Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Studio di Reazioni di Addizione Ossidativa su Complessi di Palladio(0) con Leganti Bidentati a Struttura Chinolinica

Relatore
Ch. Prof. Fabiano Visentin

Co-Relatore
Ch. Prof. Luciano Canovese

Laureando
Chiara Biz
Matricola 820809

Anno Accademico
2013 / 2014

INDICE

1 INTRODUZIONE.....3

2 PARTE SPERIMENTALE.....11
2.1 SOLVENTI E REAGENTI.....11
2.2 STRUMENTAZIONE.....11
2.3 SINTESI DEL PRECURSORE DI Pd(0).....12
2.4 SINTESI DEI LEGANTI CHINOLINICI.....13
2.4.1 Sintesi dei precursori chinolinici.....13
2.4.2 Sintesi dei leganti tiochinolinici.....17
2.4.3 Sintesi dei leganti fosfinochinolinici.....21
2.5 SINTESI DEI COMPLESSI CHINOLINICI DI Pd(0).....23
2.6 SINTESI DEI COMPLESSI CHINOLINICI DI Pd(II).....29
2.6.1 Sintesi dei complessi di Pd(II) con TtBQ.....29
2.6.2 Sintesi dei complessi di Pd(II) con TtBQ-Me.....32
2.6.3 Sintesi dei complessi di Pd(II) con TMQ.....36
2.6.4 Sintesi dei complessi di Pd(II) con DPPQ.....37
2.6.5 Sintesi dei compelssi di Pd(II) con DPPQ-Me.....39
2.7 SINTESI DEI COMPLESSI ALLENILICI E PROPARGILICI DI Pd(II).....43
2.8 SINTESI DEI COMPLESSI ALLILICI DI Pd(II).....46
2.9 STUDI DI REATTIVITA'.....48
2.9.1 Prove preliminari di reattività NMR.....48
2.9.2 Studi cinetici mediante spettrofotometria UV/vis.....49

3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....50
3.1 I LEGANTI CHINOLINICI.....50
3.2 I COMPLESSI DI Pd(0).....54
3.3 REAZIONI DI ADDIZIONE OSSIDATIVA.....61
3.3.1 Reazioni con ioduri arilici.....61
3.3.2 Reazioni con bromuri benzilici.....68

3.4 REATTIVITA' CON CLORURI ALLILICI E PROPARGILICI.....78
3.4.1 I cloruri allilici.....78
3.4.2 Gli alogenuri propargilici.....82
3.5 STUDI CINETICI.....92

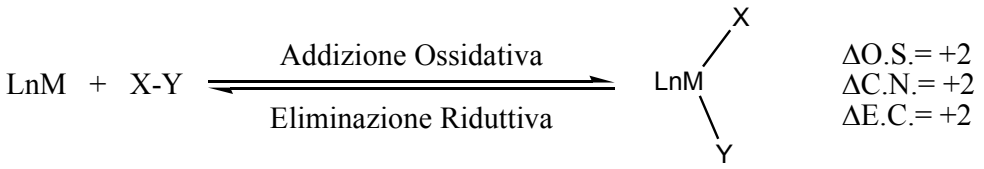
4 CONCLUSIONI.....100

5 BIBLIOGRAFIA.....102

6 APPENDICE.....105

1 INTRODUZIONE

Le addizioni ossidative rappresentano una classe di reazioni particolarmente importante nella chimica organometallica degli elementi di transizione e possono essere schematicamente descritte come un'introduzione simultanea di una coppia di leganti anionici X e Y sul centro metallico M a seguito della rottura del legame della molecola X-Y e della formazione di due nuovi legami M-X e M-Y. La reazione inversa è nota come eliminazione riduttiva e comporta invece l'espulsione della molecola X-Y dal complesso M(X)(Y) e molto spesso rappresenta lo stadio terminale in molti processi catalitici (*Schema 1*).



Schema 1

Durante lo stadio ossidativo il conteggio elettronico riferito al sito metallico, il numero di coordinazione del complesso risultante e lo stato formale di ossidazione di M crescono di due unità ed è proprio l'aumento di quest'ultimo a conferire il nome al processo. Le reazioni di addizione ossidativa possono decorrere con diversi meccanismi, tuttavia l'aumento del conteggio elettronico implica che il centro metallico debba possedere almeno un orbitale vuoto ad energia ragionevolmente bassa (LUMO), in cui ospitare due ulteriori elettroni. Per soddisfare questo requisito è necessario partire o da un complesso a 16 elettroni (o meno), oppure da un complesso a 18 elettroni che per espulsione di un legante liberi tale orbitale. Inoltre il complesso metallico deve essere coordinativamente insaturo in modo da permettere la simultanea formazione dei due nuovi legami M-X e M-Y. Il cambiamento nello stato di ossidazione implica che anche il centro metallico coinvolto nel processo debba possedere uno stato di ossidazione stabile di due unità maggiore rispetto a quello che possiede nel complesso iniziale. La reazione dunque è più facilmente realizzabile con composti aventi un centro metallico elettron-ricco, condizione questa che può essere soddisfatta utilizzando complessi di metalli in basso stato di ossidazione,

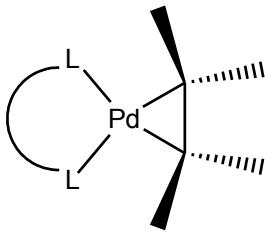
preferibilmente neutri (o addirittura anionici) e dotati di leganti spettatori fortemente elettron-donatori e/o debolmente π accettori.
L'equilibrio addizione ossidativa-eliminazione riduttiva è comunemente tutto spostato in una delle due direzioni, i processi quindi nella stragrande maggioranza dei casi non sono reversibili ed è in genere la forza dei rispettivi legami M-X, M-Y e X-Y a governare la termodinamica del sistema.

Tra le specie interessate dal processo di addizione ossidativa i complessi di palladio rivestono una notevole importanza e sono stati tra i più estesamente esplorati, soprattutto perché sono coinvolti in molti processi catalitici di cross-coupling condotti in fase omogenea.
Una caratteristica che rende il metallo particolarmente adatto a questo proposito è la disponibilità di due stati di ossidazione, 0 e +2, entrambi ragionevolmente stabili, e quindi disposti ad attivarsi per dare rispettivamente addizioni ossidative ed eliminazioni riduttive. Scendendo più nel dettaglio si ricorda che i composti del palladio tendono generalmente ad assumere nello stato di ossidazione 0 (con configurazione elettronica d^{10}) una geometria trigonale planare o tetraedrica. La conversione da Pd(0) a Pd(II) durante questi processi si realizza perciò in linea generale con un rilascio preliminare di uno o due leganti in modo da consentire la formazione dei nuovi legami Pd-X e Pd-Y, consentendo al complesso finale di Pd(II) di adottare la classica geometria planare quadrata tipica dei sistemi a configurazione elettronica d^8.
Un'altra pregiata proprietà del palladio è che, appartenendo alla seconda serie di transizione, i suoi complessi possiedono una buona reattività (se paragonata a quella dei più inerti composti di platino) senza che questo pregiudichi la selettività dei processi, rischio che si corre sovente con i composti dei più reattivi elementi della prima serie di transizione come ad esempio il nichel, per il quale la relativa accessibilità dello stato di ossidazione +1 può innescare meccanismi radicalici di difficile controllo [1]. Questo aspetto è di grande importanza qualora si desiderasse intraprendere, con qualche probabilità di successo, degli studi quantitativi di tipo cinetico.

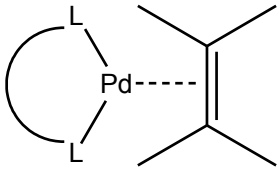
Tra i potenziali composti di Pd(0) che si prestano a promuovere questa tipologia di reazioni, l'attenzione del gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il lavoro di tesi, si è soffermata sulla classe di complessi trigonali planari con formulazione [(L-L)Pd(η^2-olefina)] [2].
In generale il legame Pd-olefina è descritto adeguatamente da una struttura ibrida risultante dalla combinazione di due modelli limite: il cosi detto modello *"metallaciclopropano"* con l'olefina che agisce da legante bidentato perdendo dunque la sua planarità (l'interazione è perciò descritta

da due legami sigma che connettono i tre centri atomici) e quello proposto da *Dewar-Chatt-Ducanson* [3] in cui l'olefina si comporta da legante monodentato (l'interazione è riconducibile alla combinazione di una σ-donazione dall'orbitale π pieno dell'alchene verso un orbitale d vuoto di opportuna simmetria del metallo e di una contestuale π-retrodonazione da un'orbitale pieno del metallo a quello di antilegame π* dell'alchene) (*Schema 2*). Quest'ultimo fenomeno in particolare determina un significativo allungamento del legame C-C dell'olefina, in seguito al parziale abbassamento dell'ordine di legame come è stato dimostrato da dati strutturali di difrattometria ai raggi X che hanno consentito di stimare in circa 0.1 Å l'allungamento a seguito della coordinazione su un centro metallico Pd(0) [4].

Bisogna precisare inoltre che strutturalmente l'olefina giace su un piano perpendicolare a quello di coordinazione dei legante ancillari.



Modello '*metallaciclopropano*'

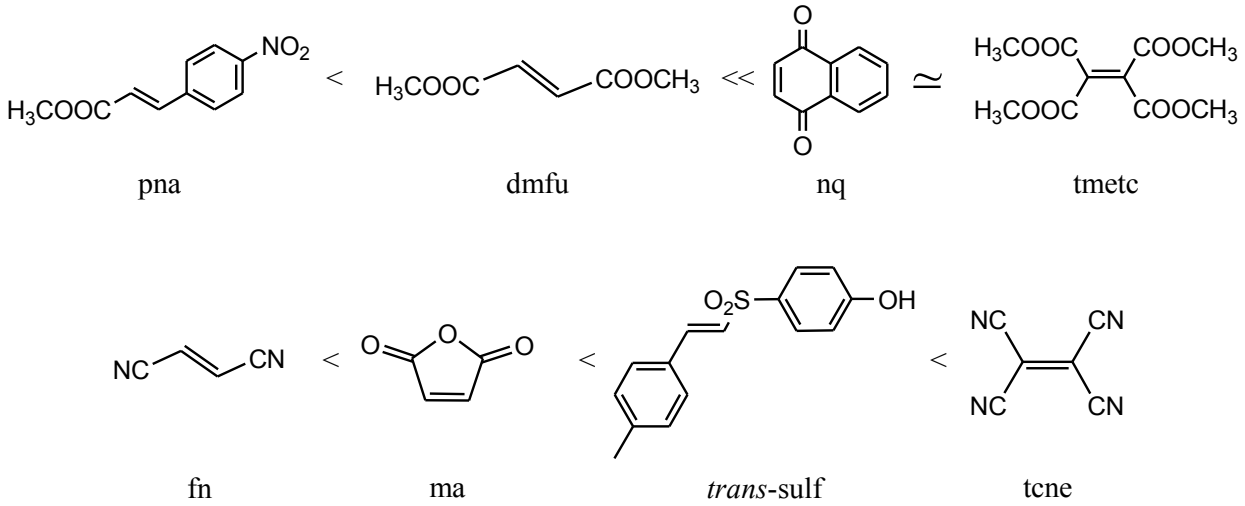


Modello *Dewar-Chatt-Duncanson*

Schema 2

In composti in basso stato di ossidazione, come quelli qui considerati, la π-retrodonazione gioca un ruolo di primo piano nella stabilizzazione del legame Pd(0)-olefina e diventa perciò importante valutare l'effetto che sono in grado di esercitare su di essa tanto la natura dei leganti spettatori quanto quella dei sostituenti dell'olefina. In particolare risulta ovvio che essa è favorita da un aumento di densità elettronica sul centro metallico (leganti spettatori elettron-donatori) e da una sua diminuzione sul frammento olefinico (sostituenti elettron-attrattori).

In ricerche precedenti si è potuto stabilire una sequenza relativa alla capacità di una serie di olefine di stabilizzare il legame con il centro metallico, la quale è indipendente dalla natura del legante ancillare chelante impiegato nella sintesi dei complessi [5]. La sua estensione completa è presentata in *Schema 3*:



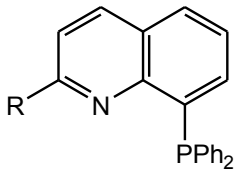
Schema 3: Sequenza di stabilità da determinazione delle costanti Ke di scambio olefinico

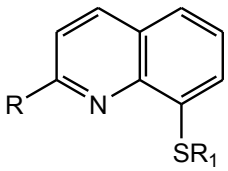
$$[(L\text{-}L')Pd(\eta^2\text{-olefina1})] + \text{olefina2} \rightleftharpoons [(L\text{-}L')Pd(\eta^2\text{-olefina2})] + \text{olefina1}$$

Da questi studi si ricava l'utile informazione pratica che il dimetilfumarato (dmfu) è probabilmente l'olefina che meglio potrebbe adattarsi alle reazioni di addizione ossidativa. Il suo legame con il palladio risulta infatti sufficientemente forte da garantire ai complessi una buona stabilità, senza per questo rendere proibitivo in termini energetici il rilascio dell'olefina e quindi in definitiva il realizzarsi del processo ossidativo.

Questa duplice valenza ha consentito l'impiego di complessi del tipo [(P-N)Pd(η^2-dmfu)] (P-N= legante bidentato immino-fosfinico) in catalisi di cross-coupling di Stille, laddove i medesimi substrati, stabilizzati dal fumaronitrile (fn), più saldamente legato al centro metallico, sono risultati disattivanti. In quell'occasione è stato accertato che, essendo il *rate determining step* del processo l'addizione ossidativa, la labilità dell'olefina giocava un ruolo fondamentale nel definire l'efficienza del catalizzatore [6].

Basandosi su questi presupposti si è pensato di intraprendere un'interessante indagine sull'efficienza di complessi caratterizzati dalla funzione organometallica [Pd(η^2-dmfu)] recanti leganti spettatori bidentati a struttura chinolinica nelle reazioni di addizione ossidativa (*Schema 4*). In generale si tratta di leganti planari rigidi che, per questa loro caratteristica, si prestano a stabilizzare tanto i complessi trigonali di [Pd(η^2-olefina)], che quelli planari quadrati di Pd(II) prodotti dal processo ossidativo.



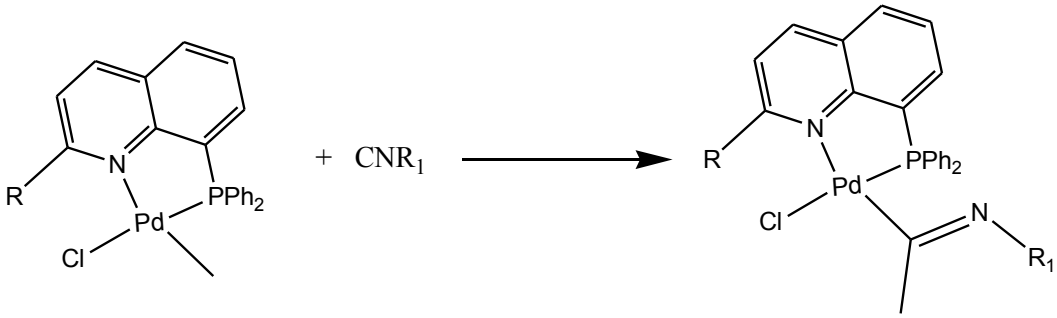


R= H (DPPQ)
R= CH_3 (DPPQ-Me)

R= H, R_1=CH_3 (TMQ)
R= CH_3, R_1= CH_3 (TMQ-Me)
R= H, R_1= $C(CH_3)_3$ (TtBQ)
R= CH_3, R_1= $C(CH_3)_3$ (TtBQ-Me)

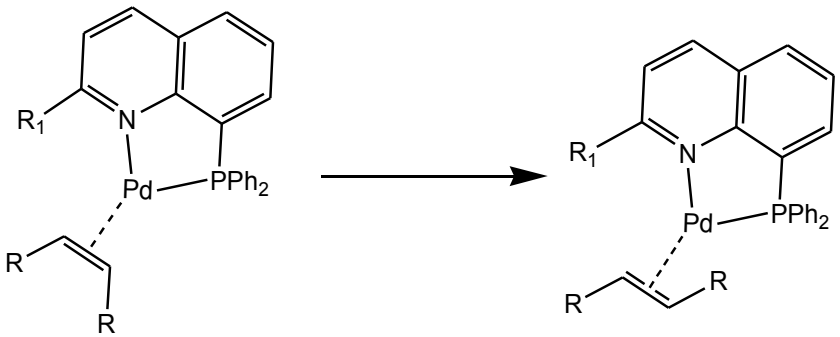
Schema 4

I leganti fosfinochinolinici hanno già avuto modo di esprimere la loro efficienza nella promozione di reazioni selettive di monoinserzioni di isonitrile in complessi di palladio-metile [7] (*Schema 5*).



Schema 5

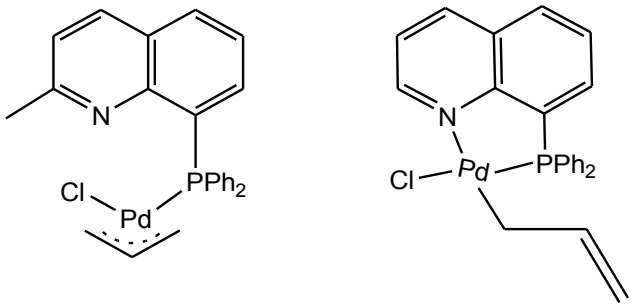
In altra sede è stato invece dimostrato che la maggior capacità *trans*-labilizzante del dente fosfinico rispetto a quello azotato si trova alla base della reazione di isomerizzazione *cis-trans* delle olefine promossa da complessi di Pd(0) dotati di questi leganti spettatori [8] (*Schema 6*):



R= $COOCH_3$, SO_2-Ph-CH_3
R_1 = H, CH_3

Schema 6

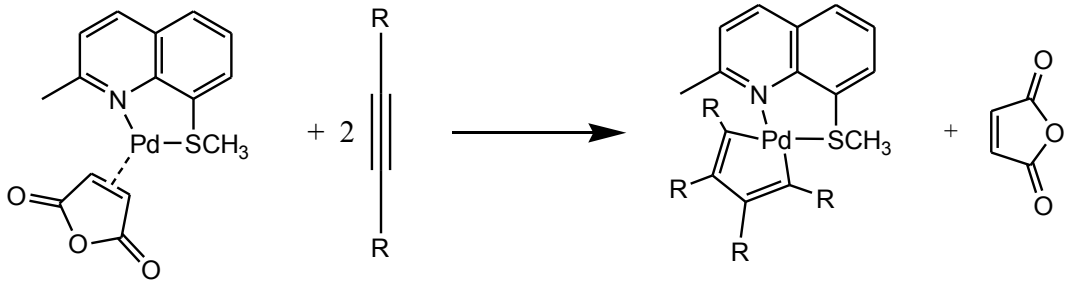
Inoltre è stato accertato che la presenza del sostituente metilico in *orto* all'azoto chinolinico (posizione 2) è in taluni casi in grado di indebolire il legame Pd-N, favorendo strutture monodentate κ^1-P. Così l'apticità dei complessi allilici di Pd(II) è diversa a seconda che si usi il legante metilico DPPQ-Me o non metilico DPPQ [9] come descritto nello *Schema 7* sotto riportato.



Schema 7

Questo ovviamente incide molto sull'esito delle reazioni di attacco nucleofilo sul frammento allilico coordinato o di inserzione di isonitrili [10].

Al contrario finora sono stati molto meno impiegati i leganti tiochinolinici, tra i quali tuttavia la TMQ-Me ha dimostrato una certa efficienza nel promuovere reazioni di ciclometallazione [11] (*Schema 8*):



R= $COOCH_3$

Schema 8

Infine per quanto riguarda i substrati impiegati nelle reazioni di addizione ossidativa su complessi di Pd(0), considerata la rilevanza della materia, studi approfonditi hanno consentito di enunciare alcune caratteristiche generali.

Innanzitutto, limitando in questa sede la nostra attenzione agli alogenuri organici (RX), la seguente sequenza di reattività appare ormai assodata [12]:

Allile, Propargile > Benzile, Acile > Alchenile, Alchinile > Arile > Alchile semplice

Da cui si evince che gli alogenuri β,γ-insaturi rappresentano la classe di composti più reattivi, a cui segue quella degli α,β-insaturi, sottolineando abbastanza chiaramente l'importanza del doppio legame vicinale nell'economia globale del processo. Si rimarca inoltre che la presenza di sostituenti elettron-attrattori nel frammento organico è in grado, *ceteris paribus*, di incrementare ulteriormente la reattività dei substrati.

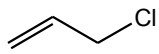
Per ciò che riguarda la natura dell'alogenuro X^- un ordine sostanzialmente consolidato di reattività è il seguente:

I > OTf > Br > Cl >> F

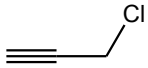
La stereochimica del processo non si presta invece ad essere generalizzata altrettanto facilmente. Nel caso di substrati otticamente attivi si può infatti registrare sia ritenzione [13] che inversione [14] di configurazione, in dipendenza della natura del substrato e del complesso di Pd(0). Da ciò si deduce che possibili meccanismi per questa tipologia di reazioni siano anche probabilmente molto diversi, in dipendenza dello specifico sistema preso in esame, anche se qualche conclusione definitiva è stata raggiunta. Per esempio, la maggior reattività degli alogenuri recanti un'insaturazione ha tuttavia ragionevolmente suggerito una pre-coordinazione π del legame C=C sul substrato di Pd(0), che predispone favorevolmente i siti attivi al successivo processo di addizione ossidativa.

Su queste premesse si è deciso di intraprendere uno studio sistematico al fine di definire l'utilizzabilità di substrati di [Pd(η^2-dmfu)] con leganti ancillari chinolinici (alcuni dei quali sintetizzati per la prima volta in questa sede) in reazioni di addizione ossidativa con alcuni alogenuri organici (compendiati in *Schema 9*) per ottenere nuovi complessi organometallici di Pd(II).

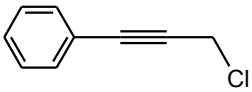
L'influenza dei substrati organici utilizzati e del solvente saranno vagliati al fine di ottenere un protocollo di sintesi ottimale. Inoltre per i più reattivi alogenuri alchilici e propargilici, verrà anche proposto un dettagliato studio cinetico inteso a chiarire la sequenza di reazioni elementari che caratterizzano il processo.



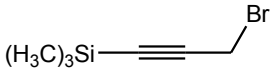
3-cloro-1-propene
(allil cloruro)



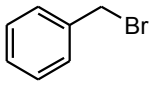
3-cloro-1-propino
(propargil cloruro)



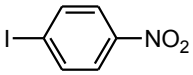
3-cloro-1-fenil-1-propino
(fenil propargil cloruro)



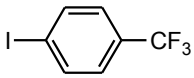
3-bromo-1(trimetilsilil)
-1-propino



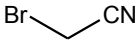
bromo metilbenzene



1-iodio-4-nitro
benzene



1-iodio-4-(trifluorometil)
benzene



2-bromo acetonitrile

Schema 9

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 SOLVENTI E REAGENTI

L'impiego dei sottoelencati solventi ha richiesto un'anidrificazione preliminare secondo le seguenti procedure:

- distillazione su benzofenone e sodio metallico per il tetraidrofurano;
- distillazione su calcio idruro per il diclorometano;
- trattamento a riflusso con setacci molecolari 4A e successiva distillazione per l'acetone.

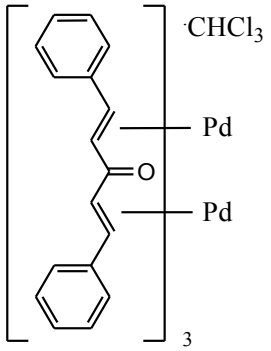
Tutte queste operazioni sono condotte in atmosfera inerte (Argon).
L'acetonitrile è stato acquistato anidro in confezioni in atmosfera di Argon.
Il cloroformio utilizzato per gli studi cinetici è stato conservato su argento metallico.
Tutti gli altri reagenti e solventi sono stati usati come forniti commercialmente senza ulteriori purificazioni.

2.2 STRUMENTAZIONE

Gli spettri infrarossi sono stati ottenuti mediante spettrofotometro FT/IR Spectotrum One Perkin Elmer®.
Gli spettri ^{1}H, ^{13}C e ^{31}P sono stati registrati mediante spettrofotometro NMR Bruker® Advance 300.
Gli spettri UV/vis sono stati ottenuti mediante spettrofotometro Lambda 40 UV/vis Perkin Elmer®.
L'analisi matematica dei dati emersi durante le prove sperimentali è stata effettuata tramite l'utilizzo di software quali OriginPro® versione 7.5 e Scientist.

2.3 SINTESI DEL PRECURSORE DI Pd(0)

Sintesi di $[Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3]$



In un pallone da 500 mL si inseriscono 4.00 g (48.76 mmol) di acetato di sodio, 4.61 g (19.68 mmol) di *trans*,*trans* dibenzilidenacetone (DBA) e 150 mL di metanolo. La sospensione ottenuta è scaldata a 50°C sotto vigorosa agitazione fino alla completa dissoluzione del DBA; si inseriscono a questo punto 1.05 g (5.933 mmol) di $PdCl_2$ e si lascia agitare per 4 ore, osservando il progressivo viraggio della sospensione da marrone a viola scuro.

Si raffredda quindi il sistema prima a temperatura ambiente e poi in frigorifero.

Il precipitato viola di $Pd(DBA)_2$ così ottenuto è filtrato su goch e lavato prima con acqua bidistillata e dopo, velocemente, con acetone freddo ponendolo infine ad essiccare sotto vuoto per 24 ore.

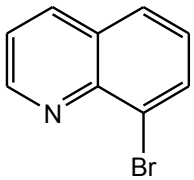
A questo punto si ridiscioglie il $Pd(DBA)_2$ in $CHCl_3$ bollente (circa 250 mL), si filtra a caldo la soluzione viola e per lenta diffusione di etere etilico (circa 500 mL) e successivo raffreddamento in frigorifero per tre/quattro giorni, si ottiene la precipitazione del prodotto finale. Si filtra su gooch il solido cristallino viola formatosi, si lava con etere etilico e si ripone in essiccatore sotto vuoto.

Si ottengono 2.73 g di complesso corrispondenti ad una resa del 89%.

2.4 SINTESI DEI LEGANTI CHINOLINICI

2.4.1 SINTESI DEI PRECURSORI CHINOLINICI

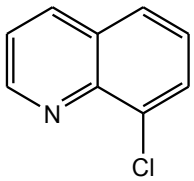
Sintesi di 8-bromo chinolina



In un pallone da 100 mL a due colli si inseriscono 10.00 g (58.13 mmol) di 2-bromo anilina e 31 mL di acido metansolfonico. Si munisce un collo con un refrigerante e l'altro con imbuto gocciolatore e sotto agitazione si porta il sistema alla temperatura di 125°C con un bagno ad olio. Si addizionano quindi in sequenza 8.24 g (36.61 mmol) di acido *meta*-nitrobenzensolfonico di sodio e 0.48 g (2.112 mmol) di $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, e lentamente dall'imbuto gocciolatore 4 ml (58.08 mmol) di glicerolo. Si effettuano poi altre due aggiunte di glicerolo di 4 mL (58.08 mmol) a distanza di circa 3 ore una dall'altra (in totale se ne inseriscono 12 mL, pari a 174.2 mmol). Dopo l'ultima addizione si lascia il sistema sotto vigorosa agitazione a 125°C per 12 ore, al termine delle quali si porta la soluzione marrone/nerastra molto densa a temperatura ambiente, si trasferisce in un pallone da 500 mL (si può eventualmente aggiungere un opportuno volume di acqua distillata per facilitare l'operazione) e si addiziona una soluzione acquosa al 30% di NaOH, finché non raggiunge un pH di 14, raffreddando il pallone con un bagno a ghiaccio. Si estrae a questo punto la fase organica con dietil etere e la si tratta con una soluzione satura di H_2O/NaCl, ponendo infine ad anidrificare con $MgSO_4$. Dopo filtrazione su gooch si tira a secco in rotavapor la soluzione giallognola ottenendo un olio bruno che viene asciugato ulteriormente in pompa.
Si ottengono 9.86 g corrispondenti ad un 82% di resa.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 7.43 (dd, 1H, J = 8.1, 7.5 Hz, H^6), 7.49 (dd, 1H, J = 8.3, 4.2 Hz, H^3), 7.82 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H^5), 8.08 (dd, 1H, J = 7.5, 1.2 Hz, H^7), 8.19 (dd, 1H, J = 8.3, 1.6 Hz, H^4), 9.07 (dd, 1H, J = 4.2, 1.6 Hz, H^2).

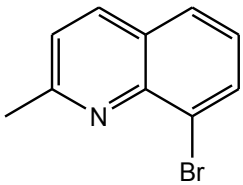
Sintesi di 8-cloro chinolina



In un pallone da 100 mL a due colli si inseriscono 7.42 g (58.13 mmol) di 2-cloro anilina e 31 mL di acido metansolfonico. Si dota uno dei due colli con un refrigerante e l'altro con un imbuto gocciolatore e, sotto agitazione, si porta il sistema alla temperatura di 125°C avvalendosi di un bagno ad olio. Si addizionano quindi in sequenza 8.25 g (36.61 mmol) di acido *meta*-nitrobenzensolfonico di sodio, 0.48 g (2.112 mmol) di $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 4 mL (58.08 mmol) di glicerolo, utilizzando l'imbuto gocciolatore. Si effettuano poi altre due aggiunte di glicerolo di 4 mL (58.08 mmol) a distanza di 3 ore una dall'altra (in totale sono inseriti 12 mL di glicerolo, 174.23 mmol). Dopo l'ultima addizione si lascia il sistema sotto vigorosa agitazione a 125°C per 12 ore, al termine delle quali si porta la soluzione marrone/nerastra molto densa a temperatura ambiente e si addiziona una soluzione acquosa al 30% di NaOH fino a viraggio basico, raffreddando il pallone con un bagno a ghiaccio. Si estrae la fase organica così ottenuta con dietil etere; lavando più volte l'estratto con una soluzione satura di H_2O/NaCl. Si anidrifica quindi la soluzione eterea con $MgSO_4$, la si filtra su gooch e si tira a secco al rotavapor ottenendo un olio bruno che viene asciugato ulteriormente in pompa.
Si ottengono 7.86 g corrispondenti ad una resa del 83%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 7.47-7.53 (m, 2H, H^6, H^3), 7.78 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H^5), 7.87 (dd, 1H, J = 7.5, 1.2 Hz, H^7), 8.21 (dd, 1H, J = 8.3, 1.7 Hz, H^4), 9.08 (dd, 1H, J = 4.2, 1.7 Hz, H^2).

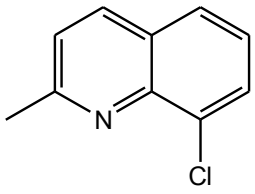
Sintesi di 8-bromo-2-metil chinolina



In un pallone da 100 mL a due colli si inseriscono 9.97 g (57.96 mmol) di 2-bromo anilina e 30 mL di HCl 6N dotando un collo con un refrigerante e l'altro con un imbuto gocciolatore. Si porta quindi il sistema alla temperatura di 115°C scaldando con un bagno ad olio e, sotto agitazione, si addizionano goccia a goccia 5 mL (60.78 mmol) di crotonaldeide precedentemente caricati nell'imbuto gocciolatore (durante l'aggiunta la soluzione vira da giallo a rosso). Si lascia sotto vigorosa agitazione per due ore, al termine delle quali si riporta il sistema a temperatura ambiente. Si versa la soluzione in un pallone da 250 mL e sotto agitazione si addizionano 7.97 g di $ZnCl_2$ (58.48 mmol) lasciando agire per circa 30 minuti a temperatura ambiente e 15 minuti a circa 0°C (si nota la formazione di un precipitato giallognolo/marroncino). Si filtra su gooch lavando il solido prima con alcune aliquote di HCl 3N freddo, poi con 2-propanolo ed infine con dietil etere. Si pone il solido grezzo giallognolo così ottenuto in essiccatore sotto vuoto per un paio di ore, trasferendolo poi in una beuta e trattandolo con una soluzione di acqua distillata e ammoniaca in rapporto 1:1 e tenendo sotto agitazione per circa 30 minuti. Si estrae la fase organica con dietil etere, si anidrifica con $MgSO_4$, si filtra su gooch recuperando in un pallone la soluzione giallognola che viene quindi tirata in pompa rotativa ottenendo un solido giallo paglierino.
Sono sintetizzati 5.94 g di prodotto pari ad una resa del 46%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 2.84 (s, 3H, quinoline-CH_3), 7.32-7.39 (m, 2H, H^6, H^3), 7.74(dd, 1H, J = 8.1, 1.2 Hz, H^5), 8.03 (dd, 1H, J = 7.5, 1.2 Hz, H^7), 8.05 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^4).

Sintesi di 8-cloro-2-metil chinolina

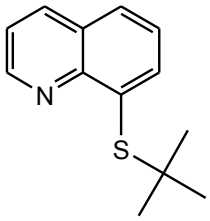


In un pallone da 100 mL a due colli, muniti rispettivamente di un refrigerante e di un imbuto gocciolatore, si inseriscono 7.39 g (57.93 mmol) di 2-cloro anilina e 30 mL di HCl 6N. Si porta il sistema alla temperatura di 115°C utilizzando un bagno ad olio e, sotto agitazione, si addiziona goccia a goccia la crotonaldeide (5 mL, 60.78 mmol) precedentemente caricata nell'imbuto gocciolatore (durante l'aggiunta la soluzione vira da giallo a rosso). Si lascia sotto vigorosa agitazione per due ore, al termine delle quali si porta il sistema a temperatura ambiente. Si versa la soluzione in un pallone da 250 mL e sotto agitazione si addizionano 7.90 g di $ZnCl_2$ (57.96 mmol) mantenendo il sistema per circa 30 minuti a temperatura ambiente ed ulteriori 15 minuti a circa 0°C (si nota la formazione di un precipitato giallognolo). Si filtra su gooch lavando il solido prima con alcune aliquote di HCl 3N freddo, poi con 2-propanolo ed infine con dietil etere. Si pone il solido grezzo giallastro così ottenuto in essiccatore sotto vuoto per un paio di ore; lo si trasferisce quindi in una beuta e lo si tratta con una soluzione di acqua distillata e ammoniaca (in rapporto 1:1) per circa 30 minuti sotto agitazione. Si estrae la fase organica con dietil etere, si anidrifica con $MgSO_4$ e si filtra su gooch recuperando in un pallone la soluzione gialla che viene portata a secco al rotavapor e poi tirata in pompa ottenendo un solido giallo chiaro.
Sono ottenuti 3.67 g pari ad una resa del 36%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 2.84 (s, 3H, quinoline-CH_3), 7.37 (d, 1H, J = 8.4, Hz, H^3), 7.41 (dd, 1H, J = 8.1, 7.8 Hz, H^6), 7.71 (dd, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, H^5), 8.03 (dd, 1H, J = 7.8, 1.4 Hz, H^7), 8.07 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^4).

2.4.2 SINTESI DEI LEGANTI TIOCHINOLINICI

Sintesi di 8-(*tert*-butiltio)chinolina (TtBQ)



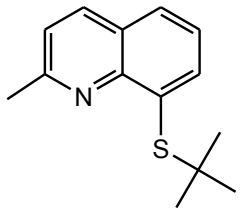
In un pallone da 250 mL munito di refrigerante si inseriscono 9.90 g (47.82mmol) di 8-bromo chinolina e 50 mL di dimetilsolfossido. Una volta sciolta la chinolina si aggiungono nell'ordine: 32.3 mL (286.9 mmol) di 2-metil-2-propantiolo e 21.46 g (382.5 mmol) di KOH. Si porta il sistema a 80°C con un bagno ad olio lasciando in agitazione per almeno 72 ore (è questo il tempo richiesto per ultimare la reazione che viene monitorata mediante TLC), al termine delle quali si raffredda a temperatura ambiente. Si addizionano quindi 50 mL di acqua distillata e si estrae con dietil etere. Separate le due fasi si tratta quella eterea con acqua distillata e a seguire con una soluzione satura di $NaCl/H_2O$, si anidrifica quindi con $MgSO_4$, si filtra su gooch direttamente in un pallone e si concentra al rotavapor la soluzione rossastra ottenendo un solido rosso che viene asciugato ulteriormente in pompa. Si purifica il prodotto sciogliendolo a caldo in esano e riponendolo in freezer per 15/24 ore. Si ottiene così un precipitato rosso che viene filtrato su gooch, lavato con esano e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 7.56 g pari ad una resa del 73%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 1.40 (s, 9H, ^{t}Bu), 7.44 (dd, 1H, J = 8.3, 4.2 Hz, H^3), 7.53 (dd, 1H, J = 8.2, 7.2 Hz, H^6), 7.84 (dd, 1H, J = 8.2, 1.4 Hz, H^5), 8.06 (dd, 1H, J = 7.2, 1.4 Hz, H^7), 8.18 (dd, 1H, J = 8.3, 1,8 Hz, H^4), 9.08 (dd, 1H, J = 4.2, 1.8 Hz, H^2).

^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 31.2 (CH_3, C*Me*$_3$), 47.2 (C, *C*Me$_3$), 121.2 (CH, C^3), 125.9 (CH, C^6), 128.9 (C, C^{10}), 128.8 (CH, C^5), 133.8 (C, C^8), 136.4 (CH, C^4), 138.3 (CH, C^7), 149.4 (C, C^9), 150.5 (CH, C^2).

Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1591 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

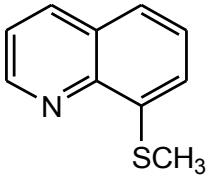
Sintesi di 8-(*tert*-butiltio)-2-metil chinolina (TtBQ-Me)



In un pallone da 250 mL dotato di refrigerante si inseriscono 6.08 g (27.38 mmol) di 8-bromo-2-metil chinolina e 50 mL di dimetilsolfossido. Una volta sciolta la chinolina si addizionano in sequenza: 18.5 mL (164.3 mmol) di 2-metil-2-propantiolo e 12.29 g (219.0 mmol) di KOH. Si scalda il sistema con un bagno ad olio prima a 80°C per 48 ore e poi a 110°C fino a completamento della reazione (monitorandone mediante TLC il grado di avanzamento). Dopo aver riportato la soluzione bruna a temperatura ambiente si addizionano 50 mL di acqua distillata e si estrae con dietil etere; separata la fase organica la si lava con acqua distillata e a seguire con una soluzione satura di $NaCl/H_2O$. Si anidrifica con $MgSO_4$ anidro, si filtra su gooch direttamente in un pallone e si concentra al rotavapor la soluzione marrone scura ottenendo un olio bruno che viene asciugato ulteriormente in pompa. Si purifica il prodotto sciogliendolo a caldo in esano e riponendolo prima in frigo per un paio d'ore e quindi in freezer per 24 ore. Il solido ottenuto è infine filtrato su gooch. Dalle acque madri è possibile ricavare una nuova aliquota di prodotto.
Si ottengono complessivamente 5.29 g di prodotto corrispondenti ad una resa del 83%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 1.40 (s, 9H, ^{t}Bu), 2.81 (s, 3H, quinoline-CH_3), 7.31 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^3), 7.44 (dd, 1H, J = 8.1, 7.2 Hz, H^6), 7.77 (dd, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, H^5), 8.00 (dd, 1H, J = 7.2, 1.4 Hz, H^7), 8.04 (d, 1H, J = 8.40 Hz, H^4).

