

Università degli Studi della Calabria
Dipartimento di Chimica
Settore Disciplinare CHIM/03 Chimica Generale ed Inorganica

Dottorato di Ricerca in
Metodologie Chimiche Inorganiche
XXI° Ciclo

**“Complessi di Pd(II) con 2,2’-piridilpirroli-3,5-disostituiti:
sintesi, analisi strutturale e proprietà”**

Supervisore

Prof. Alessandra Crispini

Candidata

Alessia Aprea

Coordinatore

Prof. Nino Russo

Anno Accademico 2007-2008

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1: “Complessi Ciclopalladati: sintesi e proprietà”	2
1 – Sintesi, aspetti strutturali e proprietà	2
1.1- Sintesi	2
1.2- Aspetti strutturali dei Palladacicli	4
1.3 – Luminescenza	6
1.4 – Fotorifrattività	8
2 – Piridilpirroli: sintesi e potenzialità come legante	9
2.1 – Sintesi	10
2.2 - Struttura ed energetica di sistemi piridilpirrolici	12
2.3 – Complessi metallici di piridilpirroli	16
3 – Scopo della tesi	17
3.1 – Complessi ciclopalladati di 2-fenilpiridina e piridilpirrolo con acetilacetoni	17
3.2 – Sintesi e metodi	20
Capitolo 2: “Complessi ciclopalladati dei piridilpirroli: sintesi e caratterizzazione”	22
1 - Sintesi e caratterizzazione dei leganti piridilpirrolici 3,5-disostituiti	22
2 - Sintesi e caratterizzazione dei complessi binucleari	24
3 – Sintesi e caratterizzazione dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N)	27
3.1 – Derivati dell’8-idrossichinolina	27
3.2 - Derivati della 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)- 4’-n-esilanilina	28
3.3 - Derivati del (E)-4-(4-esilfenilimmino)pentan-2-one	31
4 - Mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,O)	34

Capitolo3 – “Complessi ciclopalladati dei piridilpirroli: proprietà”	40
1 – Introduzione	40
2 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N) derivati di 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina: fotoconduzione	40
3 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,O) derivati di acetilacetato ed esafluoroacetilacetato: termotropismo	43
Capitolo4 – Conclusioni	50
Capitolo 5: Parte sperimentale	58
1 . Condizioni generali	58
2 - Sintesi dei leganti piridilpirrolici, HL ₁₋₃	59
3 - Sintesi dei leganti, HL ₄₋₅	60
4 - Sintesi dei complessi binucleari di Palladio(II), [(L ₁₋₃)Pd(μ-OAc)] ₂ , 1a-1c	61
5 - Sintesi dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N)	62
5.1 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(8Q), [(L ₁₋₃)Pd(8Q)], 2a-2c	62
5.2 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(L ₄), [(L ₁₋₃)Pd(L ₄)], 3a-3c	63
5.3 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(L ₅), [(L ₁₋₃)Pd(L ₅)], 4a-4c	64
5.4 - Sintesi del complesso mononucleare derivato da 2-fenilpiridina, [(PhPy)Pd(L ₅)], 4d	65
6 - Sintesi dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,O), [(L ₁₋₃)Pd(acac)], 5a-5c , [(L ₁₋₃)Pd(hfacac)], 6a-6c	66
7 - Sintesi dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(N,N): [(L ₁₋₂)Pd(L ₁₋₂)], 7a-7b , [(PhPy)Pd(L ₁)], 8a	68
Riferimenti bibliografici	70

Introduzione

Di recente la chimica dei complessi ciclometallati ha richiamato notevole interesse da parte della ricerca scientifica. Questi complessi presentano una vasta gamma di possibili applicazioni nel campo della catalisi, della biochimica, dei nuovi materiali per tecnologie avanzate.

I complessi ciclometallati si ottengono con sintesi semplici e possono essere anche notevolmente stabili. Donatori-N, come azobenzeni, immine, fenilpiridine e fenilpirimidine, sono stati usati moltissimo nelle reazioni di ciclometallazione ed hanno mostrato una forte tendenza a formare anelli ciclopalladati a cinque termini, contenenti un atomo di Pd(II) in un campo legante quadrato planare.

Le reazioni di ciclometallazione di composti organici portano alla formazione di un legame metallo-carbonio e di un legame metallo-donatore. Nei metallacicli, o complessi orto-metallati, è presente una significativa interazione di legame (σ), tra un metallo ed un atomo di carbonio, formando strutture ad anello a cinque o a sei termini, più stabili rispetto ad altri cicli, poiché prive di distorsione, in cui l'angolo di legame che si genera tra due legami che hanno il metallo al vertice è di circa 90° .

La coordinazione del metallo ai leganti organici permette la sintesi di composti con proprietà chimiche e fisiche modulate dal contributo di diversi sintoni: l'unità centrale, rappresentata dal frammento ciclometallato, le catene flessibili alla "periferia" del composto (variabili in dimensione e numero) ed i molti differenti tipi di leganti complementari che completano la sfera di coordinazione del Pd(II).

I composti organopalladati hanno una chimica molto ricca. Probabilmente, è il facile scambio REDOX tra le due specie stabili Pd(II)/Pd(0) il principale responsabile della chimica che caratterizza i composti di palladio.

Alla luce di quanto detto, risulta particolarmente interessante proporre lo studio di altri metallacicli, per valutarne struttura, stabilità e proprietà. Da ciò nasce l'idea di utilizzare i leganti piridilpirrolici come possibili alternative alla fenilpiridina; essi infatti mostrano lo stesso modo di coordinazione, monoanionico e bidentato, e lo stesso profilo sterico.

Capitolo 1

“Complessi ciclopalladati: sintesi e proprietà”

1 – Sintesi, aspetti strutturali e proprietà

1.1 - Sintesi

Nel 1963, Kleinmann e Dubeck riportarono il primo composto ciclometallato, ottenuto dalla reazione dell'azobenzene con il nickelocene. L'azobenzene è stato largamente usato nello studio della formazione di altri legami σ fra metallo e gruppi arilici^{1,2}. Questi composti, come altri complessi ciclometallati già descritti da Cope, vengono formati mediante processi di metallazione diretta, che includono anche la palladazione diretta: quest'ultima comprende l'interazione di un legante organico con un sale di Palladio(II), generalmente il M_2PdCl_4 o il Palladio Acetato (dove M= Na o Li).

Nel meccanismo della ciclometallazione lo step che determina la velocità di reazione è quello che prevede la rottura del legame C-H, per la quale vengono proposti tre possibili meccanismi:^{3,4}

- ✓ addizione ossidativa ;
- ✓ sostituzione elettrofila ;
- ✓ meccanismo a più centri.

Nel caso dell'addizione ossidativa, il legame C-H riceve formalmente due elettroni dall'atomo centrale, così lo stato di ossidazione del metallo (n) aumenta di due unità (n+2), in seguito si ha la rottura del legame C-H con la possibilità per l'idruro di rimanere nella sfera di coordinazione (il metallo è considerato una specie nucleofila) oppure no (eliminazione riduttiva dell'idruro tramite un legante X).

Nel meccanismo di sostituzione elettrofila, il metallo non varia il suo numero di ossidazione: l'idrogeno si dissocia come protone. Questo meccanismo spesso si verifica in presenza di un nucleofilo, capace di accettare il protone.

Infine, il meccanismo a più centri può essere visto come un sottoinsieme del meccanismo di sostituzione elettrofila in cui il protone è trasferito ad un gruppo alchilico, benzilico o fenilico.

Nei complessi ciclometallati, se il metallo è legato attraverso il legame σ al carbonio che presenta la più alta densità elettronica, il centro di coordinazione è definito elettrofilo, in caso contrario, nucleofilo.

Le reazioni di ciclopalladazione vengono effettuate in solventi come: metanolo, etanolo, acetone, diossano, cloroformio o acido acetico, così come in miscele acqua/solvente organico; esse generalmente avvengono facilmente a temperatura ambiente, ma talvolta è necessario un leggero aumento della temperatura. In alcuni casi si possono usare delle basi (come acetati o carbonati alcalini) per facilitare la rottura del legame C-H.

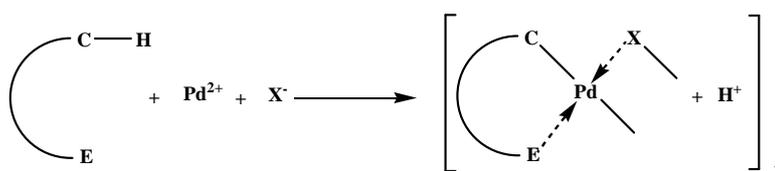


Figura 1. Ciclopalladazione in presenza di basi^{1,2}

Queste reazioni, danno luogo alla formazione di dimeri a ponte. Un dimero ciclopalladato a ponte acetato o a ponte alogeno può reagire con un legante organico e, mediante una reazione di “bridge-splitting”, portare alla formazione di un nuovo palladaciclo mononucleare e più solubile.^{3,4} Questo metodo è utile per la preparazione di palladacicli che non si possono ottenere mediante palladazione diretta^{5,6}.

Il meccanismo della reazione di ciclopalladazione dipende dalla natura dell’atomo donatore del legante.

Quando il legante contiene l’azoto come atomo donatore la reazione avviene con una sostituzione elettrofila del metallo sul carbonio. La reazione procede con la formazione di acido cloridrico (o acido acetico, a seconda del sale di partenza) ed è quindi accelerata dalla presenza di una base, ma ci sono molte eccezioni.

Probabilmente il meccanismo consiste in un’iniziale e veloce coordinazione dell’azoto al metallo, questo processo è poi seguito dall’attacco del metallo alla posizione orto del ciclo aromatico del legante. Per facilitare la sostituzione aromatica, è necessaria la formazione di uno stato di transizione rappresentato da un anello a cinque termini con il Palladio coordinato, che garantisce un favorevole fattore entropico per l’attacco elettrofilo^{7,8}.

In altri possibili meccanismi di ciclopalladazione, l’attacco elettrofilo del Palladio(II) all’anello aromatico potrebbe dar luogo ad una specie con Pd(IV) che può dare poi un’eliminazione riduttiva con formazione del metallaciclo e di acido cloridrico. Questo

meccanismo è meno favorito rispetto all'altro, dal momento che la specie con il Pd(IV) è ad alta energia⁴.

1.2 - Aspetti strutturali dei Palladacicli

La distanza di legame Pd-C è compresa fra 1.985 e 2.295 Å, in correlazione a vari aspetti strutturali ed elettronici, come la natura del carbonio legato al Pd (sp^2 aromatico o vinilico, sp^3 benzilico o alifatico), la natura del gruppo donatore, la misura del ciclo, ecc.⁹

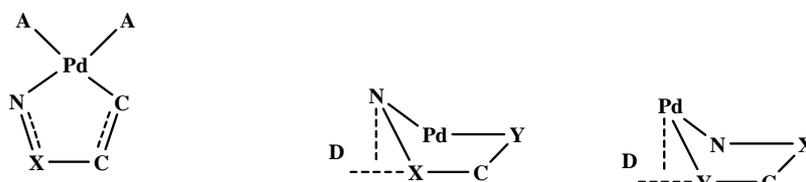
I dimeri a ponte alogeno in genere possono esistere sotto forma di due possibili conformeri: *cisoide* e *transoide*, ma solitamente cristallizzano nella geometria *transoide*. In tutte le strutture dimeriche a ponte alogeno, il legame Pd-alogeno situato in *trans* rispetto al legame Pd-C è più lungo di quello situato in *cis* a causa del più forte effetto *trans* imposto dal carbonio, rispetto a quello prodotto dall'eteroatomo del legante.¹⁰

Nei palladacicli a ponte acetato, a seconda della natura del legante, si possono avere isomeri strutturali, *cisoide* e *transoide*^{9,11}. I complessi binucleari a ponte acetato mostrano una tipica struttura "open book", con i due leganti che si affacciano l'uno rispetto all'altro, e delle forti interazioni Pd...Pd.

I palladacicli monomerici, che si formano per reazione di rottura del ponte (bridge splitting reaction) con leganti (L), hanno quasi invariabilmente il legante collocato in *cis* rispetto al legame Pd-C. Calcoli teorici dimostrano che la forma *cis* C-Pd-L è circa 6 Kcal/mol più stabile della forma *trans*. Questa selettività è stata razionalizzata in termini di effetto antisimbiotico del centro soft Pd(II); questa è un'indicazione che la reazione di bridge-splitting avviene sotto controllo termodinamico⁹.

Recenti lavori hanno dimostrato che la struttura ciclica dell'anello ciclopalladato è stabilizzata tramite una parziale delocalizzazione elettronica all'interno dello stesso e quindi da un certo grado di "aromaticità"².

La planarità di un anello ciclopalladato a cinque termini è descritta in termini di deviazione D dell'atomo di azoto rispetto al piano principale Pd-Y-C-X, oppure in termini di deviazione dell'atomo di palladio rispetto al piano principale N-X-C-Y



X, Y = C o N; A = un qualsiasi legante

Figura 2. Planarità dell'anello ciclopalladato²

La planarità e la deviazione dalla planarità sono correlate all'ibridazione dell'atomo di azoto. In particolare, quando un anello ciclopalladato a cinque termini contiene un azobenzene o una base di Schiff aromatica, è la presenza dell'atomo di azoto ibridizzato sp^2 all'interno dell'anello che assicura la planarità.

Queste caratteristiche geometriche combinate con la presenza di due doppi legami coniugati $-N=Y-C=C-$, e con gli orbitali d del palladio di appropriata simmetria, sono le condizioni necessarie per la formazione di anelli "aromatici".

La delocalizzazione degli elettroni dell'atomo di Pd all'interno del metallaciclo può influenzare le interazioni intermolecolari, particolarmente importanti per le proprietà mesogeniche¹². A tal proposito, sono state analizzate le strutture di diversi complessi contenenti anelli ciclopalladati a cinque termini; dai databases strutturali (Cambridge Structural Data Base) si possono ricavare informazioni sulla relazione tra vari parametri strutturali¹².

Una recente review¹³ ha sottolineato l'importanza della "metalloaromaticità" come concetto che correla la struttura molecolare e le proprietà del complesso ed ha messo a punto i criteri generali per valutare l'aromaticità. Tali criteri sono stati ben definiti in tre categorie: stabilizzazione per energia di risonanza, misure spettrali e/o magnetiche e vari parametri di struttura molecolare. La metalloaromaticità influenza l'ordine di legame ed i parametri geometrici dei cicli¹³; a questo proposito è stato usato il modello dell'oscillatore armonico dell'aromaticità (HOMA), per studiare la delocalizzazione nei sistemi ciclopalladati a cinque termini, con l'intenzione di stabilire una correlazione tra l'evidenza strutturale dell'aromaticità (come la planarità) e gli indici di aromaticità, usati soprattutto in chimica organica.

L'indice dell'HOMA si basa sulle lunghezze e sugli ordini di legame nei metallacicli e sulle loro variazioni rispetto ai leganti non coordinati. Risultati preliminari hanno mostrato che nel caso di palladacicli di tipo "PdNNCC" e "PdNCNN" c'è una piccola variazione; lo

studio è stato circoscritto ai palladacicli planari dove le specie C,N o N,N fanno parte del ciclo. I risultati di questi studi confermano che la deviazione dalla planarità negli anelli ciclopalladati è correlata all'ibridizzazione dell'atomo d'azoto, indicando che la planarità può essere un'importante condizione per l'aromaticità.¹³

Un'ulteriore evidenza strutturale della metalloaromaticità è data dall'esistenza di interazioni di stacking π - π ¹⁴, con una distanza media di 3.4 Å, generate dagli anelli metallochelati.

La caratterizzazione fotofisica di questi complessi ha dato conferma all'importanza delle interazioni intermolecolari che coinvolgono gli anelli aromatici grazie alla comparsa di luminescenza, davvero insolita in complessi di Palladio(II), nello stato cristallino a temperatura ambiente¹⁵. Questi esempi mostrano l'importante ruolo della delocalizzazione degli elettroni sulle varie proprietà dei complessi ciclopalladati come materiali molecolari.¹³

1.3 – Luminescenza

I composti organici ed organometallici luminescenti hanno richiamato molta attenzione da parte della ricerca scientifica anche per le loro applicazioni come materiali molecolari, ad esempio negli Organic Light Emitting Diodes¹⁶.

La ragione per la quale vengono utilizzati è dovuta al fatto che la presenza di ioni di metalli della terza serie di transizione è in grado di promuovere l'accoppiamento spin-orbita e l'emissione da stati di tripletto, aumentando così l'efficienza di emissione dei dispositivi elettroluminescenti, infatti, il forte accoppiamento spin-orbita degli ioni dei metalli pesanti consente un efficiente intersystem crossing tra gli stati eccitati di singoletto e di tripletto¹⁴. Inoltre l'introduzione di ioni metallici comporta la formazione di “nuovi” stati eccitati: stati centrati sul metallo, stati a trasferimento di carica: metallo => legante o legante => metallo.

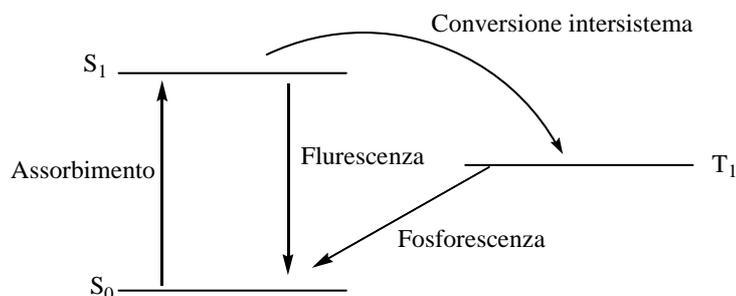


Figura 3. Diagramma di Jablonsky

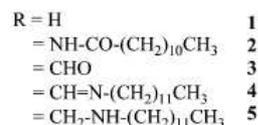
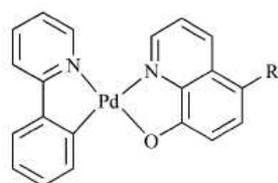
Le bande osservate negli spettri di assorbimento nei complessi dei metalli di transizione possono essere attribuite a quattro diversi tipi di eccitazione:¹⁵

- ✓ eccitazioni centrate sul metallo (MC), generalmente transizioni d-d, caratterizzate da bassi coefficienti di assorbimento molare;
- ✓ eccitazioni centrate sul legante (LC), transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$, presenti anche nel metallo non complessato ed eventualmente perturbate per effetto della complessazione;
- ✓ eccitazioni con trasferimento di carica dal metallo al legante (LMCT), transizioni $n \rightarrow \pi^*$, caratterizzati da assorbimenti intensi;
- ✓ eccitazioni con trasferimento di carica dal metallo al legante (MLCT), transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$, osservate il più delle volte nei complessi che contengono un legante aromatico. Gli orbitali π^* vuoti del legante si collocano a un'energia sufficientemente bassa da consentire che vi vengano promossi elettroni del metallo mediante transizioni anch'esse di modesta energia, specialmente se il metallo possiede un basso numero di ossidazione.

In genere, la formazione del complesso col palladio spegne o riduce drasticamente la luminescenza del legante singolo. Tuttavia, i palladacicli possono servire come composti modello, come previsione di proprietà strutturali e fotofisiche delle analoghe specie cicloallate di platino^{17,12} e iridio^{9,16}.

Gli stati centrati sul metallo (MC) dei complessi di palladio giacciono ad energie più basse degli stati centrati sul legante (LC) o di trasferimento di carica metallo legante (MLCT), cosa che è deleteria per l'efficienza di luminescenza. Infatti, se gli stati emettitori (sia LC che MLCT) e gli stati MC sono troppo vicini in energia, possono raggiungere un equilibrio termico, spegnendo quindi l'emissione attraverso un veloce decadimento non radiativo. Il gap energetico tra stati MC e la più bassa energia degli stati eccitati emettitori può quindi essere considerata uno dei fattori limitanti per l'efficienza di emissione^{13,17}.

Un esempio di complessi ciclopalladati luminescenti a temperatura ambiente è fornito da quelli della 2-fenilpiridina con chelanti 8-idrossichinoline (schema 1)⁷.



Compound	Abs: λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Em: λ/nm	PLQY ^a (%)
1 (Phpy)Pd(Q)	263(19 900), 290(sh), 320(sh), 340(sh), 434(2 440)	540	0.60
2 (Phpy)Pd(Q'-NH-CO-(CH ₂) ₁₀ CH ₃)	264(38 400), 320(sh), 340(sh), 444(3 840)	570	0.24
3 (Phpy)Pd(Q'-CHO)	265(16 000), 296(10 200), 320(sh), 337(3 850), 431(4 180)	493	0.25
4 (Phpy)Pd(Q'-CH=N-(CH ₂) ₁₁ CH ₃)	267(36 300), 300(13 170), 367(20 500), 434(35 200), 452(43 190)	485	0.40
5 (Phpy)Pd(Q'-CH ₂ -NH-(CH ₂) ₁₁ CH ₃)	263(42 100), 290(sh), 320(sh), 340(sh), 443(4 350)	570	0.80

^a Photoluminescent quantum yield

Figura 4. Dati di letteratura⁷, misure effettuate in soluzione di CH₂Cl₂ a temperatura ambiente

1.4 – Fotorifrattività

I complessi ciclopalladati, ed in particolar modo quelli della 2-fenilpiridina, con basi di Schiff (Figura 5) hanno mostrato eccellenti proprietà di fotoconduzione come film vetrosi amorfi. Sono stati effettuati anche studi elettrochimici dei derivati sintetizzati, mediante ciclovoltammetria e ne sono stati calcolati i livelli energetici teorici correlati.

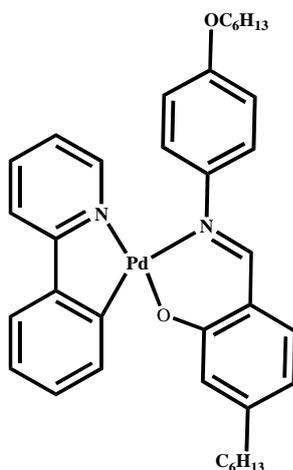


Figura 5. Struttura del Pypon

Sia i dati sperimentali che quelli teorici mostrano che i livelli energetici degli orbitali di frontiera (HOMO-LUMO) sono separati dal centro metallico.

L'energia del LUMO (tra 2,6 e 4,0 eV) è determinata dalla natura del legante ciclometallato (2-fenilpiridina), mentre l'energia dell'HOMO è posizionata invariabilmente a circa 5,8 eV, con la densità di carica distribuita soprattutto sul legante ausiliario (base di Schiff).

Questa peculiare separazione della distribuzione della densità di carica potrebbe essere all'origine delle proprietà fotoconduttive e fotorifrattive di questa classe di composti.

Infatti, poiché il primo evento alla base di tali proprietà è il trasferimento HOMO/LUMO di un elettrone (indotto dalla radiazione incidente), con formazione di uno stato eccitato, una tale localizzazione dei livelli energetici degli orbitali di frontiera può allungare la vita dello stato eccitato, rallentando il processo di ricombinazione delle cariche ed il ritorno allo stato fondamentale. In questi complessi piano quadrati, alla separazione HOMO/LUMO, come sembrerebbe dimostrato da calcoli teorici, potrebbe essere associata una distorsione della geometria dello stato eccitato, elemento che favorirebbe la mobilità delle cariche per hopping intermolecolare piuttosto che la ricombinazione.

Riguardo a ciò, sono necessari ulteriori studi sperimentali e teorici sul primo stato elettronico eccitato per chiarire la natura del processo di fotogenerazione. E' importante un'ottimizzazione della fotogenerazione perché potrebbe aprire la strada all'applicazione dei complessi ciclopalladati in nuovi campi, come quelli relativi alla conversione dell'energia solare in energia elettrica. Tra le condizioni che aumentano la capacità di fotogenerazione di una molecola, sono fondamentali un buon coefficiente di assorbimento molare alla lunghezza d'onda a cui viene promossa la fotogenerazione la capacità di fornire una buona separazione di carica¹⁸.

Lo step successivo richiesto ad un materiale affinché sia fotorifrattivo è il trasporto di carica descritto dalla mobilità che dipende dal campo elettrico applicato e dalla temperatura¹⁹. Il trasporto di carica, in materiali molecolari amorfi, avviene per hopping, è noto che la mobilità è fortemente influenzata da modificazioni sul disordine dei siti a trasporto di carica²⁰. La riduzione del disordine molecolare rappresenta quindi una possibile strada per potenziare le proprietà di trasporto.

L'ordine intermolecolare promuove infatti la sovrapposizione di orbitali π in composti altamente coniugati; si pensa che il flusso di cariche possa avvenire attraverso questi sistemi π creando dei canali preferenziali di scorrimento degli elettroni²¹.

La fotoconduzione è una proprietà fisica di grande interesse per l'ampia possibilità di applicazioni che i materiali fotoconduttori possono avere in fotonica.

