

## CAPITOLO 4

### Complessi mononucleari di palladio con leganti cromofori ciclometallati

#### 4.1 Introduzione

Negli ultimi decenni è cresciuto in modo notevole lo studio e l'utilizzo di composti ciclopalladati come materiali supramolecolari per via delle loro proprietà di mesomorfismo<sup>1</sup>, fotorifratività<sup>2</sup>, luminescenza<sup>3</sup> e dell'attività biologica<sup>4,5</sup>. Substrati N-donatori quali azobenzene, immine, fenilpiridine e fenilpirimidine sono stati ampiamente utilizzati nelle reazioni di ciclopalladazione e perché mostrano una forte tendenza a formare anelli ciclici a 5 termini con il Pd(II) in geometria planare quadrata. La parziale delocalizzazione elettronica all'interno dell'anello implica un certo grado di aromaticità ed è ciò che può influenzare le proprietà fisiche di questa classe di materiali molecolari. Altra area di ricerca molto interessante è quella dei ciclometallati tridentati N<sup>2</sup>C in cui 2 gruppi coordinanti mostrano un legame C-H nell'intorno dello ione metallico. In tal senso sono stati effettuati in passato diversi studi su complessi luminescenti con leganti del tipo 6-fenil-2,2'-bipiridina<sup>6,7</sup>. Nei successivi paragrafi sono descritte invece una serie di sintesi che evidenziano la versatilità di coordinazione di composti fenilidrazonici derivati della 2-benzoilpiridina e della 2-acetilpiridina **figura 4.1**, con palladio acetato Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub>. La nuova specie ottenuta [L<sub>1,2</sub>Pd(OAc)] mostra il legame con il gruppo -OAc molto debole e si può in condizioni di reazione molto blande sostituire il gruppo acetato con gruppi alogenuri X (X=Cl,Br,I) per formare specie neutre [L<sub>1,2</sub>Pd(X)]<sup>8</sup> oppure utilizzando composti contenenti gruppi azotati di tipo piridinico per formare specie cationiche del tipo [L<sub>1,2</sub>Pd(py)]PF<sub>6</sub>. In tal modo i complessi come [L<sub>1,2</sub>Pd(OAc)] possono essere utilizzati come precursori per la preparazione di svariati composti del tipo "LPd".

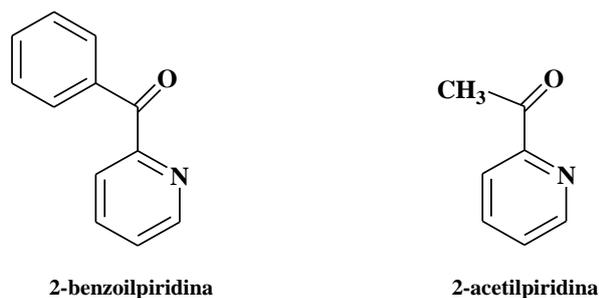
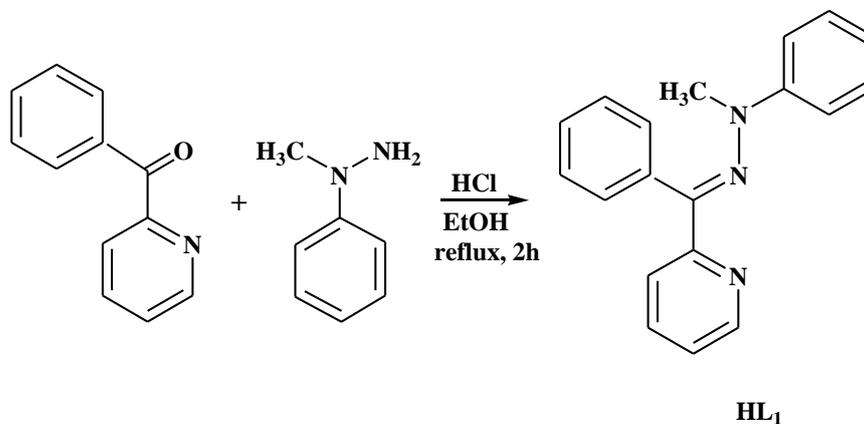


Figura 4.1

## 4.1 Sintesi e caratterizzazione di leganti fenilidrazonici, complessi di Pd(II) e grafting su PVP.

### 4.1.1 Sintesi e caratterizzazione di 2-benzoylpyridine *N*-metil-*N*-fenilidrazone, HL<sub>1</sub>

Dalla reazione di addizione nucleofila di *N*-metil-*N*-fenilidrazina alla 2-benzoylpyridine utilizzando HCl come catalizzatore, si ottiene il 2-benzoylpyridine *N*-metil-*N*-fenilidrazone, HL<sub>2</sub>. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante ricristallizzazione da metanolo. L'idrazone HL<sub>1</sub> è un solido microcristallino arancione.