Sintesi di 8-(metiltio)chinolina (TMQ)



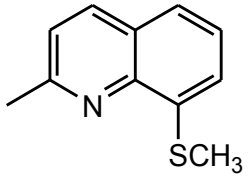
In un pallone da 100 mL munito di refrigerante si inseriscono 4.75 g (29.04 mmol) di 8-cloro chinolina e 50 mL di dimetilsolfossido. Si aggiungono quindi nell'ordine: 4.07 g (58.07 mmol) di sodio metantiolato e 1.63 g (29.04 mmol) di KOH. Il sistema sotto vigorosa agitazione è quindi riscaldato ad 80°C con un bagno ad olio e così mantenuto per 24 ore (monitorando il decorso della reazione mediante TLC). Alla fine si riporta la soluzione bruna a temperatura ambiente. Si addizionano quindi 50 mL di acqua e si estrae la miscela risultante con dietil etere; la fase organica è poi trattata con acqua distillata e da ultimo con una soluzione satura di $NaCl/H_2O$. Si anidrifica con $MgSO_4$, si filtra su gooch e si concentra al rotavapor la soluzione giallognola ottenendo un solido giallino che viene asciugato ulteriormente in pompa.
Si ottengono 4.05 g pari ad una resa del 80%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 2.60 (s, 3H, SCH_3), 7.40-7.60 (m, 4H, H^3, H^6, H^5, H^7), 8.15 (dd, 1H, J = 8.3, 1,7 Hz, H^4), 8.96 (dd, 1H, J = 4.2, 1.8 Hz, H^2).

^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 14.2 (CH_3, SCH_3), 121.6 (CH, C^3), 122.7 (CH, C^6), 123.4 (CH, C^7), 126.5 (CH, C^5), 128.0 (C, C^{10}), 136.2 (CH, C^4), 139.9 (C, C^8), 145.3 (C, C^9), 149.0 (CH, C^2).

Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1591 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

Sintesi di 2-metil-8-(metiltio)chinolina (TMQ-Me)

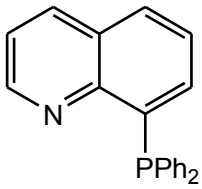


In un pallone da 100 mL si sciolgono 3.56 g (20.04 mmol) di 8-cloro-2-metil chinolina in 50 mL di dimetilsolfossido. Si inseriscono poi in sequenza: 2.81 g (40.08 mmol) di sodio metantiolato e 1.12 g (20.04 mmol) di KOH. Si scalda quindi a 80°C con un bagno ad olio e si mantiene il sistema sotto vigorosa agitazione per 36 ore. La miscela di reazione è quindi riportata a temperatura ambiente, si addizionano a questo punto 50 mL di acqua distillata e si estrae con dietil etere. Si separa la fase organica e la si tratta con acqua distillata ed a seguire con una soluzione satura di $NaCl/H_2O$. Dopo anidrificazione con $MgSO_4$ si filtra su gooch e si concentra al rotavapor ottenendo un solido rosso che viene asciugato ulteriormente in pompa. Si purifica il prodotto sciogliendolo in esano a caldo e lasciandolo prima in frigo per un paio d'ore e poi in freezer per uno o due giorni. Si filtra infine il precipitato rosso su gooch, si lava con dietil etere e si pone in essiccatore.
Si ottengono 2.08 g corrispondenti ad un 55% di resa.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 2.58 (s, 3H, SCH_3), 2.79 (s, 3H, quinoline-CH_3), 7.33 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^3), 7.38 (dd, 1H, J = 7.2, 1.4 Hz, H^7), 7.44 (dd, 1H, J = 7.9, 7.2 Hz, H^6), 7.53 (dd, 1H, J = 7.9, 1.4 Hz, H^5), 8.02 (d, 1H, J = 8.40 Hz, H^4).

2.4.3 SINTESI DEI LEGANTI FOSFINOCHINOLINICI

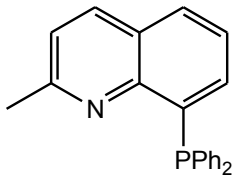
Sintesi di 8-(difenilfosfino)chinolina (DPPQ)



In un pallone da 100 mL a due colli si inseriscono 4.00 g (19.32 mmol) di 8-bromo chinolina ed un'ancoretta magnetica. Si colloca su un collo un setto poroso e sull'altro una coda collegata con un palloncino di gas inerte (Argon). Si porta il sistema in atmosfera inerte e poi si iniettano 20 mL di THF anidro. Si prepara un bagno freddo di acetone e N_2 liquido a -78°C collocandolo poi sotto il pallone. Una volta che il sistema si è stabilizzato a questa temperatura, sotto forte agitazione si addizionano goccia a goccia 9.70 mL (19.32 mmol) di una soluzione 2M di *n*-butil litio in cicloesano (la soluzione si scurisce). Si lascia agire per una trentina di minuti, dopo di che si inseriscono molto lentamente 3.47 mL (19.32 mmol) di cloro difenilfosfina. Si lascia in agitazione per 30 minuti prima a -78°C e poi a -40°C per altri 30 minuti. Si sostituisce quindi il bagno di acetone/N_2 liquido con uno di acqua e ghiaccio, portando il sistema a circa 0°C, temperatura mantenuta per circa 60 minuti. Da ultimo si aumenta la temperatura a 30°C e si lascia così la miscela altri 60 minuti (durante quest'innalzamento graduale della temperatura la miscela di reazione a poco a poco si schiarisce). A questo punto dopo aver aggiunto dell'acqua distillata si trasferisce la miscela di reazione in un pallone da 250mL e si tira a secco in rotavapor. Il residuo ottenuto è estratto con diclorometano e la soluzione è trattata prima con una soluzione al 5% di $NaHCO_3$ ed in seguito con acqua distillata. Si anidrifica quindi con $MgSO_4$, si filtra su gooch e si tira a secco al rotavapor ottenendo un olio giallo scuro. L'olio è poi sciolto nella minima quantità di diclorometano, ottenendo la precipitazione del prodotto per aggiunta di dietil etere. Si filtra il solido così ottenuto su gooch, lavandolo un paio di volte con etere ed altrettante con pentano e collocandolo infine in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 3.56 g di un solido giallino pari ad una resa del 59%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 7.12-7.16 (m, 1H, H^7), 7.27-7.35 (m, 10H, PPh_2), 7.39-7.47 (m, 2H, H^3, H^6), 7.53 (d, 1H, J = 8.1 Hz, H^5), 8.18 (d, 1H, J = 8.3 Hz, H^4), 8.89 (d, 1H, J = 4.2 Hz, H^2).
$^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : -13.7

Sintesi di 8-(difenilfosfino)-2-metil chinolina (DPPQ-Me)

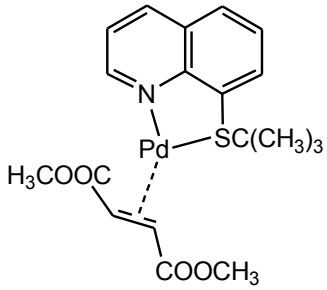


In un pallone da 100 mL a due colli si inseriscono 4.00 g (18.01 mmol) di 8-bromo-2-metil chinolina ed un'ancoretta magnetica. Si pone su un collo un setto poroso e sull'altro una coda collegata con un palloncino di gas inerte (Argon). Sotto atmosfera inerte si iniettano 20 mL di THF anidro. Si prepara un bagno freddo di acetone e N_2 liquido a -78°C collocandolo sotto il pallone. Una volta che il sistema si è stabilizzato a questa temperatura, sotto forte agitazione si addizionano goccia a goccia 9.01 mL (18.01 mmol) di *n*-butil litio in soluzione 2M in cicloesano, osservando il deciso inscurimento della miscela di reazione. Si lascia in agitazione per una trentina di minuti, dopo di che si inseriscono molto lentamente 3.23 mL (18.01 mmol) di cloro difenilfosfina. Si lascia in agitazione per 30 minuti prima a -78°C e poi a -40°C per altri 30 minuti. Si sostituisce quindi il bagno di acetone/N_2 liquido con uno di acqua e ghiaccio, portando il sistema a circa 0°C, temperatura a cui si mantiene per circa 60 minuti. Da ultimo si aumenta la temperatura a 30°C e si lascia così la miscela per altri 60 minuti (durante quest'innalzamento graduale della temperatura la soluzione di reazione si schiarisce progressivamente). A questo punto dopo aver aggiunto dell'acqua distillata si trasferisce la miscela di reazione in un pallone da 250 mL e si tira a secco in rotavapor. Il residuo ottenuto è estratto con diclorometano e la soluzione è trattata prima con una soluzione al 5% di $NaHCO_3$ ed in seguito con acqua distillata. Si anidrifica quindi con $MgSO_4$, si filtra su gooch e si tira a secco al rotavapor ottenendo un olio giallo scuro. Il prodotto così ottenuto è ricristallizzato in cicloesano con la stessa procedura seguita per il legante precedente.
Si ottengono 2.06 g di un solido bianco corrispondenti ad una resa del 35%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 2.59 (s, 3H, quinoline-CH_3), 7.07-7.11 (ddd, 1H, J= 7.1, 3.8, 1.4 Hz, H^7), 7.26 (d, 2H, J= 8.4 Hz, H^3), 7.32-7.39 (m, 11H, , H^6, PPh_2) 7.76 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H^5), 8.03 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^4).
^{31}P{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : -13.3

2.5 SINTESI DEI COMPLESSI CHINOLINICI DI Pd(0)

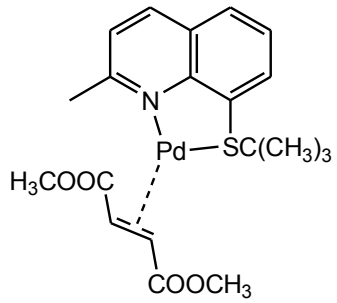
Sintesi di [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)]



In un pallone codato da 100 mL si introducono 30 mL di acetone anidro in atmosfera inerte (Argon) ed un'ancoretta. Sotto agitazione si addizionano nell'ordine: 0.1008 g (0.4637 mmol) di 8-(*tert*-butiltio)chinolina, 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato (dmfu) e 0.2000 g (0.1932 mmol) di [$Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$]. Si lascia reagire per circa un'ora osservando il progressivo dissolversi del complesso viola di partenza a dare una soluzione verdastra. Si tratta con carbone attivo per 5/10 minuti e si filtra su celite ottenendo una soluzione gialla. Si porta a secco al rotavapor, si tratta con dietil etere ottenendo un precipitato giallo che viene filtrato su gooch, lavato abbondantemente con etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 0.1361 g pari ad una resa del 75%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 1.43 (s, 9H, ^{t}Bu), 3.61 (s, 3H, OCH_3), 3.62 (s, 3H, OCH_3), 4.01,4.03 (AB system, 2H, J = 9.8 Hz, CH=CH), 7.44 (dd, 1H, J = 8.3, 4.7 Hz, H^3), 7.69 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, H^6), 8.02 (dd, 1H, J = 8.2, 1.3 Hz, H^5), 8.14 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H^7), 8.42 (dd, 1H, J = 8.3, 1,6 Hz, H^4), 9.30 (dd, 1H, J = 4.7, 1.6 Hz, H^2).
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (CD_2Cl_2, T= 298 K, ppm) δ : 30.7 (CH_3, C*Me*$_3$), 45.0 (CH, CH=CH), 47.7 (CH, CH=CH), 50.4 (CH_3, O*CH*$_3$), 50.4 (CH_3, O*CH*$_3$), 54.4 (C, *C*Me$_3$), 122.7 (CH, C^3), 126.9 (CH, C^6), 129.9 (C, C^{10}), 130.4 (CH, C^5), 132.1 (C, C^8), 138.0 (CH, C^4), 138.7 (CH, C^7), 148.7 (C, C^9), 154.5 (CH, C^2), 172.6 (C, CO), 174.2 (C, CO).
Bande IR caratteristiche: ν_{CO} 1693 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

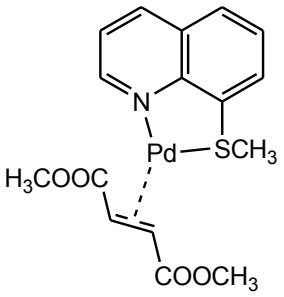
Sintesi di [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]



In un pallone codato da 100 mL si sciolgono in 30 mL di acetone anidro 0.1127 g (0.4871 mmol) di 8-(*tert*-butiltio)-2-metil chinolina e 0.1755 g (1.218 mmol) di dimetilfumarato. Mantenendo quindi la soluzione in atmosfera inerte (Argon) si aggiungono 0.2101 g (0.2030 mmol) di [$Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$]. Si lascia sotto forte agitazione per circa un'ora (osservando la progressiva dissoluzione del complesso di palladio a generare una soluzione giallo-verde. Si tratta con carbone attivo per 5/10 minuti e poi si filtra su celite. La soluzione gialla così ottenuta è portata a secco al rotavapor, si addiziona sotto agitazione prima dietil etere e poi esano (in ugual rapporto) ottenendo un solido giallino che viene filtrato su gooch, lavato con piccole aliquote di etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 0.1452 g pari ad una resa del 75%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 1.34 (s, 9H, ^{t}Bu), 3.09 (s, 3H, quinoline-CH_3), 3.55 (s, 3H, OCH_3), 3.62 (s, 3H, OCH_3), 3.87, 3.98 (AB system, 2H, J = 9.8 Hz, CH=CH), 7.56 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^3), 7.59 (dd, 1H, J = 8.1, 7.2 Hz, H^6), 7.96 (dd, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, H^5), 8.05 (dd, 1H, J = 7.2, 1.4 Hz, H^7), 8.26 (d, 1H, J = 8.4, Hz, H^4).
^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 30.7 (CH_3, C*Me$_3$*), 30.9 (CH_3, $CH_{3quinoline}$), 45.6 (CH, CH=CH), 46.7 (CH, CH=CH), 50.6 (CH_3, O*CH$_3$*), 50.8 (CH_3, O*CH$_3$*), 53.9 (C, *C*Me$_3$), 123.3 (CH, C^3), 125.6 (CH, C^6), 127.9 (C, C^{10}), 130.3 (CH, C^5), 131.4 (C, C^8), 137.8 (CH, C^4), 138.7 (CH, C^7), 149.3 (C, C^9), 163.7 (C, C^2), 174.3 (C, CO), 174.6 (C, CO).
Bande IR caratteristiche: ν_{CO} 1680 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

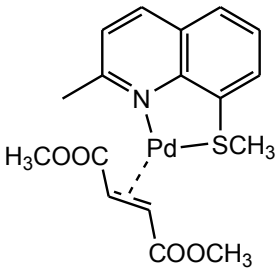
Sintesi di [(TMQ)Pd(η^2-dmfu)]



In un pallone codato da 100 mL in atmosfera inerte (Argon) si iniettano 30 mL di acetone anidro e si inserisce un'ancoretta. Si introducono quindi nell'ordine: 0.0813 g (0.4637 mmol) di 8-(metiltio)chinolina, 0.1671 g (1.159 mmol) di dmfu e 0.2000 g (0.1932 mmol) di [$Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$]. Si lascia sotto forte agitazione per circa 60 minuti osservando la graduale dissoluzione del complesso iniziale di palladio. Si tratta con carbone attivo per 5/10 minuti e si filtra su celite. Si porta a secco al rotavapor la soluzione giallo chiaro risultante e trattando sotto agitazione con dietil etere si ottiene un solido giallo chiaro che viene filtrato su gooch, lavato abbondantemente con etere e posto in essiccatore.
Si ottengono 0.1104 g pari ad una resa del 67%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 2.83 (s, 3H, SCH_3), 3.61 (bs, 6H, OCH_3), 4.08 (bs, 2H, CH=CH), 7.62 (dd, 1H, J = 8.3, 4.7 Hz, H^3), 7.70 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, H^6), 7.96 (dd, 1H, J = 8.2, 1.3 Hz, H^5), 8.14 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H^7), 8.43 (dd, 1H, J = 8.3, 1.6 Hz, H^4), 9.27 (dd, 1H, J = 4.7, 1.6 Hz, H^2).
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 233 K, ppm) δ : 2.77 (s, 3H, SCH_3), 3.58 (s, 3H, OCH_3), 3.66 (s, 3H, OCH_3), 3.96, 4.03 (AB system, 2H, J = 9.7 Hz, CH=CH), 7.62 (dd, 1H, J = 8.3, 4.7 Hz, H^3), 7.69 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, H^6), 7.96 (dd, 1H, J = 8.2, 1.3 Hz, H^5), 8.14 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H^7), 8.44 (dd, 1H, J = 8.3, 1,6 Hz, H^4), 9.19 (dd, 1H, J = 4.7, 1.6 Hz, H^2).
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (CD_2Cl_2, T = 223 K, ppm) δ : 26.0 (CH_3, SCH_3), 44.5 (CH, CH=CH), 47.3 (CH, CH=CH), 51.3 (CH_3, O*CH_3*), 51.4 (CH_3, O*CH_3*), 123.1 (CH, C^3), 127.7 (CH, C^6), 129.6 (CH, C^5), 129.7 (C, C^{10}), 135.4 (C, C^8), 135.9 (CH, C^7), 138.6 (CH, C^4), 146.8 (C, C^9), 154.8 (CH, C^2), 172.9 (C, CO), 174.1 (C, CO).
Bande IR caratteristiche: ν_{CO} 1686 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

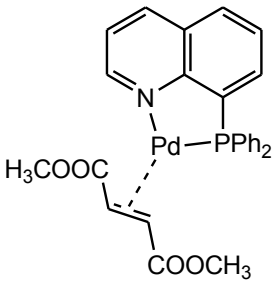
Sintesi di [(TMQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]



In un pallone codato da 100 mL si inseriscono 30 mL di acetone anidro in atmosfera inerte (Argon) ed un'ancoretta magnetica. Sotto agitazione si addizionano in sequenza: 0.0880 g (0.4637 mmol) di 2-metil-8-(metiltio)chinolina, 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetil fumarato e 0.2000 g (0.1932 mmol) di [$Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$]. Si lascia sotto forte agitazione per circa un'ora ottenendo infine una soluzione giallo-verde. Si tratta con carbone attivo per 5/10 minuti, si filtra su celite ricavandone una soluzione gialla. Si porta a piccolo volume al rotavapor, si addiziona sotto agitazione dietil etere ottenendo un solido giallo che viene filtrato su gooch, lavato abbondantemente con etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 0.1239 g pari ad una resa del 72%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 2.81 (s, 3H, SCH_3), 3.05 (s, 3H, quinoline-CH_3), 3.62 (s, 6H, OCH_3), 4.00 (bs, 2H, CH=CH), 7.58 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^3), 7.61 (dd, 1H, J = 8.1, 7.3 Hz, H^6), 7.88 (dd, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, H^5), 8.06 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H^7), 8.27 (d, 1H, J= 8.4, Hz, H^4).
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 233 K, ppm) δ : 2.75 (s, 3H, SCH_3), 2.97 (s, 3H, $CH_{3quinoline}$), 3.58 (s, 3H, OCH_3), 3.59 (s, 3H, OCH_3), 3.78, 4.07 (AB system, 2H, J = 9.7 Hz, CH=CH), 7.58 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^3), 7.60 (dd, 1H, J = 8.1, 7.3 Hz, H^6), 7.88 (dd, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, H^5), 8.04 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H^7), 8.27 (d, 1H, J= 8.4, Hz, H^4).
^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 253 K, ppm) δ : 25.2 (CH_3, SCH_3), 31.3 (CH_3, $CH_{3quinoline}$), 45.5 (CH, CH=CH), 46.4 (CH, CH=CH), 50.9 (CH_3, O*CH_3*), 51.1 (CH_3, O*CH_3*), 123.6 (CH, C^3), 125.3 (CH, C^6), 127.9 (C, C^{10}), 129.1 (CH, C^5), 134.5 (C, C^8), 135.0 (CH, C^7), 138.5 (CH, C^4), 147.1 (C, C^9), 163.8 (C, C^2), 173.6 (C, CO), 173.8 (C, CO).
Bande IR caratteristiche: ν_{CO} 1684 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

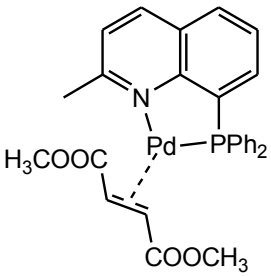
Sintesi di [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)]



In un pallone codato da 100 mL in atmosfera inerte (Argon) si introducono 30 mL di acetone anidro e quindi, sotto agitazione, 0.1267 g (0.4057 mmol) di 8-(difenilfosfino)chinolina, 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato e 0.2000 g (0.1932 mmol) di [$Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$]. Si lascia sotto forte agitazione per circa 60 minuti osservando la progressiva dissoluzione del precursore di palladio; si tratta quindi con carbone attivo per 5/10 minuti e si filtra su celite ottenendo una soluzione gialla intensa. Si porta a piccolo volume in rotavapor e sotto agitazione si addiziona dietil etere inducendo la formazione di un precipitato giallo che viene filtrato su gooch, lavato abbondantemente con etere e posto in essiccatore.
Si ottengono 0.1922 g pari ad una resa del 88%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 3.37 (s, 3H, OCH_3 *trans*-P), 3.70 (s, 3H, OCH_3 *trans*-N), 4.11 (t, 1H, $J_{CH=CH}$ = 10.5 Hz, J_{PH}= 10.5 Hz, CH=CH), 4.52 (dd, 1H, $J_{CH=CH}$ = 10.5 Hz, J_{PH}= 2.2 Hz, CH=CH), 7.33-7.48 (m, 8H, PPh_2), 7.56 (dd, 1H, J = 8.3, 4.7 Hz, H^3), 7.63-7.70 (m, 3H, H^6, PPh_2), 7.96-8.01 (m, 2H, H^5, H^7), 8.37 (d, 1H, J = 8.3 Hz, H^4), 9.43 (d, 1H, J = 4.7 Hz, H^2).
$^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 20.8

Sintesi di [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]



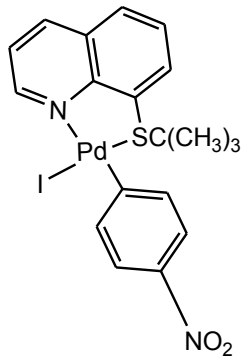
In un pallone codato da 100 mL vengono sciolti in 30 mL di acetone anidro 0.1328 g (0.4057 mmol) di 8-(difenilfosfino)-2-metil chinolina e 0.1671 g (1.159 mmol) di dmfu. Mantenendo quindi il sistema in atmosfera inerte (Argon) si aggiungono 0.2000 g (0.1932 mmol) di [$Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$]. Si lascia sotto forte agitazione per circa un'ora, osservando il progressivo virare del colore della miscela di reazione da viola a giallo-verde. Si tratta a questo punto con carbone attivo per 5/10 minuti, si filtra su celite ottenendo una soluzione gialla intensa. Si porta a piccolo volume al rotavapor, si addiziona sotto agitazione dietil etere ricavandone un precipitato giallo che viene filtrato su gooch, lavato abbondantemente con etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 0.1865 g pari ad una resa del 84%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 3.16 (s, 3H, quinoline-CH_3) 3.21 (s, 3H, OCH_3 *trans*-P), 3.64 (s, 3H, OCH_3 *trans*-N), 3.96 (t, 1H, $J_{CH=CH}$ = 10.5 Hz, J_{PH}= 10.5 Hz, CH=CH), 4.50 (dd, 1H, $J_{CH=CH}$ = 10.5 Hz, J_{PH}= 2.4 Hz, CH=CH), 7.31-7.45 (m, 8H, PPh_2), 7.56 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^3), 7.58 (d, 1H, J = 7.7, H^6), 7.70-7.76 (m, 2H, H^3, PPh_2), 7.85 (7, 1H, J_{HH}=J_{PH} = 7.7, H^7), 7.92 (d, 1H, J = 7.7, H^5), 8.21 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^4).
^{31}P{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 20.6

2.6 SINTESI DEI COMPLESSI CHINOLINICI DI Pd(II)

2.6.1 SINTESI DEI COMPLESSI DI Pd(II) CON TtBQ

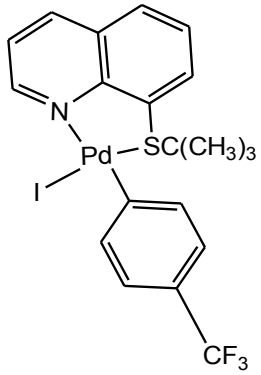
Sintesi di [(TtBQ)PdI($C_6H_4NO_2$)]



In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si inseriscono 8.2 mL di acetonitrile anidro ed un'ancoretta. Mantenendo il sistema termostato a 25°C e sotto vigorosa agitazione si addizionano 0.0640 g (0.1368 mmol) di [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] e 0.1465 g (0.5882 mmol) di 1-iodio-4-nitrobenzene, lasciando agire per circa 120 minuti, durante i quali si può osservare il viraggio del colore della soluzione da giallo a rosso. Dopo aver filtrato la miscela di reazione su millipore per eliminare qualche traccia di palladio formatasi si rimuove al rotavapor l'acetonitrile e si riprende con un piccolo volume di diclorometano. Sotto agitazione si aggiunge dietil etere inducendo la precipitazione di un solido marrone, che viene filtrato su gooch, lavato con abbondante etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 0.0682 g corrispondenti ad un 87% di resa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 1.24 (s, 9H, ^{t}Bu), 7.69 (dd, 1H, J = 8.3, 4.9 Hz, H^3), 7.74-7.86 (m, 5H, Ph, H^6), 8.11 (dd, 1H, J = 7.4, 1.3 Hz, H^7), 8.15 (dd, 1H, J = 8.2, 1.3 Hz, H^5), 8.51 (dd, 1H, J = 8.3, 1,6 Hz, H^4), 10.15 (dd, 1H, J = 4.9, 1.6 Hz, H^2).
^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 30.1 (CH_3, C*Me*$_3$), 59.4 (C, *C*Me$_3$), 119.5 (CH, Ph), 123.5 (CH, C^3), 127.2 (CH, C^6), 129.0 (C, C^{10}), 130.2 (C, C^8), 131.6 (CH, C^5), 138.0 (CH, C^7), 139.0 (CH, C^4), 140.0 (CH, Ph), 145.1 (C, Ph), 148.6 (C, C^9), 149.9 (C, Ph), 157.2 (CH, C^2).
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1587 cm^{-1} , ν_{NO} as 1557 cm^{-1},ν_{NO} s 1304 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

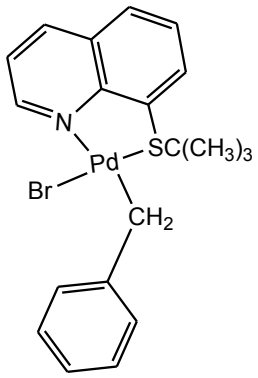
Sintesi di [(TtBQ)PdI($C_6H_4CF_3$)]



In un pallone codato da 50 mL si introducono in atmosfera inerte (Argon) 8.2 mL di acetonitrile anidro. Si addizionano quindi sotto agitazione 0.0640 g (0.1368 mmol) di [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] e 84.4 μL (0.5745 mmol) di 1-iodio-4-(trifluorometil)benzene, lasciando reagire per almeno 12 ore (la soluzione diventa progressivamente rossastra). Dopo aver filtrato la miscela di reazione su millipore per eliminare qualche traccia di palladio formatasi si rimuove al rotavapor l'acetonitrile e si riprende con un piccolo volume di diclorometano. Alla soluzione risultante si aggiunge lentamente dietil etere ottenendo un precipitato marrone chiaro, che viene filtrato su gooch, lavato con abbondante etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si sono ricavati 0.0493 g di prodotto pari ad una resa del 61%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 1.24 (s, 9H, ^{t}Bu), 7.25 (d, 2H, J = 7.9 Hz, Ph), 7.64 -7.70 (m, 3H, Ph, H^3), 7.84 (dd, 1H, J = 8.4, 7.2 Hz, H^6), 8.09-8.15 (m, 2H, H^7, H^5), 8.49 (dd, 1H, J = 8.3, 1,5 Hz, H^4), 10.14 (dd, 1H, J = 4.9, 1.5 Hz, H^2).
^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 30.1 (CH_3, C*Me*$_3$), 59.2 (C, *C*Me$_3$), 122.0 (qrt, $^3J_{CF}$= 3.6 Hz, CH, Ph), 123.4 (CH, C^3), 124.9 (qrt, $^1J_{CF}$= 270.0 Hz, CF_3, PhCF_3), 125.1 (qrt, $^2J_{CF}$= 31.5 Hz, C, Ph), 127.1 (CH, C^6), 129.3 (C, C^{10}), 130.1 (C, C^8), 131.5 (CH, C^5), 137.9 (CH, C^7), 138.8 (CH, C^4), 140.0 (CH, Ph), 141.2 (C, Ph), 148.6 (C, C^9), 148.6 (C, Ph), 157.1 (CH, C^2).
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1586 cm^{-1},ν_{CF} 1156 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

Sintesi di [(TtBQ)PdBr(CH_2Ph)]



In un pallone codato da 50 mL si sciolgono in 8.2 mL di acetonitrile anidro 0.0640 g (0.1368 mmol) di [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] e 70.0 μL (0.5882 mmol) di bromometilbenzene. Mantenendo il sistema a 25°C ed in atmosfera inerte (Argon) si lascia sotto vigorosa agitazione per 5 ore osservando la progressiva precipitazione di un solido giallo. Dopo aver rimosso a pressione ridotta l'acetonitrile si scioglie il residuo con una piccola aliquota di CH_2Cl_2. Sotto agitazione si aggiunge dietil etere inducendo la precipitazione di un solido giallo scuro, che viene filtrato su gooch e lavato prima con etere poi con pentano e posto infine in essiccatore sotto vuoto.

Si ottengono 0.0527 g pari ad una resa del 78%.

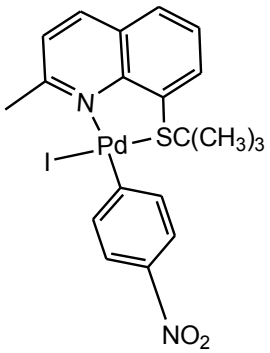
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 273 K, ppm) δ : 1.45 (s, 9H, ^{t}Bu), 3.26 (d, 1H, J = 6.0 Hz, CH_2Pd), 4.19 (d, 1H, J = 6.0 Hz, CH_2Pd), 6.98-7.03 (m, 1H, Ph), 7.08-7.13 (m, 2H, Ph), 7.51 (dd, 1H, J = 8.3, 4.9 Hz, H^3), 7.58-7.65 (m, 3H, Ph, H^6), 7.89 (dd, 1H, J = 8.2, 1.3 Hz, H^5), 7.96 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H^7), 8.26 (dd, 1H, J = 8.3, 1,6 Hz, H^4), 9.68 (dd, 1H, J = 4.9, 1.6 Hz, H^2).

^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 273 K, ppm) δ : 13.3 (CH_2, CH_2Pd), 30.2 (CH_3, C*Me₃*), 58.3 (C, *C*Me$_3$), 122.9 (CH, C^3), 123.5 (CH, Ph), 126.9 (CH, C^6), 128.3 (CH, Ph), 129.2 (C, C^{10}), 129.4 (C, C^8), 130.2 (CH, Ph), 131.5 (CH, C^5), 137.1 (CH, C^7), 138.4 (CH, C^4), 146.2 (C, Ph), 147.8 (C, C^9), 153.5 (CH, C^2).

Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1589 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

2.6.2 SINTESI DEI COMPLESSI DI Pd(II) CON TtBQ-Me

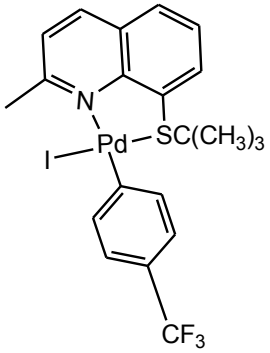
Sintesi di [(TtBQ-Me)PdI($C_6H_4NO_2$)]



In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si inseriscono 8.2 mL di acetonitrile anidro ed un'ancoretta. Si aggiungono quindi, mantenendo il sistema in agitazione, 0.0640 g (0.1328 mmol) di [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e 0.1323 g (0.5312 mmol) di 1-iodio-4-nitrobenzene, lasciando reagire per circa 30 minuti durante i quali si osserva il viraggio del colore della soluzione da giallo a rosso-marrone. Dopo aver filtrato su millipore per rimuovere alcune tracce di palladio metallico, si tira a secco in rotavapor e si riprende il residuo con un piccolo volume di diclorometano. Sotto agitazione si aggiunge dietil etere ottenendo un precipitato marrone chiaro, che viene filtrato su gooch, lavato con abbondante etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ricavano 0.0630 g di prodotto corrispondenti ad una resa del 81%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 1.21 (s, 9H, ^{t}Bu), 3.41 (s, CH_3, quinoline-CH_3), 7.54 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^3), 7.65-7.70 (m, 3H, Ph, H^6), 7.83-7.86 (m, 2H, Ph), 8.01 (dd, 1H, J = 7.3, 1.4 Hz, H^7), 8.05 (dd, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, H^5), 8.30 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H^4).
^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 29.8 (CH_3, C*Me*$_3$), 33.2 (CH_3, quinoline-CH_3), 58.0 (C, *C*Me$_3$), 119.7 (CH, Ph), 124.7 (CH, C^3), 126.2 (CH, C^6), 128.1 (C, C^{10}), 128.8 (C, C^8), 131.4 (CH, C^5), 137.0 (CH, C^7), 138.3 (CH, Ph), 138.6 (CH, C^4), 144.9 (C, Ph), 149.0 (C, C^9), 150.7 (C, Ph), 166.5 (C, C^2).
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1584 cm^{-1},ν_{NO} as 1552 cm^{-1},ν_{NO} s 1304 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

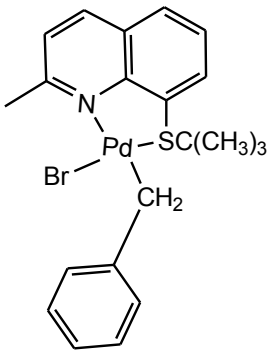
Sintesi di [(TtBQ-Me)PdI($C_6H_4CF_3$)]



In un pallone codato da 50 mL si introducono in atmosfera inerte (Argon) 0.0640 g (0.1328 mmol) di [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e 82.0 μL (0.5580 mmol) di 1-iodio-4-(trifluorometil)benzene sciogliendoli in 8.2 mL di acetonitrile anidro. Mantenendo il sistema a 25°C e sotto vigorosa agitazione si lascia reagire per 2 ore. Dopo filtrazione su millipore per eliminare qualche traccia di palladio metallico si porta completamente a secco al rotavapor e si riprende con qualche millilitro di diclorometano. L'aggiunta di etere a questa soluzione porta alla precipitazione di un solido giallo ocra, che viene filtrato su gooch, lavato con etere e posto in essiccatore.
Si ottengono 0.0656 g pari ad una resa del 81%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 1.21 (s, 9H, ^{t}Bu), 3.41 (s, CH_3, quinoline-CH_3), 7.23-7.26 (m, 2H, Ph), 7.51-7.57 (m, 3H, Ph, H^6), 7.66 (dd, 1H, J = 8.1, 7.3 Hz, H^6), 8.01 (dd, 1H, J = 7.3, 1.4 Hz, H^7), 8.04 (dd, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, H^5), 8.29 (d, 1H, J= 8.4 Hz, H^4).
^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 29.8 (CH_3, C*Me$_3$*), 33.0 (CH_3, quinoline-CH_3), 57.7 (C, *C*Me$_3$), 122.2 (qrt, $^3J_{CF}$= 3.6 Hz, CH, Ph), 124.7 (CH, C^3), 124.8 (qrt, $^2J_{CF}$= 31.6 Hz, C, Ph), 124.9 (qrt, $^1J_{CF}$= 271.2 Hz, CF_3, PhCF_3), 126.7 (CH, C^6), 128.0 (C, C^{10}), 129.1 (C, C^8), 131.2 (CH, C^5), 136.9 (CH, C^7), 138.3 (CH, Ph), 138.5 (CH, C^4), 142.1 (C, Ph), 149.0 (C, C^9), 166.3 (C, C^2).
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1587 cm^{-1},ν_{CF} 1152 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

Sintesi di [(TtBQ-Me)PdBr(CH_2Ph)]



In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si iniettano 8.2 mL di acetonitrile anidro e si aggiunge un'ancoretta. Si inseriscono quindi 0.0640 g (0.1328 mmol) di [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e 63.2 μL (0.5314 mmol) di bromometilbenzene, lasciando reagire per circa 12 ore. Trascorso questo periodo si filtra su millipore per eliminare le tracce di palladio metallico, la soluzione limpida risultante è quindi tirata a secco ed il residuo ripreso con una piccola aliquota di diclorometano. Aggiungendo lentamente dietil etere si induce la precipitazione di un solido arancione, che viene filtrato su gooch, lavato con etere e posto in essiccatore sotto vuoto.

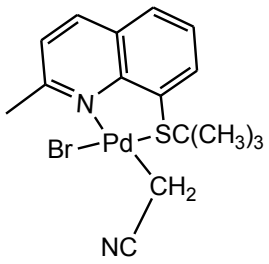
Si ottengono 0.0557 g corrispondenti ad un 82% di resa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 253 K, ppm) δ : 1.33 (s, 9H, ^{t}Bu), 3.11 (s, CH_3, quinoline-CH_3), 3.36 (d,1H, J = 5.8 Hz, CH_2Pd), 4.18 (d,1H, J = 5.8 Hz, CH_2Pd), 7.03-7.14 (m, 3H, Ph), 7.23 (d, 1H, J = 8.4, H^3), 7.25 (dd, 1H, J = 8.1, 7.3 Hz, H^6), 7.65-7.75 (m, 4H, Ph, H^7, H^5), 8.01 (d, 1H, J = 8.4, H^4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 253 K, ppm) δ : 15.8 (CH_2, CH_2Pd), 29.7 (CH_3, C*Me$_3$*), 29.8 (CH_3, quinoline-CH_3) 56.8 (C, *C*Me$_3$), 124.0 (CH, C^3), 124.5 (CH, Ph), 125.6 (CH, C^6), 127.2 (C, C^{10}), 128.1 (C, C^8), 128.2 (CH, Ph), 129.5 (CH, Ph), 131.4 (CH, C^5), 136.1 (CH, C^7), 138.0 (CH, C^4), 146.4 (C, Ph), 148.3 (C, C^9), 165.1 (C, C^2).

Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1598 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

Sintesi di [(TtBQ-Me)PdBr(CH_2CN)]

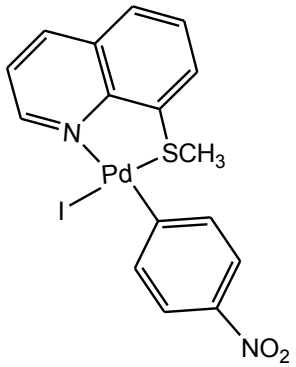


In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si sciogono in 8.2 mL di diclorometano anidro 0.0640 g (0.1328 mmol) di [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e 46.2 μL (0.6640 mmol) di 2-bromoacetonitrile, lasciando reagire per 24 ore (la soluzione da gialla vira al marrone). Trascorso questo tempo si porta a piccolo volume al rotavapor, sotto agitazione si addiziona quindi dietil etere ottenendo la precipitazione di un solido giallo, che viene filtrato su gooch, lavato con molto etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ricavano 0.0474 g di prodotto corrispondenti ad una resa del 78%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T=298 K, ppm) δ : 1.39 (s, 9H, ^{t}Bu), 2.13, 2.34 (AB system, 2H, J = 12.4 Hz, CH_2CN), 3.27 (s, 3H, quinoline-CH_3), 7.51 (d, 1H, J = 8.4, H^3), 7.67 (dd, 1H, J = 8.1, 7.4 Hz, H^6), 8.01 (dd, 1H, J = 7.4, 1.3 Hz, H^7), 8.05 (dd, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, H^5), 8.29 (d, 1H, J= 8.4, H^4).
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C\equiv N}$ 2203 cm^{-1},$\nu_{C=N}$ 1602 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

2.6.3 SINTESI DEI COMPLESSI DI Pd(II) CON TMQ

Sintesi di [(TMQ)PdI($C_6H_4NO_2$)]

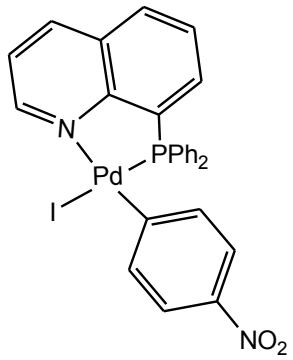


In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si inseriscono 8.2 mL di diclorometano anidro ed un'ancoretta. Si addizionano quindi velocemente e sotto agitazione 0.0640 g (0.1503 mmol) di [(TMQ)Pd(η^2-dmfu)] e 0.1123 g (0.4510 mmol) di 1-iodio-4-nitrobenzene, lasciando agire per circa 20 minuti. Si osserva da subito un'estesa formazione di palladio metallico, che viene eliminata mediante filtrazione della miscela di reazione su celite ottenendo una soluzione giallo chiara. Dopo aver portato a piccolo volume al rotavapor si aggiunge dietil etere inducendo la precipitazione di un solido marrone chiaro, che viene filtrato su gooch, lavato con piccole aliquote di etere (è leggermente solubile) e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 0.0244 g pari ad una resa del 31%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 2.65 (s, 3H, SCH_3), 7.66-7.69 (m, 2H, Ph), 7.72 (dd, 1H, J = 8.3, 4.9 Hz, H^3), 7.81 (dd, 1H, J = 8.1, 7.3 Hz, H^6), 7.88-7.90 (m, 2H, Ph), 8.10 (dd, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, H^5), 8.16 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H^7), 8.52 (dd, 1H, J = 8.3, 1.5 Hz, H^4), 10.14 (dd, 1H, J= 4.9, 1.5 Hz, H^2).
^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 26.5 (CH_3, SCH_3), 120.1 (CH, Ph), 123.7 (CH, C^3), 128.0 (CH, C^6), 130.5 (C, C^{10}), 130.8 (CH, C^5), 132.5 (C, C^8), 135.5 (CH, C^7), 138.0 (CH, Ph), 139.1 (CH, C^4), 145.5 (C, Ph), 147.1 (C, C^9), 150.1 (C, Ph), 156.9 (CH, C^2).
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1584, cm^{-1},ν_{NO} as 1556 cm^{-1},ν_{NO} s 1304 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

2.6.4 SINTESI DEI COMPLESSI DI Pd(II) CON DPPQ

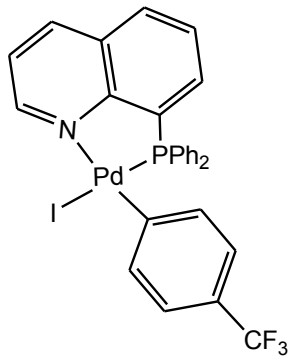
Sintesi di [(DPPQ)PdI($C_6H_4NO_2$)]



In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si sciolgono in 8.2 mL di diclorometano anidro 0.0640 g (0.1137 mmol) di [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] e 0.1132 g (0.4548 mmol) di 1-iodio-4-nitrobenzene. Mantenendo il sistema a 25°C si lascia reagire per 5 ore, osservando il progressivo viraggio del colore della soluzione da giallo a rosso-marrone. Si filtra quindi su millipore per eliminare le tracce di palladio metallico formatesi. La soluzione limpida è ridotta a piccolo volume, dal quale per aggiunta di dietil etere si ottiene un precipitato rosso scuro, che viene filtrato su gooch, lavato con abbondante etere e posto in essiccatore.
Si sono ricavati 0.0628 g di prodotto corrispondenti ad un 83% di resa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 7.30-7.35 (m, 2H, Ph), 7.39-7.58 (m, 10H, PPh2), 7.59-7.62 (m, 2H, Ph), 7.72-7.80 (m, 2H, H^3, H^6), 8.02 (d,d,d, 1H, J= 9.9, 7.2, 1.3 Hz, H^7), 8.19 (dt, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, H^5), 8.56 (dt, 1H, J = 8.3, 1.7 Hz, H^4), 10.50 (d, 1H, J = 4.8, Hz, H^2).
^{13}C{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 119.6 (CH, Ph), 123.7 (CH, C^3), 127.9 (d, J_{CP}= 6.8 Hz, CH, C^6), 129.8 (d, J_{CP}= 9.4 Hz, C, C^{10}), 132.5 (CH, C^5), 132.5 (d, J_{CP}= 41.2 Hz, C, C^8), 135.5 (d, J_{CP}= 20.1 Hz, CH, C^7), 138.0 (CH, Ph), 139.2 (CH, C^4), 145.6 (C, Ph), 147.1 (d, J_{CP}= 20,9 Hz, C, C^9), 156.7 (C, Ph), 158.5 (CH, C^2).
^{31}P{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 28.8
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1583 cm^{-1}, ν_{NO} as 1557 cm^{-1}, ν_{NO} s 1307 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

Sintesi di [(DPPQ)PdI($C_6H_4CF_3$)]

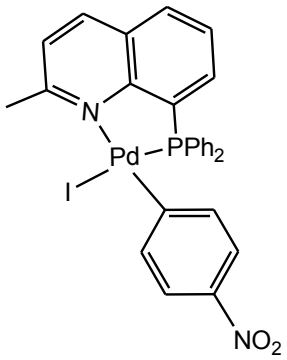


In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si iniettano 8.2 mL di diclorometano anidro e si inserisce un'ancoretta. Mantenendo il sistema a 25°C e sotto agitazione si aggiungono 0.0640 g (0.1137 mmol) di [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] e 66.8 μL (0.4548 mmol) di 1-iodio-4-(trifluorometil)benzene, lasciando reagire per almeno 12 ore durante le quali la soluzione gialla iniziale scurisce gradualmente. La miscela di reazione viene quindi filtrata su millipore e ridotta di volume sotto vuoto. L'aggiunta di dietil etere porta alla precipitazione di un solido rosa che viene filtrato su gooch, lavato prima etere poi con pentano e posto infine in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 0.0701 g corrispondenti ad una resa del 89%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 6.98-7.01 (m, 2H, Ph), 7.19-7.62 (m, 2H, Ph), 7.34-7.53 (m, 10H, PPh_2), 7.67-7.75 (m, 2H, H^3, H^6), 7.99 (d,d,d, 1H, J= 9.5, 7.2, 1.3 Hz, H^7), 8.11 (dt, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, H^5), 8.47 (dt, 1H, J = 8.4, 1.6 Hz, H^4), 10.55 (d, 1H, J = 4.9, Hz, H^2).
^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 122.5 (CH, Ph), 123.6 (CH, C^3), 124.8 (qrt, $^2J_{CF}$= 31.6 Hz, C, Ph), 125.2 (qrt, $^1J_{CF}$= 270.0 Hz, CF_3, $PhCF_3$), 127.8 (d, CH, J_{CP}= 6.4 Hz, C^6), 129.7 (d, C, J_{CP}= 9.2 Hz, C^{10}), 132.1 (CH, C^5), 133.8 (d,C, J_{CP}= 41.6 Hz, C^8), 135.5 (d, CH, J_{CP}= 17.8 Hz, C^7), 137.6 (CH, Ph), 138.8 (CH, C^4), 146.6 (C, Ph), 150.7 (d,C, J_{CP}= 20,7 Hz, C^9), 158.4 (CH, C^2).
^{31}P{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 28.6
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1585 cm^{-1}, ν_{CF} 1151 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

2.6.5 SINTESI DEI COMPLESSI DI Pd(II) CON DPPQ-Me

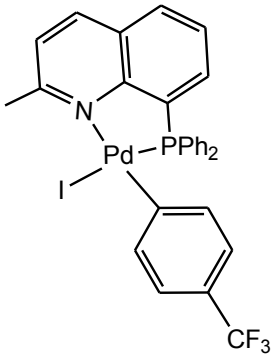
Sintesi di [(DPPQ-Me)PdI($C_6H_4NO_2$)]



In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si sciolgono in 8.2 mL di diclorometano anidro 0.0640 g (0.1107 mmol) di [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e 0.0827 g (0.3322 mmol) di 1-iodio-4-nitrobenzene. Si mantiene il sistema a 25°C lasciando reagire per 4 ore, osservando il progressivo viraggio del colore della soluzione da giallo a rosso. La miscela di reazione è quindi ridotta di volume e la precipitazione del prodotto finale è ottenuta per aggiunta di dietil etere. Il solido rosso mattone è filtrato su gooch lavato con etere e posto in essiccatore.
Si ottengono 0.0669 g corrispondenti ad un 89% di resa.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T= 298 K, ppm) δ : 3.48 (s, CH_3, quinoline-CH_3), 7.33-7.55 (m, 15H, PPh_2, Ph, H^3), 7.63 (d,d,d, 1H, J= 8.0, 7.2, 1.2 Hz, H^6), 7.91 (d,d,d, 1H, J= 9.7, 7.2, 1.4 Hz, H^7), 8.01 (dt, 1H, J = 8.0, 1.4 Hz, H^5), 8.22 (dd, 1H, J = 8.5, 1.6 Hz, H^4).
^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T= 298 K, ppm) δ : 34.6 (CH_3, quinoline-CH_3), 120.1 (CH, Ph), 125.0 (CH, C^3), 126.6 (d, J_{CP}= 6.9 Hz, CH, C^6), 127.7 (d, J_{CP}= 8.3 Hz, C, C^{10}), 131.6 (CH, C^5), 132.9 (d, J_{CP}= 44.5 Hz, C, C^8), 135.2 (CH, C^4), 138.5 (d, J_{CP}= 18.1 Hz, CH, C^7), 136.8 (CH, Ph), 144.1 (C, Ph), 151.3 (d, J_{CP}= 18,7 Hz, C, C^9), 157.5 (C, Ph), 167.1 (C, C^2).
^{31}P{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 31.0
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1601 cm^{-1}, νNO as 1554 cm^{-1},νNO s 1307 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

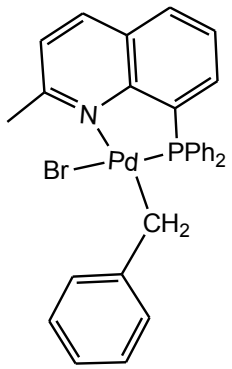
Sintesi di [(DPPQ-Me)PdI($C_6H_4CF_3$)]



In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si iniettano 8.2 mL di diclorometano anidro. Mantenendo il sistema a 25°C e sotto agitazione si addizionano 0.0640 g (0.1107 mmol) di [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e 65.1 μL (0.4430 mmol) di 1-iodio-4-(trifluorometil)benzene, lasciando reagire per circa 4 ore. A questo punto si riduce il volume della miscela di reazione e per aggiunta di dietil etere si induce la precipitazione di un solido marrone chiaro che viene filtrato su gooch, lavato con etere e posto in essiccatore.
Si ottengono 0.0709 g pari ad un 91% di resa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T= 298 K, ppm) δ 6.88-6.90 (m, 2H, Ph), 7.24-7.27 (m, 2H, Ph), 7.36-7.59 (m, 11H, PPh_2, H^3), 7.65 (dd, J= 8.0, 7.2, 1.3 Hz, , H^6), 7.96 (d,d,d, 1H, J= 9.3, 7.2, 1.3 Hz, H^7), 8.06 (dt, 1H, J = 8.0, 1.3 Hz, H^5), 8.27 (dt, 1H, J = 8.3, 1.5 Hz, H^4).
^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T= 298 K, ppm) δ : 34.5 (CH_3, quinoline-CH_3), 122.6 (CH, Ph), 124.2 (qrt, $^2J_{CF}$= 31.3 Hz, C, Ph), 124.9 (CH, C^3), 126.5 (d, CH, J_{CP}= 6.8 Hz, C^6), 127.7 (d, C, J_{CP}= 8.2 Hz, C^{10}), 131.7 (CH, C^5), 133.3 (d,C, J_{CP}= 42.9 Hz, C^8), 135.0 (CH, C^7), 136.7 (CH, Ph), 138.2 (CH, C^4), 148.5 (C, Ph), 151.3 (d,C, J_{CP}= 18.6 Hz, C^9), 166.9 (C, C^2); $PhCF_3$ not detectable.
^{31}P{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 30.9
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1585 cm^{-1}, ν_{CF} 1153 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

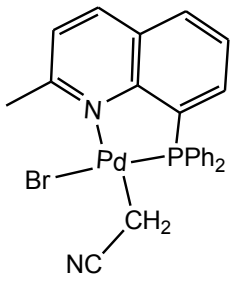
Sintesi di [(DPPQ-Me)PdBr(CH_2Ph)]



In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si inseriscono 8.2 mL di diclorometano anidro. Si aggiungono quindi in rapida sequenza 0.0640 g (0.1107 mmol) di [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e 56.6 μL (0.4760 mmol) di bromometilbenzene. Lasciando infine reagire per circa 4 ore. Trascorso questo periodo di tempo si filtra la miscela di reazione su millipore per eliminare le tracce residue di palladio metallico e la si concentra a piccolo volume. Aggiungendo dietil etere si ottiene un precipitato arancio, che viene filtrato su gooch, lavato con etere e posto in essiccatore sotto vuoto.
Si ricavano 0.0559 g corrispondenti ad un 84% di resa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 3.19 (s, CH_3, quinoline-CH_3), 3.46 (d, 2H, J_{CP}= 3.7 Hz, CH_2-Pd), 7.07-7.10 (m, 3H, Ph), 7.28-7.30 (m, 2H, Ph), 7.40-7.58 (m, 12H, PPh_2, H^3, H^6), 7.91 (d,d,d, 1H, J= 9.5, 7.2, 1.4 Hz, H^7), 7.95 (dt, 1H, J = 8.0, 1.4 Hz, H^5), 8.16 (dd, 1H, J= 8.5, 1.6 Hz, H^4).
^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 23.2.6 (d, J_{CP}= 4.6 Hz, CH_2, CH_2-Pd), 30.1 (CH_3, quinoline-CH_3), 124.0 (CH, Ph), 124.8 (CH, C^3), 126.4 (d, J_{CP}= 6.9 Hz, CH, C^6), 127.2 (d, J_{CP}= 7.7 Hz, C, C^{10}), 127.9 (CH, Ph), 129.2 (CH, Ph), 130.8 (CH, C^5), 133.9 (d, J_{CP}= 18.2 Hz, CH, C^7), 134.6 (d, J_{CP}= 45.6 Hz, C, C^8), 137.6 (CH, C^4), 145.9 (C, Ph), 150.2 (d, J_{CP}= 17,4 Hz, C, C^9), 165.5 (C, C^2).
^{31}P{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 33.6
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1606 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

Sintesi di [(DPPQ-Me)PdBr(CH_2CN)]

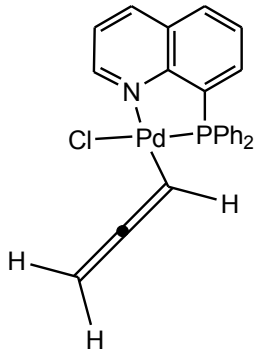


In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si iniettano 8.2 mL di diclorometano anidro. Mantenendo il sistema termostatato a 25°C, si inseriscono in rapida sequenza 0.0640 g (0.1107 mmol) di [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e 33.2 μL (0.4767 mmol) di 2-bromoacetonitrile, lasciando reagire per 30/40 minuti. Trascorso questo tempo si porta a piccolo volume al rotavapor. Si addiziona quindi sotto agitazione dietil etere ottenendo un precipitato giallo chiaro, che viene filtrato su gooch, lavato con etere e posto in essiccatore.
Si ottengono 0.0567 g corrispondenti ad una resa del 92%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 1.88 (d, 2H, J_{CP}= 3.8 Hz, CH_2-Pd), 3.31 (s, CH_3, quinoline-CH_3), 1.88 (d, 2H, J_{CP}= 3.8 Hz, CH_2-Pd), 7.50-7.80 (m, 13H, PPh_2, H^3, H^6, H^7), 8.05 (dt, 1H, J = 8.0, 1.4 Hz, H^5), 8.25 (dd, 1H, J = 8.5, 1.8 Hz, H^4).
^{31}P{^{1}H}-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 40.7
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C\equiv N}$ 2197 cm^{-1}, $\nu_{C=N}$ 1606 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

2.7 SINTESI DI COMPLESSI ALLENILICI E PROPARGILICI DI Pd (II)

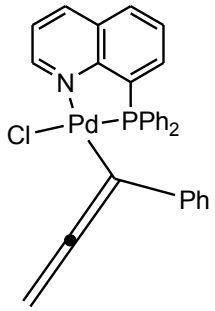
Sintesi di [(DPPQ)PdCl(propa-1,2-dienile)]

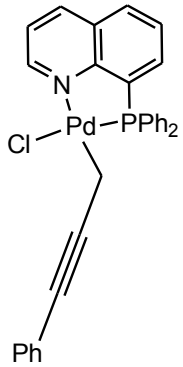


In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte (Argon) si introducono 12 mL di diclorometano anidro. Si addizionano quindi in rapida sequenza 0.1000 g (0.1777 mmol) di [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] e 25.7 μL (0.3553 mmol) di 3-cloro-1-propino (propargil cloruro). Dopo circa 30 minuti la miscela di reazione viene portata a piccolo volume sotto vuoto. L'aggiunta di dietil etere, sotto agitazione, provoca la precipitazione di un solido color panna che viene filtrato su gooch, lavato con etere e collocato in essiccatore sotto vuoto.
Si ottengono 0.0837 g pari ad una resa del 96%.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T= 298 K, ppm) δ : 3.77 (dd, 2H, J = 6.2, 1.2 Hz, CH_2=), 3.77 (td, 2H, J= 6.2, 1.0 Hz, =CH-Pd), 7.41-7.55 (m, 6H, PPh_2, H^3), 7.65-7.66 (m, 6H, PPh_2, H^6), 7.97 (d,d,d, 1H, J= 9.7, 7.2, 1.3 Hz, H^7), 8.11 (dt, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, H^5), 8.44 (dt, 1H, J = 8.3, 1.7 Hz, H^4), 10.11 (dd, 1H, J = 4.5, 1.6 Hz, H^2).
^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T= 298 K, ppm) δ : 68.3 (d, J_{CP}= 2.7 Hz, CH_2, CH_2=), 72.9 (CH, =CH-Pd), 123.1 (CH, C^3), 127.7 (d, J_{CP}= 7.3 Hz, CH, C^6), 129.5 (d, J_{CP}= 9.1 Hz, C, C^{10}), 132.0 (CH, C^5), 133.9 (d, J_{CP}= 44.4 Hz, C, C^8), 137.1 (CH, C^7), 138.6 (CH, C^4), 150.5 (d, J_{CP}= 20.0 Hz, C, C^9), 154.1 (CH, C^2), 201.3(d, d, J_{CP}= 3.9 Hz, C, =C=).
^{31}P{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 39.2
Bande IR caratteristiche: $\nu_{=c=}$ 1907 cm^{-1}; $\nu_{C=N}$ 1591 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

Sintesi di [(DPPQ)PdCl(3-fenil-2-propinile)] e [(DPPQ)PdCl(3-fenil propa-1,2-dienile)]

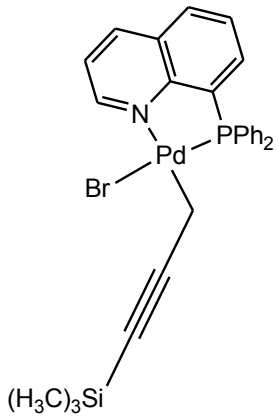




In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte sono sciolti in 12 mL di diclorometano anidro 0.1000 g (0.1777 mmol) di [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] e 48.9 μL (0.3556 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino (3-fenil propargil cloruro). Si lascia sotto vigorosa agitazione per 40 minuti al termine dei quali si porta a piccolo volume al rotavapor. La precipitazione della miscela dei due prodotti finali è ottenuta per lenta aggiunta di dietil etere. Il solido risultante è filtrato su gooch, lavato con etere e posto in essiccatore.
Si ottengono 0.0812 g corrispondenti ad una resa del 80%.

Isomero allenilico (52%) ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T= 298 K, ppm, segnali distinguibili) δ: 4.18 (s, 2H, CH_2=), 8.09 (d, 1H, J = 8.1, Hz, H^5), 8.42 (d, 1H, J = 8.3,Hz, H^4), 10.24 (d, 1H, J = 4.7, Hz, H^2). ^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T= 298 K, ppm, segnali distinguibili) δ : 70.0 (CH_2, CH_2=), 90.9 (C, =C(Ph)-Pd), 123.1 (CH, C^3), 127.7 (d, J_{CP}= 7.3 Hz, CH, C^6), 131.3 (CH, C^5), 136.9 (CH, C^7), 138.7 (CH, C^4), 150.5 (d, J_{CP}= 20.0 Hz, C, C^9), 154.1 (CH, C^2), 201.3(d, J_{CP}= 3.9 Hz, C, =C=). ^{31}P{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 38.3
Bande IR caratteristiche: $\nu_{=c=}$ 1903 cm^{-1}; pastiglia in KBr.
Isomero propargilico (48%) ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, T= 298 K, ppm, segnali distinguibili) δ: 2.65 (d, 2H, J =1.8 Hz, CH_2-Pd), 8.06 (d, 1H, J = 8.1, Hz, H^5), 8.40 (d, 1H, J = 8.3, Hz, H^4), 10.12 (d, 1H, J = 4.7, Hz, H^2). ^{13}C{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T= 298 K, ppm, segnali distinguibili) δ : -4.2 (CH_2, CH_2-Pd), 83.2 (d, J_{CP}= 3.4 Hz, C, C≡), 97.6 (C, PhC≡), 123.0 (CH, C^3), 127.7 (d, J_{CP}= 7.3 Hz, CH, C^6), 131.3 (CH, C^5), 136.4 (CH, C^7), 138.4 (CH, C^4), 150.2 (d, J_{CP}= 19.9 Hz, C, C^9), 154.0 (CH, C^2). ^{31}P{^{1}H}-NMR ($CDCl_3$, T= 298 K, ppm) δ : 36.0
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C\equiv C}$ 2135 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

Sintesi di [(DPPQ)PdBr(3-(trimetilsilil)prop-2-inile)]

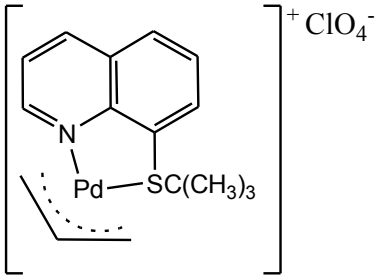


In un pallone codato da 50 mL in atmosfera inerte si iniettano 8 mL di diclorometano anidro. Si aggiungono quindi 0.0600 g (0.1066 mmol) di [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] ed una soluzione costituita da 20.9 μL (0.1279 mmol) di 3-bromo-1(trimetilsilil)-1-propino sciolti in 0.5 mL di diclorometano anidro. Si lascia sotto vigorosa agitazione per 20 minuti senza osservare significative variazioni di colorazione, trascorsi i quali si rimuove gran parte del solvente sotto vuoto. Si addiziona quindi dietil etere, sotto agitazione, ottenendo un precipitato marrone chiaro che viene filtrato su gooch, lavato con piccole aliquote di etere e posto in essiccatore.
Si ottengono 0.0362 g corrispondenti ad una resa del 56%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 0.05 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 2.44 (d, 2H, J = 3.5 Hz, CH_2-Pd), 7.47-7.84 (m, 15H, PPh_2, H^3, H^6), 8.01 (d,d,d, 1H, J= 9.8, 7.2, 1.3 Hz, H^7), 8.13 (dt, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, H^5), 8.47 (dt, 1H, J = 8.3, 1.7 Hz, H^4), 10.22 (dd, 1H, J = 5.0, 1.6 Hz, H^2).
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : -7.2 (CH_2, CH_2-Pd), -0.13(CH_3, $Si(CH_3)_3$), 85.2 (d, J_{CP}= 3.4 Hz, C, C≡), 113.5 (C, SiC≡), 123.3 (CH, C^3), 127.7 (d, J_{CP}= 6.7 Hz, CH, C^6), 132.0 (CH, C^5), 136.6 (CH, C^7), 138.7 (CH, C^4), 150.4 (d, J_{CP}= 20.1 Hz, C, C^9), 155.6 (CH, C^2), C^8 e C^{10} not detectable.
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (CD_2Cl_2, T = 298 K, ppm) δ : 36.8
Bande IR caratteristiche: $\nu_{C\equiv C}$ 2135 cm^{-1}; pastiglia in KBr.

2.8 SINTESI DI COMPLESSI ALLILICI DI Pd (II)

Sintesi di $[(TtBQ)Pd(\eta^3\text{-allil})]^+ClO_4^-$



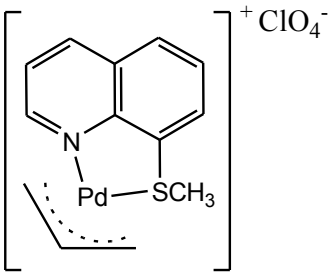
In un pallone da 50 mL si sciolgono in 12 mL di diclorometano 0.0800 g (0.2186 mmol) di dimero di palladio(II) allile cloruro e 0.0998 g (0.4591 mmol) di 8-(*tert*-butiltio)chinolina (TtBQ). Si aggiunge quindi lentamente una soluzione preparata sciogliendo 0.1228 g (0.8744 mmol) di $NaClO_4 \cdot H_2O$ in 4 mL di metanolo. Si osserva da subito un intorbidimento della miscela di reazione, si lascia sotto vigorosa agitazione per ulteriori 30 minuti dopo di che si tira completamente a secco. Il residuo ottenuto è ripreso con diclorometano e trattato con carbone attivo per 5/10 minuti. Si filtra quindi su celite ottenendo una soluzione gialla chiara che viene portata a piccolo volume al rotavapor. Aggiungendo dietil etere, sotto agitazione, si induce la precipitazione di un solido bianco che viene filtrato su gooch, lavato con etere e posto essiccatore sotto vuoto.

Si ottengono 0.1905 g pari ad una resa del 94%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T= 273 K, ppm) δ : 1.46 (s, 9H, Bu), 3.13 (bs, 1H, allyl-CH_2 *anti trans N*), 4.16 (bs, 1H, allyl-CH_2 *anti trans S*), 4.48 (bs, 1H, allyl-CH_2 *syn trans N*), 4.90 (bs, 1H, allyl-CH_2 *syn trans S*), 5.98-6.11 (m, 1H, allyl-CH), 7.83-7.91 (m, 2H, J = H^3, H^6), 8.21-8.26 (m, 2H, J = H^5, H^7), 8.70 (dd, 1H, J = 8.4, 1,5 Hz, H^4), 9.37 (dd, 1H, J = 5.0, 1.5 Hz, H^2).

Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1592 cm^{-1}; ν_{ClO} 1099 cm^{-1}; δ_{ClO} 621 cm^{-1} pastiglia in KBr.

Sintesi di $[(TMQ)Pd(\eta^3\text{-allil})]^+ClO_4^-$



In un pallone da 50 mL si inseriscono 0.0800 g (0.2186 mmol) di dimero di palladio(II) allile cloruro e 0.0805 g (0.4591 mmol) di 8-(metiltio)chinolina (TMQ), si sciolgono in 12 mL di diclorometano e si aggiunge quindi lentamente una soluzione preparata con 0.1228 g (0.8744 mmol) di $NaClO_4 \cdot H_2O$ sciolti in 4 mL di metanolo osservando da subito l'intorbidimento della miscela di reazione. Si lascia sotto vigorosa agitazione per circa 30 minuti dopo di che si tira completamente a secco. Il residuo è ripreso con diclorometano trattato con carbone attivo per 5/10 minuti. Si filtra su celite ottenendo una soluzione quasi incolore che viene portata a piccolo volume al rotavapor. Per aggiunta di dietil etere, sotto agitazione, si ottiene la precipitazione di un solido giallo chiaro che viene filtrato su gooch, lavato con etere e posto in essiccatore sotto vuoto.

Si ottengono 0.1662 g pari ad una resa del 90%.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, T = 253 K, ppm) δ : 3.00 (s, 3H, SCH_3), 3.27 (d, J=13.0 Hz, 1H, allyl-CH_2 *anti trans N*), 4.14 (d, J=13.0 Hz, 1H, allyl-CH_2 *anti trans S*), 4.44 (d, J= 6.7 Hz, 1H, allyl-CH_2 *syn trans N*), 4.85 (d, J= 6.7 Hz, 1H, allyl-CH_2 *syn trans S*), 5.98-6.11 (m, 1H, allyl-CH), 7.82 (dd, 1H, J = 8.4, 5,0 Hz, H^3), 7.88 (dd, 1H, J = 8.2, 7,4 Hz, H^6), 8.18 (dd, 1H, J = 8.2, 1,2 Hz, H^5), 8.32 (dd, 1H, J = 7.4, 1,2 Hz, H^7), 8.68 (dd, 1H, J = 8.4, 1,5 Hz, H^4), 9.32 (dd, 1H, J = 5.0, 1.5 Hz, H^2).

Bande IR caratteristiche: $\nu_{C=N}$ 1591cm^{-1}; ν_{ClO} 1094 cm^{-1}; δ_{ClO} 622 cm^{-1} pastiglia in KBr.

2.9 STUDI DI REATTIVITA'

2.9.1 PROVE PRELIMINARI DI REATTIVITA' NMR

Le prove di reattività NMR sono condotte a 298 K impiegando come solventi CD_2Cl_2 e CD_3CN e addizionando ad una soluzione $1.2 \cdot 10^{-2}$ M dei complessi chinolinici di Pd(0) in 820 mL un eccesso di 4 volte dei seguenti reagenti: 1-iodio-4-nitrobenzene, 1-iodio-4-(trifluorometil)benzene, bromometil benzene, 2-bromoacetonitrile, 3-cloro-1-propene (allil cloruro), 1-cloro-3-metil-2-butene, 3-cloro-1-propino (propargil cloruro), 3-cloro-1-fenil-1-propino (3-fenil propargil cloruro), 3-bromo-1-(trimetilsilil)-1-propino.

I complessi indagati sono: [(TtBQ)PdI(Ph)NO_2] (in CD_2Cl_2 e in CD_3CN), [(TtBQ)PdI(Ph)CF_3] in CD_3CN), [(TtBQ)PdBr(CH_2Ph)] (in CD_3CN), [(TtBQ-Me)PdI(Ph)NO_2] (in CD_3CN), [(TtBQ-Me)PdI(Ph)CF_3] (in CD_2Cl_2 e in CD_3CN), [(TtBQ-Me)PdBr(CH_2Ph)] (in CD_2Cl_2 e in CD_3CN), [(TtBQ-Me)PdBr(CH_2CN)] (in CD_2Cl_2 e in CD_3CN), [(TMQ)PdI(Ph)NO_2] (in CD_2Cl_2), [(TMQ)PdI(Ph)CF_3] (in CD_2Cl_2), [(TMQ)PdBr(CH_2Ph)] (in CD_3CN), [(TMQ-Me)Pd(I(Ph)CF_3] (in CD_2Cl_2), [(TMQ-Me)PdBr(CH_2Ph)] (in CD_2Cl_2), [(TMQ-Me)PdBr(CH_2CN)] (in CD_2Cl_2), [(DPPQ)PdI(Ph)NO_2] (in CD_2Cl_2 e CD_3CN), [(DPPQ)PdI(Ph)CF_3] (in CD_2Cl_2 e in CD_3CN), [(DPPQ)PdBr(CH_2Ph)] (in CD_2Cl_2), [(DPPQ-Me)PdI(Ph)NO_2] (in CD_2Cl_2), [(DPPQ-Me)PdI(Ph)CF_3] (in CD_2Cl_2), [(DPPQ-Me)PdBr(CH_2Ph)] (in CD_2Cl_2), [(DPPQ-Me)PdBr(CH_2CN)] (in CD_2Cl_2).

Dopo il mescolamento dei due reagenti il decorso delle reazioni è monitorato nel tempo al fine di individuare i tempi di dimezzamento ($t_{1/2}$) ed i tempi di completamento dei processi di addizione ossidativa.

2.9.2 STUDI CINETICI MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA UV/vis

Al fine di determinare le condizioni operative migliori sono svolte una serie di prove preliminari registrando nel tempo (Δt= 90") gli spettri di assorbanza ottenuti addizionando a 3 mL di una soluzione $1 \cdot 10^{-4}$ M dei complessi studiati [(TtBQ)Pd(dmfu)], [(TMQ)Pd(dmfu)] e [(DPPQ)Pd(dmfu)] microaliquote variabili di una soluzione concentrata degli alogenuri testati (3-cloro-1-propene, 1-cloro-3-metil-2-butene, 3-cloro-1-propino). L'intervallo di lunghezze d'onda (λ) esplorato è compreso tra 350 e 600 nm.

Una volta definita per ciascuna reazione la lunghezza d'onda alla quale era massima l'escursione spettrale tra il complesso di partenza e quello finale, si sono ripetuti gli esperimenti a tale λ in modo da poter raccogliere un maggior numero di dati. Le concentrazioni di alogenuro realizzate in cella dopo le microaggiunte erano sempre tali da superare di almeno 10 volte (cioè maggiori di 10^{-3} M) la concentrazione del complesso, e poter essere perciò considerate approssimativamente costanti per tutto il decorso della reazione.

Sono state eseguite anche una serie di prove inserendo nei 3 mL in cella oltre al complesso anche il dmfu, a concentrazioni di volta in volta diverse (da 10 a 50 volte in eccesso rispetto al complesso), per poter valutare l'effetto dell'olefina libera sulla velocità della reazione di addizione ossidativa.

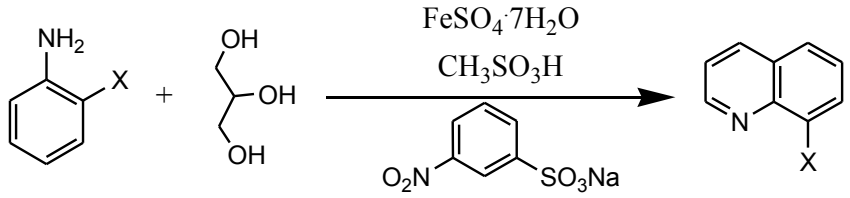
3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 I LEGANTI CHINOLINICI

I leganti chinolinici sono stati preparati con una strategia di sintesi che prevede due fasi distinte:

1) la preparazione di una 8-alogeno chinolina;
2) la sostituzione dell'alogeno con la funzione tioetera o fosfinica di interesse.

Per la sintesi delle 8-alogeno chinoline è stato adottato un approccio sintetico alternativo a quello di Sandmejer che prevede l'utilizzo, come precursore, della 8-ammino chinolina e l'introduzione dell'alogeno passando attraverso il corrispondente sale di diazonio [7]. In questa sede invece si è preferito ottenere in un unico passaggio la formazione della struttura chinolinica ed il collocamento in posizione 8 dell'alogeno [15] (*Schema 1*). Il protocollo è di fatto una variante semplificata della reazione di Skraup usata per ottenere chinoline funzionalizzate in posizione 5, 6, 7, 8 (cioè sull'anello privo dell'atomo di azoto) [16].

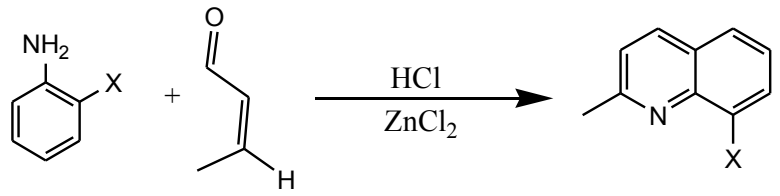


X= Br, Cl

Schema 1

Il meccanismo con cui questa condensazione si realizza è piuttosto articolato, ma la resa ottenuta (oltre l'80% con entrambi gli alogeni) e la minor laboriosità del procedimento, ne giustificano ampiamente l'impiego in alternativa alla metodica di Sandmejer.

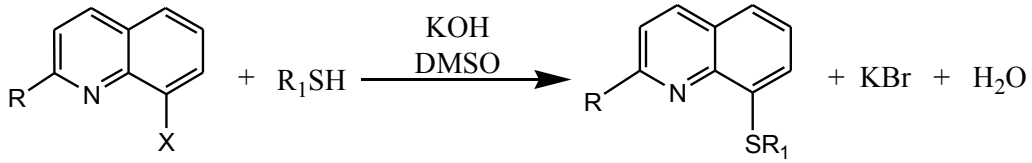
Anche gli alogenuri chinolinici metilati in posizione 2 (cioè con una funzionalizzazione sull'anello recante l'azoto) sono stati ottenuti mediante condensazione. Il metodo, già ottimizzato in precedenza dal gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il lavoro di tesi, si basa sostanzialmente su una versione migliorata della reazione di Doebner-Von Miller [17] (*Schema 2*), nella quale l'utilizzo dello $ZnCl_2$, riveste una importanza fondamentale per l'isolamento del prodotto finale dalla miscela di reazione [18].



X= Br, Cl

Schema 2

Il secondo stadio del protocollo di sintesi dei leganti chinolinici, consiste in una sostituzione nucleofila aromatica in cui l'alogeno in posizione 8 è rimpiazzato dalle funzioni tioeteree o fosfiniche di interesse (*Schema 3*). In particolare sono stati sintetizzati, in questa sede, per la prima volta la 8-(*tert*-butiltio)chinolina (TtBQ) e la 8-(metiltio)chinolina (TMQ).



R= H, CH_3
R_1= CH_3, $C(CH_3)_3$
X= Br, Cl

Schema 3

Nel dettaglio si è potuto accertare che, come prevedibile, il derivato *tert*-butilico risulta meno reattivo di quello metilico richiedendo tempi di reazione prolungati.

Inoltre le 8-bromo chinoline si sono dimostrate più performanti delle corrispondenti 8-cloro chinoline, consentendo tra l'altro una maggior facilità di isolamento dei prodotti finali, i quali possono essere purificati senza passaggio in colonna cromatografica, ma per semplice ricristallizzazione con *n*-esano.

Questi due nuovi leganti sono stati esaustivamente caratterizzati mediante spettroscopia NMR (*Figura 1 e 2*).

