr-H), 7.84 (t, 1H, $J=7.8\text{Hz}$, 4pyr-H), 7.99 (d, 4H, $J=8.5\text{Hz}$, Antr-H), 8.45 (s, 2H, Antr-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , $T=298$ K, ppm) δ : 58.8 (CH_2 , CH_2S), 67.3 (bs, CH_2 , Allyl- CH_2), 124.2 (bs, CH, 3,5pyr-CH), 125.4 (CH, Antr-CH), 126.0 (CH, Ar-CH), 126.3 (CH, Antr-CH), 127.5 (C, Antr-C), 128.8 (CH, Antr-CH), 130.2 (CH, Ar-CH), 131.6 (C, Ar-C), 131.9 (C, Antr-C), 132.0 (CH, Antr-CH), 132.9 (CH, Antr-CH), 135.2 (C, Ar-C), 138.1 (C, Antr-C), 139.9 (CH, 4pyr-CH), 159.4 (C, 2,6pyr-C); CH Allyl-CH not detectable.

2.2.6 Sintesi del [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -anidride maleica)



In un pallone codato da 100ml in atmosfera inerte di azoto sono stati sciolti in 15ml di tetraidrofurano anidro nell'ordine 0.0341g (0.348mmol) di anidride maleica e 0.1573g (0.297mmol) di 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina.

Alla soluzione giallina sono stati aggiunti 0.150g (0.145mmol) di $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, e la miscela di risultante di colore viola è quindi stata lasciata reagire sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente per circa un'ora.

Durante questo periodo di tempo il colore della soluzione è progressivamente virato dal bruno al verde chiaro.

Trascorso questo periodo di tempo si è trattata la soluzione con carbone attivo e successiva filtrazione su celite ha consentito di ottenendo una soluzione limpida che è stata successivamente tirata a secco in evaporatore rotante.

Il residuo è stato ripreso con diclorometano anidro e l'aggiunta di etere etilico ha consentito la precipitazione del prodotto finale prima sotto forma di olio viscoso e quindi di solido verde chiaro.

Dopo separazione per filtrazione su gooch il solido è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in essicatore sotto vuoto.

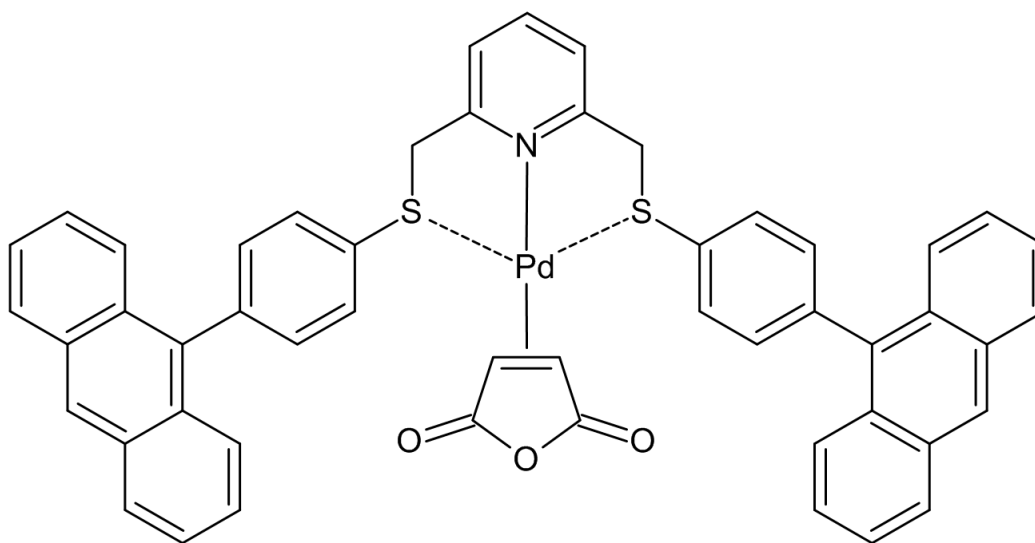
Il prodotto finale ottenuto è un solido di colore verde chiaro.

Si sono ottenuti complessivamente 0.1789g (0.2437mmol) di prodotto finale con una resa del 84%.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 4.23 (bs, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.39 (s, 2H, CH_2S), 4.50 (s, 2H, CH_2S), 5.98 (s, 2H, CH_2O), 7.10-7.57 (m, 16H, Ph-H, 4pyr-H, 5pyr-H, Antr-H), 8.05-8.15 (m, 4H, Antr-H), 8.59 (s, 1H, Antr-H).

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{CO}} = 1728, 1798$

2.2.7 Sintesi del [2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina]Pd(η^2 -anidride maleica)



In un pallone codato da 100ml in atmosfera inerte di azoto sono stati introdotti nell'ordine 15ml di tetraidrofurano anidro 0.0227g (0.232mmol) di anidride maleica e 0.1306g (0.193mmol) di 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina precedentemente sciolti in 2ml di cloroformio.

Alla soluzione giallina sono stati aggiunti 0.1g (0.097mmol) di $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ e la miscela risultante di colore viola è quindi stata lasciata reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per circa un'ora, assistendo ad un progressivo schiarimento della soluzione che alla fine ha assunto una colorazione verde chiaro.

Dopo un trattamento con carbone attivo, la miscela è stata filtrata su celite ottenendo una soluzione limpida il cui volume è stato ridotto in evaporatore rotante.

La precipitazione del prodotto finale è stata indotta con l'aggiunta di etere etilico.

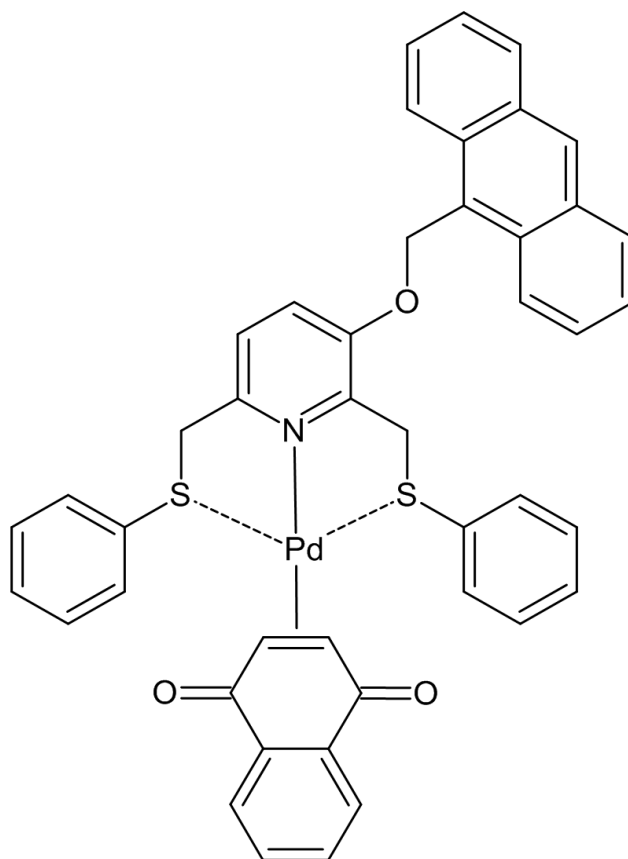
Dopo averlo recuperato su gooch, il solido finale verde scuro è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in essicatore sotto vuoto. Si sono ottenuti complessivamente 0.126g (0.1431mmol) di prodotto finale con una resa del 74%.

^1H NMR (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 4.24 (bs, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.70 (s, 4H, CH_2S), 7.23-7.43 (m, 14H, Antr-H, Ar-H, 3,5 pyr-H), 7.52 (d, 4H, $J=8.8\text{ Hz}$, Antr-H), 7.67 (d, 4H, $J=8.1\text{ Hz}$, Antr-H), 7.78 (t, 1H, $J=7.7\text{ Hz}$, 4pyr-H), 8.02 (d, 4H, $J=8.5\text{ Hz}$, Antr-H), 8.48 (s, 2H, Antr-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 47.2 (CH_2 , CH_2S), 123.4 (bs, CH, 3,5pyr-CH), 125.5 (CH, Antr-CH), 126.0 (CH, Ar-CH), 126.6 (CH, Antr-CH), 127.4 (C, Antr-C), 128.8 (CH, Antr-CH), 130.3 (CH, Ar-CH), 131.6 (C, Ar-C), 132.0 (C, Antr-C), 132.7 (CH, Antr-CH), 135.7 (C, Ar-C), 138.8 (C, Antr-C), 139.7 (CH, 4pyr-CH), 151.5 (C, Antr-C), 159.3 (C, 2,6pyr-C); CO and $\text{CH}=\text{CH}$ not detectable.

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{CO}} = 1730, 1799$

2.2.8 Sintesi del [(3-(9-antracenetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -naftochinone)



In un pallone codato da 100ml in atmosfera inerte di argon sono stati sciolti in 15 ml di acetone anidro nell'ordine 0.0550g (0.3477mmol) di naftochinone e 0.1573g (0.2970mmol) di 3-(9-antracenetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina.

Alla soluzione giallina sono stati aggiunti 0.150g (0.1449mmol) di $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ e la miscela di risultante di colore marroncino è stata lasciata reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per circa un'ora.

Trascorso questo tempo la soluzione, diventata rossastra, è stata tirata a secco in linea da vuoto ed il residuo ottenuto è stato quindi ripreso con diclorometano anidro.

La soluzione risultante è stata trattata con carbone attivo e successivamente è stata filtrata su celite.

Dopo aver ridotto di volume in evaporatore rotante la precipitazione del

prodotto finale è stata promossa con l'aggiunta di etere etilico.

Dopo separazione per filtrazione su gooch il solido finale è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in essiccatore sotto vuoto.

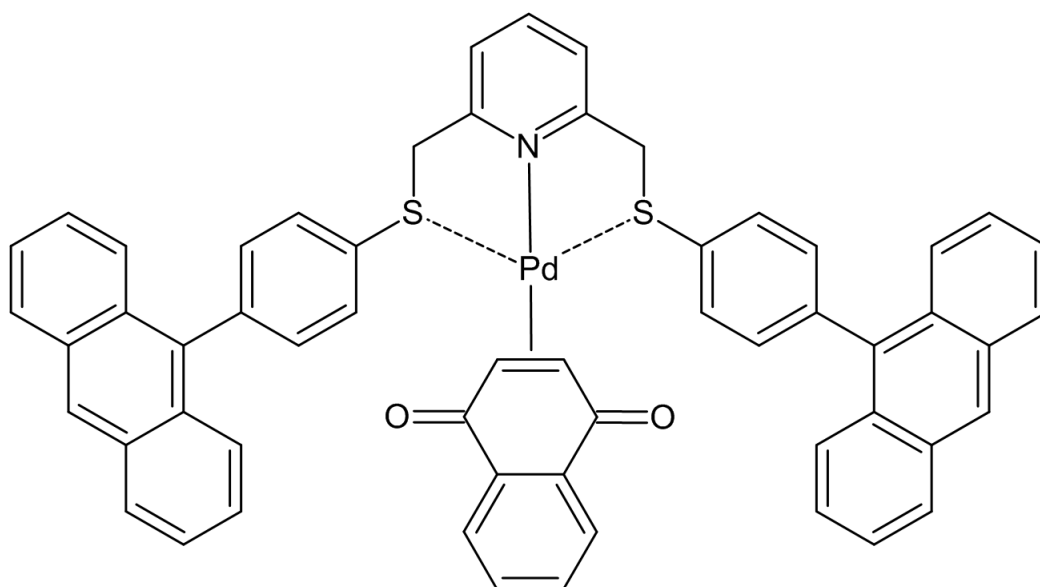
Il prodotto finale ottenuto è un solido di colore rossastro.

Si sono ottenuti complessivamente 0.1649g (0.208mmol) di prodotto finale con una resa del 72%.

^1H NMR (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 4.21 (s, 2H, CH_2S), 4.42 (s, 2H, CH_2S), 4.90 (bs, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.88 (s, 2H, CH_2O), 7.04-7.54 (m, 18H, Ph-H, 4pyr-H, 5pyr-H, naphthoquinone-H, Antr-H), 7.96-8.11 (m, 6H, Antr-H, naphthoquinone-H), 8.56 (s, 1H, Antr-H).

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{CO}} = 1628$

2.2.8 Sintesi del [(2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)Pd(η^2 -naftochinone)]



In un pallone codato da 100ml in atmosfera inerte di argon sono stati sciolti a 15ml di tetraidrofurano anidro nell'ordine 0.0504g (0.319mmol) di naftochinone e 0.1959g (0.290mmol) di 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina precedentemente dissolti in 2ml di cloroformio.

Alla soluzione giallina sono stati aggiunti 0.15g (0.145mmol) di $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ e la miscela di reazione di colore viola è stata lasciata reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per circa mezz'ora schiarendosi progressivamente.

Trascorso questo periodo di tempo si è trattata la soluzione con una punta di spatola di carbone attivo e dopo 15 minuti di agitazione la miscela è stata filtrata su celite ottenendo una soluzione rossa che è stata successivamente ridotta a piccolo volume in evaporatore rotante.

La precipitazione del prodotto finale è stata ottenuta per aggiunta di etere etilico.

Dopo separazione per filtrazione su gooch il solido finale è stato lavato con più porzioni di etere etilico e posto ad asciugare in pompa da vuoto.

Il prodotto finale ottenuto è un solido di colore arancione intenso cupo.

Si sono ottenuti complessivamente 0.1116g (0.119mmol) di prodotto finale con una resa del 41%.

^1H NMR (CDCl_3 , $T=298\text{ K}$, ppm) δ : 4.58 (s, 4H, CH_2S), 5.08 (bs, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.23-7.50 (m, 16H, Antr-H, Ar-H, 3,5pyr-H, naphthoquinone-H), 7.52 (d, 4H, $J=8.8\text{Hz}$, Antr-H), 7.67 (d, 4H, $J=8.1\text{Hz}$, Antr-H), 7.69 (t, 1H, $J=7.6\text{Hz}$, 4pyr-H), 8.02-8.09 (m, 6H, $J=8.3\text{Hz}$, Antr-H, naphthoquinone-H), 8.47 (s, 2H, Antr-H).

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{CO}} = 1633$

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi dei leganti antracenicici

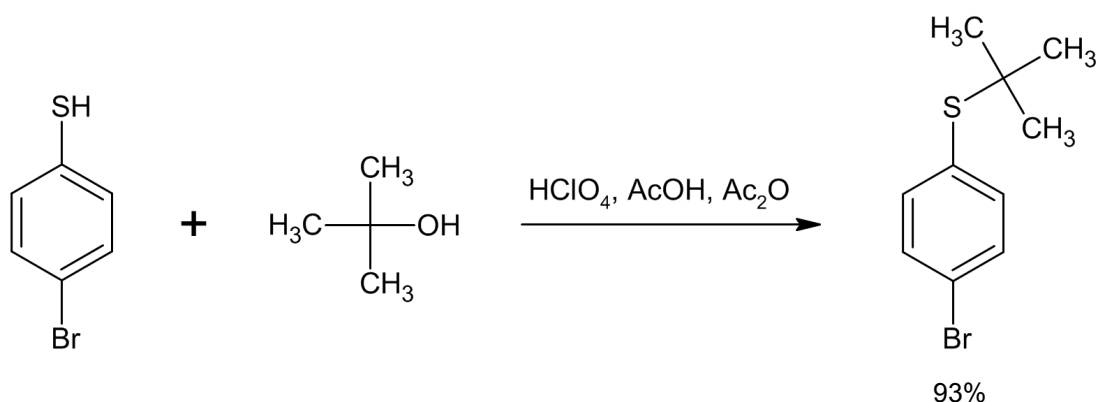
3.1.1 Sintesi del legante

2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina

Il protocollo di sintesi di questo nuovo legante si articola in più stadi.

La reazione di partenza prevede la preparazione del (4-bromofenil)(*tert*-butil)solfuro a partire da 4-bromo-benzenetiolo e *tert*-butanolo. Si tratta di un processo di sostituzione nucleofila SN_1 acido catalizzata, in cui la fuoriuscita del gruppo idrossilico è favorita dall'ambiente fortemente acido e polare in cui viene condotta. (Schema 3.1)

La reazione ha lo scopo di proteggere la funzione tiolica nei successivi passaggi sintetici.



Schema 3.1 - (4-bromofenil)(*tert*-butil)solfuro

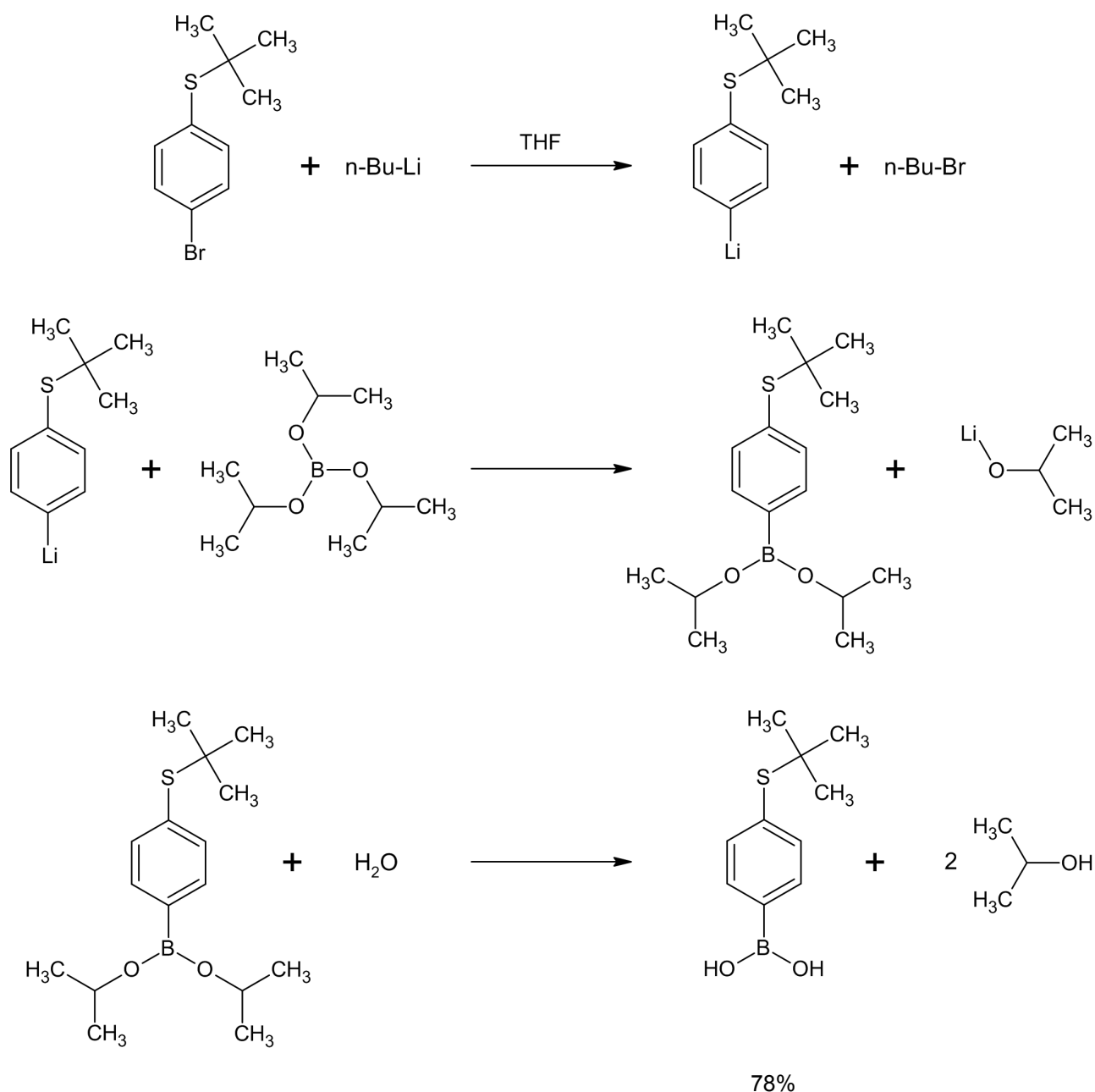
Il prodotto finale è separato dalla miscela di reazione, estraendolo con etere etilico e si presenta sotto forma di olio di color giallino, facilmente caratterizzabile mediante spettroscopia NMR.