2 –Piridilpirrolo: sintesi e potenzialità come legante

Dato l'interesse e le proprietà dei derivati ciclopalladati della 2-fenilpiridina, allo scopo di allargare lo studio ad altri sistemi e valutarne le proprietà sono stati considerati i leganti 2,2'-piridilpirrolici.

I piridilpirroli mostrano lo stesso modo di coordinazione, monoanionico e bidentato, e lo stesso profilo sterico dei leganti fenilpiridinici. Inoltre, i piridilpirroli hanno il vantaggio di avere l'idrogeno dell'N-H più acido di quello del C-H di una fenilpiridina, caratteristica che dovrebbe consentire una più facile coordinazione del legante a vari centri metallici.

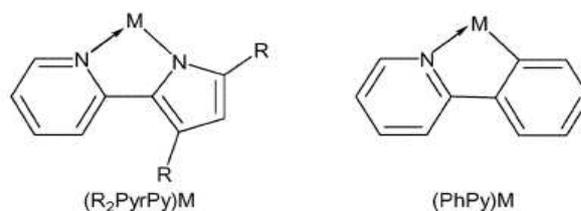


Figura 6. Esempi di ciclometallazione del piridilpirrolo e della fenilpiridina²³

Non si hanno molti esempi in letteratura dell'utilizzo dei piridilpirroli, probabilmente tale rarità è dovuta alla difficoltà di sintesi spesso associata ad una scarsa resa²³⁻²⁵.

Solo di recente²⁵ si è trovata una strategia che prevede un solo step e con delle rese sufficientemente alte.

Nel contesto di questo lavoro di tesi, dei piridilpirroli verranno riportate brevemente la sintesi, le caratteristiche strutturali ed i complessi metallici descritti in letteratura.

2.1 – Sintesi

Da un punto di vista sintetico, le preparazioni del 2,2'-piridilpirrolo e dei suoi derivati 3,5-disostituiti seguono percorsi diversi. Nel primo caso la sintesi usualmente necessita di drastiche condizioni²³⁻²⁵, spesso non giustificate da buone rese: ad esempio, come illustrato in figura 7, si può procedere mediante una condensazione Dies Alder²⁴ con la formazione di un'ossazina intermedia (**a**, resa di circa il 60%); mediante una sintesi di Knorr modificata²⁵, con formazione di un 1-aril-4-(N,N-dimetilidrazon)-2-buten-1-one intermedio ed un successivo step di ciclizzazione (**b**, resa del 17%); o mediante una sintesi condotta sotto irraggiamento di UV²³, usando come reagenti la 2-iodopiridina ed il pirrolo, in forte eccesso (1:30) in presenza di carbonato di potassio (**c**, resa del 40%).

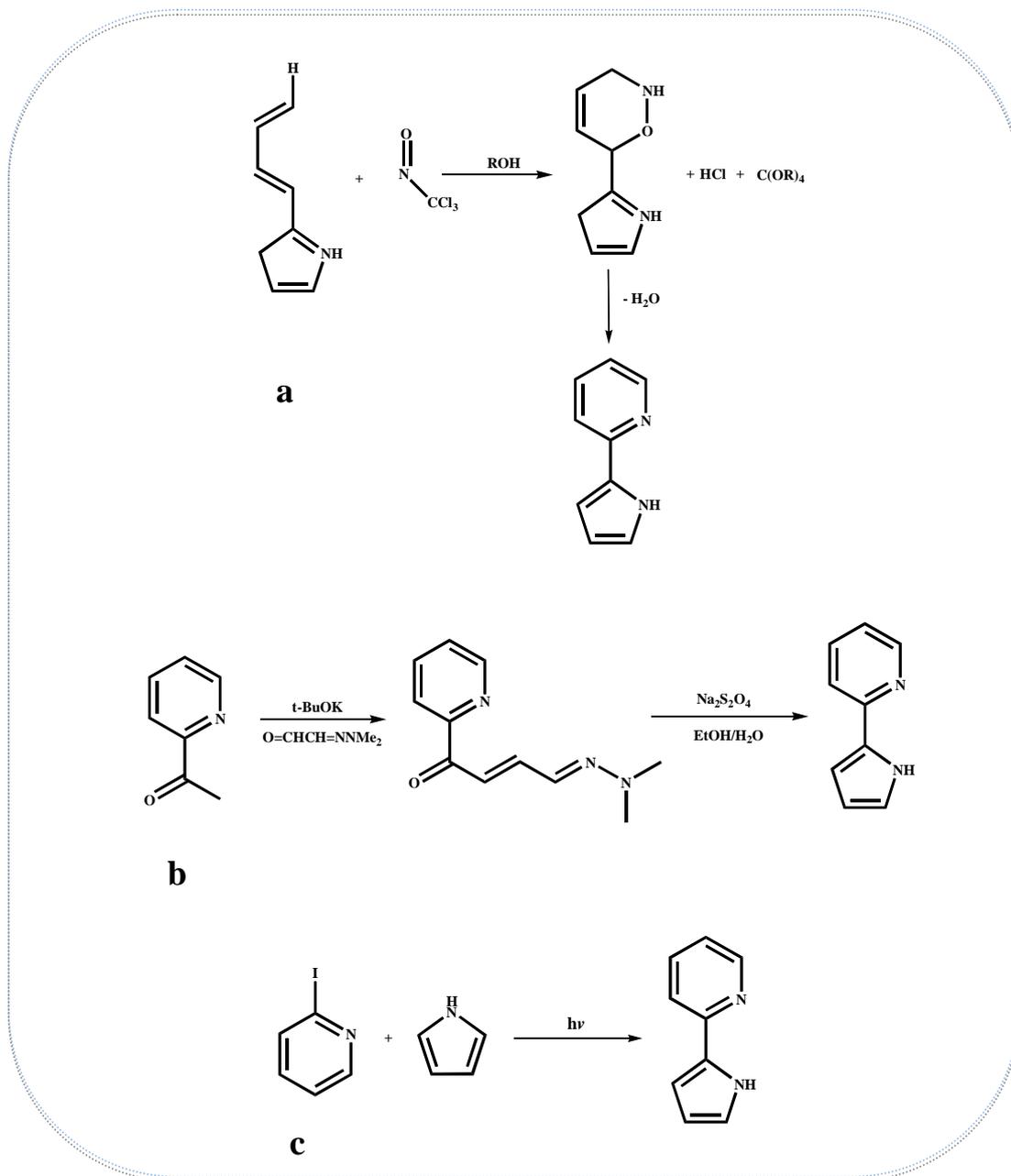


Figura 7. Schemi di sintesi per il piridilpirrolo “nudo”

In questo lavoro ci siamo occupati dei piridilpirroli disostituiti, che hanno una procedura di sintesi piuttosto differente, ma sicuramente più semplice, realizzabile in condizioni meno drastiche e con rese soddisfacenti. La reazione per ottenere i piridilpirroli 3,5-disostituiti avviene fra un β -dichetone (dal tipo di dichetone dipenderanno i sostituenti sull'anello pirrolico) e la picolilammina. La reazione passa attraverso la formazione di un intermedio isolabile, un β -immino chetone (enamminone), che si ottiene facilmente già in condizioni blande, seguita da una condensazione acido-catalizzata che porta alla ciclizzazione con la conseguente formazione dell'anello pirrolico. La resa della reazione, che può raggiungere anche valori del 70%, dipende dalla reattività del β -dichetone di partenza, ovvero dagli effetti elettronici e sterici esercitati dai sostituenti. Partendo da β -

dichetoni asimmetrici si ottiene una certa regioselettività, parzialmente controllabile agendo sulla termodinamica del sistema di reazione²².

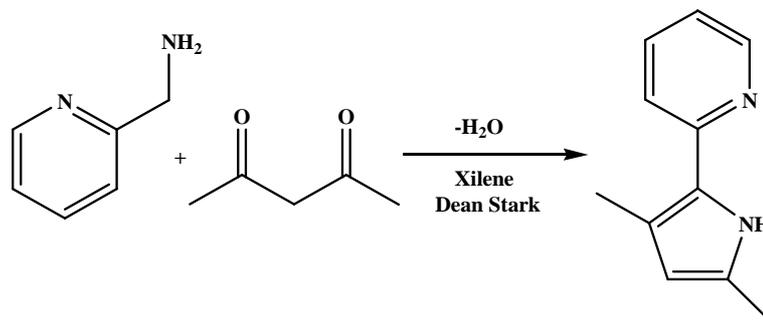


Figura 8. Schema di sintesi per il 3,5-dimetil-2,2'-piridilpirrolo

2.2-Struttura ed energetica di sistemi piridilpirrolici

Alcuni lavori^{26,27} hanno proposto uno studio teorico sulla struttura e l'energetica dei sistemi piridilpirrolici, dimeri e complessi con alcol, usando una combinazione di metodi computazionali e sperimentali, studiando, inoltre, il trasferimento protonico dallo stato eccitato (ESPT).

È stato provato che il 2,2'-piridilpirrolo può esistere sotto forma di due possibili rotameri: *syn* e *anti* (figura 9); da un punto di vista strutturale si arriva a determinare che la molecola di piridilpirrolo sta preferenzialmente nella forma *syn* (atomi di azoto dalla stessa parte), questa struttura è favorita rispetto a quella *anti* di circa 4.3 Kcal mol⁻¹. La conformazione *syn* permette una forte interazione di legame a idrogeno fra la piridina ed il pirrolo, così come un trasferimento protonico intramolecolare²⁶. Tuttavia, si ha solo una debole interazione che non è in grado di supportare una ESPT.

Due fattori possono contribuire ad abbassare l'energia della conformazione *anti* nei solventi polari e protici nei confronti del conformero *syn*: la polarità del solvente che stabilizza di più la forma *anti* a causa del suo più grande momento di dipolo (1.06 e 3.22 D rispettivamente per *syn* e *anti*), e l'abilità nel formare legami a idrogeno con i solventi protici, come alcoli ed acqua. Due legami a idrogeno lineari e indipendenti con il solvente nella forma *anti* sono più favoriti energeticamente della corrispondente forma solvatata del conformero *syn*.

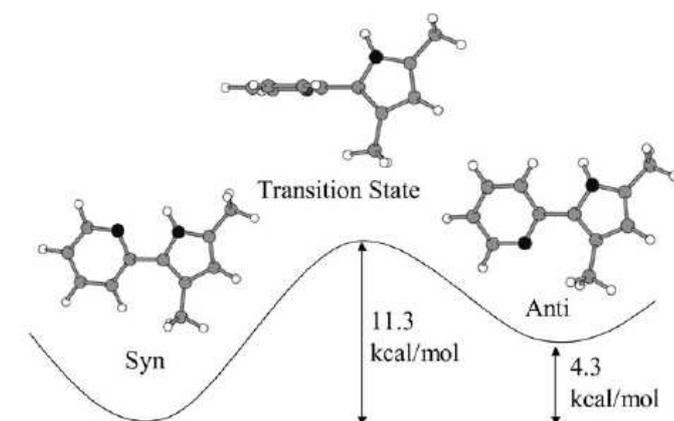


Figura 9. Energie di stabilizzazione dei due conformeri del piridilpirrolo

Nello stato elettronico fondamentale, la specie *syn* del piridilpirrolo è di circa 0.7 eV più bassa della specie *anti*; nel primo stato eccitato, la forma *anti* è più bassa in energia rispetto a quella *syn*.

Mentre il momento di dipolo più grande nella forma *anti* dello stato fondamentale, rispetto a quello della forma *syn*, ne determina una stabilizzazione leggermente maggiore per solvatazione dipolare; nello stato eccitato si riscontra una situazione invertita, con il momento di dipolo della specie *syn* più grande di circa 5D. In un solvente polare, come il metanolo, l'addizionale stabilizzazione della specie *syn* eccitata può portare questo stato ad essere quasi isoenergetico con lo stato *anti* eccitato²⁷.

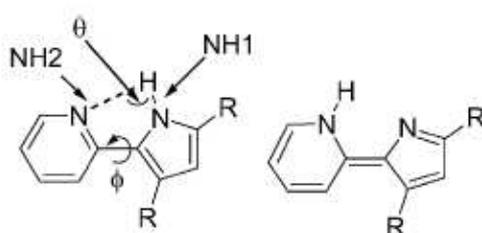


Figura 10. Equilibrio conformazionale²⁷ gap energetico

Quindi, in dipendenza dal solvente, si può stabilizzare un rotamero piuttosto che un altro: in alcol si osserva la forma *anti*, mentre in esano quella *syn*²⁶.

In acetonitrile è possibile osservare entrambi i conformeri, ciò mostra l'effetto di specifiche e non specifiche interazioni del solvente che stabilizzano maggiormente la forma *anti* più polare e con legami idrogeno intermolecolari più forti. Nella struttura *syn*,

avviene il trasferimento intramolecolare a singolo protone dello stato eccitato, facilitato dalla flessibilità della struttura molecolare, che garantisce un approccio ravvicinato degli atomi di azoto partecipanti al processo.

Avviene anche il trasferimento assistito dal solvente di due protoni dello stato eccitato, ciò rende il piridilpirrolo un raro esempio di molecola che mostra entrambi i tipi di fotoreazione²⁷.

L'anello pirrolico è usato comunemente come modello per lo studio del legame a idrogeno nelle proteine, tale legame a idrogeno coinvolge il gruppo N-H²⁶.

Da un punto di vista intermolecolare, per la formazione di legami ad idrogeno fra piridilpirroli ed alcol si hanno due siti possibili. Nella conformazione *syn*, la vicinanza di questi due siti offre ad un'unica molecola di alcol la possibilità di agire sia come donatore che come accettore di legame a idrogeno, disponendosi così a ponte fra l'“unità piridinica” e l'“unità pirrolica”. Energeticamente, il complesso con il metanolo a ponte è favorita rispetto al piridilpirrolo solo di circa 12-16 Kcal mol⁻¹, nello stato gassoso, senza ulteriori correzioni²⁶.

Sulla possibilità di formare questi complessi influisce il tipo di sostituenti sul pirrolo: sostituenti ingombranti, come il t-butile²⁶, provocano una rotazione dell'anello pirrolico rispetto alla piridina, facendo perdere la capacità di doppia coordinazione dell'alcol.

La formazione del legame a idrogeno può essere investigata anche mediante metodi spettroscopici, registrando gli spettri di assorbimento dei piridilpirroli diversamente sostituiti in solventi con differente polarità e tendenza a dare legami a idrogeno. Si osserva una dipendenza significativa dal solvente dello spettro di emissione dei piridilpirroli; la differenza più significativa si ha in metanolo²⁶.

Anche gli spettri di risonanza NOESY supportano l'evidenza della formazione di una struttura ciclica: il metanolo forma legami ad idrogeno con il piridilpirrolo. Le lunghezze dei legami N-H ed O-H sono uguali e di circa 0,1 Å e la lunghezza del legame fra l'idrogeno e gli atomi accettori, sia azoto che ossigeno, è di circa 1,7 Å²⁷.

Le considerazioni energetiche e strutturali indicano che il complesso-ponte del piridilpirrolo con il metanolo può dare ESPT con un meccanismo simile a quello trovato negli analoghi complessi a ponte dei piridilindoli con alcoli.

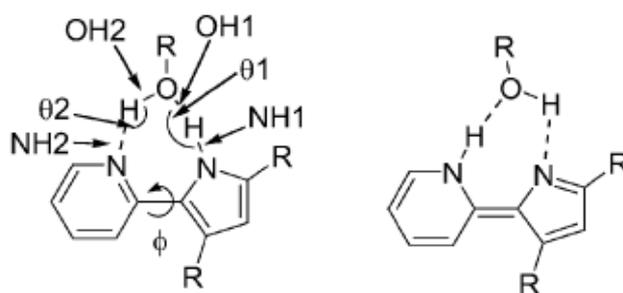


Figura 11. Strutture degli alcol-complessi (1:1) del piridilpirrolo²⁸

Un altro caso di interazione intermolecolare del piridilpirrolo è la formazione di dimeri²⁷.

Energeticamente, lo stato eccitato e quello fondamentale delle specie *syn* e *anti* non sono disturbati significativamente dalla dimerizzazione, in modo analogo a quanto accadeva per i complessi con alcol.

Sperimentalmente gli spettri NMR a bassa temperatura confermano la dimerizzazione. L'evidenza sperimentale ci dice che la presenza di dimeri si riscontra nello stato solido ed a basse temperature in soluzioni concentrate²⁷.

Il legame a idrogeno gioca un ruolo intramolecolare importante nell'interazione fra piridina e pirrolo della stessa molecola ed un ruolo intermolecolare nella dimerizzazione e nella formazione di complessi con alcol²⁶. Il legame a idrogeno può inoltre influenzare il comportamento dello stato eccitato del piridilpirrolo e dei suoi complessi²⁷.

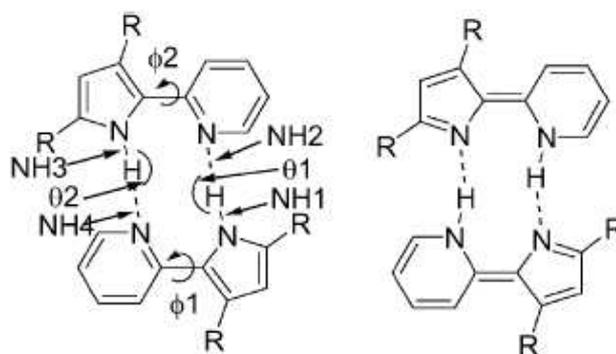


Figura 12. Strutture del Me₂PyrPy o ^tBu₂PyrPy, sotto forma dei due tautomeri²⁷

2.3 – Complessi metallici di piridilpirroli

Del piridilpirrolo si conoscono alcuni complessi di Boro Zinco, Oro e Iridio^{28,29,30}.

I complessi di boro²⁸ non presentano caratteristiche di rilievo, in letteratura ne viene riportata le sintesi e la caratterizzazione strutturale mediante misure di diffrazione a RX. Questi complessi sembrano non essere molto stabili all'aria²⁸.

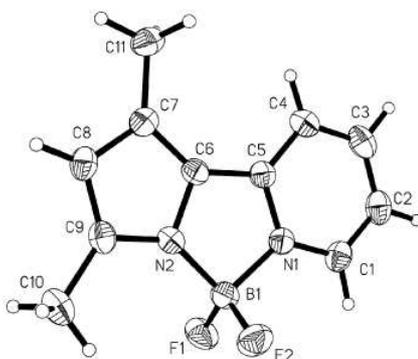
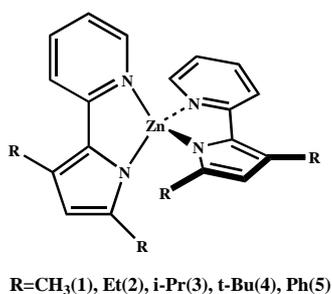


Figura 13. Struttura molecolare del complesso (Me₂PyrPy)BF₂

Per quanto riguarda i complessi di Zn, questi sono stabili in atmosfera inerte e mostrano luminescenza nella zona del blu-verde, con rese di emissione che vanno dallo 0.19 allo 0.57 %, a seconda dei sostituenti sull'anello pirrolico²⁹.



(1)

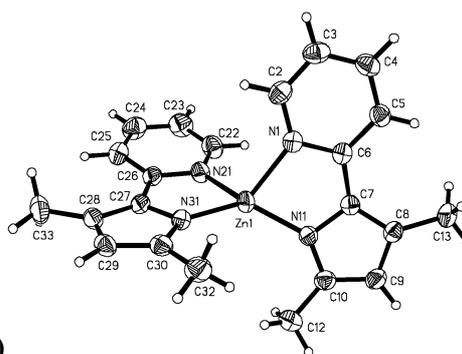


Figura 14. Esempi di complessi di Zn e struttura molecolare del complesso 1

Per quanto riguarda l'Iridio³⁰, si tratta del 3,5-ditrifluorometil-2,2'-piridilpirrolo, che viene usato come legante ancillare in un complesso contenente 3',5'-difluoro-2-fenilpiridina ciclometallata, il complesso mostra buone proprietà emissive³⁰.

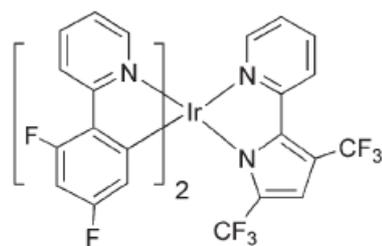


Figura 15. Complesso di iridio³⁰

I complessi di oro²⁹, come quelli di Boro, non presentano caratteristiche di rilievo, in letteratura ne viene riportata le sintesi e la caratterizzazione strutturale mediante misure di diffrazione a RX.

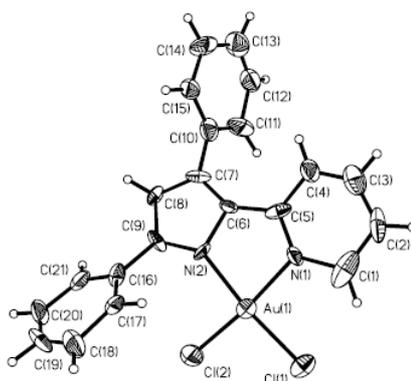


Figura 16. Struttura molecolare del complesso (Ph2PyrPy)Cl2

3 - Scopo della tesi

3.1 – Complessi ciclopalladati di 2-fenilpiridina e piridilpirrolo con acetilacetoni

Recenti studi³² condotti su complessi ciclopalladati di tipo $(CN)Pd(OO)$, dove $H(CN)$ è 2-fenilpiridina e $H(O,O)$ indica acetilacetone o suoi derivati, hanno fornito informazioni circa la struttura molecolare ed elettronica e la localizzazione degli orbitali di frontiera HOMO e LUMO all'interno della molecola, tutti dati strettamente correlati a proprietà come fotoconduzione e luminescenza.

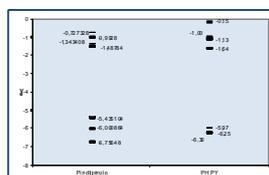
Secondo quanto riportato in letteratura³², il complesso $(PhPy)Pd(acac)$ ha l'HOMO localizzato sul legante ancillare acetilacetone ed il LUMO localizzato sul legante ciclometallato (2-fenilpiridina); al contrario il complesso $(PhPy)Pd(hfacac)$ ha l'HOMO localizzato sul ciclometallato ed il LUMO localizzato sul legante esafluoroacetilacetone, tale differenza viene attribuita all'elettronegatività apportata dai fluori nel secondo complesso. Nel complesso $(PhPy)Pd(hfacac)$ l'ordine delle energie del LUMO e del LUMO+1 è invertito: l'elettronegatività dei fluori induce una larga stabilizzazione degli

orbitali del legante esafluoroacetilacetato dando luogo ad una variazione della localizzazione del LUMO e ad un abbassamento dell'energia di quest'ultimo.

Quindi il maggiore effetto prodotto dal passaggio dall'acetilacetato all'esafluoroacetilacetato come legante ancillare riguarda principalmente l'energia del LUMO, con una riduzione del gap HOMO-LUMO.

È ragionevole pensare che nei casi in cui gli studi computazionali forniscono rilevanti analogie fra i complessi, in questo caso quelli della derivanti dalla 2-fenilpiridina e quelli derivanti dal piridilpirrolo, ne consegua che gli stessi manifestino simili proprietà.

Per quanto riguarda il piridilpirrolo, studi teorici preliminari, effettuati dal gruppo del prof. Lej del Dipartimento di Chimica dell'Università della Basilicata, utilizzando come modello il complesso (PyPyr)Pd(acac), mostrano, come si può osservare nel seguente diagramma (schema1), che il complesso del piridilpirrolo dovrebbe presentare l'HOMO ad energia maggiore rispetto al complesso di fenilpiridina, mentre il LUMO è ad energia più bassa: la separazione energetica tra l'HOMO ed il LUMO è quindi inferiore nel caso del complesso del piridilpirrolo rispetto a quello della 2-fenilpiridina; pertanto il piridilpirrolo potrebbe indurre migliori proprietà di fotogenerazione e/o fotoconduzione.



Schema1. Diagrammi energetici per HOMO e LUMO di piridilpirrolo e fenilpiridina (PHPY)

Altra differenza nei due complessi sta nel contributo del metallo centrale all'HOMO, questo risulta minore nel caso del piridilpirrolo, ove risulta per di più trascurabile (contrariamente al caso della fenilpiridina) il contributo del legante acetilacetionato (Figura 17).

