



UNIVERSITÀ
CA' FOSCARI
VENEZIA

Corso di Laurea Magistrale in Chimica

Tesi di Laurea

**Sintesi e caratterizzazione di nuovi complessi
palladaciclopentadienilici con leganti spettatori
carbeni-N-eterociclici ed isonitrilici**

Relatore

Ch.Prof. Fabiano Visentin

Laureanda

Marta Della Giustina

Matricola 805410

Anno Accademico

2012/2013

INDICE

1. INTRODUZIONE

1.1 Il Palladio e le sue peculiarità

1.2 I leganti carbenici N-eterociclici (NHCs)

1.3 I leganti isonitrilici

1.4 Complessi palladaciclopentadienilici

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Solventi e reagenti

2.2 Strumentazione

2.3 Sintesi di sali di imidazolio

2.3.1 Sintesi di $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-S-CH}_3]\text{HBr}$

2.3.2 Sintesi di $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py}]\text{HBr}$

2.4 Sintesi di complessi carbenici di argento

2.4.1 Sintesi di $[\text{Mes-IM-CH}_2\text{-S-CH}_3]\text{AgBr}$

2.5 Sintesi dei precursori polimerici di palladio

2.5.1 Sintesi di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$

2.5.2 Sintesi di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4]_n$

2.6 Sintesi di complessi chelati con leganti carbenici n-eterociclici funzionalizzati

2.6.1 Sintesi di $[(\text{Mes-IM-CH}_2\text{-S-CH}_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.6.2 Sintesi di $[(\text{DIPP-IM-CH}_2\text{-S-CH}_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.6.3 Sintesi di $[(\text{Mes-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.6.4 Sintesi di $[(\text{DIPP-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.6.5 Sintesi di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.6.6 Sintesi di $[(\text{Mes-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$

2.6.7 Sintesi di $[(\text{DIPP-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$

2.6.8 Sintesi di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$

2.7 Sintesi di complessi con leganti isonitrilici

2.7.1 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.7.2 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{TIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.7.3 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{TOSMIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.7.4 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$

2.7.5 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{TIC})_2(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$

2.7.6 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{TOSMIC})_2(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$

2.8 Sintesi di complessi con leganti carbenici monodentati

2.8.1 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-S-CH}_3)_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.8.2 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-S-Ph})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.8.3 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.8.4 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Ph})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.8.5 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Tol})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.8.6 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{DIC})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.8.7 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.8.8 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{P}(\text{OEt})_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

2.9 Sintesi di complessi butadienilici

2.9.1 Sintesi di $[\text{I}(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$

2.9.2 Sintesi di $[\text{I}(\text{DIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$

2.9.3 Sintesi di $[\text{I}(\text{TIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$

2.9.4 Sintesi di $[\text{I}(\text{TOSMIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$

2.10 Studi cinetici

2.10.1 Studio cinetico della reazione di addizione ossidativa

Determinazione mediante spettroscopia UV/Vis

2.10.2 Studio della reazione di isomerizzazione *syn-anti* del complesso $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ mediante spettroscopia NMR

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi e caratterizzazione di complessi chelati palladaciclopentadienilici con leganti carbenici N-eterociclici funzionalizzati con un gruppo coordinante.

3.1.1 Caratterizzazione dei derivati piridilcarbenici

3.1.2 Caratterizzazione dei derivati tioalchilici

3.2 Sintesi e caratterizzazione di complessi biscarbenici

3.3 Sintesi e caratterizzazione di complessi palladaciclopentadienilici con leganti isonitrilici

3.4 Sintesi e caratterizzazione di complessi palladaciclopentadienilici con leganti misti

3.5 Studio della reattività dei complessi palladaciclopentadienilici con I_2

3.5.1 Reattività di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

3.5.2 Reattività dei complessi isonitrilici $[\text{Pd}(\text{CNR})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

4. CONCLUSIONI

5. BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUZIONE

1.1 Il Palladio e le sue peculiarità

Il palladio è un metallo della seconda serie di transizione appartenente al gruppo 10 della tavola periodica. Questo elemento venne scoperto nel 1803 da W.H.Wollaston che gli attribuì il nome per celebrare la scoperta dell'asteroide Pallade avvenuta l'anno prima ad opera dell'astronomo H.W.Olbers, suo amico. Raro e costoso, appartiene ai metalli del gruppo del platino e in natura si trova spesso associato a questo elemento o agli altri dello stesso gruppo.

Il palladio presenta delle caratteristiche che lo rendono particolarmente adatto all'impiego in catalisi omogenea [1]:

- essendo un metallo di transizione della seconda serie ha dimensioni atomiche medie (più grande del nichel, ma più piccolo del platino); questo contribuisce a molte delle sue proprietà chimiche, come la relativa stabilità dei suoi composti
- gli stati di ossidazione principali del palladio sono 0 e +2 e sono separati da un dislivello energetico contenuto; questo rende il processo ossidativo/riduttivo bieletronico (reazioni di addizioni ossidative/eliminazione riduttiva) rapido e reversibile e consente di utilizzare il palladio come catalizzatore in sintesi organica sfavorendo i processi monoelettronici e radicalici fonti di reazioni parassite. In questo senso la chimica organometallica del palladio si presenta come altamente chemioselettiva
- l'elevata tendenza a formare complessi con configurazione elettronica d^{10} e d^8 , a cui corrispondono bassi stati di ossidazione (0 e +2), rende il palladio *soft* e gli consente di formare legami forti sia con atomi di carbonio che di idrogeno; inoltre la contemporanea presenza di orbitali pieni e vuoti a energie accessibili rende il centro metallico capace di agire potenzialmente sia da acido che da base di Lewis

favorendo meccanismi di reazione di tipo concertato stereoselettivi dove la simmetria degli orbitali e la loro orientazione sono molto importanti

- la sua moderata elettronegatività rende i legami Pd–C relativamente poco polari e abbastanza stabili. I composti organometallici del palladio risultano perciò scarsamente reattivi nei confronti di gruppi polari quali aldeidi, chetoni, esteri, ecc. Anche da questo punto di vista la chimica organometallica del palladio si rivela dunque chemioselettiva. Considerando poi che i gruppi polari sopra citati risultano invece molto reattivi ai composti di Grignard e di organolitio, i derivati organometallici di palladio sono da considerarsi a tutti gli effetti come complementari ai classici reagenti organometallici dei metalli di non transizione.

1.2 I leganti carbenici N-eterociclici (NHCs)

Le proprietà di un catalizzatore non dipendono solamente dalle caratteristiche del centro metallico, ma anche dalla natura dei leganti spettatori ad esso associati. I leganti spettatori, o leganti ancillari, non subiscono modificazioni nel corso della reazione organometallica considerata. Pur non partecipando direttamente alla reazione, tali leganti sono tuttavia in grado di influenzarne il decorso conferendo particolari caratteristiche sia al centro metallico che al substrato reattivo e perciò favorendo o sfavorendo un determinato processo.

Le fosfine, Figura 1, sono i leganti spettatori più diffusamente utilizzati in chimica organometallica e in catalisi omogenea. Essendo dotate di un doppietto elettronico di non legame le fosfine sono dei leganti σ donatori, ma sono in grado di agire anche come π accettori, utilizzando l'orbitale σ^* P–R che presenta la simmetria adatta allo scopo.

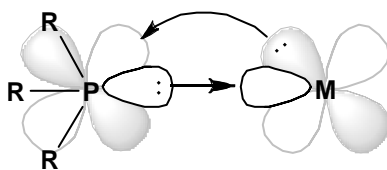


Figura 1

L'esteso impiego delle fosfine dovuto allo loro grande versatilità: scegliendo opportunamente i sostituenti R è possibile modulare le caratteristiche steriche ed elettroniche del legante fosfinico, variando le sue proprietà di donatore/accettore e modificandone il profilo sterico.

Con l'introduzione dei leganti fosfinici si possono inoltre creare nel complesso dei centri chirali: la maggior parte dei leganti fosfinici chirali sono bidentati e presentano uno o più stereocentri nella loro struttura [2]. Il catalizzatore così ottenuto è in grado di promuovere processi enantioselettivi e si presta perciò ad essere impiegato nella sintesi organica asimmetrica.

In tempi recenti nel ruolo di leganti di supporto in numerosi catalizzatori metallici le fosfine hanno trovato dei validi antagonisti nei carbeni N-eterociclici (NHCs). Per comprendere appieno la natura di tali composti può essere utile un breve excursus sulle caratteristiche generali dei carbeni.

I carbeni sono composti neutri aventi come gruppo funzionale un carbonio bivalente con sei elettroni nel guscio di valenza. A seconda del tipo di ibridazione assunta dall' atomo di carbonio il carbene può avere geometria lineare o piegata: la struttura lineare prevede un' ibridazione sp con due orbitali di non legame, p_x e p_y , degeneri, mentre in quella piegata il carbonio è ibridizzato sp^2 con l' orbitale p_y (solitamente denominato p_π) che resta inalterato e con l' orbitale p_x che partecipa all'ibridazione e risulta per tale ragione stabilizzato dall' acquisizione di carattere s (viene generalmente etichettato come orbitale σ), Figura 2. La geometria lineare rappresenta sostanzialmente un caso limite, la maggior parte dei carbeni presenta una configurazione piegata con orbitali di frontiera σ e p_π [3].

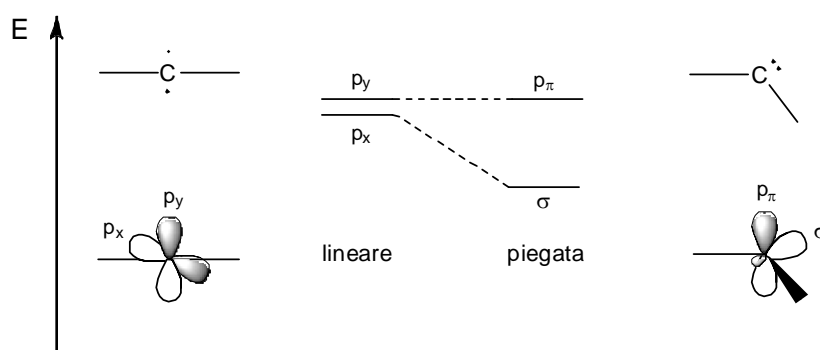


Figura 2

Gli elettroni di non legame possono occupare gli orbitali σ e p_π secondo quattro configurazioni elettroniche diverse, come rappresentato in Figura 3. Lo stato di tripletto si verifica quando ogni elettrone occupa un diverso orbitale e gli elettroni presentano spin parallelo (configurazione $\sigma^1 p_\pi^1$); diversamente nello stato di singoletto gli elettroni sono appaiati in un unico orbitale, sia questo il σ o il p_π (configurazione σ^2 e p_π^2 rispettivamente), con spin antiparallelo: solitamente lo stato di singoletto σ^2 è più stabile del p_π^2 . È inoltre possibile uno stato di singoletto eccitato nel quale ogni elettrone occupa un orbitale e gli elettroni presentano spin antiparallelo (configurazione $\sigma^1 p_\pi^1$) [3].

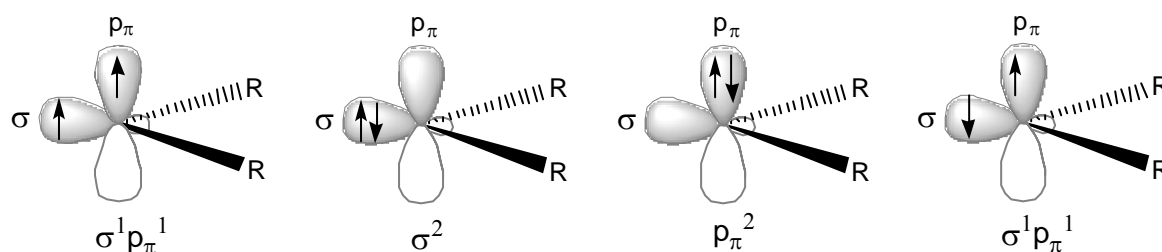


Figura 3

La configurazione elettronica adottata dipende dall'energia relativa degli orbitali σ e p_π : lo stato di singoletto è favorito da una elevata separazione energetica fra gli orbitali di frontiera (almeno 2 eV), mentre per separazioni energetiche minori (1.5 eV) è favorito lo stato di tripletto [3].

I carbeni nello stato di singoletto e tripletto coordinati a un centro metallico sono detti rispettivamente carbeni di Fischer e carbeni di Schrock, dal nome dei due ricercatori che per primi ne misero in evidenza le caratteristiche studiandoli non allo stato libero ma coordinati su metalli di transizione.

La molteplicità dello stato fondamentale è importante per definire le caratteristiche del carbene: nei carbeni di Schrock donazione e retrodonazione sono ugualmente importanti, Figura 4, e il carbonio carbenico ha sostanzialmente carattere nucleofilo.

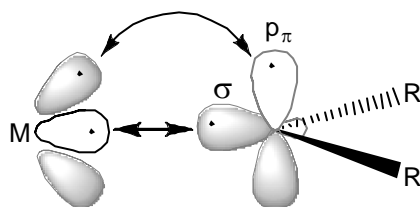


Figura 4

Questi carbeni si legano tipicamente a centri metallici elettroneficienti (in alti stati di ossidazione) e i sostituenti sul carbonio carbenico sono gruppi alchilici R o H. Nei carbeni di Fischer invece la donazione è significativamente più importante della retrodonazione, Figura 5, e il carbonio carbenico ha carattere elettrofilo.

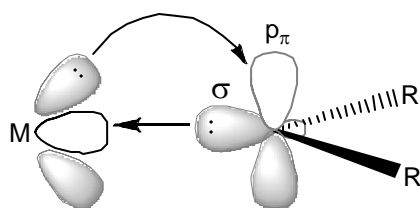


Figura 5

Questi carbeni si legano tipicamente a centri metallici elettronricchi (in bassi stati di ossidazione) e i sostituenti sul carbonio carbenico sono π donatori. Questo significa che gli atomi direttamente legati al carbonio carbenico possiedono un doppietto elettronico di non legame in grado di interagire con l'orbitale p_π del carbonio carbenico alzandone di fatto il livello energetico; questa interazione prende il nome di *effetto mesomerico*. A causa dell'effetto mesomerico la differenza energetica tra gli orbitali di frontiera (l'HOMO σ ed il LUMO p_π) aumenta stabilizzando lo stato di singoletto, come rappresentato in Figura 6. In questo modo viene inoltre sfavorita la retrodonazione da parte del centro metallico e il legame fra carbene e metallo assume perciò principalmente carattere σ .

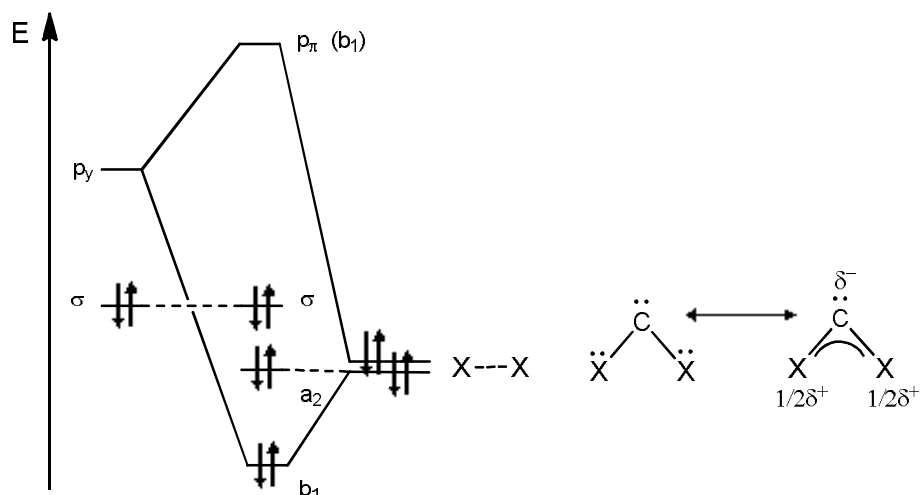


Figura 6

Nonostante i carbeni nello stato di singoletto siano significativamente più stabili di quelli nello stato di tripletto, sono anch'essi delle specie estremamente elusive, e per decenni se ne è tentato inutilmente l'isolamento pur ravvisandone indirettamente la presenza come intermedi di reazione.

Di fatto il primo carbene stabile non coordinato venne isolato da Arduengo nel 1991[4]. Si trattava di un carbene N-eterociclico o NHC (N-Heterocyclic Carbene). I carbeni N-eterociclici sono una classe particolare di carbeni di Fischer costituiti da un anello eterociclico a cinque termini con due atomi di azoto in posizione α al carbonio carbenico, Figura 7.

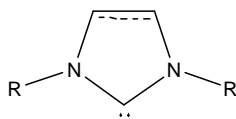


Figura 7

Il successo ottenuto da Arduengo è da attribuirsi al forte effetto mesomerico promosso dai due atomi di azoto e alla scelta di ingombrare i sostituenti R così da scongiurare la dimerizzazione del carbene, principale reazione parassita.

I precursori diretti degli NHCs sono i corrispondenti sali di imidazolio. Generalmente l'introduzione dei sostituenti R sugli atomi di azoto avviene a questo livello ed il carbene viene poi generato (sovente in situ

anche se non mancano esempi di isolamento) a partire dal sale di imidazolio in presenza di una base forte [2], Figura 8.

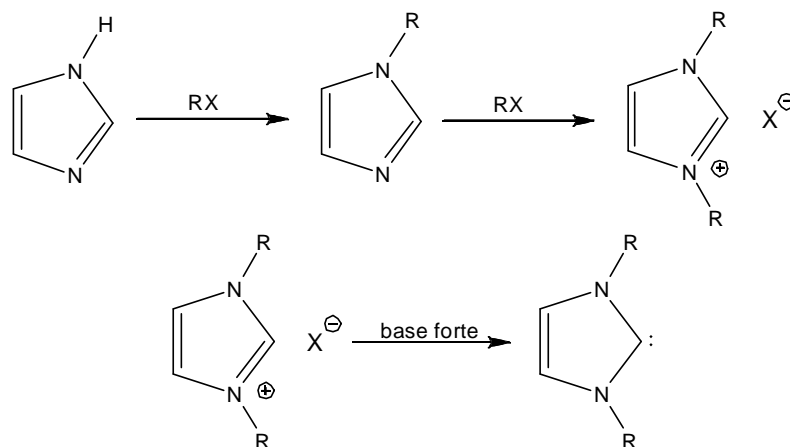


Figura 8

Si è detto che i leganti carbenici N -eterociclici possono rimpiazzare efficacemente le fosfine come leganti ancillari in molti complessi metallici impiegati in catalisi. Rispetto a queste hanno caratteristiche elettroniche scarsamente modulabili (i sostituenti R non sono legati direttamente all'atomo coordinante) e sono sempre sostanzialmente dei forti σ -donatori, ma sono molto più refrattari a processi ossidativi il che permette l'impiego dei loro complessi in condizioni più drastiche (temperatura più elevata), senza dover prendere particolari precauzioni nei confronti di ossigeno e umidità presenti nell'ambiente di reazione. Si ottengono perciò catalizzatori più performanti e resistenti.

Come per le fosfine, la scelta dei sostituenti R sugli atomi di azoto consente di predeterminare le caratteristiche steriche del legante e l'inserimento di centri chirali in grado di conferire stereospecificità al catalizzatore. Gli atomi di azoto possono anche essere funzionalizzati con sostituenti contenenti un secondo atomo donatore in grado di legarsi più o meno debolmente al centro metallico. Si ottengono in questo modo dei leganti emilabili, in grado di liberare nel corso del ciclo catalitico un sito di coordinazione per il substrato reattivo.

1.3 I leganti isonitrilici

Se i carbeni N-eterociclici sono leganti fundamentalmente σ -elettrondonatori, gli isonitrili, l'altra classe di leganti spettatori ampiamente utilizzata in questo lavoro di tesi, pure essendo anch'essi caratterizzati da un atomo donatore di carbonio presentano proprietà elettroniche quasi diametralmente opposte. Noti anche con il nome di isocianuri, sono caratterizzati dal gruppo funzionale :CN-R. La loro struttura è al meglio descritta utilizzando due formule di risonanza, Figura 9:

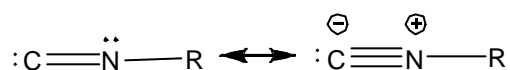


Figura 9

Isoelettronici del monossido di carbonio, presentano, quando coordinati su un metallo di transizione, un'analogia capacità di associare alla σ -donazione anche un'efficiente π -retrodonazione, rimuovendo parte della densità elettronica dal centro metallico e divenendo perciò adatti a stabilizzare i bassi stati di ossidazione. In Figura 10 sono riportate le formule di risonanza del legante isonitrilico coordinato al centro metallico; le prime due strutture sono quelle predominanti.

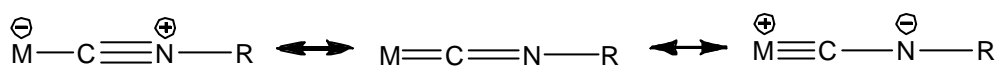


Figura 10

La possibilità di variare il sostituente R legato all'atomo di azoto offre tuttavia a questi composti un maggior grado di libertà rispetto al CO, consentendo di modulare, in una certa misura, le caratteristiche steriche ed elettroniche del legante [5].

1.4 Complessi palladaciclopentadienilici

Il gruppo funzionale organometallico $\text{PdC}_4(\text{COOR})_4$, oggetto principale di questo lavoro di tesi è interessante perché si configura come la specie intermedia nella reazione che porta alla sintesi di dieni coniugati o derivati benzenici a partire da alchini con sostituenti esterei.

Il primo composto palladaciclopentadienilico avente la struttura polimerica $[\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ venne sintetizzato da Maitlis negli anni settanta facendo reagire $\text{Pd}_2\text{DBA}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (DBA= dibenzilidenacetone) con dimetilacetilene dicarbossilato (DMA) in diversi solventi [6].

Complessi mononucleari palladaciclopentadienilici furono poi ottenuti per reazione di un precursore olefinico di palladio (0) con due equivalenti di alchino, Figura 11 [7].

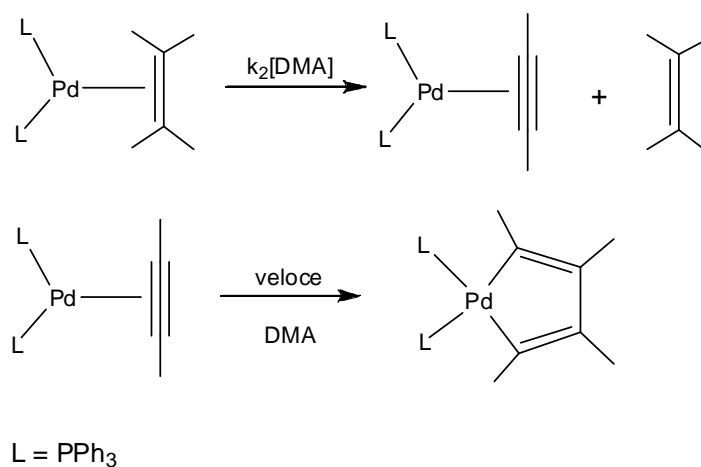


Figura 11

In seguito fu possibile appurare che lo stesso tipo di composti poteva essere sintetizzato in un unico step partendo da $\text{Pd}_2\text{DBA}_3 \cdot \text{CHCl}_3$, l'alchino e tutta una gamma di differenti leganti spettatori L (monodentati o chelati) con donatori azotati, tioeterei o fosfinici.

In una serie di interessanti lavori successivi furono studiate le reazioni del substrato palladaciclopentadienilico con alogenuri alchilici/arilici o con alogeni con formazione di complessi dienilici di palladio. Il processo è stato ipotizzato avvenire mediante due stadi consecutivi di addizione ossidativa ed

eliminazione riduttiva, Figura 12 [8]. Quest'ultimo processo è stereospecifico e consente di ottenere esclusivamente il derivato con geometria Z/Z.

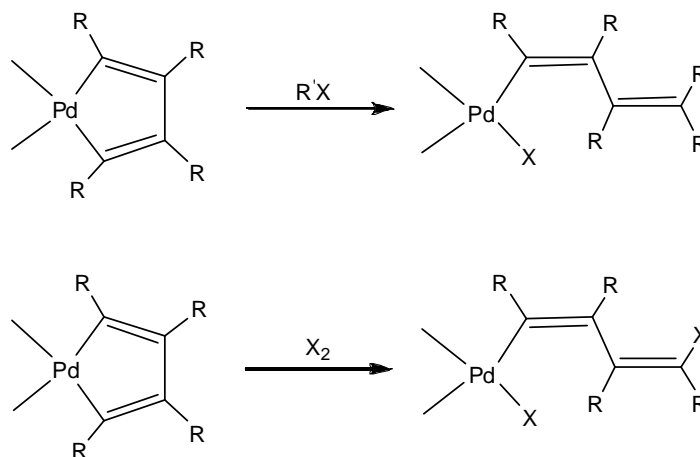


Figura 12

Questi complessi possono a loro volta reagire con:

- a) un ulteriore equivalente di X_2 portando alla formazione di un diene coniugato [8], Figura 13. Il prodotto finale si ottiene anche in questo caso mediante due reazioni consecutive di addizione ossidativa ed eliminazione riduttiva .

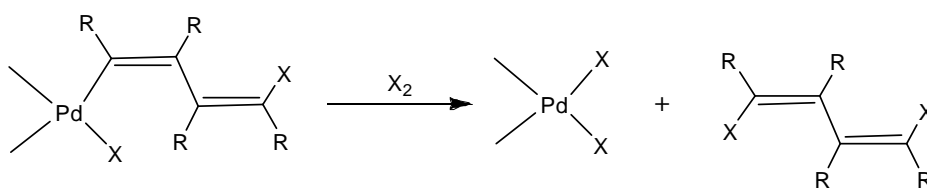


Figura 13

- b) con uno stannato per dare, mediante un processo di transmetallazione, di nuovo un diene coniugato [8].

Da un punto di vista organico tali dieni stereospecifici sono a loro volta interessanti, poiché possono essere ulteriormente elaborati sfruttando la reattività della funzione esterea.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la sintesi e la completa caratterizzazione strutturale degli inediti complessi palladaciclopetadienilici con leganti spettatori carbenici N-eterociclici ed isonitrilici. Si cercherà altresì di valutarne la reattività con iodio molecolare a dare i corrispondenti derivati dienilici e di definire, laddove risultasse possibile, il meccanismo con cui tale processo ha luogo valutandone i parametri cinetici .

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Solventi e reagenti

Il diclorometano e l'acetonitrile sono stati preventivamente anidrificati per distillazione su calcio idruro.

L'acetone è stato preventivamente anidrificato per trattamento a refluxo con setacci molecolari A4.

Parte dei reagenti utilizzati per la sintesi dei complessi sono prodotti Aldrich® e Fluka® analiticamente puri, altri derivano da risorse interne al laboratorio di ricerca.

2.2 Strumentazione

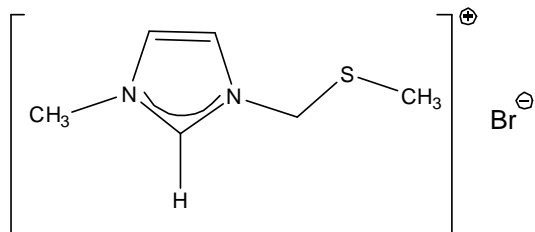
Gli spettri ^1H , ^{13}C e ^{31}P sono stati ottenuti mediante spettrofotometro NMR Bruker® Advance 300.

Gli spettri infrarossi sono stati ottenuti mediante spettrofotometro FT/IR Spectrum One Perkin Elmer®, utilizzando pastiglie in matrice KBr.

Gli spettri UV/VIS sono stati ottenuti mediante spettrofotometro Lambda 35 UV/VIS Perkin/Elmer®.

2.3 Sintesi di sali di imidazolio

2.3.1 Sintesi di [CH₃-IM-CH₂-S-CH₃]HBr



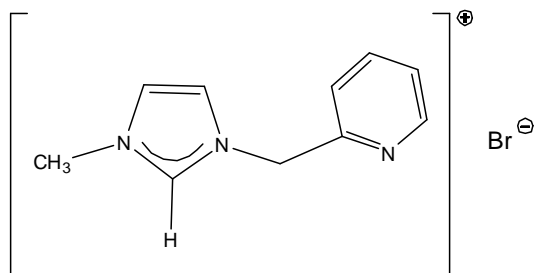
In un pallone codato da 100 mL vengono sospesi 1.984 g (16.7 mmol) di KBr in 30 mL di acetonitrile anidro. Successivamente si aggiungono 0.92 mL (11 mmol) di clorometil metil solfuro e 1 mL (12.5 mmol) di 1-metilimidazolo. La miscela di reazione viene mantenuta sotto vigorosa agitazione in atmosfera inerte di argon per 24 ore.

Trascorso questo tempo, l'acetonitrile viene allontanato mediante evaporatore rotante e il residuo ottenuto è ripreso con diclorometano; si filtra quindi su celite per separare i sali di potassio. In seguito si porta secco con evaporatore rotante, ottenendo un liquido oleoso che viene trattato con etere etilico per rimuovere eventuali impurezze: si lascia sotto agitazione per trenta minuti e si rimuove, dopo decantazione, il liquido surnatante con l'ausilio di una pipetta pasteur. Questo procedimento è ripetuto per tre volte. Il prodotto, che si presenta come un olio giallino, viene infine essiccato sottovuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 2.286 g di prodotto pari a una resa del 96 %.

¹H NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 2.26. (s, 3H, S-CH₃), 4.12. (s, 3H, N-CH₃), 5.58 (s, 2H, CH₂S), 7.59 (t, J = 1.7 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.74 (t, J = 1.7 Hz, 1H, CH=CH Im), 10.47 (bs, 1H, NCHN).

2.3.2 Sintesi di [CH₃-IM-CH₂-Py]HBr



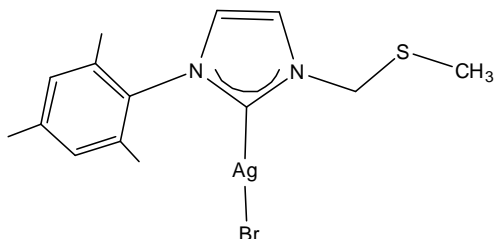
La sintesi di questo sale di imidazolio è condotta analogamente alla precedente, impiegando 4.747 g (39.9 mmol) di KBr, 3.313 g (26.0 mmol) di 2-clorometilpiridina e 2.28 mL (28.6 mmol) di 1-metilimidazolo. Dopo aver filtrato su celite, la soluzione risultante è però ridotta a piccolo volume con evaporatore rotante e l'aggiunta di etere etilico induce la precipitazione del prodotto, un solido color crema, che viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 5.7914 g di prodotto pari a una resa del 92 %.

¹H NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 4.07 (s, 3H, N-CH₃), 5.78 (s, 2H, N-CH₂); 7.27 (t, J=1,7 Hz, 1H, CH=CH Im); 7.30 (ddd, J = 7.7, 4.9, 1.0 Hz, 1H, 5-Pyr); 7.63 (t, J=1,7 Hz, 1H, CH=CH Im); 7.80 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr); 7.84 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr); 8.55 (d, 1H, J = 4.9 Hz, 6-Pyr); 10.71 (bs, 1H, NCHN).

2.4 Sintesi di complessi carbenici di argento

2.4.1 Sintesi di [Mes-IM-CH₂-S-CH₃]AgBr



In un pallone codato da 100 mL vengono sciolti in 25 mL di diclorometano anidro ed in atmosfera inerte di argon, 0.500 g (1.52 mmol) di sale di imidazolio [Mes-IM-CH₂-S-CH₃]HBr. Alla soluzione si aggiungono 0.119 g (0.513 mmol) di Ag₂O e si lascia sotto agitazione per circa 24 ore e al buio per evitare decomposizioni fotochimiche.

Trascorso questo tempo, la miscela di reazione è filtrata su carta millipore per separare l'ossido di argento in eccesso e la soluzione risultante è ridotta a piccolo volume in evaporatore rotante. L'aggiunta di etere etilico induce la precipitazione del prodotto che si presenta come un solido biancastro. Questo viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sottovuoto a temperatura ambiente.

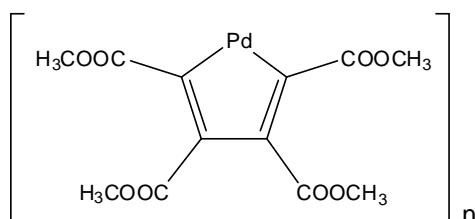
Si sono ottenuti 0.5548 g di prodotto pari a una resa del 84%.

¹H NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 2.02 (s, 6H, *o*-aryl-CH₃), 2.14 (s, 3H, *p*-aryl-CH₃), 2.39 (s, 3H, S-CH₃), 5.26 (s, 2H, CH₂S), 7.05 (s, 2H, *m*-aryl-H), 7.09 (d, J = 1.8 Hz, 1H, CH=CH Im).

I complessi di argento [DIPP-IM-CH₂-S-CH₃]AgBr, [CH₃-IM-CH₂-S-CH₃]AgBr, [CH₃-IM-CH₂-Ph], [CH₃-IM-CH₂-Tol] [9], [Mes-IM-CH₂-Py]AgBr, [DIPP-IM-CH₂-Py]AgBr, [CH₃-IM-CH₂-Py]AgBr e [CH₃-IM-CH₂-S-Ph]AgBr [10], sono stati sintetizzati in maniera del tutto analoga, e la loro caratterizzazione si accorda con quella già riportata in letteratura.

2.5 Sintesi dei precursori polimerici di palladio

2.5.1 Sintesi di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$



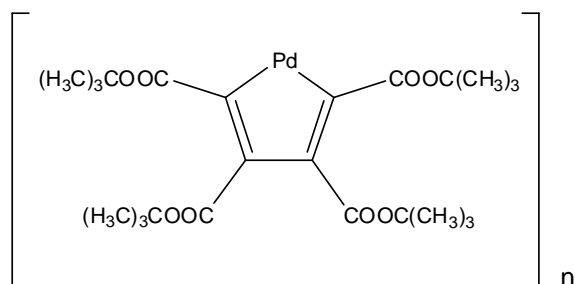
In un pallone codato da 100 mL, contenente 30 mL di acetone anidro, si introducono 0.402 g (0.388 mmol) di $\text{Pd}_2\text{DBA}_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Alla sospensione risultante si aggiungono, goccia a goccia, 0.285 mL (0.232 mmol) di dimetil-2-butenedioato e si lascia sotto vigorosa agitazione

Dopo circa un'ora si aggiunge una piccola quantità di carbone attivo alla soluzione, si filtra su celite e si riduce a piccolo volume con evaporatore rotante. La precipitazione del prodotto è ottenuta con l'aggiunta di etere etilico; il solido risultante è recuperato mediante filtrazione su gooch ed infine essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.2672 g di prodotto pari ad una resa del 88 %.