Nello spettro ¹H-NMR compaiono il forte segnale del gruppo *tert*-butilico ed il sistema AA'XX' riconducibile all'anello aromatico.

Il secondo passaggio sintetico prevede la sostituzione del bromo presente sull'anello aromatico con il gruppo B(OH)₂.

Il processo prevede un preliminare “metal-halogen exchange” con la formazione di Li aril derivato, il quale porta poi l'attacco nucleofilo sull'atomo di boro. La reazione si completa con l'idrolisi di due gruppi $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$.

(Schema 3.2)

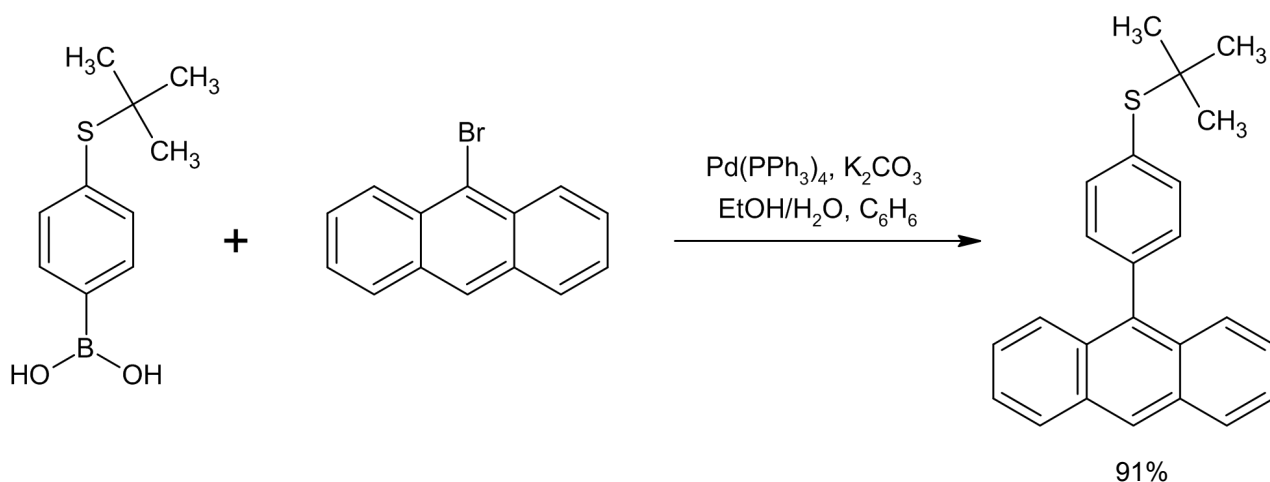


Schema 3.2 - acido 4-(*tert*-butiltio)fenilboronico

Il prodotto finale l'acido 4-(*tert*-butiltio)fenilboronico è poi agevolmente estratto dalla miscela di reazione con etere etilico.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ oltre che l'analisi elementare confermano l'identità del prodotto ottenuto evidenziando, a campi alti, la presenza del gruppo *tert*-butilico e nella zona aromatica quelli dell'anello benzenico para-di-sostituito.

Il terzo stadio che permette l'introduzione del gruppo antracenicico è un cross-coupling di Suzuki Miyaura, che prevede l'utilizzo di $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ come catalizzatore. (Schema 3.3)



Schema 3.3 - 9-[4-(*tert*-butiltio)fenil]antracene

La base utilizzata nel processo è carbonato di potassio, mentre il mezzo di reazione è una miscela benzene, etanolo e acqua. La reazione si completa a temperatura di reflusso in 24 ore.

L'aggiunta a freddo di un'ulteriore aliquota di benzene, permette di recuperare il prodotto grezzo di reazione nella fase organica.

La sua purificazione ha richiesto tuttavia un passaggio su colonna cromatografica (eluente esano/diclorometano).

Il solido finale 9-[4-(*tert*-butiltio)fenil]antracene è stato caratterizzato mediante spettroscopia NMR. Negli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, sono rintracciabili oltre ai segnali riconducibili al gruppo *tert*-butilico e benzenico para-sostituito, quelli del frammento antracenicico. (Figure 3.1 - 3.2)

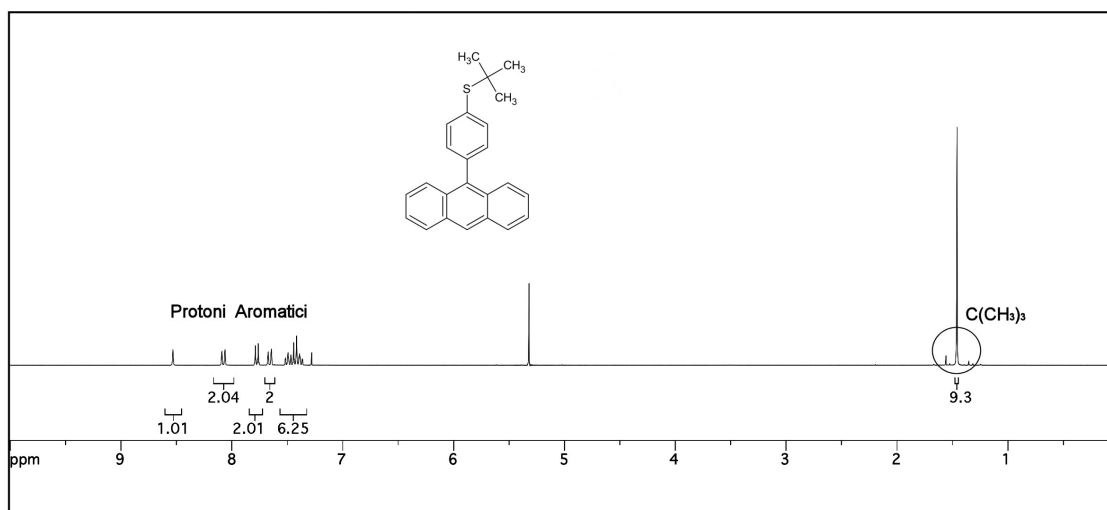


Figura 3.1 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$ - 9-[4-(*tert*-butiltio)fenil]antracene

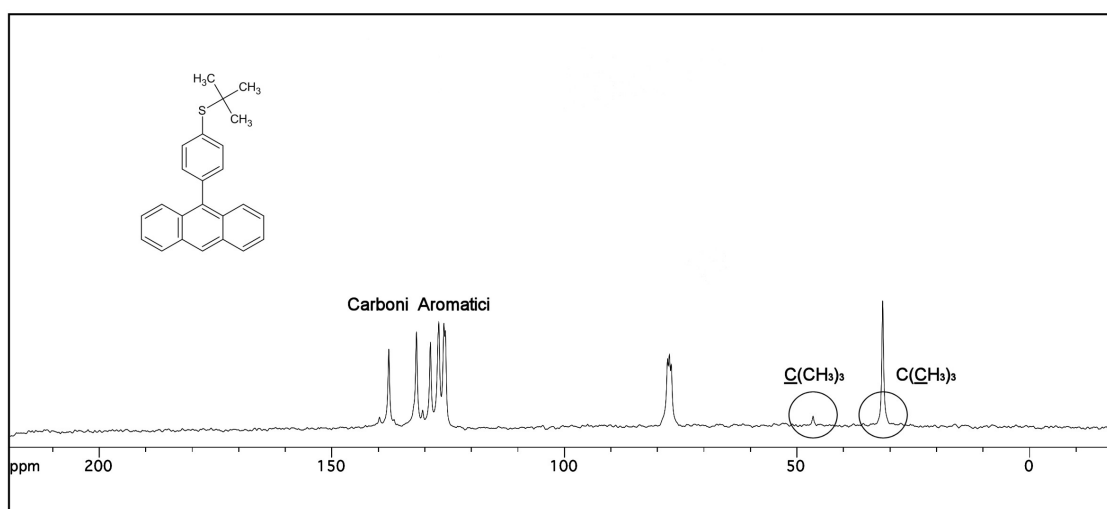
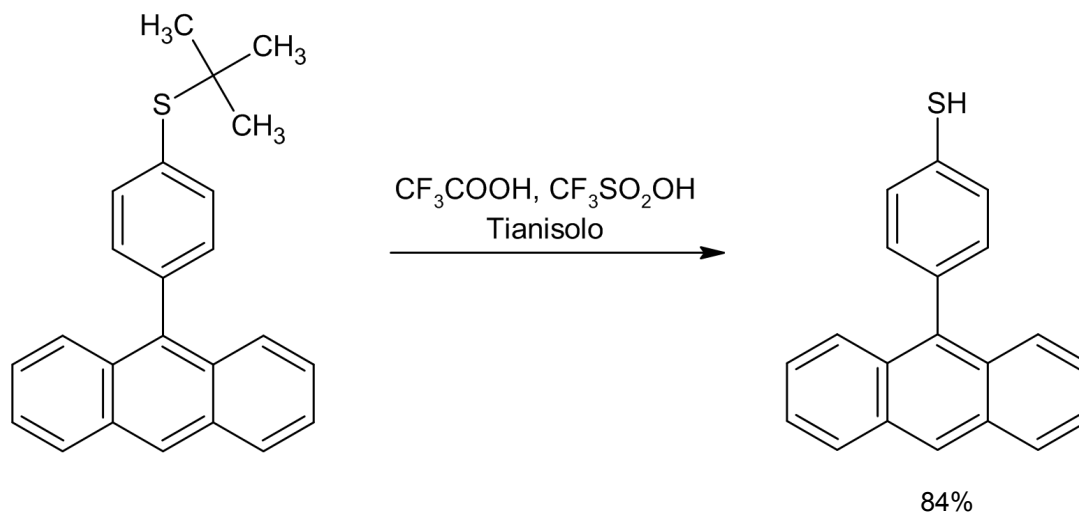


Figura 3.2 - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CDCl_3 a $T=298\text{K}$ - 9-[4-(*tert*-butiltio)fenil]antracene

Il protocollo di sintesi prosegue con la rimozione del gruppo protettivo *tert*-butilico e la conseguente liberazione della funzione tiolica.

Per attuarla è previsto il trattamento del 9-[4-(*tert*-butiltio)fenil]antracene con una miscela di acido trifluoroacetico e acido trifluorometan-solfonico in tianisolo. (Schema 3.4)



Schema 3.4 - 9-(4-mercaptofenil)antracene

Il prodotto grezzo finale viene quindi estratto dalla miscela di reazione, precedentemente neutralizzata con idrossido di sodio, utilizzando diclorometano. La sua ricristallizzazione da una miscela diclorometano/esano consente di recuperarlo con un grado di purezza sufficiente da poter essere utilizzato negli stadi sintetici successivi. Questo viene chiaramente attestato dall'analisi dei suoi spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$. (Figure 3.3 - 3.4)

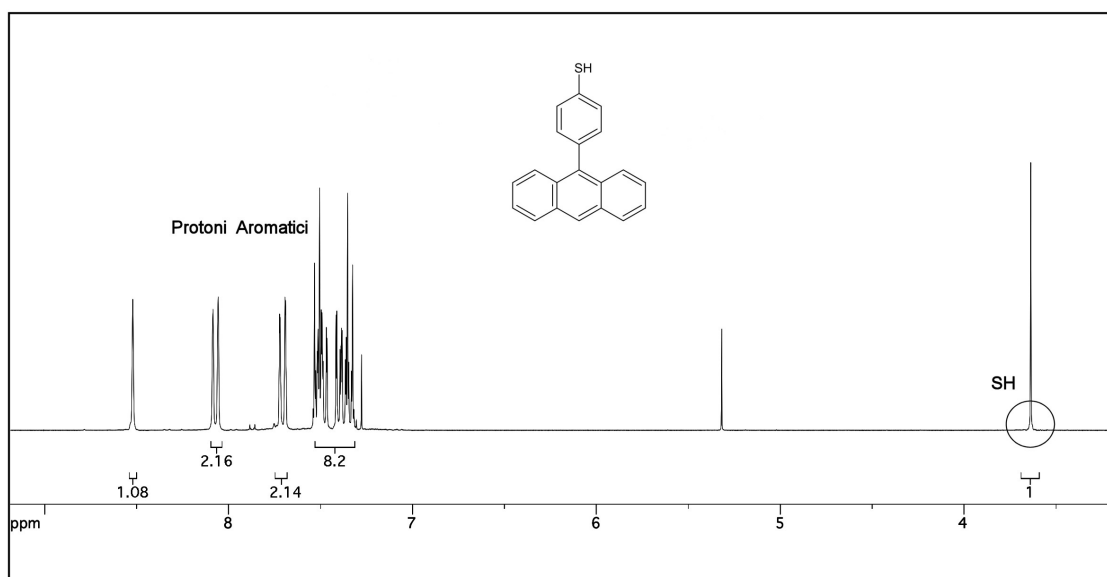


Figura 3.3 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$ - 9-(4-mercaptofenil)antracene

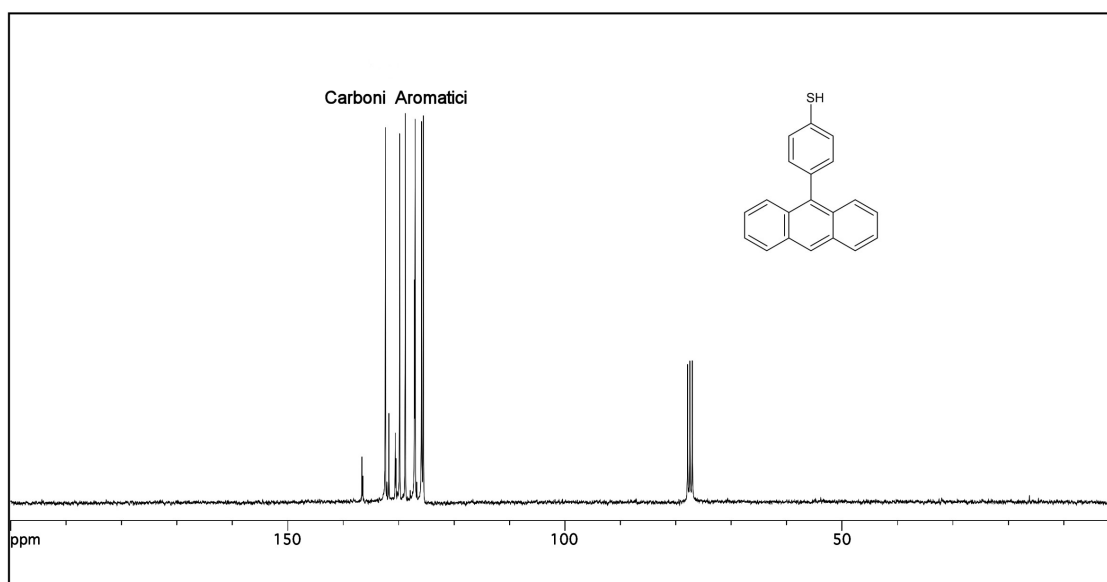
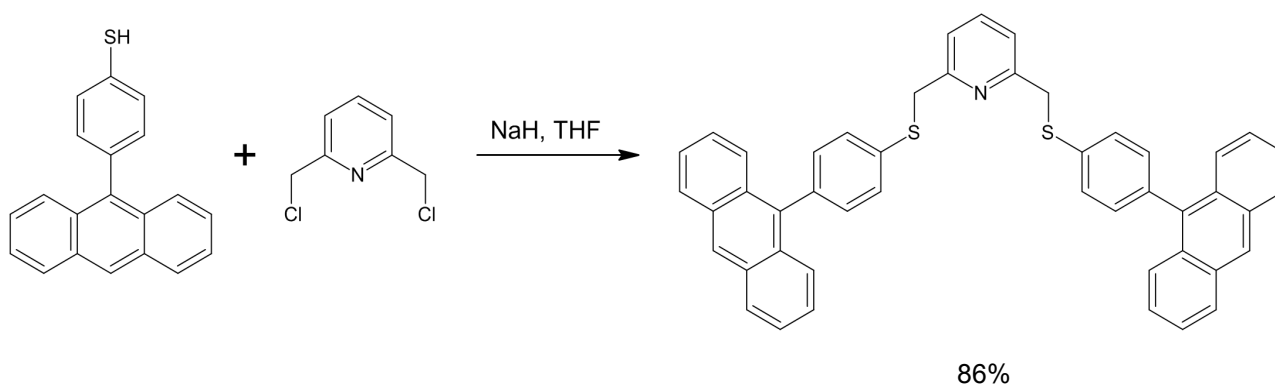


Figura 3.4 - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CDCl_3 a $T=298\text{K}$ - 9-(4-mercaptofenil)antracene

In particolare nello spettro ^1H -NMR va segnalata la scomparsa del gruppo *tert*-butilico e la contestuale comparsa di un picco a circa 3.6ppm assegnabile alla funzione S-H.

L'ultimo stadio della procedura è quello che consente l'isolamento del legante piridil-ditioetero finale. La reazione è una doppia sostituzione nucleofila condotta sulla 2,6-bis-(clorometil)piridina.

Preliminarmente è necessaria la deprotonazione del tiolo mediante idruro di sodio per ottenere il corrispondente tiolato che è un nucleofilo molto più efficace e che permette la sostituzione completa dei due cloruri presenti sul substrato piridinico. (Schema 3.5)



Schema 3.5 - 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina

La reazione richiede circa 24 ore per completarsi ed è condotta in tetraidrofurano anidro a 40°C.

Dopo l'estrazione del prodotto dalla miscela di reazione è stato necessario sottoporlo ad una purificazione in colonna cromatografica (eluente diclorometano/esano).