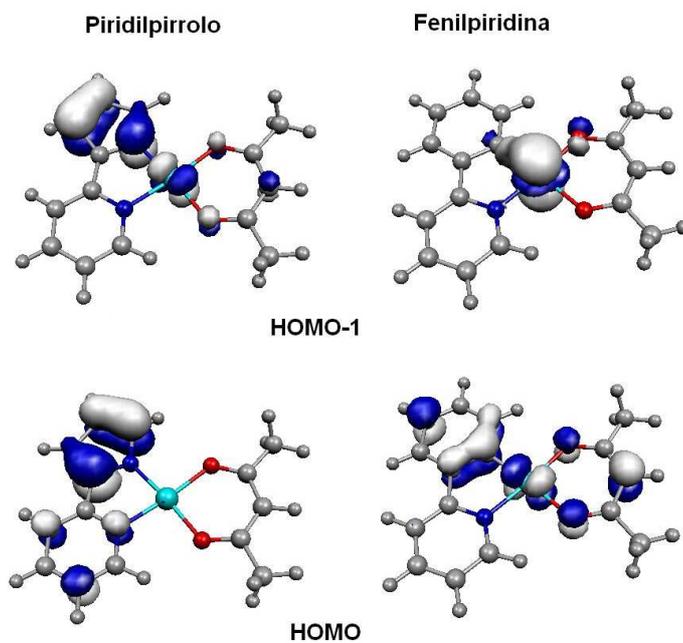


Figura 17. HOMO ed HOMO-1 di piridilpirrolo e fenilpiridina

Esiste una netta differenza nella localizzazione del LUMO, che si trova completamente sull'acetilacetionato nel caso del piridilpirrolo, e sul ciclometallato nel caso della fenilpiridina.

Si verifica il contrario nel caso del LUMO+1, cioè sembrerebbe che passando da un complesso ad un altro le posizioni del LUMO e del LUMO+1 siano invertite (Figura 18).

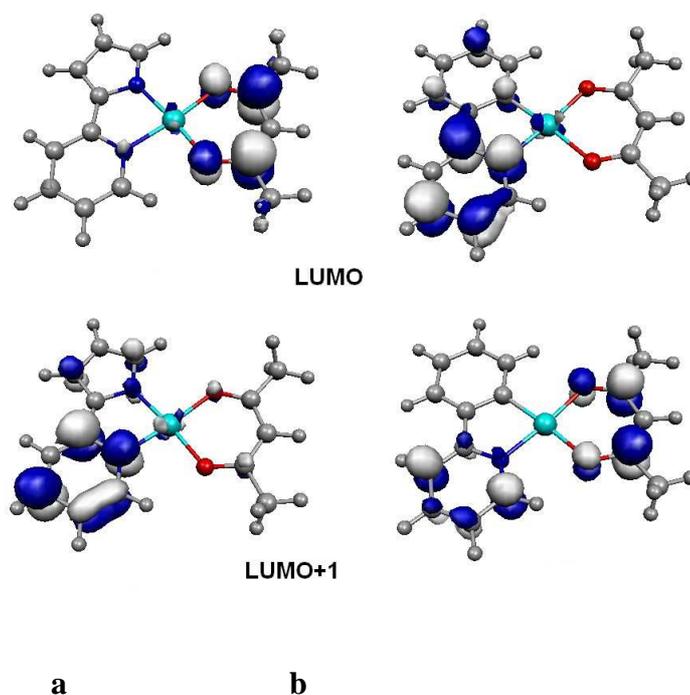


Figura 18. LUMO e LUMO+1 di piridilpirrolo (a) e fenilpiridina (b)

3.2 – Sintesi e metodi

I dati riportati nel precedente paragrafo costituiscono la base di questo lavoro di tesi, che ha lo scopo di confrontare la reattività dei piridilpirroli nella reazione di ciclopalladazione, rispetto alla fenilpiridina. Al contempo, si propone anche un confronto delle proprietà dei complessi di ciascun legante, per poter capire se e come queste si modificano a seconda che l'anello ciclometallato sia derivante dal piridilpirrolo (N,N)Pd oppure dalla 2-fenilpiridina (C,N)Pd, pur mantenendo un simile intorno chimico.

Si è scelto di prendere in considerazione come leganti solo i piridilpirroli simmetricamente 3,5-disostituiti e ciò per due diversi motivi: a) per motivi strettamente sintetici, in quanto si è già visto che ottenere il piridilpirrolo “nudo” necessita di drastiche condizioni di reazione²³⁻²⁵; b) perché nell'ambito di questo lavoro risulta funzionale la possibilità di poter variare il tipo di sostituenti, cosa che consente di approfondire lo studio di questi sistemi riguardo la possibile variazione delle proprietà dei singoli complessi in funzione dei diversi sostituenti. In particolare, relativamente a complessi che possano avere proprietà come la fotoconduzione, la presenza di sostituenti, soprattutto alifatici, può essere utile per indurre la formazione di film amorfi.

È stato quindi condotto uno studio sistematico sulla chimica di coordinazione di questo tipo di leganti, sintetizzando tre tipi di piridilpirroli, che si differenziano per la natura dei

sostituenti sull'anello pirrolico. Di questi si sono sintetizzati i corrispondenti complessi di Pd(II) confrontando reattività e caratteristiche strutturali con quelli contenenti 2-fenilpiridina; inoltre, sono stati sintetizzati vari tipi di complessi mononucleari, contenenti diversi leganti ancillari: acetilacetoni, basi di Schiff, 8-idrossichinolina ed enamminoni. Ciascuna classe di complessi è stata studiata relativamente a quelle proprietà che ogni specifico legante ancillare ha la possibilità di indurre nel complesso stesso.

Per i complessi di cui si sono ottenuti i cristalli, oltre alla usuale caratterizzazione, si sono effettuate analisi strutturali mediante misure di diffrazione a RX su cristallo singolo. Infine, sui complessi per i quali si potevano ipotizzare proprietà funzionali, si sono effettuate misure preliminari di fotoconduzione.

Capitolo 2

“Complessi ciclopalladati del 2,2’-piridilpirrolo: sintesi e caratterizzazione”

1 - Sintesi e caratterizzazione dei leganti

piridilpirrolici 3,5-disostituiti

I leganti scelti per essere testati in reazioni di ciclopalladazione sono 2,2’-piridilpirroli disostituiti in posizione 3 e 5. Essi sono costituiti da un anello piridinico e da un anello pirrolico, la ciclopalladazione avviene attraverso la coordinazione al palladio all’N piridinico e la formazione del legame fra Pd ed N pirrolico deprotonato. I piridilpirroli si comportano quindi come leganti monoanionici che formano con il metallo cicli a cinque termini di tipo $(N,N)Pd$.

Come riportato nel capitolo 1, i leganti si sintetizzano a partire da un dichetone e da picolilamina, per i nostri scopi ci siamo interessati solo a dichetoni simmetrici, in modo da avere un unico prodotto finale, con due sostituenti identici²⁹. Sono stati sintetizzati tre piridilpirroli: il 3,5-dimetil (**HL**₁), il 3,5-trifluorometile (**HL**₂) ed il 3,5-difenil (**HL**₃).

La reazione avviene, come confermato da osservazioni via GC-MS, attraverso la formazione di un intermedio isolabile, un β -imminochetone (enamminone). La ciclizzazione, con la formazione dell’anello pirrolico, avviene mediante una reazione di condensazione, catalizzata da acido e dall’uso di un Dean-Stark, che consente l’eliminazione dell’H₂O che si forma durante la reazione e lo spostamento dell’equilibrio verso la formazione dei prodotti, permettendo di arrivare a rese apprezzabili (70%) (Figura 1). La procedura di sintesi è del tutto analoga per il 3,5-dimetile ed il 3,5-difenile, mentre differisce leggermente per il 3,5-ditrifluorometile; infatti, in questo caso è necessario aggiungere dell’acido solforico, in quantità stechiometrica, mentre per gli altri due è sufficiente la presenza di acido p-toluensolfonico in quantità catalitica. Il tempo di reazione necessario aumenta nell’ordine 3,5-dimetile, 3,5-difenile, 3,5-ditrifluorometile. Il meccanismo di reazione è però comunque sempre lo stesso per tutti e tre i piridilpirroli.

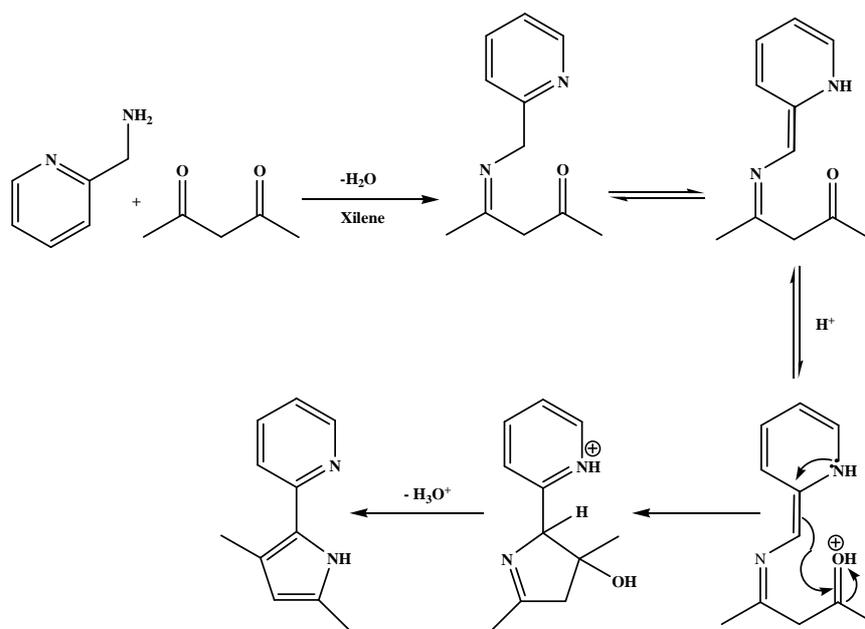


Figura 1. Meccanismo di reazione per la sintesi del 3,5-dimetil-2,2'-piridilpirrolo¹, **HL₁**.

I tre leganti mostrano delle differenze nei rispettivi spettri ¹H NMR per i protoni dell'anello pirrolico, in particolare l'idrogeno legato all'azoto, che dà un singoletto allargato, si sposta a campi più alti passando dal 3,5-dimetile, al 3,5-difenile, al 3,5-ditrifluorometile piridilpirrolo. Anche nel caso dell'idrogeno in posizione 4, si ha lo stesso tipo di spostamento del segnale (singoletto). Il 3,5-ditrifluorometil-2,2'-piridilpirrolo è stato caratterizzato anche mediante ¹⁹F NMR: lo spettro mostra i due singoletti dovuti ai gruppi trifluorometilici che però non è possibile attribuire.

Per quanto riguarda la caratterizzazione spettroscopica UV-Vis, i tre leganti hanno spettri di assorbimento simili: solo il legante fluorurato manifesta un leggero blu-shift ricollegabile all'effetto elettronattrattore dei gruppi trifluorometilici.

Tabella 1

	Abs/nm ($\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) per soluzioni 10^{-5} M in CH_2Cl_2
HL₁	299(9820,8), 326(10983,1), 397(544,4)
HL₂	265(10013,6), 293(18483,6), 350(sh)
HL₃	275(7085), 300(sh), 347(10290), 416(1085)

Le bande a 397, 416 e 350 nm sono dovute a transizioni $n-\pi^*$, relative al doppietto elettronico sull'azoto pirrolico; tutte le altre transizioni, ad eccezione di quella a 300 nm di **HL**₃ (dovuta a transizioni $\pi-\pi^*$ sugli anelli fenilici sostituenti) sono dovute a transizioni $\pi-\pi^*$ relative agli anelli piridinico e pirrolico.

Per quanto riguarda la banda $n-\pi^*$ del legante sostituito con i due fenili, questa è più intensa rispetto alla stessa banda negli altri due leganti, ciò è dovuto probabilmente ai cambiamenti strutturali indotti dall'ingombro sterico dei due sostituenti fenilici.

Tutti i leganti sono luminescenti, **HL**₁ presenta un massimo di emissione a 410 nm, **HL**₂ a 415 nm ed **HL**₃ a 409 nm. In figura 2 si riportano lo spettro di eccitazione e di emissione di **HL**₁.

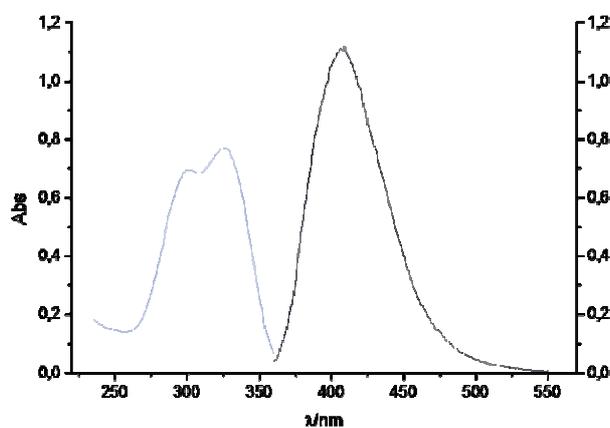


Figura 2. Spettro di eccitazione e di emissione del legante **HL**₁

2 – Sintesi e caratterizzazione dei complessi binucleari

La procedura di sintesi di questi complessi è differente da quella normalmente usata per la sintesi degli analoghi della fenilpiridina³⁴, che avviene in acido acetico a 50 °C. Nel caso dei piridilpirroli, la reazione avviene in diclorometano a temperatura ambiente. La resa è del 55% nel caso dei sostituenti metilici e del 60% nel caso dei sostituenti fenilici, mentre si abbassa al 25% nel caso dei sostituenti trifluorometilici.

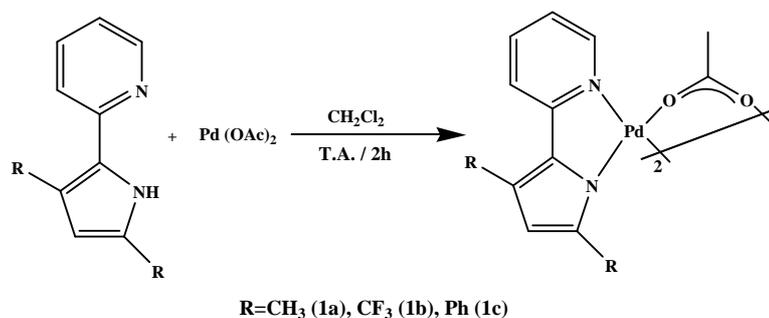


Figura 3. Sintesi dei precursori binucleari, **1a-1c**

Dagli spettri ¹H NMR si osserva la scomparsa del segnale dell'idrogeno dell'NH pirrolico, che dà prova dell'avvenuta coordinazione del palladio. Anche in questo caso, si ha uno spostamento a campi più alti per il protone in posizione 4 dell'anello pirrolico passando dal complesso del 3,5-dimetile a quello del 3,5-difenile a quello del 3,5-ditrifluorometil-piridilpirrolo. Per quest'ultimo è stato registrato anche lo spettro ¹⁹F NMR, che mostra due singoletti, riconducibili ai gruppi trifluorometilici. Il segnale che cade a campi più bassi risulta spostato rispetto al corrispondente segnale del legante non complessato e può quindi essere attribuito al CF₃, che risente maggiormente della coordinazione del palladio, ovvero quello legato al carbonio adiacente all'azoto pirrolico.

Del complesso binucleare ottenuto dal 3,5-dimetil-2,2'-piridilpirrolo (**1a**) è stata determinata la struttura molecolare mediante misure di diffrazione a raggi X su cristallo singolo (Figura 4).

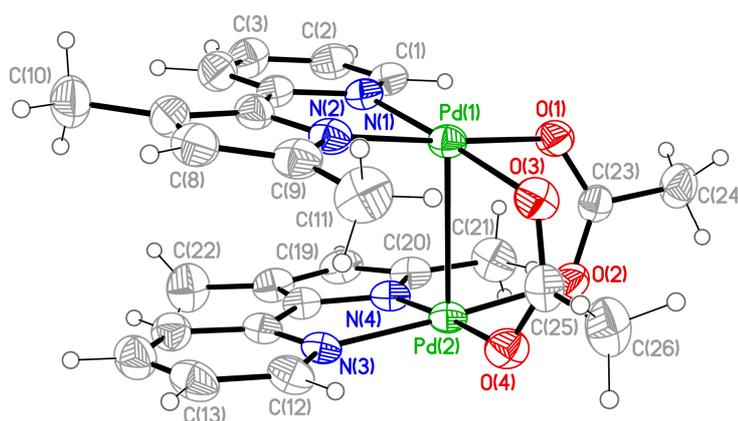


Figura 4. Struttura molecolare del binucleare del 3,5-dimetil-2,2'-piridilpirrolo, **1a**

Entrambi gli ioni Pd(II) risultano essere tetracoordinati in geometria planare quadrata, essendo legati ai due atomi di azoto dell'unità piridilpirrolica ed ai due atomi di ossigeno dell'acetato. In particolare, i due leganti piridilpirrolici, entrambi chelati, risultano essere reciprocamente disposti in *trans* l'uno rispetto all'altro, con i gruppi metilici degli anelli pirrolici orientati da parti opposte. Le distanze e gli angoli di legame relativi ai centri metallici ricadono nei valori già riportati per sistemi binucleari analoghi contenenti sia leganti ciclopalladati che ioni acetato a ponte^{12,35}. Complessivamente, il derivato binucleare presenta geometria "open book", tipica per questo tipo di sistemi binucleari a ponte acetato³⁶, con un'interazione intramolecolare Pd---Pd pari a 2.83 Å (Tabella 2).

Tabella 2. Distanze (Å) ed angoli di legame (°) rilevanti in **1a**

Pd(1)-N(1)	1.981(2)	Pd(1)-N(2)	2.002(2)
Pd(1)-O(3)	2.041(2)	Pd(1)-O(1)	2.055(2)
Pd(2)-N(3)	1.982(2)	Pd(2)-N(4)	2.004(2)
Pd(2)-O(2)	2.041(2)	Pd(2)-O(4)	2.060(2)
N(1)-Pd(1)-N(2)	81.06(8)	N(1)-Pd(1)-O(3)	97.47(8)
N(2)-Pd(1)-O(3)	177.41(8)	N(1)-Pd(1)-O(1)	174.84(8)
N(2)-Pd(1)-O(1)	94.05(8)	O(3)-Pd(1)-O(1)	87.48(7)
N(1)-Pd(1)-Pd(2)	103.00(6)	N(2)-Pd(1)-Pd(2)	96.36(5)
O(3)-Pd(1)-Pd(2)	81.86(5)	O(1)-Pd(1)-Pd(2)	79.08(5)
N(3)-Pd(2)-N(4)	81.36(8)	N(3)-Pd(2)-O(2)	97.04(8)
N(4)-Pd(2)-O(2)	177.11(7)	N(3)-Pd(2)-O(4)	175.67(8)
N(4)-Pd(2)-O(4)	94.59(7)	O(2)-Pd(2)-O(4)	87.07(7)
N(3)-Pd(2)-Pd(1)	101.71(5)	N(4)-Pd(2)-Pd(1)	95.15(5)
O(2)-Pd(2)-Pd(1)	82.79(5)	O(4)-Pd(2)-Pd(1)	80.11(5)

Tutti i dati cristallografici relativi alla determinazione ed affinamento della struttura, nonché l'elenco completo dei parametri geometrici, sono riportati nel file allegato alla sezione sperimentale (**1a.cif**).

In merito alle proprietà emissive, la coordinazione col Pd(II) spegne l'emissione dei leganti. La formazione del metallaciclo influenza anche lo spettro di assorbimento: si perde la banda relativa alla transizione $n-\pi^*$, poichè l'azoto pirrolico è coordinato al metallo, ed appare però, circa alla stessa lunghezza d'onda, una nuova banda $\pi-\pi^*$, con una maggiore

intensità relativa, dovuta al parziale carattere aromatico dell'anello ciclometallato (metallo aromaticità)³⁷.

Questi complessi sono precursori di complessi mononucleari ottenibili mediante reazioni di bridge splitting.

3 - Sintesi e caratterizzazione dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N)

In questa classe rientrano tre tipi di complessi derivanti da tre diversi chelanti: 8-idrossichinolina (**HQ**), 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina (**HL₄**) e (E)-4-(4-esilfenilimmino)pentan-2-one (**HL₅**).

3.1 – Derivati della 8-idrossichinolina

Facendo reagire i binucleari dei tre diversi piridilpirroli, **HL₁-HL₃**, con 8-idrossichinolina in etanolo a temperatura ambiente, in presenza di un eccesso di carbonato di sodio, si ottengono i complessi mononucleari riportati nello schema seguente (Figura 5):

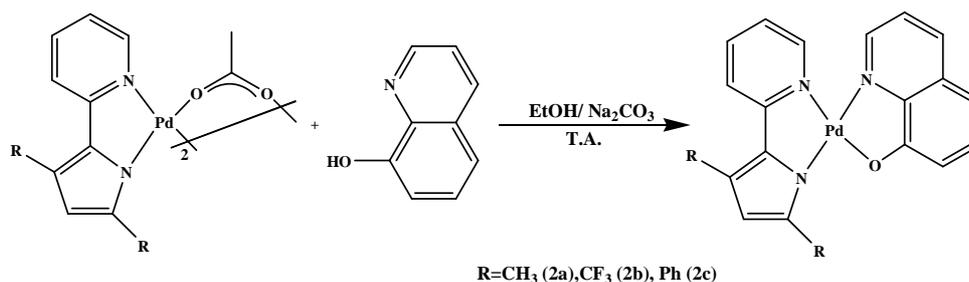


Figura 5. Sintesi dei complessi mononucleari derivanti da 8-idrossichinolina, **2a-2c**

Per quanto riguarda la caratterizzazione ¹H NMR, dagli spettri si può notare anche in questo caso lo spostamento dell'idrogeno in posizione 4 dell'anello pirrolico verso campi più alti passando dal complesso **2a** al **2c** al **2b**.

Mediante spettroscopia elettronica si evince che la fotofisica di questi complessi è centrata sul legante, nello spettro di assorbimento si trovano i massimi riconducibili a quelli del legante libero; scompare la banda n-π* dell'N-H pirrolico ed è invece presente la banda π-π* relativa all'anello ciclometallato. Nella tabella seguente si possono confrontare i dati spettroscopici di questi complessi con l'omologo della 2-fenilpiridina³², [(PhPy)Pd(8Q)], **2d**:

Tabella 3

Composti	Abs/nm (in CH ₂ Cl ₂)
2a	260, 345, 425
2b	260, 345, 360 (sh), 430
2c	260, 345, 400
2d	263, 290(sh), 320(sh), 340(sh), 434

Il complesso **2d** è luminescente a temperatura ambiente, infatti si registra un massimo di emissione a 540 nm con una resa quantica di emissione di 0.60 %³², contrariamente, nessuno dei complessi dei piridilpirroli emette a temperatura ambiente.

3.2 – Derivati della 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina

Per quanto riguarda la sintesi di questi complessi, si procede in modo analogo a quanto visto per i derivati dell'8-idrossichinolina, lo schema di reazione è il seguente:

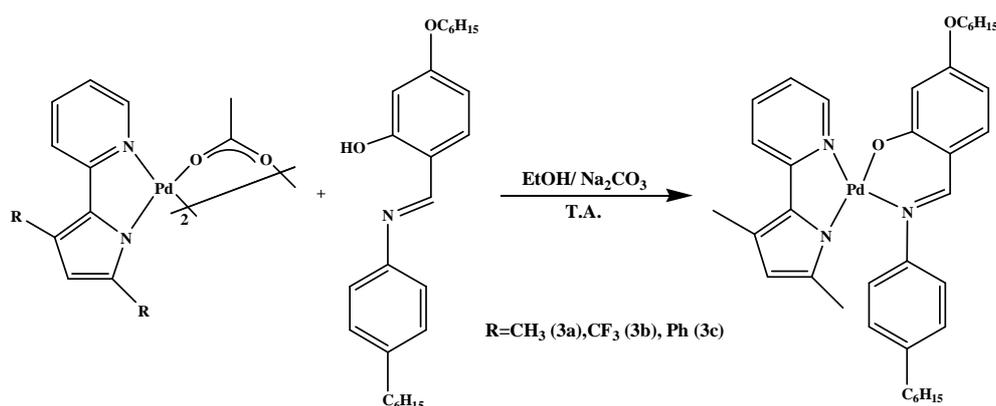


Figura 6. Sintesi dei complessi mononucleari derivanti dalla base di Schiff, **3a-3c**

Anche in questo caso nello spettro ¹H NMR si può notare lo spostamento dell'idrogeno in posizione 4 dell'anello pirrolico a campi via via più alti passando dal complesso **3a** al **3c**, si ha inoltre la perdita del segnale dell'idrogeno del gruppo ossidrilico, che si coordina al palladio, e lo spostamento del segnale dell'idrogeno in α all'azoto del chelato L₄ verso campi più bassi rispetto allo spettro del legante non complessato.

Del complesso **3b** è stata ottenuta la struttura molecolare mediante misure di diffrazione a RX su cristallo singolo ed è stata confrontata con la struttura molecolare dell'analogo complesso di Pd(II), [(Phpy)Pd(BS)], **3d**, contenente 2-fenilpiridina come legante ciclometallato.