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1227, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1700

2.5.2 Sintesi di Pd[C₄(COOt-Bu)₄]_n



In un pallone codato da 100 mL, contenente 30 mL di acetone anidro, si inseriscono 0.400 g (0.387 mmol) di Pd₂ DBA₃· CHCl₃ e 0.546 g (2.41 mmol) di di-*tert*-butil-2-butilo diato. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per circa un'ora e trenta minuti in atmosfera inerte di argon.

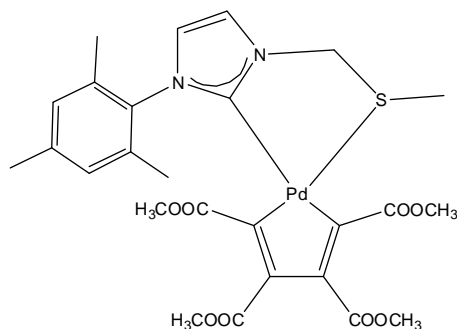
Trascorso questo tempo, si aggiunge una piccola quantità di carbone attivo e si filtra su celite. Si ottiene una soluzione arancione scuro che è ridotta a secchezza con evaporatore rotante e ripresa con etere etilico. L'aggiunta di esano induce la precipitazione del prodotto che si presenta come un solido giallo. Questo viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.2285 g di prodotto paria una resa del 53 %.

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}_{C-O}$ 1155, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1673

2.6 Sintesi di complessi chelati con leganti carbenici n-eterociclici funzionalizzati

2.6.1 Sintesi di [(Mes-IM-CH₂-S-CH₃)Pd(C₄(COOCH₃)₄)]



In un pallone codato da 100 mL, contenente 25 mL di diclorometano anidro, si introducono 0.0904 g (0.231 mmol) di Pd[C₄(COOCH₃)₄]_n. Si aggiungono quindi 0.1003 g (0.231 mmol) del complesso di argento [Mes-IM-CH₂-S-CH₃]AgBr precedentemente solubilizzati in una provetta con diclorometano anidro, osservando il progressivo intorbidimento della soluzione. Dopo aver lasciato sotto agitazione per circa 30 minuti in atmosfera inerte di argon, la miscela di reazione è filtrata su millipore per separare l'argento bromuro formatosi e ridotta a piccolo volume con evaporatore rotante. Aggiungendo etere etilico si induce la precipitazione del prodotto che viene separato mediante filtrazione su gooch. Il solido giallo ottenuto è asciugato in essiccatore sottovuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.1241 g di prodotto pari a una resa del 84 %.

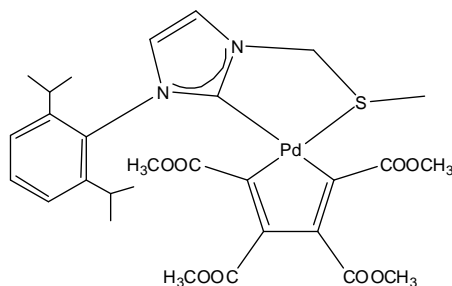
¹H NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 2.28 (bs, 6H, *o*-aryl-CH₃), 2.34 (s, 3H, *p*-aryl-CH₃), 2.37 (s, 3H, S-CH₃), 3.13 (s, 3H, O-CH₃), 3.56 (s, 3H, O-CH₃), 3.59 (s, 3H, O-CH₃), 3.70 (s, 3H, O-CH₃), 5.05 (bs, 2H, CH₂S), 6.89 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im) 7.02 (bs, 2H, *m*-aryl-H), 7.36 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im).

¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 18.2 (CH₃, *p*-mesityl-CH₃), 19.4 (CH₃, *o*-mesityl-CH₃), 20.9 (CH₃, S-CH₃), 50.9 (CH₃, O-CH₃), 51.1 (CH₃, O-CH₃), 51.2 (CH₃, O-CH₃), 51.3 (CH₃, O-CH₃), 55.3 (CH₂, SCH₂), 120.0 (CH, CH=CH Im), 129.7 (CH, *m*-mesityl-CH); 134.1(C, *i*-mesityl-C); 135.2 (C, *o*-mesityl-C);

143.8 (C, C=C), 151.8 (C, C=C), 154.4 (C, C=C), 163.6 (C, CO), 166.6 (C, CO), 172.1 (C, CO), 175.8 (C, C=C), 176.1 (C, CO), 186.0 (C, NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1202, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1695

2.6.2 Sintesi di [(DIPP-IM-CH₂-S-CH₃)Pd(C₄(COOCH₃)₄)]



Questo complesso è stato sintetizzato in maniera del tutto analoga al precedente impiegando 0.0826 g (0.211 mmol) di Pd[C₄(COOCH₃)₄]_n e 0.1004 g (0.211 mmol) di [DIPP-IM-CH₂-S-CH₃]AgBr.

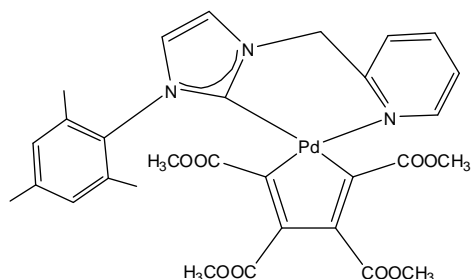
Si sono ottenuti 0.1186 g (resa 83 %) di prodotto che si presenta come solido giallo.

¹H NMR (CDCl₃, T=233 K, ppm) δ: 0.80 (d, J = 6.9 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.20 (d, J = 6.9 Hz, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.43 (d, J = 6.9 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 1.44 (d, J = 6.9 Hz, 6H, *i*Pr-CH₃), 2.26 (s, 3H, S-CH₃), 2.59 (sept, 1H, J = 6.9 Hz, ⁱPr-CH), 2.96 (s, 3H, O-CH₃), 3.52 (s, 3H, O-CH₃), 3.54 (sept partially obscured, 1H, J = 6.8 Hz, *i*Pr-CH), 3.52 (s, 3H, O-CH₃), 3.56 (s, 3H, O-CH₃), 3.68 (s, 3H, O-CH₃), 4.83 (d, 1H, J = 13.2 Hz, CH₂S), 5.28 (d, 1H, J = 13.2 Hz, CH₂S), 6.96 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.29 (d, J = 7.9 Hz, 1H, *m*-aryl-H), 7.39 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.45 (t, J = 7.9 Hz, 1H, *p*-aryl-H).

¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, T=298 K, ppm) δ: 17.9 (CH₃, S-CH₃), 22.2 (bs, CH₃, *i*Pr-CH₃), 25.9 (bs, CH₃, *i*Pr-CH₃), 28.8 (bs, CH₃, *i*Pr-CH₃), (CH, *i*Pr-CH non rilevabile), 50.9 (CH₃, O-CH₃), 51.1 (CH₃, O-CH₃), 51.3 (CH₃, O-CH₃), 51.7 (CH₃, O-CH₃), 55.1 (CH₂, SCH₂), 119.9 (CH, CH=CH Im), 124.4 (CH, *m*-aryl-CH); 125.6 (CH, CH=CH Im), 129.4 (CH, *p*-aryl-CH); 135.3 (C, *i*-aryl-C); 143.1 (C, C=C), 144.6 (C, *o*-aryl-C); 151.9 (C, C=C), 153.9 (C, C=C), 163.4 (C, CO), 166.9 (C, CO), 172.0 (C, CO), 176.1 (C, CO), 176.7 (C, C=C), 186.4 (C, NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}_{C-O}$ 1205, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1697

2.6.3 Sintesi di [(Mes-IM-CH₂-Py)Pd(C₄(COOCH₃)₄)]



In un pallone codato da 100 mL, contenente 30 mL di diclorometano anidro, si inseriscono 0.0857 g (0.219 mmol) di Pd [C₄(COOCH₃)₄]_n. A questa soluzione, si aggiungono goccia a goccia 0.1020 g (0.219 mmol) del complesso di argento [Mes-IM-CH₂-Py]AgBr precedentemente solubilizzati in diclorometano anidro, ed osservando la progressiva precipitazione di AgBr. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per circa 30 minuti in atmosfera inerte di argon.

Trascorso questo periodo di tempo la sospensione è filtrata su carta millipore e ridotta a piccolo volume con evaporatore rotante. L'aggiunta di etere etilico favorisce la precipitazione del prodotto di color giallo chiaro, che viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.1243 g di prodotto pari a una resa del 85 %.

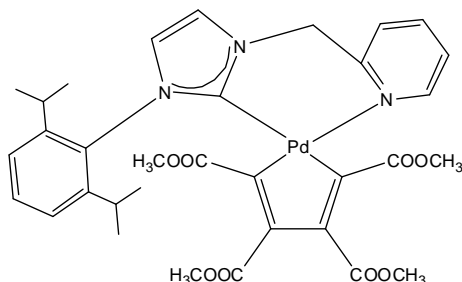
¹H NMR (CD₂Cl₂, T = 298 K, ppm) δ: 2.21 (bs, 6H, o-mesityl-CH₃), 2.37 (s, 3H, p-mesityl-CH₃), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 3.55 (s, 3H, OCH₃), 3.56 (s, 3H, OCH₃), 5.17 (bs, 1H, NCH₂), 5.99 (bs, 1H, NCH₂), 6.86 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.03 (s, 2H, m-mesityl-H), 7.25 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.42 (ddd, J = 7.7, 4.6, 1.3 Hz, 1H, 5-Pyr); 7.60 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr); 7.89 (td, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr), 8.64 (d, J = 4.6 Hz, 1H, 6-Pyr).

¹³C {¹H} NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, ppm) δ: 19.3 (CH₃, o-mesityl), 20.6 (CH₃, p-mesityl), 50.0 (CH₃, COOCH₃), 50.8 (CH₃, COOCH₃), 50.9 (CH₃, COOCH₃), 51.0 (CH₃, COOCH₃), 56.3 (CH₂, CH₂-Pyr), 120.5 (CH, CH=CH Im), 123.6 (CH, CH=CH Im), 123.9 (CH, 3-Pyr), 124.4 (CH, 5-Pyr), 129.5 (CH, m-mesityl),

134.0 (C, o-mesityl), 134.8 (C, i-mesityl), 138.3 (C, C=C), 138.8 (CH, 4-Pyr), 140.2 (C, p-mesityl), 149.0 (C, C=C), 152.8 (CH, 6-Pyr), 153.9 (C, C=C), 154.4 (C, 2-Pyr), 163.4 (C, CO), 166.0 (C, CO), 173.4 (C, CO), 174.8 (C, CO), 178.3 (C, C=C), 183.0 (C, NHC).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1207, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1697

2.6.4 Sintesi di [(DIPP-IM-CH₂-Py)Pd(C₄(COOCH₃)₄)]



Questo complesso è sintetizzato in maniera analoga al precedente, partendo da 0.0792 g (0.203 mmol) di Pd[C₄(COOCH₃)₄]_n e 0.1028 g (0.203 mmol) di complesso di argento [DIPP-IM-CH₂-Py]AgBr. Il prodotto finale si presenta come un solido bianco.

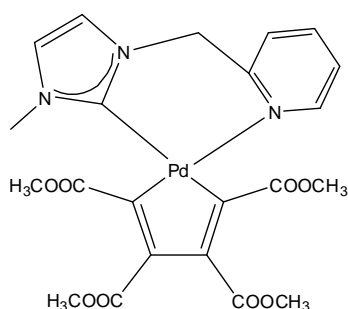
Si sono ottenuti 0.1139 g di prodotto pari a una resa del 79 %.

¹H NMR (CDCl₃, T = 298 K, ppm) δ: 0.59 (bs, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.19 (bs, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.59 (bs, 6H, *i*Pr-CH₃), 2.78 (bs, 2H, *i*Pr-CH), 3.09 (s, 3H, OCH₃), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 3.53 (s, 3H, OCH₃), 3.54 (s, 3H, OCH₃), 5.21 (bs, 1H, CH₂Py), 6.00 (bs, 1H, CH₂Py), 6.88 (d, J = 1.8 Hz, 1H CH=CH Im), 7.21 (d, J = 1.8 Hz, 1H CH=CH Im), 7.29 (d, J = 7.7 Hz, 2H, m-Ph), 7.38-7.45 (m, 2H, p-Ph 5-Py), 7.60 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Py), 7.88 (td, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, 4-Py), 8.57 (d, J = 4.5 Hz, 1H, 6-Py).

¹³C {¹H} NMR (CD₂Cl₂, T = 298 K, ppm) δ: 23.7 (CH₃, *i*Pr-CH₃), 26.8 (CH₃, *i*Pr-CH₃), 28.6 (CH, *i*Pr-CH), 50.0 (CH₃, OCH₃), 50.8 (CH₃, two signals overlapped, OCH₃), 51.6 (CH₃, OCH₃), 56.4 (CH₂, CH₂-Pyr), 120.3 (CH, CH=CH Im), 123.9 (CH, CH=CH Im), 124.2 (CH, 3-Pyr), 124.2 (CH, m-Ph), 125.2 (CH, 5-Pyr), 129.3 (CH, p-Ph), 134.6 (CH, i-Ph), 138.9 (CH, 4-Pyr), 140.4 (C, C=C), 145.0 (C, o-Ph), 148.1 (C, C=C), 152.2 (CH, 6-Pyr), 154.6 (CH, 2-Pyr), 155.3 (C, C=C), 163.6 (C, CO), 165.8 (C, CO), 173.5 (C, CO), 174.6 (C, CO), 177.0 (C, C=C), 183.8 (C, NHC).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1206, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1700

2.6.5 Sintesi di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



La sintesi di questo complesso è analoga alle precedenti. Sono stati utilizzati 0.1137 g (0.291 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ e 0.1015 g (0.291 mmol) di complesso di argento $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py}]\text{AgBr}$. Il prodotto finale si presenta come un solido giallo chiaro.

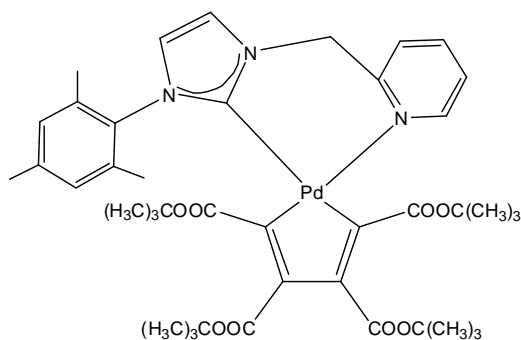
Si sono ottenuti 0.1449 g di prodotto pari a una resa è del 90 %.

^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 3.40 (s, 3H, OCH_3), 3.42 (s, 3H, OCH_3), 3.68 (s, 3H, OCH_3), 3.72 (s, 3H, NCH_3), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 5.07 (bd, H, NCH_2), 5.83 (bd, H, NCH_2), 6.78 (d, J = 1.5 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.08 (d, J = 1.5 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.33 (ddd, J = 7.7, 5.4, 1.0 Hz, 1H, 5-Pyr), 7.56 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.84 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr), 8.66 (d, J = 5.4 Hz, 1H, 6-Pyr).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 37.4 (CH_3 , NCH_3), 50.3 (CH_3 , OCH_3), 50.9 (CH_3 , OCH_3), 51.2 (CH_3 , OCH_3), 51.2 (CH_3 , OCH_3), 56.5 (CH_2 , NCH_2), 121.3 (CH, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 121.4 (CH, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 124.1 (CH, 5-Pyr), 124.7 (CH, 3-Pyr), 138.5 (CH, 4-Pyr), 141.1 (C, $\text{C}=\text{C}$), 148.4 (C, $\text{C}=\text{C}$), 152.7 (C, 6-Pyr), 154.1 (CH, 2-Pyr), 155.7 (C, $\text{C}=\text{C}$), 164.3 (C, $\text{C}=\text{O}$), 166.1 (C, $\text{C}=\text{O}$), 175.1 (C, $\text{C}=\text{O}$), 175.7 (C, $\text{C}=\text{O}$), 177.5 (C, $\text{C}=\text{C}$), 180.5 (C, NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1206, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1689

2.6.6 Sintesi di [(Mes-IM-CH₂-Py)Pd(C₄(COOt-Bu)₄)]



In un pallone codato da 100 mL, contenente 20 mL di diclorometano anidro, si introducono 0.0640 g (0.114 mmol) di Pd[C₄(COOt-Bu)₄]_n. Alla soluzione risultante, mantenuta in atmosfera inerte di argon, vengono aggiunti lentamente 0.0469 g (0.101 mmol) del complesso di argento [Mes-IM-CH₂-Py]AgBr, precedentemente solubilizzati in circa 10 mL di diclorometano anidro, osservando la progressiva precipitazione di AgBr. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per trenta minuti ed è quindi filtrata su millipore per separare il sale d'argento. La soluzione ottenuta è quindi portata a secco mediante evaporatore rotante. Il residuo risultante è trattato con etere etilico permettendo la separazione del prodotto che si presenta come un solido bianco. Questo viene infine essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.0756 g di prodotto pari a una resa del 79 %.

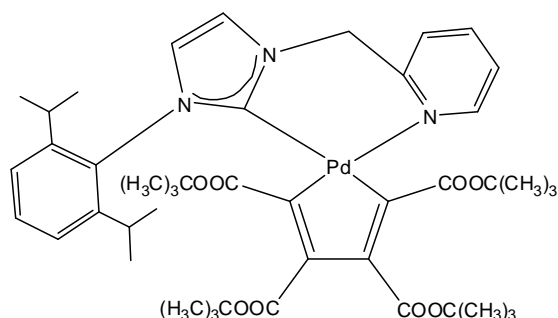
¹H NMR (CD₂Cl₂, T = 298 K, ppm) δ: 2.21 (bs, 6H, o-mesityl-CH₃), 2.37 (s, 3H, p-mesityl-CH₃), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 3.55 (s, 3H, OCH₃), 3.56 (s, 3H, OCH₃), 5.17 (bs, 1H, NCH₂), 5.99 (bs, 1H, NCH₂), 6.86 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.03 (s, 2H, m-mesityl-H), 7.25 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.42 (ddd, J = 7.7, 4.6, 1.3 Hz, 1H, 5-Pyr); 7.60 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr); 7.89 (td, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr), 8.64 (d, J = 4.6 Hz, 1H, 6-Pyr).

¹³C {¹H} NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, ppm) δ: 19.3 (CH₃, o-mesityl), 20.6 (CH₃, p-mesityl), 50.0 (CH₃, COOCH₃), 50.8 (CH₃, COOCH₃), 50.9 (CH₃, COOCH₃), 51.0 (CH₃, COOCH₃), 56.3 (CH₂, CH₂-Pyr), 120.5 (CH, CH=CH Im), 123.6 (CH, CH=CH Im), 123.9 (CH, 3-Pyr), 124.4 (CH, 5-Pyr), 129.5 (CH, m-mesityl), 134.0 (C, o-mesityl), 134.8 (C, i-mesityl), 138.3 (C, C=C), 138.8 (CH, 4-Pyr), 140.2 (C, p-mesityl), 149.0

(C, C=C), 152.8 (CH, 6-Pyr), 153.9 (C, C=C), 154.4 (C, 2-Pyr), 163.4 (C, CO), 166.0 (C, CO), 173.4 (C, CO), 174.8 (C, CO), 178.3 (C, C=C), 183.0 (C, NHC).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1149, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1707

2.6.7 Sintesi di [(DIPP-IM-CH₂-Py)Pd(C₄(COOt-Bu)₄)]



Questo complesso è sintetizzato analogamente al precedente, fatta eccezione per il tempo richiesto per la reazione che è di un' ora ed è presumibilmente imputabile al maggior ingombro sterico sul complesso. Sono stati utilizzati 0.0640 g (0.114 mmol) di Pd[C₄(COOt-Bu)₄]_n e 0.0581 g (0.114 mmol) di complesso di argento [DIPP-IM-CH₂-Py]AgBr; il prodotto finale si presenta come un solido bianco.

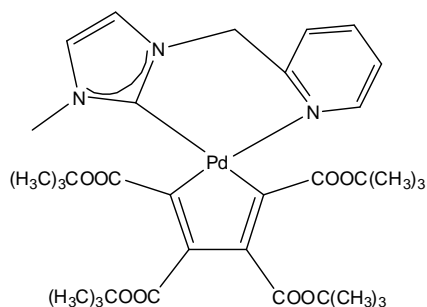
Si sono ottenuti 0.0778 g di prodotto pari a una resa del 77 %.

¹H NMR (CDCl₃, T = 298 K, ppm) δ: 0.59 (bs, 3H, *i*Pr-CH₃), 1.19 (bs, 3H, *i*Pr-CH₃) 1.59 (bs, 6H, *i*Pr-CH₃) 2.78 (bs, 2H, *i*Pr-CH), 3.09 (s, 3H, OCH₃), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 3.53 (s, 3H, OCH₃), 3.54 (s, 3H, OCH₃), 5.21 (bs, 1H, CH₂Py), 6.00 (bs, 1H, CH₂Py), 6.88 (d, J = 1.8 Hz, 1H CH=CH Im), 7.21 (d, J = 1.8 Hz, 1H CH=CH Im), 7.29 (d, J = 7.7 Hz, 2H, m-Ph), 7.38-7.45 (m, 2H, p-Ph 5-Py), 7.60 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Py), 7.88 (td, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, 4-Py), 8.57 (d, J = 4.5 Hz, 1H, 6-Py).

¹³C {¹H} NMR (CD₂Cl₂, ppm) δ: 23.7 (CH₃, *i*Pr-CH₃), 26.8 (CH₃, *i*Pr-CH₃), 28.6 (CH, *i*Pr-CH), 50.0 (CH₃, OCH₃), 50.8 (CH₃, due segnali sovrapposti, OCH₃), 51.6 (CH₃, OCH₃), 56.4 (CH₂, CH₂-Pyr), 120.3 (CH, CH=CH Im), 123.9 (CH, CH=CH Im), 124.2 (CH, 3-Pyr), 124.2 (CH, m-Ph), 125.2 (CH, 5-Pyr), 129.3 (CH, p-Ph), 134.6 (CH, i-Ph), 138.9 (CH, 4-Pyr), 140.4 (C, C=C), 145.0 (C, o-Ph), 148.1 (C, C=C), 152.2 (CH, 6-Pyr), 154.6 (CH, 2-Pyr), 155.3 (C, C=C), 163.6 (C, CO), 165.8 (C, CO), 173.5 (C, CO), 174.6 (C, CO), 177.0 (C, C=C), 183.8 (C, NHC).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}_{C-O}$ 1149, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1699

2.6.8 Sintesi di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$



La sintesi di questo complesso è analoga alle precedenti. Sono stati utilizzati 0.0640 g (0.114 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4]_n$ e 0.0352 g (0.101 mmol) di complesso di argento $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py}]\text{AgBr}$. Il prodotto finale si presenta come un solido giallo.

Si sono ottenuti 0.0665 g di prodotto pari ad una resa del 81 %.

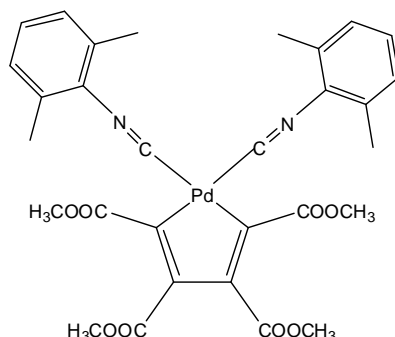
^1H NMR (CD_2Cl_2 , T = 298 K, ppm) δ : 1.19 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.36 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.49 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.85 (s, 3H, NCH_3), 4.93 (d, 1H, J = 14.6 Hz, NCH_2), 5.83 (d, 1H, J = 14.6 Hz, NCH_2), 6.78 (d, J = 1.8 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.08 (d, J = 1.8 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.33 (ddd, J = 7.7, 5.3, 0.7 Hz, 1H, 5-Pyr), 7.46 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.81 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr), 8.73 (ddd, J = 5.3, 1.7, 0.7 Hz, 1H, 6-Pyr).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 27.9 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.3 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.4 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.6 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.1 (CH_3 , NCH_3), 55.7 (CH_2 , NCH_2), 77.9 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 79.0 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 79.3 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 79.4 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120.7 (CH, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 121.8 (CH, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 123.9 (CH, 5-Pyr), 124.5 (CH, 3-Pyr), 138.3 (CH, 4-Pyr), 144.1 (C, $\text{C}=\text{C}$), 147.1 (C, $\text{C}=\text{C}$), 153.9 (C, 2-Pyr), 154.1 (CH, 6-Pyr), 158.6 (C, $\text{C}=\text{C}$), 164.1 (C, $\text{C}=\text{O}$), 164.5 (C, $\text{C}=\text{O}$), 170.4 (C, $\text{C}=\text{O}$), 174.8 (C, $\text{C}=\text{O}$), 174.8 (C, $\text{C}=\text{C}$), 182.1 (C, NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1146, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1698

2.7 Sintesi di complessi con leganti isonitrilici

2.7.1 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



In un pallone codato da 100 mL, contenente 20 mL di acetone anidro, si introducono 0.080 g (0.205 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ e 0.0551 g (0.420 mmol) di 2,6-dimetilfenilisonitrile (DIC). La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per un' ora in atmosfera inerte di argon.

Trascorso questo tempo, si tratta la soluzione con carbone attivo e si filtra su strato di celite. Il filtrato è ridotto a piccolo volume con evaporatore rotante e l'aggiunta di etere etilico favorisce la precipitazione del prodotto. Il solido ottenuto, di colore giallo chiaro, è separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sottovuoto a temperatura ambiente.

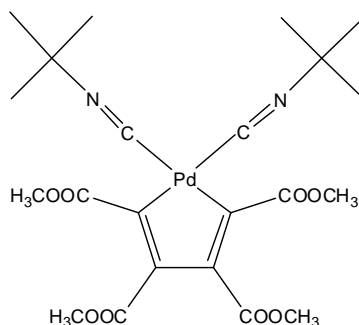
Si sono ottenuti 0.0823 g di prodotto pari a una resa del 61 %.

^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 2.46 (s, 6H, aryl- CH_3), 3.57 (s, 6H, OCH_3), 3.69 (s, 6H, OCH_3), 7.15 (d, J = 7.6 Hz 4H, aryl m-H), 7.28 (t, J = 7.6 Hz, 2H, aryl p-H).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , ppm) δ : 18.5 (CH_3 , Ar- CH_3), 51.1 (CH_3 , OCH_3), 51.4 (CH_3 , OCH_3), 128.1 (CH, aryl m-C), 130.1 (CH, aryl p-C), 135.5 (C, aryl o-C), 147.8 (C, CN), 147.9 (C, C=C), 164.2 (C, C=C), 164.2 (C, CO), 174.0 (C, CO).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1207, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1706, $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ 2183-2193

2.7.2 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{TIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



In un pallone codato da 100 mL, sono sciolti in 20 mL di acetone anidro 0.0804 g (0.206 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$. Alla soluzione vengono aggiunti 0.049 mL (0.431 mmol) di *tert*-butilisonitrile (TIC).

La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per circa un'ora in atmosfera inerte di argon.

Trascorso questo tempo, si tratta la soluzione con carbone attivo e si filtra su strato di celite.

La soluzione ottenuta è portata a secco con evaporatore rotante e ripresa con etere etilico. L'aggiunta di esano induce la precipitazione del prodotto che viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sottovuoto a temperatura ambiente. Il prodotto finale si presenta come un solido bianco.

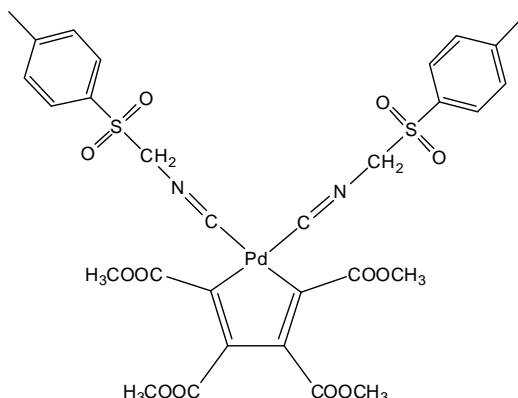
Si sono ottenuti 0.0968g di prodotto pari a una resa del 84.4 %.

^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 1.54 (s, 18H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 3.66 (s, 6H, OCH_3), 3.71 (s, 6H, OCH_3).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K ppm) δ : 30.0 (CH_3 , $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 51.0 (CH_3 , OCH_3), 51.2 (CH_3 , OCH_3), 57.7 (C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 134.7 (C, CN), 147.4 (C, C=C), 164.0 (C, C=C), 164.2 (C, CO), 174.1 (C, CO).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1213, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1712, $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ 2202-2218

2.7.3 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{TOSMIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



La sintesi di questo complesso è analoga alla sintesi di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$, fatta eccezione per il tempo di reazione: questo infatti è di venti minuti, a differenza dei due complessi precedenti, poiché il prodotto di reazione non è stabile.

Sono stati utilizzati 0.0805 g (0.206 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ e 0.0845 g (0.433 mmol) di tosilmetilisocianato (TOSMIC); il prodotto finale si presenta come un solido giallo.

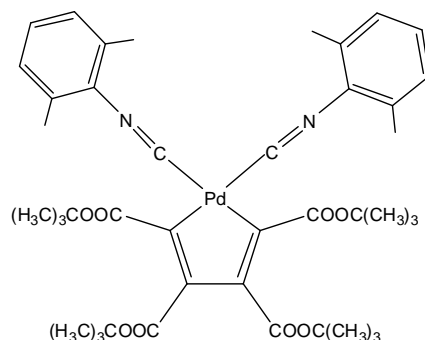
Si sono ottenuti 0.1126 g di prodotto pari a una resa del 70.3 %.

^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 2.50 (s, 6H, aryl-CH₃), 3.57 (s, 6H, OCH₃), 3.64 (s, 6H, OCH₃), 4.98 (s, 4H, CH₂SO₂), 7.46 (d, J = 8.1 Hz, aryl H³), 7.85 (d, J = 8.1 Hz, aryl H²).

^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 21.8 (CH₃, aryl-CH₃), 51.4 (CH₃, OCH₃), 51.5 (CH₃, OCH₃), 62.7 (CH₂, CH₂SO₂), 129.1 (CH, aryl C³); 130.5 (CH, aryl C²); 132.4 (C, aryl C¹); 144.1 (C, CN); 147.0 (C, aryl C⁴); 148.6 (C, C=C), 164.5 (C, C=C), 164.6 (C, CO), 174.4 (C, CO).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1155, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1697, $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ 2216-2231

2.7.4 sintesi di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$



In un pallone codato da 100 mL, contenente 25 mL di diclorometano anidro, si inseriscono 0.0800 g (0.143 mmol) di $[\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]_n$ e 0.0375 g (0.286 mmol) di 2,6- dimetilfenilisocianato (DIC). La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per trenta minuti in atmosfera inerte di argon.

Trascorso questo tempo, la soluzione è portata a secco con evaporatore rotante e ripresa con etere etilico. Il prodotto, precipitato con esano, si presenta come un solido bianco. Questo viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

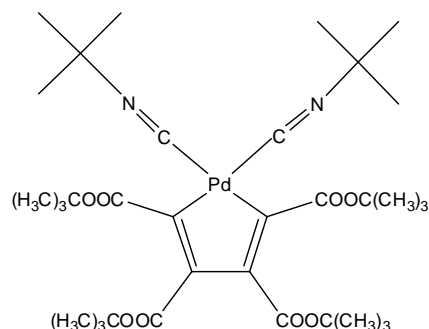
Si sono ottenuti 0.0565 g di prodotto pari a una resa del 48.1 %.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , T = 298 K, ppm) δ : 1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.49 (s, 6H, aryl- CH_3), 7.17 (d, J = 7.6 Hz 4H, aryl m-H), 7.29 (t, J= 7.6 Hz, 2H, aryl p-H).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , ppm) δ : 18.4 (CH_3 , Ar- CH_3), 27.8 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.9 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 79.2 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.1 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.8 (C, aryl i-C), 125.8 (CH, aryl m-C), 129.9 (CH, aryl p-C), 135.6 (C, aryl o-C), 147.1 (C, C=C), 147.9 (C, CN), 163.2 (C, CO), 164.1 (C, C=C), 172.9 (C, CO).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1149, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1698, $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ 2173-2188

2.7.5 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{TIC})_2(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$



In un pallone da 20 mL, contenente 10 mL di diclorometano anidro, si aggiungono 0.0198 g (0.035 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4]_n$. Alla sospensione si aggiungono lentamente 0.0080 mL (0.071 mmol) di terbutilisonitrile precedentemente solubilizzati con diclorometano anidro. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per 10 minuti.

Trascorso questo tempo, la soluzione è portata a secco mediante evaporatore rotante. Il prodotto ottenuto, adeso alle pareti del pallone, viene ripreso con pentano e con l'aiuto di una spatola staccato dalle pareti. Si filtra su gooch ottenendo un solido giallo chiaro che viene infine essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

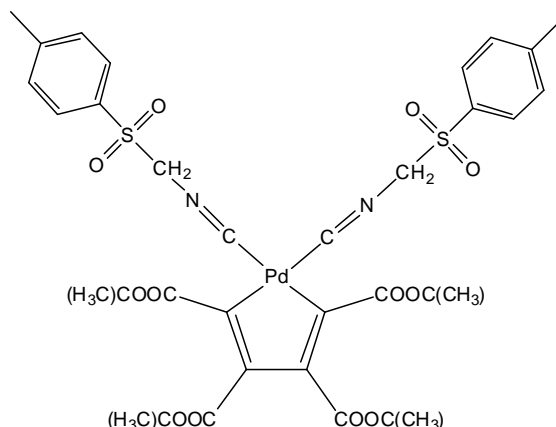
Si sono ottenuti 0.0216 g di prodotto pari a una resa del 84 %.

^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 1.47 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.49 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 1.52 (s, 18H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , ppm) δ : 28.3 (CH_3 , $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 28.4 (CH_3 , $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 30.1 (CH_3 , $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 57.5 (C, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 78.8 (C, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 79.7 (C, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 136.1 (C, CN), 147.6 (C, C=C), 163.5 (C, CO), 163.8 (C, C=C), 173.3 (C, CO).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1152, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1701, $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ 2195-2209

2.7.6 Sintesi di $[\text{Pd}(\text{TOSMIC})_2(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$



La sintesi di questo complesso è analoga alla sintesi di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$. Sono stati utilizzati 0.0800 g (0.143 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4]_n$ e 0.0559 g (0.286 mmol) di tosilmetil-isocianato. Il prodotto finale si presenta come un solido giallo chiaro.