Il prodotto finale (2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina) è stato esaustivamente caratterizzato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, nei quali vanno segnalati oltre ai picchi riconducibili al sistema fenil-antracenic, quelli del gruppo piridinico e del gruppo $\text{CH}_2\text{-S}$. (Figure 3.5 - 3.6)

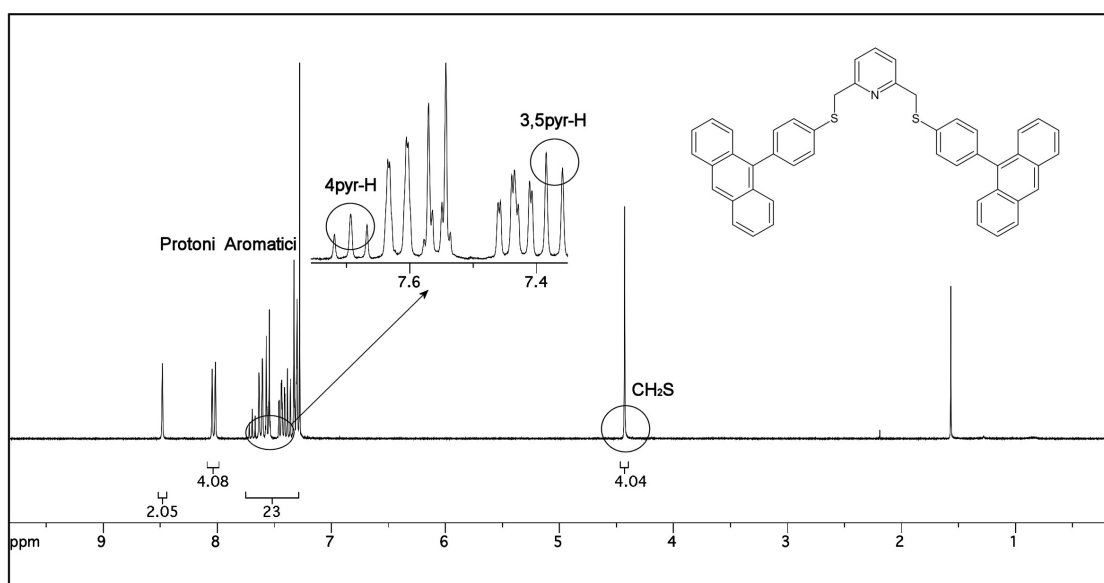


Figura 3.5 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$ - (2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)

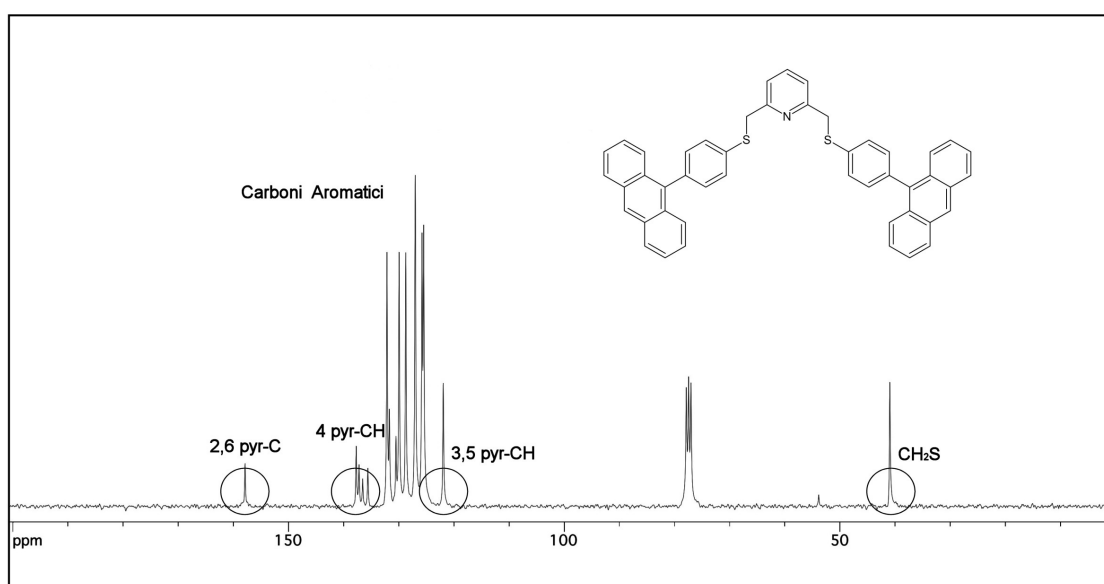
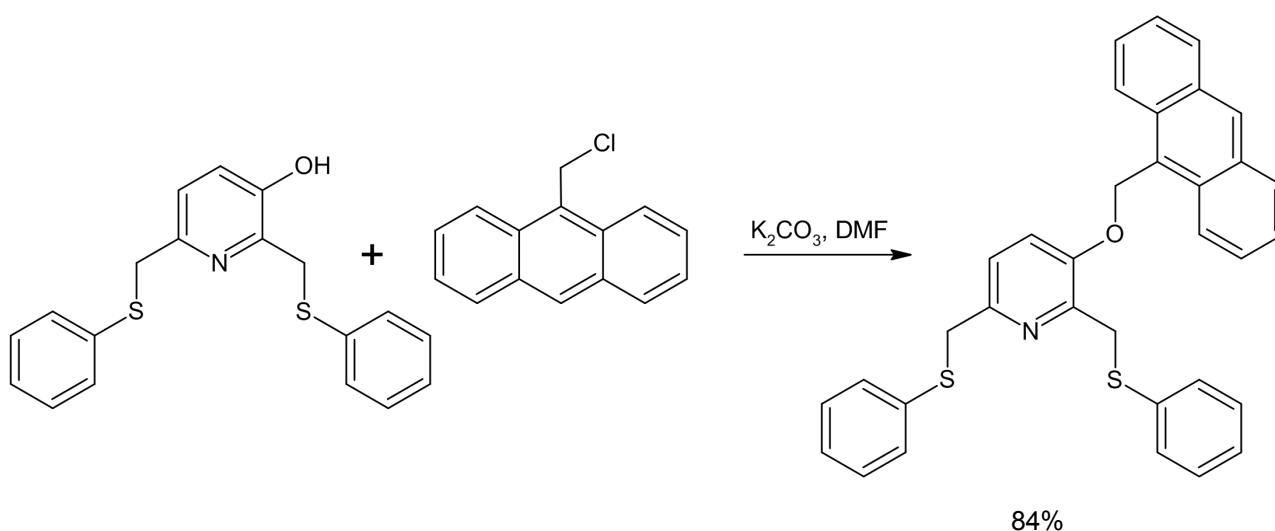


Figura 3.6 - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CDCl_3 a $T=298\text{K}$ - (2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)

3.1.2 Sintesi del legante 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina

Per la sintesi del secondo legante utilizzato in questo lavoro di tesi in cui è presente un solo gruppo cromoforo antracenicico si è partiti da un precursore la 2,6-bis(feniltiometil)-3-idrossi-piridina, precedentemente sintetizzata dal gruppo di ricerca presso cui ho svolto il mio lavoro di tesi [16].

La reazione è una sostituzione nucleofila base catalizzata che consente di rimpiazzare il cloruro presente nel 9-clorometilantracene con il frammento ditiopiridinico. (Schema 3.6)



Schema 3.6 - 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina

La base che diprotonando il gruppo OH^- lo attiva come nucleofilo è il K_2CO_3 , ma la reazione richiede comunque un lungo tempo di reazione (24 ore), un solvente polare (DMF) e una temperatura operativa di $65^\circ C$.

Tuttavia alla fine il prodotto finale, separato estraendolo con diclorometano dal residuo tirato a secco della miscela di reazione, è ottenuto con una resa soddisfacente.

Il grezzo di reazione richiede tuttavia una purificazione in colonna cromatografica (eluente diclorometano/esano).

La sua identità è inequivocabilmente accertata con l'analisi degli spettri 1H -NMR e $^{13}C\{^1H\}$ -NMR, in cui sono rinvenibili i picchi del sistema piridinico 2,3,6

triosstituito di quello antracenic nonch  i tre gruppi metilenici CH₂S e CH₂O.
(Figure 3.7 - 3.8)

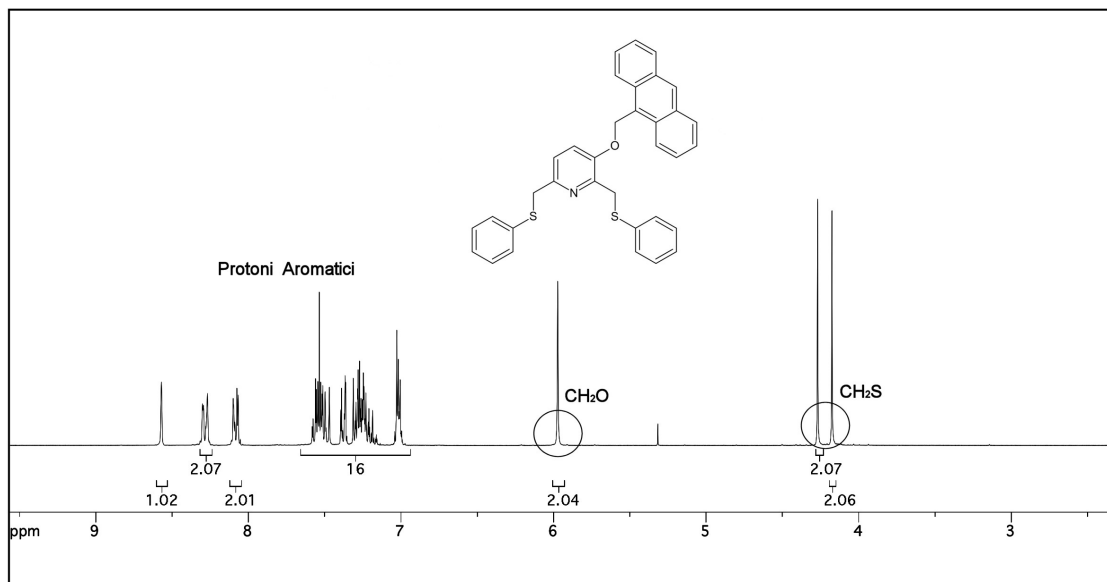


Figura 3.7 - ¹H-NMR in CDCl₃ a T=298K
3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina

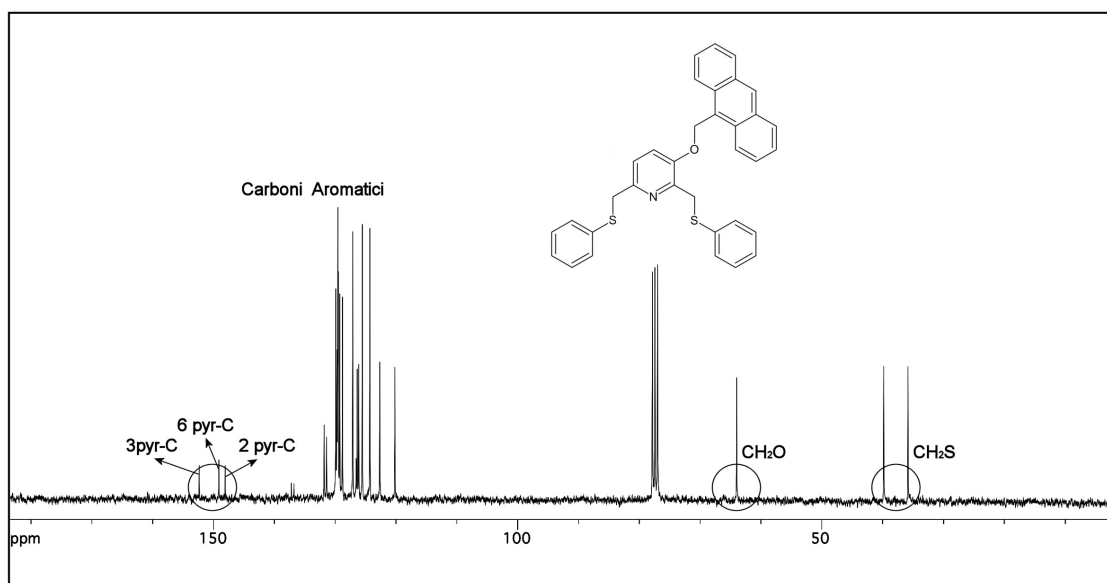


Figura 3.8 - ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ a T=298K
3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina

3.2 Sintesi dei composti organometallici di Palladio

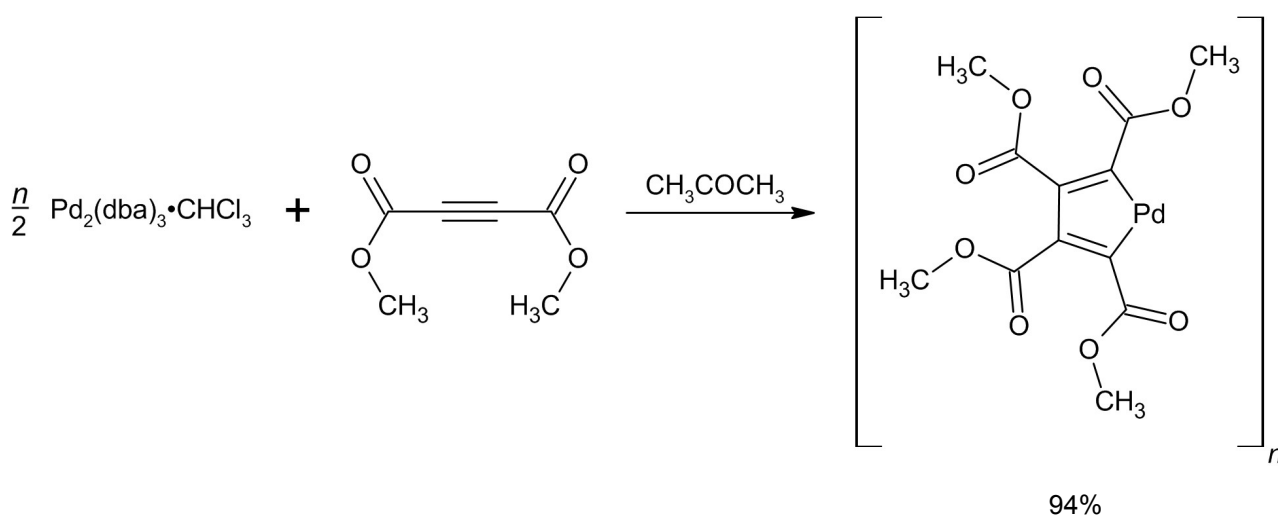
I due derivati tiopiridinici, la cui preparazione è stata descritta nel precedente paragrafo sono stati utilizzati come leganti di supporto per sintetizzare tre diverse tipologie di composti di palladio caratterizzate da tre differenti funzioni organometalliche. Si tratta di complessi neutri ciclometallati di palladio (II), di complessi cationici η^3 -allilici di palladio (II) e di complessi neutri η^2 -olefinici di palladio (0).

Tutte e tre le classi di composti possono potenzialmente trovare impiego come catalizzatori o pre-catalizzatori, nonché rappresentare intermedi chiave, in svariati processi catalitici di cross-coupling ed etero cross-coupling [5].

Recentemente queste categorie di composti metallici sono anche state testate in ambito biologico come agenti antiproliferanti di cellule tumorali, dimostrando talora, indipendenza dal legante spettatore utilizzato, ma notevole efficacia, paragonabile se non superiore a quella del classico composto di riferimento cis-platino [17].

3.2.1. Complessi ciclometallati di palladio (II)

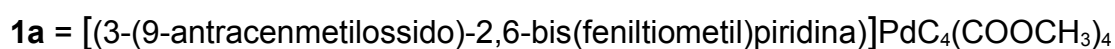
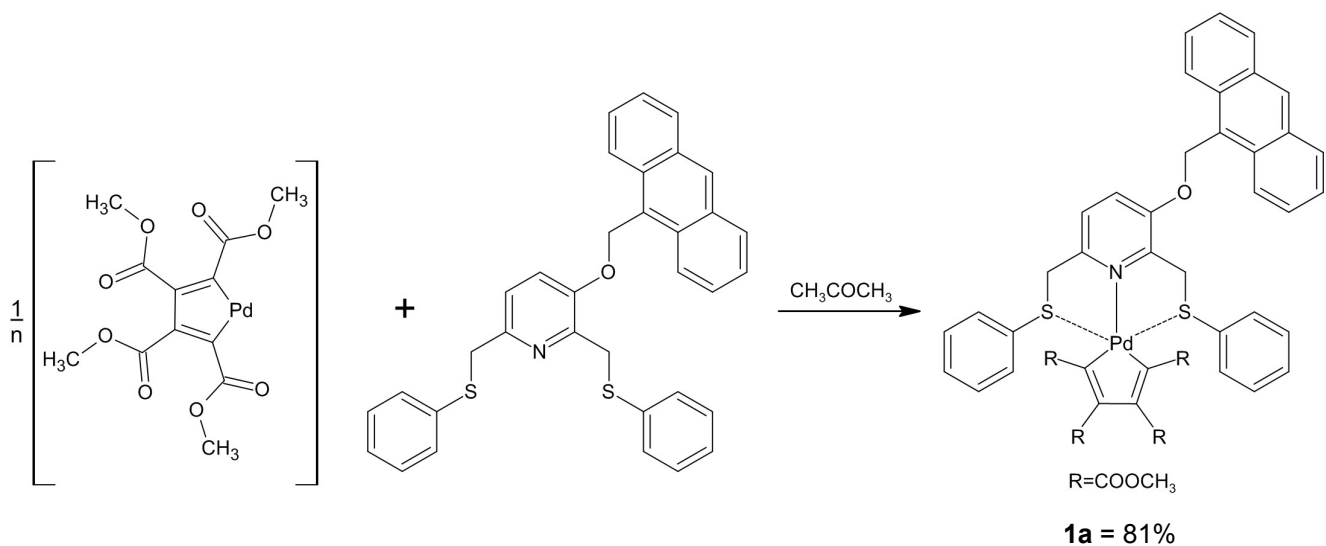
Il precursore metallico utilizzato per la preparazione dei complessi è il composto polimerico $[\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ preparato mediante una reazione di accoppiamento ossidativo dell'alchino dimetilacetilenedicarbossilato sul complesso di palladio (0) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ [18]. (Schema 3.7)



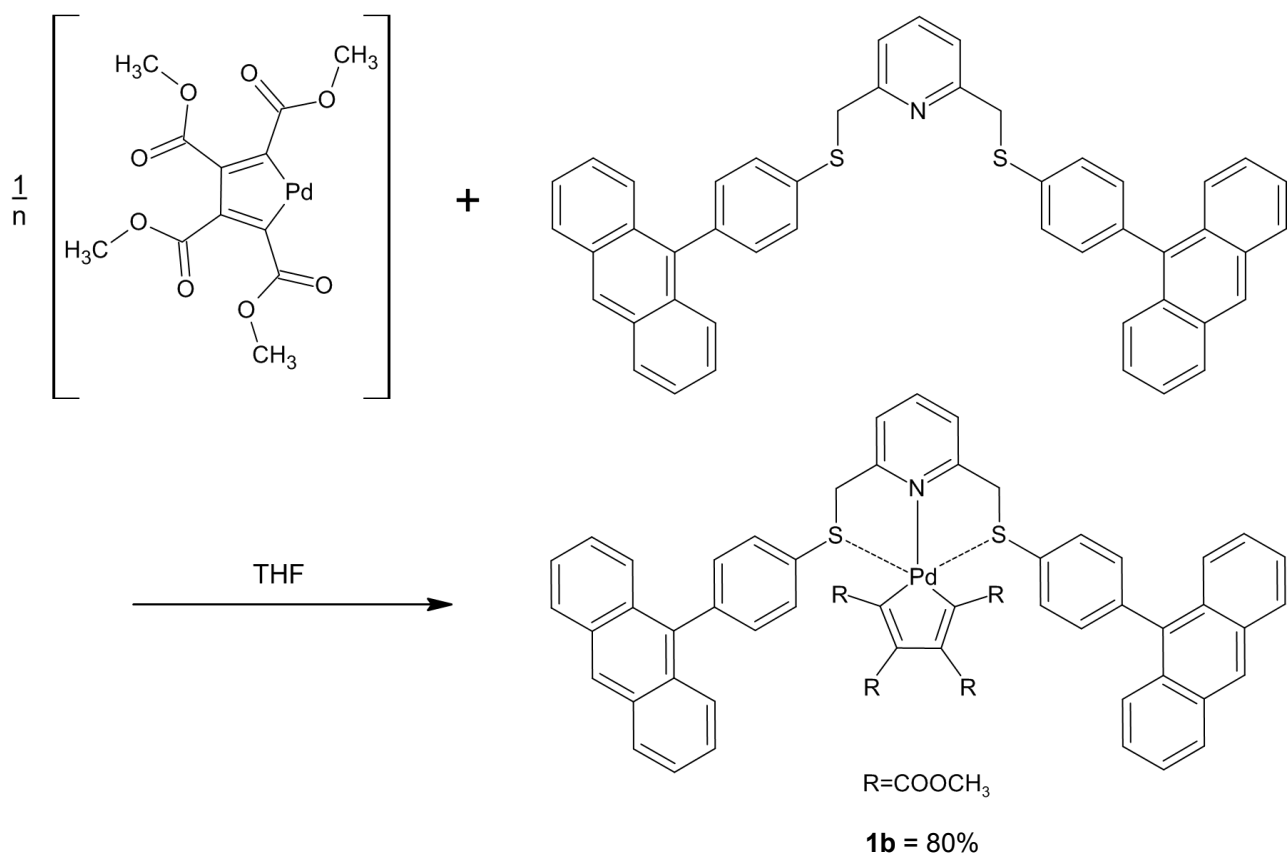
Schema 3.7 - $[\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$

L'introduzione dei leganti da noi sintetizzati sul frammento palladaciclico ha richiesto una serie di prove preliminari per individuare le condizioni di reazione ottimali.