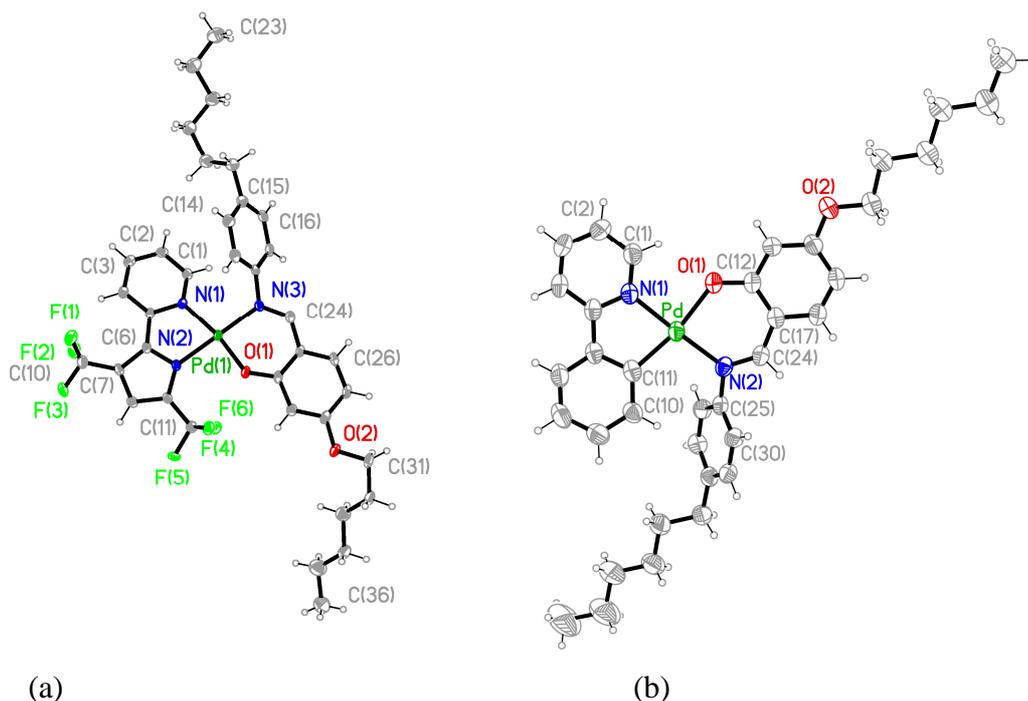


Figura 7. Strutture molecolari dei complessi $[(L_2)Pd(L_4)]$, **3b** (a), e dell' analogo derivato della 2-fenilpiridina di riferimento **3d** (b)³⁸

In entrambi i complessi il Pd(II) presenta coordinazione planare quadrata, con leggera distorsione dovuta alla presenza dei due leganti chelanti. Tuttavia, paragonando i due sistemi, si osserva una significativa differenza strutturale nella coordinazione del legante base di Schiff rispetto al sistema ciclometallato. Infatti, mentre l'atomo di ossigeno del chelato L_4 in **3b** è disposto in *cis* rispetto all'azoto pirrolico, nell'analogo complesso di 2-fenilpiridina³⁸, **3d**, si osserva un arrangiamento *trans* rispetto al carbonio ciclometallato. La differente disposizione reciproca dei leganti chelanti nei due sistemi determina variazioni dei valori delle distanze di legame. Come ci si potrebbe aspettare, la distanza di legame Pd-O nel complesso **3d** risulta essere decisamente più lunga di quanto osservato in **3b**, a causa dell'effetto *trans* esercitato dal carbonio aromatico coordinato al centro metallico.

Tabella 4. Distanze (Å) ed angoli di legame (°) rilevanti in **3b** (tre molecole nell'unità asimmetrica)

Pd(1)-N(1)	2.061(3) 2.037(3) 2.027(3)	Pd(1)-N(2)	2.026(3) 2.025(3) 2.033(3)
Pd(1)-N(3)	2.027(3) 2.018(3) 2.024(3)	Pd(1)-O(1)	1.964(2) 1.968(3) 1.978(3)
N(1)-Pd(1)-N(2)	79.7(1) 80.6(1) 80.2(1)	N(3)-Pd(1)-O(1)	88.8(1) 88.7(1) 89.4(1)
N(1)-Pd(1)-N(3)	100.7(1) 97.4(1) 97.3(1)	O(1)-Pd(1)-N(2)	90.6(1) 93.7(1) 95.0(1)
N(2)-Pd(1)-N(3)	177.3(1) 173.9(1) 169.9(1)	N(1)-Pd(1)-O(1)	169.8(1) 173.0(1) 167.5(1)

Tabella 5. Distanze (Å) ed angoli di legame (°) rilevanti in **3d**

Pd-N(1)	2.026(3)	Pd-C(11)	1.996(3)
Pd-N(2)	2.045(2)	Pd-O(1)	2.063(2)
N(1)-Pd-C(11)	81.0(1)	N(2)-Pd-O(1)	90.47(9)
N(1)-Pd-N(2)	174.9(1)	O(1)-Pd-C(11)	168.6(1)
N(1)-Pd-O(1)	87.99(9)	N(2)-Pd-C(11)	100.8(1)

Tutti i dati cristallografici relativi alla determinazione ed affinamento delle strutture, nonché i parametri geometrici, sono riportati nei files allegati alla sezione sperimentale (**3b.cif** e **3d.cif**).

Per quanto riguarda la caratterizzazione spettroscopica UV-Vis, di seguito vengono riportati i dati di assorbimento, messi a confronto con quelli dell'analogo complesso con la fenilpiridina³⁸, **3d**:

Tabella 6

Composti*	Abs/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)
3°	266(sh), 321 (30100), 395 (20234.4)
3b	260 (9349), 315 (6116), 359 (sh), 399(sh)
3c	250(sh), 304 (17166), 399 (12711)
3d	266, 308(sh), 318(sh), 348(sh), 369

*Soluzioni 10^{-5} M in CH_2Cl_2

Anche in questo caso, la fotofisica è centrata sul legante e nello spettro di assorbimento si trovano i massimi riconducibili a quelli del legante libero; scompare la banda $n-\pi^*$ dell' N-H pirrolico ed è invece presente la banda $\pi-\pi^*$ relativa all'anello ciclometallato. Nessuno di questi complessi manifesta luminescenza a temperatura ambiente.

3.3 – Derivati del (E)-4-(4-esilfenilimmino)pentan-2-one

In questo caso il chelante monoanionico è un enamminone. Con questo legante non è presente in letteratura alcun complesso della 2-fenilpiridina, pertanto, per confronto, è stato sintetizzato nell'ambito di questo lavoro.

La sintesi richiede delle condizioni leggermente diverse rispetto a quelle viste per le due classi precedenti, infatti è necessario lavorare in atmosfera di azoto. Di seguito si riportano gli schemi di sintesi sia per i complessi dei piridilpirroli, sia per il complesso della fenilpiridina (Figura 8 e 9).

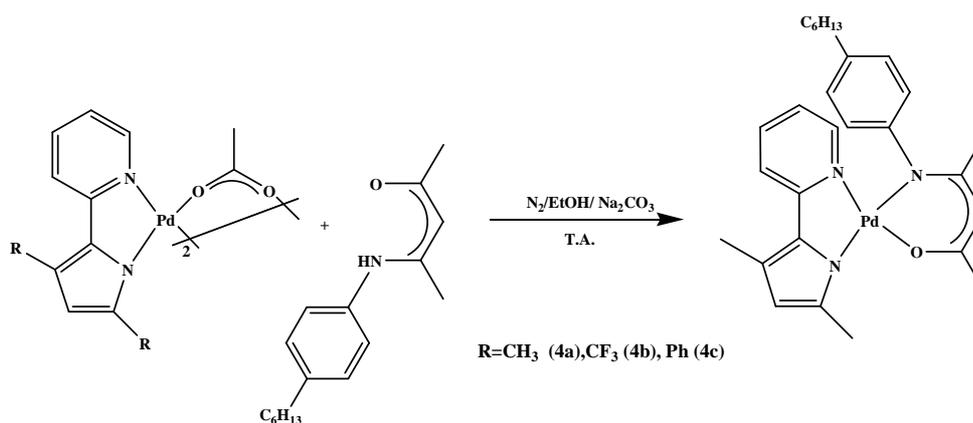


Figura 8. Sintesi dei complessi di piridilpirroli derivanti dall' enamminone, **4a-4c**

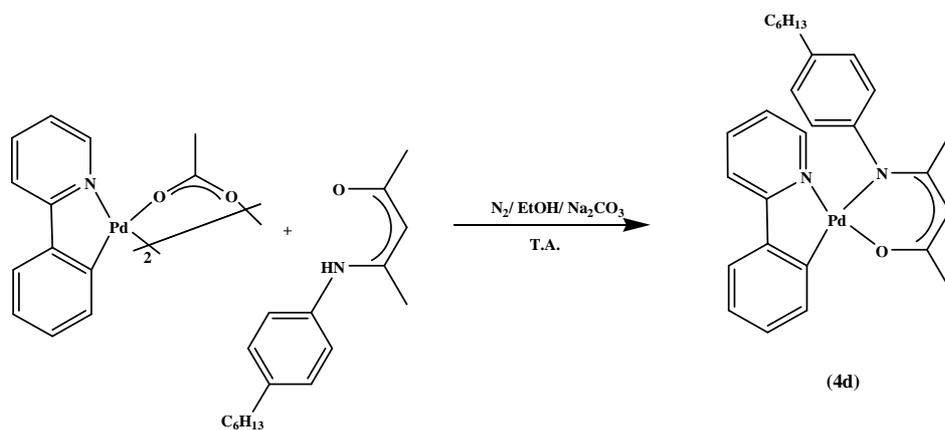


Figura 9. Sintesi del complesso della 2-fenilpiridina derivante dall'enamminone, **4d**

Dalla caratterizzazione ^1H NMR dei complessi si può notare lo spostamento verso campi più alti, del protone in posizione 4 del piridilpirrolo nell'ordine in **4a**, **4c**, **4b**, e la perdita del segnale dell'idrogeno del gruppo ossidrilico che si coordina al palladio.

Del complesso **4a** è stata ottenuta la struttura molecolare mediante misure di diffrazione a RX su cristallo singolo. Va sottolineato che questo è il primo esempio di struttura molecolare di un complesso di un metallo di transizione coordinato con questo tipo di leganti, gli enamminoni.

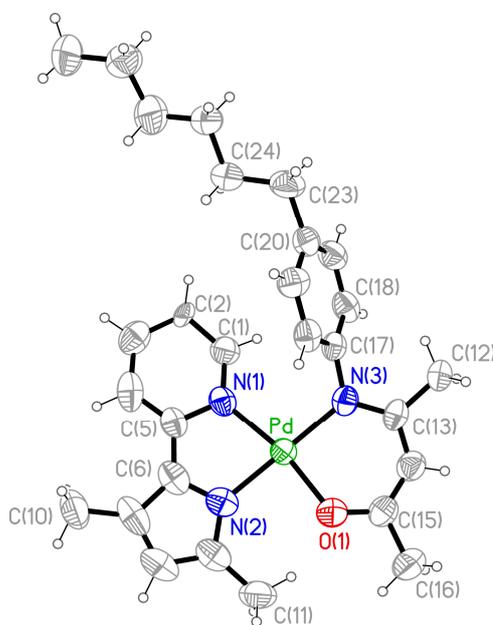


Figura 10. Struttura molecolare del complesso **4a**

Anche in questo complesso il Pd(II) presenta coordinazione planare quadrata distorta, con l'ossigeno del legante enamminone disposto in *cis* rispetto all'azoto pirrolico (Tabella 7).

Tabella 7. Distanze (Å) ed angoli di legame (°) rilevanti in **4a**

Pd-O(1)	1.990(10)	Pd-N(2)	2.024(12)
Pd-N(3)	2.054(11)	Pd-N(1)	2.058(11)
O(1)-Pd-N(2)	89.2(5)	O(1)-Pd-N(3)	90.8(4)
N(2)-Pd-N(3)	177.8(4)	O(1)-Pd-N(1)	168.5(4)
N(2)-Pd-N(1)	79.5(5)	N(3)-Pd-N(1)	100.4(4)

Il palladaciclo a 6 termini non planare formato dalla chelazione del legante enamminone presenta conformazione a sedia con l'atomo di palladio e l'atomo di carbonio C(14) alla distanza di 0.51 e 0.14 Å, rispettivamente rispetto al piano medio passante per gli atomi O(1), N(3), C(13) e C(15). L'anello fenilico del legante enamminonico è fortemente ruotato rispetto al piano medio di coordinazione con un angolo diedro tra i piani medi pari a circa 70°.

Tutti i dati cristallografici relativi alla determinazione ed affinamento della struttura, nonché l'elenco completo dei parametri geometrici, sono riportati nel file allegato alla sezione sperimentale (**4a.cif**).

Anche in questo caso è stata investigata la fotofisica (Tabella 8) che mostra la scomparsa della banda $n-\pi^*$ dell'N-H pirrolico e la presenza della banda $\pi-\pi^*$ relativa all'anello ciclometalato.

Non si ha luminescenza.

Tabella 8

Compounds	Abs/nm (in CH₂Cl₂)
4a	333, 408
4b	260,316,358(sh), 399(sh)
4c	253, 277(sh), 339, 405
4d	264, 315,336

4 – Mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,O)

Dalla reazione dei binucleari a ponte acetato con l'esafluoroacetilacetone o con il sale di potassio dell'acetilacetone si ottengono i rispettivi complessi mononucleari (Figura 11). La reazione, come mostra lo schema riportato di seguito, procede in condizioni relativamente blande:

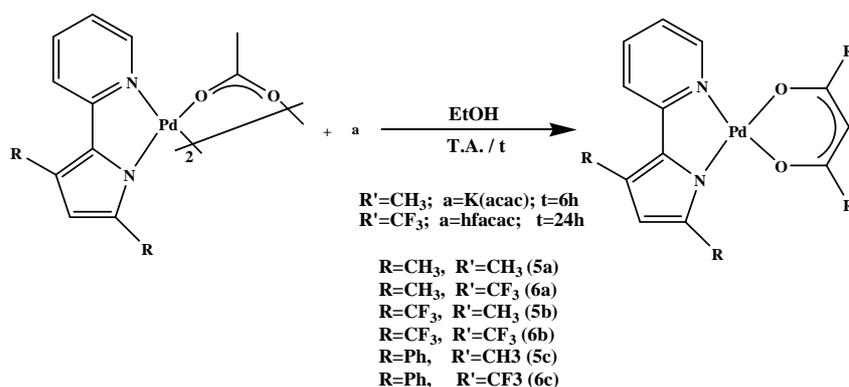


Figura 11. Schema di sintesi dei complessi mononucleari derivanti da acetilacetonato, **5a-5c**, ed esafluoroacetilacetonato, **6a-6c**.

Nello spettro $^1\text{H NMR}$ si può notare, dopo la coordinazione al palladio, lo spostamento a campi progressivamente più alti, passando dal **5a** al **5c** al **5b** e dal **6a** al **6c** al **6b**, del protone in posizione 4 dell'anello pirrolico, e lo spostamento del protone del CH dell'anello degli acetilacetoni a campi più bassi.

Per quanto riguarda la caratterizzazione spettroscopica UV-Vis, nello spettro di assorbimento si trovano i massimi riconducibili a quelli del legante libero; si osserva la scomparsa della banda $n-\pi^*$ dell'N-H pirrolico ed è invece presente la banda $\pi-\pi^*$ dovuta all'anello ciclometalato.

Nella tabella seguente si possono confrontare i dati spettroscopici di questi complessi con gli omologhi della fenilpiridina¹², [(Phpy)Pd(acac)], **5d**, e [(Phpy)Pd(hfacac)], **6d**:

Tabella 9

	Abs/nm (in CH ₂ Cl ₂)		Abs/nm (in CH ₂ Cl ₂)
5a	331, 405	6a	315, 333, 407
5b	246(sh), 263(sh), 301, 333, 363	6b	249, 288, 344
5c	277, 336, 406	6c	251, 282, 336, 397
5d	263, 267(sh), 308(sh), 321, 357, 377	6d	266, 308(sh), 318(sh), 348(sh), 369

Di questi complessi, ad eccezione di **6c**, è stata ottenuta la struttura molecolare mediante misure di diffrazione a RX su cristallo singolo. È stato così possibile condurre un'analisi dettagliata sui dati cristallografici e di correlare le proprietà dello stato solido cristallino, quali distanze ed angoli di legame, con il tipo di sostituenti presenti sui leganti coordinati. In tutti i casi si ha lo ione Pd(II) in una geometria planare quadrata, dovuta alla presenza dei due anelli *N,N* ed *O,O*, con gli angoli N-Pd-N e O-Pd-O compresi tra 80.5° ed 81.7°.

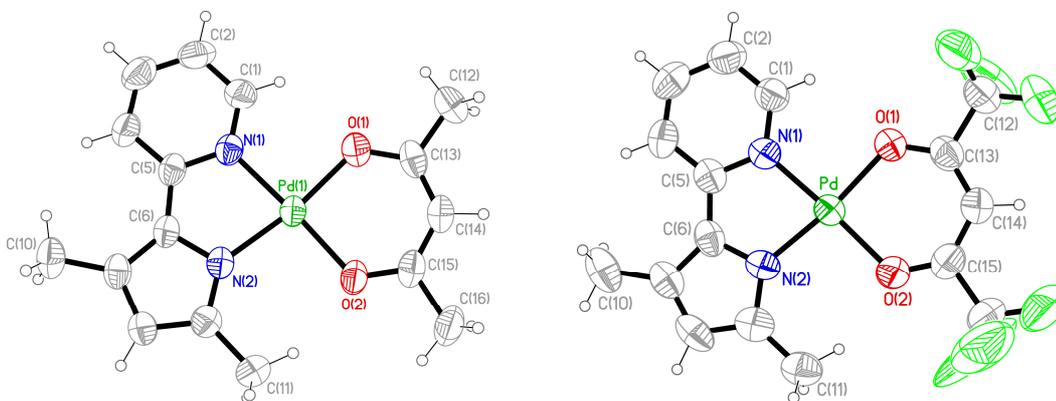


Figura 12. Struttura molecolare dei complessi **5a** e **6a**.

Tabella 10. Distanze (Å) ed angoli di legame (°) rilevanti in **5a-5c** e **6a-6b**.

	5a ^a	5b	5c	6a	6b ^b
Pd-N(1)	2.015(3) 2.004(3)	1.999(3)	2.007(2)	1.982(6)	2.009(3) 1.983(4) 2.005(4) 1.975(5)
Pd-N(2)	1.991(3) 1.993(3)	2.010(3)	2.021(2)	1.974(6)	1.989(3) 1.977(4) 1.987(4) 2.005(4)
Pd-O(1)	1.993(2) 1.998(2)	1.971(2)	1.998(2)	2.028(5)	1.994(3) 1.997(3) 1.989(3) 2.010(4)
Pd-O(2)	2.005(2) 1.996(2)	1.975(3)	1.986(2)	2.024(5)	1.997(3) 2.000(3) 2.009(4) 1.999(3)
N(1)-Pd-N(2)	80.7(1) 81.0(1)	80.5(1)	81.17(7)	81.1(3)	81.2(1) 81.3(2) 81.2(2) 81.1(2)
O(1)-Pd-O(2)	92.6(1) 92.9(1)	93.2(1)	93.10(7)	91.6(2)	92.1(1) 91.6(1) 91.4(2) 90.9(2)
N(1)-Pd-O(1)	90.5(1) 91.6(1)	90.3(1)	90.45(7)	91.6(2)	90.8(2) 91.1(2) 90.7(1) 91.7(2)
N(1)-Pd-O(2)	176.8(1) 175.2(1)	176.5(1)	174.28(7)	176.6(2)	177.2(1) 176.4(1) 177.8(2) 177.3(2)
N(2)-Pd-O(1)	170.9(1) 172.5(1)	170.7(1)	171.56(7)	172.7(2)	171.9(1) 172.3(1) 171.8(2) 172.3(2)
N(2)-Pd-O(2)	96.3(1) 94.5(1)	96.1(1)	95.17(7)	95.7(2)	96.0(1) 95.9(1) 96.8(2) 96.3(2)

^a due molecole nell'unità asimmetrica; ^b quattro molecole nell'unità asimmetrica.

Nella serie di complessi analizzati, dal punto di vista della molecola singola, sono state osservate alcune interessanti differenze.

Un'analisi delle distanze di legame intorno al Pd(II) ha rivelato l'influenza della sostituzione col fluoro su entrambi i leganti (Figura 13). Nel plot **a** in figura 13 vengono correlate le due distanze Pd-O, che variano coerentemente l'una rispetto all'altra, mentre nel plot **b** sempre in figura 13, vengono correlate la distanza Pd-O media con la distanza Pd-N(2).

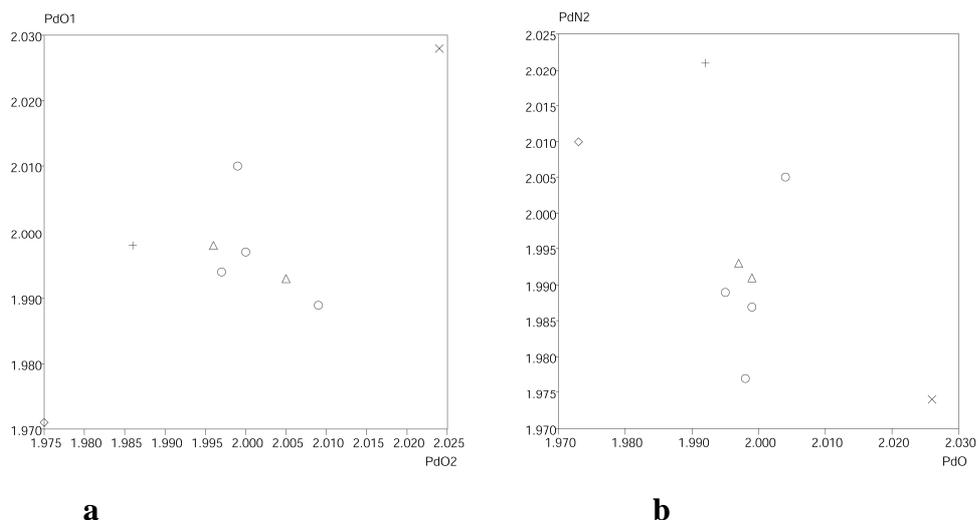


Figura 13. **a)** correlazione distanze Pd-O, **b)** correlazione distanze Pd-O media e Pd-N(2)

Le distanze Pd-O più corte, alle quali sono correlate le distanze Pd-N(2) più lunghe, sono quelle relative al complesso **5b**, dove i gruppi CF_3 si trovano sul legante piridilpirrolico. Invece, nel caso del derivato dell'esafluoroacetilacetato, **6a**, con i CH_3 sul piridilpirrolo, si osserva la situazione opposta. Ciò dimostra chiaramente che la sostituzione degli atomi di idrogeno con quelli di fluoro ha sia un'influenza diretta sulla coordinazione del legante a cui appartiene, sia un effetto indiretto sul legante chelato opposto.

Il punto indicato con "+", sempre nei plot in figura 13, appartiene alla struttura molecolare del complesso **5c**. In questo caso, rispetto agli altri complessi, l'elevato valore della distanza di legame Pd-N(2) è una conseguenza della considerevole deviazione dalla planarità del metallaciclo PdNCCN dovuta alla presenza degli ingombranti sostituenti fenilici sul piridilpirrolo. La planarità del metallaciclo è descritta in termini della deviazione D2 dell'atomo di palladio dal piano medio N-C-C-N, calcolato come il miglior

piano “quasi-planare” individuato dagli atomi e riportato nel plot in figura 14 contro la distanza di legame Pd-N(2).

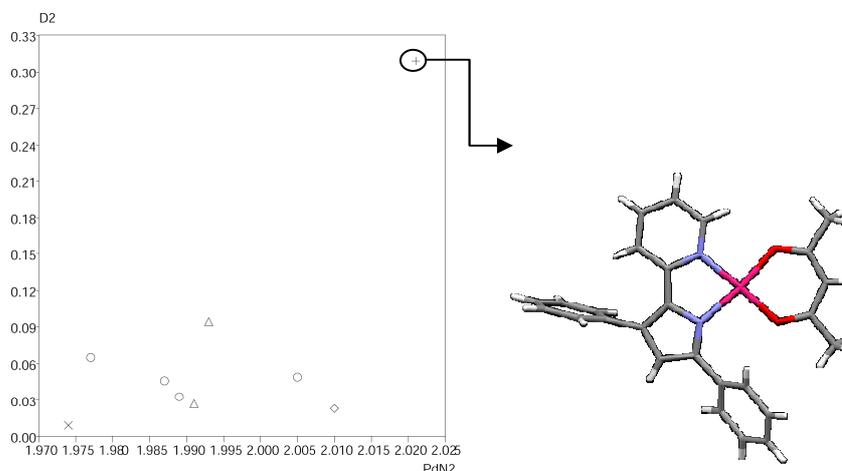


Figura 14. Correlazione fra D2 e distanza PdN(2), deviazione dalla planarità del complesso **5c**.