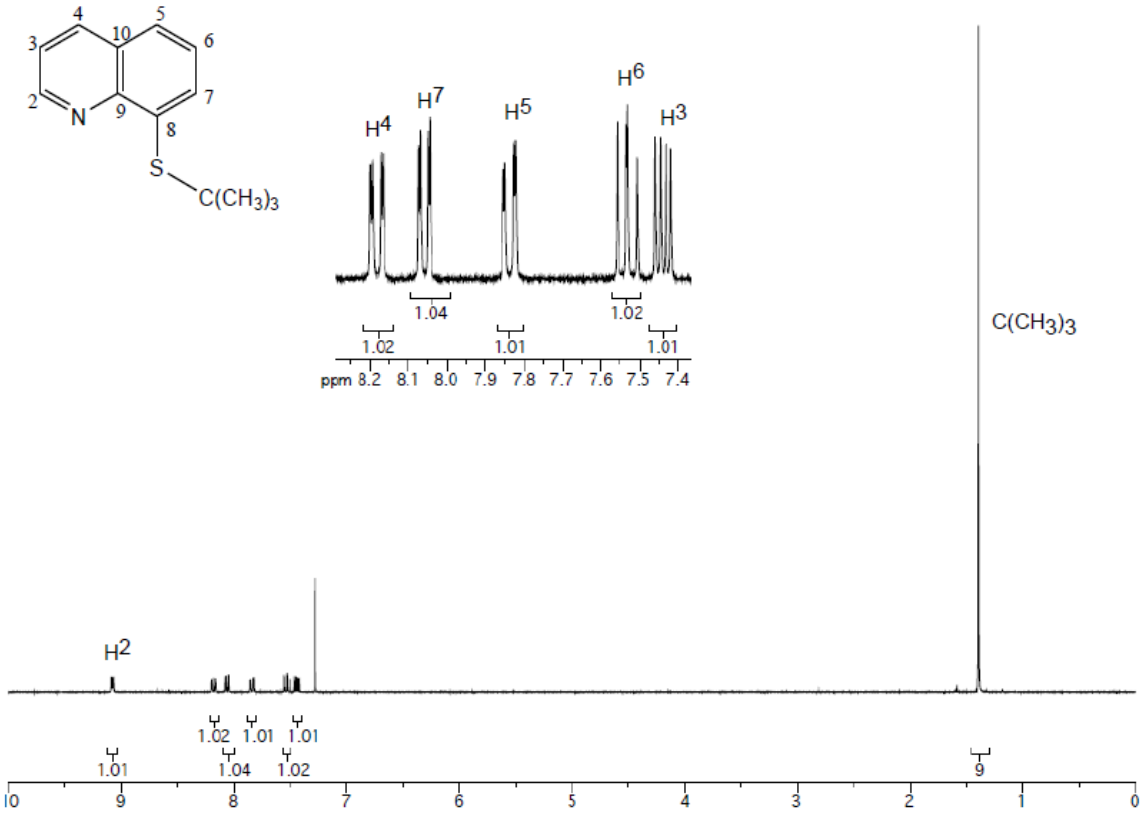


Figura 1: Spettro ^{1}H NMR di TtBQ in CD_2Cl_2 a 298 K

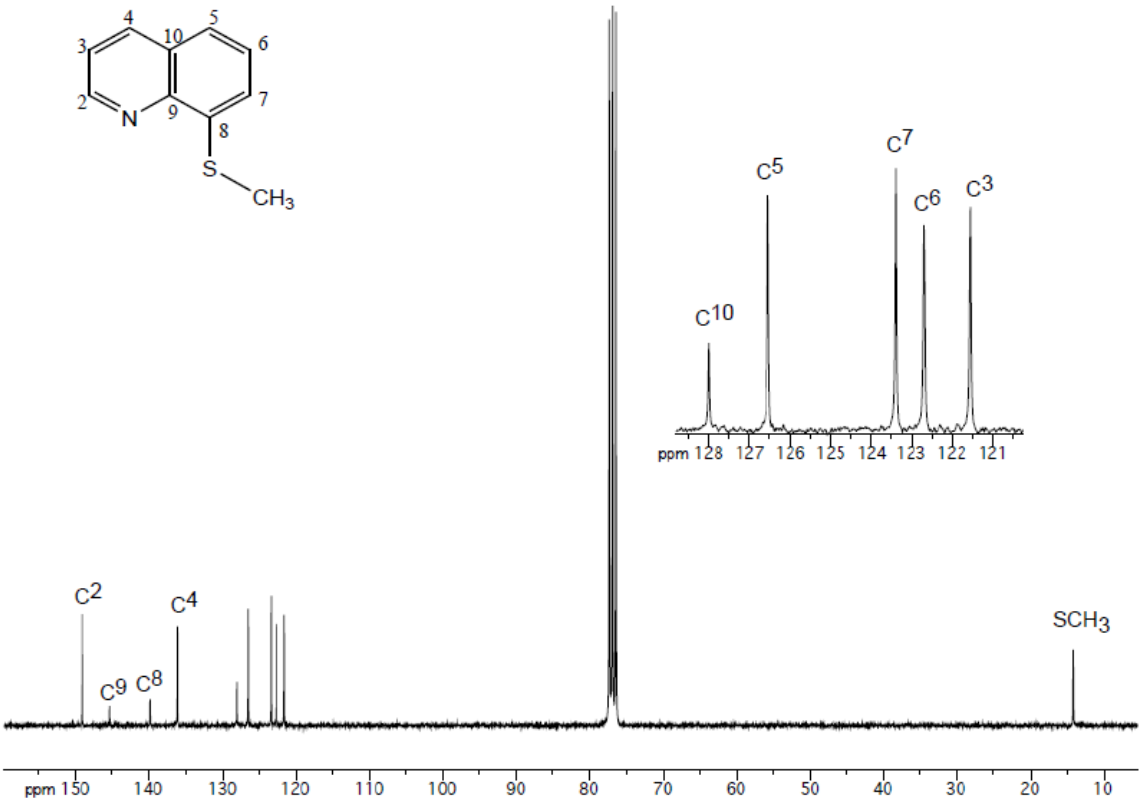
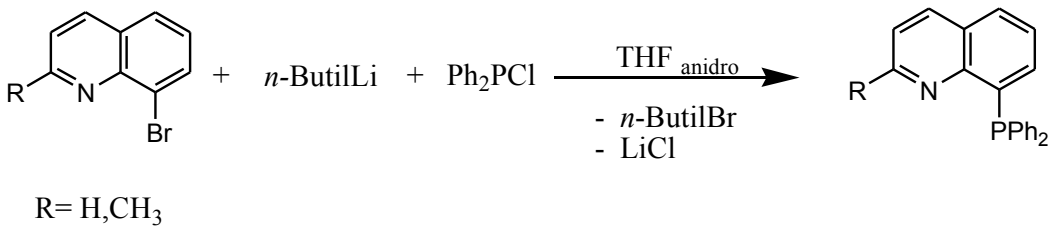


Figura 2: Spettro $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR di TMQ in $CDCl_3$ a 298 K

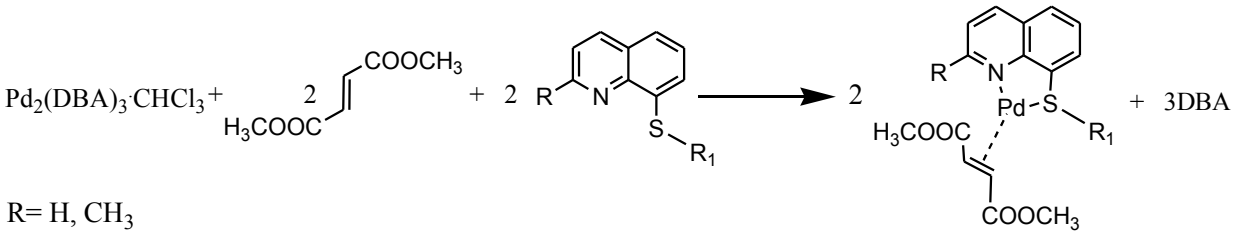
Per i restanti leganti sono state riprodotte le condizioni di sintesi già impiegate in precedenza [7,8], in particolare per le fosfinochinoline è stata adottata la classica procedura basata sul "Lithium-Halogen exchange" riportata nello *Schema 4*:



Schema 4

3.2 I COMPLESSI DI PALLADIO(0)

I nuovi complessi di palladio(0) con leganti spettatori tiochinolinici e coordinati con una molecola di dimetilfumarato (dmfu) sono stati preparati a partire dal classico precursore [$Pd_2(DBA)_3 \cdot CHCl_3$]. La reazione condotta in acetone anidro ed in atmosfera inerte è descritta nello *Schema 5* e consente la simultanea introduzione dell'olefina e del chelante.



R= H, CH_3
R_1= CH_3, $C(CH_3)_3$

Schema 5

Il suo decorso risulta facilmente monitorabile dalla progressiva dissoluzione del precursore viola di palladio per generare una soluzione gialla. Il work-up dei complessi finali non presenta particolari difficoltà e consente il loro isolamento con un elevato grado di purezza e buone rese.
Va però messo in evidenza che tale risultato non è del tutto scontato, in passato infatti è stata osservata l'impossibilità di ottenere gli analoghi composti utilizzando come leganti di supporto le più flessibili tiopiridine a causa della co-precipitazione dei complessi [(Piridina-S)Pd(η^2-DBA)] in equilibrio (seppur sfavorevole) in soluzione con quelli desiderati di [(Piridina-S)Pd(η^2-dmfu)], ma rispetto a questi ultimi significativamente meno solubili. In tale occasione anche l'utilizzo di un grosso eccesso di dimetilfumarato non ha permesso, se non in un unico caso, di ovviare al problema [19]. Nello studio in oggetto, questa difficoltà non si è fortunatamente presentata, evidentemente la minor solubilità nelle condizioni di precipitazione dei complessi [(Chinolina-S)Pd(η^2-dmfu)] è risultata sufficiente a garantire l'ottenimento del prodotto auspicato. Precauzionalmente tuttavia si è operato con un eccesso stechiometrico di 3 volte di olefina.

I composti così sintetizzati sono stabili allo stato solido e, per tempi ragionevolmente lunghi, anche nelle soluzioni dei più comuni solventi in cui risultano solubili (cloroformio, diclorometano, acetone, acetonitrile). L'unico ad aver qualche tendenza a scurirsi è il [(TMQ)Pd(η^2-dmfu)] che perciò è conservato prudenzialmente in freezer. Questo ne ha consentito un'esaustiva caratterizzazione avvalendosi in particolare della spettroscopia NMR.
Negli spettri ^{1}H e ^{13}C NMR sono infatti facilmente individuabili tutti i segnali attribuibili ai differenti idrogeni e carboni dei leganti spettatori tiochinolinici, risuonanti tutti a campi più o meno sensibilmente differenti rispetto a quelli corrispondenti dei leganti liberi (*Figura 3 e 4*).

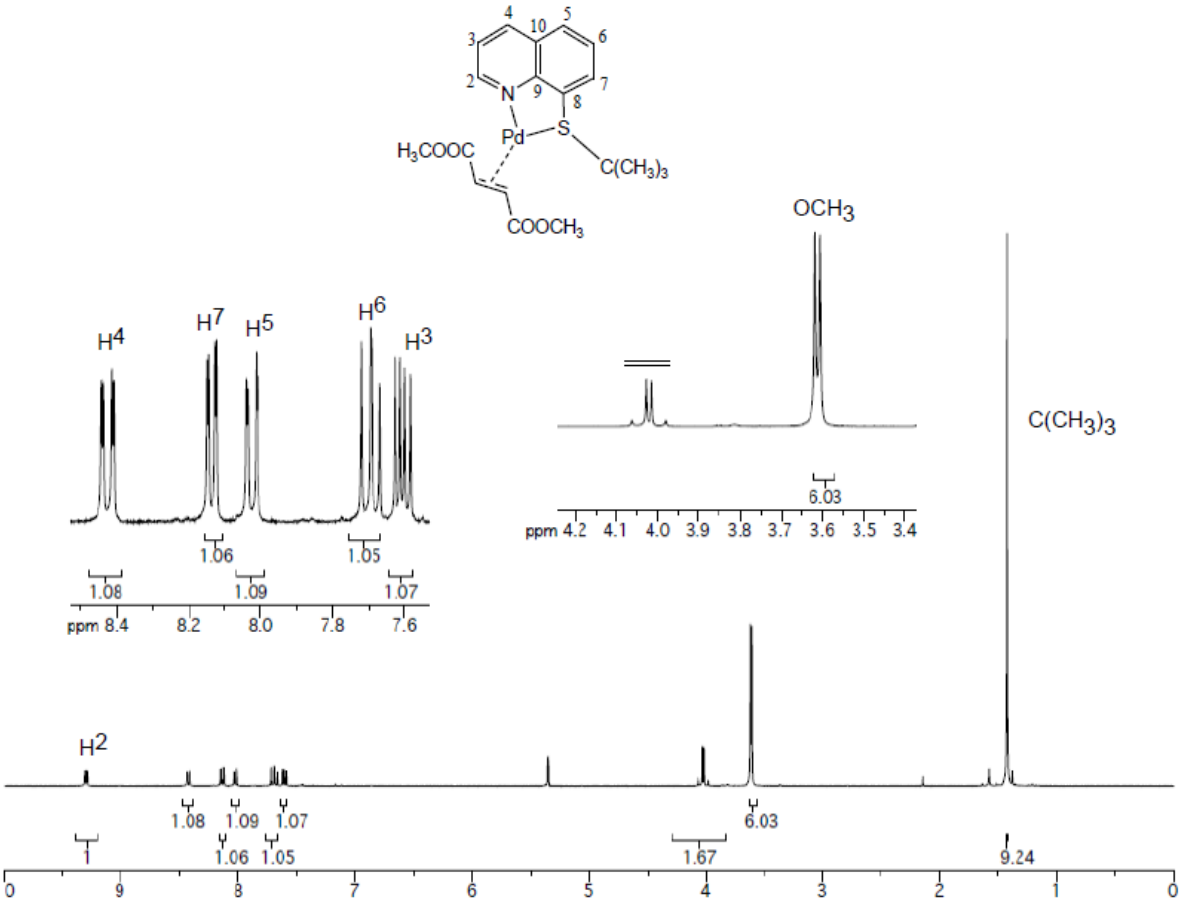


Figura 3: Spettro ^{1}H NMR del complesso [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] in $CDCl_3$ a 298 K

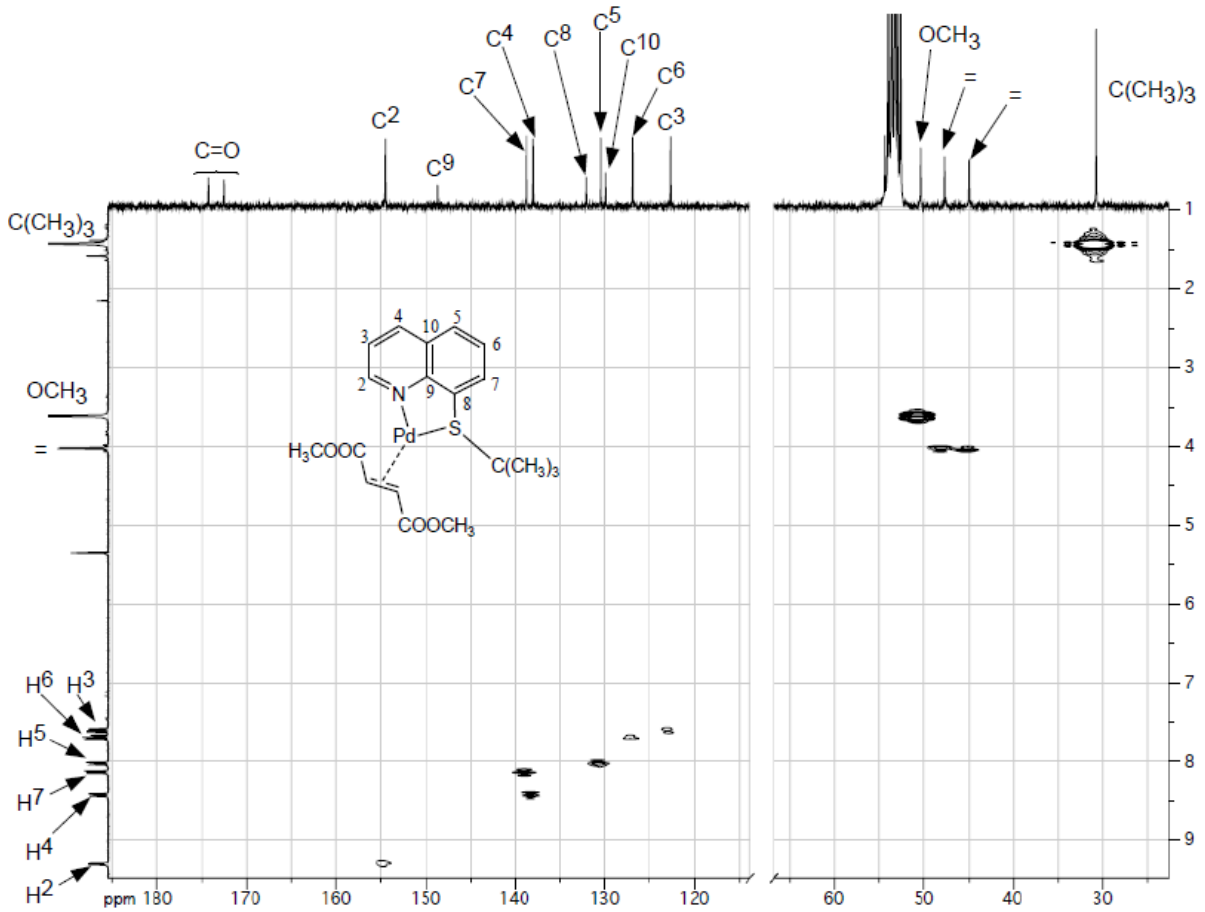


Figura 4: Spettro ^{1}H-^{13}C HMQC di [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] in CD_2Cl_2 a 298 K

La coordinazione dell'olefina è invece dimostrata da :

- l'abbassamento deciso dei chemical shift dei protoni e dei carboni olefinici rispetto ai corrispondenti segnali dell'olefina libera ($\Delta\delta_H$=3 ppm, $\Delta\delta_C$=90 ppm), indice della significativa retrodonazione palladio-olefina con conseguente aumento del carattere *p* degli orbitali ibridi dell'alchene;
- il differenziarsi dei due protoni e dei due carboni olefinici, nonché dei segnali dei due sostituenti esterei (tale evidenza è da imputarsi alla ditiopicità dei chelanti di supporto tiochinolinici).

A tal proposito va annotato che questa distinzione è osservabile in CD_2Cl_2 a 298 K nei complessi con i leganti più ingombrati [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] e [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)], mentre nei corrispondenti complessi con i leganti metilici [(TMQ)Pd(η^2-dmfu)] e [(TMQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] si realizza soltanto abbassando la temperatura a 233 K (*Figura 5*).

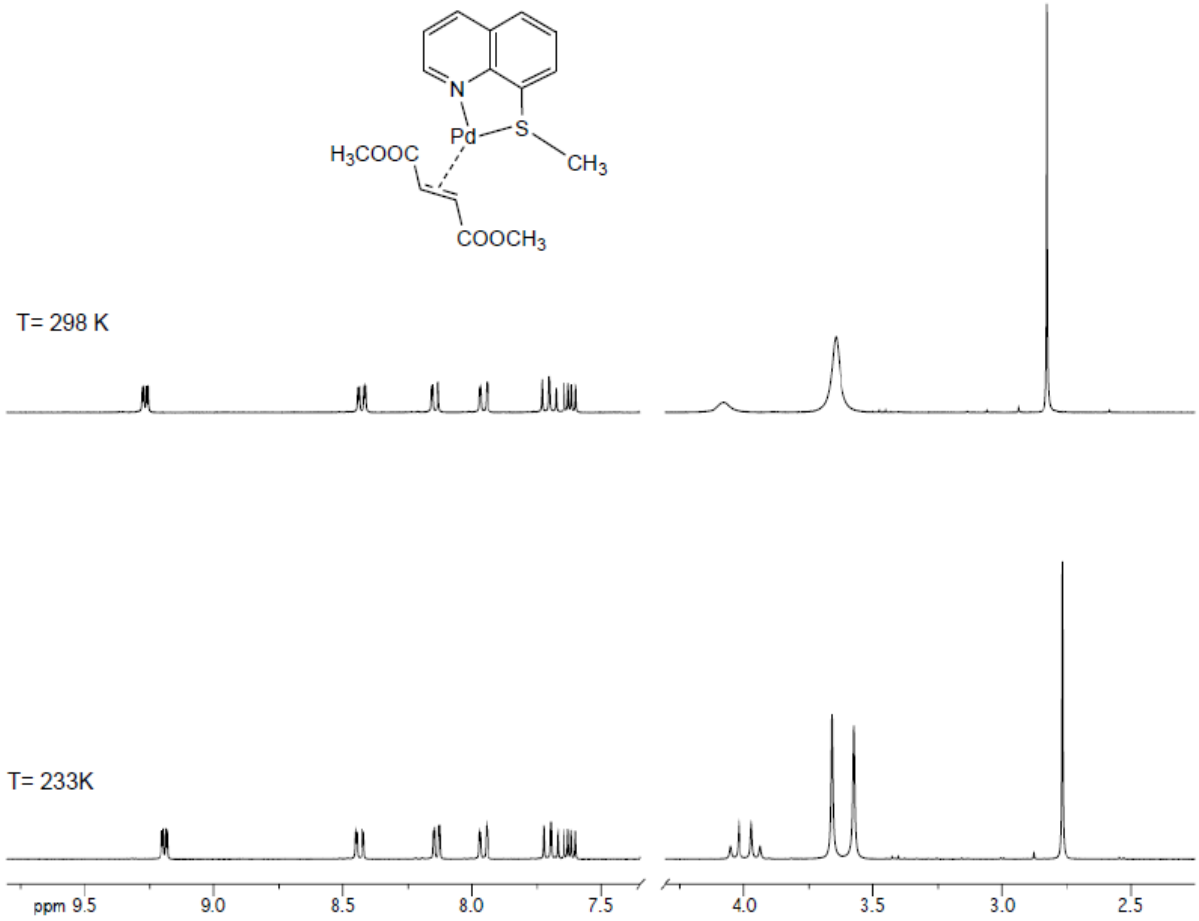
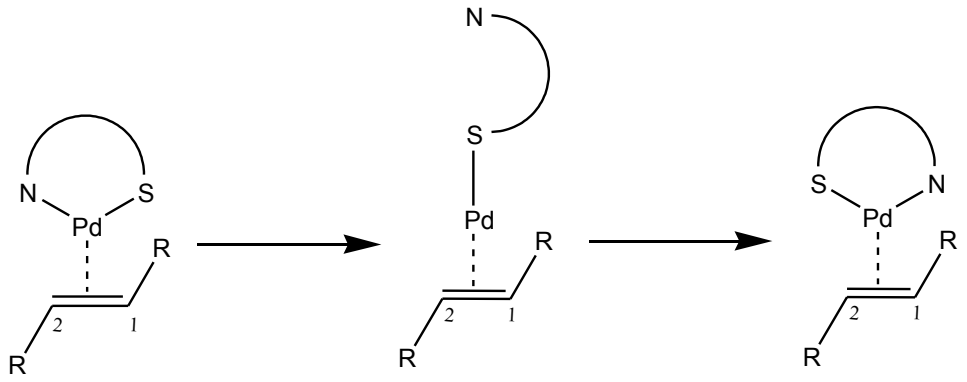


Figura 5: Spettri ^{1}H NMR di [(TMQ)Pd(η^2-dmfu)] in CD_2Cl_2 a 298 K e a 233 K

L'ipotesi più ragionevole che, sulla base di conoscenze pregresse, consente di spiegare questo fenomeno flussionale riguardante i complessi meno ingombrati è la cosiddetta apparente rotazione dell'olefina, per cui il fatto che i segnali olefinici (ed esterei del $COOCH_3$) diventano indistinguibili alzando la temperatura non è dovuto ad una rotazione dell'olefina *'propeller-like'*, ma ad un movimento del legante di supporto che facendo perno sul legame Pd-S stacca il dente chinolinico andando poi a ricoordinarlo dalla parte opposta [20] (*Schema 6*).

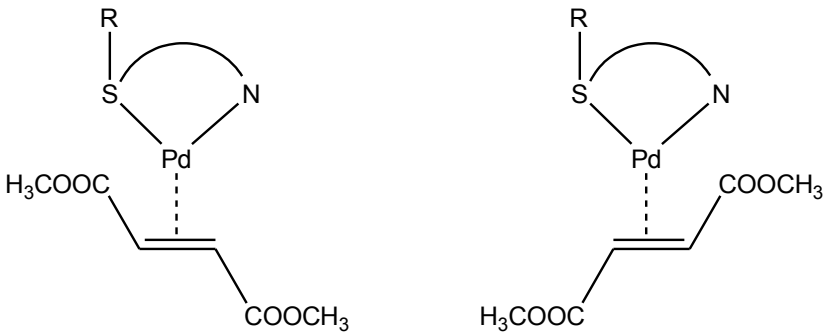


Schema 6

Inoltre in CD_3CN (a differenza che in CD_2Cl_2) a 298 K anche nel complesso più ingombrato [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] i due segnali dei protoni olefinici risultano indistinguibili inducendo a pensare che tale fenomeno possa in qualche misura dipendere anche dalla natura del solvente.

La struttura di questi complessi di palladio(0) trigonali planari dovrebbe prevedere anche l'esistenza di una coppia di diastereoisomeri in virtù del diverso posizionamento reciproco che possono assumere il sostituente alchilico dello zolfo, il quale è collocato fuori dal piano principale di coordinazione, e l'olefina che è noto giacere invece su un piano perpendicolare ad esso.

In realtà negli spettri registrati fino a 213 K, sono sempre rinvenibili i segnali di una sola specie. Escludendo allora la possibilità di aver isolato selettivamente uno solo dei due diastereoisomeri dato che possiedono ragionevolmente stabilità termodinamica e solubilità comparabili, non rimane che ammettere l'esistenza di un secondo fenomeno flussionale, vale a dire lo scambio veloce del doppietto utilizzato dallo zolfo per coordinarsi sul centro metallico, che ha come conseguenza lo spostamento del sostituente alchilico R da una parte all'altra del piano di coordinazione (*Schema 7*).



Schema 7

Tale processo richiede generalmente basse energie di attivazione [21] e diventa perciò operativo già a bassissime temperature. Infatti solo nel caso del complesso [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] diminuendo la temperatura fino a 183 K si riesce ad intravedere, sui segnali *tert*-butilici, il blocco di tale movimento ed il conseguente distinguersi dei due diastereoisomeri (*Figura 6*).

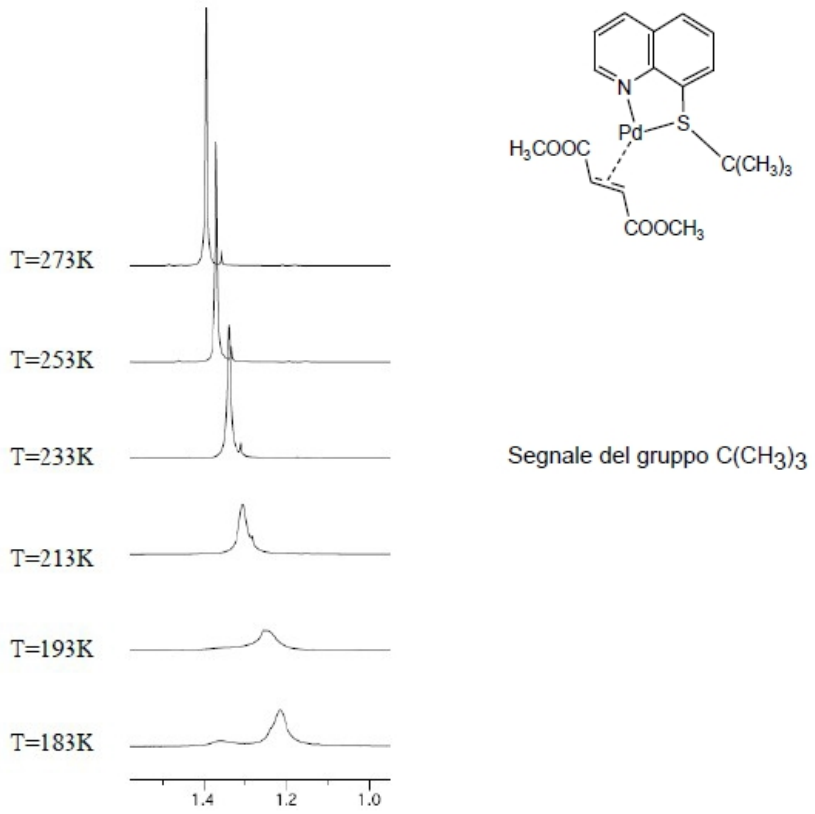


Figura 6: Spettri ^{1}H NMR del segnale $C(CH_3)_3$ di [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] in CD_2Cl_2 a diverse temperature

Negli spettri IR si ricorda inoltre la presenza dei due intensi picchi a circa 1700 cm^{-1} dei complessi sintetizzati, assegnabili agli stretching CO del dimetilfumarato coordinato.

Infine per il complesso [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] sono stati anche ottenuti dei cristalli adatti alla difrattometria ai raggi X e ciò ha consentito di determinarne la struttura allo stato solido (*Figura 7*).

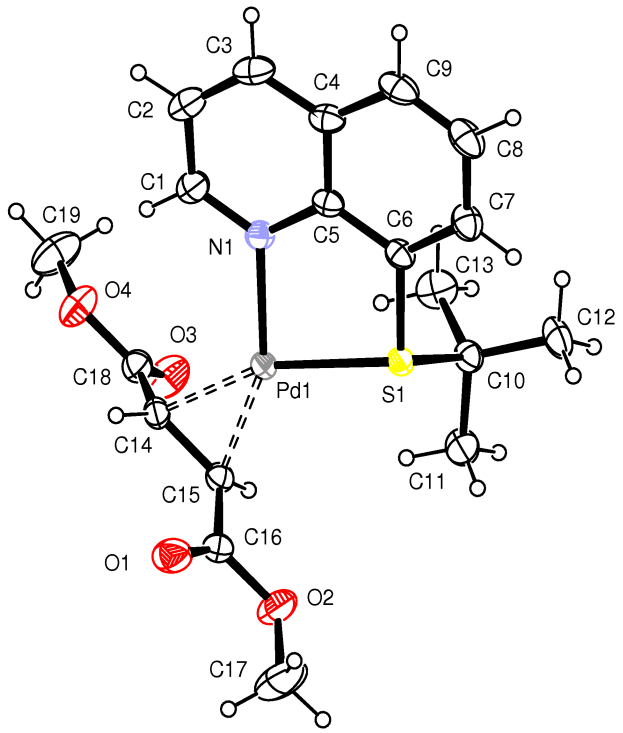


Figura 7: Struttura ai raggi X del complesso [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)]

In questo lavoro di tesi sono stati anche risintetizzati i complessi di [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] e [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] [8] allo scopo di valutarne comparativamente la reattività rispetto alle reazioni di addizione ossidativa.

3.3 REAZIONI DI ADDIZIONE OSSIDATIVA

3.3.1 REAZIONI CON IODURI ARILICI

I complessi di palladio(0) sintetizzati sono stati in prima battuta testati nelle reazioni di addizione ossidativa con ioduri arilici, in particolare con l'1-iodio-4-nitrobenzene e l'1-iodio-4(trifluorometil)benzene. Questi substrati presentano un frammento organico di media reattività, l'arile, accompagnato da un alogenuro, lo iodio, che in queste reazioni risulta essere il più efficiente.

Una serie di prove preliminari, condotte in tubo NMR in condizioni standardizzate (concentrazione complesso $1.2 \cdot 10^{-2}$ M, rapporto complesso/ArI 1:4, solvente CD_2Cl_2 o CD_3CN, T= 298 K) ha permesso di delineare sia alcune tendenze generali di reattività, sia di individuare le condizioni ottimali per la sintesi dei nuovi complessi arilici di palladio(II) (in *Figura 8* è riprodotto un esempio di questi test).

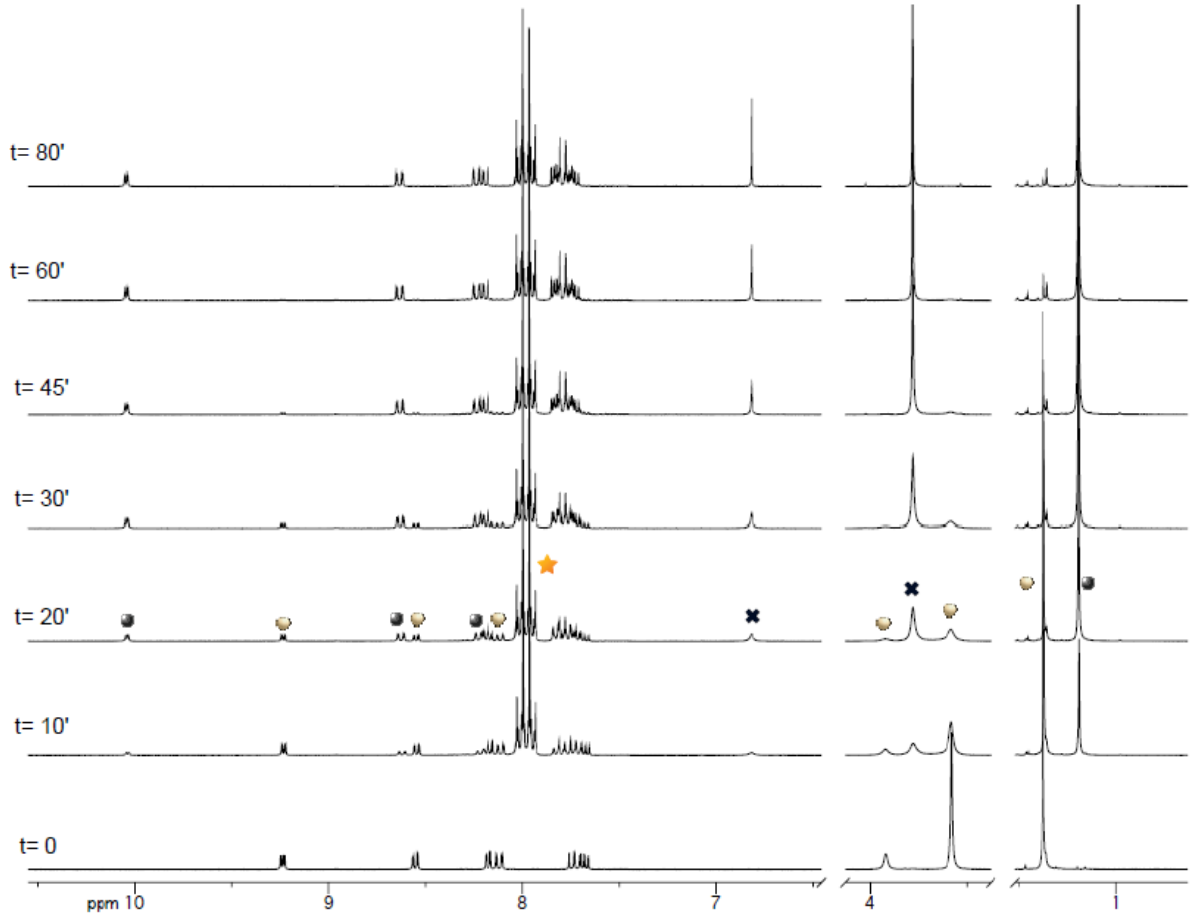
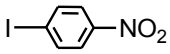
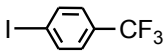


Figura 8: Prova preliminare in tubo NMR (spettro ^{1}H NMR) in CD_3CN a 298 K della reazione [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] + 1-iodio-4-nitrobenzene → [(TtBQ)PdI($C_6H_4NO_2$)] + dmfu

La *Tabella 1* riporta i responsi di queste prove indicando il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$, come indice di reattività.

COMPLESSO	 **$t_{1/2}$**	 **$t_{1/2}$**
[(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)]	20' [a]	120' [a]
[(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]	<10' [a]	20' [a] 7h [b]
[(TMQ)Pd(η^2-dmfu)]	<5' [c]	<5' [c]
[(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)]	105' [b]	105' [b]
[(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]	40' [a] 75' [b]	90' [b]

(a= in CD_3CN, b= in CD_2Cl_2, c= sia in CD_3CN che in CD_2Cl_2 ma con ampia decomposizione)

Tabella 1

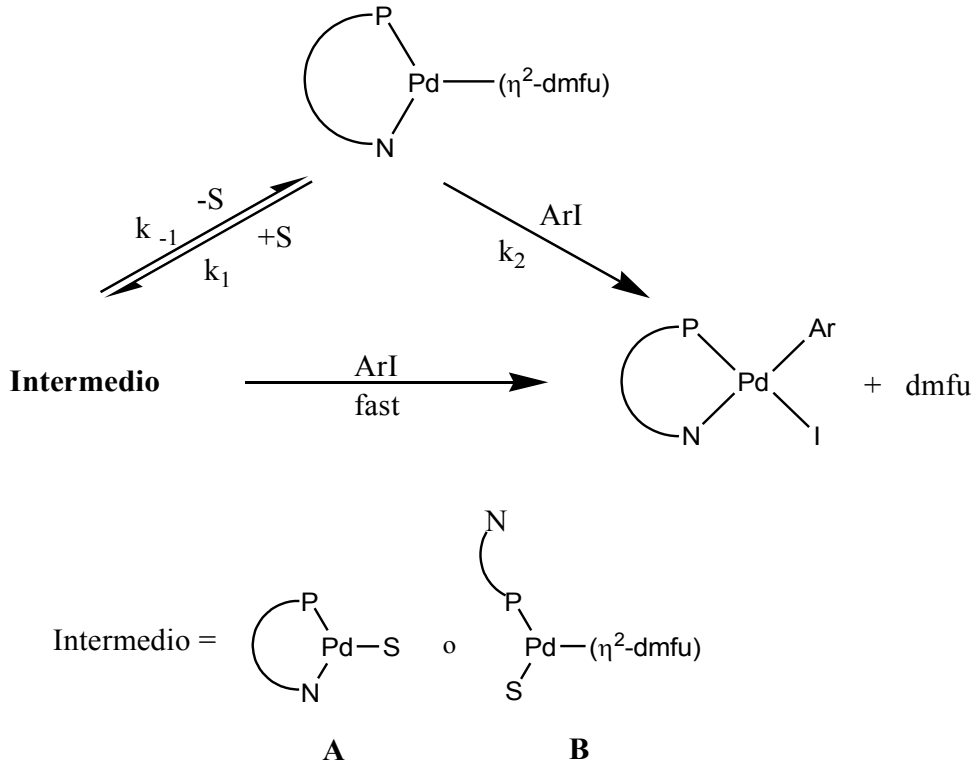
Un'osservazione attenta di questi risultati consente di avanzare le seguenti considerazioni:

- I complessi con i leganti tiochinolinici in acetonitrile permettono di ottenere le performance migliori. In questo solvente infatti sono da preferirsi ai composti con leganti fosfinochinolinici, anche se il confronto è limitato solo al complesso [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] essendo il derivato non metilato [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] scarsamente solubile in CH_3CN.

  In termini di reattività però bisogna ricordare che tra tutti i complessi di Pd(0) indagati, i più efficienti in assoluto sono quelli meno ingombrati [(TMQ)Pd(η^2-dmfu)] e [(TMQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]; a cui purtroppo non corrisponde un'altrettanta soddisfacente selettività ed il prodotto di addizione ossidativa è perciò ottenuto in basse rese (non più del 30%) e sempre accompagnato da una massiccia e contestuale produzione di palladio metallico e legante libero. A tale proposito il miglior compromesso tra reattività e selettività è rappresentato dai complessi con i leganti *tert*-butilici, che consentono di ottenere in condizioni veramente blande e con buone rese i prodotti di addizione ossidativa.

- L'1-iodio-4-nitrobenzene risulta leggermente più reattivo dell' 1-iodio-4-(trifluorometil)benzene. Questa evidenza è facilmente spiegabile con la maggior capacità elettron-attrattrice del gruppo nitro (misurata usando il parametro di Hammet σ_p= +0.78) rispetto a quello trifluorometilico (σ_p= +0.54), la quale conferisce al substrato organico un carattere più elettrofilo e quindi una maggior disponibilità verso l'addizione ossidativa [22].

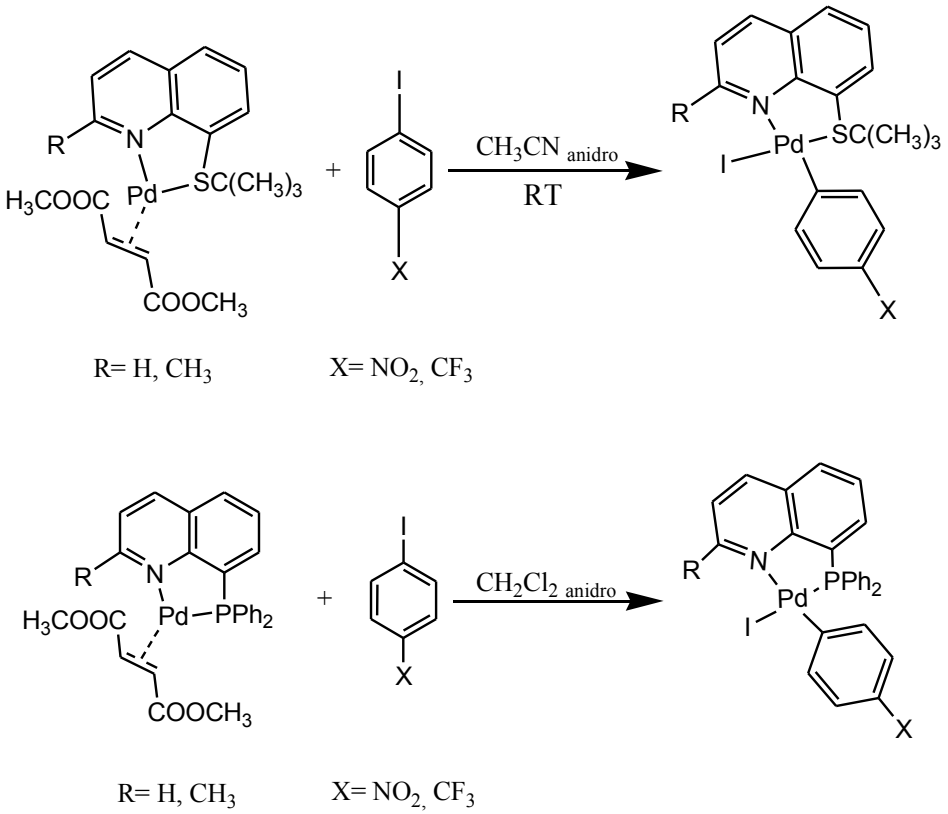
- L'acetonitrile garantisce velocità di reazione più elevate rispetto al diclorometano. Questo "effetto solvente" era già stato osservato in uno studio precedente [6] e spiegato proponendo il meccanismo di reazione raffigurato in *Schema 8*, in cui il cammino solvolitico (k_{1s}) assume nel caso dell'acetonitrile un valore particolarmente elevato per la sua forte capacità coordinante sul palladio.