Sulla base di queste si è potuto accertare la necessità di usare nei due casi solventi diversi: l'acetone per il complesso con il legante 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina (Schema 3.8) e il tetraidrofurano (sciogliendo preliminarmente il legante nella minima quantità di cloroformio) per il complesso con il legante 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina. (Schema 3.9)



Schema 3.8



Schema 3.9

In entrambi i casi, ottimizzati i tempi di reazione in circa due ore, è stato relativamente agevole recuperare i prodotti finali dalle miscele di reazione; dopo averle infatti trattate preventivamente con carbonio attivo e celite per

eliminare qualche residuo presumibilmente di palladio metallico e ridotte di volume, l'aggiunta di etere etilico consente la precipitazione di complessi.

Le rese nei due casi si sono assestate attorno all'80%.

L'identificazione di questi composti è possibile analizzandone gli spettri NMR. Prendendo innanzitutto in esame lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso dello schema 3.9, supportato dal legante spettatore simmetrico 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina, appare immediatamente chiaro che esso risulta meno complesso di quanto ci si attenderebbe. (Figura 3.9)

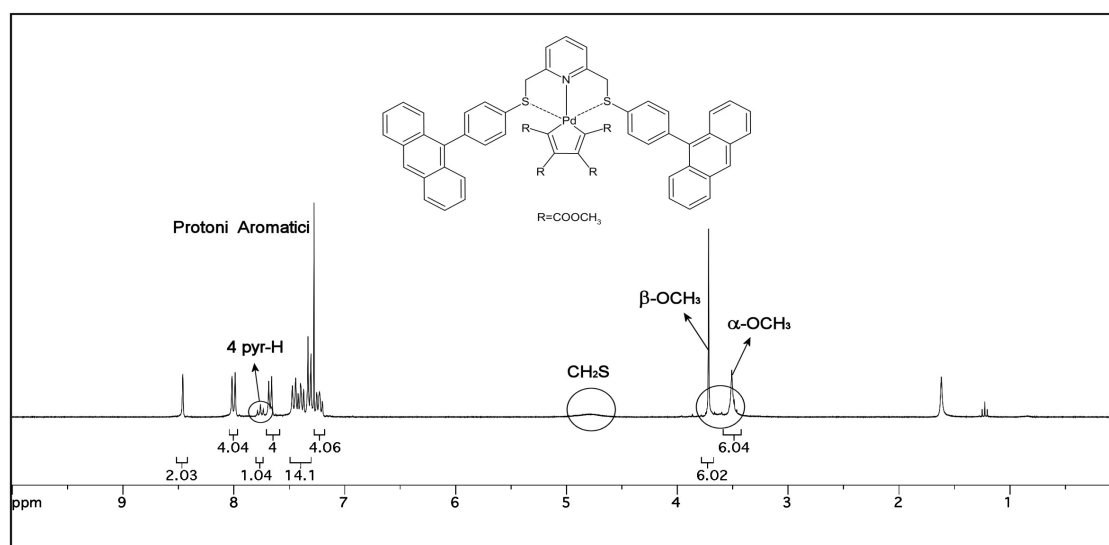


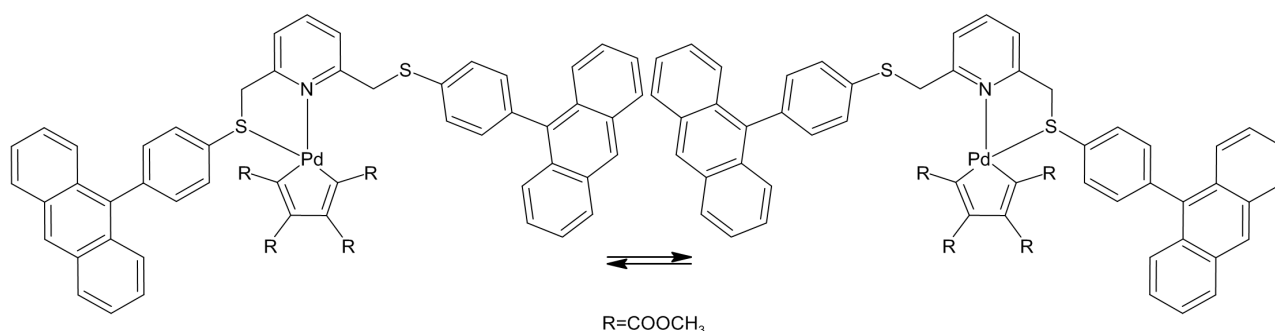
Figura 3.9 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$



Considerando infatti che il centro metallico di palladio (II), a configurazione elettronica d^8 , impone al complesso una geometria planare quadrata, e che due siti di coordinazione sono già occupati per la formazione della struttura metallaciclica, al legante spettatore potenzialmente terdentato restano a disposizione soltanto i due residui siti coordinativi. Esso deve pertanto agire da bidentato utilizzando per coordinarsi l'azoto piridinico e uno solo degli zolfi tioeterei (l'anello chelato risultante è in questo modo a cinque termini ed è come noto particolarmente stabile). Il fatto che il secondo braccio tioeterico non possa coordinarsi sul palladio, dovrebbe abbassare la simmetria del complesso rendendo distinti sia i segnali dei sostituenti antracenicici che quelli

dei gruppi OCH_3 della struttura metallaciclica.

Dal momento che nello spettro non si osserva, l'ipotesi più accreditata, e già comprovata dal gruppo di ricerca almeno in un'altra circostanza [19], è che i due bracci tioeterei si scambiano velocemente a temperatura ambiente il sito di coordinazione sul centro metallico con un movimento che è stato definito a tergicristallo (windscreen wiper). (Schema 3.10)



Schema 3.10

D'altro canto la flussionalità che interessa il composto è implicitamente attestata dalla forma allargata dei picchi ascrivibili ai gruppi OCH_3 dei sostituenti esterei dei carboni in α e β al centro metallico. Anche i segnali riconducibili ai sostituenti antracenici dei gruppi tioeterei non sono sdoppiati ma risultano anzi abbastanza stretti risentendo forse meno del fenomeno flussionale perché più remoti al centro metallico, mentre decisamente allargato è quello dei protoni metilenici CH_2S , più prossimi.

La "simmetrizzazione" del composto a seguito del movimento flussionale del legante terdentato, trova puntuale conferma nella semplificazione anche dello spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR nel quale sono in particolare facilmente rilevabili nella zona alchilica un solo picco per i due carboni metilenici CH_2S (a 46.2ppm) e due soli picchi ascrivibili ai gruppi OCH_3 dei carboni in α e β del residuo metallaciclico. (Figura 3.10)

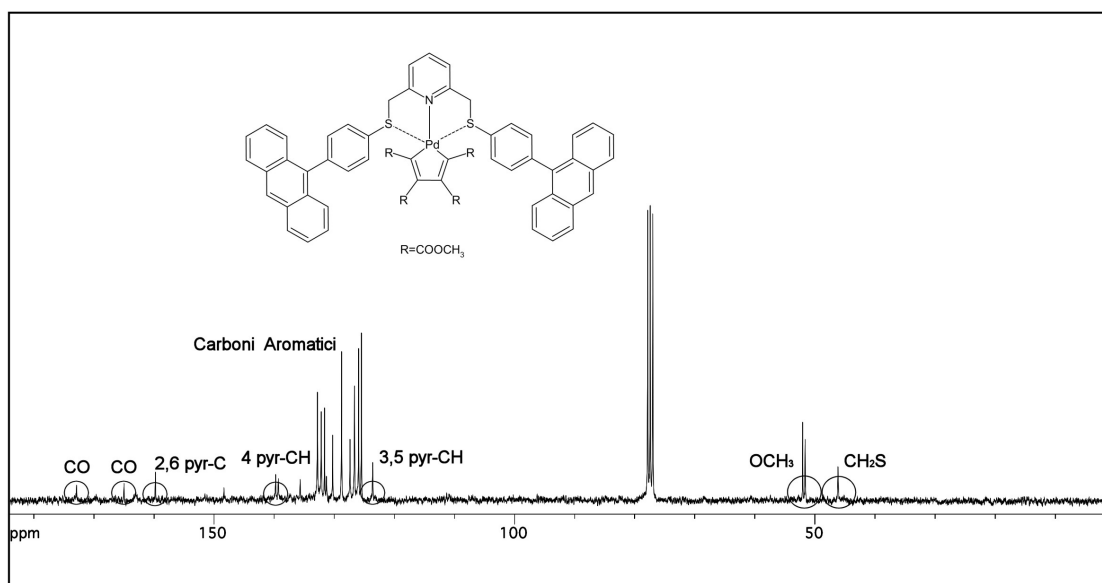


Figura 3.10 - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CDCl_3 a $T=298\text{K}$
 $[(2,6\text{-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)]\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4$

La caratterizzazione è completata dallo spettro IR in cui sono rinvenibili a circa 1700cm^{-1} gli intensi picchi assegnabili agli stretching $\nu_{\text{C=O}}$ dei gruppi esterei. (Figura 3.11)

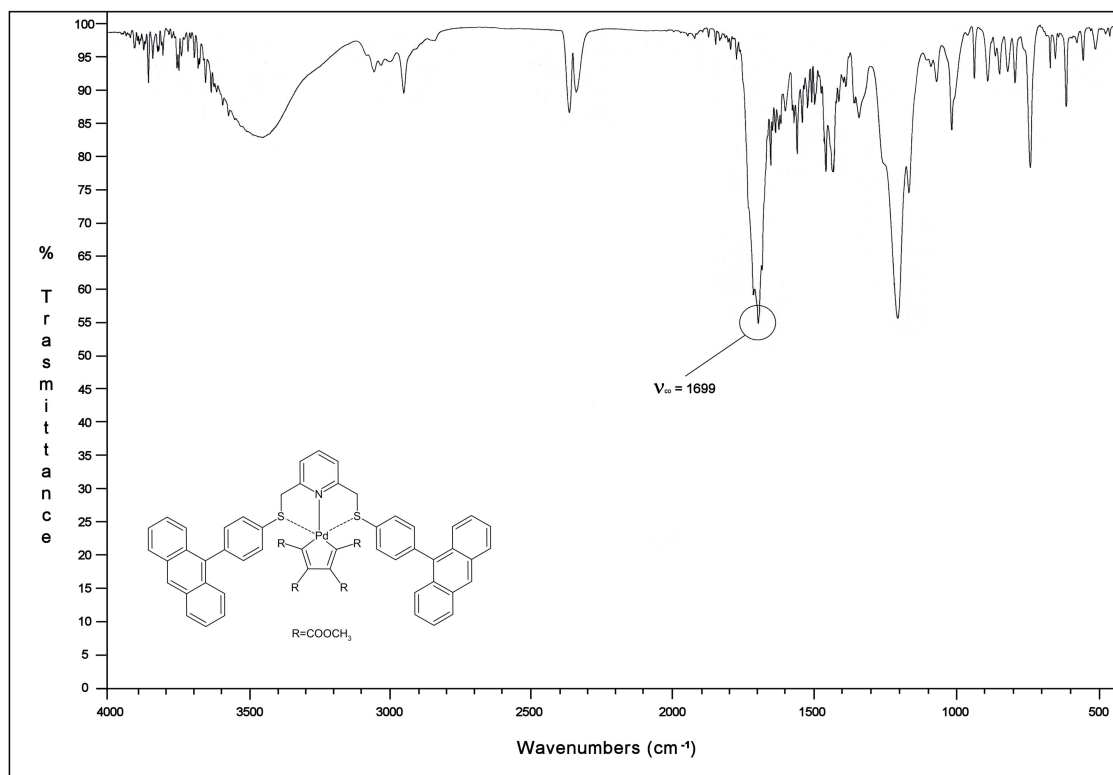
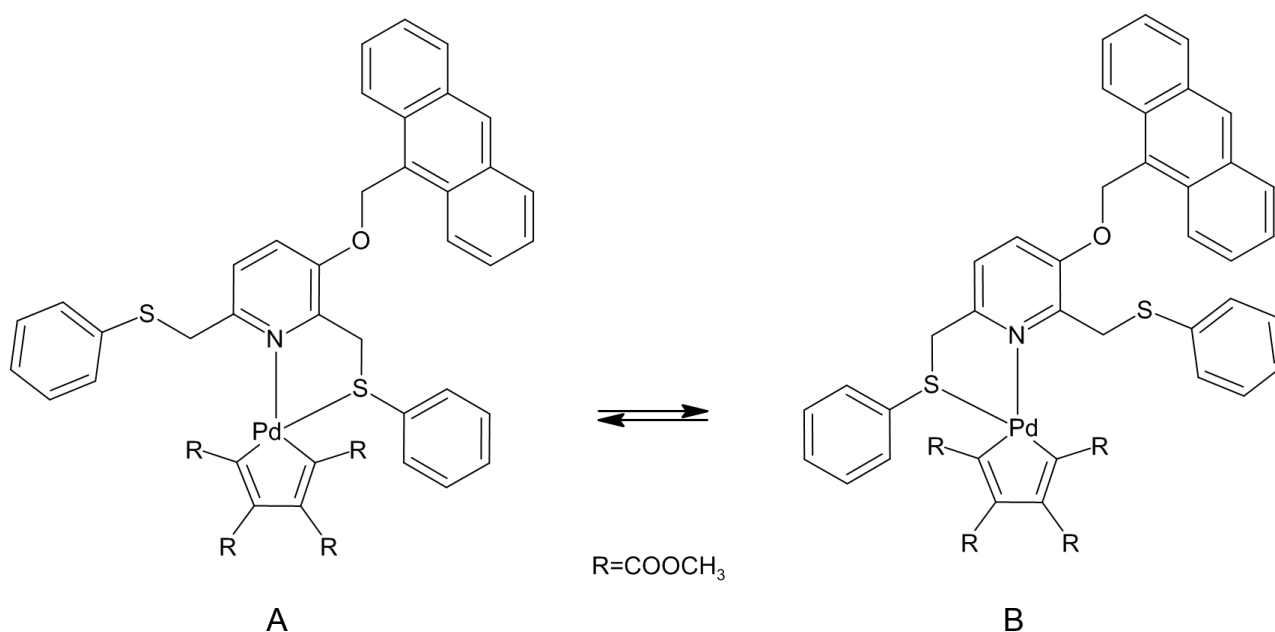


Figura 3.11 - IR - $[(2,6\text{-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)]\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4$

Anche gli spettri $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ del complesso dello schema 3.8 recante il legante tiopiridinico asimmetrico 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina devono essere interpretati alla luce del fenomeno flussionale precedentemente descritto.

Se infatti esso non fosse operativo a temperatura ambiente, si dovrebbe ravvisare negli spettri NMR la presenza di due differenti set di segnali riconducibili a due differenti isomeri A e B. (Schema 3.11)



Schema 3.11

In realtà nello spettro $^1\text{H-NMR}$ sono rinvenibili i segnali ascrivibili ad una sola specie, ma l'interpretazione più corretta è che si tratti dei segnali mediati delle due specie isomeriche A e B che interconvertono velocemente una nell'altra, mediante lo scambio dei bracci tioeterei nella coordinazione sul centro metallico. (Figura 3.12)

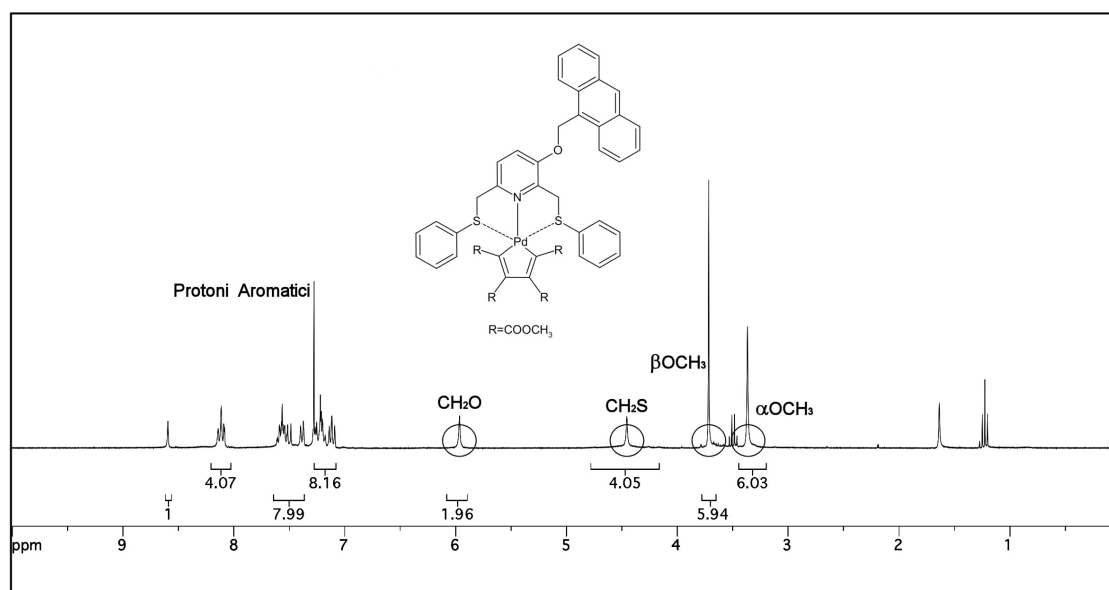
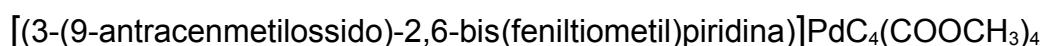


Figura 3.12 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$



Va sottolineato tuttavia che, nonostante il movimento a “tergicristallo” del legante tiopiridinico, l'asimmetria del legante dovrebbe permettere di distinguere quattro differenti gruppi OCH_3 (due in α e due in β) del frammento palladaciclico. Questo non avviene perché evidentemente l'asimmetria del legante non è tale da differenziare sufficientemente i segnali. Abbiamo pertanto solo due picchi per i gruppi OCH_3 (rispettivamente a 3.68 e 3.72 ppm).