Come illustrato in figura 14, non c'è correlazione fra i due parametri geometrici, dal momento che tutti i derivati del Pd(II) mostrano un metallacyclo a cinque termini sostanzialmente planare, con la sola eccezione di deviazione dalla planarità dell'anello ciclopalladato nel complesso **5c** dovuta all'ingombro sterico dei sostituenti fenilici sul frammento pirrolico

Le distanze di legame Pd-N(2) e le eventuali correlazioni con le distanze Pd-O sono state confrontate con analoghi parametri geometrici nei complessi C,N ciclopalladati contenenti β -dichetonati. In particolare, è stata effettuata una ricerca nella banca dati di cristallografia Cambridge Structural Database (CCDC 2008, ConQuest versione 1.10) del frammento molecolare qui di seguito riportato, avendo cura di selezionare strutture in cui fosse presente un metallacyclo esclusivamente planare (Figura 15).

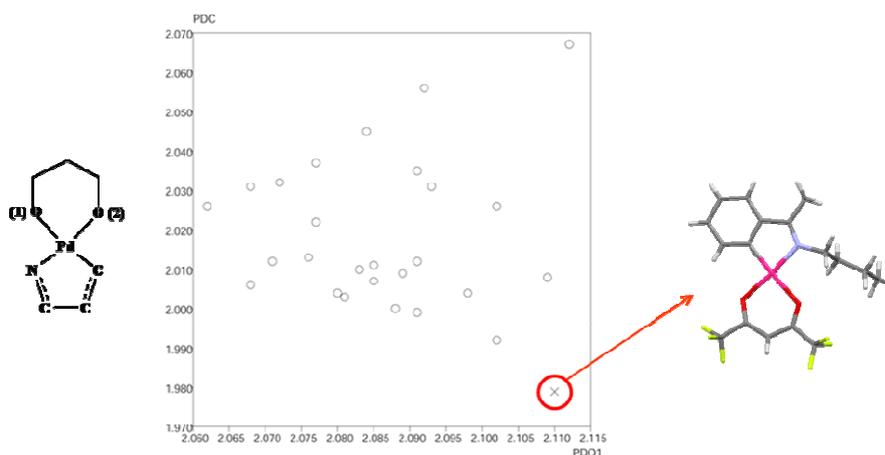


Figura 15. Correlazione parametri geometrici per complessi C,N ciclopalladati contenenti β -dichetonati su dati Cambridge Structural Database (CCDC 2008, ConQuest versione 1.10).

Da un'analisi dei valori dei parametri geometrici, si può evidenziare come il range delle distanze Pd-N(2) nei complessi piridilpirrolici (1.97-2.025 Å) sia molto simile a quello delle distanze Pd-C nei sistemi ciclopalladati ritrovati in banca dati (1.97-2.07 Å). Inoltre, riportando in grafico i valori delle distanze Pd-C contro il valore delle distanze Pd-O dell'atomo di ossigeno *trans* al carbonio coordinato, si può osservare un andamento analogo a quello riportato nella serie dei complessi piridilpirrolici in analisi. Infatti, la distanza più lunga Pd-O, a cui corrisponde il valore più corto della distanza Pd-C, corrisponde ad una struttura di Pd(II) contenente come legante complementare l'esafluoroacetilacetato.³⁹

Tutti i dati cristallografici relativi alla determinazione ed affinamento delle strutture in esame, nonché l'elenco completo dei parametri geometrici, sono riportati nei files allegati alla sezione sperimentale (**5a.cif**, **5b.cif**, **5c.cif**, **6a.cif**, **6b.cif**).

Capitolo 3

“Complessi ciclopalladati del 2,2'-piridilpirrolo: proprietà”

1 - Introduzione

Nel capitolo precedente sono state descritte sintesi, caratterizzazione e struttura molecolare dei complessi mononucleari derivanti da 8-idrossichinolina, 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina, E)-4-(4-esilfenilimmino)pentan-2-one e β -dichetonati. In questo capitolo saranno discusse le proprietà fisiche che li caratterizzano, ponendole in relazione con la diversa aggregazione molecolare e confrontandole con quelle dei corrispondenti complessi di 2-fenilpiridina³².

I complessi che hanno mostrato proprietà di notevole interesse sono quelli derivanti dalla 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina, per i quali è stata studiata la fotoconduzione^{20, 40}, e quelli derivanti da acetilacetonati ed esafluoroacetilacetonati che manifestano inaspettate proprietà termotropiche.

2 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N) derivati da 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina: fotoconduzione

Analogamente al composto ciclopalladato della 2-fenilpiridina contenente la stessa base di Schiff, **HL**₄, la proprietà che suscita maggiore interesse per questa classe di complessi è la fotoconduzione^{20, 40}.

Per lo studio della fotoconduzione, è necessario che il materiale sia in grado di assorbire luce sotto forma di film amorfo.

La fotoconduzione è la risultante di due processi fondamentali. Il primo è che l'assorbimento di luce deve essere seguito da un processo in cui vengono generati un elettrone ed una “buca” liberi, dove “libero” significa che essi sono separati da una distanza sufficientemente ampia da far sì che l'attrazione colombiana sia più piccola dell'energia termica. La seconda proprietà è che le cariche generate devono essere in grado di diffondere attraverso il materiale^{20, 40}.

Quanto bene conduca una sostanza dipende dai coefficienti di assorbimento, dall'efficienza quantica della generazione dei trasportatori di carica e dalla mobilità di questi trasportatori.

In generale si ha che la generazione di cariche è assistita dal campo, con una crescita dell'efficienza quantica con il campo elettrico applicato, mentre la mobilità mostra una dipendenza dal campo più complessa.

I modelli per descrivere sia la fotogenerazione che la mobilità sono stati sviluppati per materiali inorganici cristallini. Questi modelli sono stati spesso utilizzati per descrivere le stesse proprietà in materiali molecolari amorfi, dove gli stati elettronici sono localizzati.

La mobilità dei trasportatori di carica in un materiale molecolare è invece attribuita ad un meccanismo di "hopping" tra due stati molecolari localizzati, corrispondenti ad una serie di ossidazioni o riduzioni della molecola neutra per la conduzione di buche o elettroni^{41, 42} rispettivamente.

La fotoconduzione viene misurata monitorando la caduta di potenziale lungo un resistore (che deve essere molto più piccola della caduta di potenziale lungo il campione) in serie con il campione. La corrente che passa lungo il circuito viene quindi misurata con e senza illuminazione e la differenza è considerata fotocorrente. Per paragonare molti campioni differenti, la fotoconduzione viene normalizzata rispetto all'intensità della luce ed al coefficiente di assorbimento¹⁶.

Le misure di fotoconduzione vengono condotte misurando la differenza nella conduttività elettrica del campione sottoposto ad una radiazione di lunghezza d'onda prossima al suo massimo di assorbimento. La fotoconducibilità σ viene normalizzata rispetto ad I (intensità della luce) e ad α (coefficiente di assorbimento del campione).

Si osserva una fotoconduzione dipendente dal campo elettrico applicato, tale comportamento è in genere tipico per i fotoconduttori organici e viene attribuito solitamente all'aumento della fotogenerazione in relazione al campo applicato a causa della bassa costante dielettrica tipica dei materiali organici.¹⁶

Nel caso dei complessi della 2-fenilpiridina³⁸ si ha il comportamento illustrato dal grafico seguente:

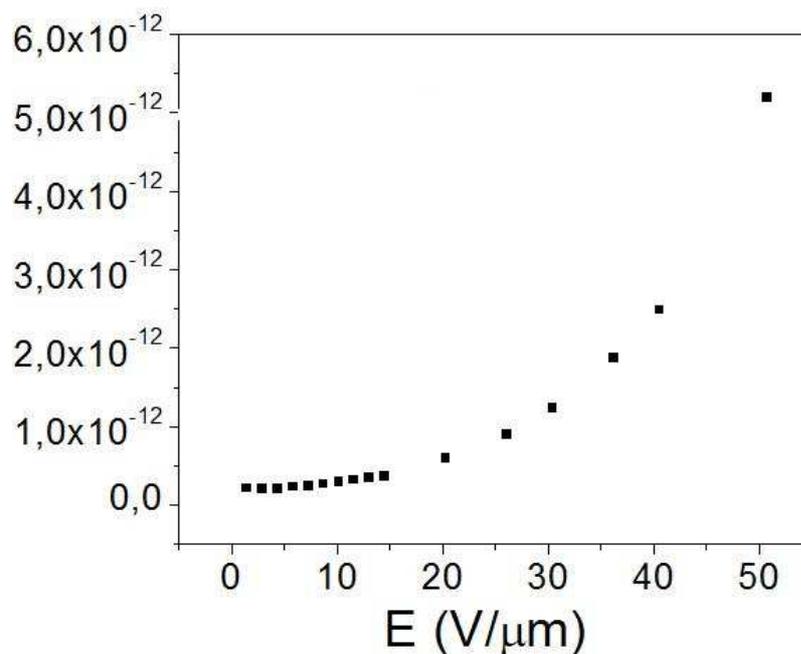


Figura 1. Fotoconduzione (σ/I , ScmW^{-1}) in dipendenza del campo applicato (E , $\text{V}/\mu\text{m}$)³⁸, misure condotte a $\lambda=416$ nm

Per quanto riguarda i complessi sintetizzati nell'ambito di questo lavoro di tesi, si è osservato che la fotoconduzione varia a seconda del tipo di sostituente sul piridilpirrolo; nel caso dei sostituenti metilici, non si misura un valore apprezzabile mentre nel caso degli altri due complessi si osserva che quello che meglio fotoconduce è il derivato del 3,5-difenilpiridilpirrolo, **3c**.

La figura 2 mostra il comportamento dei complessi con 3,5-ditrifluorometile, **3b**, e 3,5-difenil 2,2'-piridilpirrolo, **3c**.

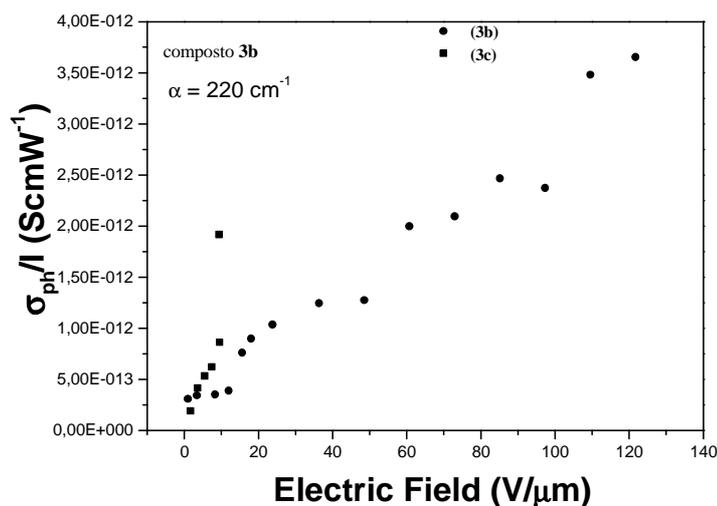


Figura 2. Fotoconduzione (σ/I , ScmW^{-1}) in dipendenza del campo applicato (E , $\text{V}/\mu\text{m}$), misure condotte a $\lambda = 532$ nm

Si può così osservare come la fotoconduzione di **3b** e **3c** sia dello stesso ordine di grandezza di quella del complesso con fenilpiridina, sembra però che il complesso **3c** fotoconduca meglio, in quanto a parità di campo elettrico mostra il più alto valore di fotoconduzione. È necessario notare però che il coefficiente di assorbimento, α , nel caso del complesso **3b** è 220 cm^{-1} , mentre nel caso del complesso **3c** è 1800 cm^{-1} ; α è definito dall'espressione seguente:

$$\alpha = (-1/d) \ln(I/I_0)$$

dove d è lo spessore della cella del campione, I_0 è l'intensità del raggio incidente ed I è l'intensità del raggio trasmesso dal campione.

3 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,O) derivati di acetilacetato ed esafluoroacetilacetato: termotropismo

Dopo aver effettuato un'analisi delle proprietà strutturali di questi complessi, in riferimento a ciascuna singola molecola, si può estendere la discussione all'aggregazione molecolare e quindi alle proprietà macroscopiche che ne derivano.

Dallo studio delle proprietà termiche dei complessi **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, condotto mediante microscopia ottica polarizzata, calorimetria a scansione differenziale ed analisi con diffrazione a RX su polveri a temperatura variabile, è emerso che si ha un più alto punto di

fusione per il complesso **5b**, mentre i complessi **6a** e **6b** presentano mesomorfismo, comportamento inatteso considerando le loro strutture molecolari, che non rispecchiano le classiche caratteristiche strutturali dei cristalli liquidi (Figura 3).

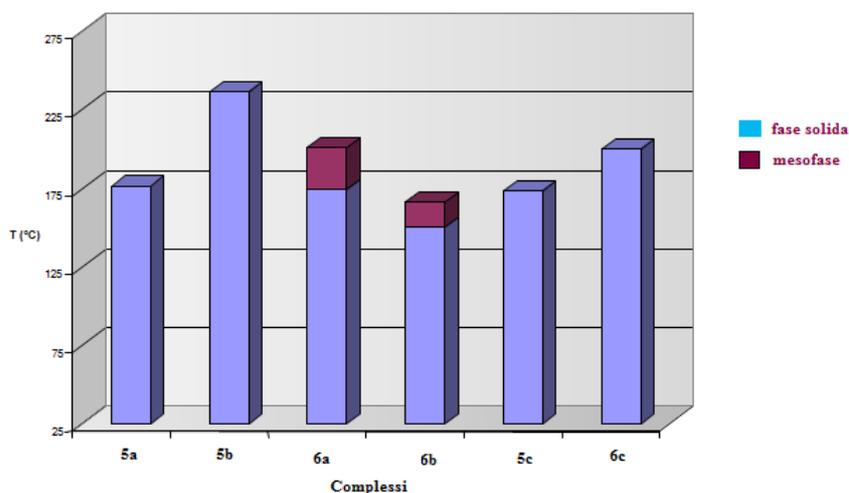


Figura 3. Diagramma di fase dei complessi **5a-5c**, **6a-6b**

L'analisi dell'influenza dei differenti gruppi sostituenti su entrambi i leganti intorno al palladio nello stato solido cristallino è uno strumento utile alla comprensione del comportamento termico di questi nuovi materiali. In particolare, passando dal complesso **5a** ai complessi **5b**, **6a** e **6b** nello stato solido cristallino⁴³, si osservano gli effetti della segregazione esercitata dai gruppi CF₃. Infatti, solo quando sono presenti i leganti fluorurati, il crystal packing dei complessi di Pd(II) mostra la formazione di pseudo-colonne che crescono lungo un asse (Figura 4), dando origine a strutture con un elevato grado di ordine intermolecolare. Questa disposizione potrebbe spiegare, ad esempio, l'elevato punto di fusione del complesso **5b**.

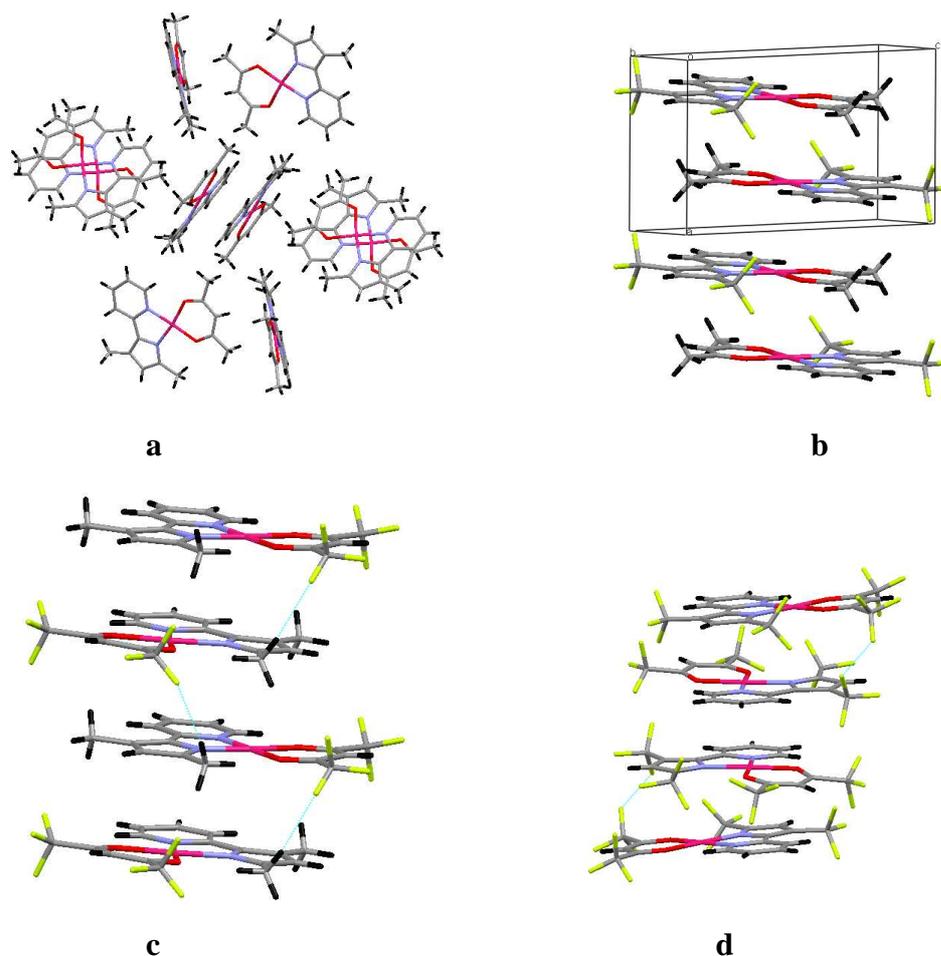
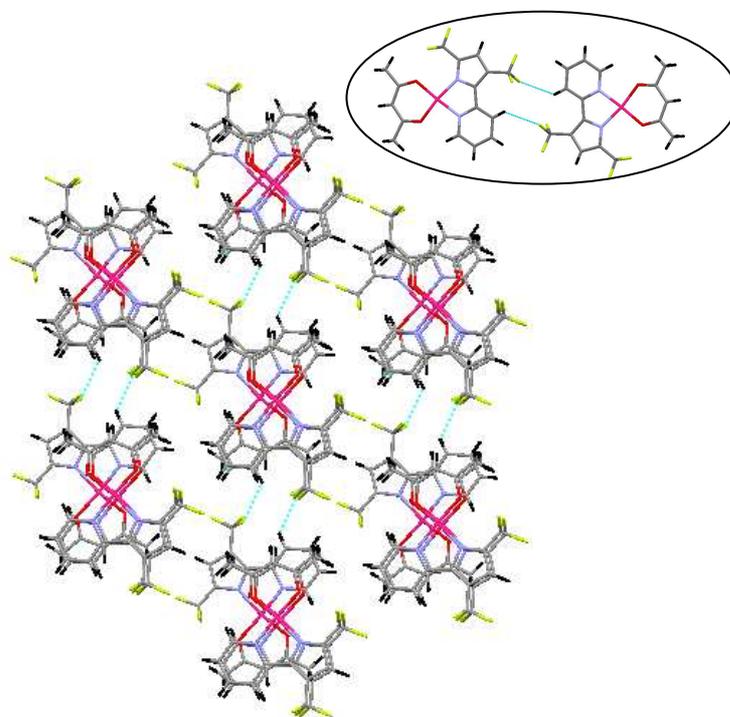


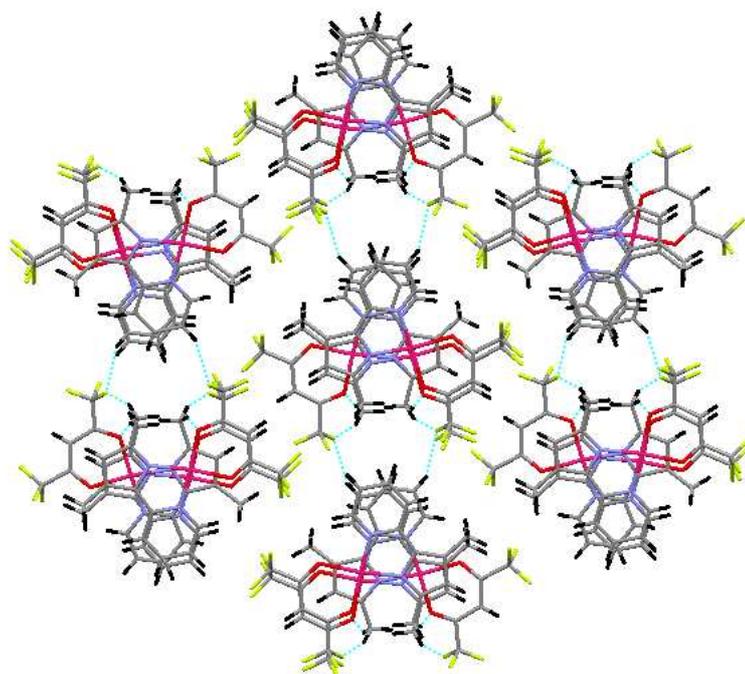
Figura 4. Organizzazione nello stato solido dei complessi **5a**, **5b**, **6a**, **6b** (a-d). Le viste lungo l'asse *c* dei complessi **6a** e **6b** mostrano le distanze intermolecolari più corte C-H...F (2.38 Å) and F...F (2.93 Å), linee tratteggiate in (c) e (d), rispettivamente

Nel complesso **5a**, indicato con **a** in figura 4, in cui non sono presenti i gruppi CF₃, non si ha formazione di colonne, bensì di dimeri, con distanze intermolecolari Pd-Pd pari a 3.56 Å, in cui le unità sono disposte “testa-coda”, in quanto il frammento piridilpirrolico dell'una si affaccia al frammento acetilacetionato dell'altra.

In tutti i complessi **5b**, **6a** e **6b**, si generano delle colonne organizzate in una struttura esagonale, molto simile a quelle osservate nelle fasi liquido-cristalline colonnari-esagonali (Figura 5).



a



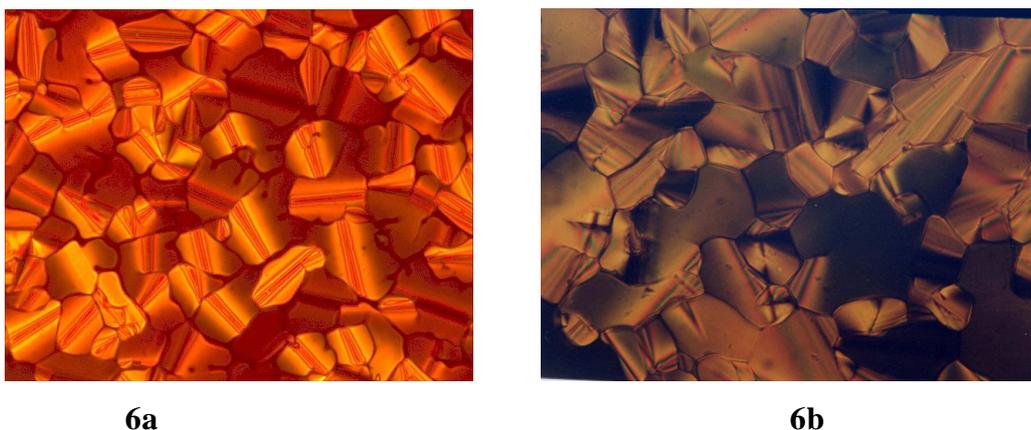
b

Figura 5. Strutture esagonali viste nel piano *bc* nel complesso **5b** (a) e nel piano *ab* nel complesso **6b** (b). In (a) l'inset mostra il sintone C-H...F tra le colonne nel complesso **5b**, con una distanza intermolecolare di 2.67 Å.

Nel complesso **5b** le molecole appartengono a colonne differenti, associate tramite interazioni C-H---F tra frammenti piridilpirrolici correlati centrosimmetricamente, che generano una ripetizione di anelli a 14 membri ($R_2^2(14)$ anelli mostrati in figura 5⁴⁴).

Nei complessi **6a** e **6b**, l'orientazione reciproca delle molecole è tale che gli anelli PdNCCN si affacciano l'uno sull'altro. In questo modo, uno dei gruppi CF₃ rimane al di sopra di uno dei gruppi CH₃ (complesso **6a**) o CF₃ (complesso **6b**) della molecola sottostante nella colonna, dando luogo a forti interazioni intermolecolari C-H---F-C e C-F---F-C.

Solo i complessi **6a** e **6b** mostrano una vera mesofase colonnare prima della fase liquida, com'è evidenziato, tramite osservazioni di microscopia ottica in luce polarizzata, da una tessitura con un insieme di coniche pseudo-focali, regioni mosaico con difetti birifrangenti lineari ed aree di estinzione uniforme (Figura 6), consistenti con una fase colonnare esagonale, stabile tra 174 °C e 201 °C, per il complesso **6a**, e tra 150 °C e 165°C, per il complesso **6b**.



6a

6b

Figura 6. Immagini delle mesofasi dei complessi **6a** e **6b**

Gli studi condotti mediante XRD su entrambi i complessi hanno confermato la natura esagonale della mesofase. I diffrattogrammi mostrano quattro riflessioni, le prime tre, indicizzate come (1 0 0), (1 1 0) e (2 1 0), sono correlate alla cella esagonale (parametri di cella di 12.8 e 12.5 Å nel **5a** e nel **6a** rispettivamente), così come il terzo nella regione ad alto angolo, indicizzato come (0 0 1), dà la distanza di stacking all'interno delle colonne di 3.6 e 3.8 Å (figura 7).