Si sono ottenuti 0.0660 g di prodotto pari a una resa 48.6 %.

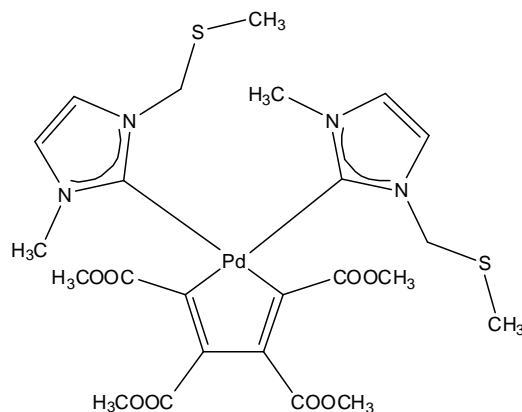
^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 2.51 (s, 6H, aryl- CH_3), 4.87 (s, 4H, CH_2SO_2), 7.51 (d, J = 8.3 Hz, aryl H^3), 7.91 (d, J = 8.3 Hz, aryl H^2).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298K, ppm) δ : 21.8 (CH_3 , aryl- CH_3), 28.0 (CH_3 , $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 28.2 (CH_3 , $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 62.7 (CH_2 , CH_2SO_2), 79.3 (C, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 80.4 (C, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 129.2 (CH, aryl C^2); 130.8 (CH, aryl C^3); 132.0 (C, aryl C^1); 146.5 (C, CN); 147.3 (C, aryl C^4); 148.0 (C, $\text{C}=\text{C}$), 163.2 (C, CO), 163.3 (C, $\text{C}=\text{C}$), 172.9 (C, CO).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1155, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1703, $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ 2202-2219

2.8 Sintesi di complessi con leganti carbenici monodentati

2.8.1 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-S-CH}_3)_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



In un pallone codato da 100 mL si introducono 0.0661 g (0.169 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ sciogliendoli in 15 mL di diclorometano anidro. A questa soluzione si aggiungono 0.1117 g (0.338 mmol) di complesso di argento $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-S-CH}_3]\text{AgBr}$ precedentemente solubilizzati con diclorometano anidro. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione in atmosfera inerte di argon per 30 minuti osservando il progressivo intorbidimento della soluzione.

La sospensione finale è filtrata su carta millipore per trattenere AgBr e ridotta a secchezza con evaporatore rotante. L'aggiunta di etere etilico induce la precipitazione del prodotto, un solido color crema, che viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.0966 g di prodotto pari a una resa del 87 %.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

isomero syn δ : 2.10 (s, 3H, SCH_3), 3.31 (s, 3H, OCH_3), 3.63 (s, 3H, OCH_3), 3.83 (s, 3H, NCH_3), 4.94 (d, $J = 13.8\text{ Hz}$, 1H, SCH_2), 5.09 (d, $J = 13.9\text{ Hz}$, 1H, SCH_2), 6.92 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$), 7.26 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$).

isomero anti δ : 1.87 (s, 3H, SCH_3), 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.63 (s, 3H, OCH_3), 4.00 (s, 3H, NCH_3), 4.94 (d, $J = 13.9\text{ Hz}$, 1H, SCH_2), 5.26 (d, $J = 13.9\text{ Hz}$, 1H, SCH_2), 6.96 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$), 7.19 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$).

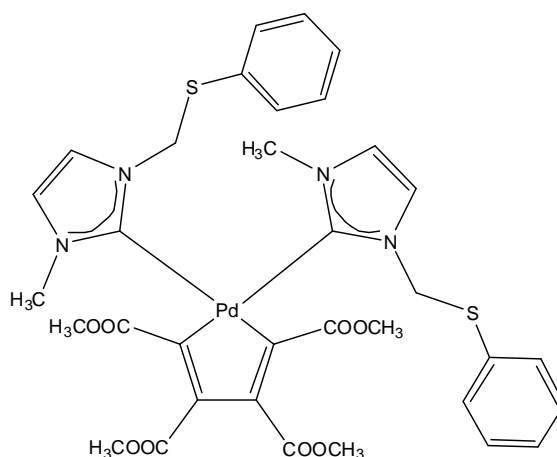
^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

isomero syn δ : 15.2 (CH_3 , SCH_3), 38.1 (CH_3 , NCH_3), 50.5 (CH_3 , OCH_3), 50.9 (CH_3 , OCH_3), 53.3 (CH_2 , SCH_2), 119.9 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 122.4 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 144.3 (C , $\text{C}=\text{C}$), 165.1 (C , $\text{C}=\text{O}$), 168.5 (C , $\text{C}=\text{C}$), 176.7 (C , $\text{C}=\text{O}$), 181.3 (C , NCN).

isomero anti δ : 13.9 (CH_3 , SCH_3), 38.3 (CH_3 , NCH_3), 50.5 (CH_3 , OCH_3), 50.9 (CH_3 , OCH_3), 54.0 (CH_2 , SCH_2), 119.7 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 122.7 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 144.3 (C , $\text{C}=\text{C}$), 165.1 (C , $\text{C}=\text{O}$), 168.4 (C , $\text{C}=\text{C}$), 176.7 (C , $\text{C}=\text{O}$), 181.5 (C , NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr , cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1205, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1692

2.8.2 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-S-Ph})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



La sintesi di questo complesso prevede un protocollo analogo a quello del complesso precedente, fatta eccezione per il tempo di reazione che è di 45 minuti invece di 30 a causa dell' aumento di ingombro sterico sul centro metallico. Sono stati utilizzati 0.0640 g (0.164 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ e 0.1285 g (0.328 mmol) di complesso di argento $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-S-Ph}]\text{AgBr}$. Il prodotto finale si presenta come un solido marrone chiaro.

Si sono ottenuti 0.1129 g di prodotto pari a una resa del 86 %.

^1H NMR (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

isomero syn δ : 3.28 (s, 3H, OCH_3), 3.63 (s, 3H, OCH_3), 3.82 (s, 3H, NCH_3), 5.45 (d, $J = 14.3\text{ Hz}$, 1H, SCH_2), 5.92 (d, $J = 143\text{ Hz}$, 1H, SCH_2), 6.79-6.84 (m, 2H, CH=CH Im), 7.24-7.27 (m, 5H, SPh).

isomero anti δ : 3.26 (s, 3H, OCH_3), 3.62 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (s, 3H, NCH_3), 5.26 (d, $J = 14.2\text{ Hz}$, 1H, SCH_2), 5.90 (d, $J = 14.2\text{ Hz}$, 1H, SCH_2), 6.96 (d, $J = 1.8\text{ Hz}$, 1H, CH=CH Im), 6.79-6.84 (m, 1H, CH=CH Im , sovrapposto con il segnale corrispondente dell' isomero endo), 7.24-7.27 (m, 5H, SPh).

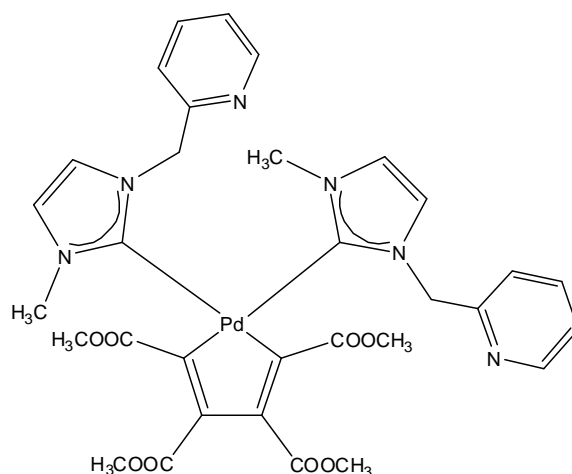
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

isomero syn δ : 38.1 (CH_3 , NCH_3), 50.6 (CH_3 , OCH_3), 50.9 (CH_3 , OCH_3), 54.9 (CH_2 , SCH_2), 120.2 (CH , CH=CH Im), 122.2 (CH , CH=CH Im), 127.7 (CH , Ph p-C), 129.3 (CH , Ph o-C), 131.0 (CH , Ph m-C), 133.6 (C , Ph i-C), 144.1 (C , C=C), 165.1 (C , C=O), 168.4 (C , C=C), 176.7 (C , C=O), 181.5 (C , NCN).

isomero anti δ : 38.1 (CH₃, NCH₃), 50.6 (CH₃, OCH₃), 50.9 (CH₃, OCH₃), 54.9 (CH₂, SCH₂), 120.0 (CH, CH=CH Im), 122.6 (CH, CH=CH Im), 128.1 (CH, Ph p-C), 129.4 (CH, Ph o-C), 131.5 (CH, Ph m-C), 133.3 (C, Ph i-C), 143.9 (C, C=C), 165.0 (C, C=O), 168.4 (C, C=C), 176.8 (C, C=O), 181.4 (C, NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}_{C-O}$ 1201, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1689

2.8.3 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



Questo complesso è stato sintetizzato analogamente ai precedenti. Ad una sospensione in diclorometano di 0.0640 g (0.164 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ sono stati aggiunti 0.1143 g (0.328 mmol) di complesso di argento $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py}]\text{AgBr}$. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione un'ora in atmosfera inerte di argon. Il prodotto finale si presenta come un solido color crema.

Si sono ottenuti 0.1056 g di prodotto pari a una resa del 90%.

^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm):

isomero syn δ : 3.18 (s, 3H, OCH_3), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 3.88 (s, 3H, NCH_3), 5.27, 5.32 (AB system, J = 16.1 Hz, 2H, NCH_2), 6.86 (d, J = 1.9 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 6.90 (d, J = 1.9 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.12 (ddd, J = 7.7, 4.9, 1.0 Hz, 1H, 5-Pyr), 7.24 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.56 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr), 8.42 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 6-Pyr).

isomero anti δ : 3.25 (s, 3H, OCH_3), 3.58 (s, 3H, NCH_3), 3.63 (s, 3H, OCH_3), 5.32, (d J = 16.1 Hz, 1H, NCH_2), 5.71, (d J = 16.1 Hz, 1H, NCH_2), 6.65 (d, J = 1.9 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 6.78 (d, J = 1.9 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.07 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.18 (ddd, J = 7.7, 4.9, 1.0 Hz, 1H, 5-Pyr), 7.54 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr), 8.47 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 6-Pyr).

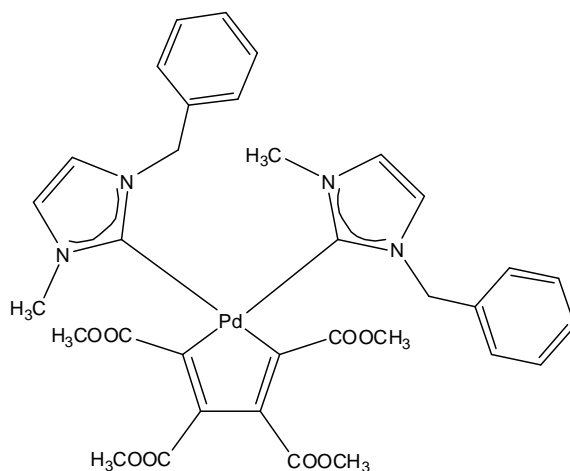
^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm)

isomero syn δ : 38.0 (CH₃, NCH₃), 50.5 (CH₃, OCH₃), 50.9 (CH₃, OCH₃), 55.6 (CH₂, NCH₂), 121.0 (CH, CH=CH Im), 121.9 (CH, CH=CH Im), 122.6 (CH, 5-Pyr), 123.5 (CH, 3-Pyr), 136.8 (CH, 4-Pyr), 144.2 (C, C=C), 149.2 (C, 6-Pyr), 155.0 (CH, 2-Pyr), 165.2 (C, C=O), 169.2 (C, C=C), 176.9 (C, C=O), 181.3 (C, NCN).

isomero anti δ : 37.4 (CH₃, NCH₃), 50.5 (CH₃, OCH₃), 50.9 (CH₃, OCH₃), 55.6 (CH₂, NCH₂), 120.6 (CH, CH=CH Im), 122.0 (CH, 3-Pyr), 122.3 (CH, CH=CH Im), 122.7 (CH, 5-Pyr), 136.8 (CH, 4-Pyr), 143.9 (C, C=C), 149.2 (C, 6-Pyr), 155.7 (CH, 2-Pyr), 165.3 (C, C=O), 169.2 (C, C=C), 176.9 (C, C=O), 182.0 (C, NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1200, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1694

2.8.4 Sintesi di [$\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Ph}$] $_2\text{Pd (C}_4\text{(COOCH}_3\text{)}_4\text{)}$]



Questo complesso è stato sintetizzato analogamente ai precedenti. Sono stati utilizzati 0.0640 g (0.164 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ e 0.1180 g (0.328 mmol) di complesso di argento $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Ph}]\text{AgBr}$. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per circa 30 minuti durante i quali si osserva la decolorazione della soluzione gialla e il suo progressivo intorbidimento a dare una sospensione biancastra. Trascorso questo tempo si filtra su carta millipore e si riduce a piccolo volume con evaporatore rotante. L'aggiunta di etere etilico induce la precipitazione del prodotto, un solido bianco, che viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.1136 g di prodotto pari a una resa del 94 %.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

isomero syn δ : 3.31 (s, 3H, OCH_3), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 3.95 (s, 3H, NCH_3), 5.28 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 5.74 (d, $J = 15.1\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 6.55 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, CH=CH Im), 6.87 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, CH=CH Im), 6.88-6.90 (m, 2H, Ph), 7.20-7.30 (m, 3H, Ph).

isomero anti δ : 3.29 (s, 3H, OCH_3), 3.55 (s, 3H, NCH_3), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 5.19 (d, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 5.74 (d, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 6.71 (s, 2H, CH=CH Im), 6.88-6.90 (m, 2H, Ph), 7.20-7.30 (m, 3H, Ph).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

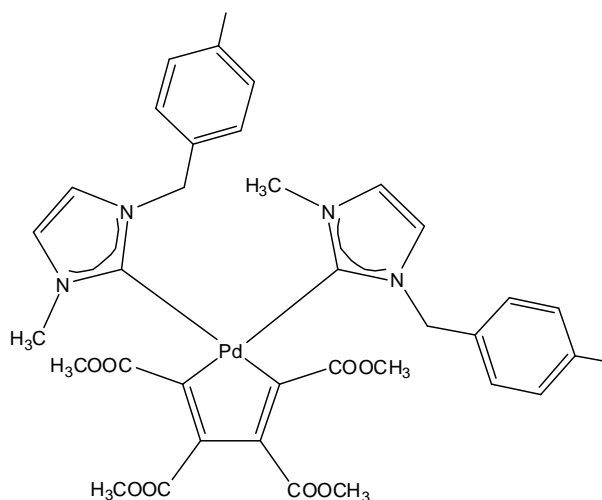
isomero syn δ : 38.1 (CH_3 , NCH_3), 50.5 (CH_3 , OCH_3), 50.9 (CH_3 , OCH_3), 54.0 (CH_2 , NCH_2), 120.3 (CH,

CH=CH Im), 121.9 (CH, CH=CH Im), 128.0 (CH, Ph p-C), 128.1 (CH, Ph o-C), 128.7 (CH, Ph m-C), 135.2 (C, Ph i-C), 143.9 (C, C=C), 165.2 (C, C=O), 169.0 (C, C=C), 176.9 (C, C=O), 181.8 (C, NCN).

isomero anti δ : 37.2 (CH₃, NCH₃), 50.5 (CH₃, OCH₃), 50.9 (CH₃, OCH₃), 54.0 (CH₂, NCH₂), 120.4 (CH, CH=CH Im), 122.5 (CH, CH=CH Im), 126.7 (CH, Ph o-C), 127.9 (CH, Ph p-C), 128.7 (CH, Ph m-C), 135.9 (C, Ph i-C), 143.7 (C, C=C), 165.1 (C, C=O), 169.0 (C, C=C), 176.9 (C, C=O), 182.0 (C, NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}_{C-O}$ 1199, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1692

2.8.5 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Tol})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



Questo complesso è stato sintetizzato analogamente ai precedenti. Sono stati impiegati 0.0640 g (0.164 mmol) di $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ e 0.1226 g (0.328 mmol) di complesso di argento $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Tol}]\text{AgBr}$. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per un' ora durante la quale si osserva un intorbidimento graduale della soluzione. Trascorso questo periodo di tempo si filtra su carta millipore e si riduce a piccolo volume con evaporatore rotante. L'aggiunta di etere etilico induce la precipitazione del prodotto, un solido marrone chiaro, che viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.1093 g di prodotto pari a una resa del 87 %.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

isomero syn δ : 2.31(s, 3H, aryl- CH_3), 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 3.93 (s, 3H, NCH_3), 5.09 (d, $J = 15.0\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 5.21 (d, $J = 15.0\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 6.55 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$), 6.85 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$), 6.79 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 2H, aryl o-H), 7.04 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 2H, aryl m-H).

isomero anti δ : 2.33(s, 3H, aryl- CH_3), 3.29 (s, 3H, OCH_3), 3.60 (s, 3H, NCH_3), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 5.14 (d, $J = 15.6\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 5.66 (d, $J = 15.6\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 6.69 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$), 6.73 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$), 6.78 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 2H, aryl o-H), 7.06 (d, $J = 8.2\text{ Hz}$, 2H, aryl m-H).

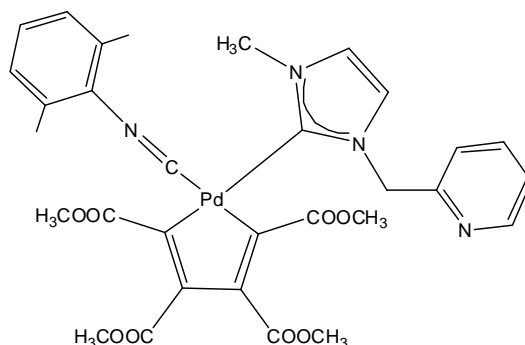
^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

isomero syn δ : 27.7 (CH_3 , aryl- CH_3), 36.1 (CH_3 , NCH_3), 48.6 (CH_3 , OCH_3), 48.9 (CH_3 , OCH_3), 51.8 (CH_2 , NCH_2), 118.3 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 119.8 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 126.2 (CH , Ph o-C), 127.4 (CH , Ph m-C), 130.2 (C , Ph p-C), 135.8 (C , Ph i-C), 142.3 (C , $\text{C}=\text{C}$), 163.2 (C , $\text{C}=\text{O}$), 167.2 (C , $\text{C}=\text{C}$), 175.0 (C , $\text{C}=\text{O}$), 179.7 (C , NCN).

isomero anti δ : 19.1 (CH_3 , aryl- CH_3), 35.5 (CH_3 , NCH_3), 48.6 (CH_3 , OCH_3), 48.9 (CH_3 , OCH_3), 51.9 (CH_2 , NCH_2), 118.3 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 120.5 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 125.0 (CH , Ph o-C), 127.5 (CH , Ph m-C), 130.9 (C , Ph p-C), 135.8 (C , Ph i-C), 141.8 (C , $\text{C}=\text{C}$), 163.2 (C , $\text{C}=\text{O}$), 167.2 (C , $\text{C}=\text{C}$), 175.0 (C , $\text{C}=\text{O}$), 179.9 (C , NCN).

Bande IR caratteristiche (in KBr , cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1200, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1692

2.8.6 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{DIC})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



In un pallone codato da 100 mL si aggiungono 0.0650 g (0.118 mmol) di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ a 15 mL di diclorometano anidro. Alla soluzione si aggiungono 0.0162 g (0.123 mmol) di 2,6-dimetilfenilisonitile precedentemente solubilizzati in una provetta con diclorometano anidro. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per 15 minuti in atmosfera inerte di argon.

Trascorso questo periodo la soluzione è ridotta a piccolo volume con evaporatore rotante. L'aggiunta di etere etilico induce la precipitazione del prodotto, un solido giallo chiaro, che viene separato mediante filtrazione su gooch ed infine essiccato sotto vuoto a temperatura ambiente.

Si sono ottenuti 0.0714 g di prodotto pari a una resa del 89 %.

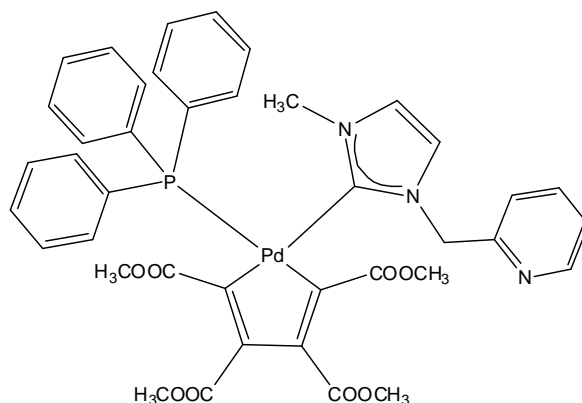
^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 2.10 (s, 6H, aryl- CH_3), 3.29 (s, 3H, OCH_3), 3.61 (s, 3H, OCH_3), 3.66 (s, 3H, OCH_3), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, NCH_3), 5.22 (d, J = 14.8 Hz, 1H, NCH_2), 5.65 (d, J = 14.8 Hz, 1H, NCH_2), 6.97 (d, J = 1.8 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.01 (m, 1H, 5-Pyr, parzialmente sovrapposto), 7.04 (d, J = 7.8 Hz, 2H, aryl m-H), 7.20 (d, J = 7.8 Hz, 1H aryl p-H), 7.21 (d, J = 1.8 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.60-7.63 (m, 2H, 3-Pyr, 4-Pyr), 8.28 (d, J = 4.8 Hz, 1H, 6-Pyr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 18.1 (CH_3 , Ar- CH_3), 37.8 (CH_3 , NCH_3), 50.7 (CH_3 , OCH_3), 50.8 (CH_3 , OCH_3), 51.1 (CH_3 , OCH_3), 51.2 (CH_3 , OCH_3), 55.9 (CH_2 , NCH_2), 122.0 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 122.5 (CH , 5-Pyr), 122.8 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 123.9 (CH , 3-Pyr), 126.7 (C, aryl i-C), 127.8 (CH , aryl m-C), 129.5 (CH , aryl p-C), 135.1 (C, aryl o-C), 136.9 (CH , 4-Pyr), 145.3 (C, $\text{C}=\text{C}$), 146.3 (C, $\text{C}=\text{C}$), 149.3 (C, 6-Pyr),

155.1 (CH, 2-Pyr), 164.4 (C, C=O), 165.1 (C, C=O), 166.2 (C, C=C), 166.3 (C, C=C), 175.2 (C, C=O),
176.1 (C, C=O), 177.8 (C, NCN).

Bande IR caratteristiche (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1204, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1697, $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ 2174

2.8.7 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C}-\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



La sintesi di questo complesso è analoga alla precedente. Sono stati utilizzati 0.0664 g (0.120 mmol) di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ e 0.0336 g (0.128 mmol) di trifenilfosfina. Il prodotto finale si presenta come un solido giallo chiaro.

Si sono ottenuti 0.0808 g di prodotto pari a una resa del 83 %.

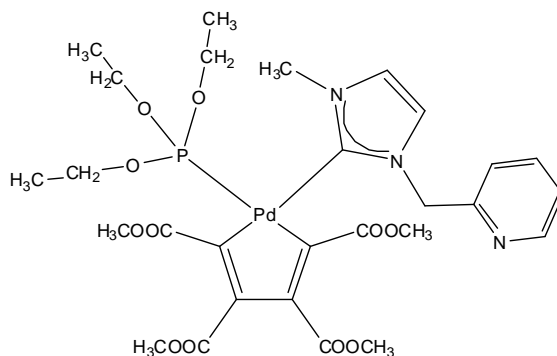
^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 2.55 (s, 3H, OCH_3), 3.10 (s, 3H, OCH_3), 3.23 (s, 3H, NCH_3), 3.63 (s, 3H, OCH_3), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 5.08 (d, J = 14.6 Hz, 1H, NCH_2), 5.32 (d, J = 14.8 Hz, 1H, NCH_2), 6.50 (d, J = 1.8 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 6.95 (d, J = 1.8 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.14 (m, 1H, 5-Pyr), 7.22- 7.39 (m, 16H, 3-Pyr, PPh), 7.52 (td, J = 7.5, 1.6 Hz, 1H, 4-Pyr), 8.28 (d, J = 4.7 Hz, 1H, 6-Pyr).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 36.8 (CH_3 , NCH_3), 49.8 (CH_3 , OCH_3), 50.6 (CH_3 , OCH_3), 51.0 (CH_3 , OCH_3), 51.1 (CH_3 , OCH_3), 55.4 (CH_2 , NCH_2), 121.5 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 122.0 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 122.8 (CH , 5-Pyr), 124.2 (CH , 3-Pyr), 136.8 (CH , 4-Pyr), 145.2 (C, $\text{C}=\text{C}$), 148.1 (C, $\text{C}=\text{C}$), 149.0 (C, 6-Pyr), 154.1 (CH , 2-Pyr), 164.3 (C, $\text{C}=\text{O}$), 165.1 (C, $\text{C}=\text{C}$), 166.5 (C, $\text{C}=\text{O}$), 174.9 (C, $\text{C}=\text{C}$), 175.0 (C, $\text{C}=\text{O}$), 175.7 (C, $\text{C}=\text{O}$), 179.2 (C, NCN).

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 27.4 (s, PPh_3)

Bande IR caratteristiche (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1210, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1692

2.8.8 Sintesi di $[(\kappa^1\text{C}-\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{P}(\text{OEt})_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$



Questo complesso è stato sintetizzato analogamente ai precedenti utilizzando 0.0508 g (0.092 mmol) di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ e 0.0172 mL (0.099 mmol) di $\text{P}(\text{OEt})_3$. Il fosfito, a differenza della trifenilfosfina, è liquido a T ambiente ($d = 0.963 \text{ g/mL}$). Il prodotto finale si presenta come un solido bianco.

Si sono ottenuti 0.0578 g di prodotto paria a una resa del 87 %

^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 1.16 (t, J = 7.0 Hz, 9H, POCH_2CH_3), 3.19 (s, 3H, OCH_3), 3.63 (s, 3H, OCH_3), 3.67 (s, 3H, OCH_3), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 4.03 (s, 3H, NCH_3), 3.91 (m, 6H, POCH_2CH_3), 5.43, 5.40 (AB system, J = 15.0 Hz, 2H, NCH_2), 6.91 (d, J = 1.9 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.04 (d, J = 1.9 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 7.27 (ddd, J = 7.7, 4.9, 1.0 Hz, 1H, 5-Pyr), 7.53 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.72 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H, 4-Pyr), 8.60 (d, J = 4.8 Hz, 1H, 6-Pyr).

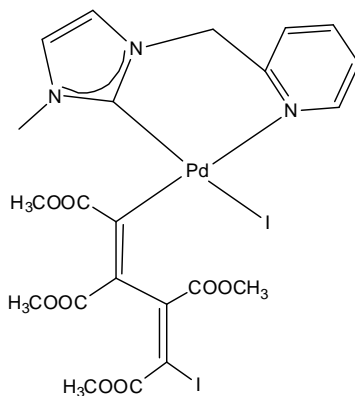
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 16.1 (d, $J_{\text{CP}} = 7.2 \text{ Hz}$, CH_3 , POCH_2CH_3), 37.4 (CH_3 , NCH_3), 50.6 (CH_3 , OCH_3), 50.8 (CH_3 , OCH_3), 51.1 (2 CH_3 , OCH_3), 56.0 (CH_2 , NCH_2), 61.0 (CH_2 , POCH_2CH_3), 121.3 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 122.1 (CH , $\text{CH}=\text{CH}$ Im), 123.1 (CH , 5-Pyr), 123.8 (CH , 3-Pyr), 137.0 (CH , 4-Pyr), 146.5 (C, $\text{C}=\text{C}$), 146.7 (C, $\text{C}=\text{C}$), 149.3 (C, 6-Pyr), 154.9 (CH , 2-Pyr), 164.4 (C, $\text{C}=\text{O}$), 166.6 (C, $\text{C}=\text{O}$), 169.9 (C, $\text{C}=\text{C}$), 175.5 (C, $\text{C}=\text{O}$), 176.4 (C, $\text{C}=\text{C}$), 176.5 (C, $\text{C}=\text{O}$), 178.2 (C, NCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 127.2 (s, $\text{P}(\text{OEt})_3$)

Bande IR caratteristiche (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1209, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 169

2.9 Sintesi di complessi butadienilici

2.9.1 Sintesi di $[\text{I}(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)\text{I})]$



In un pallone codato da 100 mL si aggiungono 0.0501 g (0.091 mmol) di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ a 15 mL di diclorometano anidro. A questa soluzione si aggiungono 0.0256 g (0.101 mmol) di I_2 , precedentemente solubilizzati in una provetta con diclorometano anidro. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per 15 minuti in atmosfera inerte di argon.

Trascorso questo tempo, si riduce a piccolo volume in pompa da vuoto: durante questa operazione la soluzione è mantenuta a temperatura ambiente. L'aggiunta successiva di etere etilico induce la precipitazione del prodotto che si presenta come un solido giallo. Questo viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0636 g di prodotto pari a una resa del 87 %.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , $T = 298\text{ K}$, ppm)

isomero più abbondante (85 %) δ : 3.70 (s, 3H, OCH_3), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 4.13 (s, 3H, NCH_3), 4.87 (d, $J = 15.0\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 6.23 (d, $J = 15.0\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 6.76 (d, $J = 1.8\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$), 7.11 (d, $J = 1.8\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}=\text{CH Im}$), 7.28 (m, 1H, 5-Pyr), 7.37 (d, $J = 7.7\text{ Hz}$, 1H, 3-Pyr), 7.78 (td, $J = 7.7, 1.6\text{ Hz}$, 1H, 4-Pyr), 9.44 (d, $J = 4.9\text{ Hz}$, 1H, 6-Pyr).

isomero meno abbondante (15 %) δ : 3.49 (s, 3H, OCH_3), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 3.96 (s, 3H, NCH_3), 4.91 (d, $J = 15.0\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 6.08 (d, $J = 15.0\text{ Hz}$, 1H, NCH_2), 6.68 (d, J

= 1.8 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.00 (d, J = 1.8 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.28 (m, 1H, 5-Pyr), 7.38 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.80 (td, J = 7.7, 1.6 Hz, 1H, 4-Pyr), 9.64 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 6-Pyr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 253 K, ppm)

isomero più abbondante (85 %) δ : 38.6 (CH_3 , NCH_3), 52.1 (CH_3 , OCH_3), 52.4 (CH_3 , OCH_3), 53.7 (CH_3 , OCH_3), 54.7 (CH_3 , OCH_3), 55.5 (CH_2 , NCH_2), 100.2 (C, C=C-I), 121.1 (CH, CH=CH Im), 122.2 (CH, CH=CH Im), 123.7 (CH, 5-Pyr), 124.5 (CH, 3-Pyr), 131.6 (C, C=C), 138.9 (CH, 4-Pyr), 143.9 (C, C=C), 153.1 (C, 2-Pyr), 156.6 (CH, 6-Pyr), 160.7 (C, C=O), 165.1 (C, C=O), 165.8 (C, NCN), 166.3 (C, C=O), 167.1 (C, C=C), 174.3 (C, C=O).

isomero meno abbondante (15%) δ : 37.9 (CH_3 , NCH_3), 51.8 (CH_3 , OCH_3), 52.3 (CH_3 , OCH_3), 52.6 (CH_3 , OCH_3), 53.4 (CH_3 , OCH_3), 54.8 (CH_2 , NCH_2), 108.5 (C, C=C-I), 120.6 (CH, CH=CH Im), 139.0 (CH, 4-Pyr), 152.7 (C, 2-Pyr), 157.3 (CH, 6-Pyr), (gli altri segnali non sono distinguibili o determinabili)

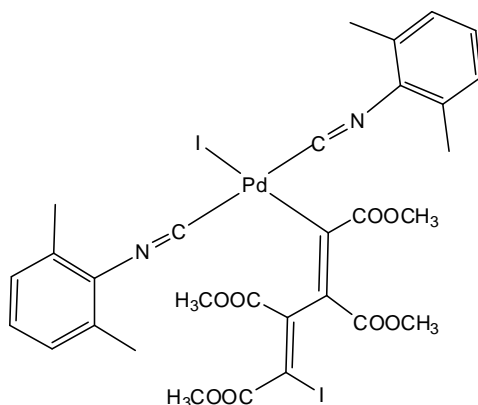
Bande IR caratteristiche (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{\text{C-O}}$ 1265, $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ 1714

Prodotto finale (zwitterione)

^1H NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 3.66 (s, 3H, OCH_3), 3.71 (s, 3H, NCH_3), 3.76 (s, 3H, OCH_3), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 3.93 (s, 3H, OCH_3), 5.06 (d, J = 14.4 Hz, 1H, NCH_2), 6.48 (d, J = 14.4 Hz, 1H, NCH_2), 6.76 (bs, 1H, CH=CH Im), 7.38 (m, 1H, 5-Pyr), 7.42 (bs, 1H, CH=CH Im), 7.59 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.83 (t, J = 7.7, 1H, 4-Pyr), 8.84 (d, J = 4.9 Hz, 1H, 6-Pyr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , T = 298 K, ppm) δ : 36.9 (CH_3 , NCH_3), 51.8 (CH_3 , OCH_3), 52.4 (CH_3 , OCH_3), 53.3 (CH_3 , OCH_3), 54.1 (CH_3 , OCH_3), 54.7 (CH_2 , NCH_2), 118.1 (C, C=C), 122.3 (CH, CH=CH Im), 125.9 (CH, 5-Pyr), 126.1 (CH, CH=CH Im), 126.8 (CH, 3-Pyr), 132.3 (C, C=C), 138.7 (CH, 4-Pyr), 139.8 (C, NCN), 151.7 (C, 2-Pyr), 154.8 (CH, 6-Pyr), 156.5 (C, C=C), 162.4 (C, C=C), 162.7 (C, C=O), 165.4 (C, C=O), 165.9 (C, C=O), 171.6 (C, C=O)

2.9.2 Sintesi di $[I(DIC)_2Pd(C_4(COOCH_3)_4I)]$



In un pallone codato da 50 mL si sciolgono 0.0500 g (0.077 mmol) di $[(DIC)_2Pd(C_4(COOCH_3)_4I)]$ in 15 mL di diclorometano anidro. A questa soluzione si aggiungono 0.0395 g (0.156 mmol) di I_2 precedentemente solubilizzati in una provetta con diclorometano anidro e si lascia sotto agitazione per 5 minuti in atmosfera inerte di argon.