Nello spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR i carboni metilenici CH_2S risultano chiaramente distinti (rispettivamente a 41.2 e a 44.4ppm), mentre permangono indistinguibili i segnali dei gruppi OCH_3 (vi è un solo segnale per i gruppi sul carbonio in α e uno per i gruppi sul carbonio in β). (Figura 3.13)

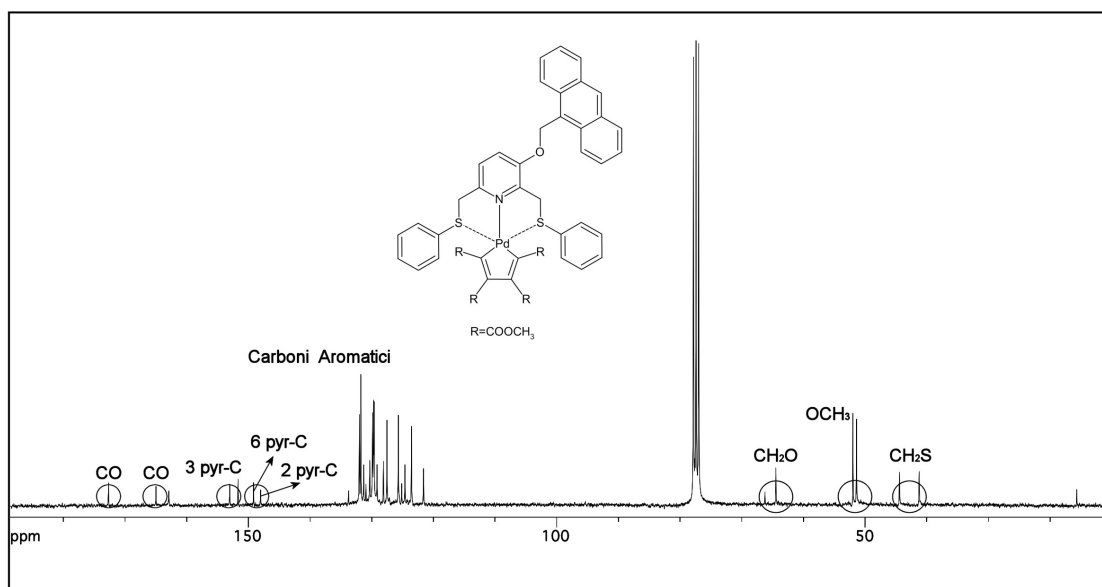
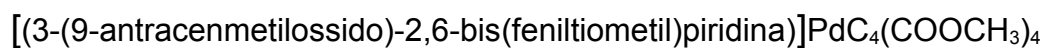


Figura 3.13 - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CDCl_3 a $T=298\text{K}$



Anche in questo caso la caratterizzazione è completata dagli spettri IR, in cui sono ben visibili gli stretching ν_{CO} , dei gruppi esterei del frammento palladaciclico a cieca 1700cm^{-1} . (Figura 3.14)

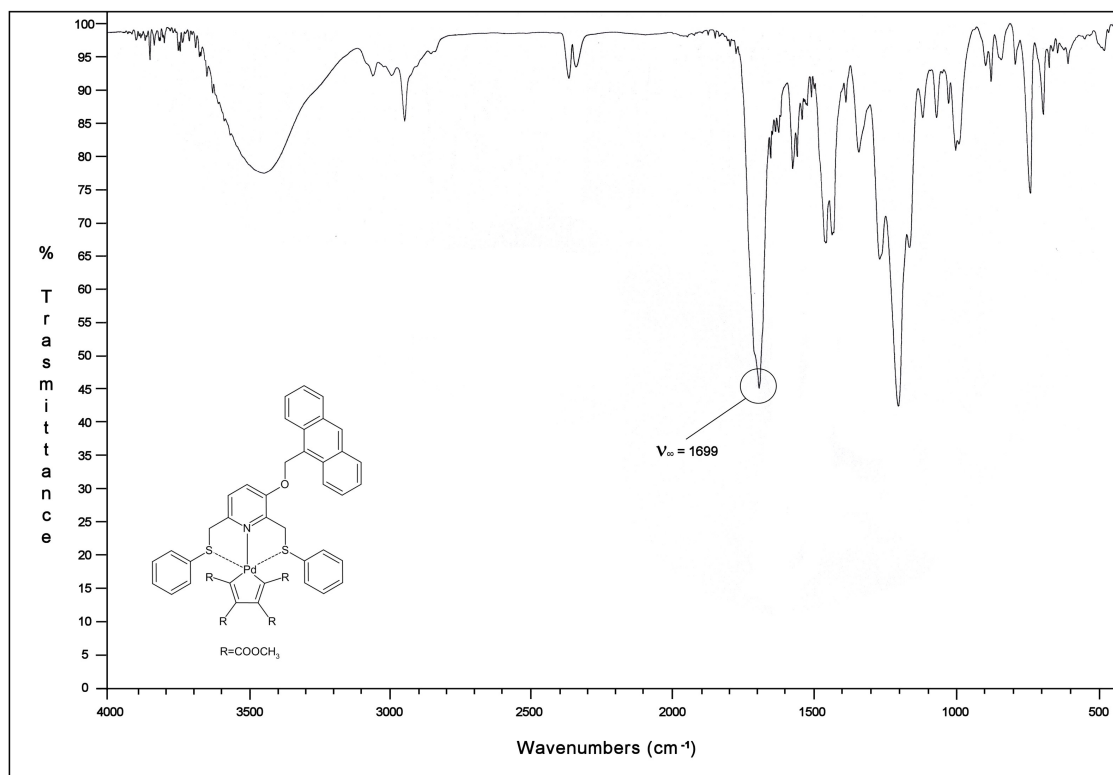
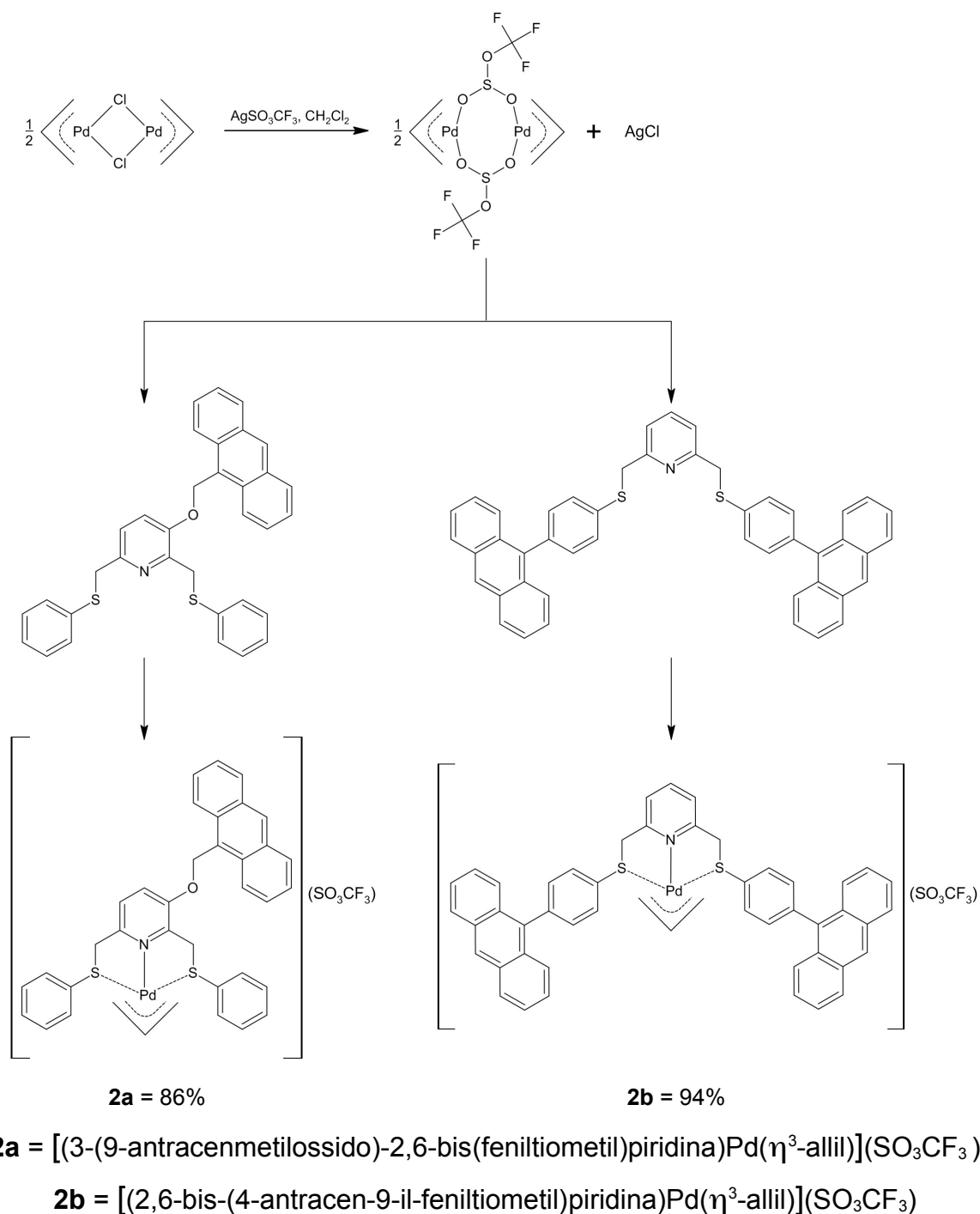


Figura 3.14 - IR - $[(3-(9\text{-antracenmetilossido})\text{-}2,6\text{-bis}(\text{feniltiometil})\text{piridina})]\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4$

3.2.2 Complessi allilici di palladio (II)

Questa particolare categoria di substrati organometallici di palladio, il cui coinvolgimento come intermedio chiave nel cross-coupling di Tsusj-Trost, è ormai acclarato, sono stati preparati a partire dalla specie dimerica $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allil})\text{Cl}]_2$ in presenza di un efficace agente dechlorurante come l'argento triflato (AgSO_3CF_3) [20]. (Schema 3.12)



Schema 3.12

Dopo filtrazione dell'argento cloruro risultante, la miscela di reazione è stata trattata con ciascuno dei due leganti terdentati tiopiridinici, ottenendo i prodotti desiderati con rese che si attestano attorno al 90%.

La natura e la struttura dei prodotti ottenuti è accertata anche in questo caso dai loro spettri NMR.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del complesso **2 b** registrato a temperatura ambiente rileva l'esistenza di un solo set di segnali riferibili ai due bracci tioeterei del legante tiopiridinico, un unico segnale ascrivibile ai protoni metilenici CH_2S (a 4.81ppm) e un solo gruppo di segnali attribuibile ai sostituenti antracenicici nella zona aromatica. (Figura 3.15)

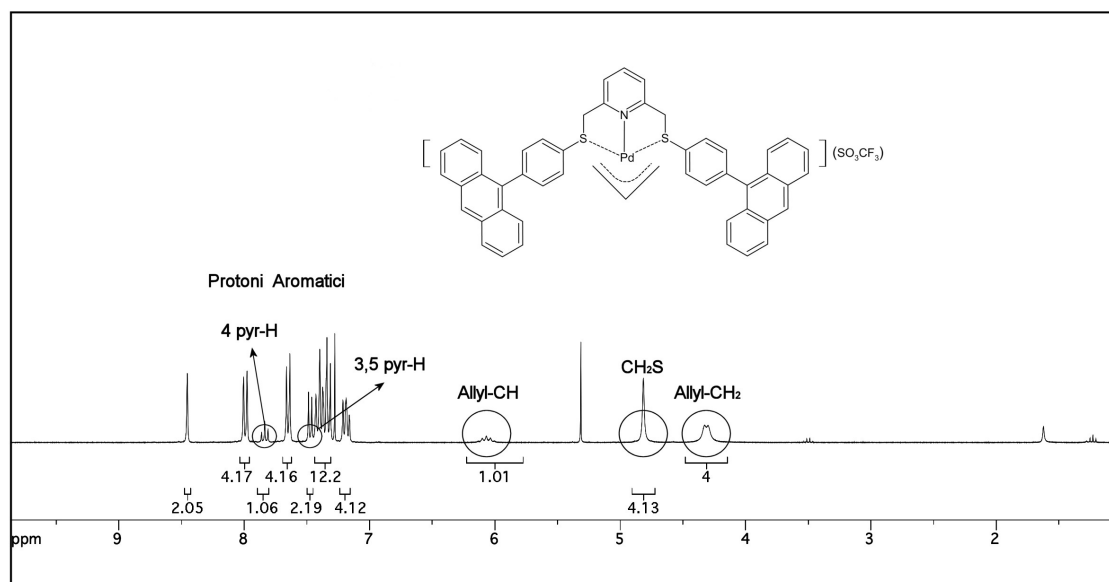
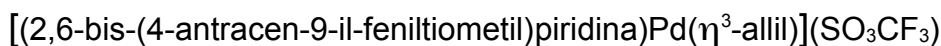
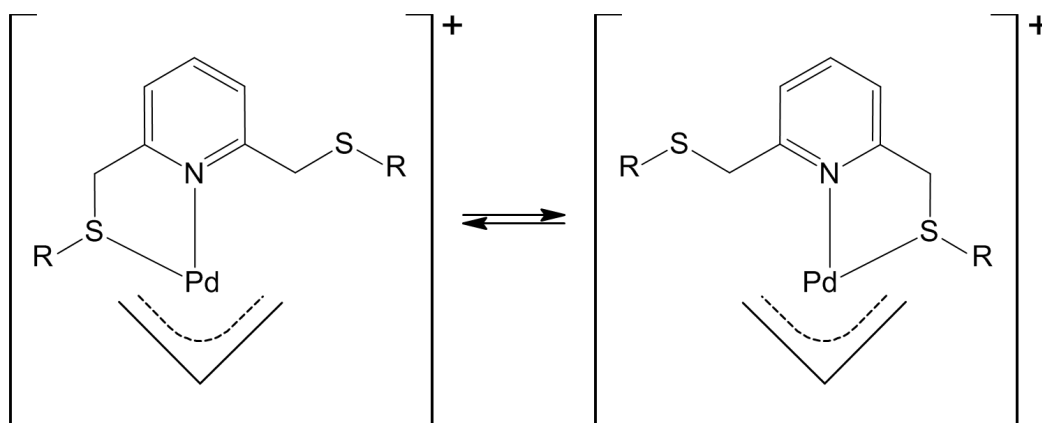


Figura 3.15 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$



Posto che anche in questo caso sono disponibili solo due siti nella sfera di coordinazione del palladio (II), non resta che ipotizzare che anche in questo contesto sia operativo il movimento a “tergicristallo” del legante terdentato, con uno scambio veloce dei due atomi donatori di zolfo coordinati sul centro metallico. (Schema 3.13)

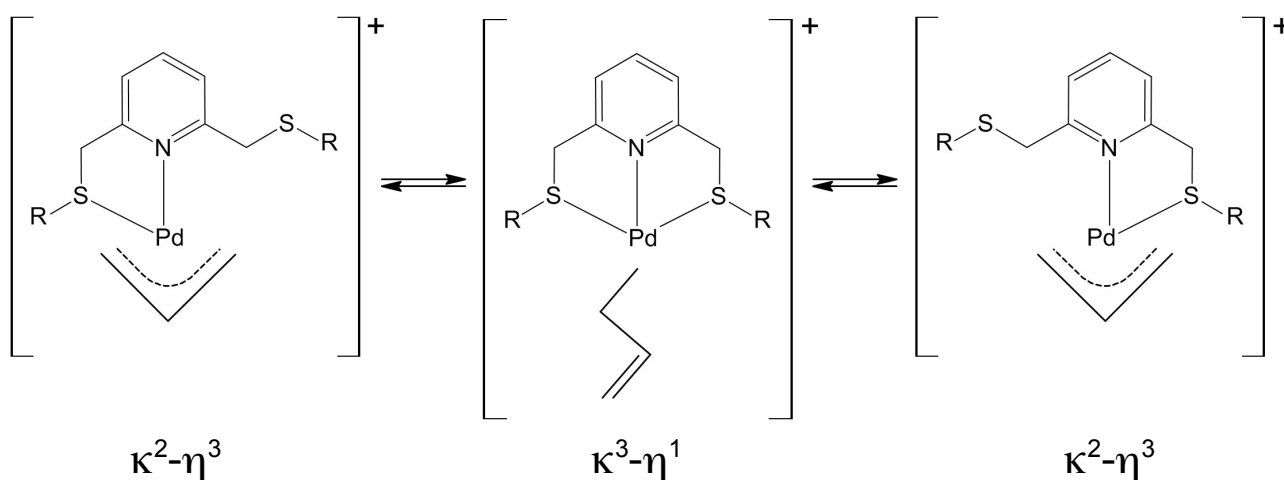


Schema 3.13

A questo movimento flussionale sembra aggiungersene un altro, come si può desumere analizzando i segnali riconducibili al frammento allilico.

Per esso infatti è individuabile un solo segnale per i protoni allilici terminali, quando tipicamente dovrebbero essere distinti quelli *syn* dagli *anti*.

Si può ragionevolmente ipotizzare che questa evidenza spettrale sia diretta conseguenza di una isomerizzazione $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$, che è talora caratteristica dei complessi allilici di palladio e che in questa particolare situazione è promossa dalla possibilità del legante spettatore tiopiridinico di agire da terdentato agevolando il passaggio attraverso la specie intermedia $\kappa^3\text{-}\eta^1$. (Schema 3.14)



Schema 3.14

Ovviamente questo tipo di movimento può sovrapporsi a quello a “tergicristallo” già descritto in schema 3.13 e provocare anch'esso lo scambio degli zolfi coordinati.

Lo spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR si accorda perfettamente con quello protonico, e in esso sono ravvedibili: un unico segnale (a 67.3ppm) per i carboni allilici terminali (peraltro molto deboli e allargati in conseguenza evidentemente della flussionalità del sistema) e un unico segnale per i carboni metilenici CH_2S (a 53.8ppm), nonché un unico segnale per i sostituenti antracenici. (Figura 3.16)

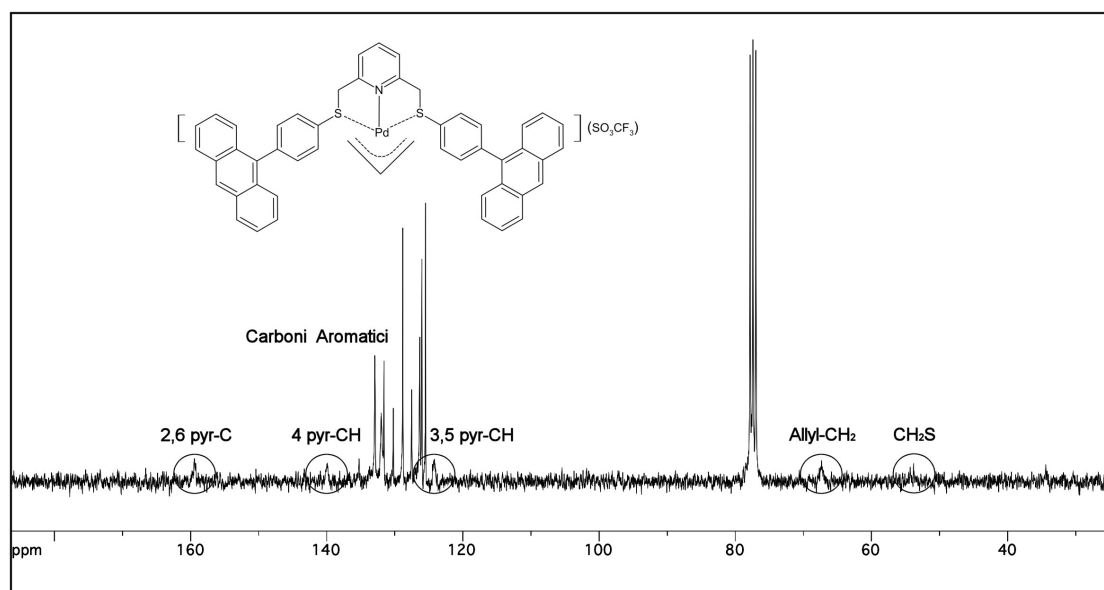


Figura 3.16 - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CDCl_3 a $T=298\text{K}$



Per quello che concerne il composto **2a**, lo spettro ^1H -NMR, evidenzia un set di segnali riconducibili ad un'unica specie. (Figura 3.17)

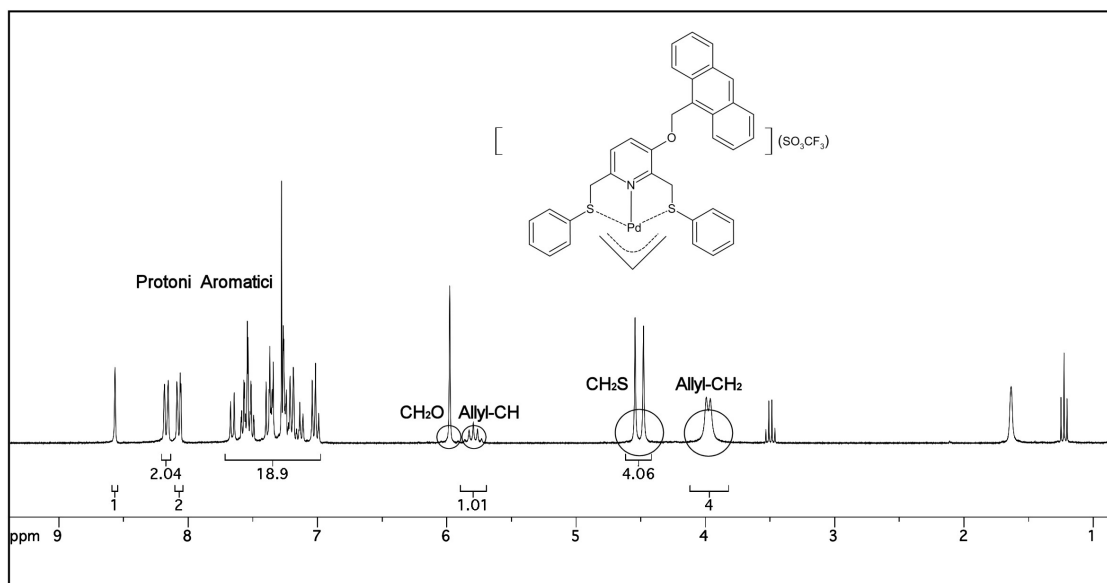


Figura 3.17 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$



Considerata l'asimmetria del elegante tiopiridinico bisogna supporre che anche in questo caso siano operativi lo stesso tipo di fenomeni flussionali già descritti per il complesso **2b**. In particolare vi è un unico segnale attribuibile ai protoni allilici terminali localizzato a circa 4 ppm (ad un chemical shift intermedio tra quello tipico di un protone terminale *anti* e uno di un protone terminale *syn*), mentre la molteplicità del protone allilico centrale (centrato a 5.80ppm) è cinque, in ragione della veloce isomerizzazione $\eta^3\text{-}\eta^1$ del frammento allilico.