Schema 8

- L'importanza della via solvolitica potrebbe anche spiegare la maggior reattività del complesso metilato [(TtBQ-Me)Pd((η²-dmfu)] rispetto all'analogo non metilato [(TtBQ)Pd(η²-dmfu)]. É noto infatti che un sostituente in *orto* all'atomo donatore di azoto, può indebolire significativamente il legame con l'atomo metallico [23], favorendone l'apertura e l'entrata di una molecola di solvente (intermedio **B** dello *Schema 8*).

Utilizzando le informazioni desumibili da questi test di reattività è stato possibile individuare per i vari composti le condizioni di reazione migliori per sintetizzare gli inediti complessi arilici di Pd(II) (*Schema 9*):



Schema 9

Tutti gli otto composti ottenuti sono stati prodotti con buone rese, a cui si aggiunge il complesso [(TMQ)PdI($C_6H_4NO_2$)] che è stato isolato puro ma con una resa solo del 30%.
Tutti i complessi risultano stabili allo stato solido e per tempi ragionevolmente lunghi anche in solventi clorurati, consentendone un'esauriente caratterizzazione.

È importante sottolineare che tra i due possibili isomeri geometrici se ne forma in tutti i casi uno solo, vale a dire quello con il frammento arilico in *trans* al meno labilizzabile azoto chinolinico. Questo fatto, piuttosto prevedibile teoricamente, trova un puntuale riscontro sperimentale negli spettri ^{1}H NMR dei complessi con i leganti non metilati in posizione 2. In composti di questo tipo infatti il chemical shift del protone chinolinico H^2, a causa della presenza sul centro metallico di un atomo di alogeno in posizione *cis*, risuona a campi particolarmente bassi [24]. Come si nota in *Figura 9* per i nostri complessi di fatto cade a frequenze maggiori di 10 ppm.

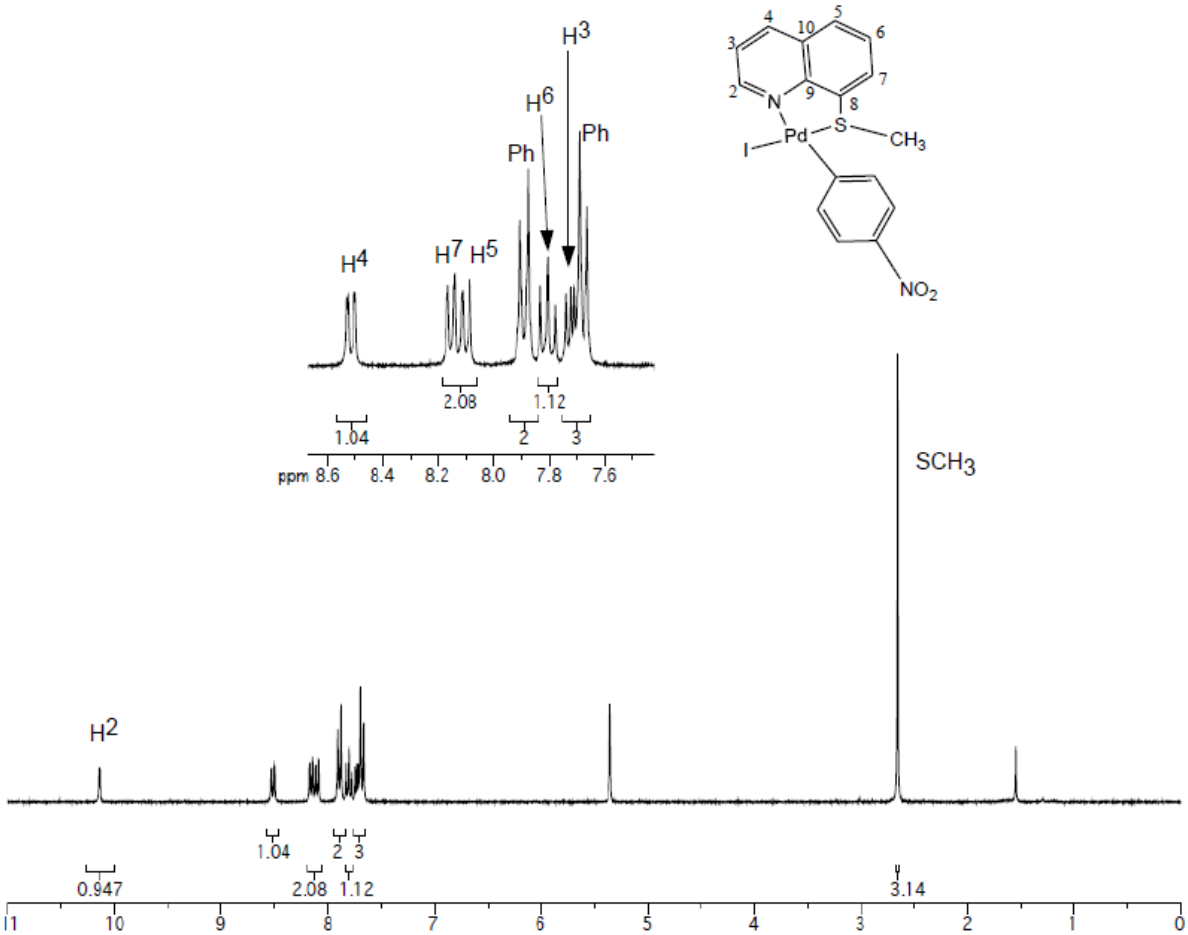


Figura 9: Spettro ^{1}H NMR di [(TMQ)PdI($C_6H_4NO_2$)] in CD_2Cl_2 a 298 K

Negli spettri ^{1}H e $^{13}C\{^{1}H\}$NMR dei prodotti di addizione ossidativa sono poi ovviamente rinvenibili anche tutti gli altri segnali chinolinici a campi più o meno sensibilmente diversi da quelli del corrispondente composto di palladio(0) di partenza (*Figura 10*).

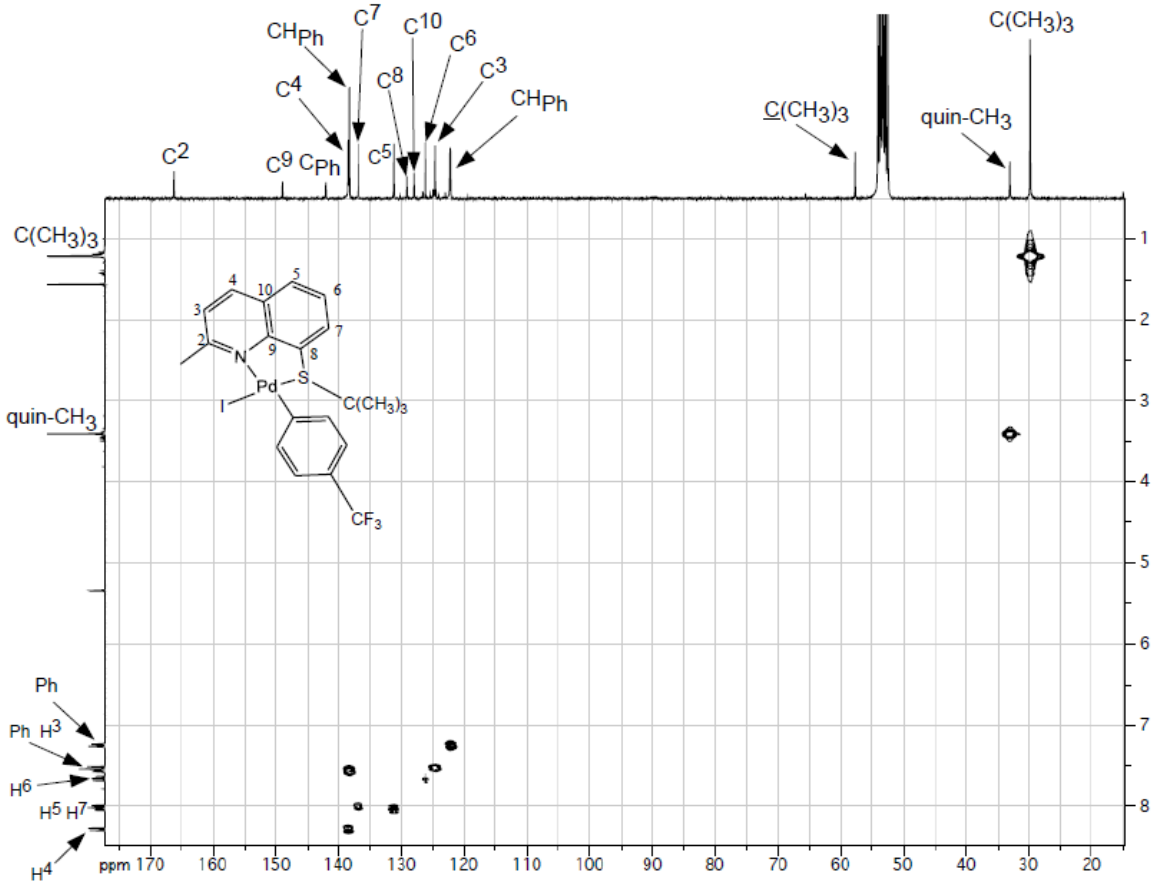


Figura 10: Spettro ^{1}H-^{13}C HMQC di [(TtBQ)PdI($C_6H_4CF_3$)] in CD_2Cl_2 a 298 K

Per quanto riguarda il frammento arilico è interessante osservare che lo spettro ^{1}H NMR mostra un abbassamento considerevole del chemical shift dei protoni aromatici se confrontati con quelli corrispondenti dello ioduro di partenza; mentre gli spettri $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR riportano il segnale del carbonio aromatico legato al centro metallico, particolarmente diagnostico, intorno ai 140 ppm, cioè oltre 40 ppm più in alto di quando si trovava legato allo iodio.

Negli spettri $^{31}P\{^1H\}$ NMR dei complessi fosfinochinolinici [(DPPQ-Me)PdI(C_6H_4X)] e [(DPPQ)PdI(C_6H_4X)] (X= NO_2, CF_3) l'unico segnale atteso si rinviene a circa 30 ppm, con un innalzamento di circa 10 ppm rispetto a quello registrato per i corrispondenti complessi di Pd(0) di partenza (*Figura 11*). Questo incremento è probabilmente causato dalla diminuzione della densità elettronica sul centro metallico a seguito del cambio di stato di ossidazione.

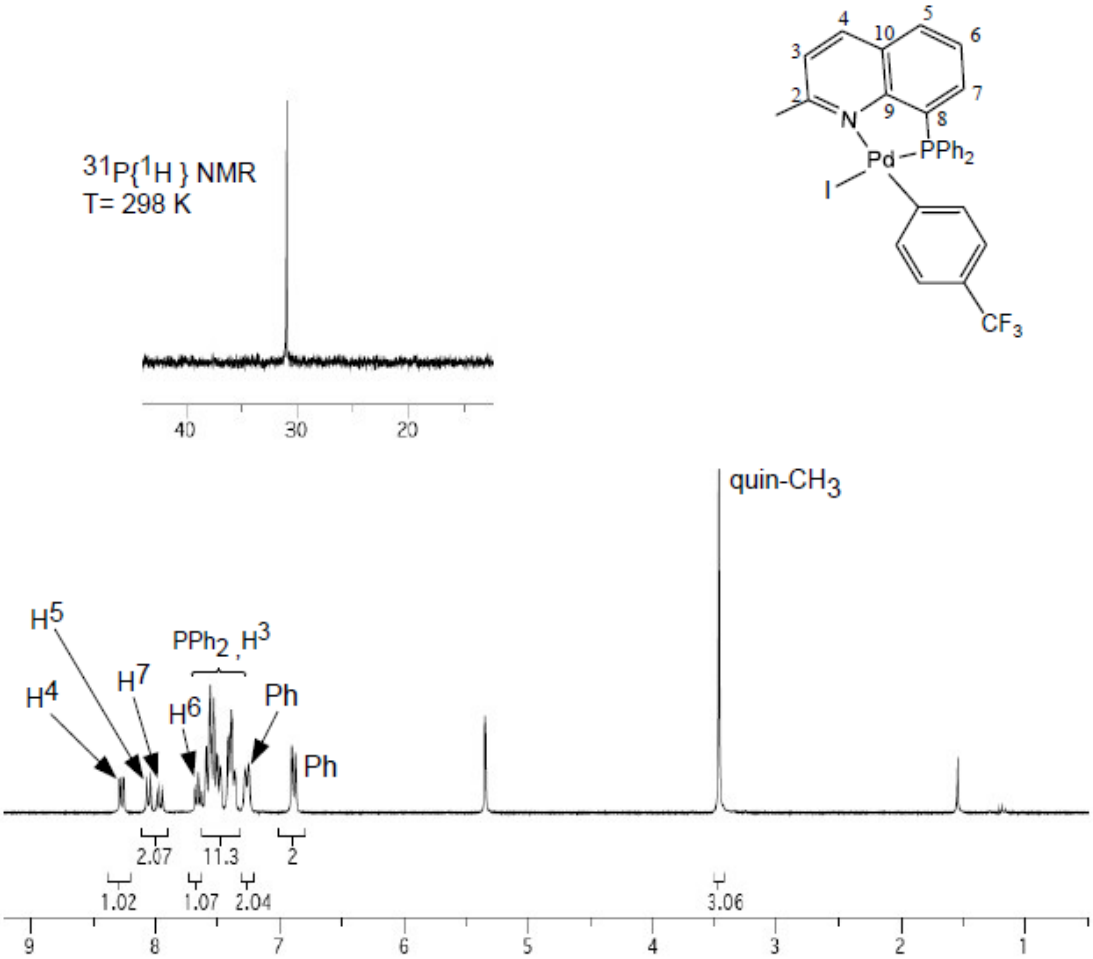


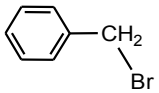
Figura 11: Spettro ^1H NMR e sopra si riporta $^{31}P\{^1H\}$ NMR di [(DPPQ-Me)PdI($C_6H_4CF_3$)] in CD_2Cl_2 a 298 K

Per completare la caratterizzazione si segnala la presenza negli spettri IR di due picchi di media intensità a circa 1550 e 1305 cm^{-1} per i complessi nitro-arilici, attribuibili agli stretching rispettivamente asimmetrico(vas) e simmetrico(vs) del gruppo $-NO_2$ ed in quelli trifluorometil-arilici di una banda a circa 1150 cm^{-1} assegnabile ad uno degli strechting C-F.

3.3.2 REAZIONI CON BROMURI BENZILICI

Una seconda serie di reazioni di addizione ossidativa ha visto impiegato come reagente il bromuro di benzile, un substrato in cui la minor efficienza del bromuro in questa classe di reazioni è compensata da una maggior reattività del frammento organico consentendo quindi di poter operare, anche in questo caso, in condizioni ragionevolmente blande.

È stata svolta la consueta serie di indagini preliminari, condotte in tubo NMR (concentrazione complesso $1.2 \cdot 10^{-2}$ M, rapporto complesso/$PhCH_2Br$ 1:4, solvente CD_2Cl_2 o CD_3CN, T= 298 K) le quali hanno permesso di definire le condizioni di reazione ottimali per la successiva sintesi dei corrispondenti complessi di Pd(II).
I risultati ottenuti sono raccolti in *Tabella 2*:

COMPLESSO	 **$t_{1/2}$**
[(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)]	80' [a]
[TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]	120' [a] 5.5h [b]
[(TMQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]	40' [a]
[(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)]	150' [b]

(a= in CD_3CN, b= in CD_2Cl_2)

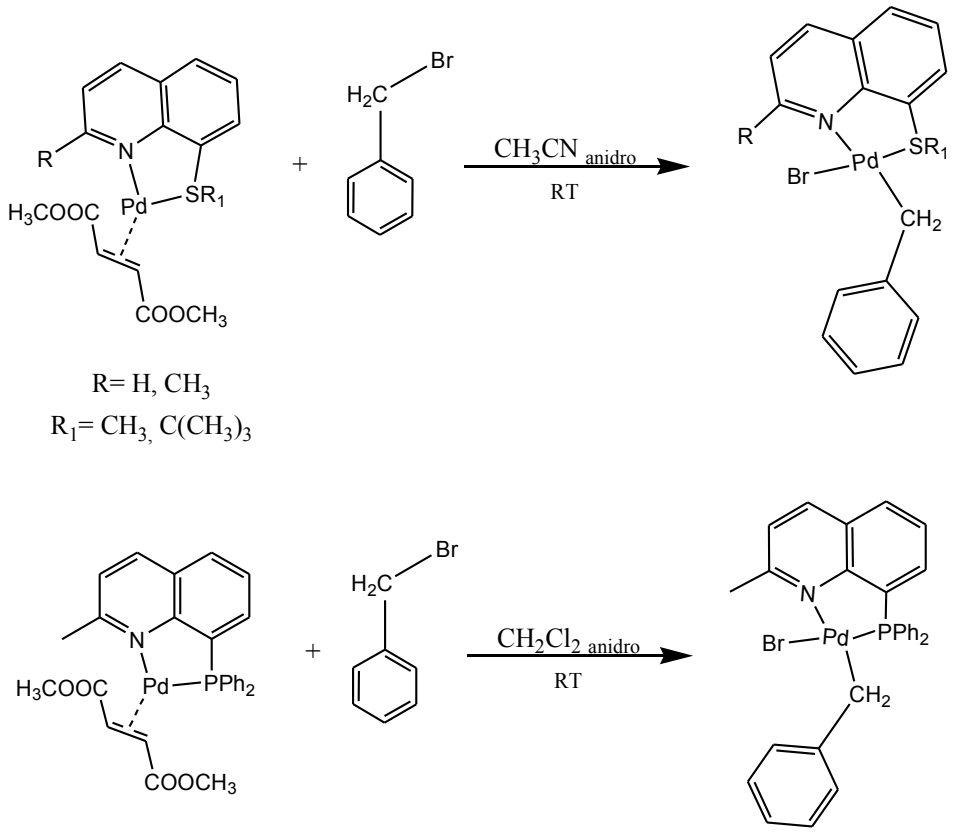
Tabella 2

Dalla comparazione della reattività del complesso [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] in diclorometano e acetonitrile, appare ancora una volta evidente come quest'ultimo sia da preferirsi, lasciando prefigurare un meccanismo di reazione con un percorso solvolitico come quello descritto in precedenza per gli alogenuri arilici (*Schema 8*). L'effetto della metilazione in posizione 2 all'azoto chinolinico però non sembra giocare in questo caso un ruolo fondamentale, il complesso [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] appare anzi leggermente più reattivo del complesso [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)], ad indicare che forse il solvente non si coordina aprendo il dente chinolinico, ma piuttosto sostituendo il dimetilfumarato (intermedio **A** dello *Schema 8*).

Si attesta inoltre che l'utilizzo di un legante chinolinico meno ingombrato come TMQ-Me aumenta la velocità della reazione, sottolineando come il fattore sterico abbia comunque una certa importanza in questo genere di processi. Pur essendo in questo caso la reazione selettiva (nonostante la spiccata reattività del legante), non si nota l'estesa formazione di palladio metallico osservata con gli ioduri arilici, ma al contrario si registra un certo grado di decomposizione del prodotto finale.

Un'altra informazione interessante emersa da queste prove è la discreta reattività dimostrata dal complesso con la fosfinochinolina [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] in diclorometano, che fornisce la possibilità di ovviare al problema rappresentato dalla minor solubilità del composto in acetonitrile.

Sfruttando le informazioni ottenute da queste prove preliminari è stato possibile definire i protocolli per la sintesi di questi nuovi complessi di Pd(II) (*Schema 10*).



Schema 10

Tutti i composti, come si evince dai dettagli forniti nella parte sperimentale, sono stati ottenuti con buone rese, risultando stabili sia allo stato solido che in soluzione, così da poter essere esaurientemente caratterizzati.

Anche per questi complessi si osserva una completa selettività nella formazione di uno solo dei due possibili isomeri geometrici cioè quello in cui il frammento benzilico si colloca in *trans* al dente chinolinico. Questa evidenza trova un chiaro riscontro nello spettro protonico del complesso [(TtBQ)PdBr(CH_2Ph)], nel quale la presenza del bromo in *cis* al dente chinolinico innalza la frequenza di risonanza del protone in orto H^2 al valore di 9.68 ppm (*Figura 12*).

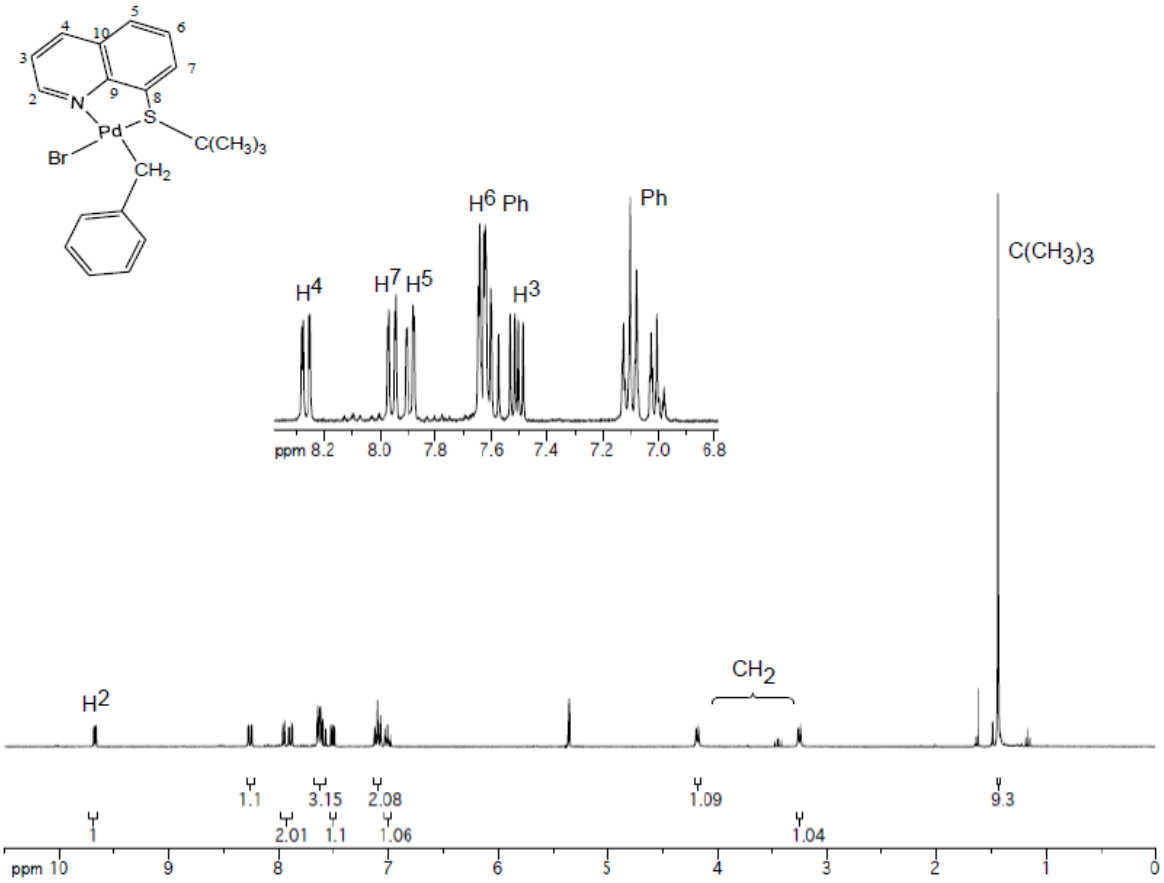


Figura 12: Spettro ^{1}H NMR di [(TtBQ)PdBr(CH_2Ph)] in CD_2Cl_2 a 273 K

Al solito negli spettri ^{1}H e $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR sono poi facilmente individuabili tutti i segnali attribuibili ai leganti tiochinolinico o fosfinochinolinico (*Figura 13*).

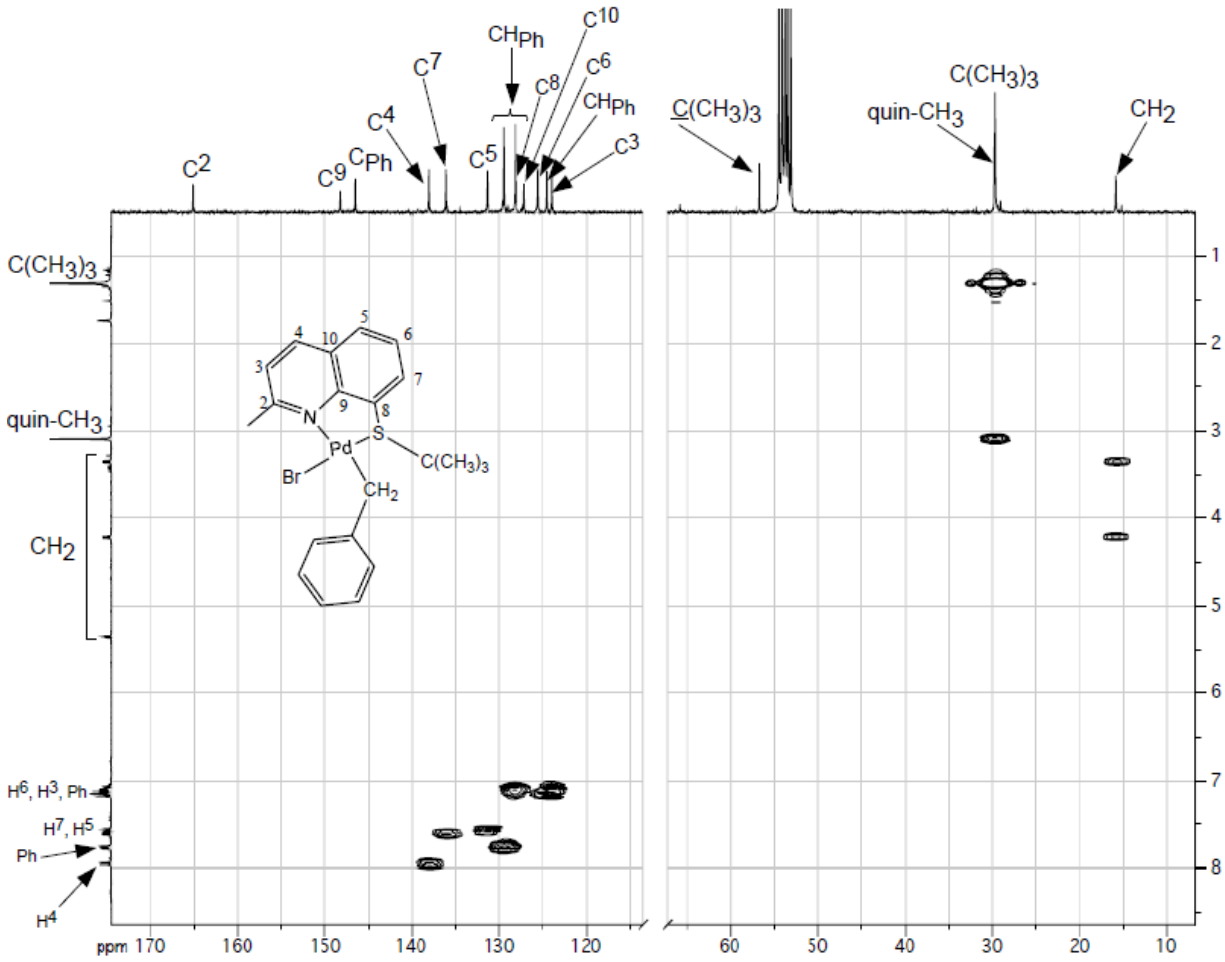


Figura 13: Spettro ^{1}H-^{13}C HMQC di [(TtBQ-Me)PdBr(CH$_2$Ph)] in CD$_2$Cl$_2$ a 253 K

Più avvincente si rivela l'assegnazione dei segnali del frammento benzilico.

Negli spettri $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR esso è ben diagnosticato dalla presenza del segnale CH_2-Pd che risuona a circa 13-15 ppm nei complessi tiochinolinici e a 23 ppm in quello fosfinochinolinico. In quest'ultimo caso si presenta come un doppietto in ragione dell'accoppiamento con il fosforo e la piccola entità della costante di accoppiamento ($J_{C\text{-}P}$ = 4.6 Hz), conferma d'altra parte, il mutuo posizionamento *cis* del frammento benzilico e del dente fosfinico.

Gli spettri ^{1}H NMR, oltre a mostrare un generale abbassamento dei segnali dei protoni arilici rispetto a quelli corrispondenti nel bromuro di benzile, evidenziano nei complessi tiochinolinici la diastereotopicità dei protoni CH_2, i quali risuonano come doppietti a due distinti chemical shift. Questa situazione è in realtà meglio definita a basse temperature (253 K) dal momento che a temperatura ambiente i due doppietti perdono la loro molteplicità ed originano due segnali molto allargati (*Figura 14*).

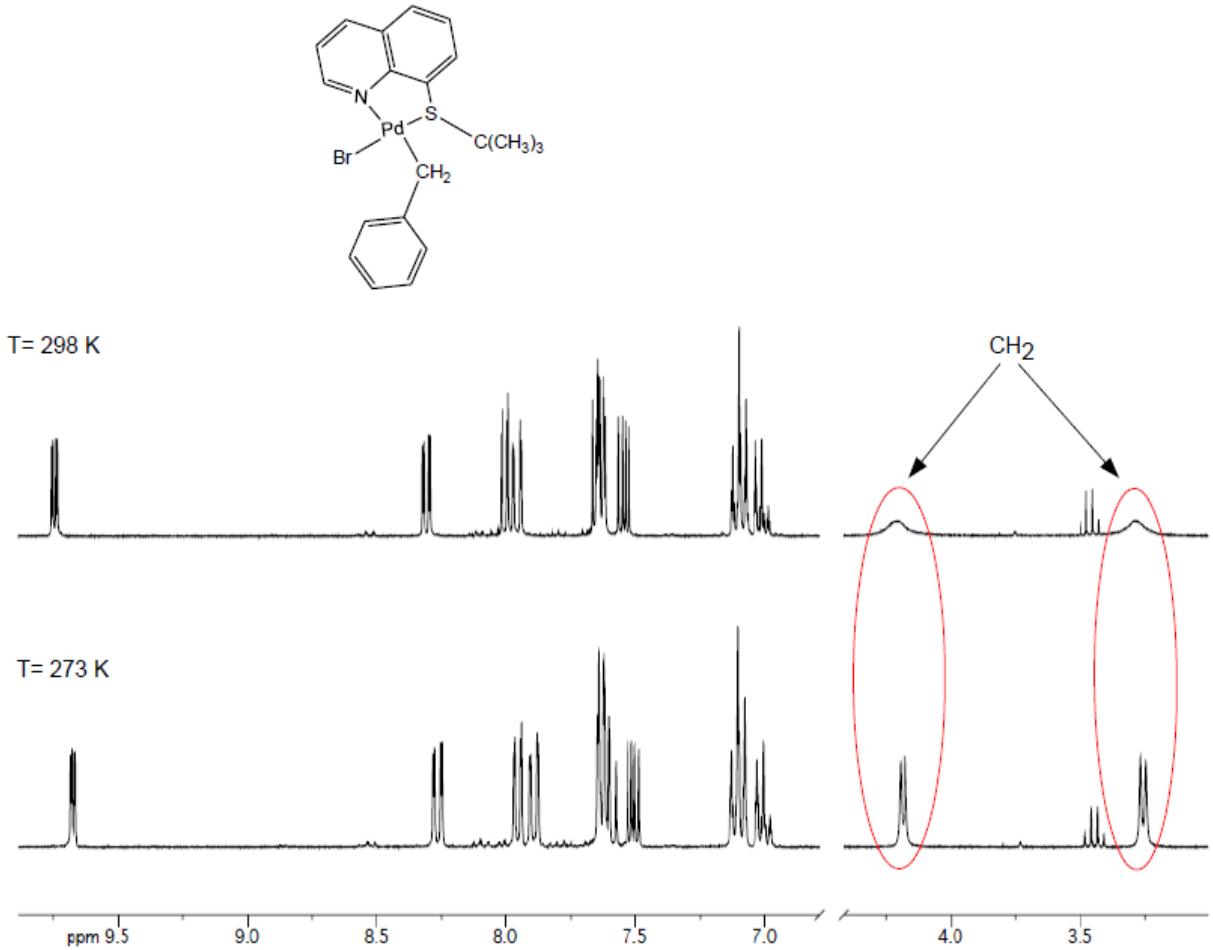


Figura 14: Spettri ^{1}H NMR di [(TtBQ)PdBr(CH_2Ph)] in CD_2Cl_2 a diverse temperature

É chiaro dunque che per i complessi [(TtBQ)PdBr(CH_2Ph)] e [(TtBQ-Me)PdBr(CH_2Ph)], aumentando la temperatura, diventa operativo un fenomeno flussionale, che può essere ragionevolmente identificato con la cosiddetta *inversione dello zolfo* (scambio veloce del doppietto utilizzato dallo zolfo tioetereo per coordinarsi sul centro metallico). Essa era già stata in precedenza individuata nei complessi di Pd(0), ma in questi nuovi composti benzilici può essere bloccata a temperature più alte (253 K), probabilmente a causa della maggior forza del legame S-Pd(II) rispetto al legame S-Pd(0). É proprio il blocco di questa inversione che rende di fatto lo zolfo un centro chirale dando così luogo alla diastereotopicità dei protoni Pd-CH_2 geminali. Al contrario la struttura del complesso [(DPPQ)PdBr(CH_2Ph)] impone ai protoni del gruppo metilenico di risuonare come un unico segnale (con una costante di accoppiamento J_{C-P} uguale a 3.6 Hz indice sempre della presenza del dente fosfinico in posizione *cis*).

Inoltre nello spettro $^{31}P\{^1H\}$ NMR, il segnale della fosfina coordinata giace a circa 33 ppm, cioè oltre 10 ppm in più rispetto al complesso di Pd(0) di partenza.

Gli spettri IR per questi prodotti di addizione ossidativa non evidenziano nessuna banda interessante ai fini diagnostici.

Infine per il complesso [(TtBQ-Me)PdBr(CH_2Ph)] è stato possibile ottenere dei cristalli adatti alla difrattometria ai raggi X e ciò ha permesso di determinarne la struttura allo stato solido (*Figura 15*).

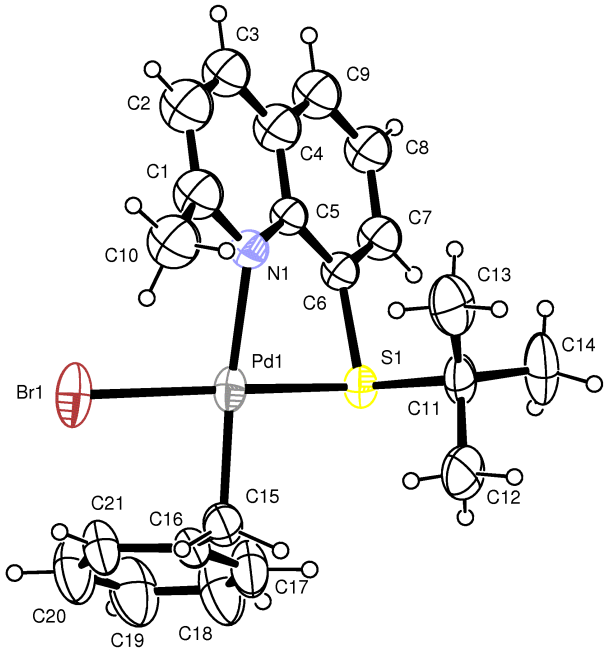
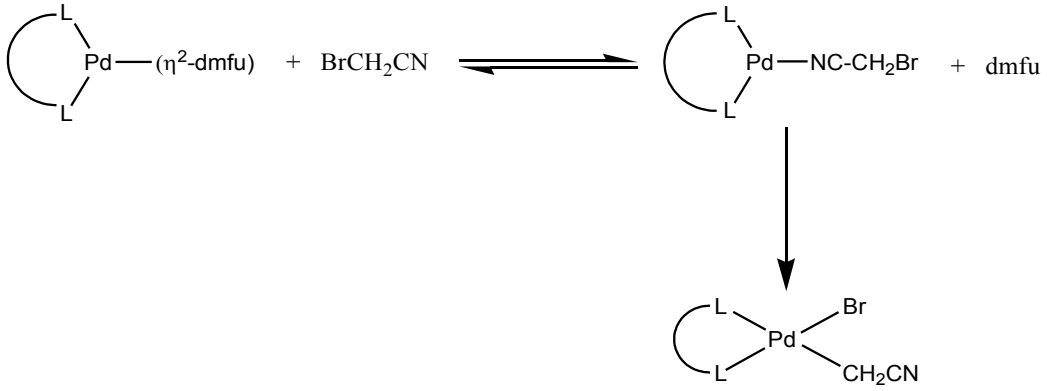


Figura 15: Struttura ai raggi X del complesso [(TtBQ-Me)PdBr(CH_2Ph)]

Con i due complessi [(TtBQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] e [(DPPQ-Me)Pd(η^2-dmfu)] oltre al bromometilbenzene è stato indagato come reagente anche il bromoacetonitrile, osservando un risultato abbastanza sorprendente ed in controtendenza: la reazione risulta in entrambi i casi più veloce in diclorometano che in acetonitrile. Per il complesso tiochinolinico nel solvente clorurato infatti il tempo di dimezzamento è di circa 6 ore (e la reazione si completa comunque in 24 ore), mentre effettuandola in CD_3CN, richiede per ultimarsi addirittura alcuni giorni. Un ugual esito si osserva anche per il complesso fosfinochinolinico la cui reazione in CD_2Cl_2 risulta molto più veloce terminando in 30 minuti circa contro le 24 ore richieste in CD_3CN.