Si riduce quindi a piccolo volume in linea da vuoto: durante questa operazione il pallone è immerso in un bagno ad acqua a temperatura ambiente. L'aggiunta di etere etilico induce la precipitazione del prodotto, un solido arancione, che viene separato mediante filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto.

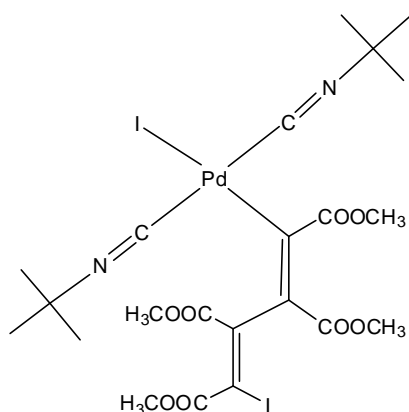
Si sono ottenuti 0.0586 g di prodotto pari a una resa del 84 %.

1H NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 2.56 (s, 6H, aryl- CH_3), 3.60 (s, 3H, OCH_3), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 7.13 (d, J = 7.6 Hz 4H, aryl m-H), 7.28 (t, J= 7.6 Hz, 2H, aryl p-H).

^{13}C $\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, T = 298K, ppm) δ : 18.9 (CH_3 , Ar- CH_3), 52.3 (CH_3 , OCH_3), 52.8 (CH_3 , OCH_3), 53.0 (CH_3 , OCH_3), 53.8 (CH_3 , OCH_3), 105.0 (C, C=C-I), 125.1 (C, aryl i-C), 128.1 (CH, aryl m-C), 130.6 (CH, aryl p-C), 136.7 (C, C=C), 136.5 (C, aryl o-C), 136.8 (C,CN), 142.4 (C, C=C), 160.2 (C, CO), 163.7 (C, CO), 166.3 (C, CO), 167.2 (C, C=C), 171.1 (C, CO).

Bande IR caratteristiche (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{C-O}$ 1204, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1697, $\tilde{\nu}_{C=N}$ 2197

2.9.3 Sintesi di $[I(TIC)_2Pd(C_4(COOCH_3)_4I)]$



Questo complesso è stato sintetizzato in maniera del tutto analoga al precedente, fatta eccezione per la precipitazione del prodotto. Terminata la reazione, la soluzione è tirata a secco con evaporatore rotante. Il residuo è ripreso con etere etilico e la precipitazione del prodotto indotta aggiungendo pentano.

Sono stati utilizzati 0.0500 g (0.090 mmol) di $[Pd(TIC)_2(C_4(COOCH_3)_4)]$ e 0.0464 g (0.183 mmol) di I_2 . Il prodotto finale si presenta come un solido giallo.

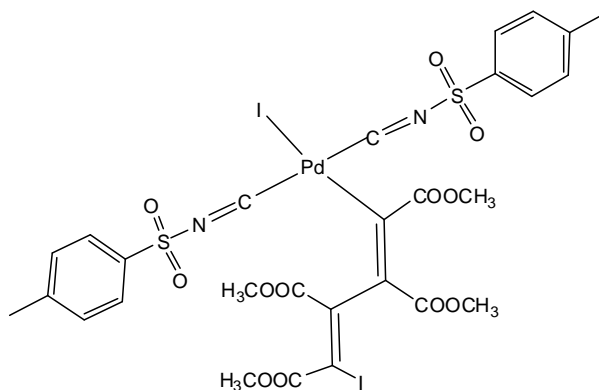
Si sono ottenuti 0.0567 g di prodotto pari a una resa del 78 %.

1H NMR ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ : 1.56 (s, 18H, $NC(CH_3)_3$), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C { 1H } NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 29.8 (CH_3 , $NC(CH_3)_3$), 52.3 (CH_3 , OCH_3), 52.9 (CH_3 , OCH_3), 53.0 (CH_3 , OCH_3), 54.0 (CH_3 , OCH_3), 102.5 (C, C=C-I), 123.1 (C, CN), 132.6 (C, C=C), 145.0 (C, C=C), 160.2 (C, CO), 164.5 (C, CO), 165.4 (C, CO), 168.3 (C, C=C), 171.0 (C, CO).

Bande IR caratteristiche (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{C-O}$ 1237, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1720, $\tilde{\nu}_{C=N}$ 2219

2.9.4 Sintesi di $[I(TOSMIC)_2Pd(C_4(COOCH_3)_4I)]$



La sintesi di questo complesso è analoga a quella di $[I(DIC)_2Pd(C_4(COOCH_3)_4I)]$. Sono stati utilizzati 0.0501 g (0.064 mmol) di $[Pd(TOSMIC)_2(C_4(COOCH_3)_4)]$ e 0.0322 g (0.127 mmol) di I_2 . Il prodotto finale si presenta come un solido arancione.

Si sono ottenuti 0.0420 g di prodotto pari a una resa del 63 %.

1H NMR (acetone- d_6 , T = 298 K, ppm) δ : 2.51 (s, 6H, aryl-CH₃), 3.57 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 5.67 (s, 4H, CH₂SO₂), 7.55 (d, J = 8.3 Hz, aryl H³), 7.85 (d, J = 8.3 Hz, aryl H²).

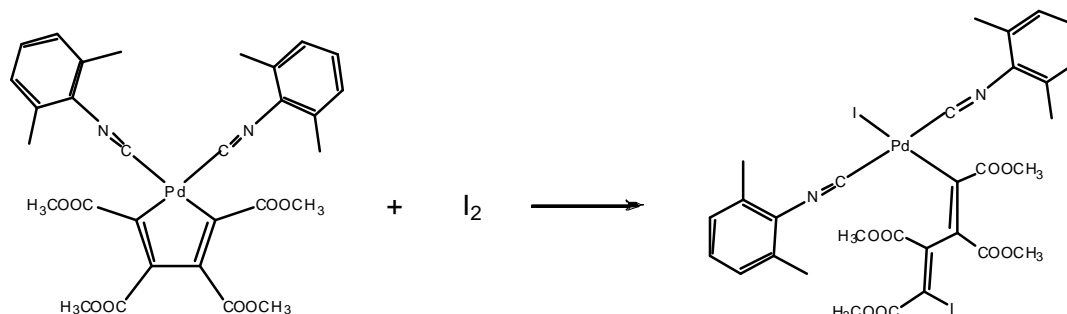
Lo spettro ^{13}C { 1H } NMR, non è ottenibile per l'incipiente decomposizione del prodotto.

Bande IR caratteristiche (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu}_{C-O}$ 1155, $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1718, $\tilde{\nu}_{C=N}$ 2225

2.10 Studi cinetici

2.10.1 Studio cinetico della reazione di addizione ossidativa. Determinazione mediante spettroscopia UV/Vis

Lo studio della seguente reazione



mediante spettroscopia UV/Vis ha permesso di individuare un possibile meccanismo di reazione in tre step e di determinare i parametri cinetici che lo governano.

Per lo studio dei primi due step sono state preparate le seguenti soluzioni:

- una soluzione $1 \cdot 10^{-4}$ M di $[(\text{DIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CHCl_3
- due soluzioni di I_2 , $1.6 \cdot 10^{-2}$ M e $4 \cdot 10^{-3}$ M, in CHCl_3

Per ogni prova sono state addizionate in una cuvetta volumi noti delle soluzioni di I_2 a 3 mL di soluzione $1 \cdot 10^{-4}$ M di $[(\text{DIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ affinché il rapporto fra le concentrazioni di complesso e di iodio fosse circa 1 a 1. Questo rapporto ha permesso di studiare i primi due step della reazione determinando la costante di equilibrio totale e la costante del secondo equilibrio. Il decorso della reazione si è seguito individuando il punto di massima variazione dell'assorbanza ($\lambda = 340$ nm).

Per lo studio del terzo step sono state preparate le seguenti soluzioni:

- una soluzione $1 \cdot 10^{-4}$ M di $[(\text{DIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CHCl_3
- una soluzione $7 \cdot 10^{-2}$ M di I_2 in CHCl_3

Le prove sono state eseguite addizionando volumi noti di soluzione di I_2 direttamente in una cuvetta contenente 3 mL della soluzione di complesso. I volumi aggiunti di soluzione di I_2 hanno fatto sì che le $[\text{I}_2]_0$ fossero 10, 15 e 20 volte superiori rispetto alla concentrazione del complesso (condizioni di pseudo-primo ordine). Anche per il terzo step è stato possibile determinare la costante cinetica.

Tutte le soluzioni durante le prove sono mantenute in un termostato a 25°C

2.10.2 Studio della reazione di isomerizzazione *syn-anti* del complesso [(CH₃-IM-CH₂-Py)₂Pd(C₄(COOCH₃)₄)] mediante spettroscopia NMR

Il processo di isomerizzazione di [(CH₃-IM-CH₂-Py)₂Pd (C₄(COOCH₃)₄)] è stato studiato mediante spettroscopia ¹H NMR registrando spettri per un totale di 70 ore a T = 298 K di un tubo contenente 0.08 g di [(CH₃-IM-CH₂-Py)₂Pd (C₄(COOCH₃)₄)] in 0.82 mL di CDCl₃.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi e caratterizzazione di complessi chelati palladaciclopentadienilici con leganti carbenici

N-eterociclici funzionalizzati con un gruppo coordinante.

I complessi chelati sintetizzati in questo lavoro di tesi sono stati ottenuti per reazione di complessi carbenici N-eterociclici di argento con precursori polimerici di palladio del tipo $[\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ o $[\text{PdC}_4(\text{COOt-Bu})_4]_n$.

Il metodo più diretto per sintetizzare un complesso con un legante carbenico N-eterociclico è quello di deprotonare con una base forte (NaH, KO-t-Bu, ecc..) il corrispondente sale di imidazolio e farlo reagire in situ con l' opportuno precursore metallico, ovviando così alla relativa instabilità dei leganti carbenici. Questa metodologia presenta però l'inconveniente di non poter essere utilizzata in presenza di substrati sensibili alle basi forti. Nello specifico, questa sensibilità è riscontrabile sia nei sali di imidazolio utilizzati (localizzata nei gruppi metilenici N-CH₂-Py o N-CH₂-SR), sia nei precursori polimerici la cui funzione esterea risulta incompatibile con le condizioni basiche necessarie per lo sbloccaggio del carbene.

Si è perciò optato per una procedura alternativa che prevede la sintesi preliminare di complessi carbenici N-eterociclici di argento dai quali poi trasferire la funzione carbenica sul centro metallico di palladio attraverso una reazione di transmetallazione.

Affinché questo trasferimento sia efficace è necessario che sul complesso di palladio siano presenti leganti labili: i deboli ponti O-Pd presenti sui precursori polimerici, la cui struttura è rappresentata in Figura 14, dovrebbero prestarsi bene allo scopo.

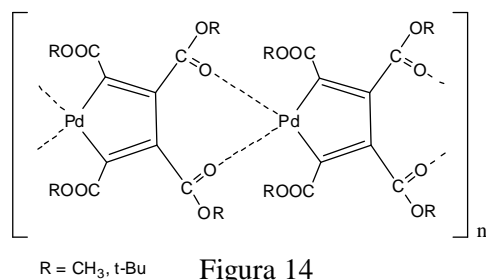


Figura 14

Sulla base di queste considerazioni, seguendo le metodiche già messe a punto dal gruppo ricerca presso cui ho svolto il lavoro di tesi, si è proceduto alla sintesi dei sali di imidazolio e dei rispettivi complessi di argento, precursori dei complessi chelati.

I sali di imidazolio [L-IM-CH₂-Py]HBr e [L-IM-CH₂-S-CH₃]HBr (L= 1,3,5-trimetilfenil "Mes", 1,3-diisopropilfenil "DIPP", CH₃) sono stati sintetizzati secondo lo schema riportato in Figura 15, che prevede l'attacco nucleofilo dell'imidazolo sostituito rispettivamente sulla 2-bromometilpiridina o sul (bromometil)(metil)solfuro, generati in situ dai meno reattivi 2-clorometilpiridina e (clorometil)(metil)solfuro per aggiunta di un leggero eccesso di bromuro di potassio. L'acetonitrile, un solvente polare, svolge un ruolo fondamentale nel favorire la cinetica di tale processo e la stabilizzazione del prodotto finale.

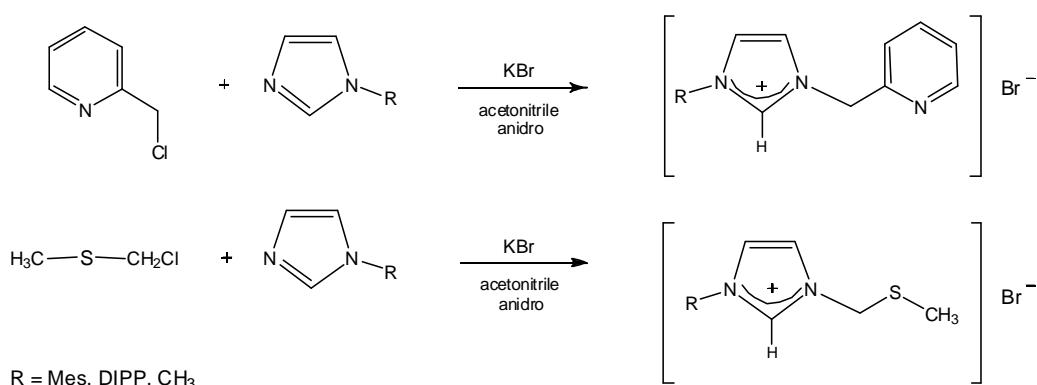


Figura 15

Il passaggio successivo è rappresentato dalla sintesi dei complessi carbenici di argento che si ottengono trattando i rispettivi sali di imidazolio con Ag₂O, Figura 16. Nella sintesi di questi precursori, l'Ag₂O svolge un duplice ruolo: è una base forte a sufficienza per deprotonare il sale di imidazolio, senza intaccare i gruppi sensibili presenti e contestualmente funge da agente complessante, fornendo il centro metallico su cui stabilizzare il substrato carbenico. Il procedere della reazione è segnalato anche visivamente dalla progressiva dissoluzione dell'ossido di argento.

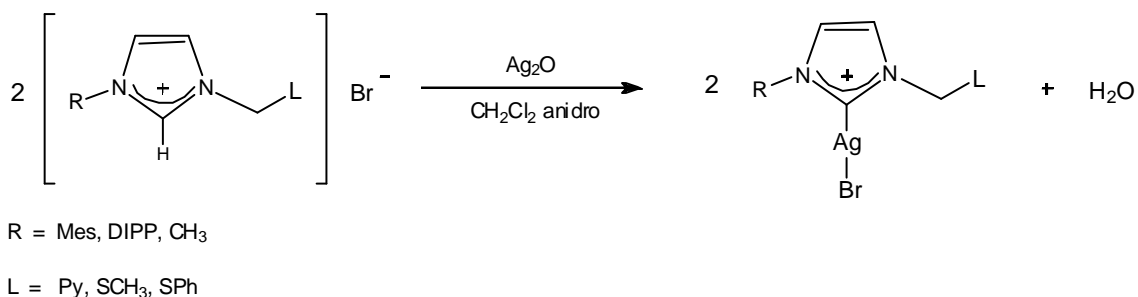
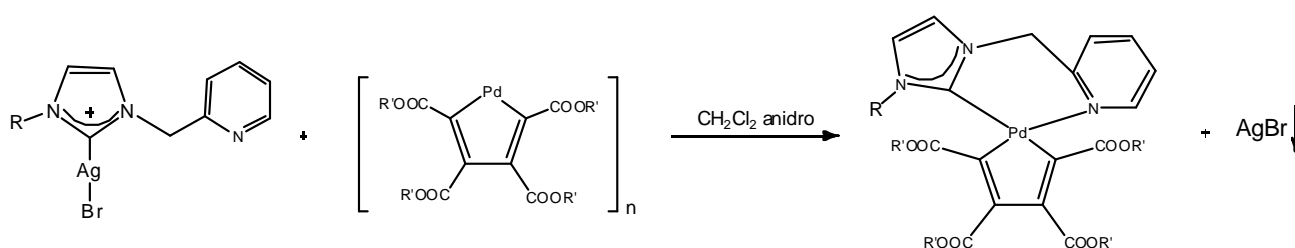


Figura 16

I complessi carbenici N-eterociclici di argento sono tutti facilmente isolabili e risultano stabili, per un tempo indefinito, sia allo stato solido che in soluzione.

I prodotti finali, i complessi chelati palladaciclopentadienilici con leganti carbenici N-eterociclici, sono stati infine sintetizzati mediante trasferimento della funzione carbenica dal complesso di argento al precursore polimerico di palladio; la transmetallazione è fortemente agevolata dalla simultanea precipitazione del bromuro di argento.

I complessi con i leganti piridil-carbenici, , sono stati ottenuti in condizioni di reazione blande e con rese elevate (figura 17).



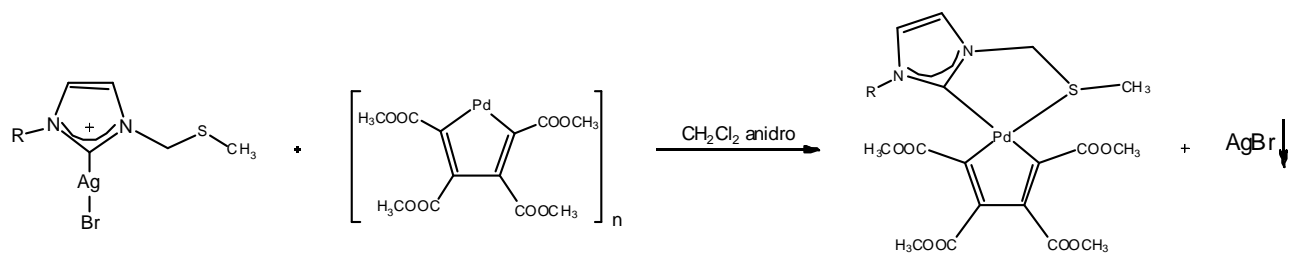
R = Mes, DIPP, CH₃

R' = CH₃, t-Bu

Figura 17

Da sottolineare che anche l'impiego del precursore polimerico *tert*-butilico particolarmente ingombrato non ha pregiudicato il buon esito della reazione.

Per quanto riguarda la sintesi dei complessi chelati con leganti carbenici N-eterociclici con funzione tioeterea (figura 18), si sono ottenuti risultati soddisfacenti solamente con il derivato tiometilico.



R = Mes, DIPP, CH₃

Figura 18

Tra questi, quelli con sostituenti ingombrati sull'anello imidazolico come il mesitile o il diisopropilfenile sono stabili a differenza di quello con il metile che invece tende a decomporsi velocemente: questo fatto non è del tutto imprevedibile essendo ormai assodato che l'ingombro sterico è uno dei fattori che minimizzano i processi decompositivi dei carbeni N-eterociclici.

La sintesi dei complessi chelati con funzione tiofenilica non porta ad un unico prodotto, ma a una miscela di prodotti di non facile identificazione. Probabilmente la formazione di tali complessi chelati è avversata dalla scarsa capacità coordinante del dente S-Ph.

Nella sintesi di tutti i complessi chelati si è rivelato di fondamentale importanza l'uso di un rapporto rigorosamente stechiometrico tra i due reagenti. Un difetto del precursore di argento lascerebbe nella miscela di reazione un certo quantitativo del polimero $[\text{PdC}_4(\text{COOR})_4]_n$, poi difficilmente separabile dal prodotto desiderato, mentre come vedremo in seguito, l'utilizzo di un suo eccesso porterebbe alla formazione anche del derivato biscarbenico.

3.1.1 Caratterizzazione dei derivati piridilcarbenici

L'analisi mediante spettroscopia NMR dei complessi chelati sintetizzati, conferma l'avvenuto trasferimento del legante carbenico dall'argento al precursore polimerico di palladio. Confrontando infatti gli spettri ^1H NMR dei complessi d'argento e dei corrispondenti prodotti finali, si nota un sensibile spostamento di tutti i segnali ad esso riconducibili. Negli spettri ^1H NMR del complesso chelato $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ e del corrispondente complesso di argento, riportati in Figura 19, è possibile osservare tale spostamento.

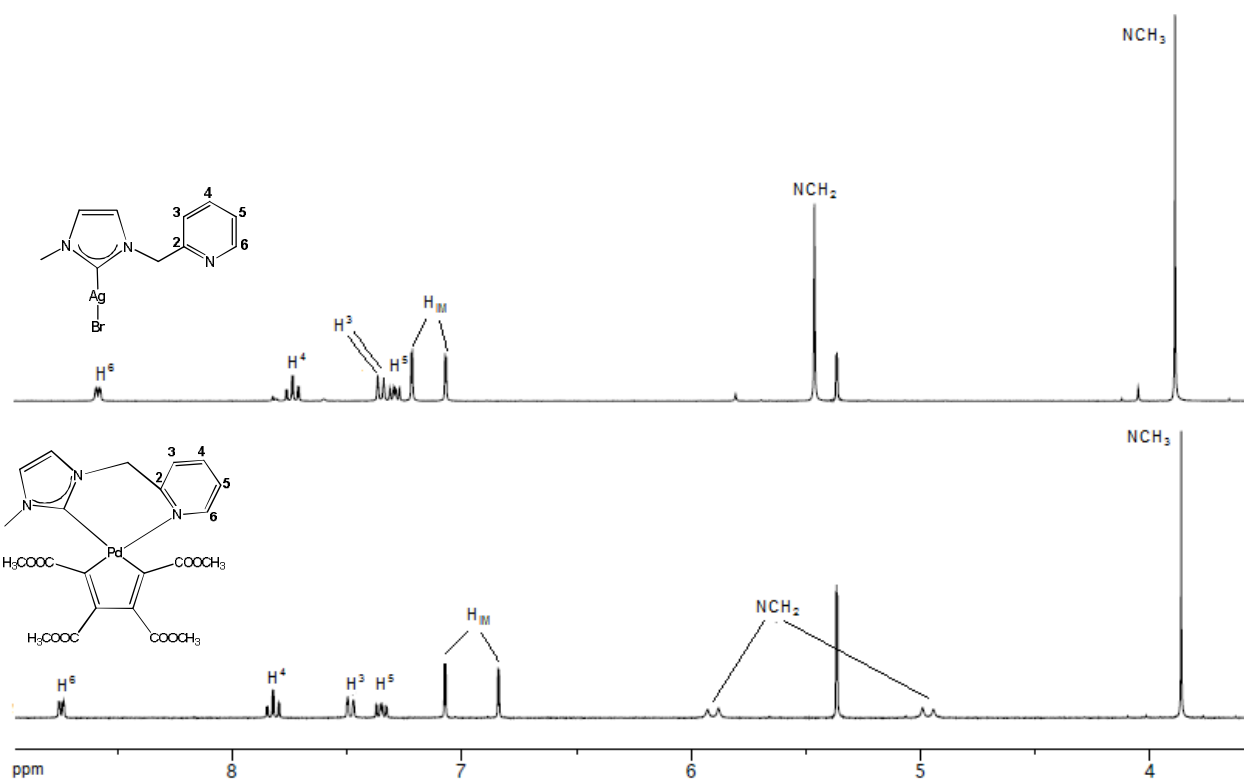


Figura 19: Porzioni di spettri ^1H NMR di $[\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py}]\text{AgBr}$ e $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CD_2Cl_2 , $T = 298\text{K}$

Particolarmente significativa è inoltre la presenza, negli spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR dei prodotti finali, del segnale relativo al carbonio carbenico che giace in tutti i casi a circa a circa 180 ppm.

Altrettanto chiara risulta l'analisi della parte degli spettri ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR relativa ai frammenti palladaciclopentadienilici. Infatti la dissimmetria del legante spettatore comporta la presenza di quattro distinti gruppi di segnali per i quattro gruppi esterei (COOCH_3 o $\text{COO}t\text{-Bu}$) e per i quattro carboni dienilici. [8], come si osserva nello spettro ^1H NMR del complesso $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ riportato in Figura 20.

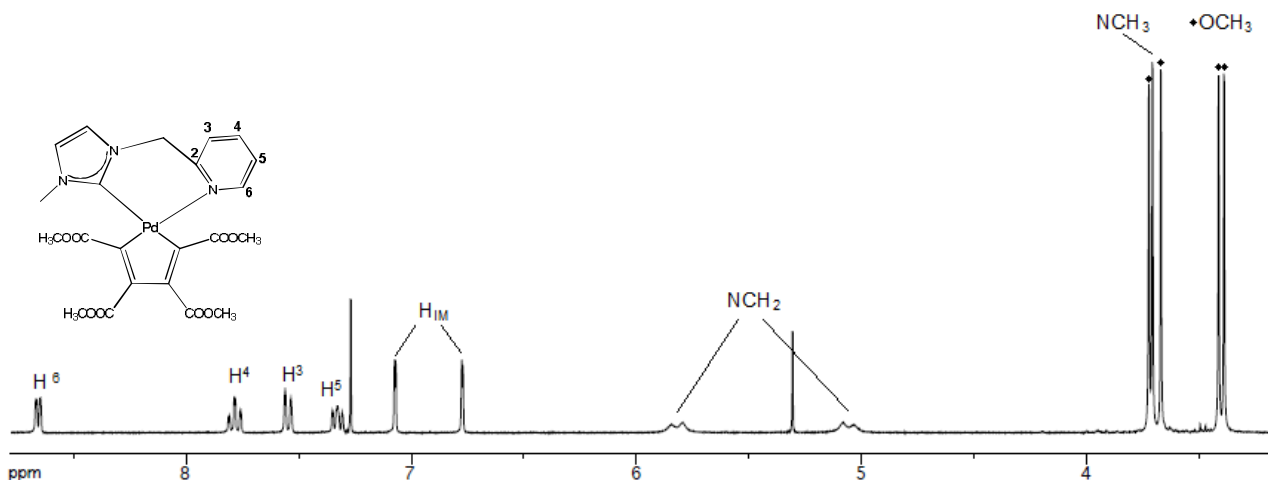


Figura 20: Spettro ^1H NMR di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CD_2Cl_2 , $T = 298\text{K}$

Dall' osservazione degli spettri è rilevabile inoltre la presenza di fenomeni flessionali attivi già a temperatura ambiente. I complessi con gruppi esterei $R = \text{COOCH}_3$ sono soggetti a un movimento conformazionale dell' anello chelato, che porta alla fusione (o al deciso allargamento) dei segnali relativi ai due protoni metilenici CH_2N , che in assenza di tale moto (a 253 K) sono ben distinti. I derivati poi recanti come sostituenti sull'anello imidazolico i gruppi mesitilenico ($R = \text{Mes}$), o diisopropilfenilico ($R = \text{DIPP}$) presentano un ulteriore movimento rappresentato dalla libera rotazione dell' anello aromatico attorno al legame C-N , che rende indistinguibili i segnali dei sostituenti metilici in *orto* e dei protoni in posizione *meta*. Questi fenomeni sono ben visibili nello spettro del complesso chelato registrato a 308 K riportato in figura 21. Si osservi come, abbassando la temperatura a 253 K, sia possibile bloccare la rotazione ottenendo due segnali sia per i sostituenti in *orto* che per i protoni in posizione *meta* dell' anello aromatico.

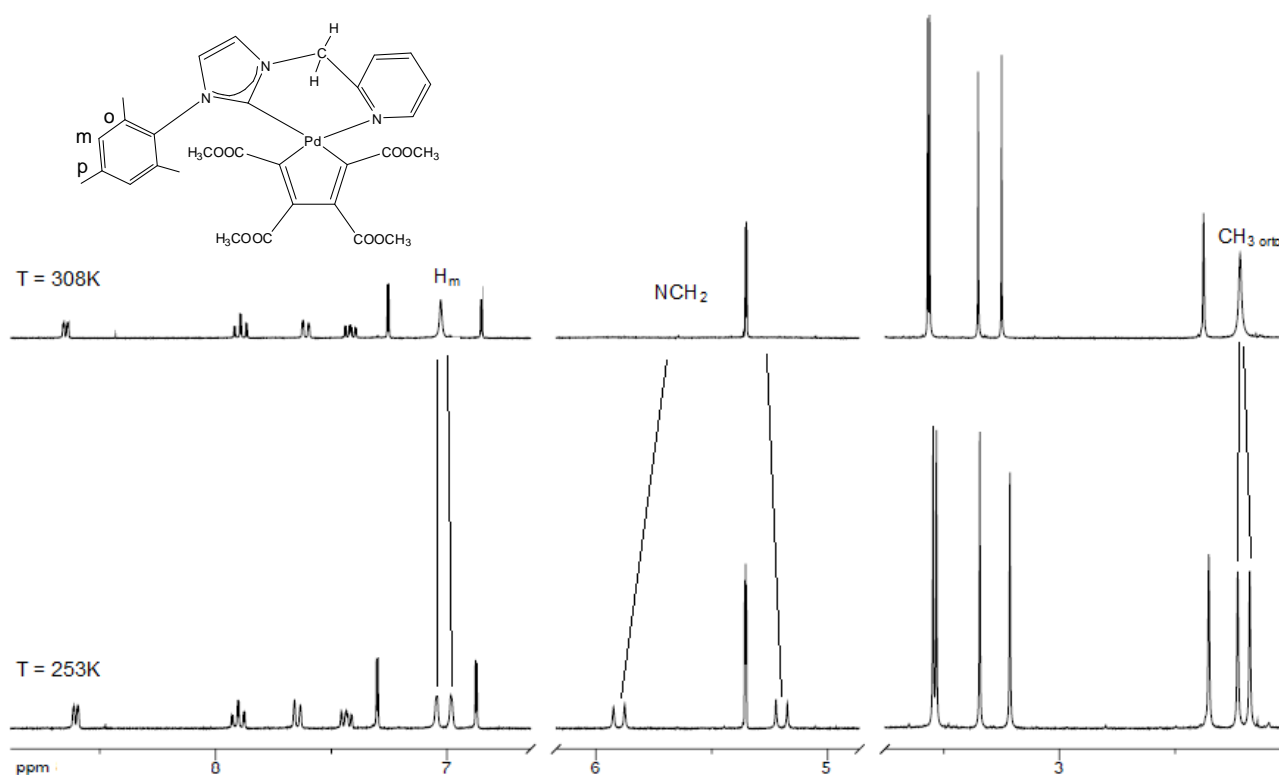


Figura 21: Spettri ^1H NMR di $[(\text{Mes-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CD_2Cl_2 registrati a diverse temperature

Nel caso dei derivati con gruppi esterei $R = \text{COO}t\text{-Bu}$ a maggior ingombro sterico, tali fenomeni flessionali risultano bloccati anche a 298 K. Nello spettro riportato in figura 22, si osservano infatti due segnali ben distinti per i protoni metilenici e due segnali sia per i metili in *orto* che per gli idrogeni in *meta* dell' anello aromatico legato all' azoto imidazolico.

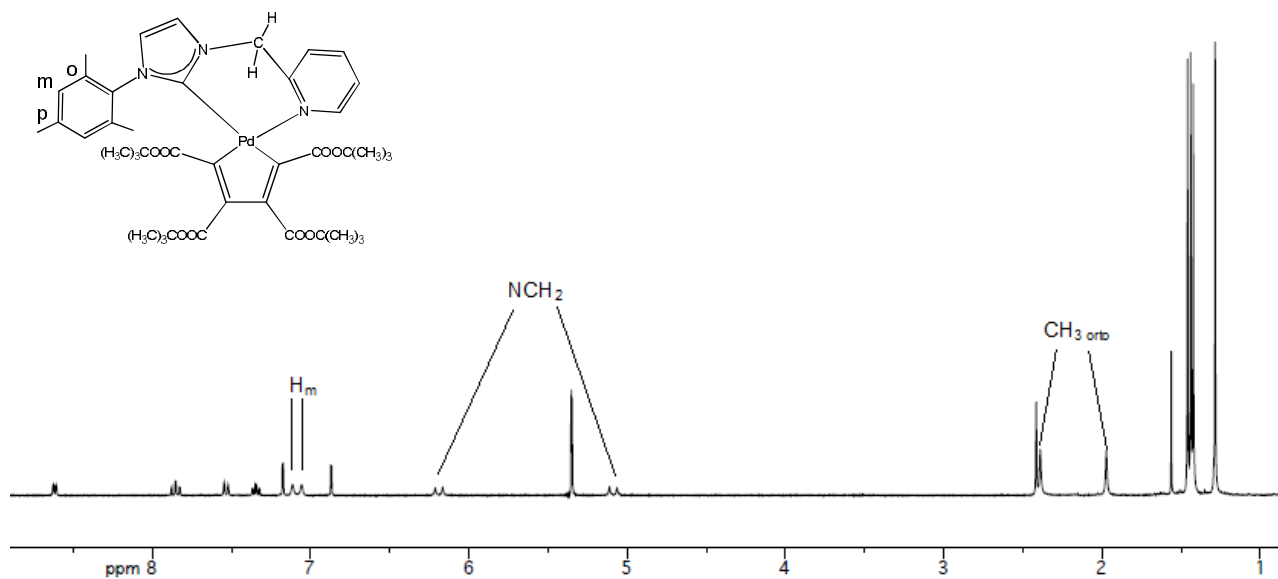


Figura 22: Spettro ^1H NMR di $[(\text{Mes-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$ in CD_2Cl_2 , $T = 298\text{K}$

La caratterizzazione è completata dagli spettri IR, che evidenziano tutti la presenza di picchi molto intensi a circa 1700 e 1200 cm^{-1} imputabili ai gruppi esterei (COOCH_3 e COOt-Bu).

Va infine ricordato che del complesso $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ è stato possibile determinare la struttura cristallina mediante diffrazione ai raggi X. Il responso ottenuto è riportato in figura 23.

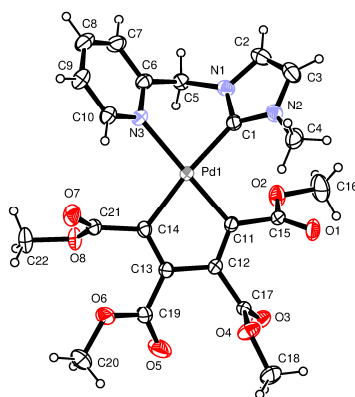


Figura 23

3.1.2 Caratterizzazione dei derivati tioalchilici

Anche per questi complessi il trasferimento del legante tiocarbenico sul precursore polimerico di palladio $[\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ è confermato dagli spettri ^1H e ^{13}C NMR registrati. Confrontando gli spettri NMR del complesso di argento con quelli del prodotto finale, si osserva che i segnali del legante tiocarbenico

coordinato al palladio risuonano nei due casi a frequenze significativamente diverse, da quelle del corrispondente derivato di argento. I gruppi esterei COOCH_3 legati all'anello ciclopentadienilico originano anche in questo caso quattro segnali diversi a causa dell'assimmetria del legante ancillare.