Sono invece due i segnali riconducibili ai protoni metilenici CH_2S , così come è imposto dall'asimmetria del legante spettatore.

Lo spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$, ribadisce la descrizione del comportamento del complesso, già desunto dalla spettro protonico, mostrando un numero di segnali compatibili con un sistema altamente flussionale, ed in particolare un solo picco (a 66.7ppm) assegnabile ai due carboni allilici terminali.

(Figura 3.18)

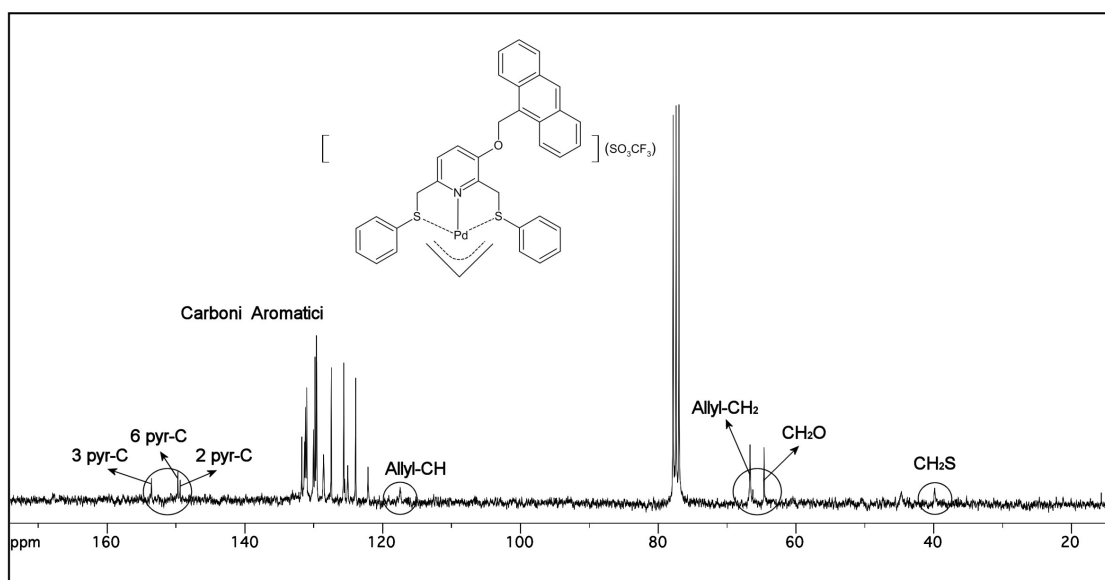


Figura 3.18 - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CDCl_3 a $T=298\text{K}$

$[(3-(9\text{-antracenenmetilossido})-2,6\text{-bis(feniltiometil)piridina})\text{Pd}(\eta^3\text{-allil})](\text{SO}_3\text{CF}_3)$

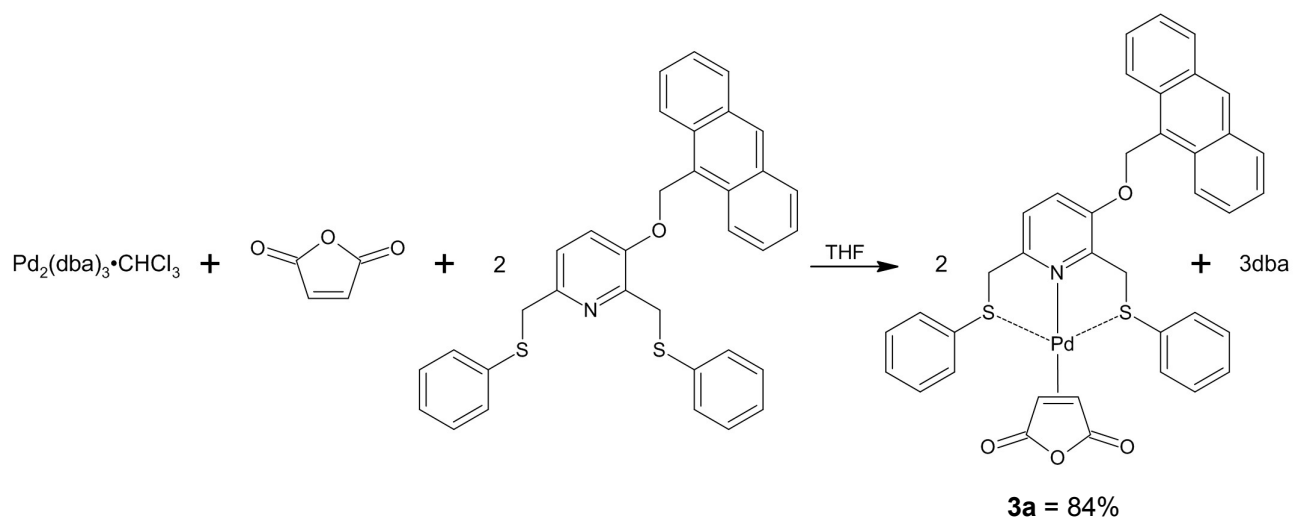
3.2.3 Complessi olefinici di palladio (0)

L'ultima classe di complessi sintetizzata presenta a differenza delle due precedenti il centro metallico di palladio in stato di ossidazione zero, mentre la componente organica del composto è un'olefina coordinata sul metallo con un legame di tipo π . Nell'economia di questo legame è nota essere particolarmente importante la π retrodonazione, che permette di trasferire sul legante olefinico una parte della densità elettronica accumulata sul centro metallico.

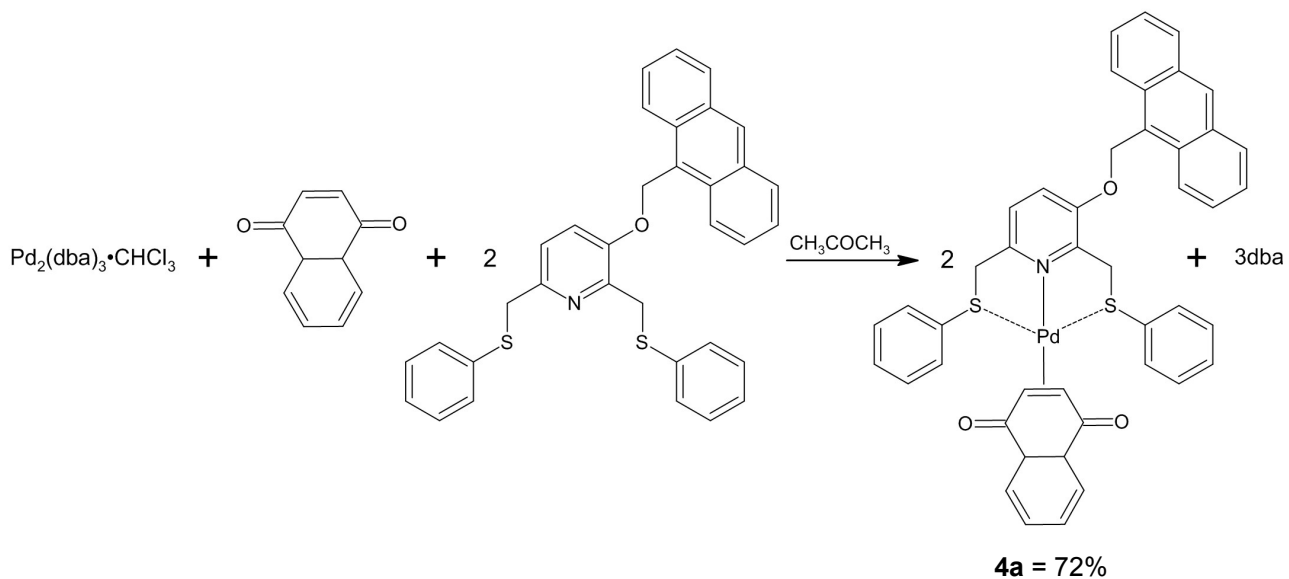
Pertanto per rafforzare il legame oltre al basso stato di ossidazione del centro metallico contribuisce significativamente anche la natura dei sostituenti dell'olefina che debbono specificatamente avere carattere elettrone-attrattore. Questo motiva la nostra scelta di usare nella preparazione dei nostri composti come olefine l'anidride maleica ed il naftochinone.

Il precursore preparato per la sintesi di questi nuovi composti è il $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (dba=dibenzilidenacetone) un complesso che unisce a una non consueta stabilità per un derivato di palladio (0), una notevole versatilità d'impiego conseguenza della labilità con cui possono essere rimpiazzati nella sfera di coordinazione le molecole di dibenzilidenacetone.

Una serie di test preliminari hanno consentito di ottimizzare le condizioni di processo. In particolare si è potuto constatare che l'utilizzo dell'acetone come solvente, con la reazione che in questo caso procede parzialmente in fase eterogenea per la scarsa solubilità del $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, opzione che in passato si è rivelata la migliore [21], ha garantito rese accettabili (72%) solo nel caso del complesso con il naftochinone **4a**. Negli altri tre casi molto più proficuo si è rivelato invece l'uso del tetraidrofurano opportunamente anidrificato, che ha permesso di ottenere i complessi **3a** e **3b** con l'anidride maleica con rese finali attorno al 75-80%, e quello più instabile con il naftochinone **4b**, con una resa bassa ma comunque accettabile del 41%. (Schemi 3.15 - 3.16)

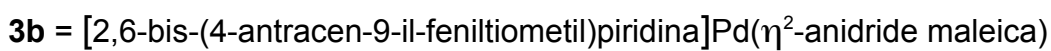
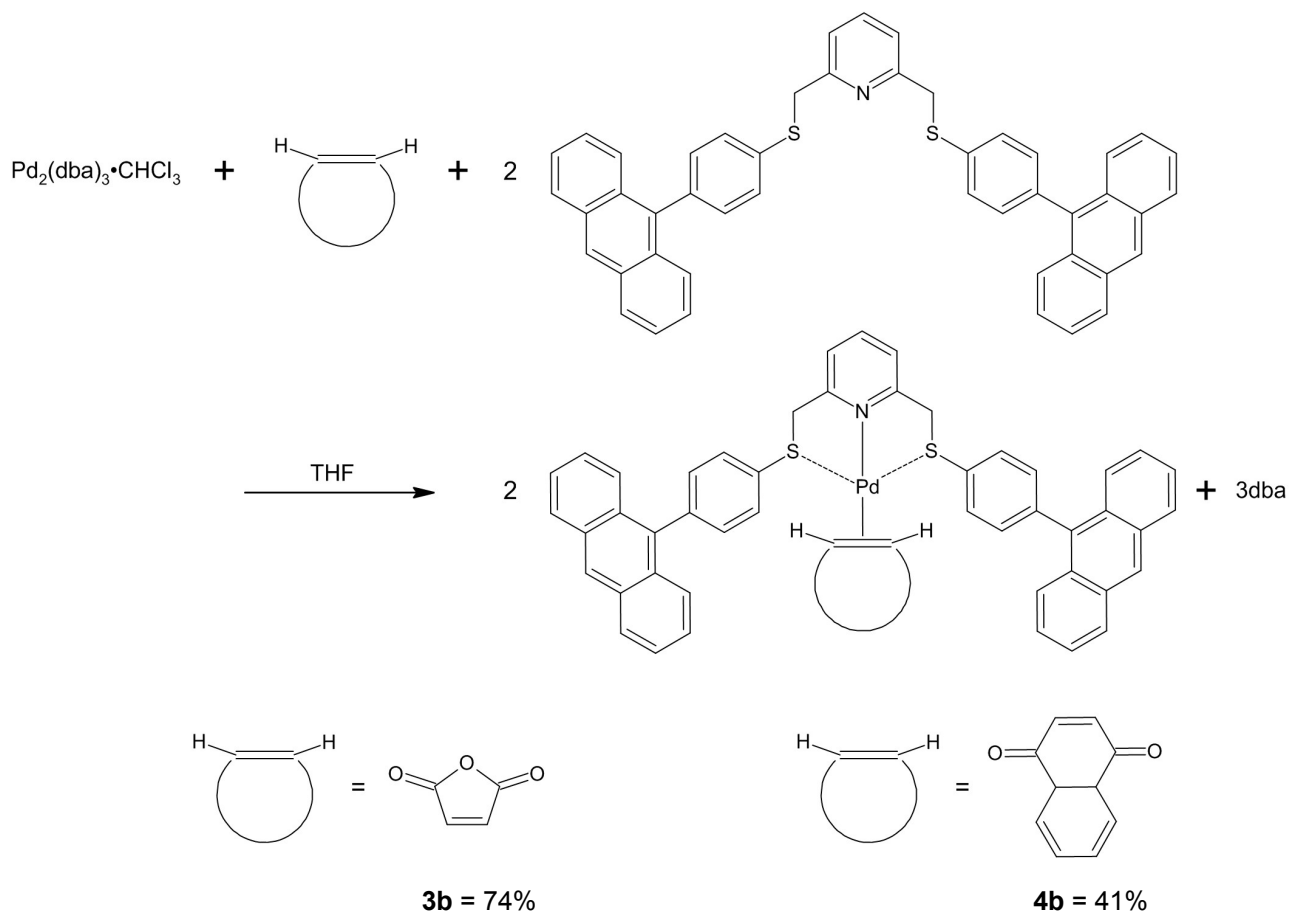


3a = [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -anidride maleica)



4a = [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -naftochinone)

Schema 3.15



Schema 3.16

Il decorso della reazione che avviene completamente in fase omogenea, è visivamente segnalato dal progressivo schiarirsi della soluzione da bruno-scuro a giallo-verde per i complessi con l'anidride maleica, a rosso mattone per quelli con il naftochinone.

Il trattamento con carbone attivo e celite, per eliminare soprattutto le tracce più o meno significative di palladio metallico, è preliminare alla precipitazione del prodotto che risulta ottimale da una miscela diclorometano/etere etilico.

Anche in questo caso per l'identificazione dei prodotti ottenuti ci si è avvalsi principalmente della spettroscopia NMR.

Analizzando in prima battuta gli spettri protonici $^1\text{H-NMR}$ dei complessi **3b** e **4b**, caratterizzati dal legante simmetrico 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina, balza subito agli occhi che esso risulta anche in questo caso costituito da un numero di segnali minore di quello che ci si

attenderebbe. Alcune considerazioni preliminari sono d'obbligo per spiegare questa evidenza.

Il centro metallico di palladio (0) ha configurazione d^{10} e potrebbe sulla carta accettare quattro leganti di tipo L per raggiungere la saturazione elettronica richiesta dalla legge dei 18 elettroni. Tuttavia l'apticità η^2 dell'olefina coordinata impone che dal punto di vista sterico possono essere introdotti nella sfera di coordinazione del palladio solo altri due leganti L. Questo rende impossibile al nostro derivato tiopiridinico di agire da terdentato pur potendolo teoricamente fare da un punto di vista elettronico.

Ne consegue che i complessi formati dovrebbero prevedere anche in questo caso la coordinazione oltre che dell'azoto piridinico quella solo di uno dei zolfi tioeterei, con la formazione di uno stabile ciclo chelato a cinque termini.

Questo dovrebbe consentire di distinguere nello spettro i segnali dei due differenti bracci tioeterei (quello del braccio coordinato e quello del braccio libero) oltre che due distinti segnali dei protoni olefinici.

In realtà questo non accade e sia i segnali dei due bracci tioeterei, che dei due protoni olefinici sono indistinguibili. (Figure 3.19 - 3.20)

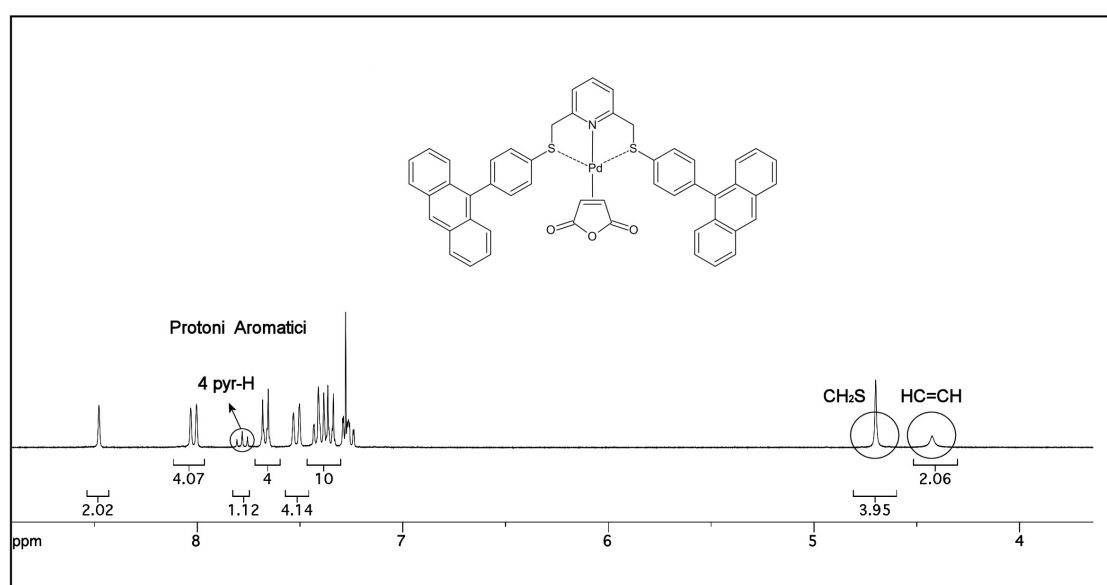


Figura 3.19 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$

$[\text{2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina}]\text{Pd}(\eta^2\text{-anidride maleica})$