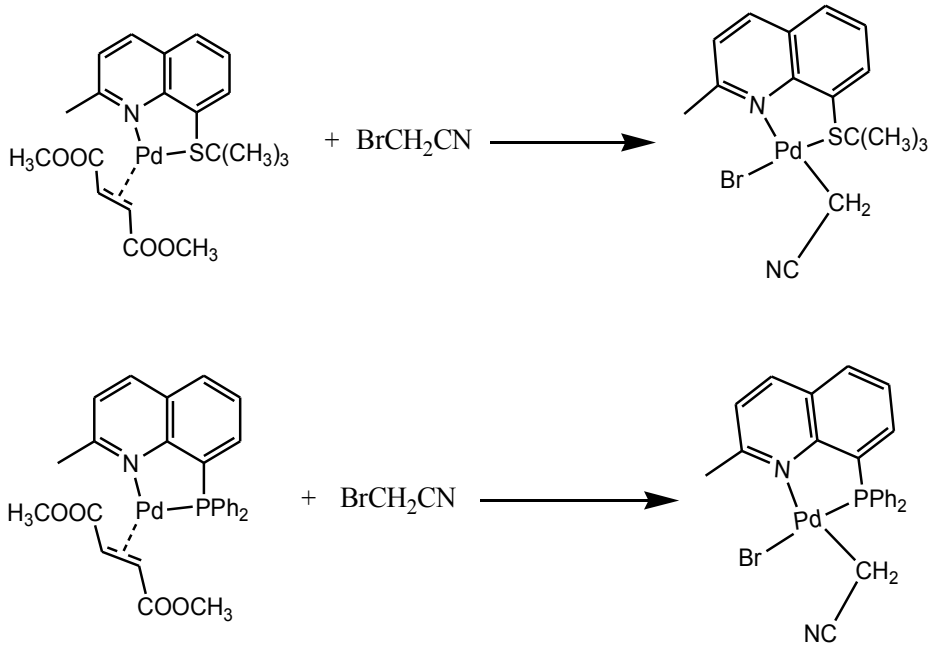
Una possibile spiegazione della scarsa reattività in acetonitrile potrebbe essere, in questo particolare processo, la pre-coordinazione del $BrCH_2CN$ sul centro metallico mediante l'azoto nitrilico seguita dallo stadio di addizione ossidativa vera e propria (*Schema 11*).



Schema 11

Evidentemente l'acetonitrile, a differenza del diclorometano può rappresentare, nel primo pre-equilibrio, un forte competitore per il bromoacetonitrile disattivando di fatto il processo complessivo di addizione ossidativa.

Utilizzando dunque come solvente il diclorometano è stato possibile ottenere con buone rese i complessi di palladio(II) rappresentati nello *Schema 12*:



Schema 12

La loro caratterizzazione mediante spettroscopia NMR ne permette una identificazione univoca (*Figura 16)*.

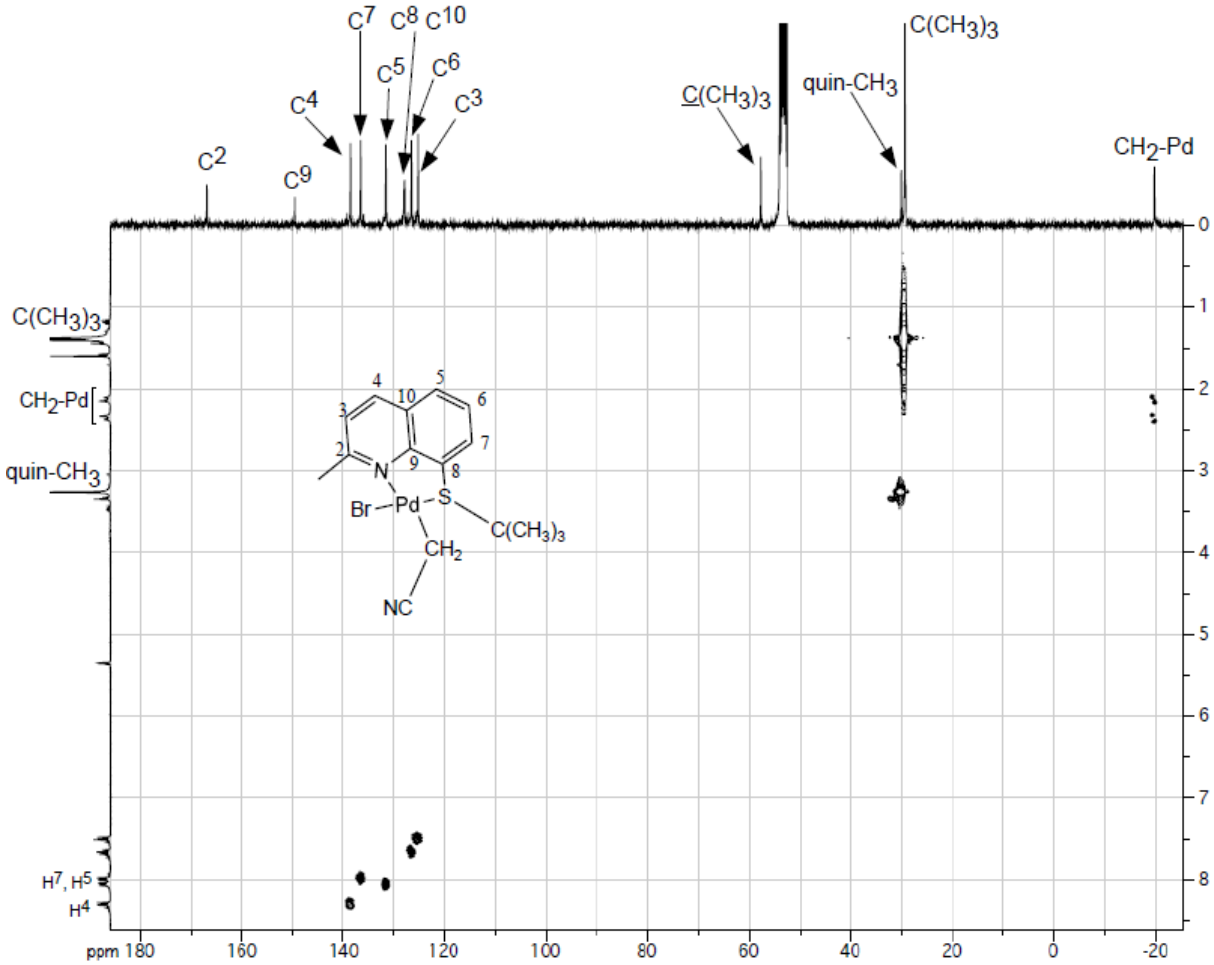


Figura 16: Spettro ^{1}H-^{13}C HMQC di [(TtBQ)PdBr(CH_2CN)] in CD_2Cl_2 a 298 K

In particolare si segnala nello spettro ^{1}H NMR registrato a 298 K del complesso [(TtBQ)PdBr(CH_2CN)] la diastereotopicità dei protoni metilenici CH_2-Pd, i quali risuonano a chemical shift diversi originando un sistema AB. Questo indica che anche a temperatura ambiente l'*inversione dello zolfo* tiochinolinico risulta bloccata.

Nello spettro $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR risulta decisamente significativo il carbonio metilenico che giace a -19.8 ppm.

Per ciò che riguarda il complesso [(DPPQ-Me)PdBr(CH_2CN)] i protoni metilenici si presentano come un unico segnale in forma di doppietto per il prevedibile accoppiamento con il fosforo, la piccola entità della costante di accoppiamento (J_{P-H} = 3.9 Hz) attesta che il frammento CH_2CN si colloca in posizione *cis* al dente chinolinico (*Figura 17*).

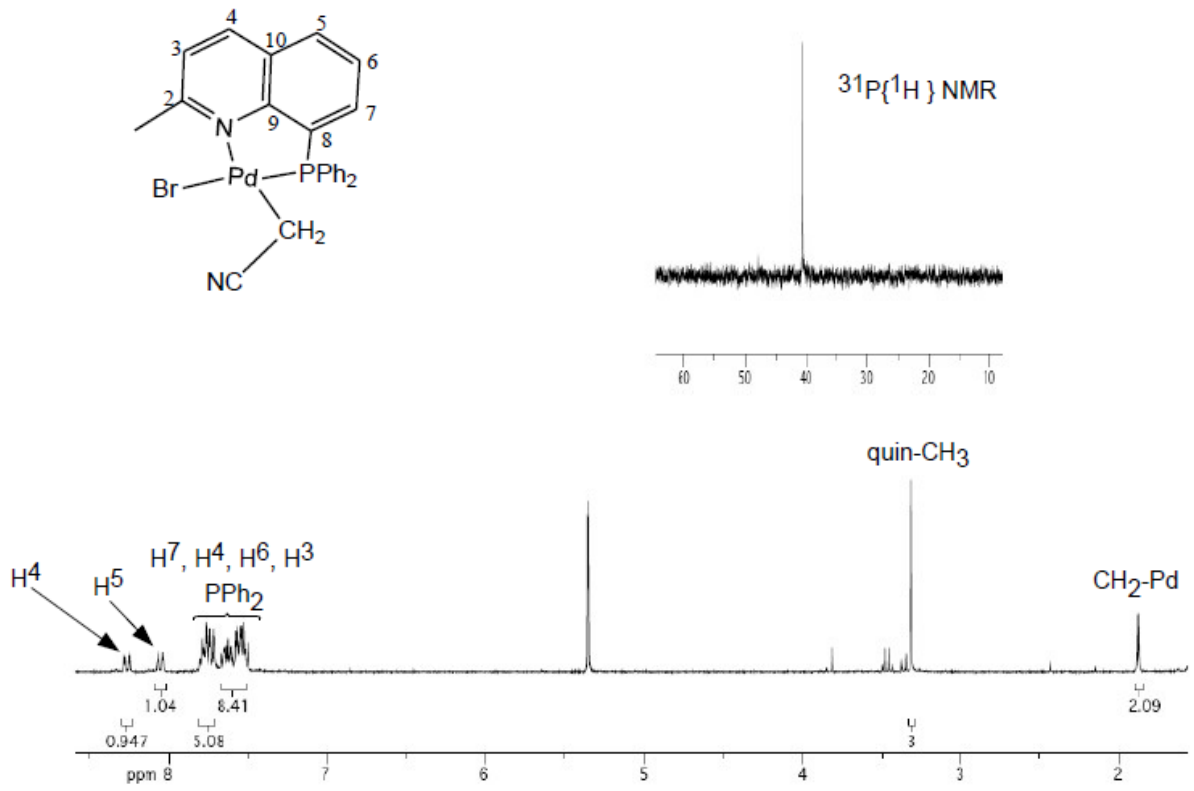


Figura 17: Spettro ^1H NMR e sopra si riporta ^{31}P NMR di [(DPPQ-Me)PdBr(CH_2CN)] in CD_2Cl_2 a 298 K

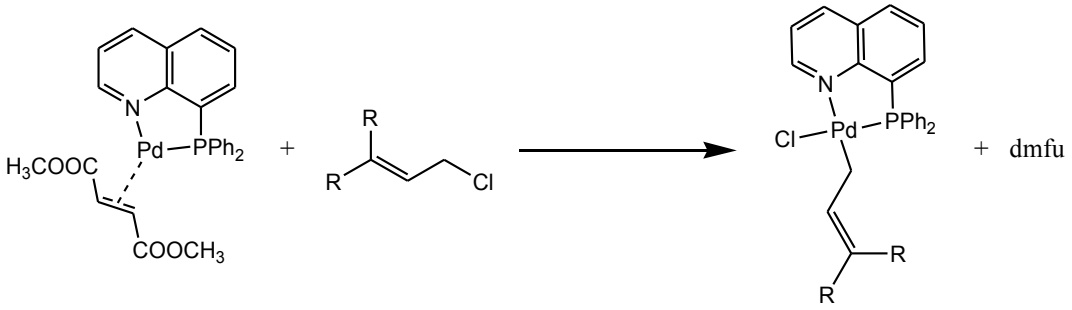
Infine negli spettri IR dei due composti è ben evidente l'intenso picco a circa 2200 cm^{-1} attribuibile allo stretching $\nu_{C\equiv N}$ del gruppo nitrilico.

3.4 REATTIVITA' CON CLORURI ALLILICI E PROPARGILICI

Tra gli alogenuri organici i derivati allilici e propargilici rappresentano generalmente, nelle reazioni di addizione ossidativa su complessi di palladio(0) i substrati più reattivi, al punto che anche i più inerti cloruri possono sovente essere proficuamente impiegati.

3.4.1 I CLORURI ALLILICI

I primi ad essere usati sono stati i cloruri allilici per i quali è stata testata, innanzitutto, l'attuabilità della seguente reazione (*Schema 13*).



R= H, CH_3

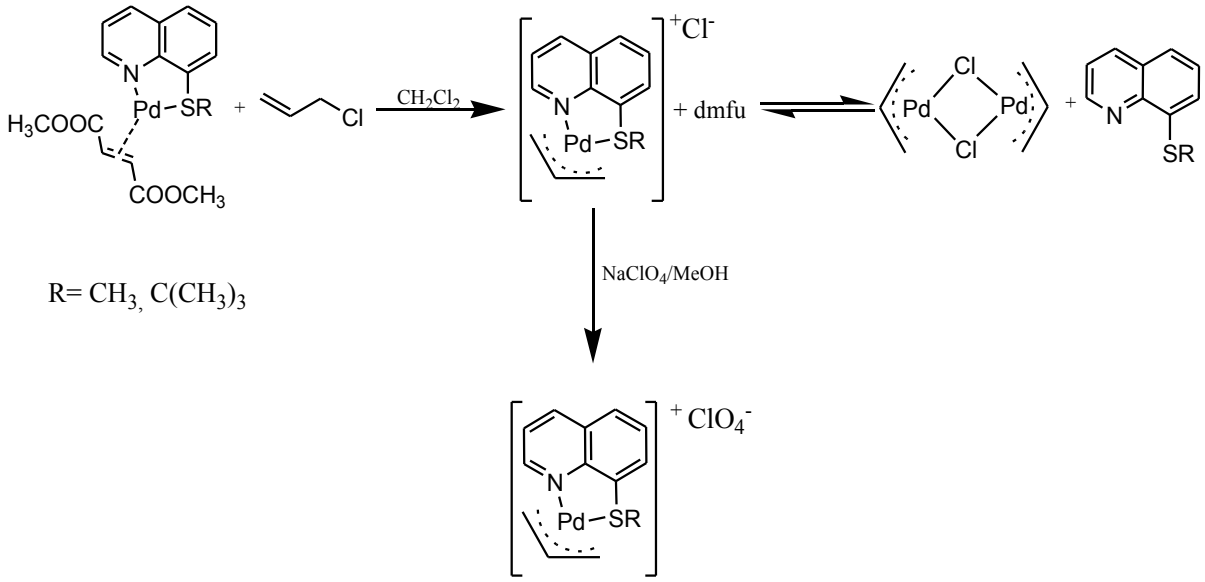
Schema 13

La decisione di utilizzare come legante il DPPQ non è casuale, ma trova spiegazione nella capacità di questo chelante di imporre all'allile un'apticità η^1 [9,10], fatto questo piuttosto raro e circoscritto solo a pochi leganti bidentati a struttura rigida dato che nella stragrande maggioranza dei casi l'allile predilige un'apticità η^3 in cui il cloruro agisce da controione in un complesso cationico.

Al solito sono state condotte in tubo NMR alcune prove esplorative nelle stesse condizioni standard illustrate in precedenza. L'indagine ha rivelato che per il meno ingombrato 3-cloro-1-propene la reazione si conclude già al momento della registrazione del primo spettro (dopo circa 10 minuti), mentre per il derivato dimetilato, 1cloro-3-metil-2-butene, essa richiede un periodo di tempo più lungo per completarsi (circa 45 minuti); ottenendo in tutti e due i casi

selettivamente i complessi η^1-allilici (*Schema 13*). I medesimi prodotti possono essere sintetizzati anche a partire dal dimero $[Pd(\mu\text{-}Cl)(\eta^3\text{-}C_3H_3R_2)]_2$ e da due equivalenti di DPPQ, metodica già adottata in passato [9].

Un analogo tipo di prova, condotta con i complessi tiochinolinici $[(TMQ)Pd(\eta^2\text{-dmfu})]$ e $[(TtBQ)Pd(\eta^2\text{-dmfu})]$, ha mostrato che anche in questi casi la reazione con il cloruro di allile termina nel giro di qualche minuto con la completa scomparsa dei rispettivi complessi di Pd(0). Dall'analisi della miscela finale si desume che il prodotto della reazione di addizione ossidativa costituito in questo caso dal complesso cationico con il frammento allilico in η^3, si pone immediatamente in equilibrio con il dimero allilico a ponti cloro e il legante libero. A questo proposito si può facilmente verificare che la miscela finale qui osservata ha esattamente la stessa composizione (a meno ovviamente del dimetilfumarato libero) di quella che si ottiene mescolando il dimero a ponti cloro del palladio con due equivalenti di legante tiochinolinico. Declorurando il sistema mediante l'aggiunta di una soluzione metanolica di $NaClO_4$, si forma in ogni caso univocamente il complesso cationico η^3-allilico con il perclorato che funge da controione (*Schema 14*).



Schema 14

In *Figura 18* sono riprodotti una serie di spettri ^{1}H NMR registrati a temperatura variabile di [(TMQ)Pd(η^3-allile)]ClO_4 (il complesso [(TtBQ)Pd(η^3-allil)]ClO_4 mostra un comportamento del tutto analogo). Nello spettro registrato a 253 K si individuano, oltre a tutti i picchi corrispondenti al legante tiochinolinico, i cinque diversi protoni assegnabili al frammento allilico. Abbassando la temperatura sino a 183 K si osserva lo sdoppiamento di tali segnali (ed in parte di quelli del legante tiochinolinico) alludendo alla formazione di due specie distinte aventi abbondanza diversa.

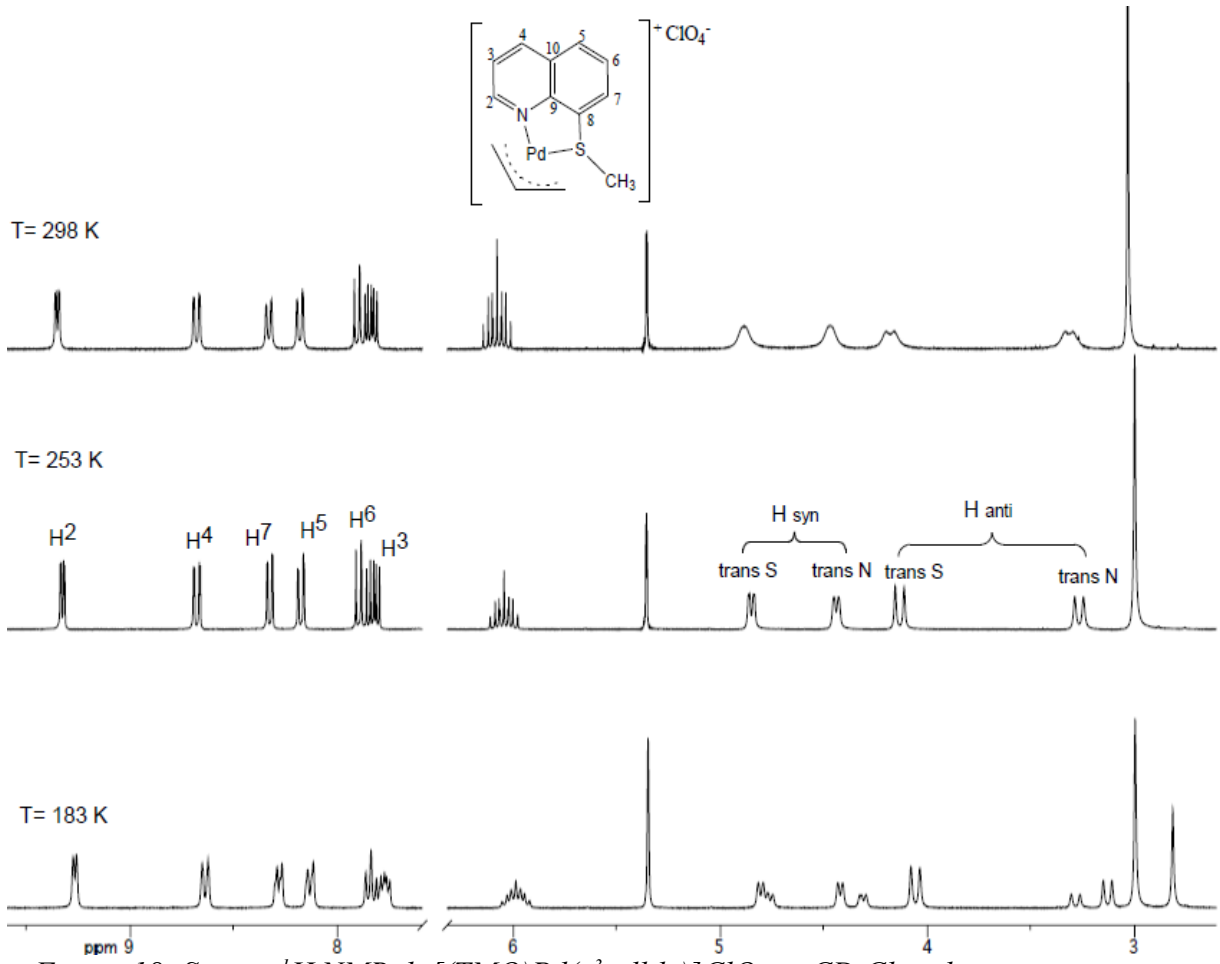
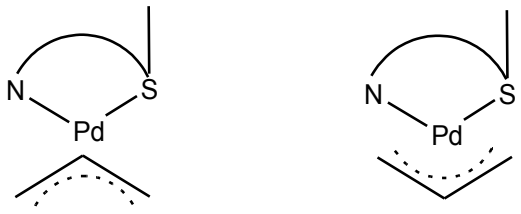


Figura 18: Spettro ^{1}H NMR di [(TMQ)Pd(η^3-allile)]ClO_4 in CD_2Cl_2 a diverse temperature

Tale fenomeno è ancora una volta da imputarsi al blocco della cosiddetta *inversione dello zolfo* che origina i due differenti diastereoisomeri exo ed endo (*Schema 15*).



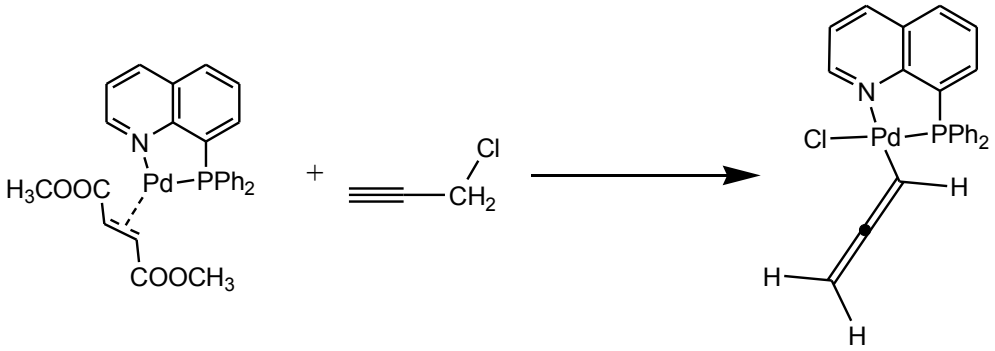
Isomero endo Isomero eso

Schema 15

È importante evidenziare che l'incipiente allargamento dei protoni allilici terminali a 298 K sembra indicare l'inizio di un secondo fenomeno flussionale (probabilmente l'*isomeria syn-syn anti-anti*) causata dall'apparente rotazione del legante tiochinolinico e già osservata per i complessi di [Pd(0)(η^2-dmfu)].

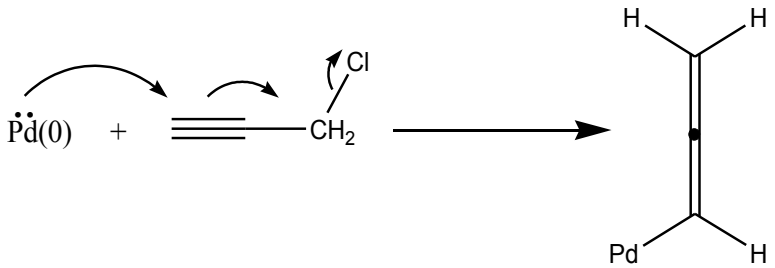
3.4.2 GLI ALOGENURI PROPARGILICI

Incoraggiati dai responsi ottenuti con i cloruri allilici si è deciso di verificare la reattività del complesso [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] anche con il cloruro di propargile, la quale come previsto è risultata elevata (la reazione si completa nel giro di qualche minuto); il cui prodotto finale è un complesso allenilico di Pd(II), derivante da un formale riarrangiamento del frammento propargilico originario (*Schema 16*). Alla base di questo risultato vi è presumibilmente la maggior stabilità del legame Pd-allenile rispetto a quella della corrispondente struttura tautomerica di Pd-propargile [25].



Schema 16

Il meccanismo intimo con cui questa reazione si realizza è probabilmente un attacco nucleofilo di tipo S_N2' portato dal Pd(0) sul carbonio *sp* terminale del frammento propargilico (*Schema 17*) [26,27].



Schema 17

Pur essendo noti alcuni complessi di Pd(II) con residui allenilici/propargilici [26,28,29], questo da noi sintetizzato è il primo che reca un legante spettatore chelante.

La sua identificazione mediante spettroscopia NMR è del tutto esauriente.
Innanzitutto negli spettri ^{1}H e $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR sono rinvenibili tutti i picchi attesi per il legante DPPQ che agisce da chelante, in particolare si evidenzia l'elevato valore della frequenza di risonanza del protone H^2 (oltre 10 ppm), che al solito indica il collocamento del dente azotato in posizione *cis* rispetto al cloruro. A ulteriore conferma, nello spettro $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR il deciso innalzamento del chemical shift del gruppo fosfinico attesta indirettamente il passaggio da 0 a +2 dello stato di ossidazione del palladio (*Figura 19*).

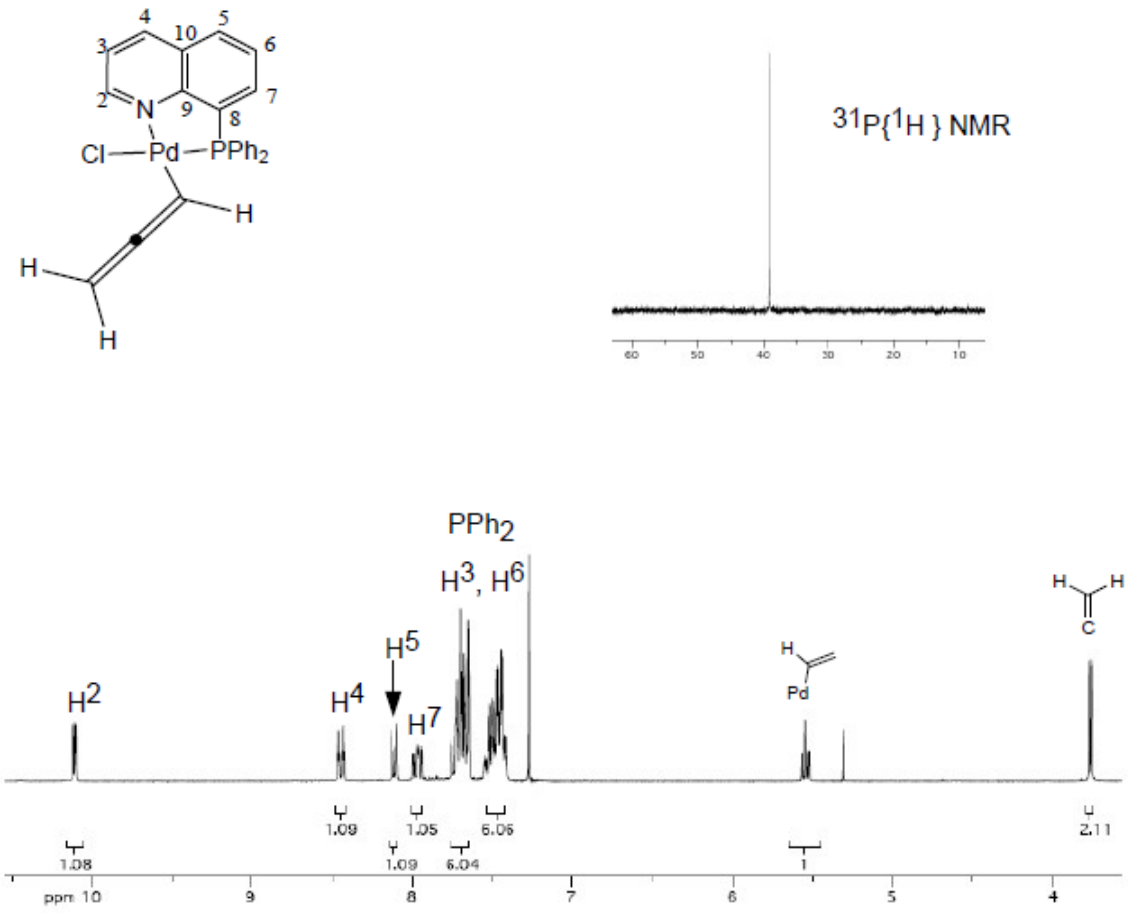


Figura 19: Spettro ^{1}H NMR e sopra si riporta ^{31}P NMR di [(DPPQ)PdCl(propa-1,2-dienile)] in $CDCl_3$ a 298 K

La natura del frammento allenilico è invece testimoniata dalla presenza nello spettro ^{1}H NMR dei protoni allenilici Pd-CH= (δ= 5.48 ppm, integrazione 1) e $=CH_2$ (δ= 3.15, integrazione 2) e nello spettro $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR da quella dei 3 carboni allenilici: Pd-CH= (72.87 ppm), $=CH_2$ (68.31 ppm) e soprattutto =C= (201.28 ppm) (*Figura 20)*.

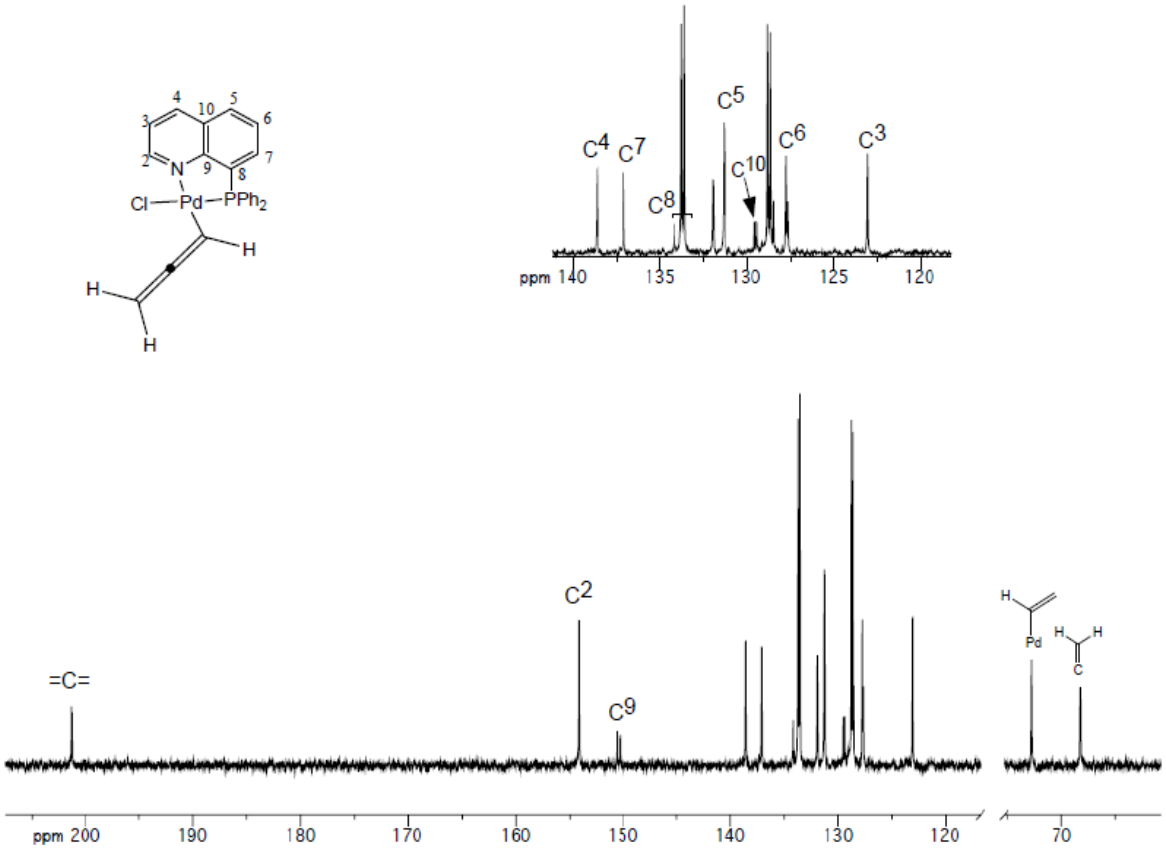


Figura 20: Spettro $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR di [(DPPQ)PdCl(propa-1,2-dienile)] in $CDCl_3$ a 298 K

La presenza del gruppo funzionale allenilico C=C=C è anche dimostrata dal caratteristico picco a 1907 cm^{-1} rilevato nello spettro IR del composto (*Figura 21*).

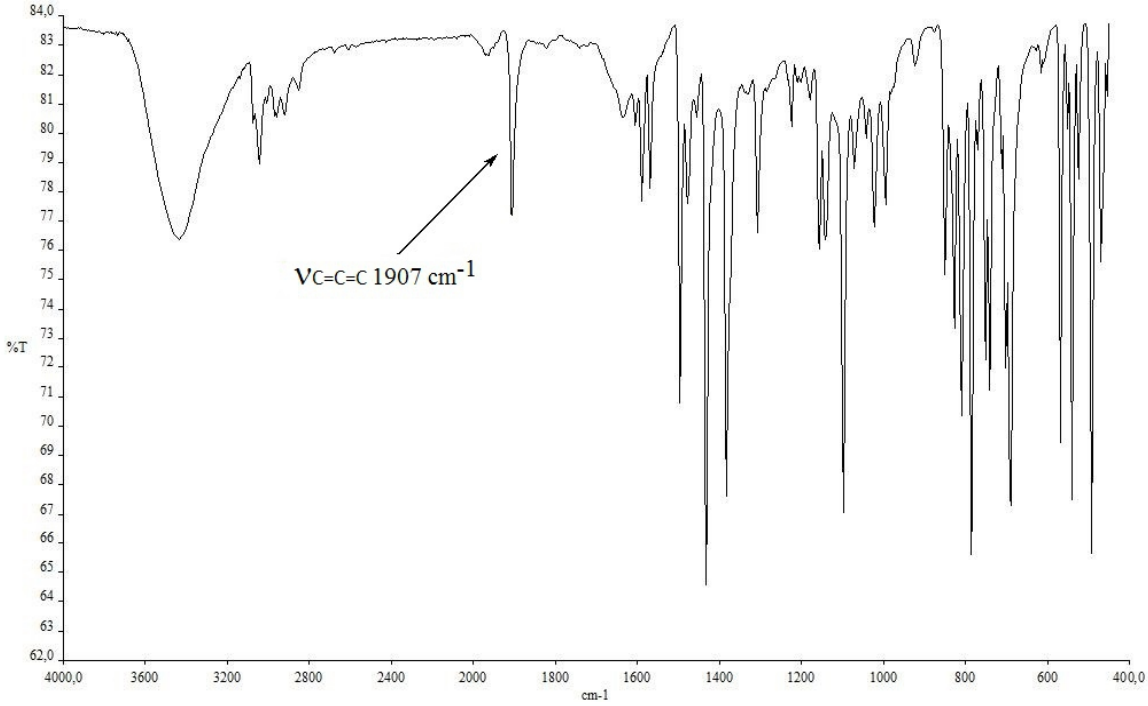
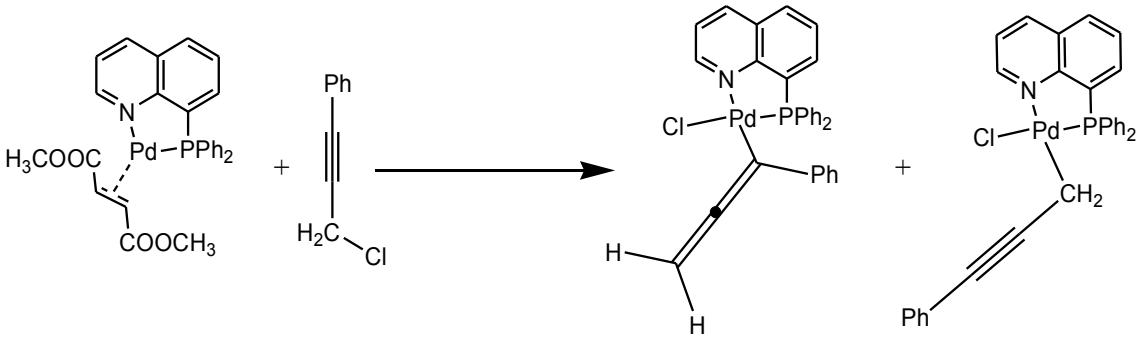


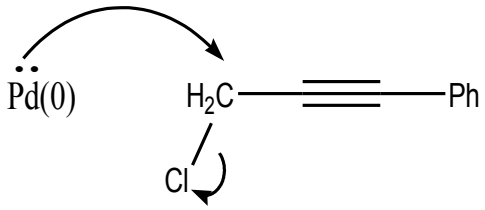
Figura 21: Spettro IR di [(DPPQ)PdCl(propa-1,2-dienile)] in KBr

Ponendo a reagire lo stesso complesso [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] con un cloruro di propargile sostituito, il 3-fenil propargil cloruro, si è constatata ancora una volta la completa scomparsa in pochi minuti del complesso iniziale di Pd(0), in questo caso però il prodotto di addizione ossidativa è costituito da una miscela di due specie tautomeriche (quella propargilica e quella allenilica) in rapporto quantitativo sostanzialmente 1:1 (*Schema 18*).



Schema 18

Questo responso indica che la presenza del sostituente fenilico rende più difficile l'attacco nucleofilo del metallo sul carbonio *sp* su cui esso è allocato (attacco S_N2', il quale genera il derivato allenilico), rendendo per tale ragione competitivo quello sul carbonio sp^3 recante il cloro (attacco S_N2, che porta invece alla formazione del composto propargilico) (*Schema 19*).



Schema 19

La presenza contestuale dei due isomeri risulta evidente dall'analisi NMR dei prodotti di reazione.

Lo spettro $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR mostra infatti due picchi rispettivamente a 36.0 ppm (*tautomero allenilico*) e a 38.4 ppm (*tautomero propargilico*); mentre lo spettro protonico esibisce due distinti tipi di protone H^2, entrambi ad elevati chemical shift (oltre i 10 ppm), che attestano la posizione *cis* del cloro al dente azotato di entrambe le specie (*Figura 22*).