Un'analisi degli spettri ^1H NMR registrati a temperatura variabile mette in evidenza l'esistenza di due distinti fenomeni flussionali, che per i due complessi sintetizzati sono completamente operativi già a 298 K. Il primo fenomeno flussionale è noto come *inversione dello zolfo* e consiste nel rapido scambio del doppietto utilizzato da tale atomo per legarsi al centro metallico. Esso comporta la perdita di diasterotopicità dei due protoni metilenici CH_2S , che altrimenti risuonerebbero come due segnali distinti. Il secondo fenomeno flussionale, già descritto per i complessi piridilcarbenici, consiste nella rotazione attorno al legame C-N dei sostituenti aromatici dell'anello imidazolico. Abbassando la temperatura è possibile bloccare entrambi i fenomeni flussionali. Questo risulta evidente in figura 24 dove nello spettro inferiore registrato a 253 K, si osservano due segnali distinti per i protoni metilenici CH_2S , e due segnali rispettivamente per i gruppi in *orto* e i protoni in *meta* dell'anello aromatico legato all'azoto imidazolico.

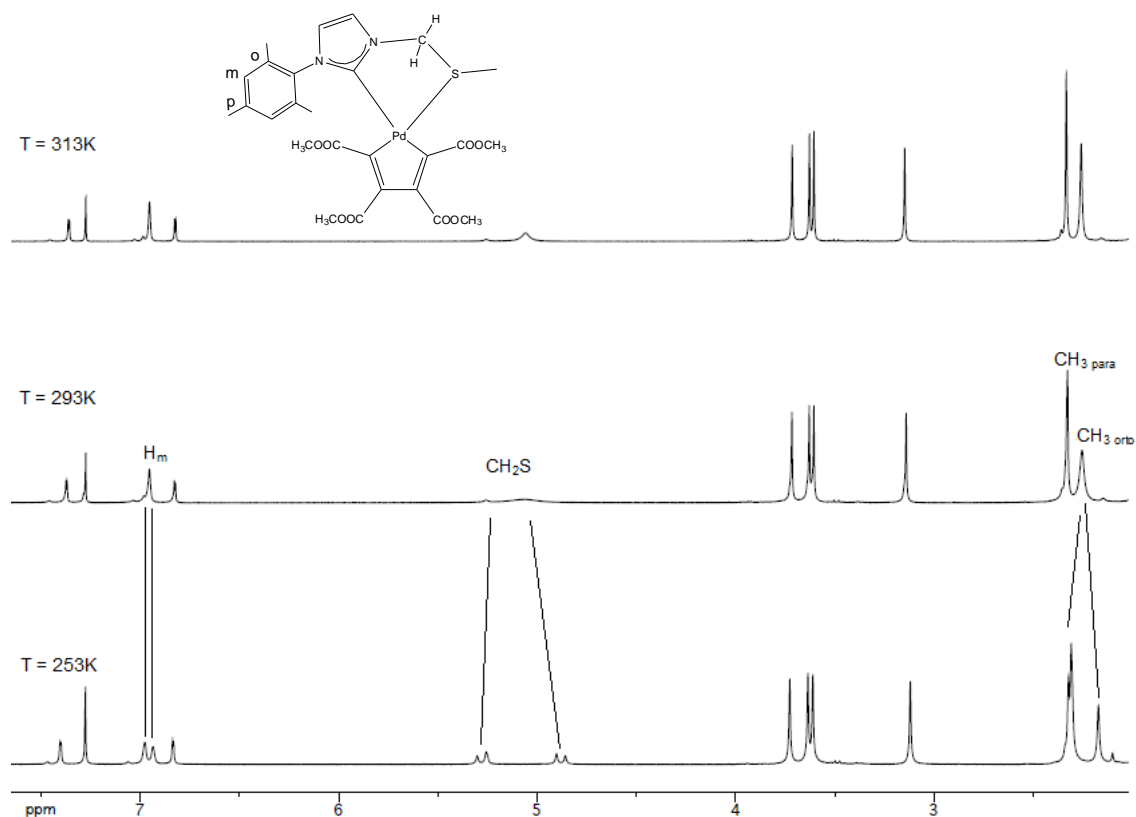
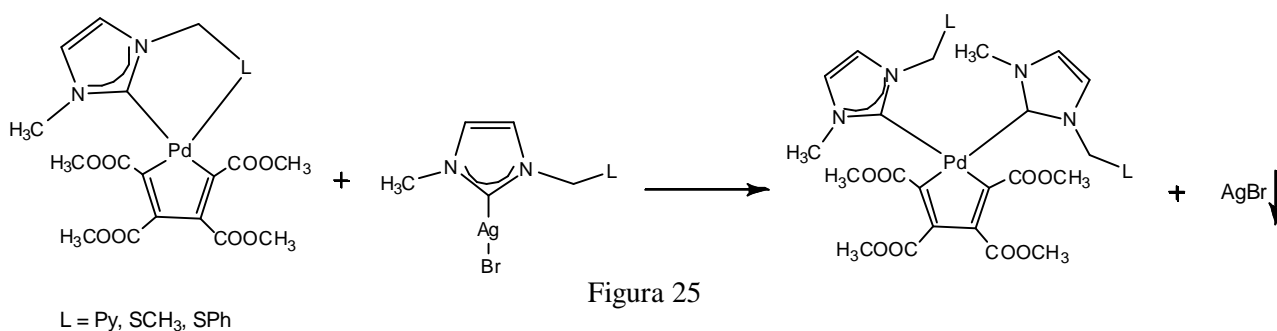


Figura 24: Spettri ^1H NMR di $[(\text{Mes-IM-CH}_2\text{-S-CH}_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 registrati a temperature diverse

Anche in questo caso la spettroscopia IR evidenzia la presenza di picchi molto intensi a circa 1700 e 1200 cm^{-1} imputabili ai gruppi esterei (COOCH_3 e COOt-Bu).

3.2 Sintesi e caratterizzazione di complessi biscarbenici

Il buon esito della sintesi dei complessi chelati ci ha incoraggiato a valutare la possibilità di utilizzarli come specie intermedie per la preparazione di derivati biscarbenici. Si tratta, in altre parole, di verificare la disponibilità dei denti piridinico o tioeterico ad aprirsi per lasciar posto ad un nuovo legante carbenico (figura 25)



I prodotti così ottenibili, presenterebbero la caratteristica piuttosto rara di possedere quattro legami palladio-carbonio, associata a quella di un mutuo posizionamento *cis* dei due leganti carbenici, configurazione qui imposta ovviamente dal residuo organometallico $[\text{PdC}_4(\text{COOR})_4]$ ma che è sovente sfavorita per ragioni steriche [11][12].

La fattibilità di questo processo è basata sulla forza del nuovo legame Pd(II)-NHC che dovrebbe essere in grado di stabilizzare il complesso bis-carbenico rispetto al precursore chelato, con il fattore entalpico quindi in grado di compensare quello entropico sfavorevole rappresentato dalla perdita dell'effetto chelante. Non è poi da sottovalutare il fatto che la precipitazione dall'argento bromuro possa giocare, anche in questo caso, un ruolo importante.

In prima battuta si è ritenuto che per rendere il processo favorevole anche dal punto di vista cinetico fosse necessaria la presenza di una seconda funzione coordinante sull' NHC entrante, in grado di promuovere la transmetallazione facilitando l' interazione tra i due centri metallici. In effetti, le reazioni che coinvolgono i

derivati carbenici con le funzioni fortemente coordinanti piridinica o metil-tioeterea (L = Py e SMe) procedono velocemente e quantitativamente con precipitazione massiccia di bromuro di argento. E' ovvio che sulla scorta di questo responso si è potuto pianificare di condurre la reazione in unico step, partendo direttamente dal precursore polimerico $[\text{PdC}_4(\text{COOCH}_3)_4]_n$ e due equivalenti di complesso carbenico di argento, come rappresentato in figura 26.

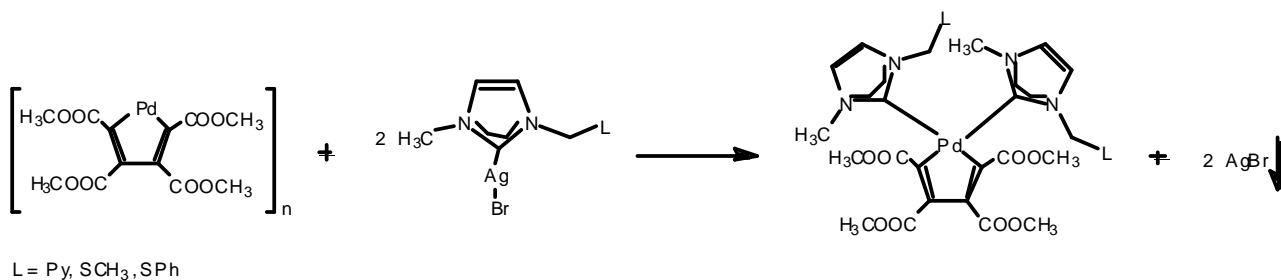


Figura 26

Questo stesso approccio è stato adottato anche con complessi carbenici di argento aventi una seconda funzione coordinante meno efficiente, la funzione tiofenilica, ottenendo comunque il derivato biscarbenico come unico prodotto.

Quest'ultimo risultato ci ha incoraggiato a tentare la sintesi di complessi biscarbenici con leganti NHC privi di una seconda funzione coordinante, come $\text{Ph-CH}_2\text{-IM-CH}_3$ e $\text{Tol-CH}_2\text{-IM-CH}_3$, ricavandone anche in questo caso con una certa sorpresa, il prodotto desiderato. Da ciò si evince che il processo di transmetallazione non avviene con l'ausilio di una seconda funzione coordinante, ma probabilmente attraverso la formazione di un intermedio a tre centri Pd-C-Ag. Del resto complessi con leganti carbenici N-eterociclici a ponte tra due diversi centri metallici sono noti ed in qualche caso sono stati addirittura isolati [13].

Tuttavia si è potuto appurare che esiste un requisito irrinunciabile per la sintesi di questo tipo di complessi bis-carbenici ed è rappresentato dalla necessità che almeno uno dei sostituenti sugli azoti imidazolicici sia poco ingombrante. Ovviamente il gruppo metilico, sempre presente nei casi sopra descritti, è in questo senso perfettamente compatibile, ma la sua sostituzione con i gruppi mesitilenico o diisopropilfenilico è sufficiente a rendere la reazione di figura 21, completamente inefficace; in questi casi infatti, anche dopo lunghi tempi di contatto i reagenti di partenza vengono recuperati inalterati. E' evidente che i requisiti sterici giocano un

ruolo fondamentale per la stabilità di questi composti, amplificato dal fatto che i leganti sono qui costretti in reciproca posizione *cis*.

La caratterizzazione dei cinque complessi biscarbenici sintetizzati, condotta prevalentemente mediante spettroscopia NMR, ha rivelato la presenza di due isomeri, presenti in tutti i casi in quantità comparabili. L'ipotesi più ragionevole è che si tratti di una coppia di atropoisomeri (*syn* e *anti*) la cui origine è la rotazione impedita dei leganti carbenici attorno al legame Pd-C (figura 27) e di cui sono rivenibili dei precedenti i letteratura seppur con riferimento a sistemi diversi [11][14].

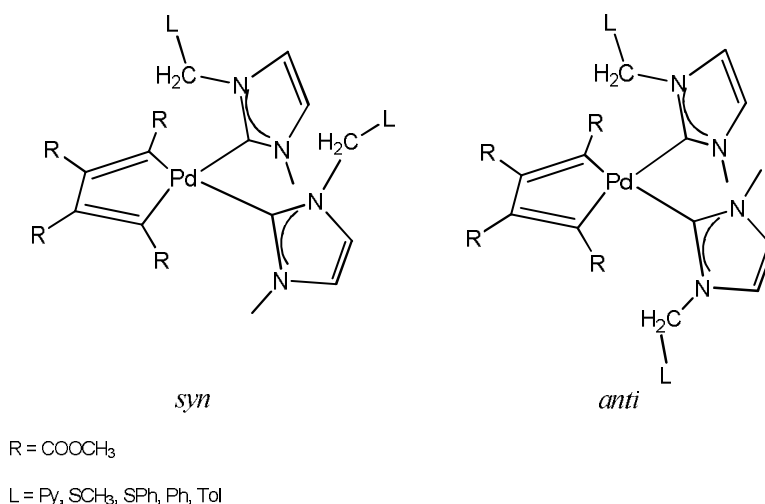


Figura 27

Gli spettri ¹H e ¹³C {¹H} NMR di ciascuno dei singoli atropoisomeri risultano semplificati rispetto a quello del corrispondente composto chelato di partenza; in particolare la maggior simmetria di queste molecole comporta un dimezzamento del numero di segnali assegnabili ai protoni (OCH₃) ed ai carboni (OCH₃, CO, C=C) del frammento palladaciclopentadienilico. (Figure 28 e 29).

La rotazione impedita dei due leganti carbenici è altresì testimoniata dal differenziarsi in ciascuno dei due isomeri dei due protoni metilenici NCH₂, che originano in tutti i casi dei sistemi AX o AB. In figura 28 è riportato lo spettro protonico relativo al composto [(κ¹C-CH₃-IM-CH₂-Py)₂Pd(C₄(COOCH₃)₄)].

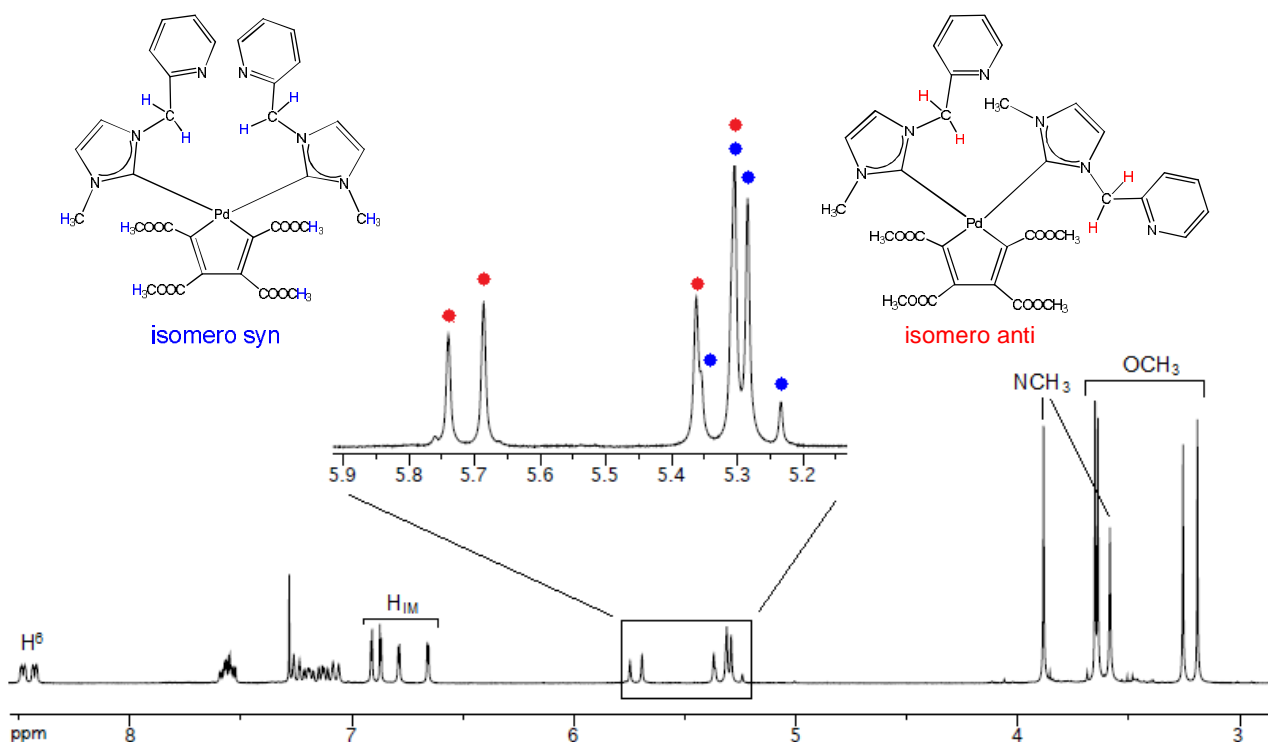


Figura 28: Spettro ^1H NMR di $[(\kappa^1\text{C}-\text{CH}_3-\text{IM}-\text{CH}_2-\text{Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

Negli spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR sono, tra le altre cose, invece sempre ben distinguibili a circa 180 ppm i due carboni carbenici riferibili a ciascun isomero. In Figura 29 è riportato lo spettro HMBC del complesso $[(\kappa^1\text{C}-\text{CH}_3-\text{IM}-\text{CH}_2-\text{Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in cui è possibile osservare questi due segnali.

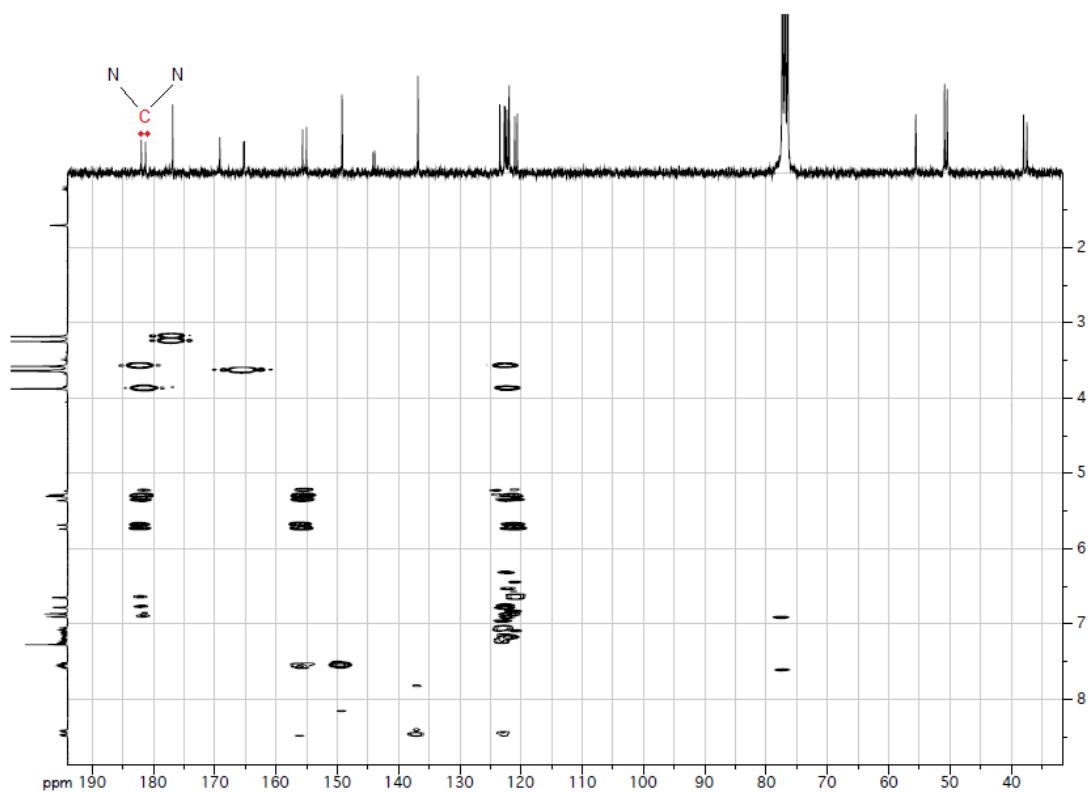


Figura 29: Spettro HMBC di $[(\kappa^1\text{C}-\text{CH}_3-\text{IM}-\text{CH}_2-\text{Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

Per l'assegnazione dei picchi relativi agli isomeri *syn* ed *anti* ci si è basati sui responsi forniti dagli spettri NOESY (Figura 30). Per essi è rintracciabile in tutti i casi, un intenso cross-peak tra i protoni del sostituente metilico ed uno dei due protoni metilenici, relativamente però ad una sola delle due specie isomeriche coinvolte.

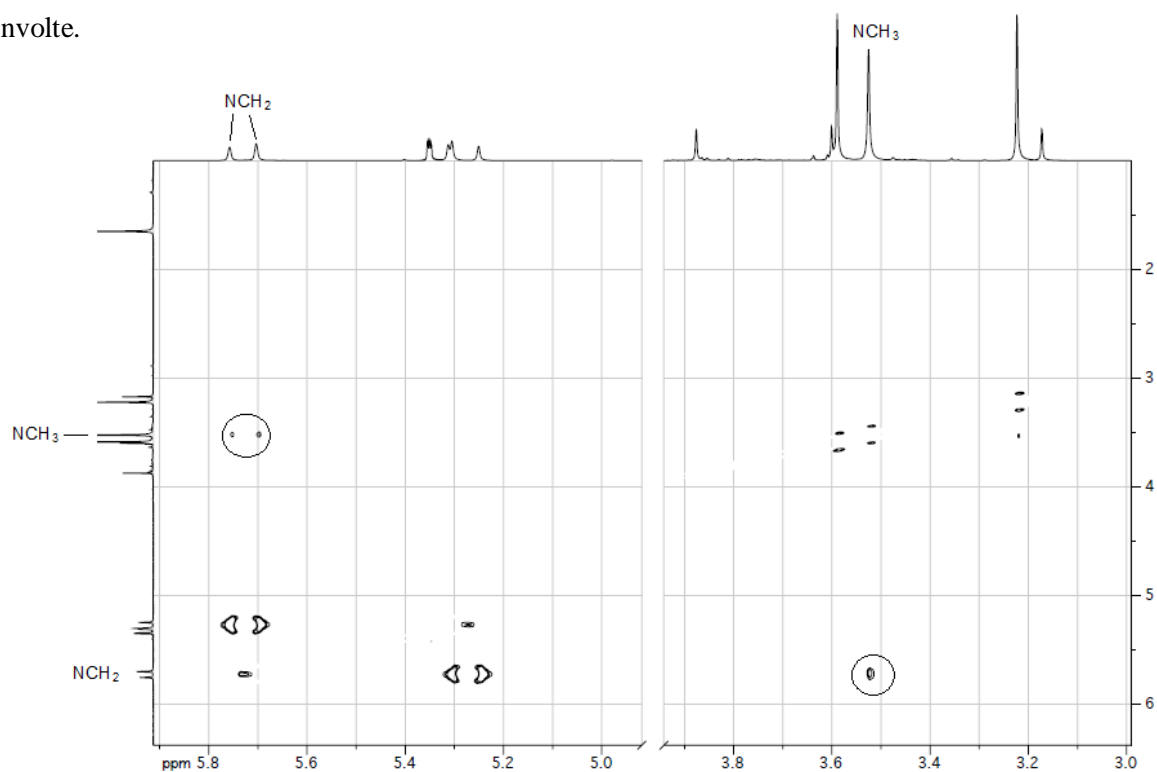
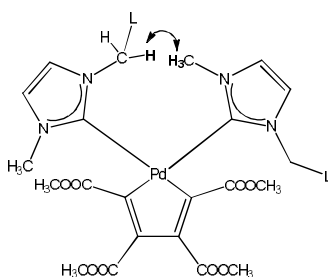


Figura 30: Spettro NOESY di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

Questo dato significa che vi è vicinanza spaziale tra questi atomi e ci porta di conseguenza a concludere che la specie che ne è interessata è l'isomero *anti* (Figura 31).



$L = \text{Py, SCH}_3, \text{SPh, Ph, Tol}$

Figura 31

Un' interessante osservazione è desumibile dal monitoraggio nel tempo delle soluzioni dei due atropoisomeri. Si è detto che essi si formano simultaneamente dalla reazione di transmetallazione e sono

isolati in miscela in quantità uguali. Tuttavia in solventi clorurati, si può osservare una lenta e parziale trasformazione dell' isomero *syn* nell' isomero *anti* che porta al raggiungimento di una situazione finale di equilibrio, con una sostanziale preponderanza dell' isomero *anti*. In Tabella 1 sono riportati, per ciascun complesso biscarbenico sintetizzato, i valori del rapporto quantitativo esistente all'equilibrio tra i due isomeri.

Tabella 1

$[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-L})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$	$\frac{\text{anti}}{\text{syn}}$
L = S-CH ₃	2.0
L = S-Ph	2.1
L = Py	3.6
L = Ph	2.8
L = Tol	3.1

In quasi tutti i casi esaminati questo processo di trasformazione è molto lento e l' equilibrio viene raggiunto in alcune decine di giorni, con l'unica eccezione rappresentata dal complesso biscarbenico $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ per il quale sono sufficienti circa tre giorni. È stato così possibile, limitatamente a questo caso, un dettagliato studio cinetico. La spettroscopia ¹H NMR ha consentito di seguire adeguatamente l'evolversi della situazione, come è messo in evidenza in figura 32, dove sono riportati alcuni spettri a campione tra quelli raccolti. Le concentrazioni dei due isomeri nel tempo sono direttamente ricavate dalle integrazioni di due dei loro rispettivi segnali OCH₃ ben separati.

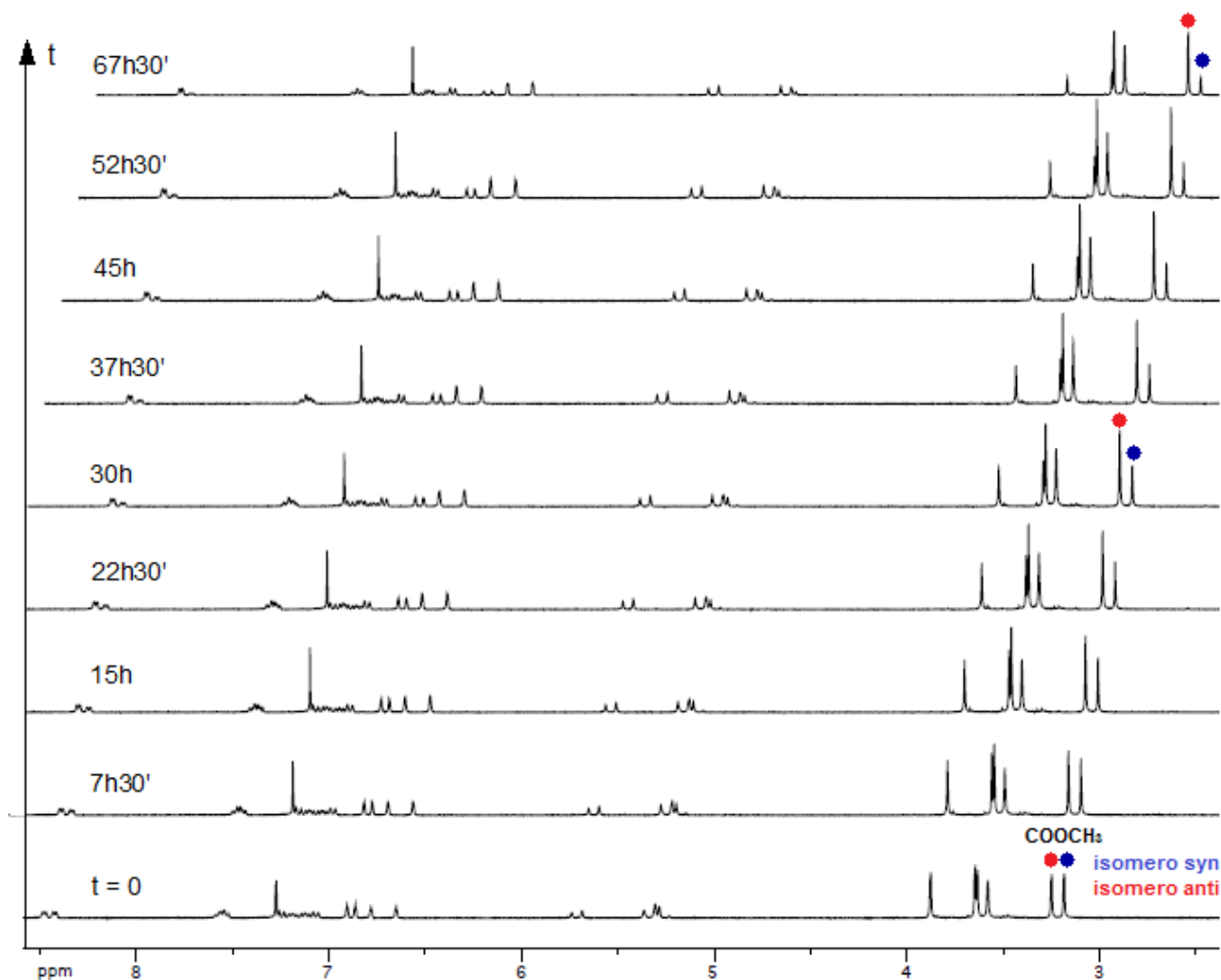


Figura 32: Spettri ^1H NMR di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CD_2Cl_2 , $T = 298\text{K}$, registrati a intervalli di tempo regolari (7h30'), fatta eccezione per l'ultimo registrato dopo 15h

Dall'analisi dei dati sperimentali è possibile affermare che il processo di raggiungimento dell'equilibrio segue una legge cinetica del primo ordine in entrambe le direzioni, valendo l'equazione:

$$\frac{d[\text{anti}]}{dt} = -k_1[\text{anti}] + k_{-1}[\text{syn}]$$

La regressione non lineare delle concentrazioni degli isomeri *syn* e *anti* nel tempo, (riportata in figura 33) consente la determinazione delle due costanti k_1 e k_{-1} che ammontano rispettivamente a $1.85 \pm 0.01 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $6.41 \pm 0.02 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Da queste si desume il seguente valore della costante di equilibrio.

$$K_e = k_1 / k_{-1} = 3.47 \pm 0.03$$

Questo valore si accorda perfettamente con quello determinato dal rapporto delle concentrazioni delle specie *syn* e *anti* nello spettro finale.

$$K_e = [\text{anti}]/[\text{syn}] = 3.6$$

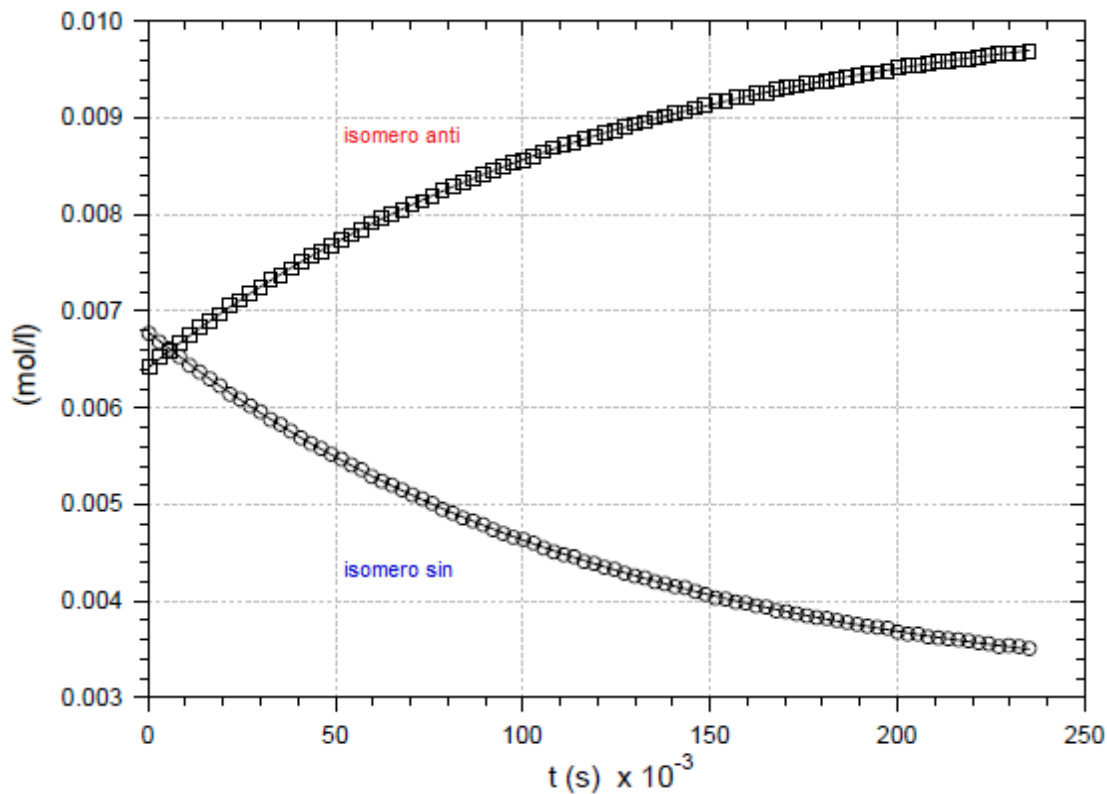


Figura 33: Variazione della concentrazione degli isomeri *syn* e *anti* in funzione del tempo in una soluzione $1.32 \cdot 10^{-2}$ M di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 .

Secondo un calcolo teorico DFT da noi effettuato la differenza di energia libera di Gibbs tra i due atropoisomeri in cloroformio ammonta a 0.6 Kcal/mol. Sfruttando la relazione

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$$

si può perciò ricavare un valore teorico di K_e pari a :

$$K_e = e^{-\frac{600}{1.987 \cdot 298.15}} = 2.75$$

Questo valore della costante di equilibrio, considerando il livello di approssimazione che sottintende, si accorda nella sostanza, con i valori determinati sperimentalmente, e costituisce un'ulteriore prova che le due specie osservate sono effettivamente atropoisomeri.

La dipendenza del processo di trasformazione degli isomeri da una legge cinetica del primo ordine reversibile parla chiaramente a favore di un processo intramolecolare e consente di escludere che alla base

del raggiungimento dell' equilibrio vi sia lo scambio di leganti carbenici tra differenti centri metallici. La maggiore velocità con cui il complesso biscarbenico $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ raggiungere l' equilibrio induce a ipotizzare una sorta di assistenza da parte dell' atomo di azoto piridinico al processo di interconversione dei due isomeri.

A completamento della trattazione svolta in questo paragrafo annotiamo che del complesso $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ è stato possibile determinare la struttura cristallina mediante diffrazione ai raggi X. L'ORTEP corrispondente è mostrato in figura 34.