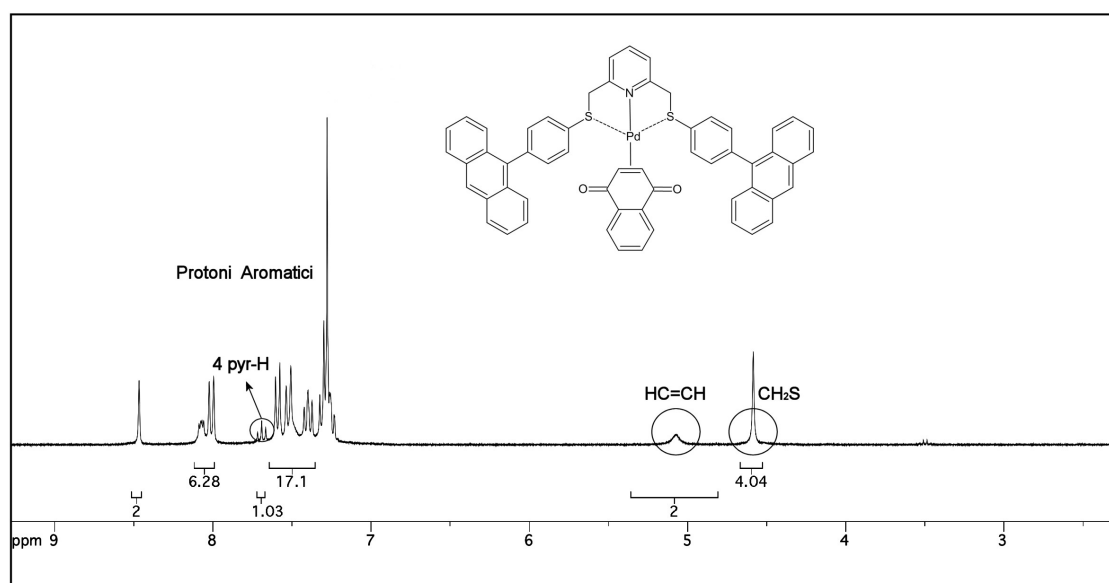
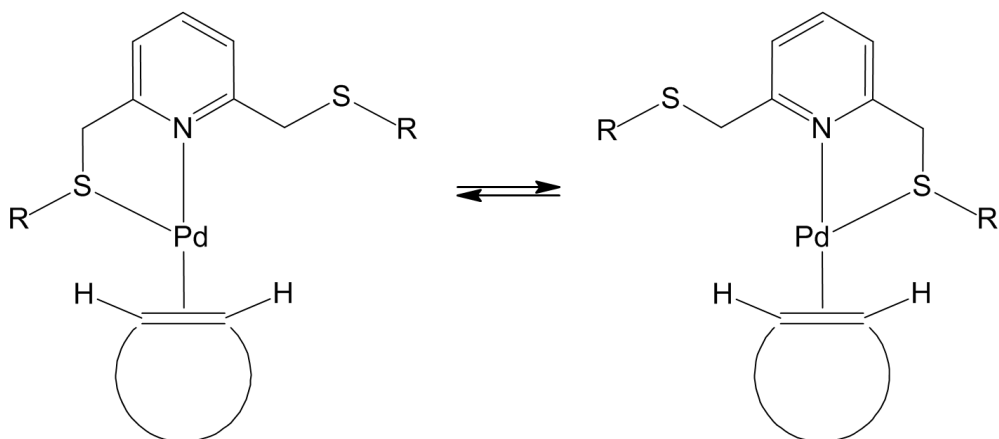


Figura 3.20 - ¹H-NMR in CDCl₃ a T=298K

[2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina]Pd(η²-naftochinone)

Quest'ultimi risuonano tra l'altro rispettivamente a circa 4.4 e circa 5.1ppm per i complessi **3b** (con l'anidride maleica) e **4b** (con il naftochinone), a chemical shift cioè significativamente più bassi di quelli registrati nelle rispettive olefine libere. Questo fatto testimonia in maniera diretta l'alto grado di π retrodonazione metallo olefina, che stabilizzano questo tipo di complessi. La semplificazione degli spettri e contestualmente il fatto che in particolare i picchi relativi ai protoni olefinici e a quelli metilenici CH₂S, risultano significativamente allargati, fanno pensare all'azione di un fenomeno flussionale all'interno della molecola in soluzione.

In analogia a quanto già proposto per i precedenti composti di palladio (II), proponiamo anche in questo caso un movimento a "windscreen wiper", del legante tiopiridinico. (Schema 3.17)



Schema 3.17

Questo tipo di responso trova conferma anche nello spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, del complesso **3b** (purtroppo il complesso **4b** con il naftochinone non è sufficientemente stabile da consentirne la registrazione) dove è ben visibile l'unico segnale derivato dai due carboni metilenici CH_2S , mentre quello dei due carboni olefinici non emerge dalla linea di base, a conferma dell'operatività di un fenomeno flussionale. (Figura 3.21)

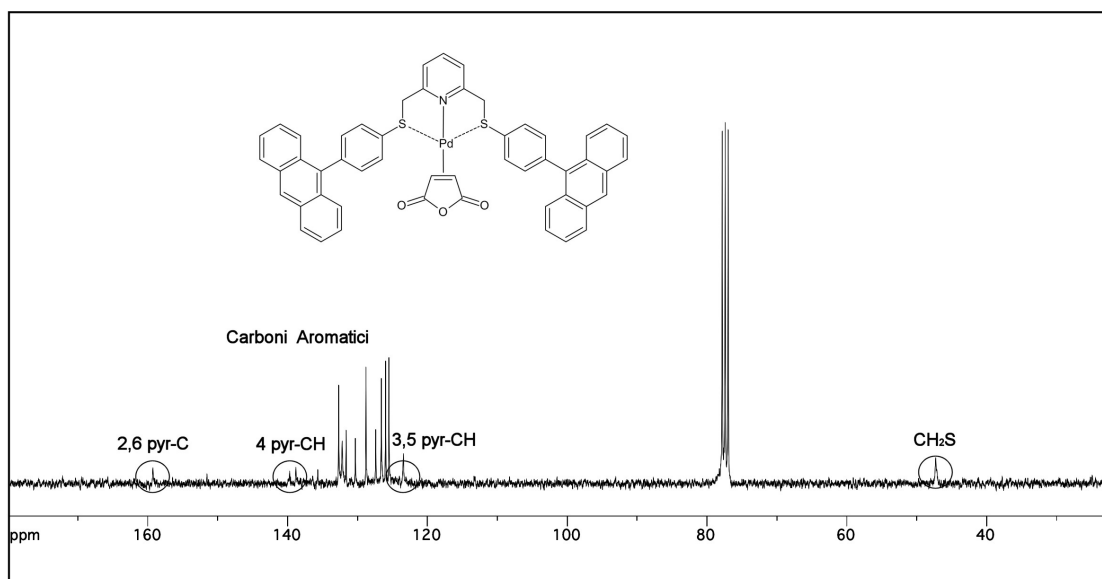


Figura 3.21 - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR in CDCl_3 a $T=298\text{K}$

[2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina] $\text{Pd}(\eta^2\text{-anidride maleica})$

L'analisi degli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei complessi **3a** e **4a** (la cui minor stabilità in soluzione non consente l'ottenimento dei corrispondenti $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) fornisce lo stesso responso sulla struttura e sul comportamento dinamico, appena descritto per i corrispondenti composti **3b** e **4b**. (Figure 3.22 - 3.23)

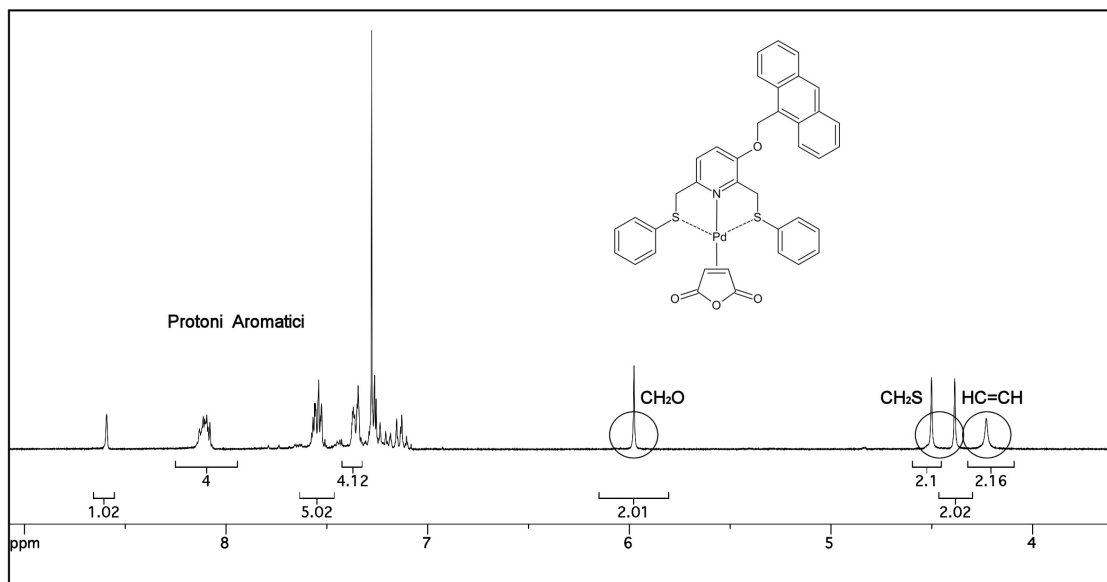


Figura 3.22 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$

$[(3-(9\text{-antracenmetilossido})-2,6\text{-bis}(\text{feniltiometil})\text{piridina})]\text{Pd}(\eta^2\text{-anidride maleica})$

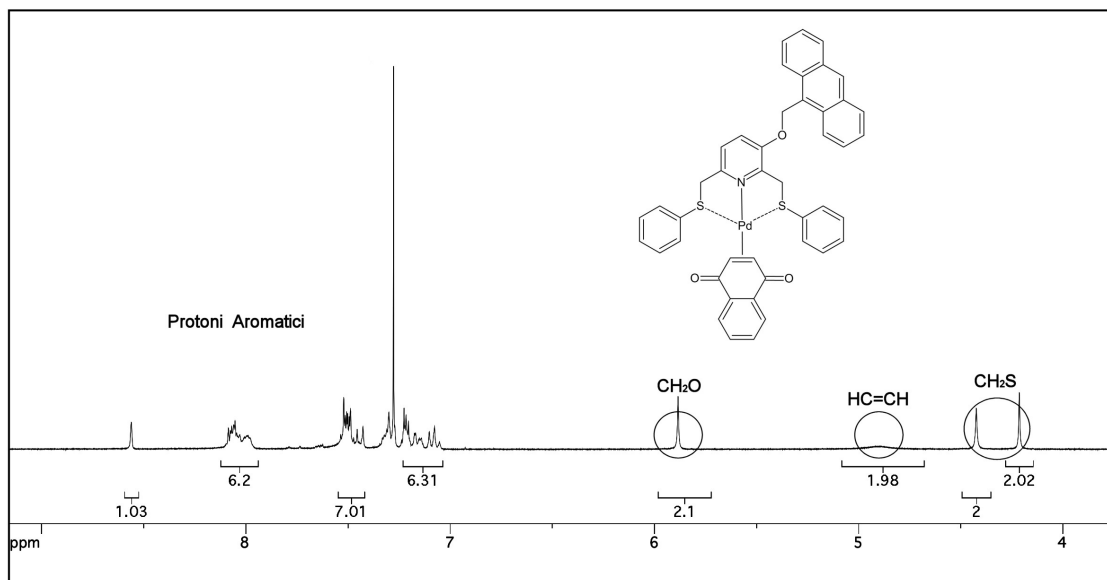


Figura 3.23 - $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 a $T=298\text{K}$

$[(3-(9\text{-antracenmetilossido})-2,6\text{-bis}(\text{feniltiometil})\text{piridina})]\text{Pd}(\eta^2\text{-naftochinone})$

L'unica differenza sostanziale è imputabile ancora una volta alla struttura asimmetrica del legante 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina). Questo rende i due bracci tioeterei differenti uno dall'altro indipendentemente dal fatto che essi sono o meno coordinati sul centro metallico.

Stessa sorte dovrebbe essere riservata ai due protoni olefinici, che dovrebbero rimanere distinti anche in presenza del movimento a "tergicristallo" del legante spettatore tiopiridinico. Ciò non si verifica o perché i due segnali sono praticamente isocroni oppure perché, considerata la maggior tendenza dei composti a decomporsi, la piccola quantità di olefina libera così presente in soluzione scambia velocemente con quella coordinata, originando così un unico segnale mediato per i due protoni olefinici.

La caratterizzazione dei nuovi complessi olefinici è completata dalla registrazione degli spettri IR. In quelli dei complessi con il naftochinone **4a** e **4b** è osservabile una banda larga centrata a circa 1630cm^{-1} , attribuibile allo stretching ν_{CO} della funzione chinonica; in quelli dei complessi **3a** e **3b** coordinati all'anidride maleica sono invece rinvenibili a circa 1800 e 1730cm^{-1} , i segnali degli stretching ν_{CO} rispettivamente asimmetrici e simmetrici dei due gruppi carbonilici dell'olefina. (Figure 3.24 - 3.25 - 3.26 - 3.27)

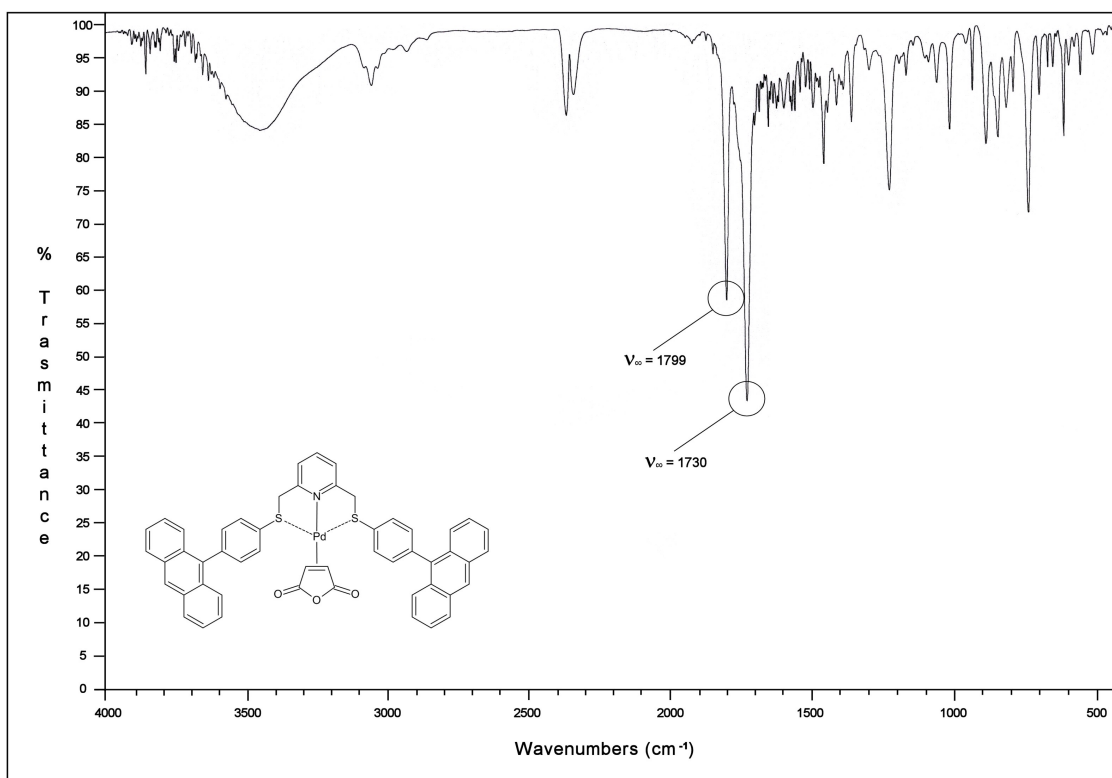


Figura 3.24 - IR - [(2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -anidride maleica)

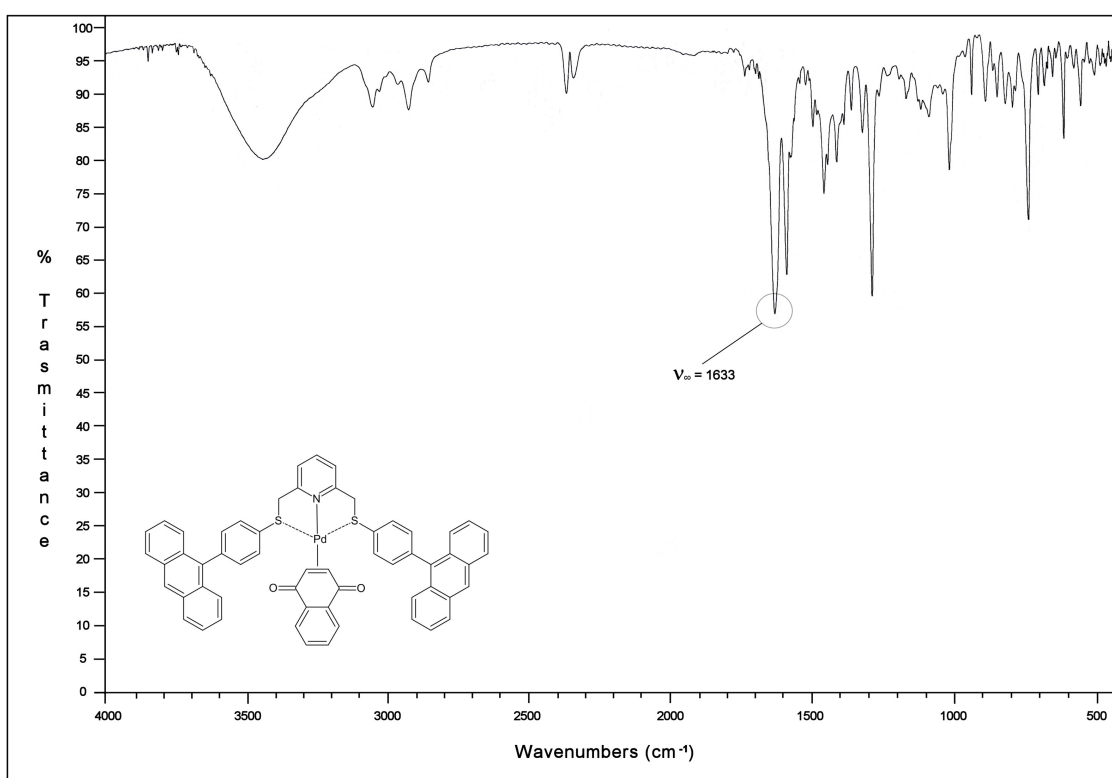


Figura 3.25 - IR - [(2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -naftochinone)

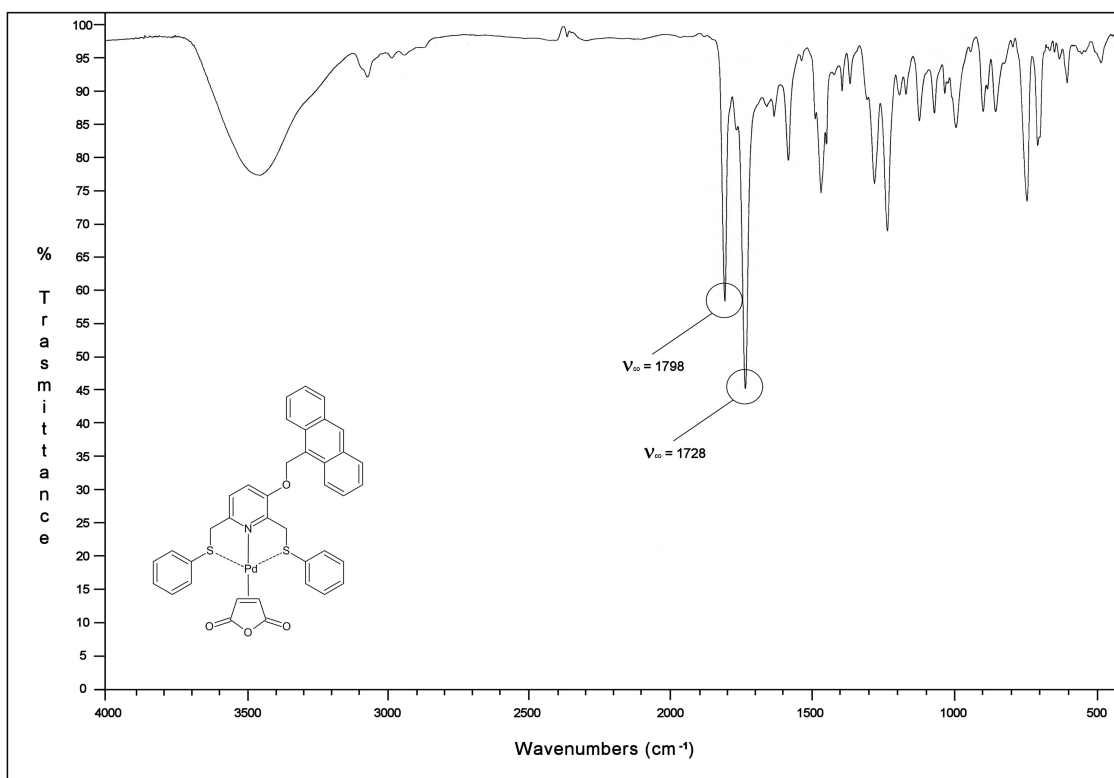


Figura 3.26 - IR - [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -anidride maleica)