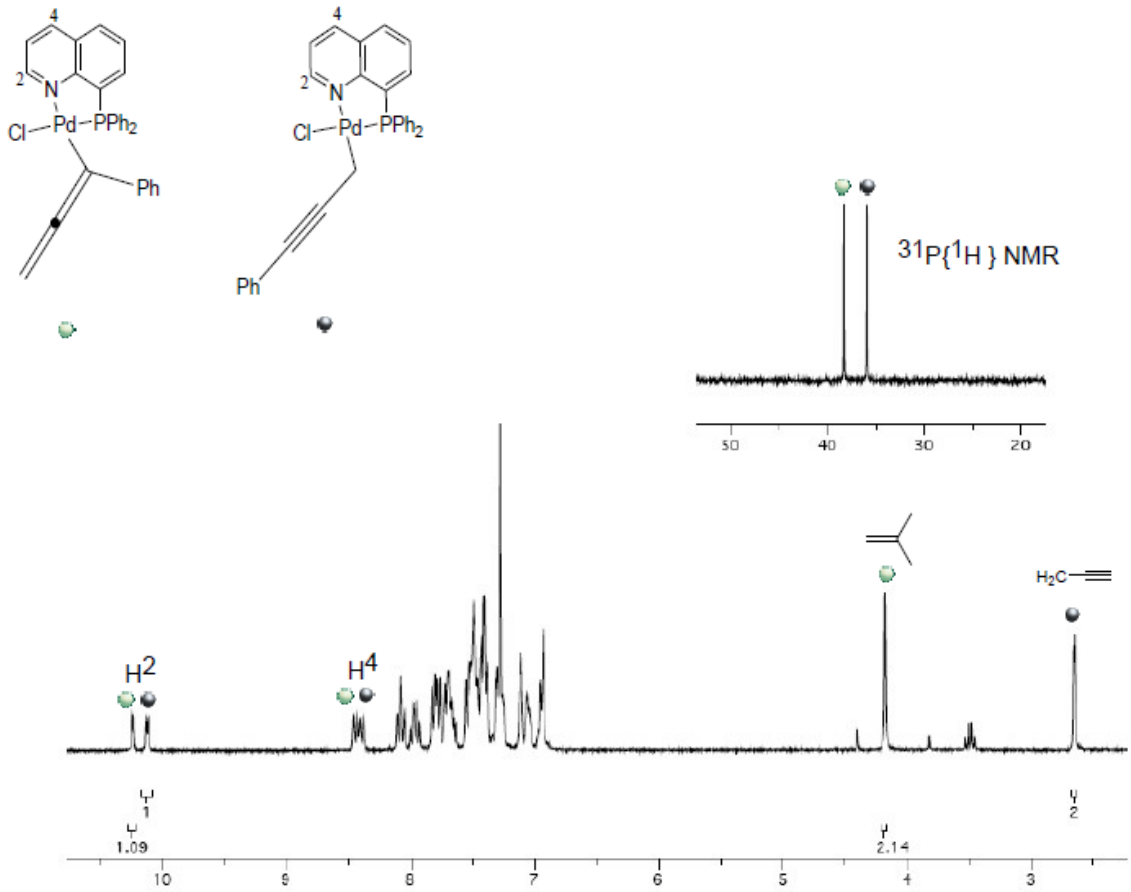


Figura 22: Spettro ^{1}H NMR e sopra si riporta ^{31}P NMR di [(DPPQ)PdCl(3-fenil-2-propinile)] e di [(DPPQ)PdCl(3-fenil propa-1,2-dienile)] miscela 1:1 in $CDCl_3$ a 298 K

Nel dettaglio poi i segnali che identificano il *tautomero propargilico* sono:

- nello spettro ^{1}H NMR il doppietto a 2.65 ppm attribuibile ai protoni Pd-CH_2-C≡ (la piccola costante di accoppiamento J_{C-H} pari a 1.8 Hz informa che tale frammento si trova in posizione *cis* rispetto al dente fosfinico);

- nello spettro $^{13}C\{^1H\}$ NMR i tre segnali del gruppo propargilico sono rintracciabili a -4.17 ppm (segnale del carbonio *sp*^{2} direttamente legato al centro metallico), a 83.16 e 97.58 ppm (segnali dei due carboni *sp)*;
- nello spettro IR è esibito un picco di media intensità a 2135 cm^{-1} facilmente attribuibile allo stretching C≡C (*Figura 23*).

Il *tautomero allenilico* è invece caratterizzato dalla presenza dei seguenti picchi:

- nello spettro protonico è presente a 4.18 ppm il segnale relativo ai due protoni $=CH_2$;
- nello spettro $^{13}C\{^1H\}$ NMR sono rintracciabili i picchi dei tre carboni allenilici che cadono rispettivamente a 70.04 ppm ($=CH_2$), 90.90 ppm (Pd-C(Ph)=) e 197.73 ppm (C=C=);
- nello spettro IR è individuabile un picco di media intensità a 1903 cm^{-1} assegnabile allo stretching C=C=C (*Figura 23*).

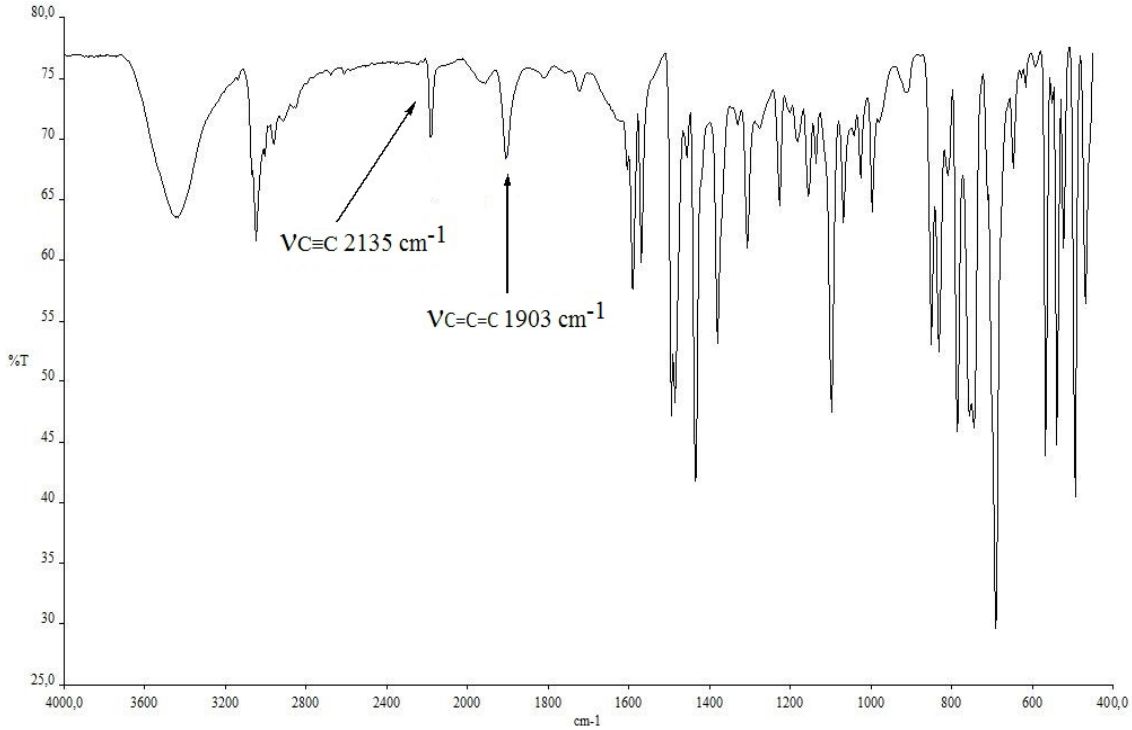
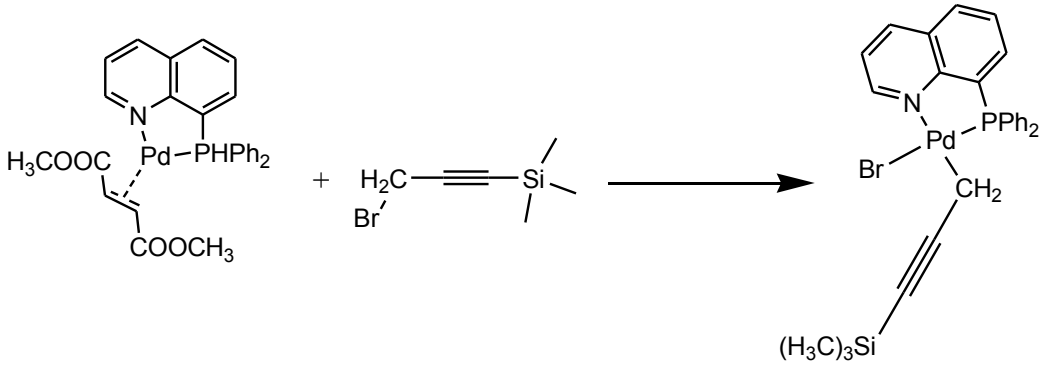


Figura 23: Spettro IR di [(DPPQ)PdCl(3-fenil-2-propinile)] e di [(DPPQ)PdCl(3-fenil propa-1,2-dienile)] miscela 1:1 in KBr

Allo scopo di verificare se un aumento ulteriore dell'ingombro sterico sul carbonio *sp* terminale del cloruro propargilico riuscisse ad indirizzare selettivamente la reazione di addizione ossidativa del complesso [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] verso la formazione del *tautomero propargilico* si è deciso di farlo reagire con il 3-bromo-1-(trimetilsilil)-1-propino (*Schema 20*).



Schema 20

La reazione è veloce anche in questo caso e consente effettivamente di ottenere in maniera quasi selettiva il tautomero propargilico.

L'esito del processo trova riscontro nell'analisi NMR del prodotto finale. Nello spettro ^{1}H NMR risultano particolarmente diagnostici il segnale del protone CH_2-Pd (doppietto a 2.44 ppm la cui piccola costante di accoppiamento al solito indica il posizionamento *cis* del dente fosfinico rispetto al frammento propargilico), quello del protone H^2 a 10.22 ppm (alto chemical shift che conferma il posizionamento mutuamente *cis* del dente chinolinico e del bromuro) ed infine quello a -0.01 ppm attribuibile al gruppo trimetilsililico.

Lo spettro $^{13}C\{^1H\}$ NMR esibisce i segnali del carbonio sp^2 direttamente legato al metallo ($Pd\text{-}CH_2$) che risuona a chemical shift negativi (-7.24 ppm) e quelli dei due carboni propargilici *sp* rispettivamente a 82.21 ppm ($C\equiv\underline{C}\text{-}CH_2$) e a 113.46 ppm ($C\equiv\underline{C}\text{-}Si$) (*Figura 24*).

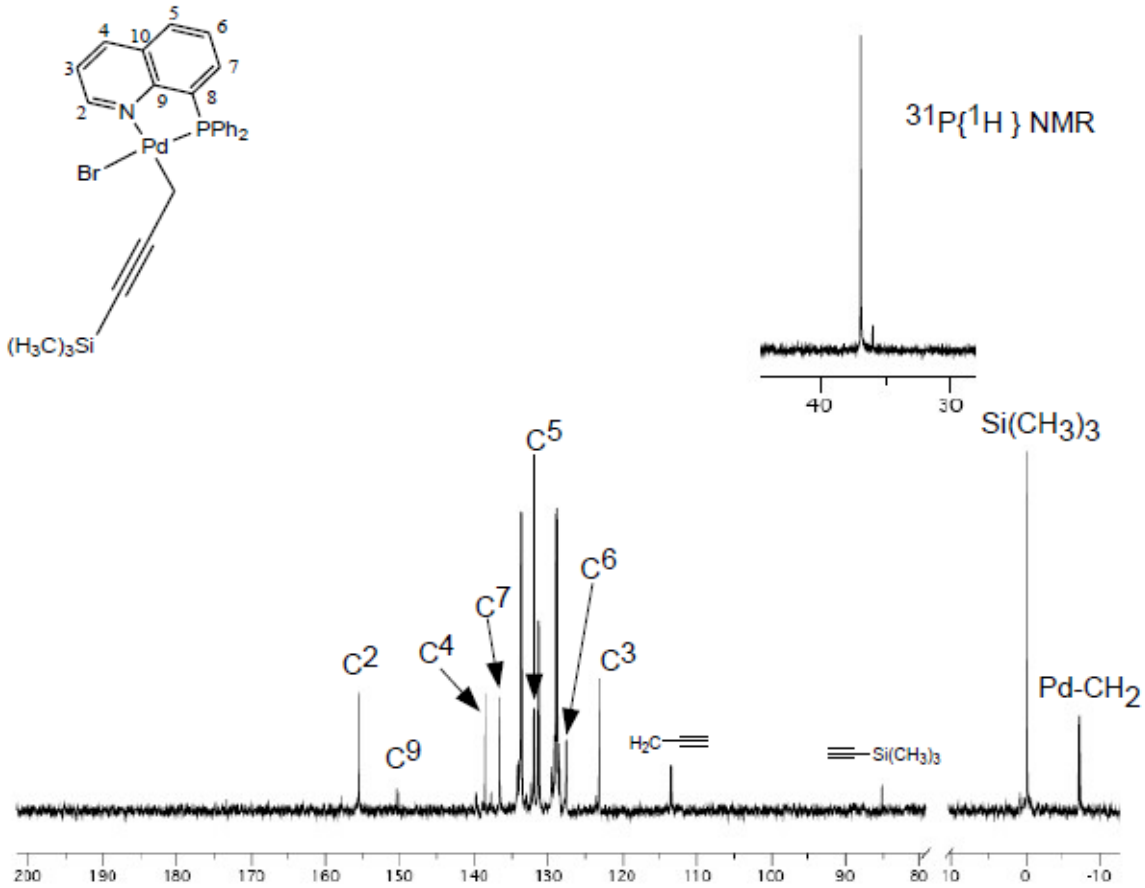


Figura 24: Spettro $^{13}C\{^1H\}$ NMR di [(DPPQ)PdBr(3-(trimetilsilil)prop-2-inile)] in CD_2Cl_2 a 298 K

Infine nello spettro IR è facilmente distinguibile il picco a 2135 cm^{-1} attribuibile allo ν C≡C (*Figura 25*).

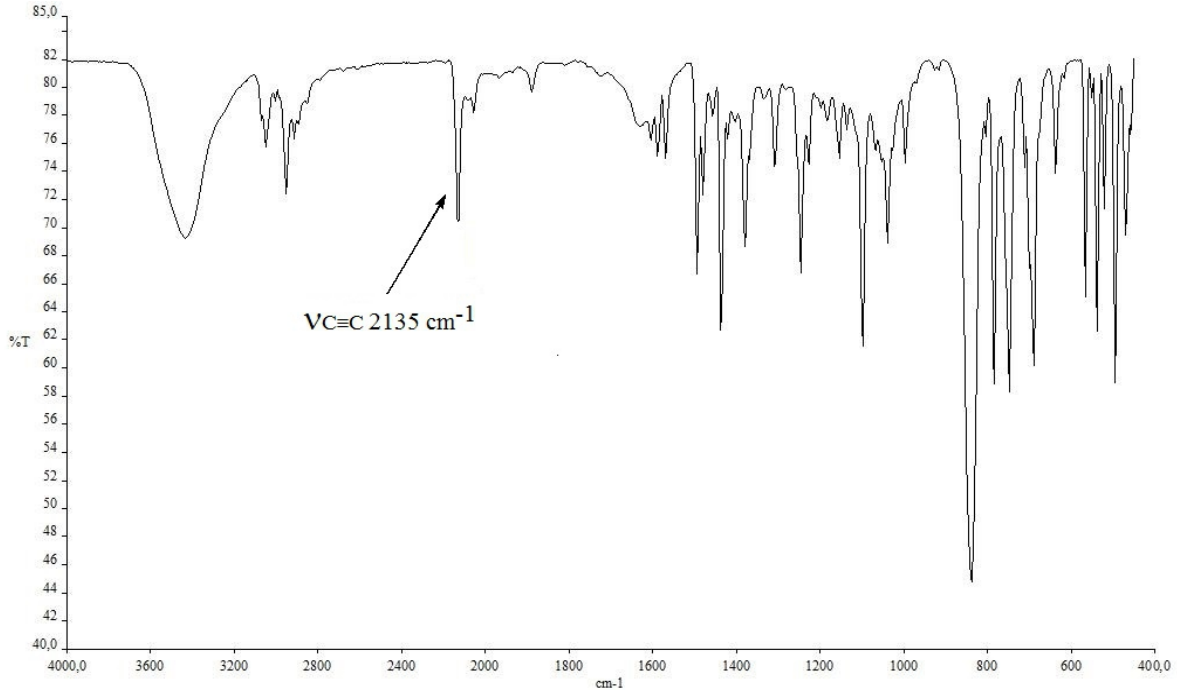


Figura 25: Spettro IR di [(DPPQ)PdBr(3-(trimetilsilil)prop-2-inile)] in KBr

3.5 STUDI CINETICI

Le addizioni ossidative dei cloruri allilici e propargilici sui complessi di [Pd(η^2-dmfu)] sintetizzati appaiono, in termini di velocità di reazione, le più adatte per uno studio cinetico dettagliato che consenta di individuare la sequenza di reazioni elementari che costituiscono l'intero processo (meccanismo cinetico di reazione).
Dopo aver definitivamente chiarito nella sezione precedente la natura dei prodotti ottenuti, si è stabilito di intraprendere tale studio avvalendosi della spettrofotometria UV/vis, che permette un campionamento più agevole e veloce dei dati rispetto alla spettroscopia NMR.

La prima reazione presa in esame è stata quella tra il complesso [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] ed il cloruro di allile (*Schema 13* con R= H). Sono state condotte a questo proposito, una serie di prove preliminari ponendo a reagire una soluzione di tale complesso ($1 \cdot 10^{-4}$ M in $CHCl_3$) prima con concentrazioni crescenti di cloruro di allile e poi, mantenendo costante la concentrazione dell'alogenuro, in presenza di un eccesso variabile di dmfu; il decorso delle reazioni è stato monitorato nell'intervallo di lunghezza d'onda (λ) compreso tra 500 e 300 nm (*Figura 26*).

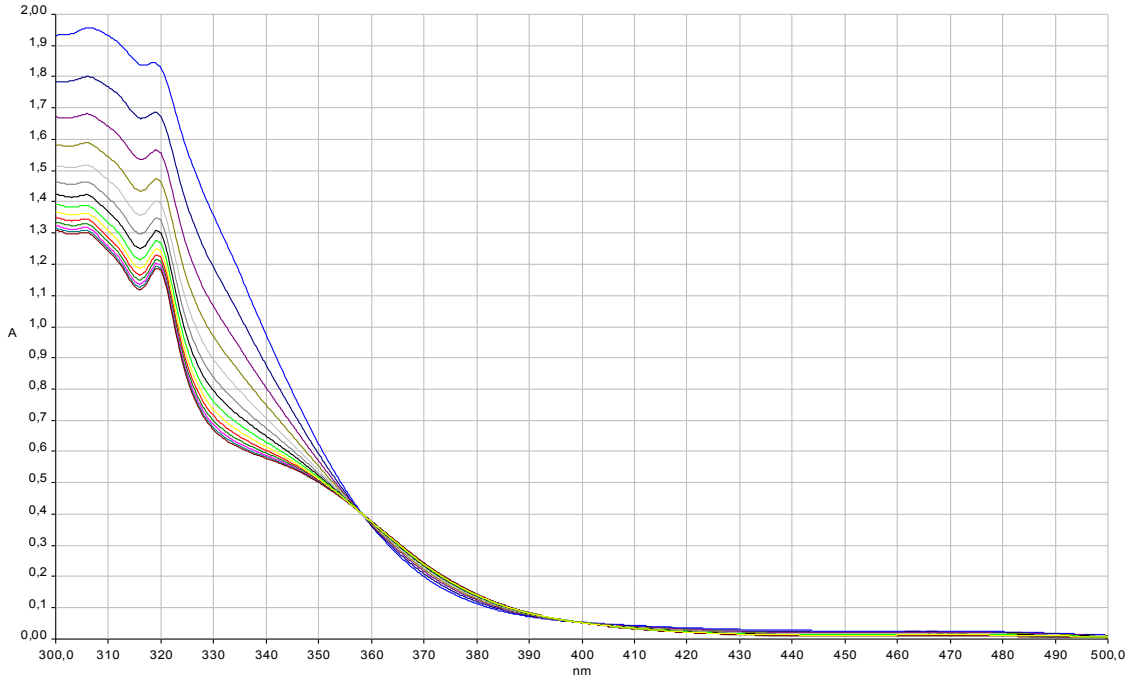


Figura 26: Reazione per spettri del complesso [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] con il cloruro di allile in $CHCl_3$ a 298 K

Si è potuto così qualitativamente constatare che:

- la velocità di reazione cresce all'aumentare della concentrazione di cloruro di allile aggiunto;
- a parità di alogenuro addizionato, la velocità di reazione risulta indipendente dalla concentrazione di dmfu presente in cella.

Sulla base di queste informazioni è stato possibile pianificare il successivo studio cinetico quantitativo. Scelta la lunghezza d'onda alla quale risultava massima l'escursione di assorbanza (Abs) tra reagente e prodotto sono state effettuate una serie di prove registrandone la variazione nel tempo. In ogni esperimento la concentrazione di 3-cloro-1-propene è stata mantenuta maggiore di almeno 10 volte rispetto a quella del complesso di palladio, così da poterla considerare costante per tutto il decorso della reazione, mentre non è stato aggiunto dimetilfumarato libero.
Si è potuto così accertare che per ognuna delle esperienze svolte, la variazione di assorbanza nel tempo (A_t) si accordava con una relazione di decadimento monoesponenziale del tipo:

$$\mathbf{A_t - A_\infty = (A_0 - A_\infty) e^{-kobs\, t}}$$

in cui A_0 rappresenta l'assorbanza iniziale e A_∞ quella finale.

Dal “best-fitting” dei dati sperimentali (regressione non-lineare) è stato possibile ricavare per ciascuna delle concentrazioni di cloruro di allile impiegate, un valore ottimizzato di k_{obs} (*Figura 27*).

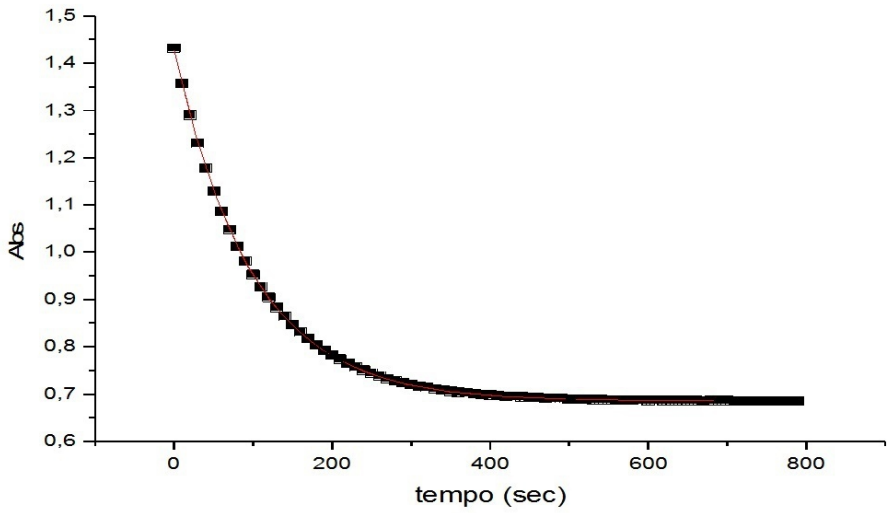


Figura 27: “Best fitting” dell’assorbanza contro il tempo per la reazione tra [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] ($1 \cdot 10^{-4}$ M) e cloruro di allile ($2.6 \cdot 10^{-3}$ M) in $CHCl_3$ a 298 K

Questo primo responso sancisce la dipendenza del primo ordine della velocità di reazione dalla concentrazione di complesso metallico.

Mettendo poi in relazione i valori delle k_{obs} contro le corrispondenti concentrazioni di cloruro di allile utilizzate, si osserva un'evidente dipendenza di tipo lineare. La retta che meglio interpola i dati sperimentali (fitting lineare) risulta inoltre sostanzialmente passante per l'origine degli assi. Questo secondo esito sperimentale permette di affermare la dipendenza del primo ordine della velocità di reazione anche dalla concentrazione di cloruro allilico.

In definitiva la legge cinetica per la reazione di addizione ossidativa studiata risulta complessivamente del secondo ordine ed assume perciò la forma:

$$\mathbf{d[complesso]/dt = k_2\ [complesso][allil\ cloruro]}$$

dove la costante di velocità k_2 corrisponde alla pendenza della retta riprodotta in *Figura 28*.

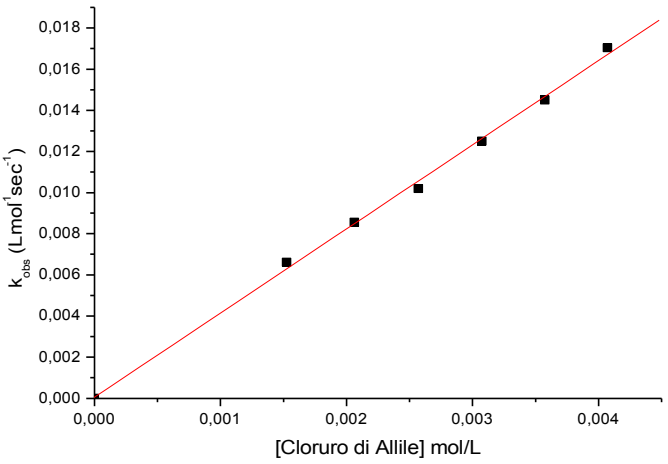


Figura 28: Fitting lineare della kobs contro le concentrazioni di cloruro di allile impiegate nello studio della reazione di addizione ossidativa del complesso [(DPPQ)Pd(η²-dmfu)] a 298 K in $CHCl_3$

Adottando la stesso tipo di approccio sperimentale sono state investigate anche le reazioni dello stesso complesso [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] con l'1-cloro-3-metil-2-butene e poi con il 3-cloro-1-propino (propargil cloruro) in $CHCl_3$ ed i due complessi tiochinolinici, [(TMQ)Pd(η^2-dmfu)] e [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)], con il 3-cloro-1-propene in CH_2Cl_2, poiché in cloroformio danno luogo a un significativo fenomeno di decomposizione, assente nel complesso fosfinochinolinico per il quale risulta indifferente, in termini di velocità, l'uso di uno o dell'altro solvente clorurato.

Come si può facilmente desumere dal compendio dei risultati riportati in Appendice, il trattamento dei dati utilizzato per discutere la precedente reazione, è risultato appropriato ed estensibile anche a tutti questi altri casi: la legge di velocità infatti è sempre del secondo ordine e le costanti di velocità k_2 ricavate per ogni sistema sono riportate in *Tabella 3*:

COMPLESSO	3-CLORO-1-PROPENE	1-CLORO-3-METIL-2-BUTENE	3-CLORO-1-PROPINO
[(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)]	$4.1^a \pm 0.1$	$0.18^a \pm 0.01$	$0.341^a \pm 0.007$
[(TMQ)Pd(η^2-dmfu)]	$7.4^a \pm 0.3$	/	/
[(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)]*	$0.294^a \pm 0.009$	/	/

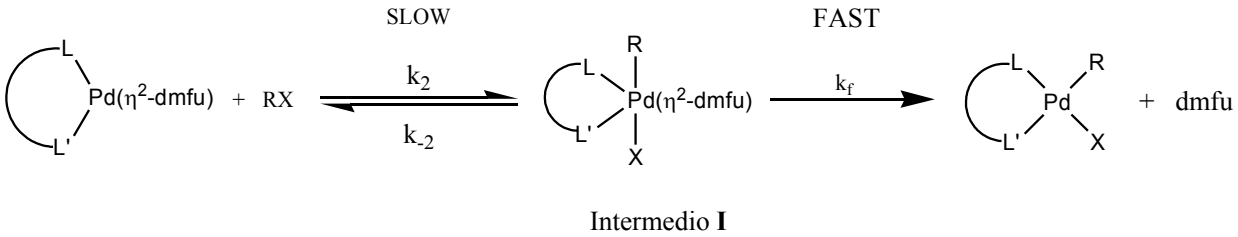
(a= $Lmol^{-1}sec^{-1}$; *con dmfu 2.10^{-3} M)

Tabella 3

Prima di inoltrarsi nella discussione del meccanismo cinetico di reazione bisogna esprimere un'importante precisazione: a differenza di tutti gli altri casi esaminati la reazione tra il complesso [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] ed il cloruro di allile è apparsa sensibile alla concentrazione di dimetilfumarato presente in cella. Nel dettaglio si è ravvisato che conducendo la reazione senza addizionare dimetilfumarato si ottengono velocità di reazioni maggiori che inserendovene; tuttavia una volta raggiunto un eccesso di 10 volte, ulteriori aggiunte di olefina non portano a corrispondenti diminuzioni della velocità di reazione. Inoltre i fitting dell'assorbanza ottenuti in eccesso di cloruro di allile ed in presenza di un eccesso di dmfu risultano monoesponenziali (dai quali è stato poi possibile ricavare il valore di k_2 corrispondente a 0.294 L $mol^{-1}sec^{-1}$ e riportato in *Tabella 3*); mentre nelle stesse condizioni in assenza di dmfu addizionato in cella i "best-fitting" monoesponenziali non risultano appropriati.

A partire da questi presupposti si possono ragionevolmente proporre le seguenti ipotesi meccanicistiche.

La legge di velocità del secondo ordine può essere definita con la sequenza delle due reazioni elementari riportate nello *Schema 21*:



Schema 21

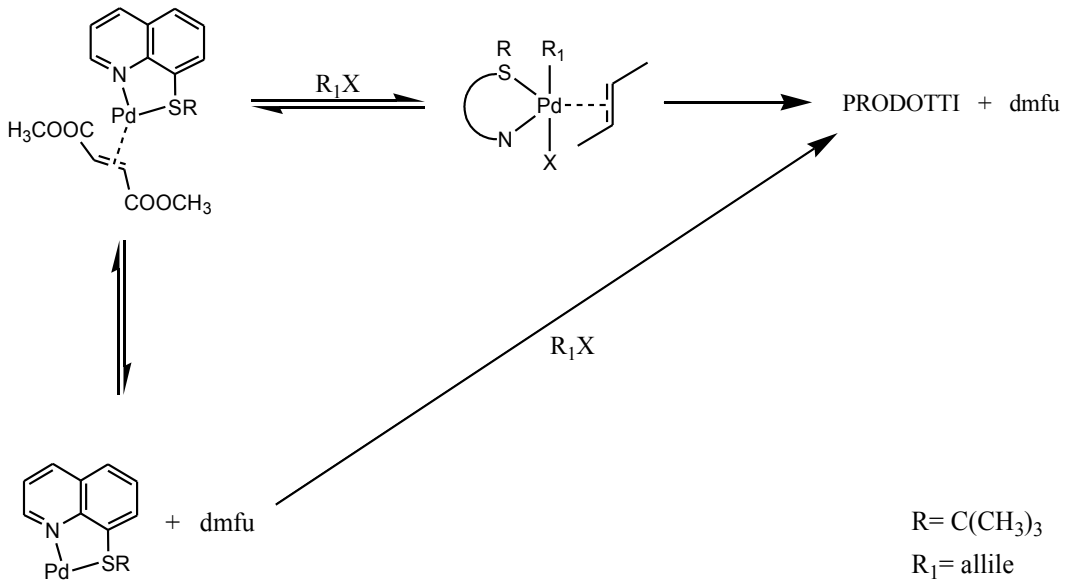
Si deve però ipotizzare per l'intermedio pentacoordinato **I** di trovarsi entro il campo di applicabilità dell'approssimazione dello stato stazionario. In effetti il monitoraggio della reazione mediante spettrofotometria UV/vis (e anche spettroscopia NMR per la reazione limitatamente a quella più lenta con l'1-cloro-3-metil-2-butene), lascia intendere che l'intermedio **I** sia presente in quantità così piccole da non risultare rilevabile e che quindi debba valere la relazione $k_f + k_{-2} >> k_2[RX]$. Inoltre è ragionevole pensare che tale intermedio **I** decada più facilmente rilasciando l'olefina coordinata per dare il prodotto finale (k_f), piuttosto che mediante un processo più articolato di eliminazione riduttiva che ripristina il complesso di partenza (k_{-2}). Questo in termini matematici si traduce nella relazione $k_f >> k_{-2}$. Si può supporre dunque che lo stadio cineticamente determinante sia proprio la formazione dell'intermedio pentacoordinato, che appena formatosi reagisce immediatamente generando il prodotto finale. Le costanti di velocità sperimentali k_2 del secondo ordine riportate in *Tabella 3* coincidono quindi con le costanti di velocità della reazione di formazione dell'intermedio pentacoordinato.

A sostegno di questa proposta meccanicistica vi è innanzitutto la verosimiglianza dell'ipotizzato intermedio **I** a bipiramide trigonale ad alcuni complessi di palladio [30] e soprattutto di platino [31,32,33], i quali in taluni casi sono stati addirittura isolati e caratterizzati strutturalmente mediante difrattometria ai raggi X. Inoltre come si evince dai dati riportati in *Tabella 3*, i valori di k_2 si accordano bene con un meccanismo di reazione che prevede un *rate-determinig step* associativo. Infatti all'aumentare dell'ingombro sterico sia nel legante spettatore (passando da [(TMQ)Pd(η^2-dmfu)] a [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)]) che nel substrato allilico (dal 3-cloro-1-propene al 1-cloro-3-metil-2-butene) i valori delle costanti diminuiscono significativamente.

Degna di nota è anche la minor reattività del complesso [(DPPQ)Pd(η^2-dmfu)] nei confronti del

cloruro di propargile rispetto a quello allilico (oltre un ordine di grandezza). Considerazioni basate esclusivamente sull'elettrofilicità dei due substrati, e quindi sull'attitudine a subire l'attacco nucleofilo del centro metallico richiesto in questi processi di addizione ossidativa, permette ragionevolmente di pronosticare l'esito inverso. Tuttavia bisogna ricordare che mentre nel caso del cloruro di allile l'attacco nucleofilo è presumibilmente di tipo S_N2, in quello del cloruro di propargile, data la natura del prodotto allenilico finale già dibattuta in precedenza, l'attacco deve essere invece di tipo S_N2'. È evidente dunque che la tipologia dell'attacco, piuttosto che l'elettrofilicità intrinseca dell'alogenuro organico, gioca un ruolo fondamentale nel determinare le differenti velocità di reazione, con l'attacco S_N2 che evidentemente risulta favorito dal punto di vista energetico rispetto a quello S_N2'.

Bisogna infine chiarire il comportamento anomalo del complesso [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)]. Il fatto che in assenza di dimetilfumarato libero aggiunto alla miscela di reazione il composto reagisca più velocemente (e con una legge cinetica apparentemente più complessa) che in presenza di una certa quantità di olefina aggiunta, sembra indicare in questo caso la possibilità di un percorso di reazione alternativo a quello già descritto. Tale strada prevederebbe la preliminare fuoriuscita di dmfu (meccanismo dissociativo) ed il successivo attacco del cloruro di allile sull'intermedio coordinativamente insaturo per dare il prodotto finale. Complessivamente dovremmo perciò considerare uno schema di reazione del tipo (*Schema 22*):



Schema 22

A causa dell'ingombro sterico del legante *tert*-butilico (da cui la specificità di comportamento del complesso [(TtBQ)Pd(η^2-dmfu)] il percorso dissociativo viene favorito a discapito di quello associativo, poiché permette un significativo decongestionamento sterico del sistema.

Tuttavia in presenza di un eccesso di dimetilfumarato tale opzione risulta pesantemente penalizzata, provocando la retrocessione dell'equilibrio di dissociazione dell'olefina e consentendo alla reazione di procedere solamente, anche se più lentamente, attraverso il consueto meccanismo associativo.

4 CONCLUSIONI

Gli obiettivi raggiunti in questo lavoro di tesi possono essere così riepilogati:

- Sono stati sintetizzati ed esaurientemente caratterizzati una serie di nuovi complessi di palladio(0) stabilizzati con un olefina elettron-povera (dimetilfumarato) e con leganti bidentati rigidi a struttura tiochinolinica, alcuni dei quali risultano inediti.

- Sfruttando la relativa labilità del dimetilfumarato, sono stati impiegati i suddetti complessi e gli analoghi con leganti (difenilfosfino)chinolinici, per promuovere la sintesi di nuovi derivati di palladio(II) mediante reazioni di addizione ossidativa con una serie di alogenuri organici insaturi. In dipendenza della tipologia di complesso e di substrato organico impiegato sono stati definiti i protocolli di sintesi leggermente diversificati soprattutto per quanto riguarda i tempi di reazione e la scelta del solvente impiegato. È stato inoltre verificato che per tutti i complessi di Pd(II) sintetizzati, dei due possibili isomeri geometrici, si forma immancabilmente quello recante il frammento organico in *trans* al dente chinolinico.

- Lo studio di reattività oltre a permettere di individuare le più appropriate condizioni di reazione ha consentito di definire l'influenza della natura del legante di supporto, del substrato organico e del solvente sulla velocità del processo. I fattori sterici ed elettronici implicati sono stati discussi nel dettaglio e quando possibile sistematizzati. In ogni caso le condizioni richieste per la reazione con ioduri arilici, bromuri benzilici o nitrilici, e con cloruri allilici o propargilici, sono risultate blande ed i processi si completano a temperatura ambiente al massimo in qualche ora. Tra i complessi di Pd(0) quelli con i meno ingombrati leganti (metiltio)chinolinici sono risultati i più reattivi, anche se unici tra quelli utilizzati, nel corso della reazione mostrano la formazione di una certa quantità di palladio metallico. I complessi con i leganti (*tert*-butiltio)chinolinici sembrano offrire in definitiva il miglior compromesso tra reattività e selettività del processo.

- Le reazioni di alcuni dei complessi sintetizzati con i cloruri allilici e propargilici sono state scelte per un dettagliato studio cinetico grazie al quale è stato possibile proporre un ragionevole meccanismo di reazione, oltre che definire i valori delle costanti di velocità implicate nel processo. L'associatività del *rate-determining step* in particolare è in grado di rendere ragione dell'importanza che riveste in queste reazioni l'effetto sterico e la mancanza, nella maggior parte dei casi, di un effetto ritardante del dimetilfumarato eventualmente aggiunto in eccesso alla miscela di reazione. Questo tipo di precauzione potrebbe tornare utile per stabilizzare i complessi di Pd(0), se si decidesse di lavorare in condizioni più drastiche.

- Nella reazioni con i derivati propargilici è stato infine evidenziato il ruolo fondamentale esercitato dall'ingombro sterico dei sostituenti degli alogenuri organici nel determinare la chemoselettività della reazione, infatti quelli stericamente congestionati indirizzano selettivamente il processo verso la produzione di complessi propargilici (meccanismo S_N2) mentre i meno ingombrati verso quella dei tautomeri allenilici (meccanismo S_N2').

5 BIBLIOGRAFIA

[1] E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis (Sect. I.2)*, John Wiley & Sons, 2002, p.17.

[2] R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Speck, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 1521.

[3a] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, 18, C71.

[3b] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2939.

[4] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metal*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2005, p. 126-127.

[5] L. Canovese, F. Visentin, *Inorganica Chimica Acta*, 2010, 363, 2375-2386.

[6] B. Crociati, S. Antonaroli, L. Canovese, P. Ugugliatti, F. Visentin, *Eur. J. Inorganic Chem.*, 2004, 732-742.

[7] L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, C. Levi, A. Dolmella, *Organometallics*, 2007, 26, 5590-5601.

[8] L. Canovese, C. Santo, F. Visentin, *Organometallics*, 2008, 27, 3577-3581.

[9] L. Canovese, F. Visentin, V. Bertolasi, *Organometallics*, 2010, 29, 3027-3038.

[10] L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, V. Bertolasi, *Organometallics*, 2014, 33, 1700-1709.

[11] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, C. Levi, A. Dolmella, *Organometallics*, 2005, 24, 5537-5548.

[12] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysis. Innovation in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1995, p.560 e ss.

[13] J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.*, 1977, 10, 434-442.

[14] B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem Soc.*, 1977, 99, 1449.

[15] A. M. Dreis, C. J. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(2), 412-413.

[16] J. Clayden, N. Geeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2a edizione, 2012, p.1201.

[17] O. Doebner, W. Von Miller, *Ber.Dtsch*, 1881, 14, 2812.

[18] C. M. Leir, *J.Org. Chem. (vol.42)*, 5, 1977, 911-913.

[19] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, C. Santo, L. Maini, *J. Organomet. Chem*., 2007, 692, 2342-2345.

[20] L. Canovese, G. Chessa, F. Visentin, P. Uguagliati, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, 945-954.

[21] L. Canovese, V. Lucchini, C. Santo, F. Visentin, A. Zambon, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 642, 58-63.

[22] J. H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*, 2a edition, Mc Graw-Hill International, 1995, p. 225-228.

[23] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, G. Bandolini, *Organometallics*, 2000, 19, 1461-1463.

[24] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, C. Santo, A. Dolmella, *Organometallics,* 2005, 24, 3297-3308.

[25] S. Doherty, J. F. Corrigan, A. Craty, E. Sappa, *Adv. Organomet. Chem.*, 1995, 37, 39-130.

[26] A.Wojcicki, *Inor. Chem. Commun.*, 2002, 5, 82-97.

[27] S. J. Hoseini, H. Nasrabadi, R. H. Fath, Z. Moradi, M. Rashidi, Organometallics, 2014, 33, 1689-1699.

[28] M. W. Baize, P. W. Blosser, V. Plantevin, D. G. Schimpff, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *Organometallics*, 1996, 15, 164-173.