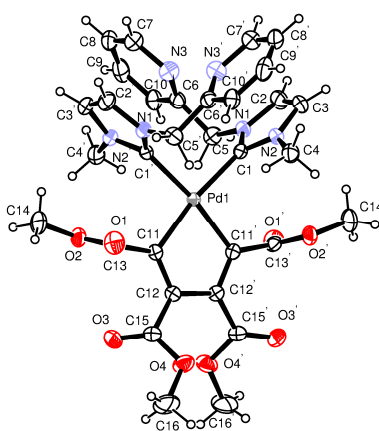


Figura 34

Come si può osservare l'atropoisomero del cristallo analizzato è quello *syn*.

3.3 Sintesi e caratterizzazione di complessi palladaciclopentadienilici con leganti isonitrilici

Dopo aver sintetizzato con successo i complessi biscarbenici del tipo $[(\text{NHC})_2\text{Pd}(\text{C}_4\text{COOR})_4]$, si è voluto verificare la possibilità di ottenere i derivati palladaciclopentadienilici con leganti spettatori isonitrilici, di cui in letteratura non è riportato a tutt'oggi alcun esempio. Pur essendo anche questi dei leganti ad atomo donatore di carbonio, a differenza dei carbeni N-eterociclici che sono da considerarsi quasi esclusivamente σ -donatori [15] [16], essi sono anche degli eccellenti π accettori e sono perciò in grado di promuovere una significativa retrodonazione dal centro metallico rimuovendone una parte di densità elettronica. Il nostro interesse per i complessi del tipo $[(\text{CNR})_2\text{Pd}(\text{C}_4\text{COOR})_4]$ risiede dunque nel fatto che, dal punto di vista

elettronico, sono da considerarsi complementari ai corrispondenti derivati bis-carbenici.

I complessi palladaciclopentadienilici con leganti isonitrilici sono stati sintetizzati con successo e rese soddisfacenti mettendo a reagire due equivalenti di isonitrile con un equivalente di precursore metallico $\text{Pd}[\text{C}_4(\text{COOR})_4]_n$ con $\text{R} = \text{CH}_3, \text{t-Bu}$, come riportato in Figura 35.

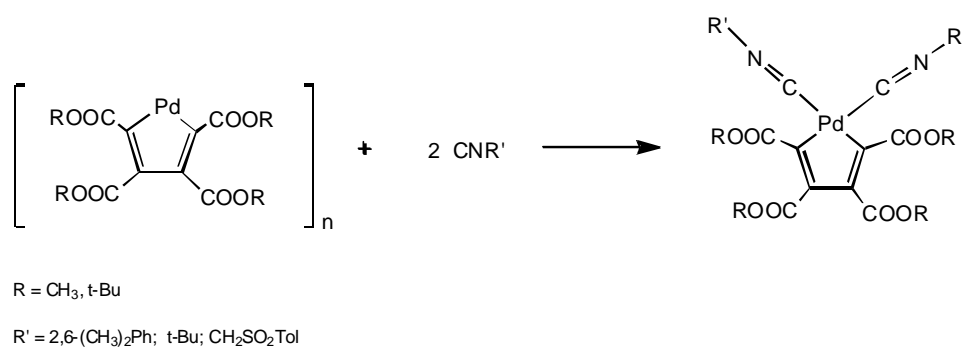


Figura 35

I complessi sintetizzati sono tutti facilmente isolabili e la loro stabilità allo stato solido e in soluzione non è pregiudicata dall' aumento di ingombro sterico ($\text{R} = \text{t-Bu}$) o dell' elettrofilicità dell' isonitrile ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{SO}_2\text{Tol}$).

I complessi bisisonitrilici presentano un elevato grado di simmetria che semplifica la lettura degli spettri NMR. In particolare i segnali attribuibili agli isonitrili sono tutti facilmente individuabili e risuonano a campi sensibilmente diversi da quelli dei leganti liberi. Particolarmente significativo negli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR il chemical shift è il picco relativo al carbonio isonitrilico, che cade in un intervallo sempre compreso tra 134 e 148 ppm. (figura 37) (forse converrebbe invertire la figura 36 con la 37)

I segnali relativi invece all' anello ciclopentadienilico si differenziano in due distinti gruppi a seconda della posizione in α o in β al centro metallico. In Figura 36 è riportato lo spettro ^1H NMR di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$: a circa 2.5 ppm si osserva un unico segnale molto intenso relativo ai gruppi CH_3 fenilici che attesta indirettamente la libera rotazione del legante isonitrilico attorno al legame palladio-carbonio.

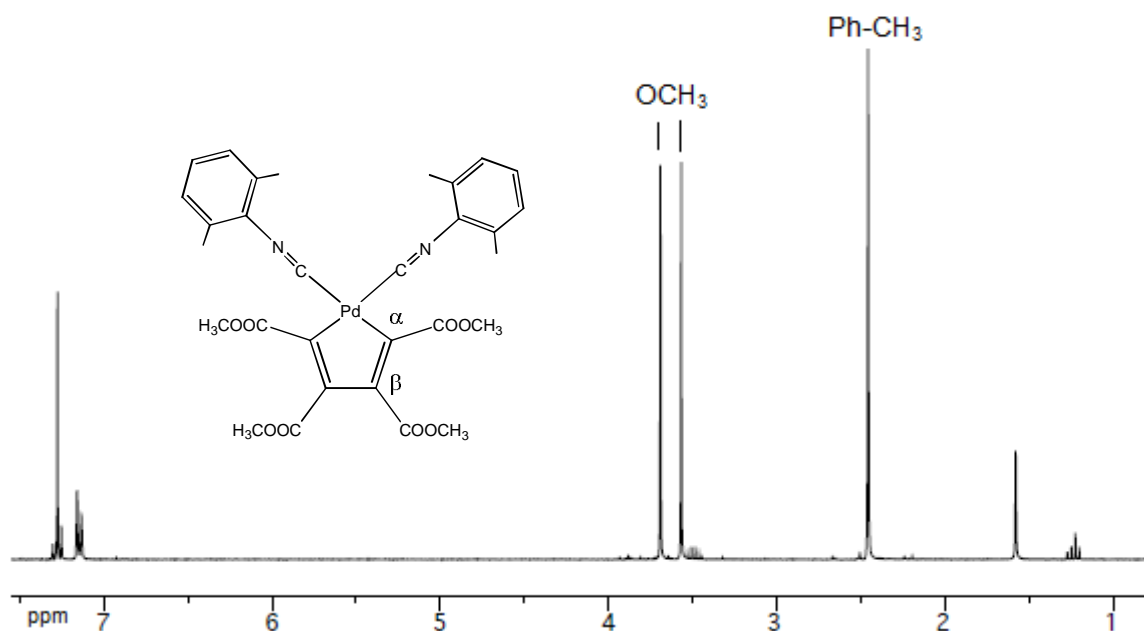


Figura 36: Spettro ^1H NMR di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

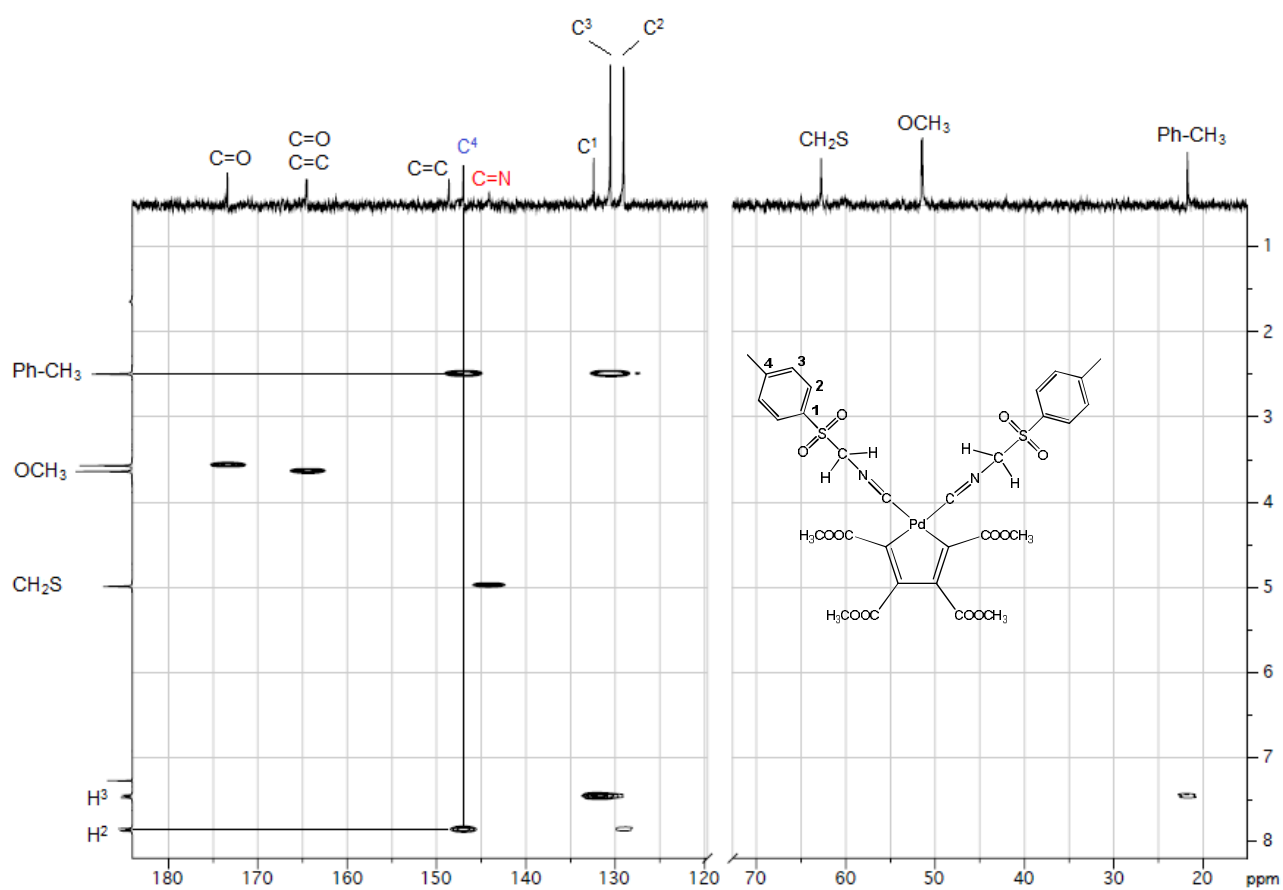


Figura 37: Spettro HMBC di $\text{Pd}(\text{TOSMIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

La coordinazione in mutua posizione *cis* dei leganti isonitrilici è inoltre confermata dalla presenza negli spettri IR di tutti i complessi sintetizzati di due bande intense localizzate intorno a 2200 cm^{-1} , attribuibili agli stretching del gruppo funzionale NC [17] [18], Figura 38.

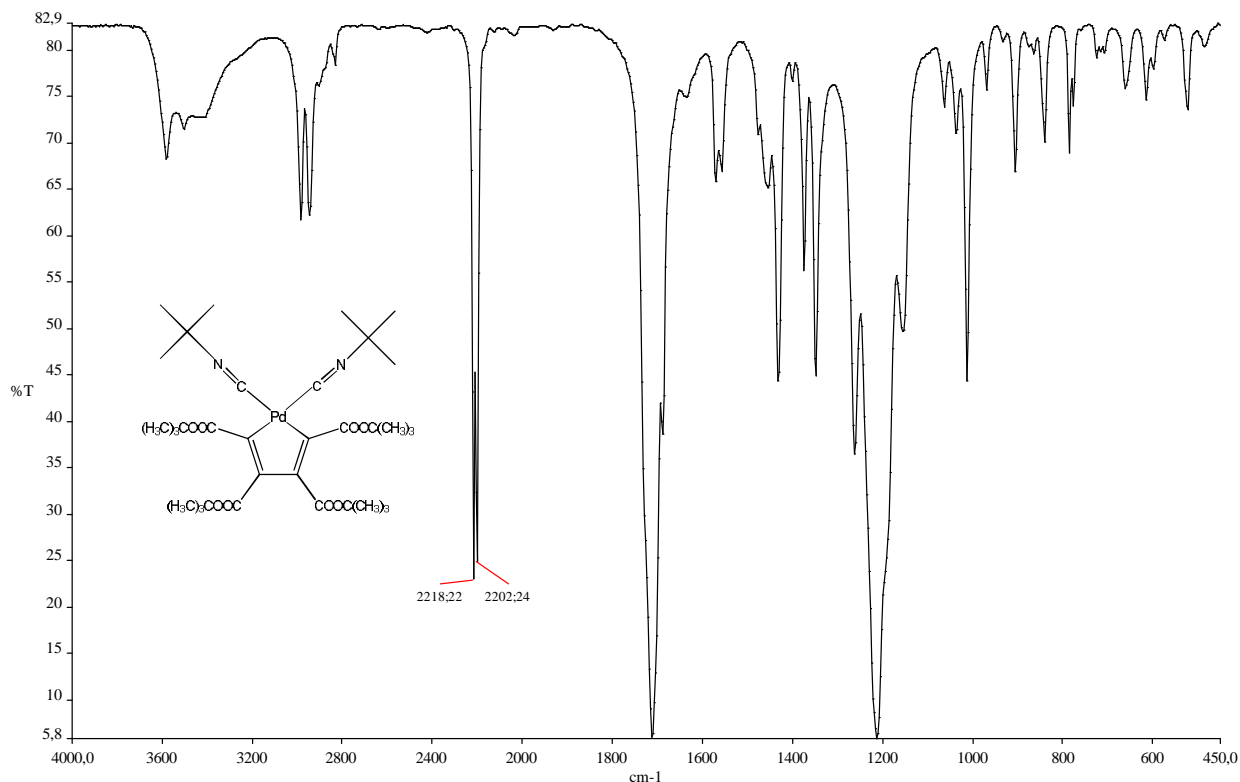


Figura 38: Spettro IR di $[\text{Pd}(\text{TIC})_2(\text{C}_4(\text{COOt-Bu})_4)]$ in KBr

3.4 Sintesi e caratterizzazione di complessi palladaciclopentadienilici con leganti misti

Il buon esito della sintesi dei complessi biscarbenici e di quelli bisisonitrilici ci ha indotto a verificare la possibilità di sintetizzare complessi palladaciclopentadienilici misti, aventi cioè una funzione carbenica e una isonitrilica. Per raggiungere tale scopo si è utilizzato come materiale di partenza un complesso carbenico chelato $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$, cui è stato addizionato un substrato isonitrilico (DIC) facendo affidamento sul fatto che le sue capacità coordinanti permettessero l'apertura del dente piridinico imponendosi così sull'effetto chelante. (Figura 39)

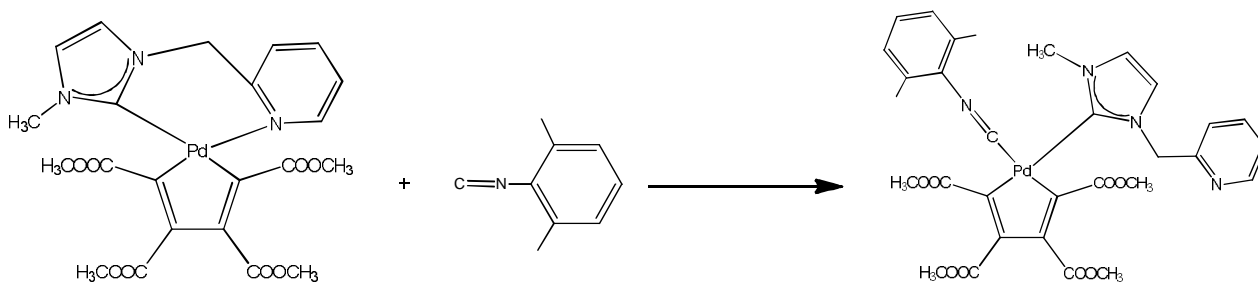


Figura 39

Tale strategia sintetica si è rivelata proficua ed il complesso misto $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{DIC})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ è stato ottenuto con una buona resa.

L'analisi del prodotto mediante spettroscopia NMR conferma l'avvenuto complessamento del DIC sul substrato metallico; infatti sia nello spettro ^1H NMR, che in quello ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR, sono presenti tutti i segnali attesi per il legante isonitrilico. In particolare nello spettro protonico (Figura 40) si osserva un deciso abbassamento (oltre 0.4 ppm) del segnale relativo ai due sostituenti metilici dell'anello aromatico rispetto a quello registrato nel legante libero. Nello spettro del carbonio è invece rilevabile il debole segnale del carbonio isonitrilico coordinato a circa 150 ppm (Figura 41).

Per quanto concerne il legante carbenico, l'apertura del dente piridinico comporta un decisivo abbassamento del chemical shift di H^6 ($\Delta\delta = 0.5$ ppm) e C^6 ($\Delta\delta = 3$ ppm) rispetto al complesso chelato di partenza. Tali valori si avvicinano a quelli del complesso carbenico di argento, nel quale la piridina non è coordinata.

Va inoltre messo in evidenza che i protoni del frammento metilenico raccordante l'anello piridinico con quello imidazolico risuonano come due segnali distinti; questo significa che essi sono diastereotopici e che quindi la rotazione del legante carbenico attorno al legame palladio-carbonio deve risultare impedita, situazione del resto già riscontrata nei derivati biscarbenici.

Si osservano infine i quattro diversi segnali diversi relativi ai gruppi esterei dell'anello ciclopentadienilico.

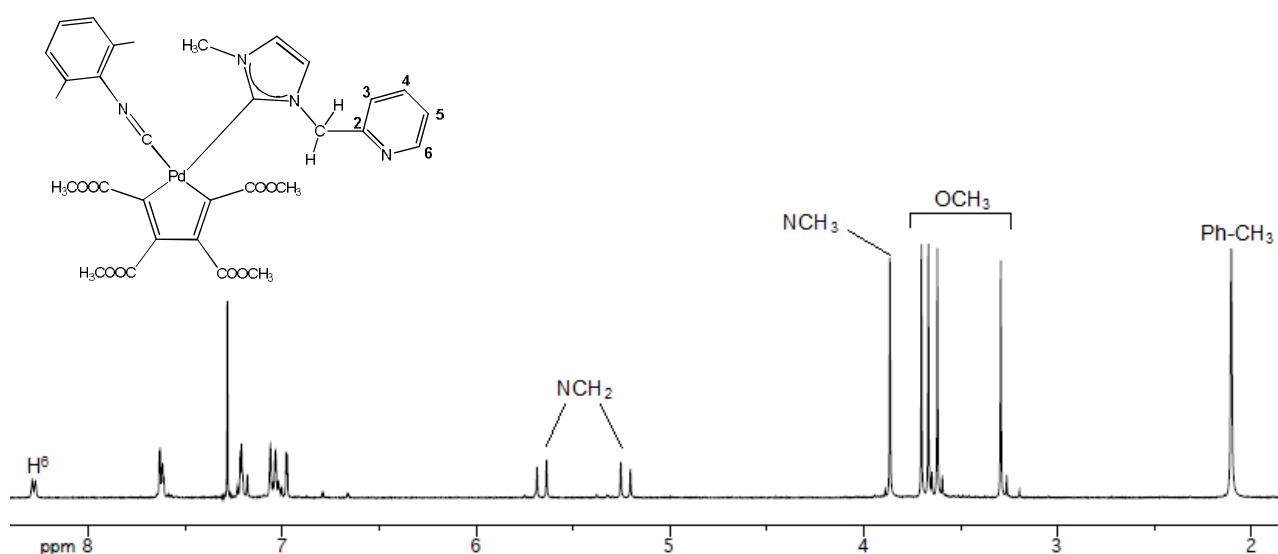


Figura 40: Spettro ^1H NMR di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{DIC})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

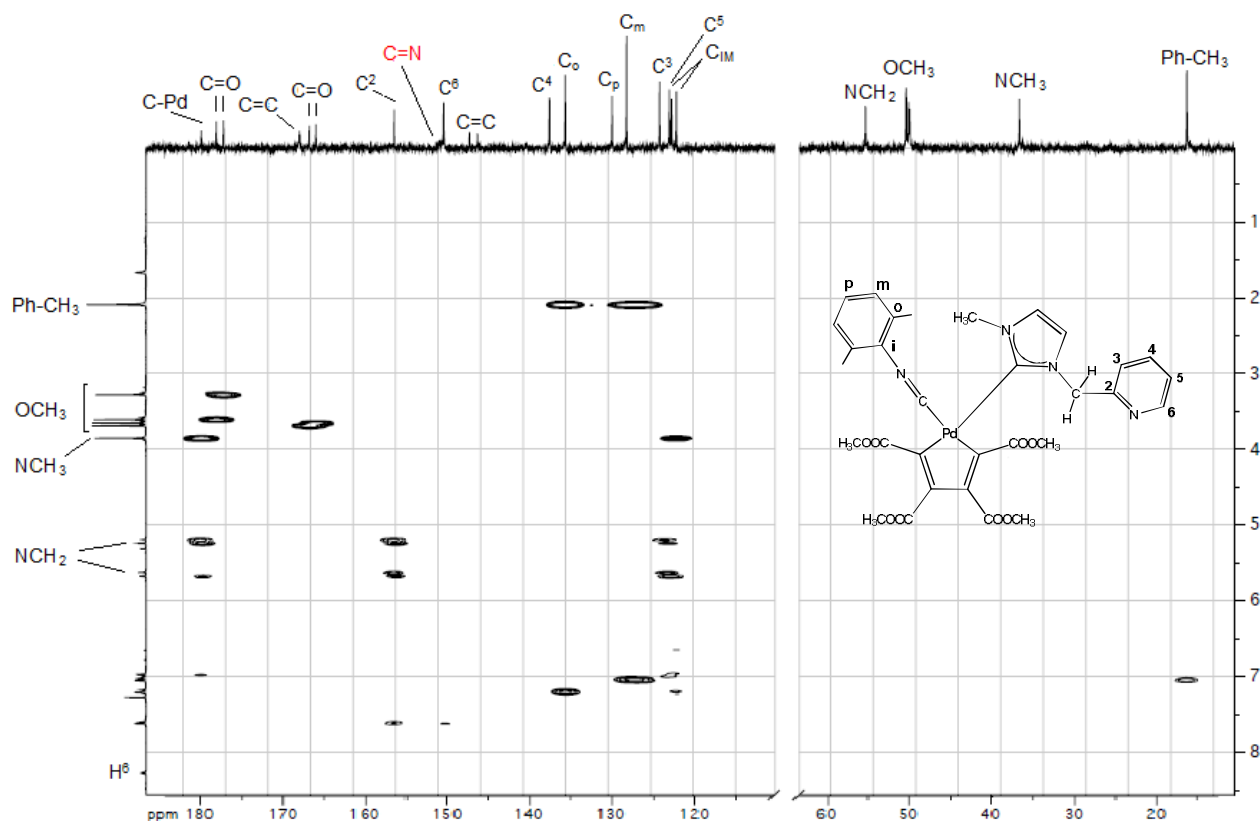


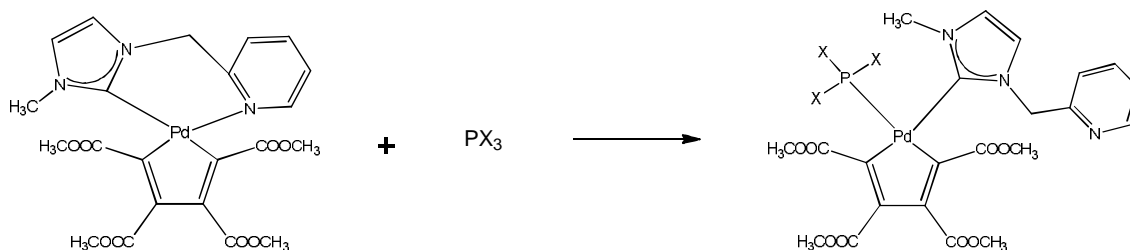
Figura 41: Spettro HMBC di $[(\kappa^1\text{C-CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{DIC})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

L'analisi del complesso mediante spettroscopia IR evidenzia la presenza di tre picchi molto intensi: due di questi sono correlabili ai gruppi esterei dell'anello ciclopentadienilico (rispettivamente a circa 1200 e 1700 cm^{-1}), mentre un terzo a circa 2174 cm^{-1} è attribuibile allo stretching di CN del legante isonitrico coordinato.

La posizione di quest'ultimo segnale ci permette di fare un'importante considerazione: trovandosi a circa 10 cm^{-1} più in basso della media dei due segnali $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ del complesso $\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)$ attesta l'aumento della π retrodonazione da parte del centro metallico, indotta dalla presenza del legante carbenico, forte σ donatore.

La facilità con cui è stato aperto il dente piridinico nella sintesi del complesso coordinante simultaneamente un legante carbenico ed uno isonitrico, ha indotto a considerare la possibilità di sintetizzare altri complessi palladaciclopentadienilici misti, utilizzando leganti in grado anch'essi di coordinarsi fortemente sul centro metallico di palladio. La nostra scelta è caduta su substrati ad atomo di fosforo donatore come fosfine e fosfiti. Così, adottando il medesimo protocollo di sintesi, si sono ottenuti i complessi misti sia con la fosfina

aromatica PPh_3 che con il fosfito $\text{P}(\text{OEt})_3$, legante quest'ultimo con un carattere decisamente π -elettronattrattore. Figura 42.



X = Ph, OEt

Figura 42

L' evidenza sperimentale più immediata dell'avvenuta coordinazione dei leganti fosforici si ricava dall'analisi degli spettri $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR: indipendentemente dalla natura del legante fosforico, si osserva in questi la presenza di unico segnale risonante a un valore di chemical shift significativamente più alto rispetto a quello del rispettivo legante non coordinato (per PPh_3 $\delta = 27.4$ ppm con $\Delta\delta = 33$ ppm; per $\text{P}(\text{OEt})_3$ $\delta = 127.2$ ppm con $\Delta\delta = 13$ ppm), (Figura 43).

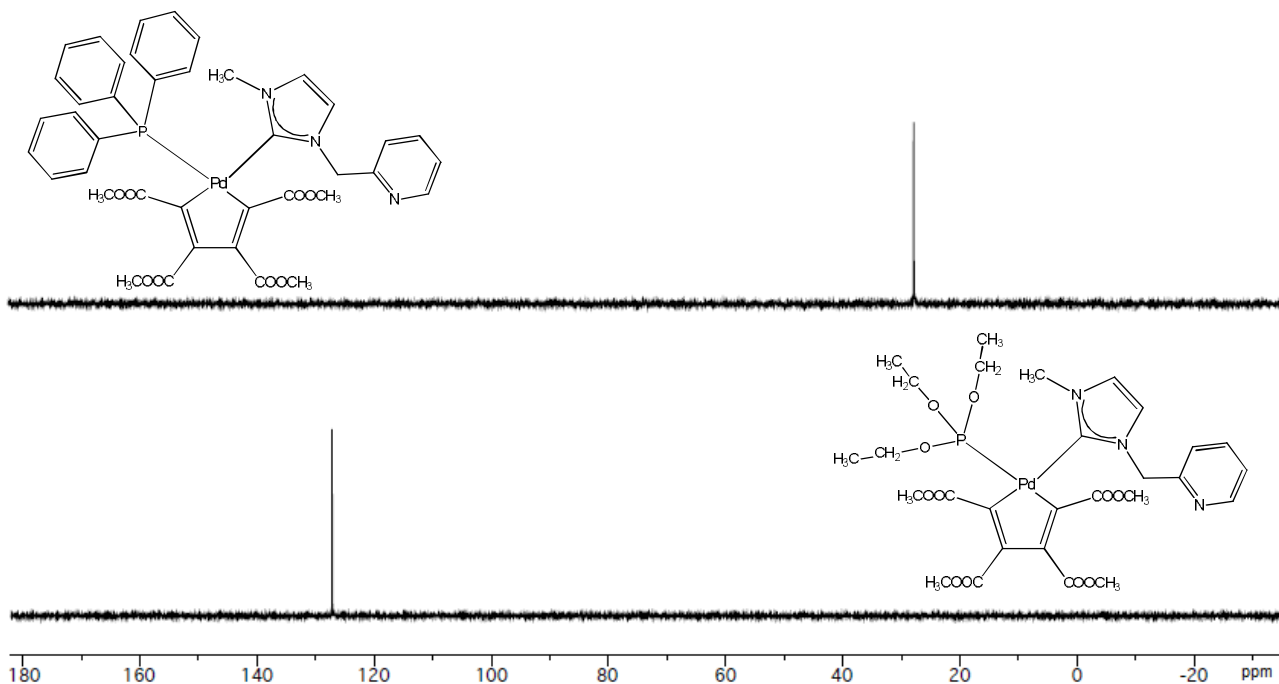


Figura 43: Spettri $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR di $[(\kappa^1\text{C} - \text{CH}_3 - \text{IM} - \text{CH}_2 - \text{Py})(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ e $[(\kappa^1\text{C} - \text{CH}_3 - \text{IM} - \text{CH}_2 - \text{Py})(\text{P}(\text{OEt})_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , T = 298K

Negli spettri ^1H e ^{13}C NMR sono presenti tutti i segnali attesi, attribuibili ai leganti fosforici (Figura 44 e 45).

Per quel che riguarda la parte degli spettri corrispondente al frammento palladicopentadienilico, è degno di menzione il notevole abbassamento registrato dal chemical shift del segnale OCH_3 del gruppo estereo in posizione α (adiacente al centro metallico) ed in *cis* rispetto al legante fosforico. Nel caso del complesso con la trifenilfosfina tale variazione ammonta a quasi 1 ppm ed è probabilmente da imputarsi all'effetto dei sostituenti aromatici. Tale effetto sembra estendersi anche sul legante carbenico, per il quale si ravvisa un abbassamento di circa 0.5 ppm del sostituito metilico dell'anello imidazolico (Figura 45).

Sempre per quello che riguarda il legante carbenico il differenziarsi dei due protoni metilenici CH_2N , testimonia che, anche in questi due casi, la sua rotazione attorno al legame con il centro metallico risulta impedita.

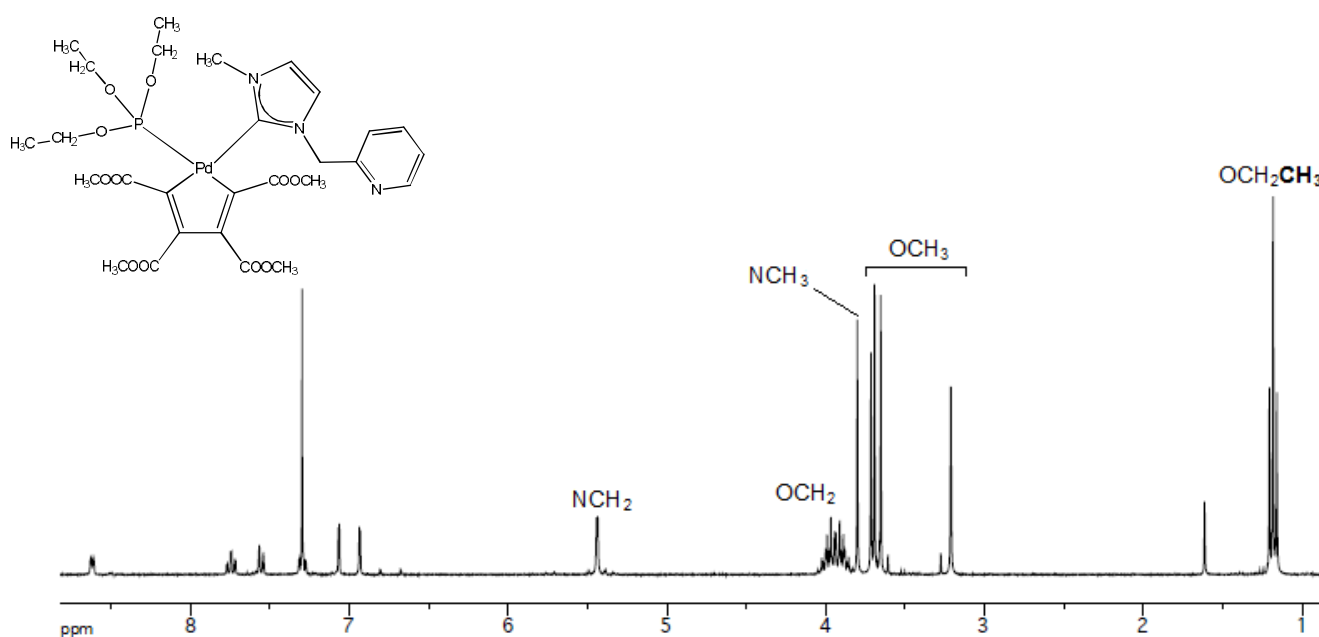


Figura 44: Spettro ^1H NMR di $[(\kappa^1\text{C}-\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{P}(\text{OEt})_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

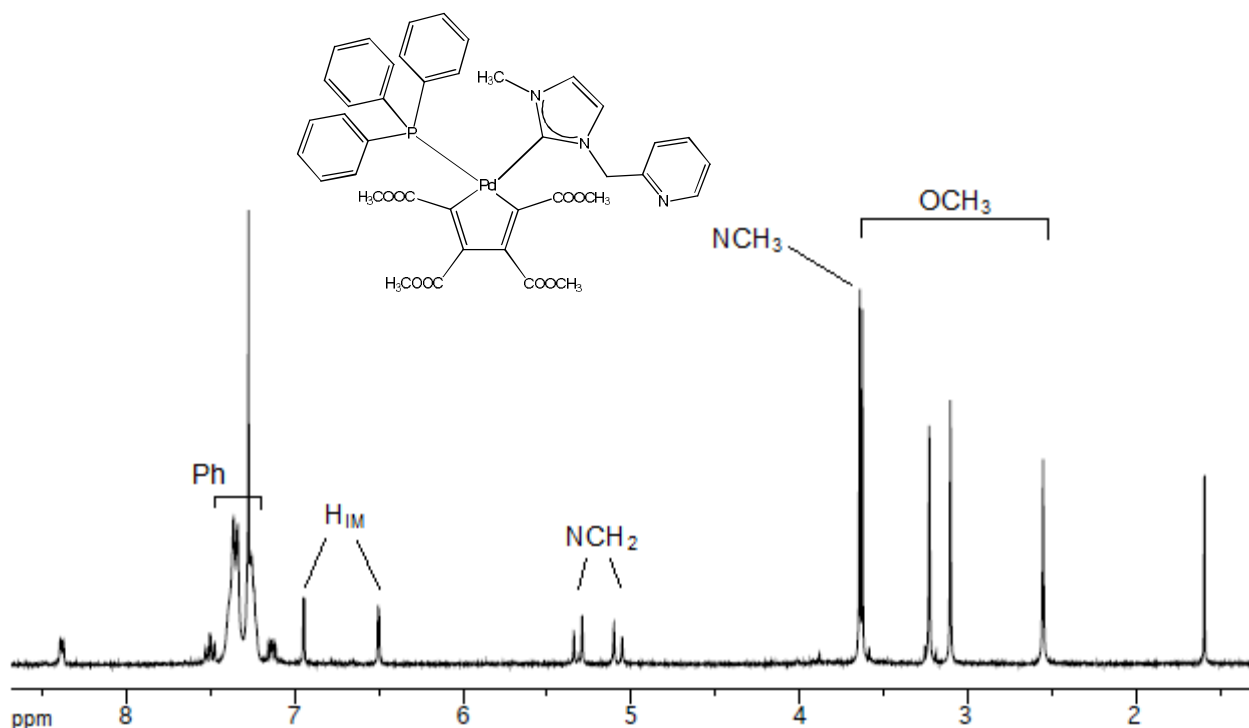


Figura 45: Spettro ^1H NMR di $[(\kappa^1\text{C}^-\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CDCl_3 , $T = 298\text{K}$

3.5 Studio della reattività dei complessi palladaciclopentadienilici con I_2

Al fine di ottenere una conoscenza più approfondita delle caratteristiche e delle potenzialità dei nuovi complessi palladaciclopentadienilici si è ritenuto opportuno intraprendere uno studio sulla loro reattività. La reazione scelta come modello è stata quella con lo iodio molecolare. Come già descritto nella parte introduttiva (pag.), la reazione di questi substrati organometallici con un equivalente di alogeno molecolare porta all'apertura dell'anello ciclopentadienilico con formazione di un complesso butadienilico. In seconda battuta, l'utilizzo di un eccesso di alogeno può portare alla liberazione completa del frammento butadienilico.