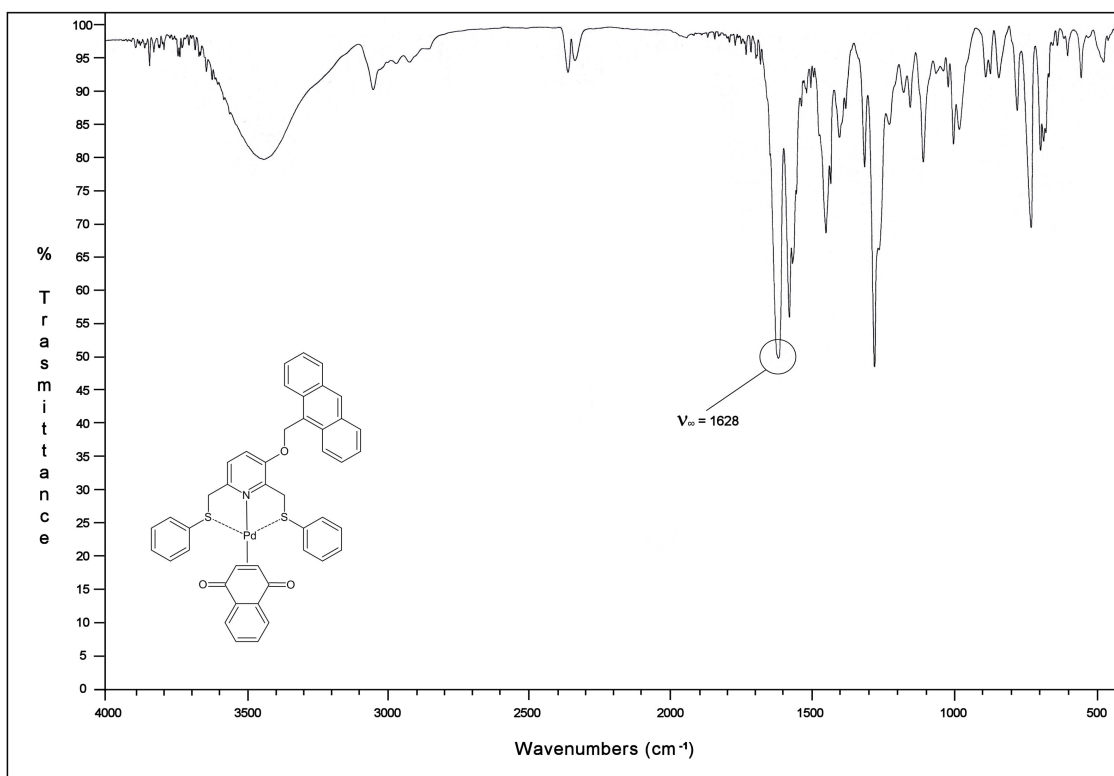


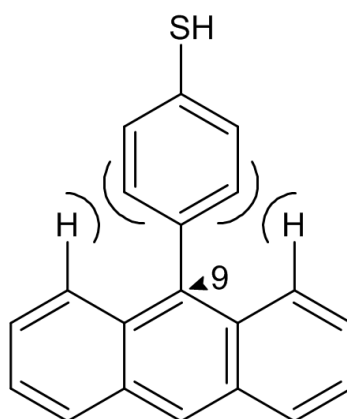
Figura 3.27 - IR - [(3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)]Pd(η^2 -naftochinone)

3.3 Proprietà fotochimiche dei leganti antracenicici

Gli spettri di assorbimento del legante 3-(9-antracenenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina e del legante 2,6-bis-(4-antracenen-9-il-feniltiometil)piridina, risultano molto simili, mostrando tipiche bande di assorbimento dei derivati antracenicici.

Questa omologazione di comportamento tra i due composti è conseguenza del fatto che nel secondo derivato la nota interazione sterica tra gli idrogeni *peri* e il sostituito in posizione 9, costringe quest'ultimo a ruotare fuori dal piano del sistema antracenicico.

Questo di fatto preclude l'estensiva coniugazione sull'anello fenilico e degli elettroni π dell'antracene nello stato fondamentale. (Schema 3.18)



Schema 3.18

Lo spettro di fluorescenza della 3-(9-antracenenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina in acetonitrile mostra le tipiche bande dei derivati antracenicici, localizzate in un intervallo con $\lambda=370-520\text{nm}$, con resa quantica di fluorescenza $\Phi=0.09$ e il tempo di vita dello stato eccitato $\tau=1.6\text{ns}$ leggermente più bassi e più corti di quelli del 9-metilantracene preso come riferimento [23].

Il confronto tra spettro di assorbimento e fluorescenza ci dice che lo stato fondamentale e quello eccitato hanno geometrie simili. (Figura 3.28)

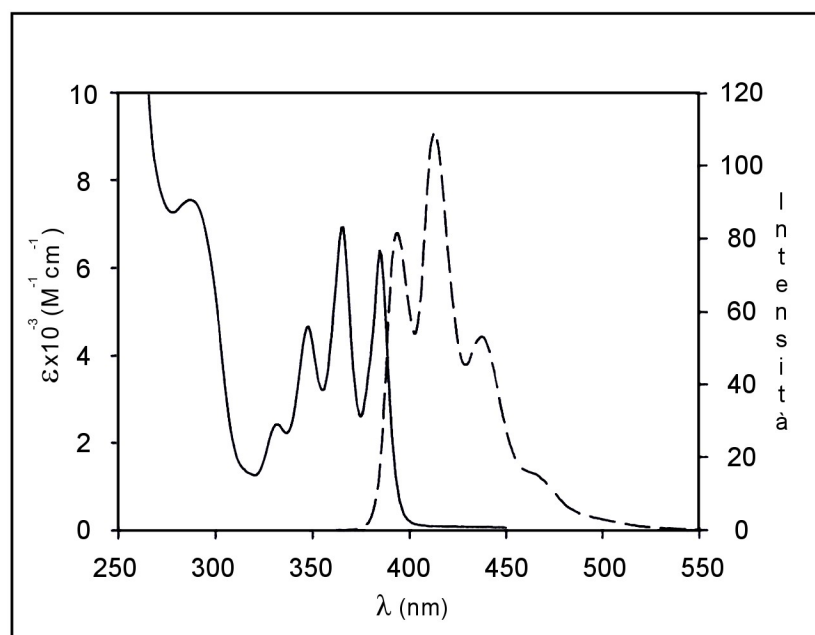


Figura 3.28 - Spettri di assorbimento (linea continua) e di fluorescenza (linea tratteggiata) del legante 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina in CH_3CN ($c=7.0 \times 10^{-5}\text{M}$) Campioni in soluzione a $T_{\text{amb.}}$, $\lambda_{\text{ecc}}=348\text{nm}$.

Lo spettro di fluorescenza della 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina sempre in acetonitrile, evidenzia una banda con un massimo a $\lambda=420\text{nm}$ priva tuttavia di una struttura vibrazionale. Questo particolare effetto può essere molto probabilmente attribuito alla rotazione dell'anello fenilico nello stato eccitato a generare una struttura nella quale è possibile una più estesa delocalizzazione della densità elettronica del frammento antracenic.

La resa quantica di fluorescenza ammonta in questo caso a $\Phi=0.13$ rimanendo relativamente alta, mentre il tempo di vita dello stato eccitato è considerevolmente più corto $\tau=0.7\text{ns}$ di quello del precedente legante tiopiridinico oltre che dell'antracene stesso. (Figura 3.29)

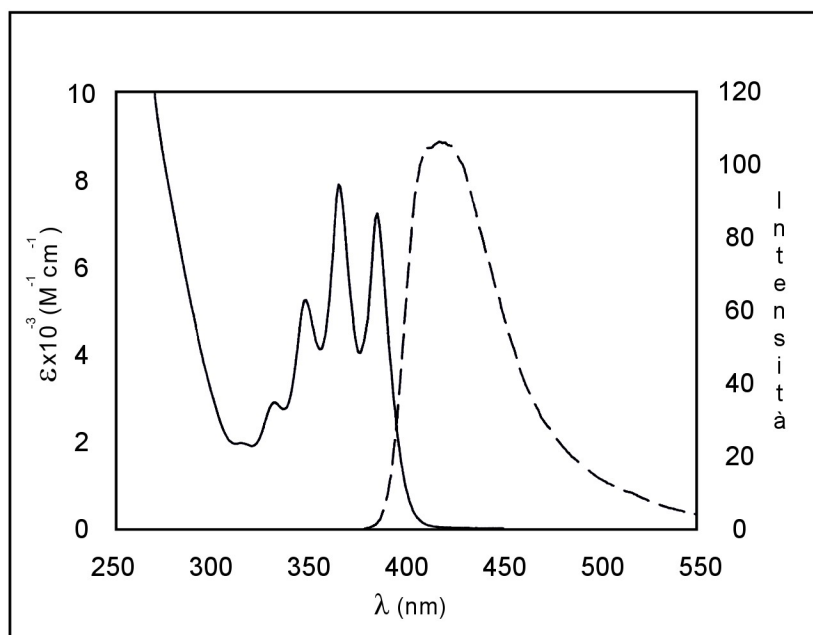


Figura 3.29 - Spettri di assorbimento (linea continua) e di fluorescenza (linea tratteggiata) del legante 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina in CH_3CN ($c=5.4 \times 10^{-5}\text{M}$).
 Campioni in soluzione a $T_{\text{amb.}}$, $\lambda_{\text{ecc}}=348\text{nm}$.

3.4 Proprietà fotochimiche dei complessi

Una serie di test preliminari ha messo in evidenza una scarsissima luminescenza delle soluzioni acetonitriliche dei complessi di palladio sintetizzati. Questo ci ha spinti a cercare di osservare gli spettri di emissione direttamente allo stato solido. Il responso è stato che gli unici due complessi risultati luminescenti in maniera apprezzabile per eccitazione nel vicino ultravioletto sono stati i due derivati allilici 2a e 2b. Tuttavia il confronto con gli spettri di emissione dei corrispondenti leganti 3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina e 2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina, registrati nelle stesse condizioni sperimentali ha messo in evidenza che non c'è una significativa variazione della frequenza di emissione a seguito della coordinazione, bensì una drastica diminuzione dell'intensità di emissione di circa 2 ordini di grandezza. (Figura 3.30)

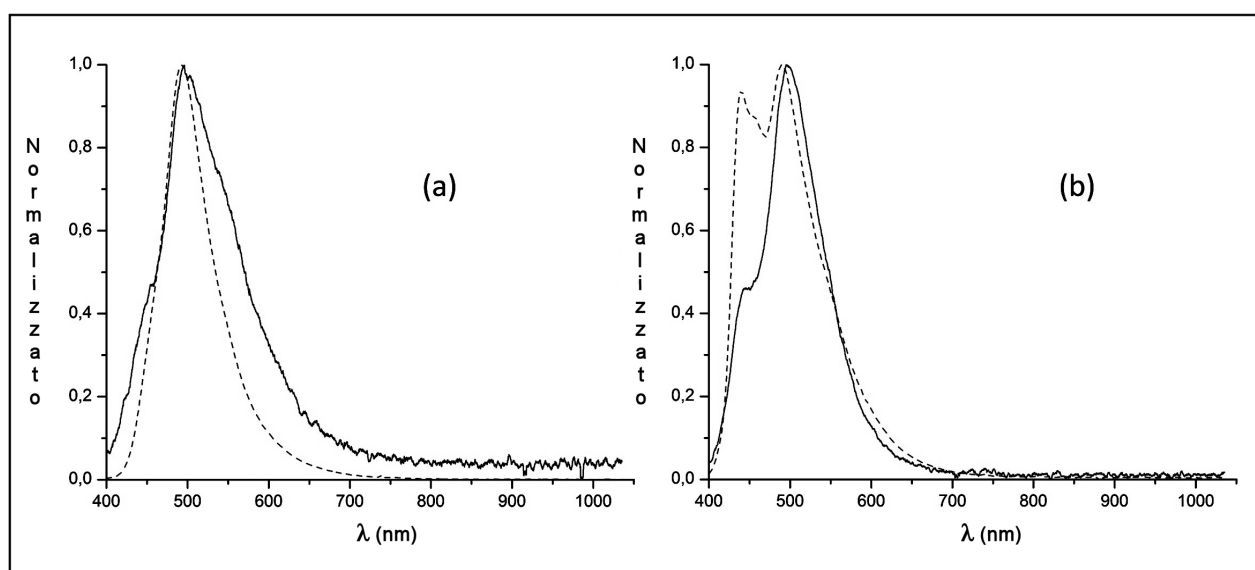


Figura 3.30

(a) Spettri di emissione normalizzati di (2,6-bis-(4-antracen-9-il-feniltiometil)piridina)Pd(η^3 -allil) (linea continua) e del corrispondente legante libero (linea tratteggiata).

(b) Spettri di emissione normalizzati di (3-(9-antracenmetilossido)-2,6-bis(feniltiometil)piridina)Pd(η^3 -allil) (linea continua) e del corrispondente legante libero (linea tratteggiata).

Campioni solidi a $T_{amb.}$, $\lambda_{ecc}=375nm$.

Questa evidenza è probabilmente da attribuirsi alla presenza nei complessi di stati eccitati a bassa energia, assenti nel legame libero, che favoriscono un decadimento non radioattivo.

Nel caso degli altri complessi investigati questo fenomeno di quenching è ancora più accentuato, tanto da impedire l'osservazione di una qualsiasi apprezzabile banda di emissione.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato messo a punto un protocollo di sintesi per la preparazione di due differenti leganti piridiltioeterei potenzialmente terdentati (SNS), contenenti in posizione diverse dei gruppi antracenicici, in grado di conferire alle molecole proprietà fluorescenti.

Tali proprietà sono state confermate dall'analisi degli spettri di assorbimento, quattro contenenti il frammento organometallico di palladio(0) η^2 -olefinico, due di frammento palladio(II) η^3 -allilico e due di pallada(II)ciclopentadienilico.

Tali composti, tutti stabili allo stato solido e gran parte anche in soluzione, sono stati esaustivamente caratterizzati mediante spettroscopia NMR ed IR. In particolare in tutti i casi è stato messo in luce il comportamento flussionale in soluzione che prevede il rapido scambio nella coordinazione dei gruppi tioeterei terminali (movimento a tergicristallo). Nel caso dei substrati allilici tale comportamento dinamico risulta integrato dalla classica isomerizzazione η^3 - η^1 - η^3 dell'allile, agevolata dal passaggio attraverso la specie intermedia κ^3 - η^1 , che prevede la tricoordinazione del legante spettatore tiopiridinico.

A seguito della coordinazione dei leganti antracenicici su questi substrati metallici, si è potuta notare una drastica riduzione della fluorescenza che si annulla completamente nel caso dei complessi pallada(II)ciclopentadienilici e palladio(0) η^2 -olefinico. Nel caso dei derivati allilici rimane invece un residuo di luminescenza senza tuttavia un significativo shift della frequenza di emissione.

L'interpretazione del fenomeno è presumibilmente da attribuirsi alla presenza nei complessi di stati eccitati a bassa energia, assenti nel legante libero ed in grado di favorire processi di decadimento non radioattivo.

In prospettiva, si può pensare di utilizzare questi nuovi leganti su centri metallici diversi, considerati soprattutto i risultati incoraggianti ottenuti in termini di luminescenza su centri metallici di Cu^{2+} e Hg^{2+} .

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] V.Balzani, *Memorie di Scienze Fisiche e Naturali "Rendiconti della Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL"*, **1995**, 113, serie V, vol.XIX, parte II.
- [2] V.Balzani, F.Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood: Chichester, U.K. **1991**.
- [3] A.W.Czarnik ed., *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, American Chemical Society, Washington D.C., **1993**.
- [4] F.Bolletta, A.Garelli, M.Montalti, L.Prodi, S.Romano, N.Zaccheroni, L.Canovese, G.Chessa, C.Santo, F.Visentin, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, vol.357, pp.4078-4084.
- [5] E.Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, **2002**.
- [6] J.Tsuji, *Palladium Reagent and Catalyst: New Perspectives for 21st Century*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [7] F.Diederich, P.J.Stang, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [8] R.H.Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, **2005**.
- [9] L.Canovese, F.Visentin, G.Chessa, P.Uguagliati, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, vol.602, pp.155-165.

- [10] L.Canovese, F.Visentin, G.Chessa, P.Uguagliati, C.Santo, G.Bandoli, L.Maini, *Organometallics*, **2003**, vol.22, pp.3230-3238.
- [11] L.Canovese, F.Visentin, G.Chessa, P.Uguagliati, C.Levi, A.Dolmella, G.Bandoli, *Organometallics*, **2006**, vol.25, pp.5355-5365.
- [12] K.Rurack, *Spectrochimica Acta Part A*, **2001**, vol.57, pp.2161-2195.
- [13] H.Hagelin, M.Svensson, B.Akermark, P.O.Norrby, *Organometallics* **1999**, vol.18, pp.4574-4583.
- [14] G.carturan, A.Scrivanti, U.Belluco, F.Morandini, *Inorganica Chimica Acta*, **1978**, vol.27, pp.37-41.
- [15] M.W.vanLaren, C.J. *Elsevier Angewandte International Edition*, **1999**, vol.38, pp.3715-3717.
- [16] L.Canovese, G.Chessa, G.Marangoni, E.Pitteri, F.Visentin, P.Uguagliati *Inorganica Chimica Acta*, **1991**, vol.186, pp.79-86;
- [17] a) T.Scattolin, E.Bortolamiol, S.Palazzolo, I.Caligiuri, T.Perin, V.Canzonieri, N.Demitri, F.Rizzolio, L.Cavallo, B.Dereli, M.V.Mane, S.P.Nolan, F.Visentin, *Chemical Communications*, **2020**, vol.56, pp.12238-12241.
- b) T.Scattolin, E.Bortolamiol, F.Visentin, S.Palazzolo, I.Caligiuri, T.Perin, V.Canzonieri, N.Demitri, F.Rizzolio A.Togni, *Chemistry a European Journal*, **2020**, vol.26, pp.11868-11876.
- c) T.Scattolin, I.Caligiuri, N.Mouawad, M.El Boustani, N.Demitri, F.Rizzolio, F.Visentin, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2019**, vol.179, pp.325-334.
- d) T.Scattolin, L.Canovese, N.Demitri, R.Gambari, I.Lampronti, C.Santo, F.Rizzolio, I.Caligiuri, F.Visentin, *Dalton Transactions*, **2018**,

vol.47, pp.13616-13630.

- [18] L.Canovese, F.Visentin, G.Chessa, P.Uguagliati, C.Levi, A.Dolmella, *Organometallics*, **2005**, vol.2, pp.5537-5584.
- [19] a) L.Canovese, G.Chessa, C.Santo, F.Visentin, P.Uguagliati *Organometallics*, **2002**, vol.21, pp.4342-4349.
b) L.Canovese, F.Visentin, G.Chessa, G.Gardenal, P.Uguagliati, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, vol.622, pp.155-165.
- [20] F.R. Hartley, S.R. Jones, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1974**, vol.66, pp.465-473.
- [21] L.Canovese, F.Visentin, G.Chessa, P.Uguagliati and A.Dolmella, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, vol.601, pp.1-15.
- [22] B.Berlman, *Handbook of Fluorescent Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, **1965**.