[29] J. M. A. Wouters, R. A. Klein, J. Elsevier, *Organometallics*, 1994, 13, 4586-4593.

[30] V. De Felice, V. G. Albano, C. Castellari, M. E. Cucciolito, A. De Ronzi, *J. Organomet. Chem.*, 403, 1991, 269-277.

[31] V. G. Albano, D. Braga, V. De Felice, A. Panunzi, A. Vitagliano, *Organometallics*, 6, 1987, 517-525.

[32] V. G. Albano, V. De Felice, M. Monari, G. Roviello, F. Ruffo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 416-422.

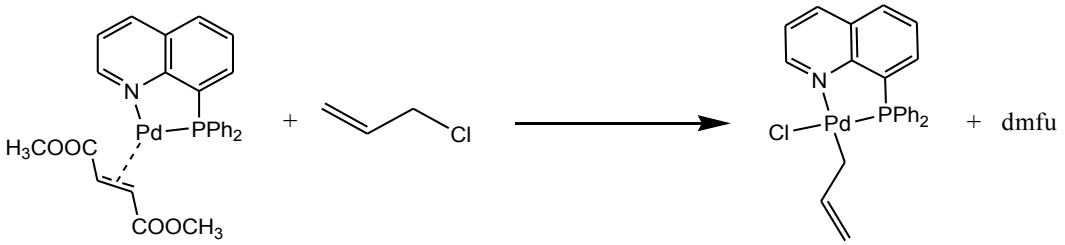
[33] V. G. Albano, C. Castellari, M. Monari, V. De Felice, M. L. Ferrara, F. Ruffo, *Organometallics*, 14, 1995, 4213-4221.

6 APPENDICE

Nella presente appendice si riepilogano gli studi cinetici effettuati durante questo progetto di tesi. Come già delineato nella sezione sperimentale gli spettri UV/vis sono stati ottenuti mediante spettrofotometro Lambda 40 UV/vis Perkin Elmer® ed i dati emersi da ogni prova sono stati rielaborati utilizzando il software OriginPro® versione 7.5 e Scientist.

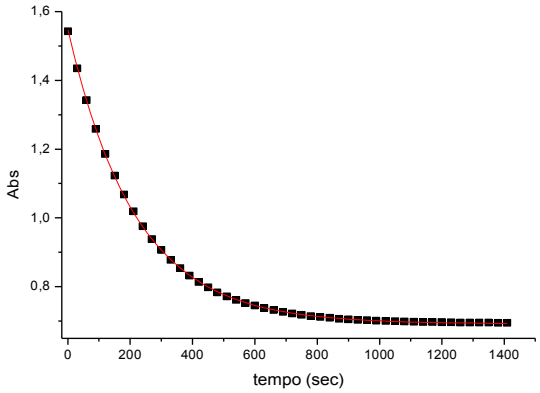
STUDIO CINETICO 1

Il primo sistema (*Schema 1)* è stato indagato alla lunghezza d'onda di 335 nm e la reazione è stata condotta in $CHCl_3$.



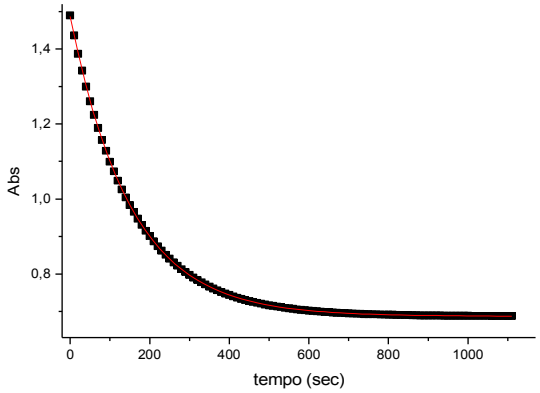
Schema 1

Per ciascuna delle concentrazioni di cloruro di allile impiegate è stato svolto il "best fitting" dei dati dal quale è stato possibile ricavare un valore ottimizzato di k_{obs}. Di seguito si riportano gli andamenti monoesponenziali, i corrispondenti valori della costante osservata e la relativa concentrazione di reagente utilizzata.



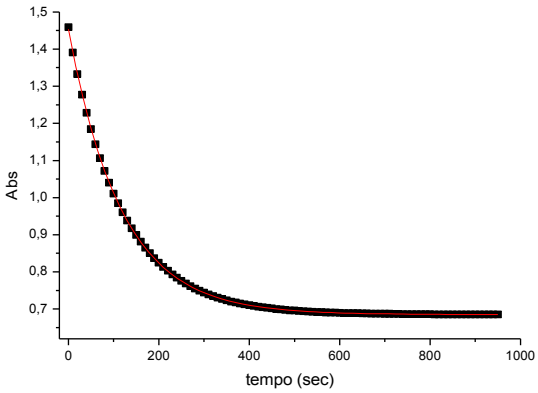
$k_{obs} = (4.61 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $1.04 \cdot 10^{-3}$ M



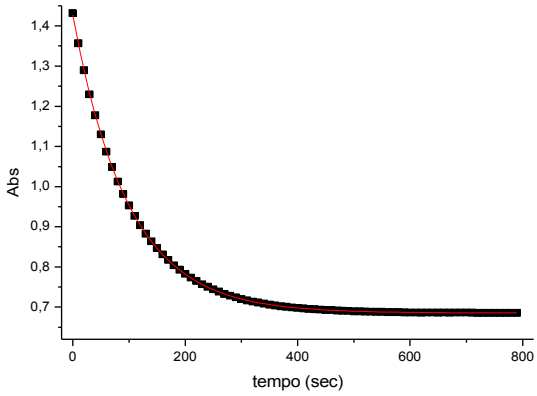
$k_{obs} = (6.615 \pm 0.003) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $1.55 \cdot 10^{-3}$ M



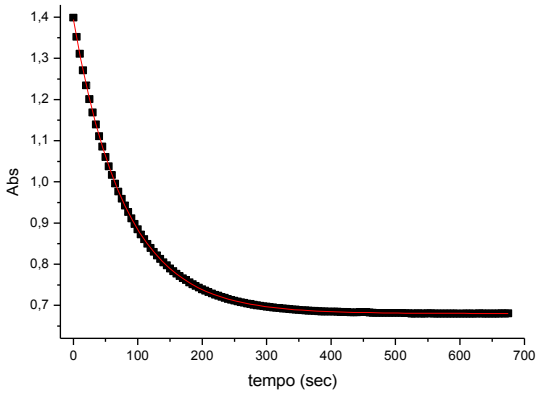
$k_{obs} = (8.561 \pm 0.009) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $2.06 \cdot 10^{-3}$ M



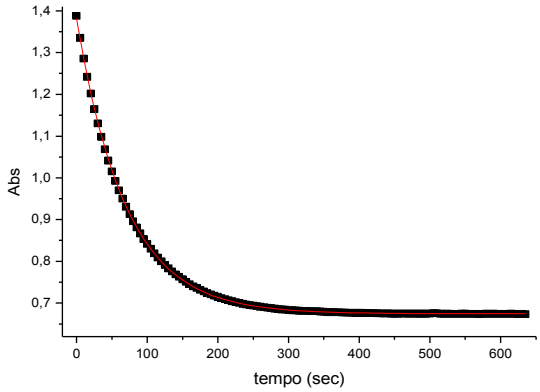
$k_{obs} = (1.020 \pm 0.001) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $2.57 \cdot 10^{-3}$ M



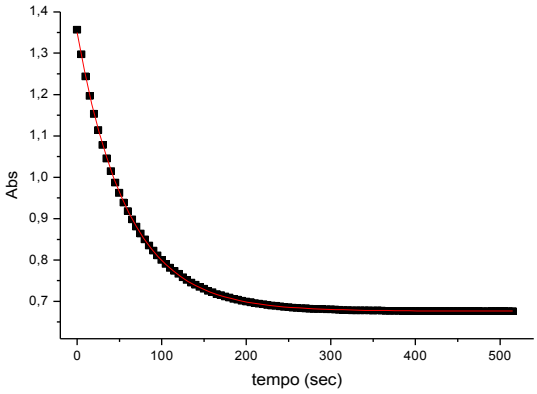
$k_{obs} = (1.251 \pm 0.001) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $3.07 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (1.447 \pm 0.002) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

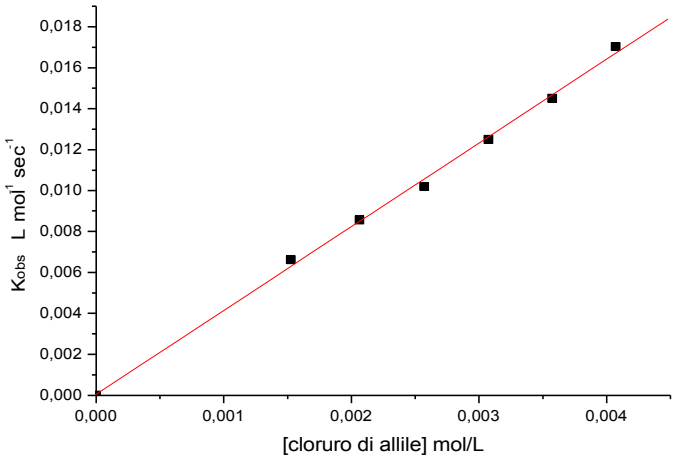
[cloruro di allile]= $3.57 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (1.703 \pm 0.003) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $4.07 \cdot 10^{-3}$ M

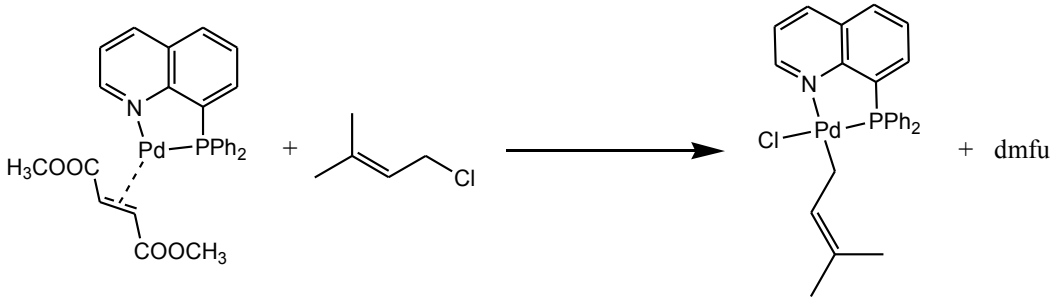
I valori delle k_{obs} di ciascuna prova sono stati poi posti contro le corrispondenti concentrazioni di cloruro di allile, ottenendo la seguente retta passante per l'origine, la cui pendenza rappresenta la costante k_2.



k_2= 4.1 ± 0.1 L $mol^{-1}sec^{-1}$

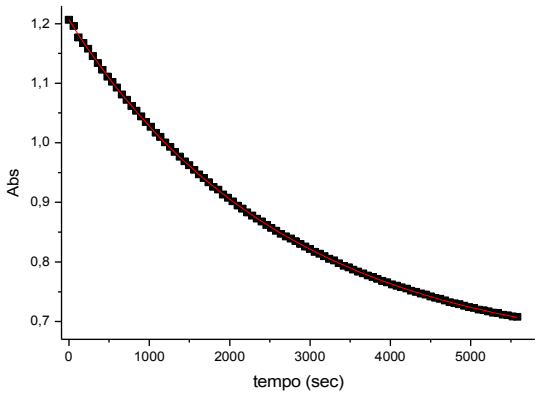
STUDIO CINETICO 2

La seconda reazione (*Schema 2)* è stata studiata a 335 nm ed effettuata in $CHCl_3$.



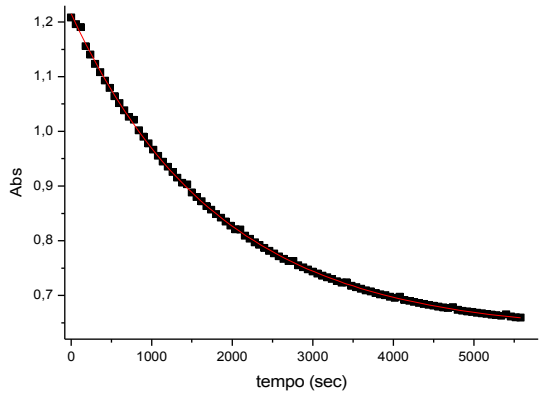
Schema 2

Come per lo studio cinetico precedente si riportano gli andamenti monoesponenziali, i corrispondenti valori della costante osservata (k_{obs}) e la relativa concentrazione di reagente utilizzata in ogni prova.



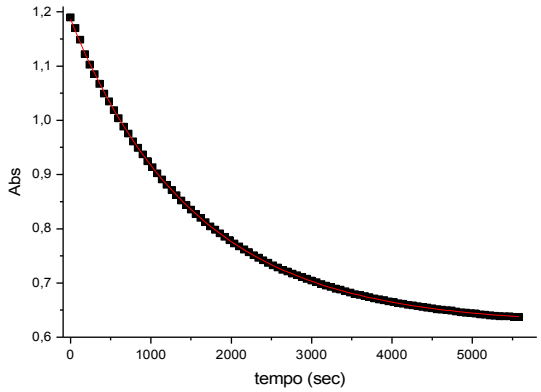
$k_{obs} = (3.75 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

[1-cloro-3-metil-2-butene]= $1.49 \cdot 10^{-3}$ M



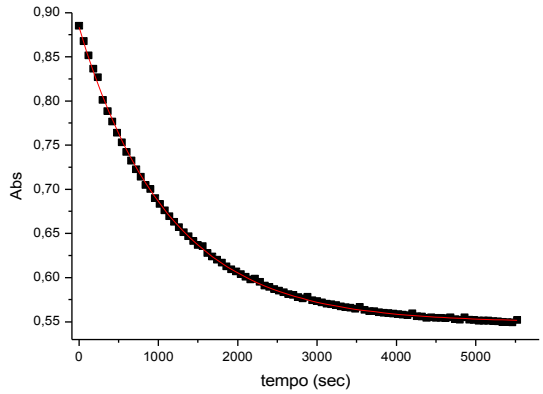
$k_{obs} = (5.47 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

[1-cloro-3-metil-2-butene]= $2.95 \cdot 10^{-3}$ M



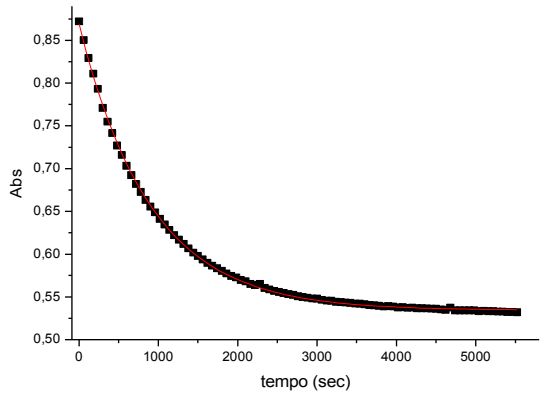
$k_{obs} = (6.49 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

[1-cloro-3-metil-2-butene]= $3.91 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (8.93 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

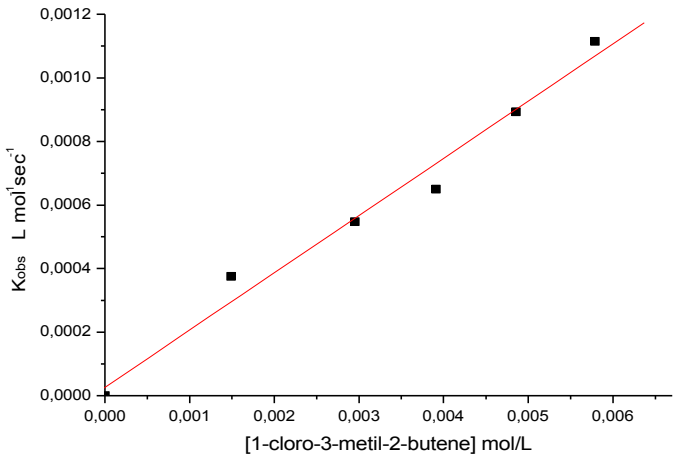
[1-cloro-3-metil-2-butene]= $4.86 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (1.115 \pm 0.005) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[1-cloro-3-metil-2-butene]= $5.79 \cdot 10^{-3}$ M

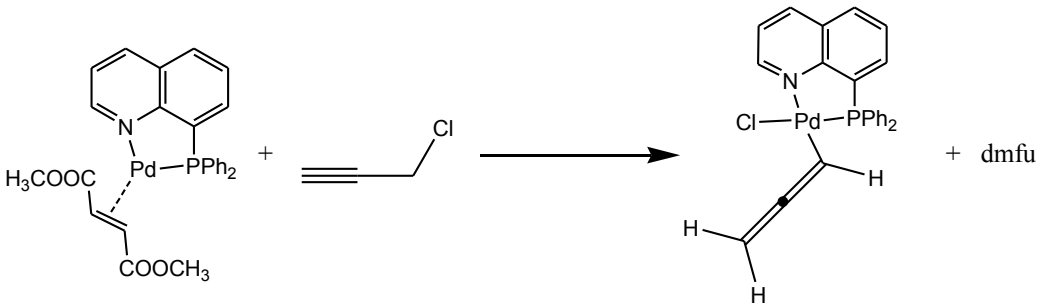
I valori delle k_{obs} di ciascuna prova sono poi stati posti contro le corrispondenti concentrazioni di reagente, ottenendo la seguente retta passante per l'origine, la cui pendenza rappresenta la costante k_2.



k_2= 0.18 ± 0.01 L $mol^{-1}sec^{-1}$

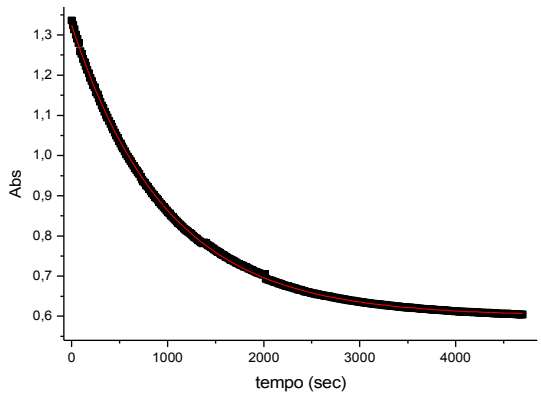
STUDIO CINETICO 3

La terza reazione di addizione ossidativa (*Schema 3)* è stata sempre studiata a 335 nm e condotta in $CHCl_3$.



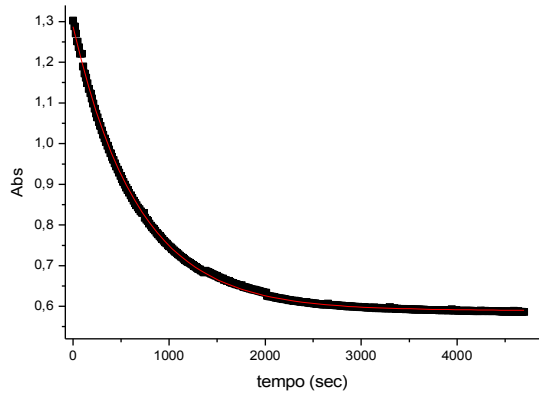
Schema 3

Di essa si riportano gli andamenti monoesponenziali, i corrispondenti valori della costante osservata ottenuti dal "best fitting" dei dati e la relativa concentrazione di cloruro di propargile impiegata in ogni prova.



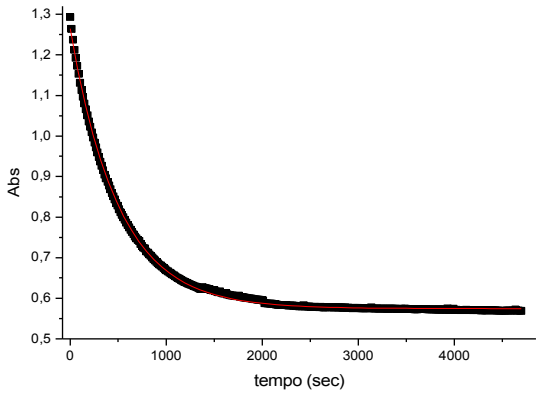
$k_{obs} = (1.013 \pm 0.002) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[propargil cloruro]= $2.96 \cdot 10^{-3}$ M



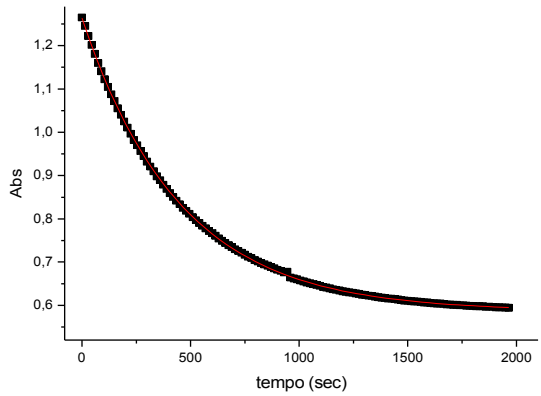
$k_{obs} = (1.477 \pm 0.005) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[propargil cloruro]= $4.39 \cdot 10^{-3}$ M



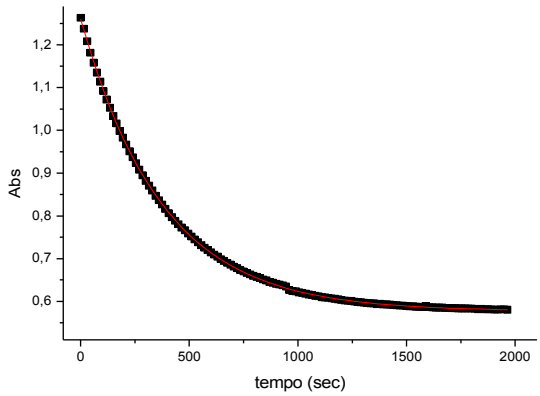
$k_{obs} = (1.993 \pm 0.008) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[propargil cloruro]= $5.80 \cdot 10^{-3}$ M



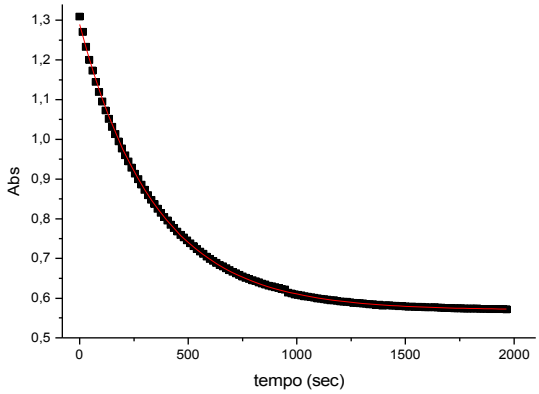
$k_{obs} = (2.222 \pm 0.005) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[propargil cloruro]= $6.72 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (2.682 \pm 0.004) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

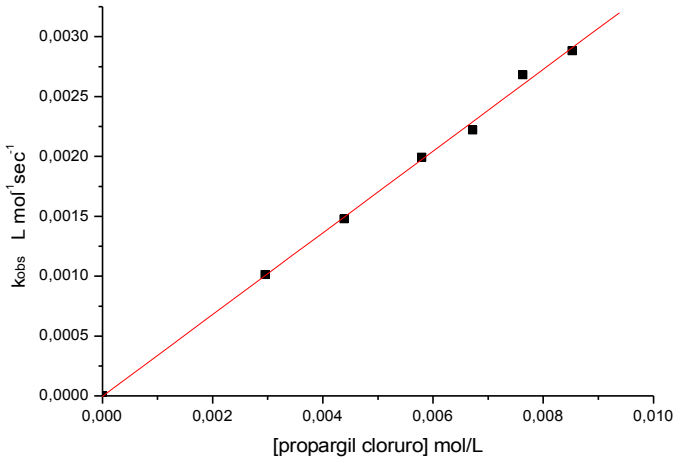
[propargil cloruro]= $7.63 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (2.883 \pm 0.009) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[propargil cloruro]= $8.53 \cdot 10^{-3}$ M

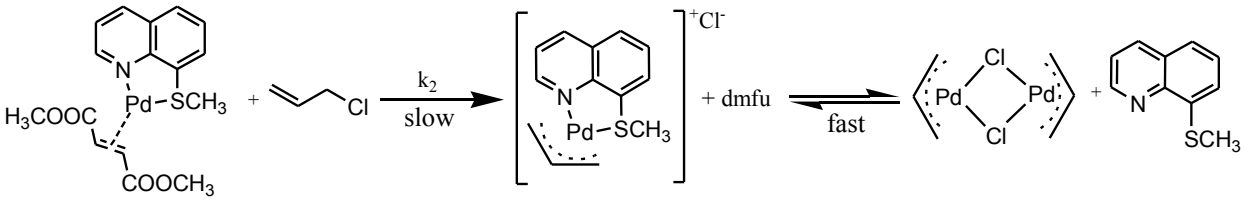
Ponendo i valori di kobs estrapolati contro le corrispondenti concentrazioni di reagente, si ricava la seguente retta passante per l'origine, la cui pendenza rappresenta la costante k_2.



k_2= 0.341 ± 0.007 L $mol^{-1}sec^{-1}$

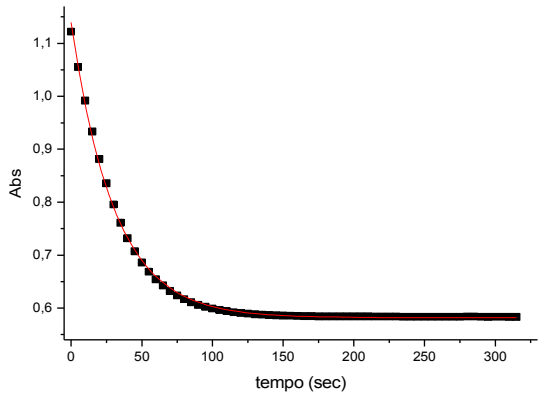
STUDIO CINETICO 4

Il quarto sistema preso in esame, descritto nello *Schema 4*, è stato studiato alla lunghezza d'onda di 310 nm e la reazione è stata svolta in CH_2Cl_2.



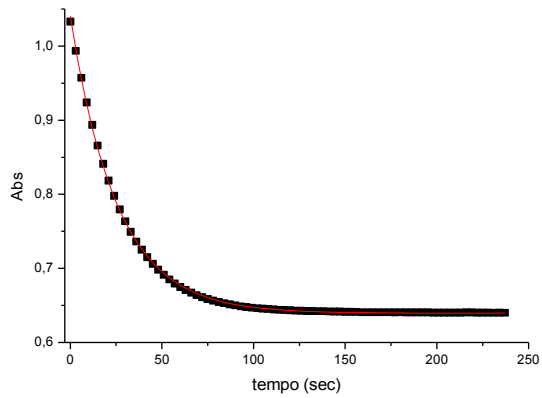
Schema 4

Al solito si riportano gli andamenti monoesponenziali, i corrispondenti valori della costante osservata, ottenuti dal "best fitting" dei dati e la relativa concentrazione di cloruro di allile impiegata.



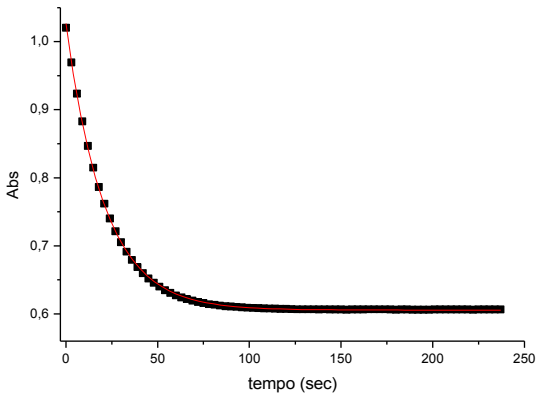
$k_{obs} = (3.28 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $3.90 \cdot 10^{-3}$ M



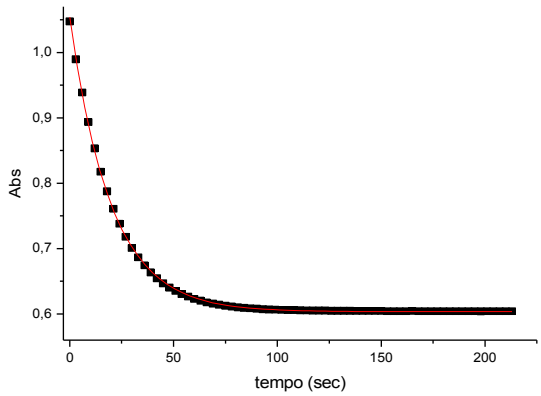
$k_{obs} = (3.93 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $4.84 \cdot 10^{-3}$ M



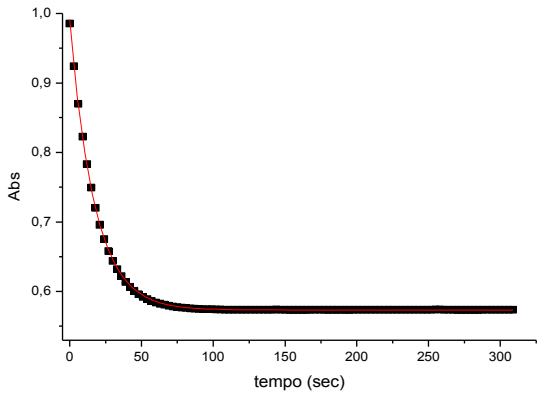
$k_{obs} = (4.79 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $5.77 \cdot 10^{-3}$ M



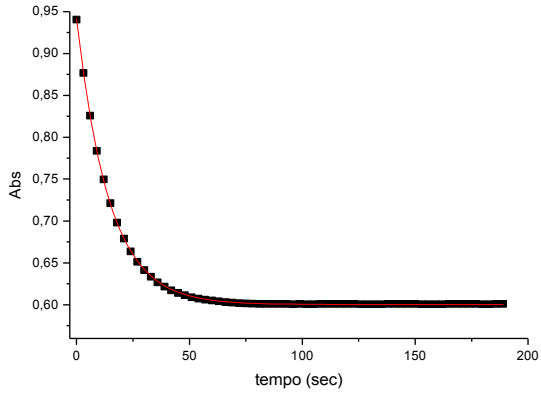
$k_{obs} = (5.07 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $6.70 \cdot 10^{-3}$ M



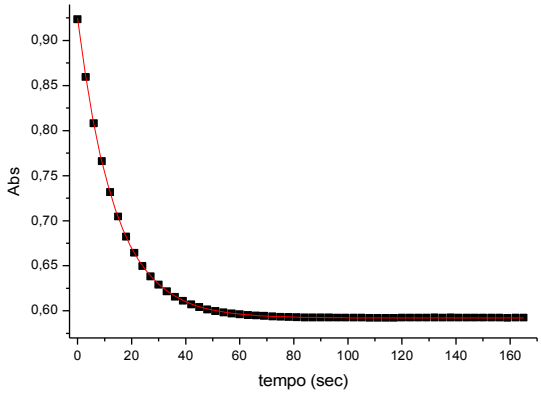
$k_{obs} = (5.87 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $7.60 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (6.99 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

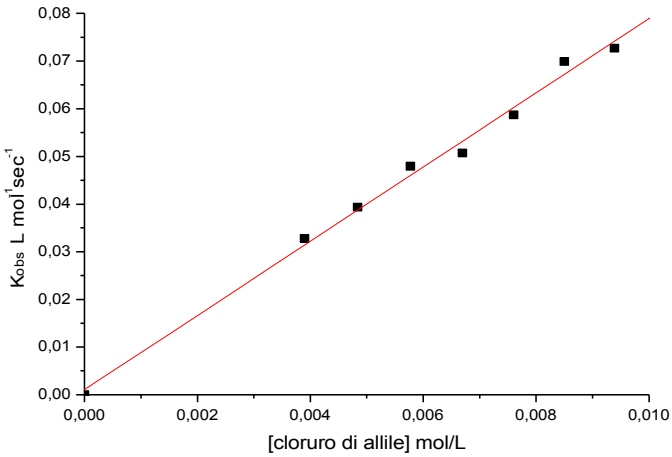
[cloruro di allile]= $8.50 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (7.27 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $9.39 \cdot 10^{-3}$ M

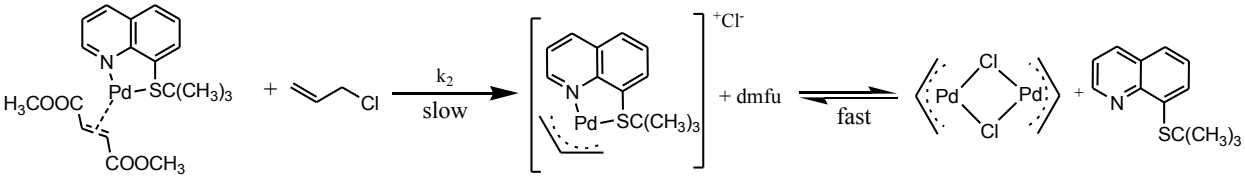
Ponendo poi i vari valori di k_{obs} contro le relative concentrazioni di cloruro di allile è stata ottenuta la seguente retta passante per l'origine, la cui pendenza corrisponde alla k_2 del processo.



$k_2 = 7.4 \pm 0.3\ L\ mol^{-1}sec^{-1}$

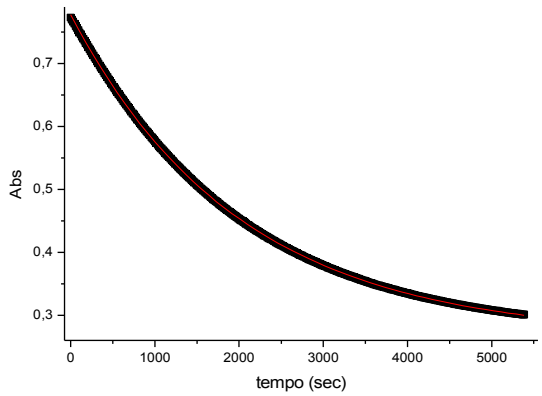
STUDIO CINETICO 5

L'ultimo sistema studiato è rappresentato nello *Schema 5*, la lunghezza d'onda operativa selezionata è stata 335 nm e il solvente impiegato il CH_2Cl_2.



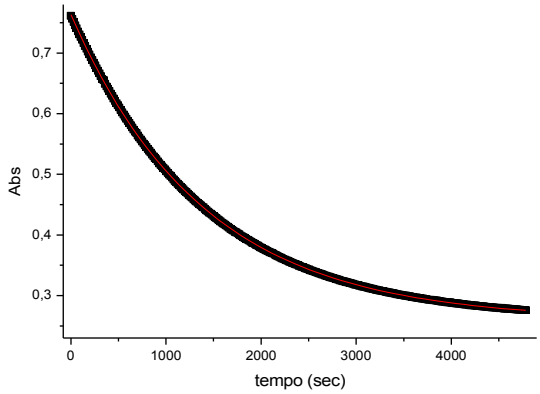
Schema 5

Sotto si riportano gli andamenti monoesponenziali, i corrispondenti valori della costante osservata ottenuti dal "best fitting" dei dati e la relativa concentrazione di cloruro di allile impiegata.



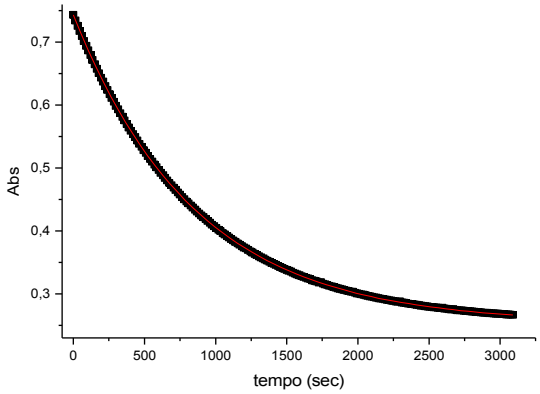
$k_{obs} = (5.01 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $1.97 \cdot 10^{-3}$ M



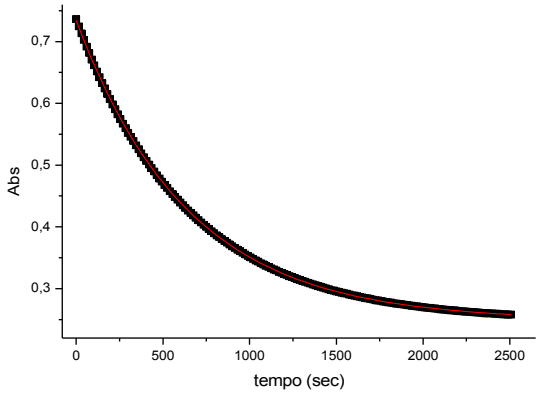
$k_{obs} = (7.169 \pm 0.004) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $2.94 \cdot 10^{-3}$ M



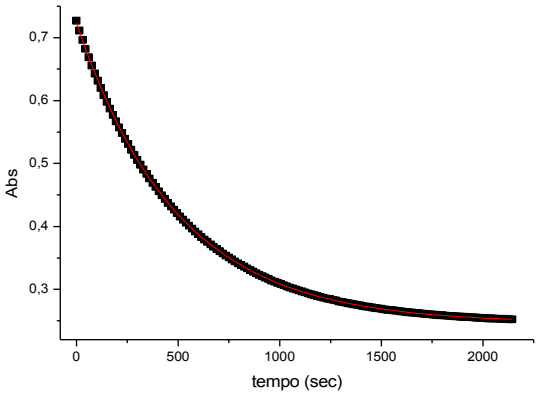
$k_{obs} = (1.1678 \pm 0.0005) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $4.36 \cdot 10^{-3}$ M



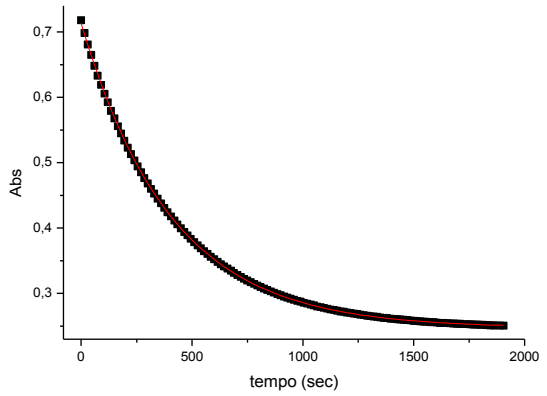
$k_{obs} = (1.556 \pm 0.001) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $5.76 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (2.033 \pm 0.001) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

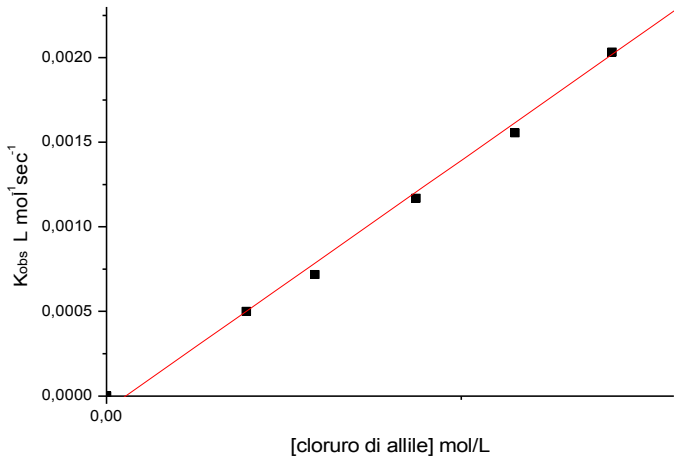
[cloruro di allile]= $7.13 \cdot 10^{-3}$ M



$k_{obs} = (2.484 \pm 0.003) \cdot 10^{-3}\ sec^{-1}$

[cloruro di allile]= $8.47 \cdot 10^{-3}$ M

Ponendo i vari valori di k_{obs} contro le relative concentrazioni di cloruro di allile si ottiene la seguente retta passante per l'origine, la cui pendenza corrisponde alla k_2 del processo:



$k_2 = 0.294 \pm 0.009\ L\ mol^{-1}sec^{-1}$