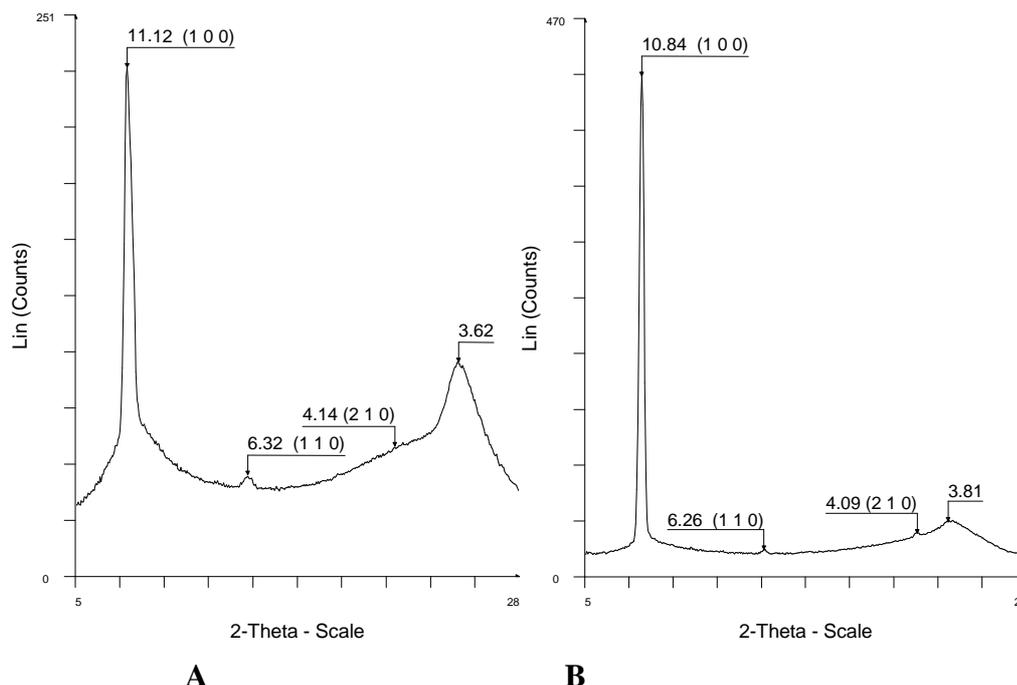


Figura 7. Spettri XRD dei complessi **6a** (A) (185°, su riscaldamento), e **6b** (B) (140°, su raffreddamento).

La formazione della fase liquido-cristallina è normalmente correlata alla forma delle molecole, che predetermina ordine, mobilità e aggregazione⁴⁵. Più recentemente, si è evoluta una nuova generazione di cristalli liquidi, grazie alla combinazione di strutture molecolari standard con la capacità di autoassemblarsi mediante specifiche interazioni non covalenti intermolecolari o nanosegregazione di segmenti incompatibili delle molecole⁴⁶. In particolare, gli studi di queste nuove forme strutturali sono stati sviluppati per ottenere cristalli liquidi discotici, le cui proprietà li rendono adatti per applicazioni in devices ottici ed elettronici⁴⁷.

L'evidenza del mesomorfismo colonnare in molecole piccole, completamente prive di lunghe catene alifatiche è stata riportata solo nel caso di particolari molecole organiche in cui gruppi polarizzabili sono responsabili della formazione dei cristalli liquidi attraverso legami a idrogeno e/o nanosegregazione di segmenti molecolari incompatibili⁴⁸.

Nel caso dei complessi **6a** e **6b**, il mesomorfismo appare in corrispondenza dell'introduzione degli atomi di fluoro sul legante chelante esafluoroacetilacetato, sottolineando l'esistenza di una correlazione tra struttura e mesomorfismo. La crescita in colonne è guidata dall'autoaggregazione dei gruppi CF₃ dalle altre parti della

struttura in modo tale che i centri metallici, che rappresentano il *core* rigido, si sovrappongano lasciando gli atomi di fluoro sulla superficie esterna di ciascun impilamento. La prima transizione a fase liquido cristallina può quindi essere associata con la fusione degli strati di fluoro all'interfaccia tra le colonne come una conseguenza di una rete meno stretta di interazioni intermolecolari.

Concludendo, i complessi **6a** e **6b** sono i primi metallomesogeni⁴⁹ per i quali, anche se in assenza di code terminali, il delicato bilanciamento tra frammenti molecolari incompatibili genera una struttura a fasi segregate che favorisce la comparsa di mesomorfismo colonnare.

Capitolo 4 “Conclusioni”

Come enunciato nei capitoli precedenti, lo scopo di questo lavoro di tesi è lo studio della reattività, in reazioni di ciclometallazione, di nuovi leganti, i 2,2'-piridilpirroli, che, potenzialmente, possono formare un anello a cinque termini di tipo *N,N*. In questo contesto, per ottenere dati sia in merito alla reattività che alle proprietà eventualmente indotte nei complessi ciclometallati derivanti, è stato considerato il confronto diretto con la fenilpiridina, con cui il palladio forma un metallaciclo di tipo *C,N*, fenilpiridina e piridilpirroli presentano infatti una stretta analogia nel modo di coordinazione e nel profilo sterico.

Per questo studio sono stati sintetizzati i piridilpirroli: 3,5-dimetile, 3,5-ditrifluorometile e 3,5-difenile (Figura 1), ciò perché i 2,2'-piridilpirroli disostituiti richiedono una procedura di sintesi più semplice, realizzabile con buone rese in condizioni meno drastiche, rispetto a quella necessaria per la preparazione del 2,2'-piridilpirrolo non sostituito. Inoltre, tali leganti offrono la possibilità di studiare l'eventuale dipendenza della reattività e delle proprietà indotte sui complessi, in relazione al tipo di sostituyente.

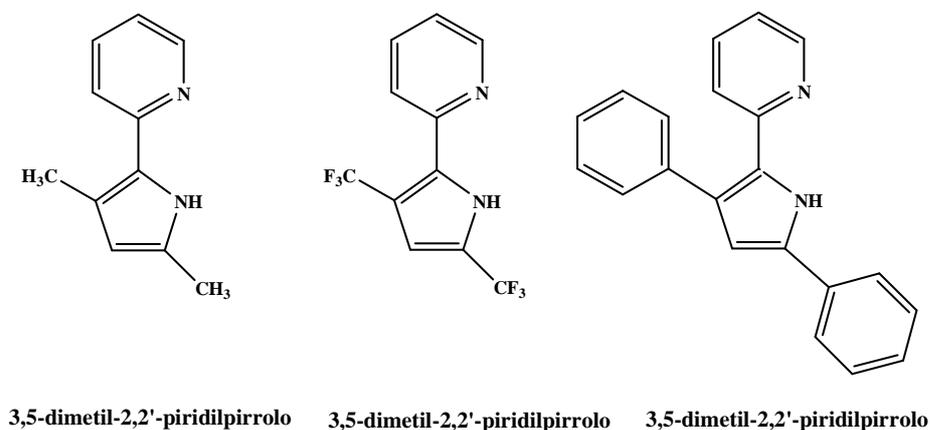


Figura 1. Leganti piridilpirrolici, **HL₁-HL₃**.

Per la sintesi del 3,5-dimetile e del 3,5-difenile si è seguito il metodo riportato in letteratura. La sintesi del 3,5-ditrifluorometile-2,2'-piridilpirrolo non è riportata in letteratura, per cui è stato necessario elaborare una specifica strategia di sintesi che comunque consentisse di ottenere rese di reazione soddisfacenti.

Dalle reazioni dei 2,2'-piridilpirroli con acetato di palladio si ottengono i corrispondenti complessi binucleari a ponte acetato, simili a quelli descritti in letteratura per la fenilpiridina, ma in condizioni di reazione più blande, infatti, mentre nel caso della fenilpiridina questa reazione avviene in acido acetico a circa 50 °C, per i piridilpirroli la stessa reazione avviene in diclorometano a temperatura ambiente. Le rese di reazione dei 2,2'-piridilpirroli dimetil e difenil sostituiti sono soddisfacenti (circa il 60%) e paragonabili, mentre il complesso derivante dal ditrifluorometil-piridilpirrolo si ottiene con una resa inferiore (25%).

Necessita di una particolare considerazione la sintesi del binucleare derivante dal 3,5-difenil-2,2'-piridilpirrolo. Infatti, in questo caso si ha la formazione di un sottoprodotto, che le tecniche di caratterizzazione hanno permesso di identificare come il complesso in cui il palladio è coordinato a due unità piridilpirroliche, cioè è presente un piridilpirrolo ciclopalladato mentre un secondo piridilpirrolo funge da legante ancillare. L'evidenza della formazione di questo complesso, ha suggerito l'idea di elaborarne una metodologia sintetica specifica, ed infatti tale prodotto (complesso **7c**) si può ottenere con buone rese facendo reagire il 3,5-difenil-2,2'-piridilpirrolo con potassio tetracloropalladato, in rapporto 2:1. La stessa procedura sintetica è stata estesa ai due rimanenti piridilpirroli, è stato così preparato il complesso del 3,5-dimetil-2,2'-piridilpirrolo (**7a**), ma nel caso del ditrifluorometile non è stato ottenuto il prodotto desiderato, ciò in accordo con i dati generali che mostrano come questo legante manifesti una minore reattività.

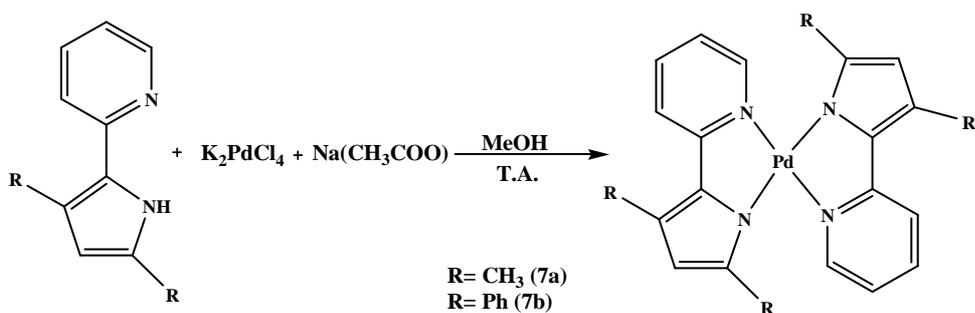


Figura2. schema di sintesi per i complessi “bis” del piridilpirrolo, **7a** e **7c**

I complessi binucleari sono precursori di composti mononucleari che si possono ottenere, analogamente a quanto avviene per la fenilpiridina ciclopalladata, mediante reazione di bridge splitting con leganti chelanti monoanionici.

Sempre nell'ambito dello studio della reattività del piridilpirrolo come legante ancillare al frammento ciclopalladato, è stata elaborata una metodologia di sintesi per una reazione di bridge splitting sul dinucleare a ponte cloro della fenilpiridina con il 3,5-dimetil-2,2'-piridilpirrolo, in questo caso si ha la rottura del ponte, ma un sito di coordinazione del palladio rimane occupato da un atomo di cloro ed il piridilpirrolo si coordina al metallo solo mediante l'azoto dell'unità piridinica, come dimostra la permanenza del segnale dell'idrogeno dell'N-H pirrolico nello spettro $^1\text{H NMR}$ (**8a**).

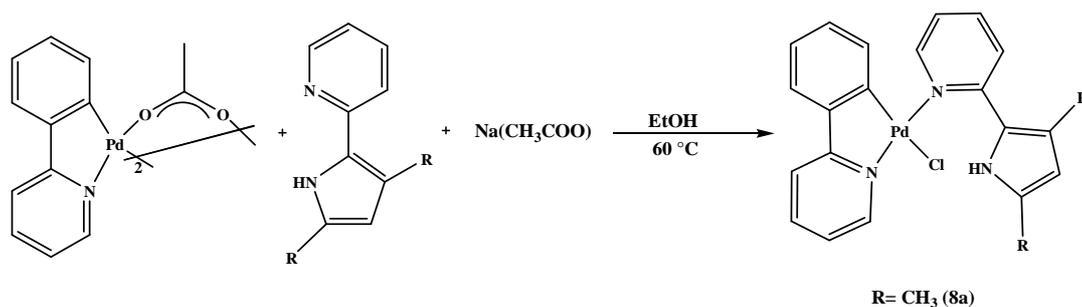


Figura 3. schema di reazione per il complesso **8a**

I complessi binucleari con ponte acetato **1a**, **1b** e **1c** sono stati anche utilizzati con altri chelanti monoanionici quali ad esempio salicilaldimine e β -dichetoni (Figura 4).

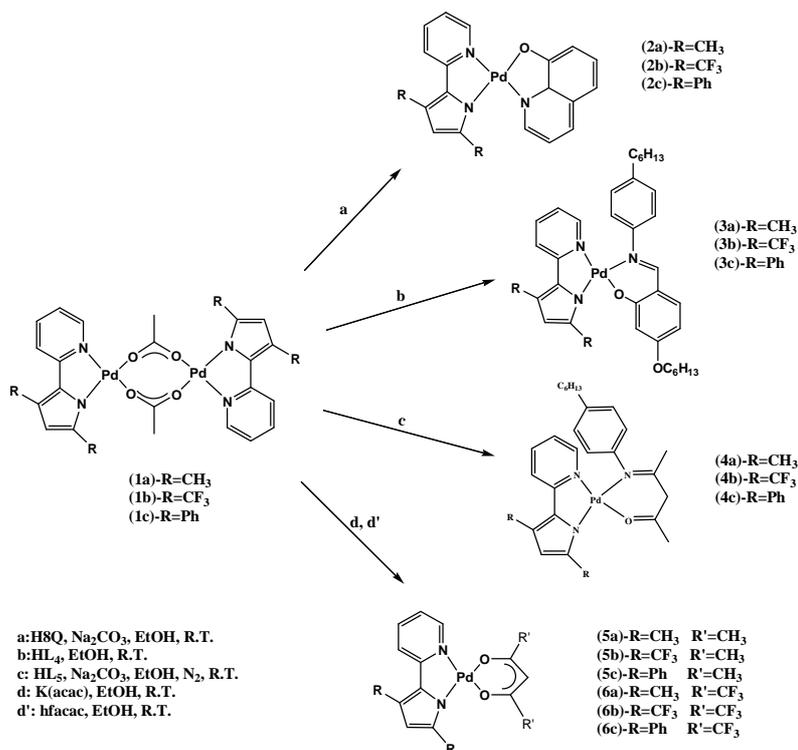


Figura 4. Schema di sintesi per i complessi di piridilpirroli.

In generale, le rese per la sintesi dei complessi derivanti dal 3,5-ditrifluorometile sono inferiori a quelle per i derivati degli altri due leganti, queste ultime sono reciprocamente paragonabili e raggiungono valori simili a quelle per complessi di fenilpiridina. Da un confronto di questi dati appare inoltre chiaro come la presenza dei gruppi CF₃ sul piridilpirrolo ne deprima la reattività, ciò, probabilmente a causa degli effetti elettronici da essi indotti.

Parte rilevante di questo lavoro è stata dedicata alla determinazione delle strutture molecolari mediante misure di diffrazione a RX su cristallo singolo. Innanzi tutto, è stata determinata la struttura del complesso binucleare derivante dal 3,5-dimetil-2,2'-piridilpirrolo, questa presenta una geometria paragonabile a quella generalmente osservata in complessi ciclopalladati binucleari a ponte acetato, come ad esempio, la disposizione "open book" (Figura 5).

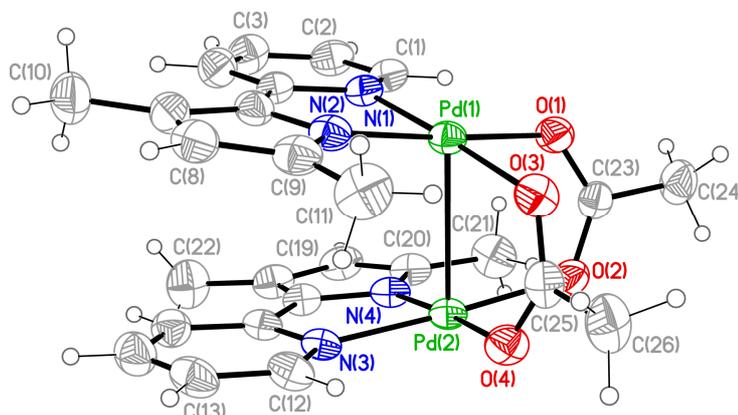


Figura 5. struttura molecolare del complesso binucleare a ponte acetato del complesso **1a**.

Sono state determinate poi le strutture molecolari dei complessi mononucleari **3a** e **3b**, **4a**, **5a**, **5b**, **5c**, **6a** e **6b** e ciò ha permesso di effettuare un confronto dei parametri geometrici sia tra i diversi complessi, sia rispetto a complessi simili già descritti in letteratura. Così, ad esempio, si ricava che nei complessi mononucleari derivanti da β -dichetonati, il range di lunghezze di legame Pd-C (dove l'atomo di carbonio è quello del CH aromatico del legante ciclo metallante) è paragonabile a quello delle lunghezze di legame Pd-N (dove l'atomo di azoto è quello che in origine era l'NH pirrolico). In tutti i casi si ha la formazione di metallacicli a cinque termini, in cui il palladio risulta tetracoordinato con una geometria complessivamente planare quadrata. Da un'analisi dettagliata dei parametri geometrici si osserva anche che il tipo di sostituenti sul frammento pirrolico, in particolare la presenza di sostituenti ingombranti, quali i fenili,

influenza la planarità del metallaciclo, determinando una significativa deviazione dalla planarità (Figura 6).

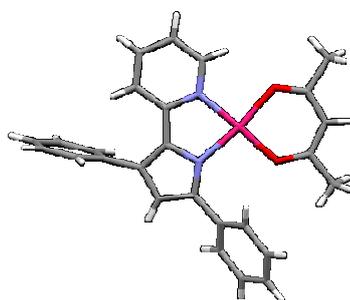


Figura 6. struttura molecolare del complesso **5c**

Inoltre, come si può notare dalla figura, gli anelli fenilici sono ruotati rispetto al piano di coordinazione del palladio, in particolare il fenile C(16)-C(21) è ruotato con un angolo di 47.9° , mentre il fenile C(10)-C(15) con un angolo di 87.1° .

Altro aspetto studiato in questo lavoro è stata l'aggregazione molecolare che i complessi assumono nello stato solido cristallino. Tale evidenza sperimentale ha così permesso di spiegare le proprietà macroscopiche, quali temperatura di fusione e mesomorfismo, dei complessi in esame.

In particolare, i complessi che, mediante interazioni di tipo intermolecolare, danno luogo a strutture più organizzate, con un impilamento in colonne lungo un asse, presentano una maggiore stabilità allo stato solido e quindi punti di fusione più alti. Nel caso particolare dei complessi **6a** (Figura 7) e **6b**, dove il self assembling molecolare oltre a garantire la formazione delle colonne determina anche la formazione di una disposizione di queste in una geometria esagonale, si osserva termotropismo con la formazione di mesofasi liquido-cristalline.

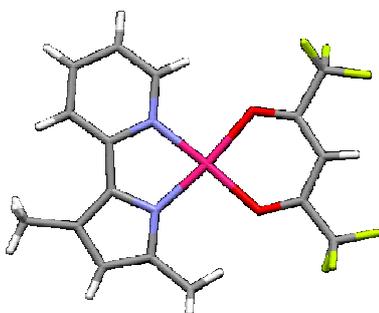


Figura 7. Struttura molecolare del complesso **6a**

Va sottolineato che dei due complessi liquido cristallini, quello con la struttura più ordinata nel solido cristallino presenta la più alta temperatura di transizione alla mesofase, in particolare il complesso **6a** è liquido cristallino nell'intervallo di temperatura 174-201 °C, mentre il complesso **6b** nell'intervallo 150-165 °C. A garantire la presenza delle opportune interazioni intermolecolari, di tipo C-H---F-C e C-F---F-C (figura 2), per la formazione della struttura colonnare esagonale è la presenza dei gruppi trifluorometilici sul β -dichetonato. Sono infatti questi gruppi che vanno a costituire la parte *soft* del composto liquido cristallino, mentre l'anello ciclometallato ne rappresenta il *core* rigido. La peculiarità di questi composti consiste quindi nell'essere cristalli liquidi pur avendo una geometria atipica per questo tipo di proprietà.

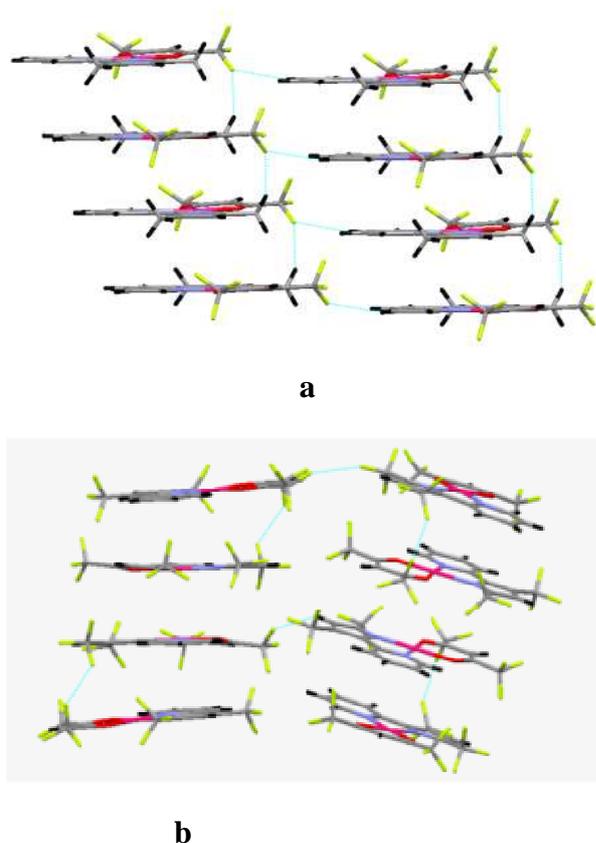


Figura 5. Interazioni C-H---F-C (2.38 Å) e C-F---F-C (2.93 Å), rispettivamente nei complessi **6a** (a), e **6b** (b)

Altri tipi di considerazioni si possono fare sui complessi derivanti da 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina. Su questi composti è stato condotto uno studio preliminare sulle proprietà di fotoconduzione. Essi, infatti, come avviene nel caso degli omologhi complessi della fenilpiridina, sono fotoconduttori, con performance

interessanti nel caso dei complessi derivanti dal 3,5-difenile e 3,5-ditrifluorometil piridilpirrolo (Tabella 1).

Tabella 1: misure a $\lambda = 532$ nm

	$\sigma/I, \text{ScmW}^{-1}$	$E, \text{V}/\mu\text{m}$	α, cm^{-1}
Complesso 3b	1,21951	$3,0144 * 10^{-13}$	220
	3,65854	$3,34933 * 10^{-13}$	
	8,53659	$3,44503 * 10^{-13}$	
	12,19512	$3,81824 * 10^{-13}$	
Complesso 3c	1,92308	$1,84213 * 10^{-13}$	1800
	3,84615	$4,10293 * 10^{-13}$	
	5,76923	$5,24729 * 10^{-13}$	
	7,69231	$6,1544 * 10^{-13}$	
	9,80769	$8,53752 * 10^{-13}$	

È comunque necessario sottolineare che valutare la fotoconduzione non è semplice, questo perché la fotoconduzione dipende da diversi parametri e risente delle condizioni in cui si effettuano le misure. Sicuramente le misure devono essere condotte sottoponendo il campione ad una radiazione che si avvicini il più possibile al massimo di assorbimento della specie in esame, per poter avere una più alta possibilità di fotogenerazione. Tuttavia, non è detto che ad un grande assorbimento corrisponda un'elevata fotogenerazione, che può essere diminuita da eventuali processi di decadimento dello stato eccitato, come ad esempio l'emissione. Altra considerazione va fatta sulla mobilità delle cariche, che è strettamente correlata al tipo di composto che si sta studiando ed anche alla modalità di campionamento; un campione non omogeneo subirà una perdita della mobilità di cariche. In ogni caso, il comportamento dei composti oggetto di questa tesi è di notevole rilevanza, essendo ben pochi gli esempi di complessi organometallici in grado di fotocondurre; dunque questo è un argomento su cui è aperta un'ampia possibilità di studio per una più completa spiegazione del fenomeno e per la progettazione di possibili future applicazioni.

È stato quindi dimostrato che i leganti 2,2'-piridilpirrolici offrono ottime prospettive sintetiche nell'ambito della chimica di coordinazione e che i complessi derivanti possiedono rilevanti proprietà per applicazioni in nuovi materiali funzionali.