Il nostro studio si ripromette perciò

- di valutare la possibilità di sintetizzare nuovi complessi butadienilici di palladio con leganti ancillari carbenici e isonitrilici.
- di definire da un punto di vista meccanicistico come tale processo abbia luogo.

A questo proposito, la scelta dello iodio è dovuta al fatto che è il meno reattivo ed il più facilmente manipolabile tra gli alogeni e perciò le sue reazioni sono più agevolmente monitorabili.

Per facilitare l'esposizione dividiamo questo capitolo in due differenti paragrafi. Nel primo verrà analizzata la reattività di un substrato carbenico, nel secondo dei substrati bisisonitrilici.

3.5.1 Reattività di $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

Addizionando un equivalente di iodio ad una soluzione del complesso chelato $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$, si ottiene velocemente il corrispondente derivato butadienilico, come rappresentato nello schema di reazione di Figura 46. La formazione del prodotto è segnalata dalla pressoché istantanea scomparsa della colorazione viola intenso impartita inizialmente alla miscela di reazione dall'aggiunta dell'alogeno.

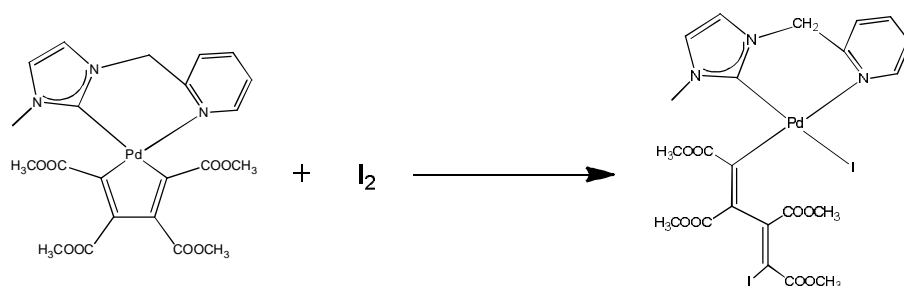


Figura 46

La selettività della reazione e la struttura del prodotto finale può essere facilmente desunta da un'attenta analisi degli spettri NMR.

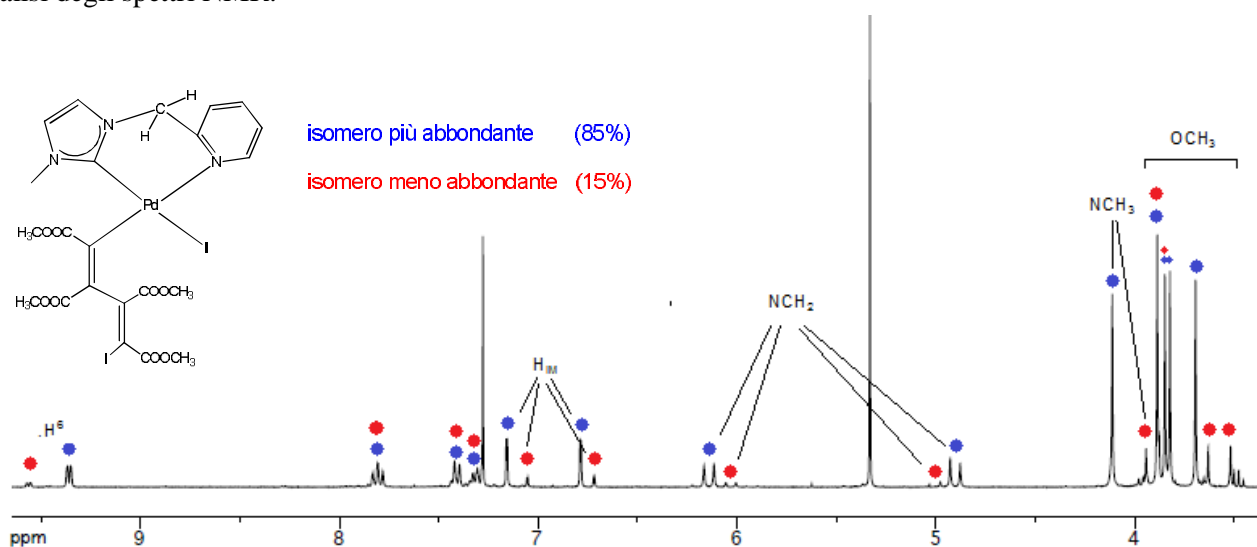


Figura 47: Spettro ¹H NMR di $[\text{I}(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ in CD₂Cl₂, T = 253K

Innanzitutto, come si può facilmente evincere da Figura 47 in cui è riportato lo spettro protonico, il complesso butadienilico è presente in due diverse forme isomeriche, di cui una decisamente più abbondante dell' altra (85%). La stretta somiglianza fra i segnali delle due specie, come pure conoscenze pregresse su sistemi assimilabili [19], fanno ragionevolmente ipotizzare che si tratti di due isomeri conformazionali che si differenziano cioè per il reciproco posizionamento del frammento butadienilico e del gruppo metilenico, entrambi posti fuori dal piano di coordinazione (Figura 48) E' noto, in particolare, che il frammento butadienilico, giace su un piano quasi perpendicolare a quello di coordinazione [20].

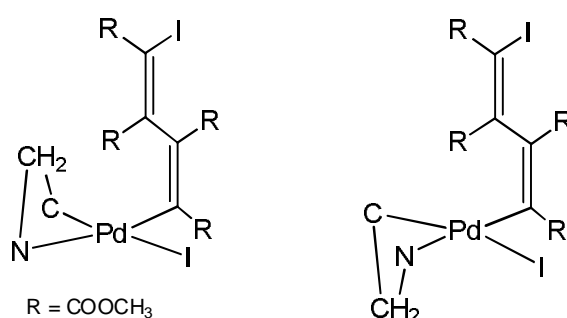


Figura 48

Il blocco del movimento conformazionale dell'anello chelato, all'origine della distinguibilità dei due isomeri, è confermato dalla diasterotopicità dei due protoni metilenici CH₂N, che risuonano per ciascuna delle due specie isomeriche come due segnali (doppietti) distinti. La contemporanea presenza dei due isomeri in soluzione è indicativa del fatto che la differenza di stabilità tra le due specie deve essere piccola [19].

Per quello che concerne il posizionamento del frammento butadienilico rispetto agli atomi donatori del legante spettatore, si può ritenere con ragionevole sicurezza che esso si collochi in *trans* all'azoto piridinico.

Questa asserzione è basata su alcune considerazioni teoriche e spettrali.

Quelle teoriche poggiano sul fatto che i due gruppi più *trans*-labilizzanti (in questo caso il frammento butadienilico ed il dente carbenico) evitano di disporsi in mutua posizione *trans*, pena la destabilizzazione del complesso.

Le considerazioni spettrali sono basate sull'osservazione del deciso innalzamento del chemical shift del protone dell'anello piridinico in posizione 6, che si registra passando dal complesso iniziale palladaciclopentadienilico quello finale palladabutadienilico. Quest'effetto, già ravvisato in altre circostanze è da imputarsi alla presenza in posizione *cis* al dente piridinico di un atomo di alogeno [20][21]

Ulteriori informazioni riguardanti la struttura del composto sintetizzato si deducono dallo spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR riportato in Figura 49. (i segnali indicati nello spettro sono quelli relativi all' isomero maggiore.)

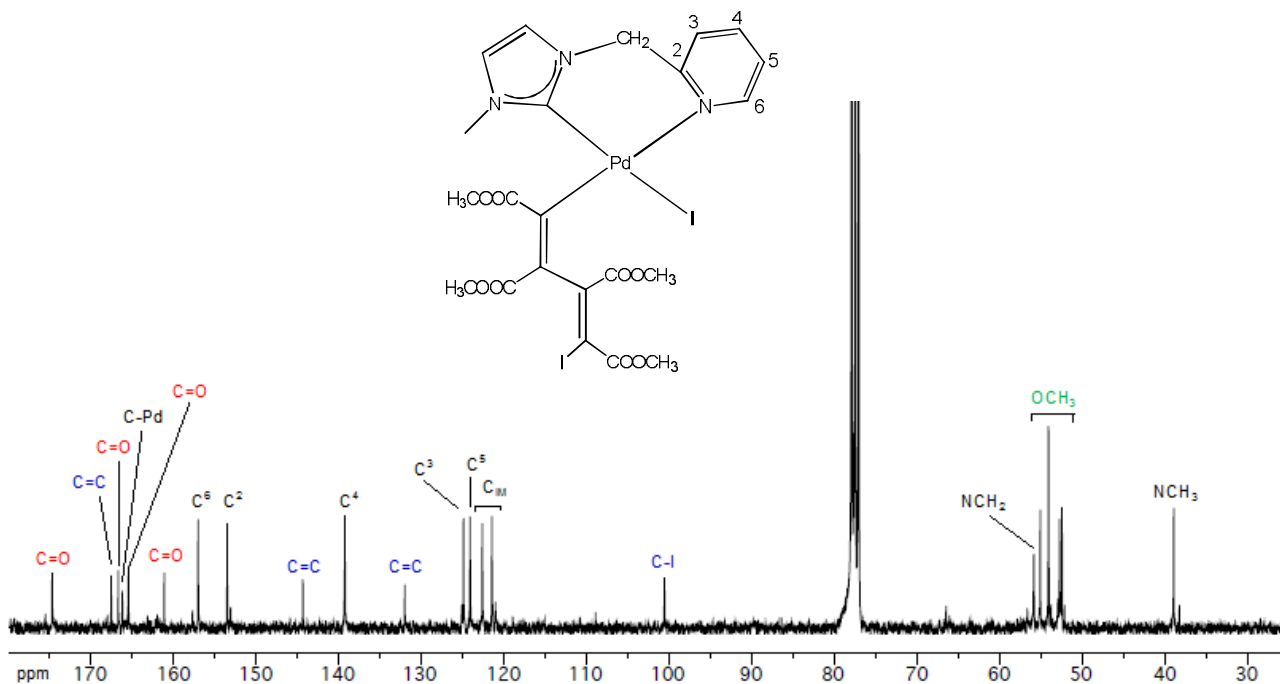


Figura 49: Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{I}(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)\text{I})]$ in CDCl_3 , $T = 250\text{K}$

Innanzitutto dal confronto con lo spettro del prodotto di partenza, si osserva un significativo abbassamento del segnale relativo al carbonio carbenico, che passa dai circa 180 ppm del complesso di partenza ai 165 ppm nel prodotto finale. Tale fenomeno è da attribuirsi al minor effetto *trans* esercitato dallo ioduro. Nello spettro sono inoltre rinvenibili tutti i segnali relativi al frammento butadienilico. Tra essi particolarmente diagnostico risulta il carbonio olefinico terminale, su cui è legato l'atomo di iodio. Esso risuona a circa 100 ppm, un valore di chemical shift decisamente più basso rispetto agli altri atomi di carbonio del sistema coniugato.

Il complesso sintetizzato, pur presentando una stabilità in soluzione tale da consentirne un' esaustiva caratterizzazione, degrada lentamente generando in qualche giorno un nuovo prodotto, di colorazione arancione più intensa, e solo parzialmente solubile in solventi clorurati.

L' analisi degli spettri NMR di quest'ultimo prodotto ci ha permesso di avanzare alcune ipotesi circa la sua struttura.

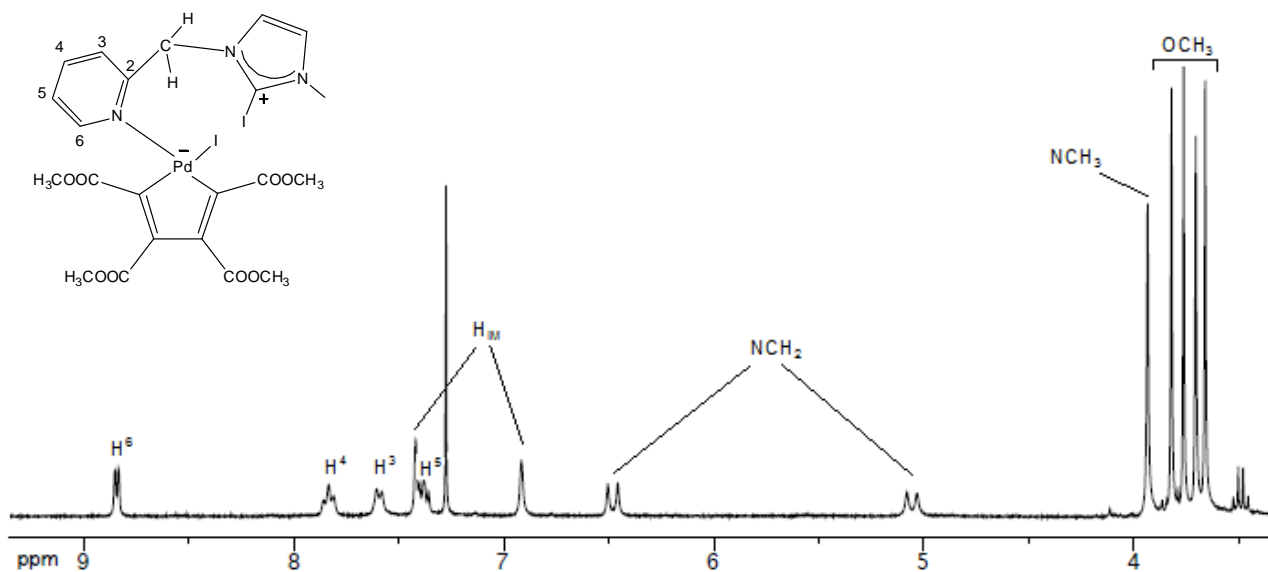


Figura 50: Spettro ^1H NMR del prodotto di degradazione di $[\text{I}(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$ in CDCl_3 , $T=298\text{K}$

Innanzitutto lo spettro ^1H NMR (figura 50) mostra la presenza in soluzione di un'unica specie e non più di due differenti isomeri; sono inoltre presenti tutti i segnali riconducibili al legante spettatore piridilcarbenico e i quattro picchi relativi ai gruppi esterei. Le differenze più significative con lo spettro ^1H NMR del complesso palladabutadienilico riguardano i valori di chemical shift dei segnali attribuibili al gruppo imidazolico, (p.e. vi è un abbassamento del segnale del sostituito metilico di circa 0.4 ppm).

Tuttavia, le informazioni più interessanti sono desunte dallo spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR riportato in Figura 51.

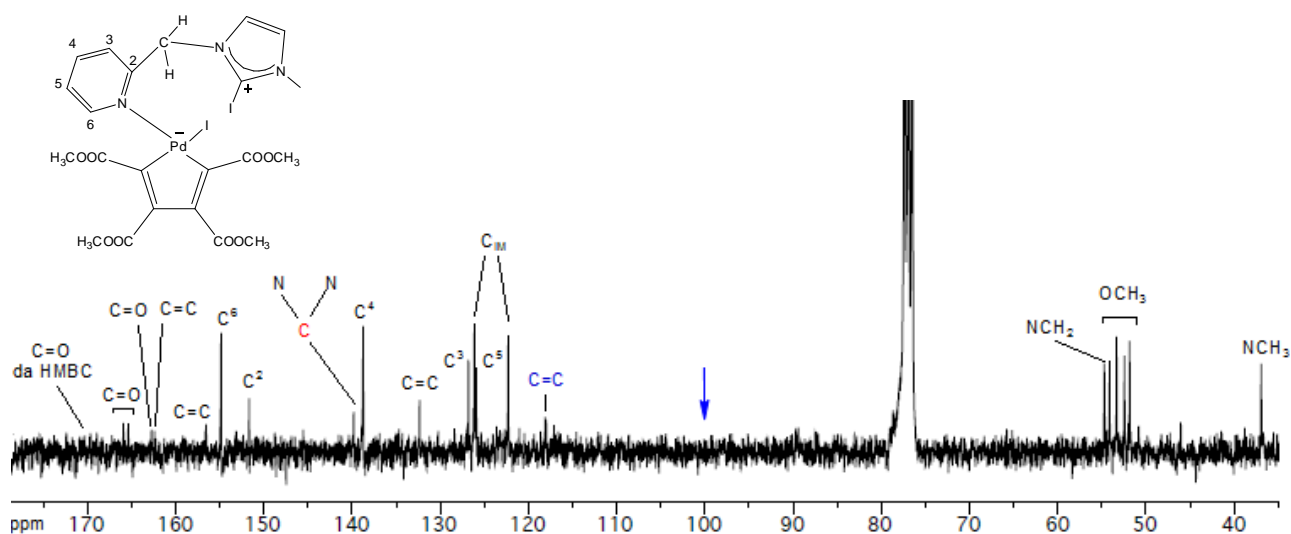


Figura 51: Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR del prodotto di degradazione di $[\text{I}(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$ in CDCl_3 , $T=298\text{K}$

In esso emergono due importanti differenze quando lo si confronta con quello del complesso palladabutadienilico di Figura 49. Innanzitutto nel prodotto di degradazione si osserva la scomparsa del segnale a 100 ppm attribuibile al carbonio olefinico legato all' atomo di iodio; al suo posto compare un segnale a 118 ppm. In secondo luogo non è più presente il segnale a 165.8 ppm relativo al carbonio carbenico coordinato al centro metallico e si osserva invece un nuovo segnale a 139.8 ppm che comunque presenta nello spettro bidimensionale HMBC un intenso cross-peak con il sostituito metilico dell' azoto e con uno dei protoni olefinici dell' anello imidazolico.

Queste due evidenze ci portano a concludere che:

- 1) è scomparso il legame tra il carbonio olefinico e lo iodio
- 2) l'atomo di carbonio carbenico non è più legato al centro metallico (fatto questo che spiega anche le già citate differenze nello spettro protonico dei segnali ascrivibili al frammento imidazolico).

Possiamo a questo punto supporre che il lento processo di degradazione preveda la rigenerazione della struttura palladaciclometallata, conseguenza di uno scambio di un atomo di iodio tra il palladio ed il carbonio carbenico, come schematizzato in figura 52.

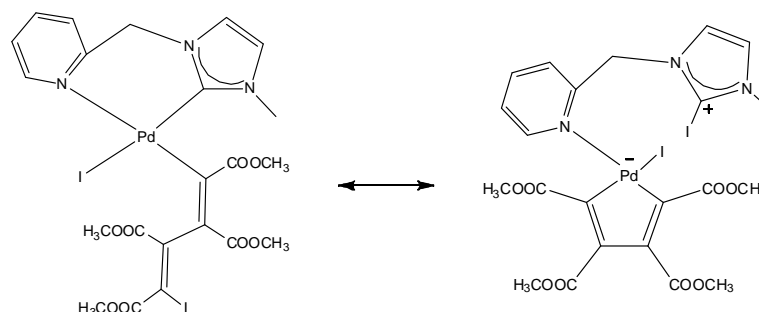


Figura 52

Il carattere zwitterionico del prodotto finale ben si accorda con la sua scarsa solubilità nel solvente deuterato CDCl_3 in cui si è osservata la sua comparsa.

3.5.2 Reattività dei complessi isonitrilici $[\text{Pd}(\text{CNR})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$

L'aggiunta di due equivalenti di iodio alle soluzioni dei complessi palladaciclopentadienilici recanti due leganti spettatori isonitrilici, porta in tutti i casi alla formazione dei *trans* derivati butadienilici riportati in figura 53.

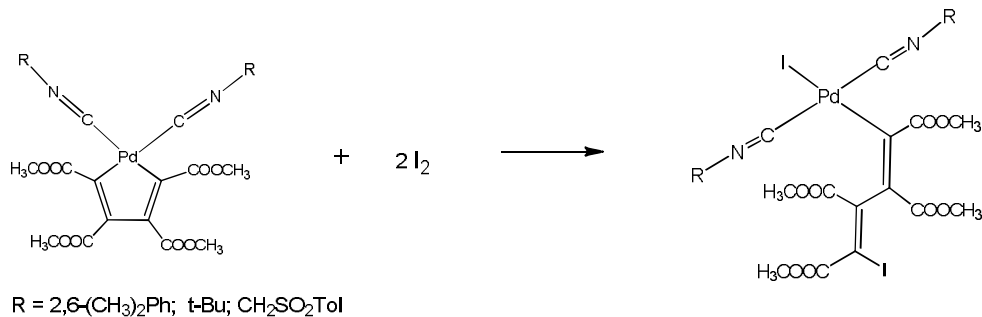


Figura 53

I complessi sono stati ottenuti tutti con buone rese e, ad eccezione del derivato con R=CH₂SO₂Tol, sono sufficientemente stabili in soluzione sia di solventi clorurati che acetone. Questo fatto ne ha permesso un' accurata caratterizzazione.

La geometria *trans* dei complessi è ampiamente confermata da:

- 1) L'elevata simmetria degli spettri ¹H e ¹³C{¹H} NMR, nei quali si osserva invariabilmente la presenza di un solo gruppo di segnali attribuibile ai leganti isonitrilici (sono riportati a titolo di esempio gli spettri ¹H NMR di [I(DIC)₂Pd(C₄(COOCH₃)₄I)], figura 54, e ¹³C NMR di [I(TIC)₂Pd(C₄(COOCH₃)₄I)], figura 55).

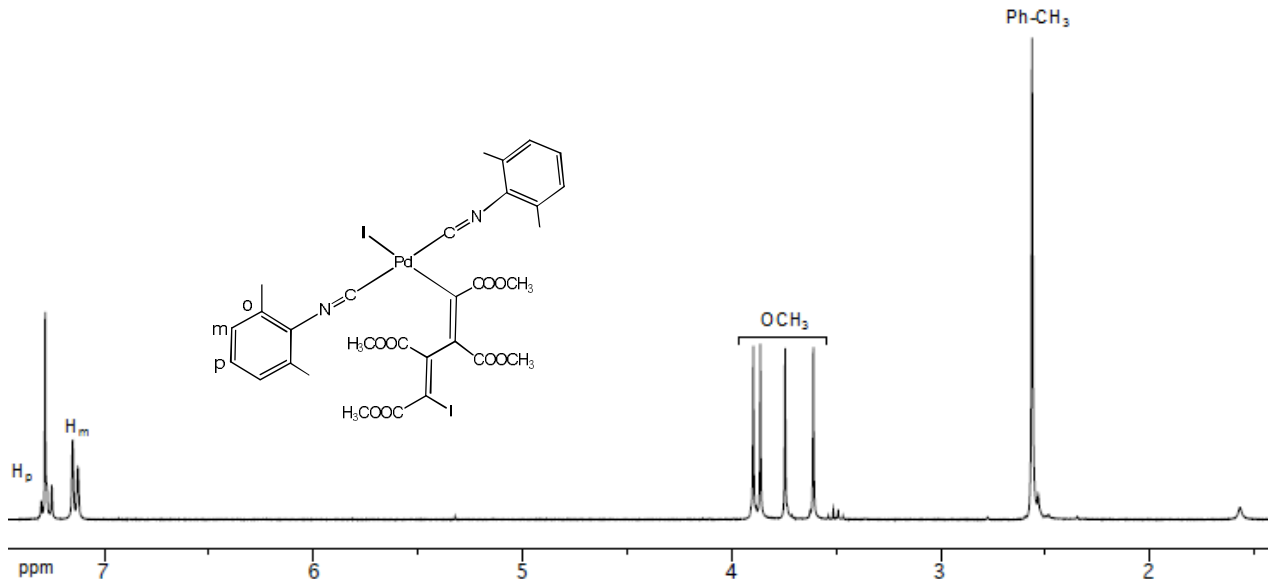


Figura 54: Spettro ¹H NMR di [I(DIC)₂Pd(C₄(COOCH₃)₄I)] in CDCl₃, T=298K

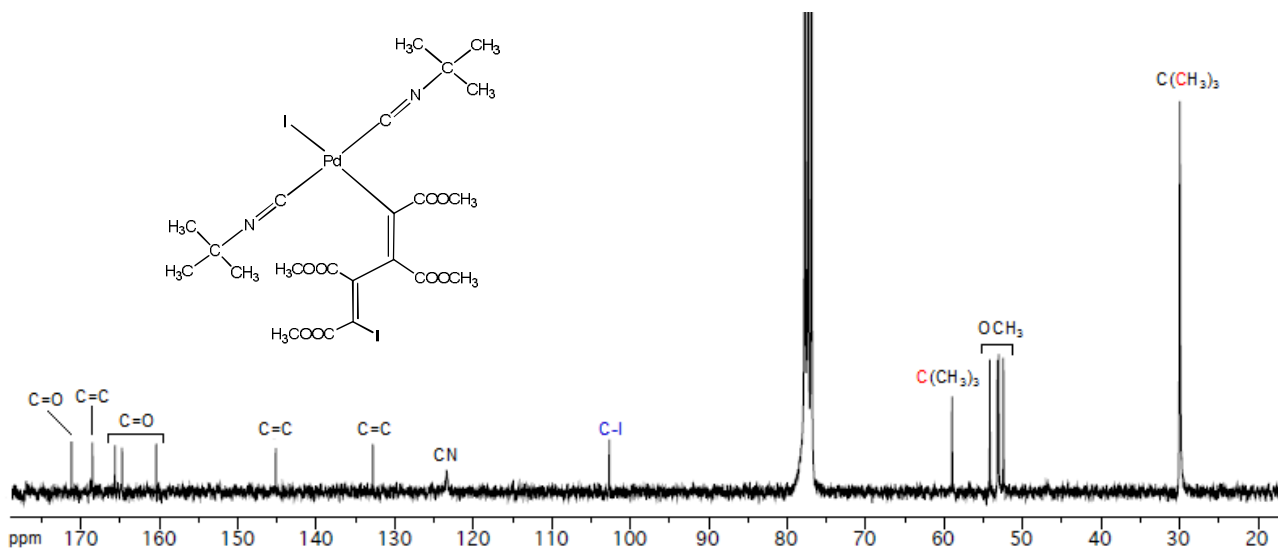


Figura 55: Spettro ^{13}C NMR di $[\text{I}(\text{TIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$ in CDCl_3 , $T=253\text{K}$

- 2) La presenza negli spettri IR di un solo intenso picco attorno a 2200 cm^{-1} relativo allo stretching CN. Si ricordi che la geometria *cis* (che è propria ad esempio dei complessi palladaciclometallati di partenza), imporrebbe la presenza di due picchi. In figura 56 è riportato lo spettro IR di $[\text{I}(\text{TOSMIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$ in cui è presente un picco molto intenso a circa 2225 cm^{-1} relativo allo stretching dei legami $\text{C}=\text{N}$ dei due leganti isonitrilici.

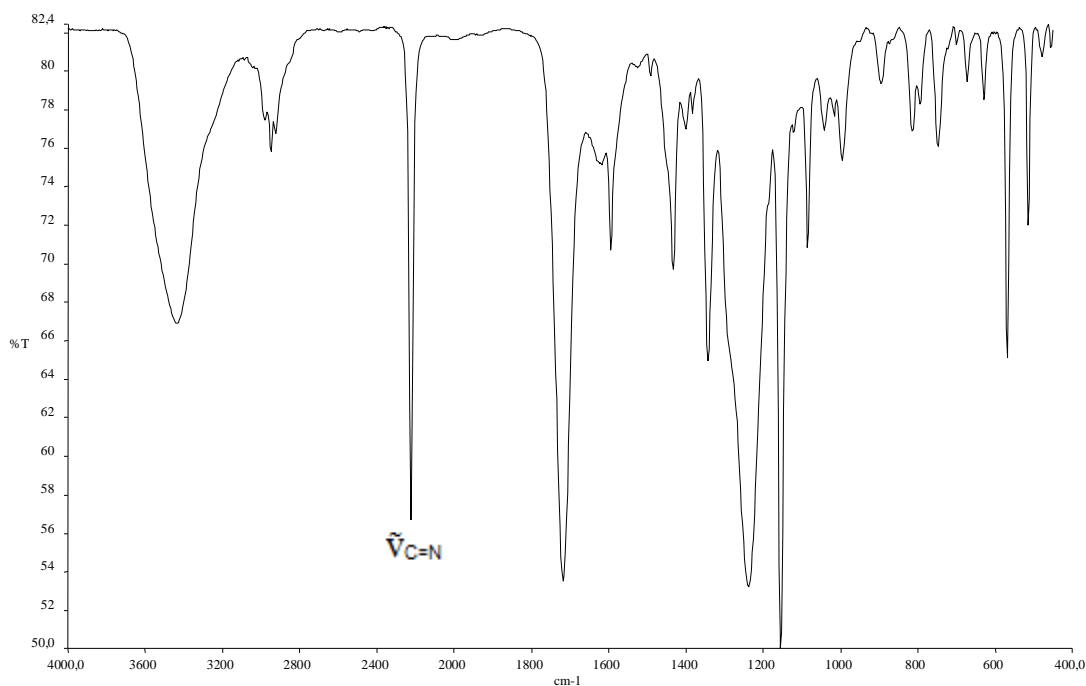


Figura 56: Spettro IR di $[\text{I}(\text{TOSMIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4\text{I})]$ in KBr

L'apertura dell'anello ciclopentadienilico a formare il frammento butadienilico è confermata invece dalla presenza negli spettri NMR di quattro segnali relativi ai gruppi esterei (OCH_3 per ^1H NMR e $\text{C}=\text{O}$ e OCH_3 per ^{13}C NMR). Negli spettri del carbonio sono inoltre sempre individuabili quattro diversi carboni olefinici, di cui uno a campi particolarmente elevati (circa 100 ppm), che è tipicamente attribuibile al carbonio terminale legato all'atomo di iodio.

Come ultima osservazione generale va detto che indipendentemente dal complesso bisisonitrilico di partenza, le reazioni condotte in largo eccesso di iodio hanno portato esclusivamente alla formazione dei complessi palladabutadienilici. Non si è dunque ravvisata, almeno nei tempi di reazione adottati, alcuna ulteriore addizione di iodio che porterebbe alla liberazione dal centro metallico di (1Z,3Z)-1,4-diiodobuta-1,3-diene.

Nel caso specifico della reazione tra lo iodio ed il complesso $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ è stato possibile effettuare un dettagliato studio cinetico. La sua fattibilità è stata prevista sulla scorta di una serie di osservazioni preliminari che elenchiamo di seguito.

- a) Monitorando la reazione nel tempo mediante spettroscopia ^1H NMR ($[\text{complesso}]_0 = [\text{I}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M) si è osservato che il suo decorso prevede il passaggio attraverso una specie intermedia. Nel valutare la sua struttura va tenuto conto che per essa sono individuabili quattro differenti segnali relativi ai gruppi esterei OCH_3 , contrassegnati nello spettro registrato dopo 5' e 30" riportato in figura 57. Meno informazioni si possono invece trarre dai segnali attribuibili ai leganti isonitrilici, che nella specie intermedia si intravedono solo parzialmente, essendo in parte sovrapposti a quelli del prodotto finale presente sempre in concentrazioni predominanti.