Capitolo 5: “Parte Sperimentale”

1 – Condizioni generali

Tutti i reagenti chimici disponibili in commercio (Sigma Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. L'acetilacetato di potassio¹ ed il complesso binucleare a ponte acetato della 2-fenilpiridina¹ sono stati sintetizzati come descritto in letteratura. Le analisi elementari sono state eseguit

e con un analizzatore CHNS/O Perkin-Elmer 2400. Gli spettri infrarossi sono stati registrati in riflettanza, su campioni dispersi in KBr, con uno spettrofotometro Perkin-Elmer 2000 FT-IR. Gli spettri ^1H NMR sono stati registrati con un Bruker WM-300 (soluzioni di CDCl_3 , standard interno Me_4Si). Le osservazioni ottiche sono state fatte con un microscopio in luce polarizzata Zeiss Axioscop dotato di elemento riscaldante Linkam CO 600. Le temperature di transizione e le entalpie sono state misurate con un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer Pyris 1 DSC. Sui campioni sono stati effettuati due o più cicli di riscaldamento/raffreddamento.

Gli spettri di massa sono stati registrati mediante l'uso di uno strumento Saturn 2000 GC/MS Varian, costituito da un gas-cromatografo GC 3800 e da uno spettrometro di massa a trappola ionica Saturn 2000. Il gas-cromatografo è provvisto di colonna *Chrompack CP-Sil 8 CB low bleed/MS*, lunga 30 m, con un diametro interno di 0,25 mm ed uno spessore del film di 0,25 μm , la cui fase stazionaria è costituita per il 95% da polidimetilsilossano e per il 5% da polidifenilsilossano.

Gli spettri di diffrazione di raggi X su polveri sono stati ottenuti con un diffrattometro Bruker AXS General Area Detector Diffraction System (D8 Discover con GADDS) a radiazione $\text{Cu K}\alpha$. Tutti i patterns di diffrazione sono stati registrati usando un collimatore da 0.2 mm. I campioni sono stati posti ad una distanza dal detector di 20 cm e sono stati riscaldati utilizzando un sistema di riscaldamento CalcTec. Le misure sono state effettuate sistemando i campioni in capillari di Lindman dal diametro di 0.5 mm.

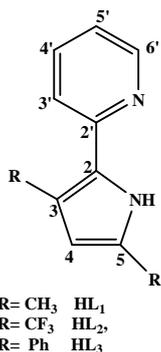
I dati di diffrazione di raggi X su cristallo singolo sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro di nuova generazione Bruker-Nonius X8 Apex CCD area detector equipaggiato con un monocromatore a grafite a radiazione $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). I dati di riduzione sono stati ottenuti utilizzando il programma SAINT, le correzioni per assorbimento basate sul multiscan, sono state ottenute utilizzando il programma SADABS.

Gli spettri di assorbimento sono stati registrati in soluzione (solventi per spettrofluorimetria Carlo Erba) a temperatura ambiente con un spettrometro Perkin-Elmer Lambda 900, munito di lampade al deuterio e al tungsteno. Gli spettri di emissione sono stati registrati a temperatura ambiente utilizzando uno spettrofluorimetro Perkin-Elmer LS-50B. L'errore associato alle lunghezze d'onda degli spettri di assorbimento e di emissione è di 2 nm. L'incertezza sui coefficienti di estinzione molare è del 10%.

2 - Sintesi dei leganti piridilpirrolici, **HL**₁₋₃

Il 3,5-dimetil-2-(2'-piridil)pirrolo, **HL**₁, ed il 3,5-difenil-2-(2'-piridil)pirrolo, **HL**₃, sono stati preparati come riportato in letteratura². Se ne riportano quindi solo i dati analitici.

3,5-dimetil-2-(2'-piridil)pirrolo, HL₁



Solido giallo. Resa: 60% (0.48 g). P.f. 93 °C. MS: m/z 172. Analisi elementare calcolata per C₁₁H₁₂N₂ (P.M. 172.23): C, 76.74; H, 6.98; N, 16.28 %, sperimentale: C, 77.12; H, 6.63; N, 16.67 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 3199, 2863, 1664, 1590, 1505, 1275. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 9.25 (1H, sb, NH), 8.46 (1H, d, H^{6'}), 7.64 (1H, t, H^{5'}), 7.46 (1H, d, H^{3'}), 6.98 (1H, t, H^{4'}), 5.82 (1H, s, H⁴), 2.34 (3H, s, CH₃), 2.28 (3H, s, CH₃).

3,5-di(trifluoro)metil-2-(2'-piridil)pirrolo, HL₂

In un pallone e due colli, collegato ad un Dean Stark, in atmosfera di azoto, si aggiungono a 20 ml di xilene 500 mg (4.60 mmol) di picolilamina, 1 g (4.80 mmol) di esafluoroacetilacetone e 100 mg (0.50 mmol) di acido p-toluensolfonico. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per 1h a temperatura ambiente. Trascorso questo tempo, si porta la temperatura a 170 °C, inizia quindi il riflusso nel Dean Stark. A questo punto si procede con un'aggiunta graduale di acido solforico (450 mg, 4,6 mmol). La reazione, seguita mediante GC/MS, si può considerare conclusa dopo 72 ore. Dopo aver raffreddato la miscela di reazione si procede estraendo con una soluzione acquosa satura di cloruro d'ammonio, si recupera la fase organica e si elimina il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta. Si ottiene un solido verde. Resa: 48% (0.62g). P.f. 90 °C. MS: m/z 280. Analisi elementare calcolata per C₁₁H₆N₂F₆ (P.M. 280.17): C, 47.14; H, 2.14; N, 10.00 %, sperimentale: C, 47.48; H, 2.34; N, 10.38 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 3139, 2315, 1605, 1227. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 10.58 (1H, sb, NH), 8.60 (1H, d, H^{6'}), 7.84 (1H, m, H^{3', 5'}), 7.30 (1H, d, H^{4'}), 6.89 (1H, t, H⁴). ¹⁹FNMR (CDCl₃, ppm) δ: 57.79 (CF₃, s), 62.00 (CF₃, s).

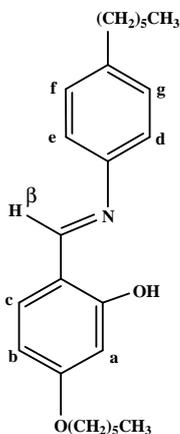
3,5-difenil-2-(2'-piridil)pirrolo, HL₃

Solido giallo chiaro. Resa: 67% (0.92 g). P.f. 58 °C. MS: m/z 296. Analisi elementare calcolata per C₂₁H₁₆N₂ (P.M. 296.37): C, 85.14; H, 5.4; N, 9.46 %, sperimentale: C, 85.48; H, 5.54; N, 9.11 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 3429, 3057, 1592, 1562, 1476, 1458, 758, 698. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 9.94 (1H, sb, NH), 8.50 (1H, d, H^{6'}), 7.65 (2H, d, H^{2'', 6''}), 7.49

(2H, d, H^{2'''}, 6'''), 7.41 (6H, m, H^{3''}, 4'', 5'', 3''', 4''', 5'''), 7.25 (1H, s, H^{4'}), 7.02 (1H, t, H^{5'}), 6.60 (1H, d, H^{3'}), 5.80 (1H, s, H⁴).

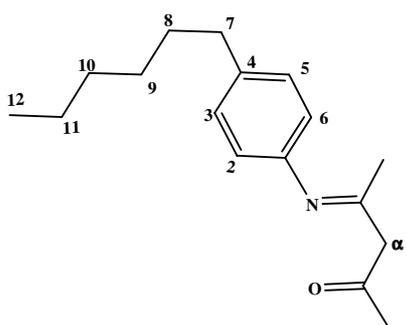
3 - Sintesi dei leganti, HL₄₋₅

2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina, HL₄



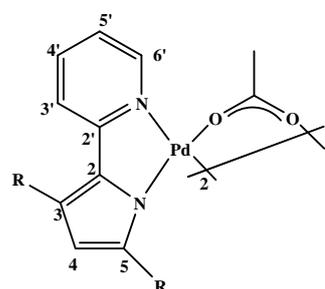
La 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina, **HL₄**, è stata preparata secondo la procedura riportata in letteratura³. Quindi si riportano solo i dati analitici. Solido giallo. Resa 75% (0.65 g). P.f. 43 °C. Analisi elementare calcolata per C₂₅H₃₅NO₂ (P.M.381.55): C, 78.70; H, 9.25; N, 3.67%, sperimentale: C, 78.69; H, 9.19; N, 3.78. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 2362, 2342 (OH), 1615 (C=N). ¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ 13.93 (1H, s, OH), 8.52 (1H, s, H^β), 7.20 (5H, m, H^{c, d, e, f, g}), 6.47 (2H, m, H^{a, b}), 3.99 (2H, t, O-CH₂), 2.61 (2H, t, Ph-CH₂).

(E)-4-(4-esilfenilimmino) pentan-2-one, HL₅



Il (E)-4-(4-esilfenilimmino) pentan-2-one, **HL₅**, è stato preparato secondo la procedura di letteratura, leggermente modificata⁴. All'acetilacetone (1.00 g, 0.01 mol) in diclorometano si aggiunge la 4-esilanilina (1.95 g, 0.01 mol). Si aggiunge quindi l'1% in moli (0.06 g) di erbio trifluorometansolfonato e qualche goccia d'acqua distillata. Si lascia reagire a temperatura ambiente sotto agitazione per 12 ore. La miscela di reazione viene quindi estratta con una soluzione acquosa satura di cloruro d'ammonio, si recupera la fase organica e si elimina il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta. Si ottiene un liquido di colore marrone. Resa: 95% (2.46 g). C₁₁H₆N₂F₆ (P.M.259.39), MS: m/z 259. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 12.41 (1H, sb, NH), 7.26 (2H, d, H^{2,6}), 7.06 (2H, d, H^{3,5}), 5.16 (1H, s, H^α), 2.61 (1H, t, H⁷), 2.09 (3H, s, CH₃), 1.90 (3H, s, CH₃), 1.59 (2H, d, H⁸), 1.29 (6H, d, H^{9,10,11}), 0.90 (3H, s, H¹²).

4 - Sintesi dei complessi binucleari di Palladio(II), [(L₁₋₃)Pd(μ-OAc)]₂, (1a-1c)



R= CH₃ 1a
R= CF₃ 1b
R= Ph 1c

Dopo aver solubilizzato l'acetato di Palladio(II) (0.20 g, 0.89 mmol) in 15 ml di diclorometano, si aggiunge il legante **HL₁** in quantità stechiometrica (0.15 g, 0.89 mmol). La soluzione rossa

risultante viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 2 ore, al termine delle quali la soluzione si presenta di colore viola scuro. La miscela di reazione viene quindi evaporata sotto pressione ridotta, con l'ausilio dell'azeotropo cicloesano-metanolo per eliminare l'acido acetico. Il prodotto viene purificato sciogliendolo nella minima quantità di cloroformio e facendolo precipitare con acetato di etile. Si ottiene un solido microcristallino, di color viola scuro, che viene raccolto mediante filtrazione e asciugato sotto vuoto. Resa: 55% (0.17 g). P.f. 213 °C. Analisi elementare calcolata per $C_{26}H_{28}N_4O_4Pd_2$ (P.M.672.90): C, 46.36; H, 4.16; N, 8.30 %, sperimentale: C, 46.17; H, 3.78; N, 8.62 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 1608, 1564, 1490, 1417, 1355, 769. 1H NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 7.36 (1H, d, H^6), 7.28 (1H, t, H^5), 6.82 (1H, d, H^3), 6.30 (1H, t, H^4), 5.15 (1H, s, H^4), 2.12 (3H, s, CH_3), 2.06 (3H, s, CH_3), 1.85 (3H, s, CH_3).

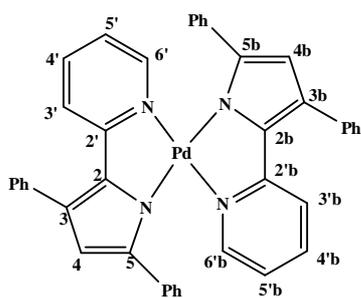
$[(L_2)Pd(\mu-OAc)]_2$, **1b**

La procedura utilizzata per la sintesi dell'**1b** è analoga a quella dell'**1a**, per cui si riportano solo i dati analitici. Solido giallo. Resa: 23% (0.07 g). P.f. 265 °C. Analisi elementare calcolata per $C_{26}H_{16}N_4O_4F_{12}Pd_2$ (P.M.889.25): C, 35.04; H, 1.80; N, 6.31 %, sperimentale: C, 35.21; H, 1.59; N, 6.70 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 1610, 1565, 1470, 1296, 1233, 1142, 1107, 995, 774, 730. 1H NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 7.73 (1H, d, H^6), 7.62 (1H, t, H^5), 7.46 (1H, d, H^3), 6.75 (1H, t, H^4), 6.38 (1H, s, H^4), 2.18 (3H, s, CH_3).

$[(L_3)Pd(\mu-OAc)]_2$, **1c**

Dopo aver solubilizzato l'acetato di Palladio(II) (0.20 g, 0.89 mmol) in 15 ml di diclorometano, si aggiunge il legante **HL₂** in quantità stechiometrica (0.26 g, 0.89 mmol). La soluzione risultante viene lasciata sotto agitazione per due ore, al termine delle quali, per filtrazione, viene recuperato un solido giallo, che dalla caratterizzazione risulta essere il complesso con formula **$[(L_2)Pd(L_2)]$, **1c'****. La restante soluzione viene evaporata sotto pressione ridotta con l'ausilio dell'azeotropo cicloesano-metanolo per eliminare l'acido acetico. Si ottiene un solido arancione, che dalla caratterizzazione si dimostra essere il prodotto desiderato, **1c**. Questo viene purificato sciogliendolo nella minima quantità di cloroformio e facendolo riprecipitare con acetato di etile. viene quindi raccolto mediante filtrazione e asciugato sotto vuoto.

Solido arancione, **1c**. Resa: 60% (0.21 g). P.f. 280 °C_{dec}. Analisi elementare calcolata per $C_{46}H_{38}N_4Pd_2$ (P.M.921.64) C, 59.82; H, 4.15; N, 6.07 %, sperimentale: C, 60.21; H, 4.37; N, 5.93 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 1602, 1561, 1491, 1466, 1431, 761, 697. 1H NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 8.38 (1H, d, H^6), 8.23 (2H, d, Ar), 7.97 (2H, d, Ar), 7.58-7.05 (H arom.), 6.93 (1H, d, H^3), 6.76 (1H, t, H^4), 5.68 (1H, s, H^4), 2.09 (3H, s, CH_3).

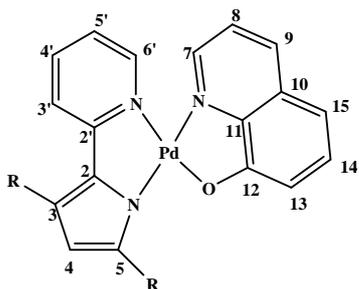


Solido giallo, **1c'**. Resa: 52% (0.16g). P.f. 190 °C_{dec.}
 Analisi elementare calcolata per C₄₂H₃₀N₄Pd (P.M.697.13):
 C, 72.36; H, 4.34; N, 8.04 %, sperimentale: C, 72.30; H, 4.22; N, 8.40 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 1599, 1484, 1464, 1368, 1323, 765, 697. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 7.97 (2H, d, H^{6',3'}), 7.57-7.05 (arom.), 6.52 (1H, s, H⁴), 5.90 (1H, s, H^{4b}).

5 - Sintesi dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N), [(L₁₋₃)Pd(8Q)], **2a-2c**, [(L₁₋₃)Pd(L₄)], **3a-3c**, [(L₁)Pd(L₅)], **4a-4c**

I complessi omologhi derivanti dai precursori binucleari **1a-1c** si sintetizzano in modo analogo, pertanto verrà riportata in dettaglio solo la sintesi di quelli derivanti dall'**1a**. Per gli altri composti sintetizzati verranno riportati solo i dati analitici.

5.1 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(8Q), [(L₁₋₃)Pd(8Q)], **2a-2c** [(L₁)Pd(8Q)], **2a**



R= CH₃ **2a**
 R= CF₃ **2b**
 R= Ph **2c**

Ad una sospensione del complesso **1a** (0.10 g, 0.15 mmol) in etanolo viene aggiunta l'8-idrossichinolina, **H8Q**, (0.05 g, 0.32 mmol) insieme ad un eccesso (0.25 g) di carbonato di sodio. Dopo agitazione a temperatura ambiente per 12 ore della miscela di reazione, si forma un solido marrone. Il prodotto viene raccolto per filtrazione e purificato sciogliendolo nella minima quantità di cloroformio e

facendolo riprecipitare con etanolo. Solido arancio . Resa: 60% (0.04 g). P.f. 191 °C. Analisi elementare calcolata per C₂₀H₁₇N₃OPd (P.M.421.79): C, 57.01; H, 4.04; N, 9.98 %, sperimentale: C, 57.39; H, 4.01; N, 10.12 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 1602, 1574, 1491, 1470, 1381, 1321, 1109, 759, 730. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 8.80 (1H, d, H⁷), 8.50 (1H, d, H^{6'}), 8.30 (2H, m, H^{3',13}), 7.60 (1H, t, H^{5'}), 7.40 (2H, m, H^{8,15}), 7.05 (1H, t, H^{4'}), 6.95 (1H, t, H¹⁴), 6.75 (1H, t, H⁹), 5.90 (1H, s, H⁴), 2.50 (3H, s, CH₃), 2.40 (3H, s, CH₃).

[(L₂)Pd(8Q)], **2b**

Solido giallastro. Resa: 32% (0.04 g). P.f. 280 °C. Analisi elementare calcolata per C₂₀H₁₁N₃OF₆Pd (P.M.529.73): C, 45.35; H, 2.09; N, 7.93, %, sperimentale: C, 45.02; H, 2.20; N, 7.79 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 1573, 1500, 1465, 1374, 1298, 1229, 1101, 995,

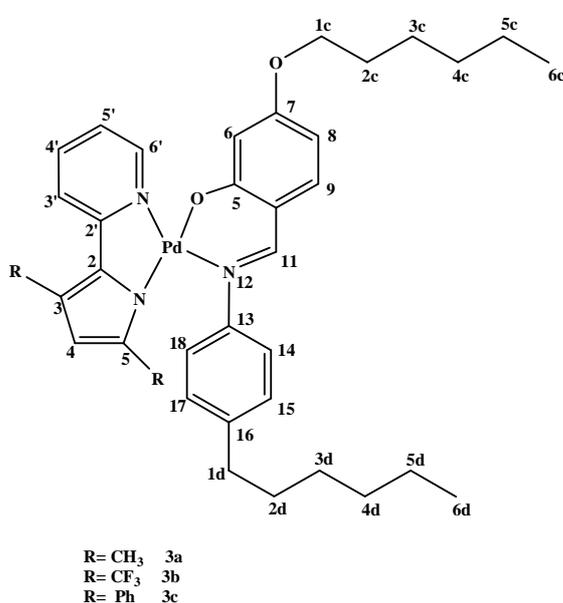
765, 739. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 8.50 (2H, d, $\text{H}^{7,6'}$), 8.30 (2H, d, $\text{H}^{3',13}$), 7.50-7.30 (4H, m, $\text{H}^{5',8,15,4'}$), 7.05 (4H, m, $\text{H}^{4',14,9,4}$).

$[(\text{L}_3)\text{Pd}(\text{8Q})]$, **2c**

Solido giallo-arancio. Resa: 88% (0.10 g). P.f. 241 °C. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OPd}$ (P.M.545.93): C, 66.00; H, 3.88; N, 7.70 %, sperimentale: C, 66.29; H, 3.48; N, 7.99 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 1741, 1599, 1560, 1499, 1466, 1318, 1114, 970, 762, 700. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 8.55 (1H, d, H^7), 8.30 (1H, d, H^6), 7.98 (1H, d, H^{13}), 7.85 (1H, d, H^3), 7.60-6.91 (arom.), 6.85 (1H, t, H^4), 6.64 (1H, t, H^{14}), 5.65 (1H, s, H^4).

5.2 - Complessi mononucleari di tipo $(\text{N,N})\text{Pd}(\text{L}_4)$, $[(\text{L}_{1-3})\text{Pd}(\text{L}_4)]$, **3a-3c**

$[(\text{L}_1)\text{Pd}(\text{L}_4)]$, **3a**



Ad una sospensione del complesso **1a** (0.10 g, 0.15 mmol) in etanolo viene aggiunto il legante **HL₄** (0.11 g, 0.30 mmol). La miscela viene agitata a temperatura ambiente per 6 ore. Si ottiene un solido giallo-arancione che viene raccolto per filtrazione. Il prodotto viene purificato sciogliendolo nella minima quantità di cloroformio e facendolo riprecipitare con etanolo. Resa: 76% (0.15 g). P. f. 146 °C. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ (P.M.658.18): C, 65.69; H, 6.89; N, 6.38 %, sperimentale: C, 65.30; H,

6.83; N, 6.12 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2927, 2855, 1603, 1544, 1491, 1465, 1354, 1202, 1122, 970, 814, 770, 735. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ : 8.50 (1H, d, H^6), 7.80 (3H, m, $\text{H}^{11}, \text{H}^{14}, \text{H}^{18}$), 7.50 (1H, t, $\text{H}^{5'}$), 7.20 (2H, d, $\text{H}^{3',8}$), 7.10 (2H, d, $\text{H}^{15,17}$), 6.70 (1H, t, H^4), 6.50 (1H, s, H^6), 6.30 (1H, d, H^9), 5.39 (1H, s, H^4), 4.00 (2H, t, H^{1c}), 2.60 (2H, t, H^{1d}), 2.30 (3H, s, CH_3), 1.70 (2H, q, H^{2c}), 1.50 (6H, m, $\text{H}^{2d,5c,5d}$), 1.40 (8H, m, $\text{H}^{3c,4c,3d,4d}$), 1.10 (3H, s, CH_3), 0.90 (6H, m, $\text{H}^{6c,6d}$).

$[(\text{L}_2)\text{Pd}(\text{L}_4)]$, **3b**

Solido arancio. Resa: 21% (0.04 g). P.f. 170 °C. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_2\text{F}_6\text{Pd}$ (P.M.766.12): C, 56.44; H, 5.13; N, 5.48 %, sperimentale: C, 56.22; H,

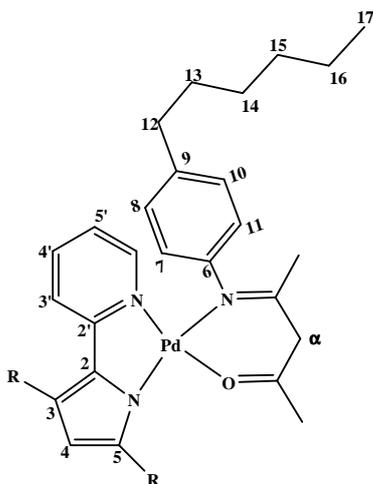
4.84; N, 5.09 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2928, 2857, 1611, 1591, 1503, 1465, 1295, 1135, 1100, 992, 776, 730. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) δ : 7.70 (1H, d, $\text{H}^{\delta'}$), 7.60 (3H, m, $\text{H}^{11, 14, 18}$), 7.50 (1H, t, H^5), 7.10 (3H, d, $\text{H}^{3', 15, 17}$), 6.90 (1H, s, H^6), 6.85 (1H, d, H^8), 6.60 (1H, s, H^4), 6.40 (1H, t, H^4), 6.30 (2H, dd, H^9), 4.00 (2H, t, H^{1c}), 2.60 (2H, t, H^{1d}), 1.79 (2H, m, H^{2c}), 1.40 (6H, m, $\text{H}^{2d, 5c, 5d}$), 1.30 (8H, m, $\text{H}^{3c, 4c, 3d, 4d}$), 0.80 (6H, m, $\text{H}^{6c, 6d}$).

[(L₃)Pd(L₄)], 3c

Solido giallo-arancio. Resa: 79% (0.13 g). P.f. 163° C. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ (P.M.782.32): C, 70.62; H, 6.31; N, 5.37 %, sperimentale: C, 70.53; H, 6.39; N, 5.08 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2928, 2857, 1600, 1515, 1489, 1466, 1347, 1252, 1194, 1140, 776, 745, 700. ^1H NMR (CDCl_3 , ppm) δ : 8.59 (1H, d, $\text{H}^{\delta'}$), 7.57-6.30 (arom.), 5.99 (1H, s, H^4), 4.06 (2H, t, H^{1c}), 2.47 (2H, t, H^{1d}), 1.80 (2H, q, H^{2c}), 1.50 (6H, m, $\text{H}^{2d, 5c, 5d}$), 1.40 (8H, m, $\text{H}^{3c, 3d, 4c, 4d}$), 0.90 (6H, m, $\text{H}^{6c, 6d}$).

5.3 - Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(L₅), [(L₁₋₃)Pd(L₅)], 4a-4c

[(L₁)Pd(L₅)], 4a



R= CH₃ 4a
R= CF₃ 4b
R= Ph 4c

Ad una sospensione in etanolo del complesso **1a** (0.10 g, 0.15 mmol), in atmosfera d'azoto, viene aggiunto il legante **HL₅** (0.06 g, 0.38 mmol) ed un eccesso (0.25 g) di carbonato di sodio. La miscela viene agitata a temperatura ambiente per 5 ore. Si ottiene un solido arancione che viene raccolto per filtrazione. Il prodotto viene purificato facendolo sciogliere nella minima quantità di cloroformio e riprecipitandolo con etanolo. Resa: 43% (0.068 g). P.f. 134 °C. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{OPd}$ (P.M.537.02): C, 62.62; H, 6.76; N, 7.82 %, sperimentale: C, 62.77; H, 6.21; N, 7.79 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2957, 2924, 1574, 1515, 1488, 1398, 1116, 971, 767, 735.

^1H NMR (CDCl_3 , ppm) δ : 7.40 (1H, d, $\text{H}^{\delta'}$), 7.15 (1H, t, H^5), 7.10 (3H, d, Harom), 6.40 (1H, d, $\text{H}^{3'}$), 5.90 (1H, t, H^4), 5.70 (1H, s, H^4), 5.15 (1H, s, H^{α}), 2.55 (1H, t, H^{12}), 2.40 (3H, s, CH₃), 2.30 (3H, s, CH₃), 2.05 (3H, s, CH₃), 1.89 (3H, s, CH₃), 1.50 (2H, t, H^{13}), 1.30 (3H, sb, $\text{H}^{14, 15, 16}$), 0.90 (1H, t, H^{17}).

[(L₂)Pd(L₅)], 4b

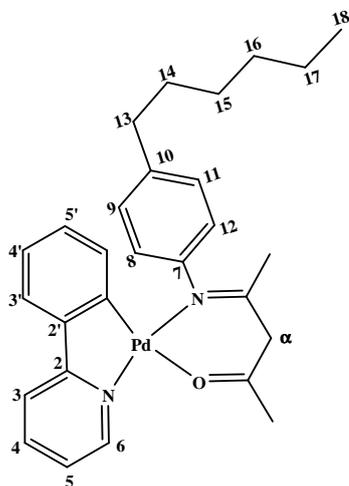
Solido giallo. Resa: 35% (0.05 g). P.f. 135 °C. Analisi elementare calcolata per $C_{28}H_{29}N_3OF_6Pd$ (P.M.644.97): C, 52.14; H, 4.69; N, 6.52 %, sperimentale: C, 52.55; H, 4.31; N, 6.93 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2952, 2935, 2860, 1611, 1513, 1499, 1467, 1376, 1299, 1227, 1119, 991, 970, 777, 729. 1H NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 7.60 (1H, d, H^6), 7.50 (1H, t, H^5), 7.30 (2H, d, $H^7, 11$), 7.10 (2H, d, $H^8, 10$), 6.70 (1H, d, H^3), 6.40 (1H, t, H^4), 6.85 (1H, s, H^4), 5.30 (1H, s, H^a), 2.60 (1H, t, H^{12}), 2.10 (3H, s, CH_3), 1.90 (3H, s, CH_3), 1.50 (2H, t, H^{13}), 1.30 (3H, sb, $H^{14,15,16}$), 0.90 (3H, nr, H^{17}).

[(L₃)Pd(L₅)], 4c

Solido giallo-verde. Resa: 20% (0.03 g). P.f. 280° C_{dec}. Analisi elementare calcolata per $C_{38}H_{39}N_3OPd$ (P.M.661.16): C, 69.03; H, 6.10; N, 6.36 %, sperimentale: C, 69.37; H, 5.98; N, 6.73 %. FT-IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2961, 2925, 2853, 1598, 1574, 1488, 1466, 1399, 1270, 1103, 767, 700. 1H NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 8.30 (1H, d, H^6), 7.59 (2H, d, H^7H^{11}), 7.55-7.01 (19H, Harom.), 6.50 (1H, d, H^3), 6.30 (1H, t, H^4), 5.10 (1H, s, H^a), 5.00 (1H, s, H^4), 2.51 (2H, t, H^{11}), 1.55 (3H, s, CH_3), 1.51 (2H, t, H^{12}), 1.50 (2H, t, H^{13}), 1.40 (3H, s, CH_3), 1.30 (6H, m, $H^{14, 15, 16}$), 0.89 (3H, t, H^{17}).

5.4 - Sintesi del complesso mononucleare derivato dalla 2-fenilpiridina

[(PhPy)Pd(L₅)], 4d

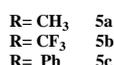
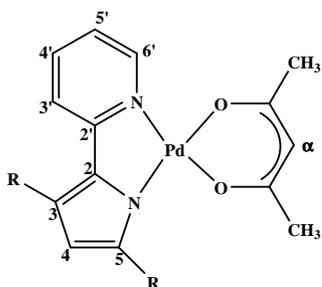


Ad una sospensione del complesso binucleare a ponte acetato della 2-fenilpiridina (0,10 g, 0,16 mmol) in etanolo, in atmosfera d'azoto, viene aggiunto il legante **HL₅** (0,06 g, 0,38 mmol) ed un eccesso (0.25 g) di carbonato di sodio, la miscela viene agitata a temperatura ambiente per 5 ore. Si forma un solido giallo che viene raccolto per filtrazione e lavato con acqua, etanolo ed etere etilico. Resa 50% (0,08 g). P.f. 150° C. Analisi elementare calcolata per $C_{28}H_{32}N_2OPd$ (P.M.519.99): C, 64.67; H, 6,40; N, 5.39 %, sperimentale: C, 65.06; H, 6,11; N, 5.71 %. FTIR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 2926, 1604, 1566, 1499, 1423, 1275, 1020, 938, 750, 728. 1H NMR ($CDCl_3$, ppm) δ : 9.18 (1H, d, H^6), 7.78 (1H, t, H^5), 7.61 (1H, d, H^3), 7.34 (1H, d, H^3), 7.18 (1H, t, H^4), 7.08 (4H, m, $H^8, 9, 11, 12$), 6.86 (1H, t, H^5), 6.56 (1H, t, H^4), 5.59 (1H, d, H^6), 5.10 (1H, s, H^a), 2.61 (1H, d, H^{13}), 2.12 (3H, s, CH_3), 1.84 (3H, s, CH_3), 1.65 (1H, d, H^{14}), 1.33 (6H, m, $H^{15, 16, 17}$), 0.90 (1H, d, H^{18}).

6 - Sintesi dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,O), [(L₁₋₃)Pd(acac)], 5a-5c, [(L₁₋₃)Pd(hfacac)], 6a-6c

I complessi omologhi derivanti dai precursori binucleari **1a-1c** si sintetizzano in modo analogo, pertanto verrà riportata in dettaglio solo la sintesi di quelli derivanti dall'**1a**. Per gli altri composti sintetizzati verranno riportati solo i dati analitici.

[(L₁)Pd(acac)], 5a



Ad una sospensione del complesso **1a** (0.10 g, 0.15 mmol) in etanolo, viene aggiunto l'acetilacetato di potassio (0.06 g, 0.44 mmol). La soluzione risultante, di colore rosso, viene agitata a temperatura ambiente per 6 ore. Si ottiene un solido arancione che viene raccolto per filtrazione. Il prodotto viene purificato sciogliendolo nella minima quantità di cloroformio e facendolo riprecipitare con etanolo. Resa: 54% (0.06 g). P.f. 180

°C. Analisi elementare calcolata per C₁₆H₁₈N₂O₂Pd (P.M.378.76): C, 51.03; H, 4.78; N, 7.45 %, sperimentale: C, 51.35; H, 4.55; N, 7.38 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) ν_{max}: 1605, 1581, 1521, 1491, 1358, 1272, 1154, 764, 736. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 8.10 (1H, d, H^{6'}), 7.50 (1H, t, H^{5'}), 7.20 (1H, d, H^{3'}), 6.65 (1H, t, H^{4'}), 5.70 (1H, s, H⁴), 5.48 (1H, s, H^α), 2.41 (3H, s, CH₃), 2.40 (3H, s, CH₃), 2.01 (3H, s, CH₃), 2.00 (3H, s, CH₃).

[(L₂)Pd(acac)], 5b

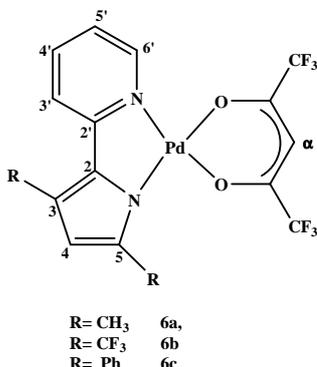
Il complesso **5b** si sintetizza in maniera analoga al suo omologo **5a**; quindi, si riportano solo i dati analitici. Solido giallastro. Resa: 44% (0.05 g). P.f. 236 °C. Analisi elementare calcolata per C₁₆H₁₂N₂O₂F₆Pd (P.M.486.70): C, 39.40; H, 2.48; N, 5.74 %, sperimentale: C, 39.7; H, 2.85; N, 5.63 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) ν_{max}: 1610, 1234, 711. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 8.35 (1H, d, H^{6'}), 7.78 (2H, m, H^{5',3'}), 7.11 (1H, t, H^{4'}), 6.79 (1H, s, H⁴), 5.52 (1H, s, H^α), 2.10 (6H, sb, 2CH₃).

[(L₃)Pd(acac)], 5c

La procedura di sintesi è analoga a quella dell'omologo **5a**, si riportano solo i dati analitici. Solido giallo-arancio microcristallino. Resa: 70% (0.08 g). P.f.183 °C_{dec}. Analisi elementare calcolata per C₂₆H₂₂N₂O₂Pd (P.M.502.90): C, 62.40; H, 4.40; N, 5.56 %, sperimentale: C, 62.01; H, 4.37; N, 5.71 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) ν_{max}: 1599, 1578, 1555, 1518, 1467, 1346, 1271, 970, 768, 743. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 8.15 (1H, d, H^{6'}),

7.63(2H, d, ar.), 7.50 (2H, d, ar.), 7.40 (3H, t, ar.), 7.20 (4H, t, ar.), 6.78 (1H, t, H^{4'}), 6.24 (1H, s, H⁴), 5.31 (1H, s, H^α), 2.04 (3H, s, CH₃), 1.40 (3H, s, CH₃).

[(L₁)Pd(hfacac)], 6a



Ad una sospensione in metanolo del complesso **1a** (0.10 g, 0.15 mmol) è stato aggiunto il 1,1,1,5,5,5-esafluoropentan-2,4-dione (0.15 g, 0.74 mmol). La miscela di reazione è stata tenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Si forma un precipitato marrone-rosso che viene raccolto mediante filtrazione. Il prodotto viene purificato sciogliendolo in cloroformio e facendolo riprecipitare con etanolo. Resa: 97%

(0.14 g). Analisi elementare calcolata per C₁₆H₁₂N₂O₂F₆Pd (P.M.486.70): C, 39.67; H, 2.48; N, 5.78 %, sperimentale: C, 40.06; H, 2.11; N, 5.73 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 1629, 1608, 1548, 1493, 1261, 1147, 1104, 764, 733. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 7.81 (1H, d, H^{6'}), 7.55 (1H, t, H^{4'}), 7.20 (1H, d, H^{3'}), 6.67 (1H, t, H^{5'}), 6.29 (H, s, H^α), 5.65 (1H, s, H⁴), 2.31 (3H, s, CH₃), 2.26 (3H, s, CH₃). Comportamento termico: C 174.25°C (17.10 KJ/mol) Col_h 201.0°C (5.36 KJ/mol) I 199.39°C (3.53 KJ/mol) Col_h 138.35°C (9.37 KJ/mol) C.

[(L₂)Pd(hfacac)], 6b

Solido giallo. Resa: 63% (0.08 g). Analisi elementare calcolata per C₁₆H₆N₂O₂F₁₂Pd (P.M.594.65): C, 32.43; H, 1.01; N, 4.73 %, sperimentale: C, 32.51; H, 0.93; N, 5.10 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 1630, 1569, 1561, 1472, 1260, 1226, 1150, 1108, 997, 775, 743, 706. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 8.15 (1H, d, H^{6'}), 7.90 (1H, t, H^{5'}), 7.80 (1H, d, H^{3'}), 7.19 (1H, t, H^{4'}), 6.78 (1H, s, H^α), 6.43 (1H, s, H⁴). ¹⁹FNMR (CDCl₃, ppm) δ: 43.80 (s), 44.30 (s), 58.20 (s), 62.10 (s). Comportamento termico: C 150.19°C (4.89 KJ/mol) Col_h 165.83°C (14.88 KJ/mol) I 162.44°C (3.74 KJ/mol) Col_h 123.16°C (1.89 KJ/mol) C.

[(L₃)Pd(hfacac)], 6c

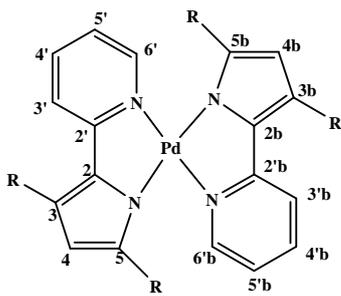
Solido arancione. Resa: 50% (0.07 g). P.f. 209 °C. Analisi elementare calcolata per C₂₆H₁₆N₂O₂F₆Pd (P.M.610.84): C, 51.3; H, 2.63; N, 4.6 %, sperimentale: C, 51.21; H, 2.75; N, 4.32 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 1600, 1560, 1492, 1467, 1347, 1255, 1154, 1105, 762, 744, 696. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 7.94 (1H, d, H^{6'}), 7.57-7.20 (m, Ar), 6.8 (1H, t, H^{5'}), 6.22 (1H, s, H^α), 6.15 (1H, s, H⁴).

7 - Sintesi dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(N,N):

$[(L_{1-2})Pd(L_{1-2})]$, **7a-7b**, $[(PhPy)Pd(L_1)]$, **8a**

$[(L_1)Pd(L_1)]$, **7a**

Ad una soluzione in metanolo di **HL**₁ (0.15 g, 0.89 mmol) è stato aggiunto il potassio tetrachloropalladato (0.15 g, 0.45 mmol) disciolto in 3 ml di acqua distillata, e acetato di sodio (0.07 g, 0.89 mmol). La miscela di reazione è stata tenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Si forma un precipitato arancione che viene raccolto



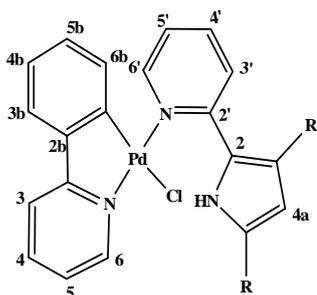
R= CH₃ (**7a**)
R= Ph (**7b**)

mediante filtrazione. Il prodotto viene purificato sciogliendolo in cloroformio e facendolo riprecipitare con metanolo. Resa: 61% (0.10 g). P.f. 232 °C_{dec}. Analisi elementare calcolata per C₂₂H₂₂N₄Pd (P.M.448.42): C, 58.87; H, 4.90; N, 12.49 %, sperimentale: C, 58.82; H, 4.63; N, 12.56 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) ν_{max}: 3291, 1602, 1548, 1474, 769. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 9.25 (1H, d, H^{6'}), 8.8 (1H, d, H^{6''}), 7.81 (1H, t, H^{4'}), 7.55 (1H, t, H^{4''}), 7.45 (1H, d, H^{3'}), 7.20 (1H, d, H^{3''}), 7.15 (1H, t, H^{5'}), 6.68 (1H, t, H^{5''}), 5.75 (H, s, H^{4a}), 5.50 (1H, s, H^{4b}), 2.35 (3H, s, CH₃), 2.30 (3H, s, CH₃), 2.20 (3H, s, CH₃), 1.15 (3H, s, CH₃).

$[(L_2)Pd(L_2)]$, **7b**

La procedura di sintesi è analoga a quella descritta per il complesso **7a**, si riportano quindi solo i dati analitici, che sono analoghi a quelli riportati per il prodotto **1c'**. Solido giallo, Resa: 78 % (0.14 g). P.f. 190 °C_{dec}. Analisi elementare calcolata per C₄₂H₃₀N₄Pd (P.M.697.13): C, 72.36; H, 4.34; N, 8.04 %, sperimentale: C, 72.30; H, 4.22; N, 8.40 %. FT-IR (KBr, cm⁻¹) ν_{max}: 1599, 1484, 1464, 1368, 1323, 765, 697. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 7.97 (2H, d, H^{6',3'}), 7.57-7.05 (arom.), 6.52 (1H, s, H⁴), 5.90 (1H, s, H^{4b}).

$[(PhPy)Pd(L_1)]$, **8a**



R= CH₃ (**8a**)

Ad una sospensione del complesso binucleare a ponte cloro della 2-fenilpiridina (0,10 g, 0,16 mmol) in etanolo, viene aggiunto il legante **HL**₁ (0,06 g, 0,32 mmol) ed acetato di sodio (0.03), la miscela viene agitata ad una temperatura di 60 °C, per 12 ore. Si forma un solido giallo che viene raccolto per

filtrazione e lavato con acqua, etanolo ed etere etilico. Resa 58 % (0,09 g). P.f. 229 °C_{dec.}.
Analisi elementare calcolata per C₂₂H₂₀N₃PdCl (P.M.467.45): C, 56.48; H, 4.28; N, 8.98
%, sperimentale: C, 56.35; H, 5.06; N, 8.82 %. FTIR (KBr, cm⁻¹) v_{max}: 3224, 3059, 1605,
1580, 1502, 1280, 789. ¹HNMR (CDCl₃, ppm) δ: 11.26 (1H, sb, NH), 9.4 (2H, d, H⁶, 6'),
9.09 (2H, d, H³, 3'), 7.78 (2H, m, H⁵, 5'), 7.61 (1H, d, H^{6b}), 7.35 (1H, d, H^{3b}), 7.17 (1H, t,
H⁴), 6.98 (1H, t, H^{4'}), 6.78 (2H, t, H^{4b,5b}), 5.80 (1H, s, H^{4a}), 2.28 (3H, s, CH₃), 2.19 (3H, s,
CH₃).

Riferimenti bibliografici

1. H. Takahashi, J. Tsuji, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1967**, *10*, 511.
2. R.C. Elder, R.D. Cruea, R.F. Morrison, *Inorganic Chemistry*, **1976**, *15*, 1623.
3. J. Vicente, I. Saura -Llamas, P.G. Jones, *J. Chem. Soc.: Dalton Transactions*, **1993**, 3619.
4. J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *18*, 327.
5. J. Granell, D. Sainz, J. Sales, *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions*, **1986**, 1785.
6. I.P. Smoliakova et al., *J. of Organom. Chem.*, **2000**, *603*, 86.
7. S. Trofinenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 1808.
8. S. Trofimenko, *Inorganic Chemistry*, **1973**, *12*, 1215.
9. J. Dupont, C.S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2527.
10. M.L. Zanini, M.R. Meneghetti, G. Ebeling, P.R. Livotto, F. Rominger, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *350*, 527.
11. Y. Fuchita, H. Tsuchiya, A. Miyafuji, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *233*, 91.
12. T. Pugliese, N. Godbert, M. La Deda, I. Aiello, M. Ghedini, *Chemical Physics Letters*, **2005**, *410*, 201.
13. M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda, D. Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1373–1390.
14. W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 971.
15. K. Bhattacharyya, M. Chowdhury, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 507.
16. I. Aiello, D. Dattilo, M. Ghedini, A. Bruno, R. Termine, A. Golemme, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1233.
17. M. La Deda, M. Ghedini, I. Aiello, T. Pugliese, F. Barigelletti, G. Accorsi, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 857.
18. A. Castineiras, A.G. Sicilia-Zafra, J.M. Gonzalez-Perez, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclos-Gutierrez, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6956.
19. M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, M. La Deda, *Dalton Trans.*, **2004**, 1386.
20. O. Ostroverkhova, W. E. Moerner, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 3267.
21. Ashkin, A.; Boyd, G. D.; Dziedzic, J. M.; Smith, R. G.; Ballman, A. A.; Levinstein, J. J.; Nassau, K. *Appl. Phys. Lett.*, **1966**, *9*, 72.
22. J.J. Klappa, S. A. Geers, S. J. Schmidtke, L. A. MacManus-Spencer, K. McNeill, *Dalton Trans.*, **2004**, 883.

23. K. Seki et al., *Heterocycles*, **1984**, 22, 2347.
24. J. Firl, *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 218.
25. W.E. Noland et al., *Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Comm.*, **2003**, C59, o263.
26. S.J.Schmidtke, L. A. MacManus-Spencer, J. J. Klappa, T. A. Mobley, K. McNeill, D. A. Blank, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3938.
27. S. J. Schmidtke, L. A. MacManus-Spencer, D. A. Blank, K. McNeill, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3948.
28. M.Kijak et al., *Chem.Phys.Lett.*, **2004**, 400, 279.
29. J.J.Klappa, A. E. Rich, K. McNeill, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 435.
30. S.Schouteeten et al., *J.Organom.Chem.*, **2006**, 691, 4975.
31. Ping-I Shih et al., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1692.
32. M.Ghedini et al., *Chem.Commun.*, **2003**, 2198.
33. M. Ghedini, T. Pugliese, M. La Deda, N. Godbert, I. Aiello, M. Amati, S. Belviso, F. Lelj, G. Accorsi, F. Barigelletti, *Dalt.Trans.*, **2008**, 4303.
34. I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, F. Barigelletti, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 308, 121.
35. D. Pucci, M. Ghedini, A. Crispini et al., *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 10, 1013.
36. J. Selbin et al., *J.Organomet.chem.*, **1983**, 241, 259; b) D. J. Cerdenas et al., *Organometallics*, **1999**, 18, 3337; c) P. G. Evans et al., *J.Organomet.Chem.*, **2006**, 691, 1251.
37. A. Crispini, M. Ghedini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 75.
38. M.Ghedini, A.Crispini, I.Aiello, M.La Deda, dati non pubblicati.
39. M. Nowotny et al., *Chem. Commun.*, **2000**, 1877.
40. M. Ghedini et al., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 723.
41. Yeh, P. *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*; John Wiley: New York, **1993**.
42. P. Gunter, J. P. Huignard, *Photorefractive Effects and Materials*; Springer-Verlag: New York, **1988**; Vol. 61-62.
43. a) O. Jeannin, M. Fourmiguè, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2994; b) S. R. Alper, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4139 .
44. M.C. Etter, J.C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1990**, B46, 256 .
45. a) J. L. Serrano, *Metallomesogens*, VCH, Weinheim, **1996**; b) B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux and D.W. Bruce, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol.6, Metallomesogens, Eds. J.A. McCleverty and T.J. Meyer, Elsevier, Oxford, **2003**.

46. a) T. Kato, N. Mizoshita and K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 38; b) S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 83; c) C. Tschierske *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1930.
47. a) S. Sergeyev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1902; b) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4832.
48. a) J. Barberá, O. A. Rakitin, M. B. Ros T. Torroba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 296; b) S. Basurto, S. García, A. G. Neo, T. Torroba, C. F. Marcos, D. Miguel, J. Barberá, M. B. Ros and M. R. de la Fuente, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 5362.
49. M. Hird, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 2070.
50. a) R. Dalpozzo, A. De Nino, L. Maiuolo, M. Nardi, A. Procopio, G. Bartoli, R. Romeo, *Tetrahedron Letters*, **2003**, *44*, 5621; b) G. Bartoli, R. Dalpozzo, A. De Nino, L. Maiuolo, M. Nardi, A. Procopio, A. Tagarelli, *Green Chem.*, *2004*, *6(4)*, 191; c) F. Epifano, S. Genovese, M. Curini, *Tetrahedron Letters*, **2007**, *48*, 2717.
51. P. Peumans, A. Yakimov, S. R. J. Forrest, *Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693.
52. J. M. C. R. Nunzi, *Phys.* **2002**, *3*, 523.
53. R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. H. Cotts, Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10637.
54. W. H. De Jeu, “*Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*”, Gordon and Breach, New York, **1980**.

Ringraziamenti

Ringrazio il Prof. M. Ghedini e la Prof. A. Crispini, che mi hanno guidato nella realizzazione di questo lavoro e che hanno contribuito alla mia crescita professionale ed intellettuale.

Ringrazio Linda, per la sua disponibilità e per i suggerimenti importanti che ha saputo offrirmi, Massimo, Annalisa e la Prof. D.Pucci.

Ringrazio Teresa, per i consigli e l'aiuto che mi ha dato, Tania e Tonino, ottimi compagni di laboratorio e di "chiacchierate"!

Un ringraziamento va anche a Nick, che finalmente potrà occupare il mio banco, Paola ed Ella.

Infine, ringrazio chi mi è stato vicino al di fuori del laboratorio e che mi ha sostenuto ed incoraggiato...Francesco, la mia famiglia, le mie amiche sparse per tutta Italia (forse riusciremo ad organizzare di nuovo una festa a Belvedere!), la mia "art creator" Amalia e le due fantastiche piccoline Stella ed Annaluna.