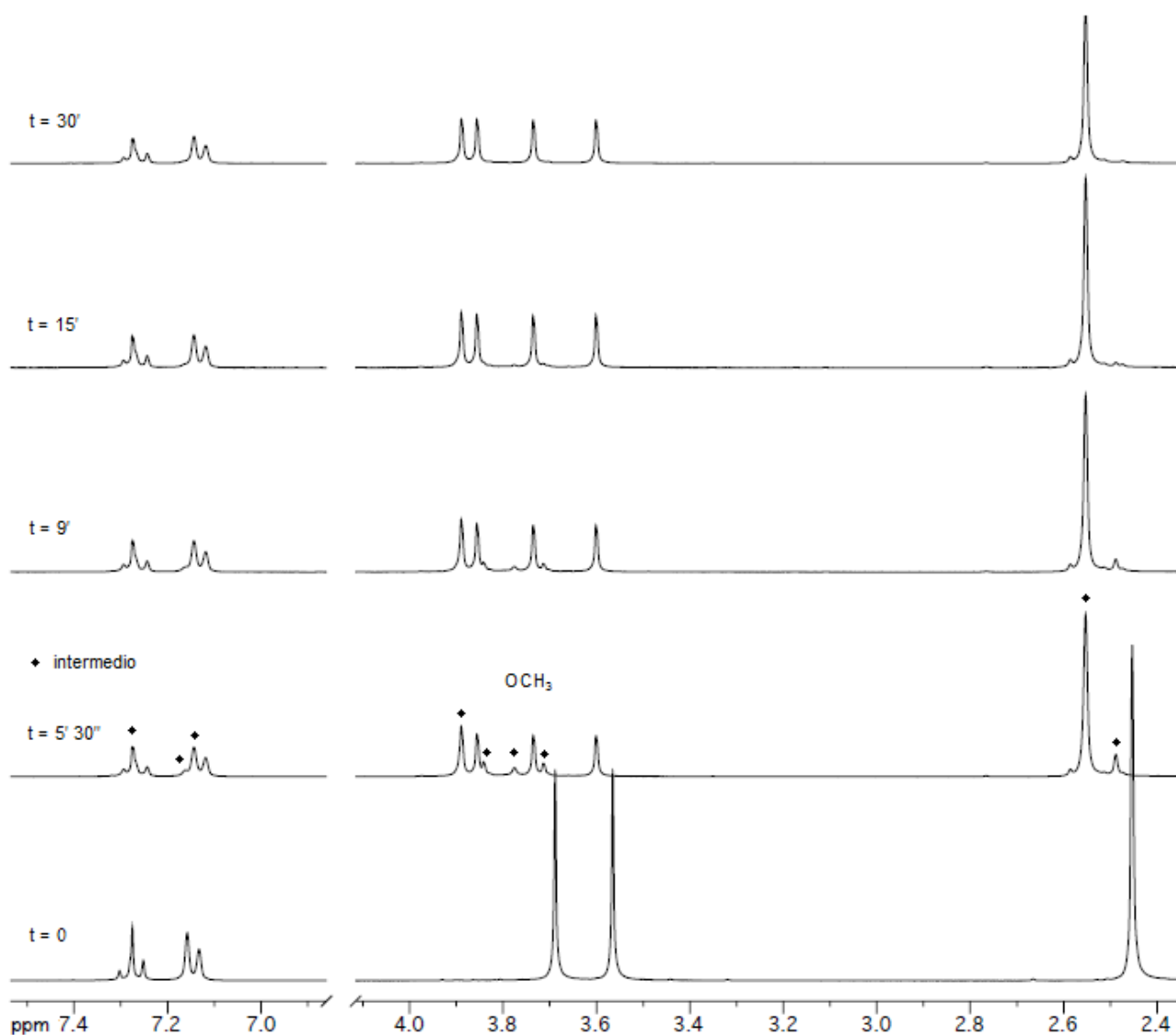


Figura 57: Spettri ^1H NMR della reazione di $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ con I_2 registrati a tempi diversi in CDCl_3 , $T=298\text{K}$

- b) La stessa reazione monitorata mediante spettrofotometria UV/Vis ($[\text{complesso}]_0 = [\text{I}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), evidenzia il susseguirsi di due stadi ben distinti: il primo, veloce, è segnalato da un macroscopico aumento di assorbanza nell'intervallo spettrale 310-400 nm; il secondo, molto più lento conduce, partendo da tale situazione intermedia, ad uno spettro finale corrispondente a quello della specie butadienilica isolata nella sintesi. (Figura 58)

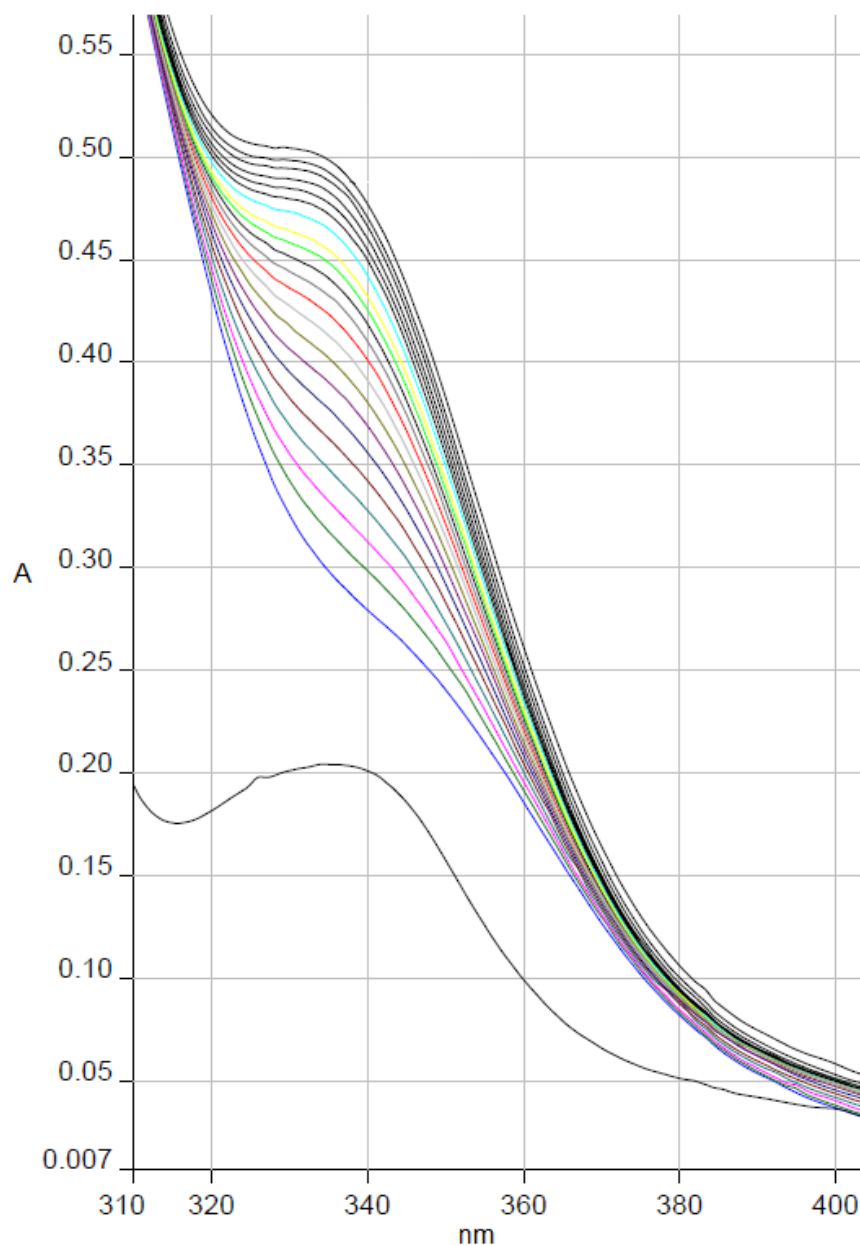


Figura 58: Spettri UV/Vis della miscela di reazione tra il complesso $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ e lo iodio molecolare in CHCl_3 , $T = 298 \text{ K}$ ($[\text{complesso}]_0 = [\text{I}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

- c) La variazione di assorbanza relativa al primo stadio veloce aumenta, a parità di concentrazione del complesso palladaciclopentadienilico ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), all' aumentare della concentrazione di I_2 realizzata in cella, come si osserva in figura 59; tuttavia ad una concentrazione di $[\text{I}_2]_0$ maggiore di $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ la variazione di assorbanza si assesta ad un valore costante (a meno del piccolo assorbimento attribuibile allo stesso iodio molecolare).

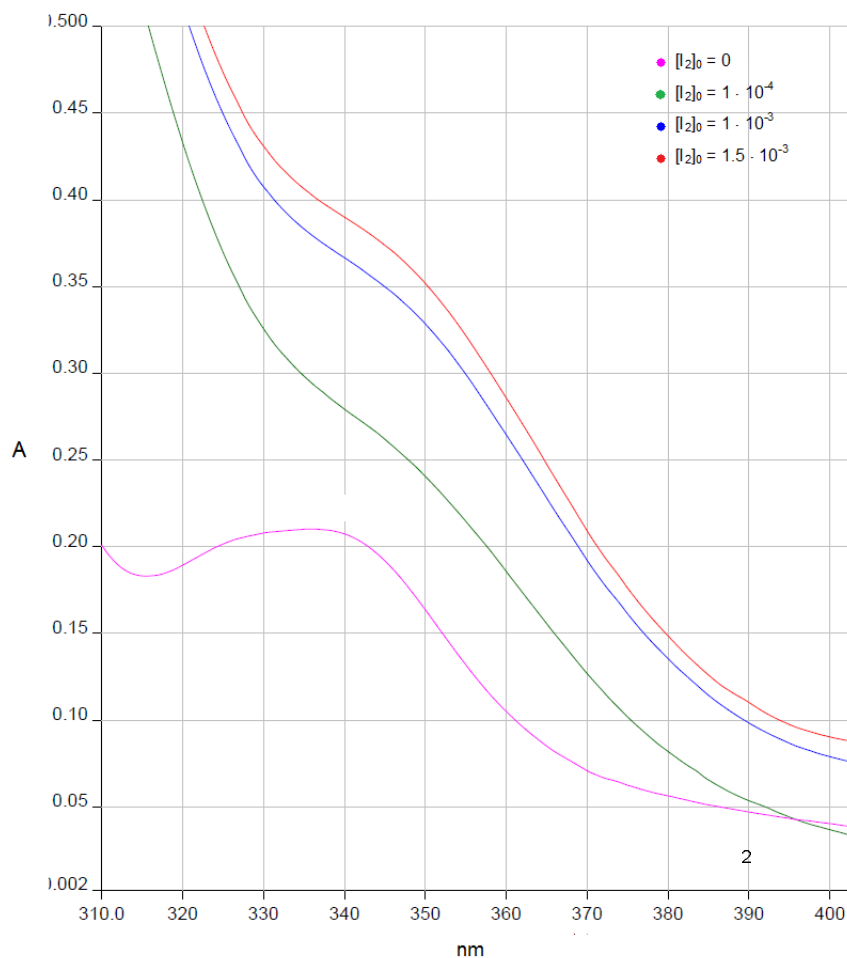


Figura 59: Spettri UV/Vis registrati subito l'aggiunta di I_2 ad una soluzione del complesso $[Pd(DIC)_2(C_4(COOCH_3)_4)]$ $1 \cdot 10^{-4}$ M in $CHCl_3$, $T = 298$ K. Le concentrazioni di I_2 realizzate in cella dopo ogni aggiunta sono quelle indicata in legenda.

Sulla base di queste evidenze preliminari si può ipotizzare che il meccanismo della reazione oggetto di studio sia costituito da due stadi consecutivi, uno veloce e di equilibrio, l'altro lento e irreversibile (Figura 60). Quest'ultimo, come si può desumere dalle informazioni ottenute mediante spettroscopia 1H NMR, è rappresentato da un'isomerizzazione *cis-trans*. Questo processo di riarrangiamento è infatti in grado di rendere ragione del fatto che sia la specie intermedia che quella finale presentano quattro differenti gruppi esterei.

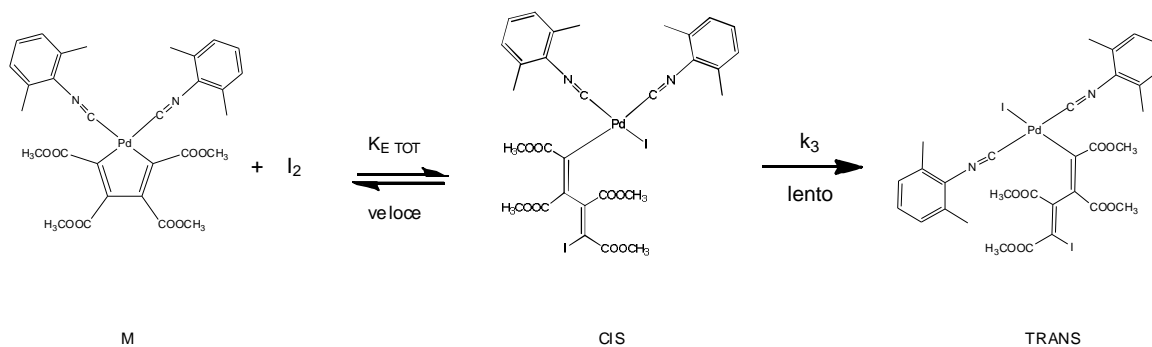


Figura 60

Una prima verifica della validità del meccanismo proposto riguarda lo stadio lento che deve risultare indipendente dalla concentrazione di I_2 . In particolare se la reazione viene condotta con un eccesso di alogeno tale da spostare il pre-equilibrio completamente verso destra, la legge di velocità che presiede tale stadio deve essere mono-esponenziale. La costante k_3 che se ne ricava, è perciò in grado di quantificare la velocità del processo di isomerizzazione.

In effetti, lavorando in tali condizioni ($[complesso] = 10^{-4} M$ e $[I_2] = 10^{-3}, 1.5 \cdot 10^{-3}$ e $2 \cdot 10^{-3} M$), la variazione di assorbanza A_t della miscela di reazione nel tempo, è fittata in modo soddisfacente dall'equazione matematica tipica del decadimento mono-esponenziale:

$$(A_t - A_\infty) = (A_t - A_0)e^{-k t}$$

dove A_0 è l'assorbanza registrata subito dopo l'aggiunta di I_2 , mentre A_∞ è l'assorbanza della miscela finale. (Figura 61)

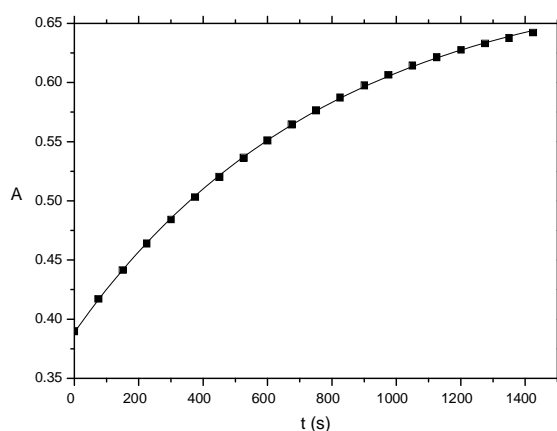


Figura 61: Fit della variazione di assorbanza A_t ($\lambda = 340nm$) nel tempo per la reazione tra il complesso $Pd(DIC)_2(C_4(COOCH_3)_4)$ e lo iodio molecolare in $CHCl_3$ a $T = 298K$. ($[complesso]_0 = 1 \cdot 10^{-4} M$ e $[I_2]_0 = 1.5 \cdot 10^{-3} M$)

In Tabella 2 sono riportati i valori ottimizzati di k_3 determinati per le diverse concentrazioni di I_2 impiegate.

Tabella 2

$[I_2]_0$	$k_3 [s^{-1}]$
$1 \cdot 10^{-3} M$	$(1.29 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$
$1.5 \cdot 10^{-3} M$	$(1.26 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$
$2 \cdot 10^{-3} M$	$(1.36 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$

Dai valori in tabella si può ricavare un valore medio di $k_3 = (1.30 \pm 0.02) \times 10^{-3} s^{-1}$.

A questo punto l'attenzione è stata rivolta alla determinazione della costante di equilibrio $K_{E\text{TOT}}$ della prima reazione veloce e reversibile. Per conseguire tale scopo sono state aggiunte quantità variabili di I_2 ad una soluzione iniziale di complesso $1 \cdot 10^{-4} M$, registrando il valore di assorbanza della miscela ottenuta immediatamente dopo l'aggiunta, in modo da rendere pressoché trascurabile l'effetto della successiva reazione lenta di isomerizzazione.

Si è potuto così verificare che tali valori sperimentali di assorbanza si accordano con quelli teorici desumibili dal seguente sistema di equazioni:

$$K_{E\text{TOT}} = \frac{[CIS]}{[M][I_2]}$$

$$[CIS] + [M] = [M]_0$$

$$[CIS] + [I_2] = [I_2]_0$$

$$A = \varepsilon_M[M] + \varepsilon_{I_2}[I_2] + \varepsilon_{CIS}[CIS]$$

dove $[M]_0$ è la concentrazione iniziale di complesso, $[I_2]_0$ è la concentrazione di iodio molecolare realizzata in cella dopo ogni aggiunta, ε_M , ε_{I_2} ed ε_{CIS} sono i coefficienti di estinzione molare delle specie a pedice.

Dal fit dei valori di assorbanza contro $[I_2]_0$, figura 62, si è potuto ricavare come parametro ottimizzato il valore di $K_{E\text{TOT}}$ che ammonta a $15000 \pm 5000 s^{-1}$.

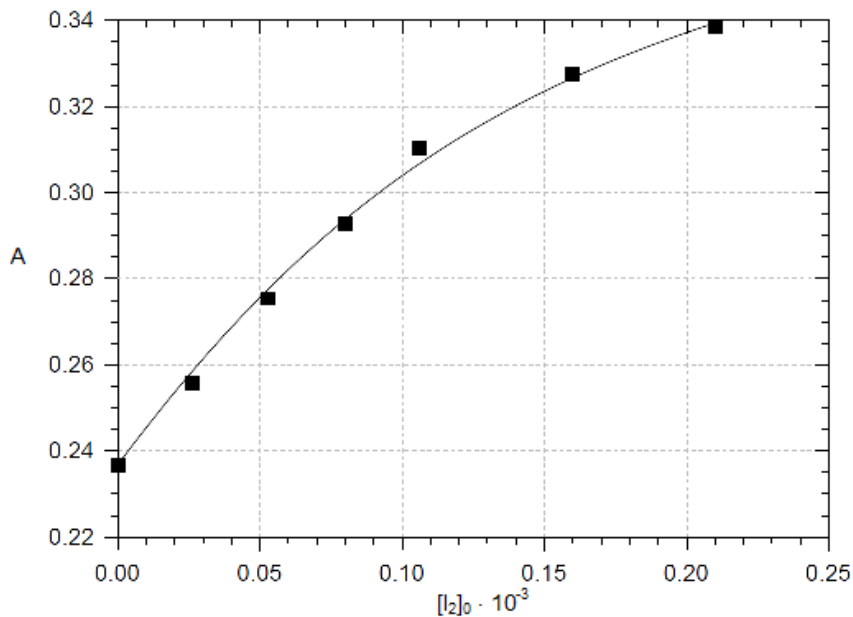


Figura 62: Fit dei valori di assorbanza registrati immediatamente dopo l'aggiunta di I_2 , in $CHCl_3$ e $T = 298K$

Per dimostrare l'autoconsistenza interna del modello proposto, si è allestito un esperimento nel quale fosse possibile ricavare simultaneamente i valori di $K_{E\text{TOT}}$ e k_3 . Questo obiettivo è ottenuto lavorando con una concentrazione di I_2 tale da non spostare completamente il pre-equilibrio veloce. In tali condizioni la velocità complessiva del processo dipenderà non soltanto da k_3 , ma anche dall'entità dello spostamento del pre-equilibrio ed in definitiva dal valore della costante $K_{E\text{TOT}}$.

Con questi requisiti operativi il valore sperimentale dell'assorbanza A_t nel tempo, deve accordarsi con quello teorico ricavabile dal seguente sistema di equazioni:

$$K_{E\text{TOT}} = \frac{[CIS]}{[M][I_2]}$$

$$[CIS] + [M] = {}_0[M] + [TRANS]$$

$$[CIS] + [I_2] = {}_0[I_2] + [TRANS]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = k_3 [CIS]$$

$$A = \epsilon_M[M] + \epsilon_{I_2}[I_2] + \epsilon_{cis}[CIS] + \epsilon_{TRANS}[TRANS]$$

In effetti, i valori sperimentali di assorbanza ottenuti utilizzando una concentrazione iniziale di complesso $[M]_0 = 1 \cdot 10^{-4} M$ e una di iodio molecolare $1.92 \cdot 10^{-4} M$ fittano perfettamente i valori teorici, figura 63, con

dei valori ottimizzati di $K_{E\text{ TOT}} = 19000 \pm 1000 \text{ s}^{-1}$ e $k_3 = (1.26 \pm 0.04) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, che ben si accordano con quelli determinati indipendentemente in precedenza.

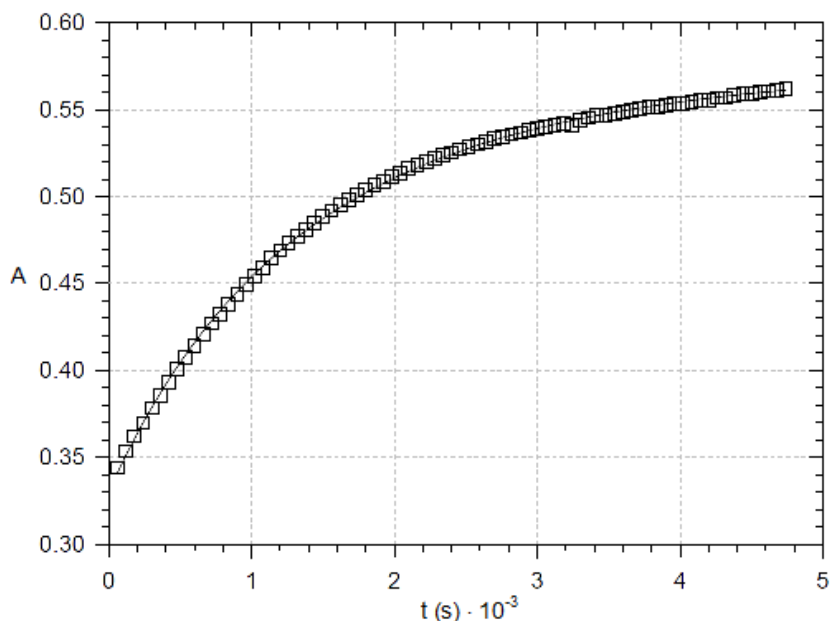


Figura 63: Fit della variazione di assorbanza A_t ($\lambda = 340\text{nm}$) nel tempo per la reazione tra il complesso $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ e I_2 in CHCl_3 a $T = 298\text{K}$. ($[\text{complesso}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e $[\text{I}_2]_0 = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

Si è cercato a questo punto di investigare la natura del preequilibrio iniziale. Un' interessante informazione è stata ottenuta osservando a $\lambda = 340 \text{ nm}$ (dove è maggiore l' escursione spettrale) la variazione di assorbanza nei primi 30-40 secondi dopo l' aggiunta di circa un equivalente di I_2 ad una soluzione di complesso $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. In questi primi secondi, come detto in precedenza, è ragionevole considerare trascurabile la successiva reazione di isomerizzazione, e si può perciò focalizzare l' attenzione esclusivamente sul preequilibrio. Dall' analisi dei dati sperimentali, è possibile così ipotizzare che il primo equilibrio veloce (con costante $K_{E\text{ TOT}}$) sia in realtà suddivisibile a sua volta in due stadi, uno velocissimo che si completa istantaneamente (e segnalato dalla decisa variazione di assorbanza registrata alla prima misura effettuata dopo l' aggiunta di I_2 alla soluzione di complesso, (vale a dire dopo 5 secondi), e uno un po' più lento che comunque si completa in 30-40 secondi.

E' possibile supporre che i due equilibri in questione siano quelli rappresentati in Figura 64. [22]

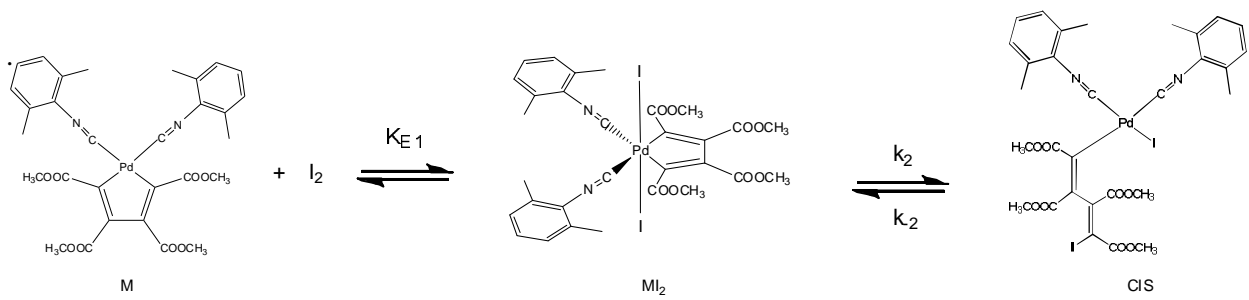


Figura 64

Il primo stadio istantaneo è costituito dalla reazione di addizione ossidativa sul complesso metallaciclopentadienilico di Pd(II) per generare l'intermedio ottaedrico di Pd(IV), denominato in figura MI₂. La reazione successiva è un'eliminazione riduttiva intramolecolare che genera il derivato butadienilico CIS.

Il valore teorico dell'assorbanza A_t, frutto di questo sistema che comprende un equilibrio veloce (con costante di equilibrio K_{E1}) e uno più lento (con costante cinetica di equilibratura k_{E2} = k₂ + k₋₂) è quello ricavabile dal seguente sistema di equazioni.

$$K_{E1} = \frac{[MI_2]}{[M][I_2]}$$

$$[M]_0 = [MI_2] + [M] + [CIS]$$

$$[I_2]_0 = [MI_2] + [I_2] + [CIS]$$

$$\frac{dCIS}{dt} = k_2 [MI_2] - k_{-2} [CIS]$$

$$A_t = \epsilon_M [M] + \epsilon_{MI_2} [MI_2] + \epsilon_{CIS} [CIS]$$

Il best-fitting dei dati sperimentali, ottenuto utilizzando una concentrazione iniziale di complesso [M]₀ = 1 · 10⁻⁴ M e una di iodio molecolare [I₂]₀ = 1.09 · 10⁻⁴ M e riportato in Figura 65, permette di ottenere come parametri ottimizzati i valori di k_{E1} = (3 ± 1.5) · 10⁵ s⁻¹ e k_{E2} = k₂ + k₋₂ = (8.6 ± 0.08) · 10⁻² s⁻¹.

Essi rappresentano rispettivamente i valori della costante di equilibrio della reazione di addizione ossidativa e quelli della costante cinetica di equilibratura della susseguente reazione di eliminazione riduttiva intramolecolare.

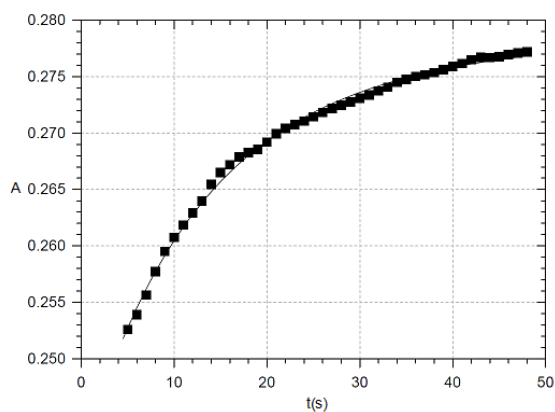


Figura 65: Fit della variazione di assorbanza A_1 ($\lambda = 340\text{nm}$) registrata nei primi secondi per la reazione tra il complesso $[\text{Pd}(\text{DIC})_2(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ e I_2 in CHCl_3 a $T = 298\text{K}$.
 $([\text{complesso}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e $[\text{I}_2]_0 = 1.09 \cdot 10^{-4} \text{ M})$

Per la reazione di eliminazione riduttiva è inoltre indirettamente desumibile, seppur con un alto livello di imprecisione, il valore della costante di equilibrio K_{E_2} come rapporto tra $K_{E_{\text{TOT}}}$ e K_{E_1} :

$$K_{E_2} = K_{E_{\text{TOT}}}/K_{E_1} = (0.05 \pm 0.04)$$

Dai valori della costante di equilibrio $K_{E_2} = k_2/k_{-2}$ e della costante cinetica di equilibrizzazione $k_{E_2} = k_2 + k_{-2}$, è quindi possibile ricavare dei valori indicativi delle due costanti cinetiche $k_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k_{-2} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A conclusione possiamo proporre lo schema completo del meccanismo di reazione, Figura 66, per il quale è possibile conoscere, seppur con livelli di precisione diversi, i valori delle costanti cinetiche e termodinamiche implicate.

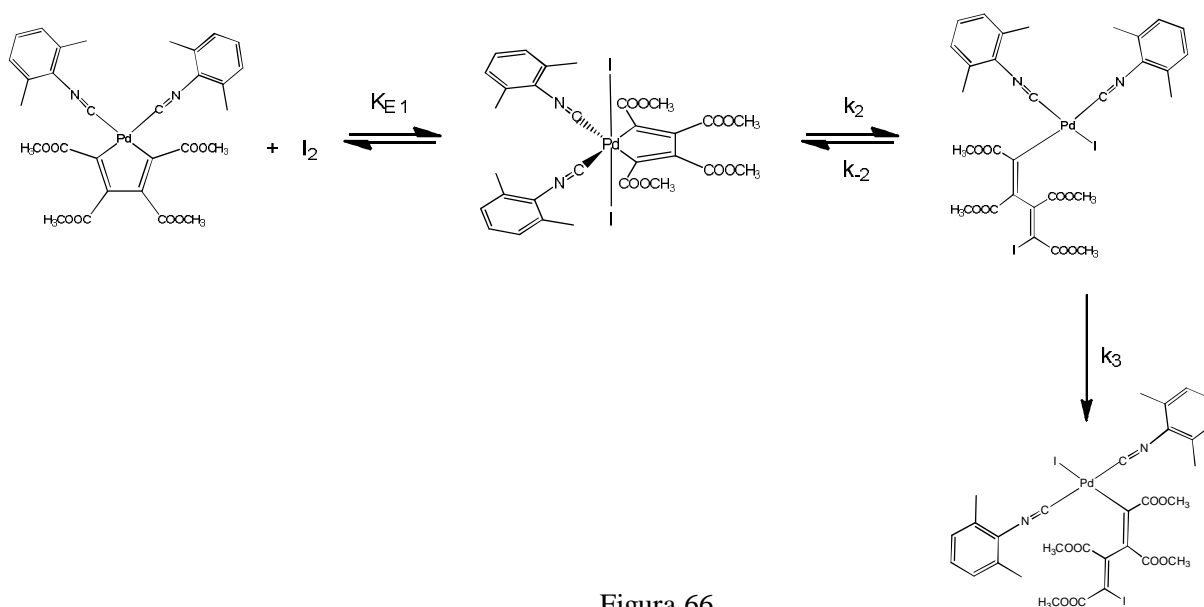


Figura 66

4. CONCLUSIONI

Gli obiettivi raggiunti con questo lavoro di tesi possono essere così compendati:

- a) E' stata messa punto la sintesi di una nuova classe di complessi pallada-ciclopentadienilici supportati da leganti ancillare bidentati con una funzione carbenica ed una piridinica o tioeterea. Le caratteristiche strutturali di tali composti sono state dettagliatamente descritte.
- b) Sono stati isolati ed esaustivamente caratterizzati per la prima volta una serie di complessi palladaciclopentadienilici la cui sfera di coordinazione è completata da due leganti carbenici N-eterociclici. Questi composti sono in tutti i casi presenti in soluzione come una coppia di atropoisomeri a causa della rotazione impedita dei leganti carbenici attorno al loro legame con il centro metallico. In uno dei casi è stato anche possibile studiare la cinetica di isomerizzazione *syn-anti*, dimostrando l'intramolecolarità del processo.
- c) Sono stati sintetizzati e definiti strutturalmente una serie di nuovi complessi palladaciclopentadienilici con leganti spettatori isonitrilici che pur presentando caratteristiche elettroniche quasi antipodiche rispetto ai leganti carbenici, si sono rivelati comunque in grado di stabilizzare i prescelti substrati di Pd(II).
- d) E' stata definita la possibilità di ottenere complessi misti palladaciclopentadienilici con un legante spettatore carbenico N-eterociclico ed uno a scelta isonitrilico, fofinico o fosfitico.
- e) E' stata studiata la reazione del complesso chelato $[(\text{CH}_3\text{-IM-CH}_2\text{-Py})\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ con lo iodio molecolare, verificandone la selettività a generare un derivato palladabutadienilico. Tale specie ha rivelato una stabilità relativa in soluzione ed evolve lentamente ad uno complesso zwitterionico, a seguito del distacco del dente carbenico dal centro metallico promosso da un atomo di iodio
- f) E' stata infine rivolta la nostra attenzione alla reazione tra complessi isonitrilici $[(\text{CNR})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ e lo iodio molecolare, ottenendo in tutti i casi dei nuovi complessi butadienilici. In essi i leganti isonitrilici si trovano immancabilmente in reciproca posizione *trans*.

Nel caso del complesso $[(\text{DIC})_2\text{Pd}(\text{C}_4(\text{COOCH}_3)_4)]$ è stato anche possibile effettuare un dettagliato studio cinetico che ha permesso di definire il meccanismo completo di reazione. Esso si articola in tre distinti stadi : l'addizione ossidativa dello iodio per generare una specie intermedia di Pd(IV): un'eliminazione riduttiva intramolecolare per formare da tale intermedio il complesso palladio butadienilico con i leganti isonitrilici in *cis* ed infine un isomerizzazione *cis-trans* per generare il prodotto finale. Le costanti cinetiche e termodinamiche relative al processo sono state determinate con il maggior grado di precisione consentito sperimentalmente.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ed., 2002
- [2] O. Kühl, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 592-607
- [3] D. Bourissou, O. Guerret, F. Gabbai, G. Bertrand, *Chem.Rev.*, 2000, 100, 39-91
- [4] A.J. Arduengo, R.L. Harlow, M. Kline, *J.Am.Chem.Soc.*, 1991, 113, 361
- [5] B. Crociani, *Reaction of Coordinating Ligands*, Plenum Ed., New York, 1982, vol. 1, pag 553
- [6] K. Moseley, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 169
- [7] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, C. Levi, A. Dolmella., *Organometallics*, 2005, 24, 5537-5548
- [8] R. Van Belzen, R. A. Klein, H. Kooijman, N.Veldman, A.L. Spek, C. J. Elsevier, *Organometallics*, 1998, 17, 1812-1825
- [9] L. Canovese, F. Visentin, C. Levi, C. Santo, V. Bertolasi, *J. Organomet. Chem.*, 2013, 732, 27-39
- [10] L. Canovese, F. Visentin, C. Levi, C. Santo, V. Bertolasi, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 390, 105-118
- [11] M. Frøseth, K. A. Netland, K. Wilhelm Tornroos, A. Dhindsa, M. Tilset, *Dalton Trans*, 2005,1664-1674
- [12] C.-F. Fu, C.-C. Lee, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S. Warsink, C. J. Elsevier, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 3011–3018
- [13] S. Gischig, A. Togni, *Organometallics*, 2005, 24, 203-205
- [14] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics*, 2000, 19, 741-748
- [15] S. Würtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1523-1533
- [16] S. Diez- Gonzale, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, 874-883
- [17] S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tastuno, *J. Amer. Chem. Soc*, 1969, 91, 6994-6999
- [18] S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tastuno, *J. Amer. Chem. Soc*, 1971, 93, 6492-6469
- [19] L. Canovese, F. Visentin, C. Levi, C. Santo, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, 32, 74-77
- [20] L.Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliatti, C. Santo, A. Dolmella, *Organometallics*, 2005, 24, 3297-3308

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

[22] R. Van Belzen, C.J. Elsevier, A. Didieu, N. Veldman, A.L. Speck, *Organometallics*, 2003, 22, 722-736