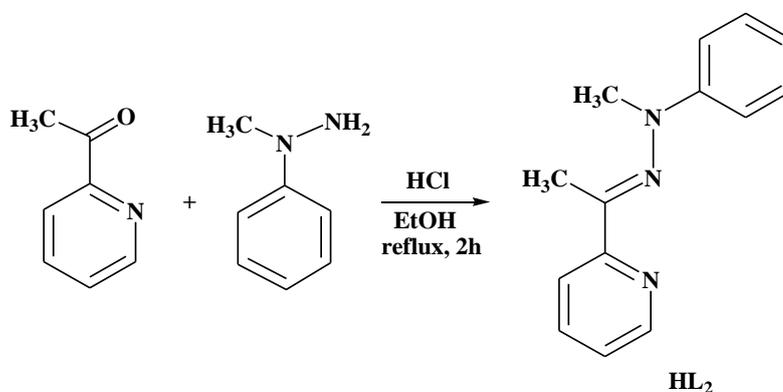


Schema 4.1.1

La struttura del prodotto ottenuto è confermata dai dati di analisi elementare, spettroscopia IR, <sup>1</sup>H NMR ed UV-VIS. Nello spettro IR è presente la banda relativa allo stretching C=N a 1598 cm<sup>-1</sup>. Nello spettro <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub> sono presenti i segnali del CH<sub>3</sub>-N a 2.90 ppm e i segnali dei protoni aromatici tra 8.55 e 6.80 ppm. .

#### 4.1.2 Sintesi e caratterizzazione di 2-acetilpiridina *N*-metil-*N*-fenilidrazone, HL<sub>2</sub>

Dalla reazione di addizione nucleofila di *N*-metil-*N*-fenilidrazina alla 2-acetilpiridina, mediante catalisi acida, si ottiene il 2-acetilpiridina *N*-metil-*N*-fenilidrazone, HL<sub>2</sub>. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su colonna di silice, utilizzando la miscela eluente etere etilico-etere di petrolio in rapporto 1:3. Generalmente gli idrazoni ottenuti da composti carbonilici aromatici sono dei solidi, il fenilidrazone HL<sub>2</sub> invece è un liquido arancione.

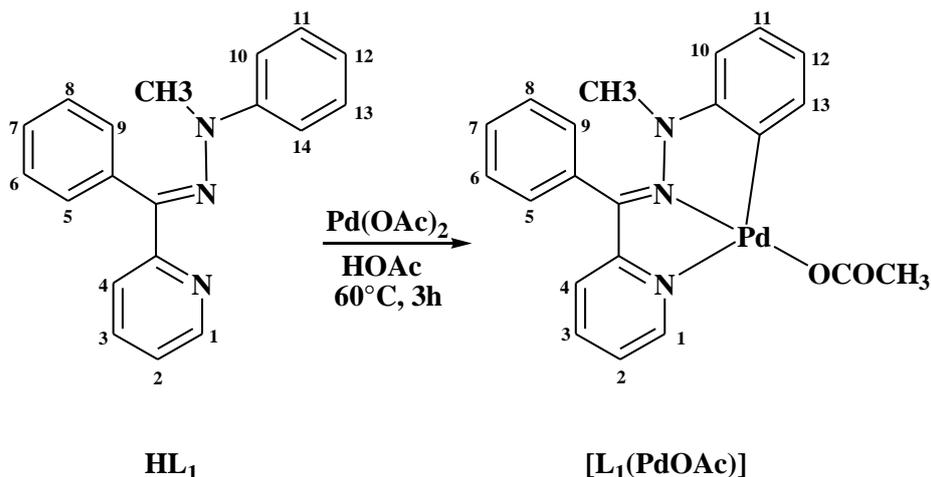


Schema 4.1.2

HL<sub>2</sub> è stato caratterizzato mediante analisi elementare, spettroscopia IR, <sup>1</sup>H NMR e UV-VIS. Nello spettro IR è presente una banda intensa a 1599 cm<sup>-1</sup> relativa allo stretching C=N. Nello spettro <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub> sono presenti i segnali del CH<sub>3</sub>-N a 3.25 ppm, del CH<sub>3</sub>-C a 2.44 ppm e i segnali dei protoni aromatici tra 8.63 e 6.93 ppm.

**4.1.3 Sintesi e caratterizzazione dell'acetato di 2-benzoilpiridina *N*-metil-*N*-fenilidrazone, [L<sub>1</sub>Pd(OAc)] 1**

Dalla reazione di HL<sub>1</sub> con Pd(OAc)<sub>2</sub> si ottiene un complesso ortopalladato in cui il palladio è legato ad un gruppo acetato ed a HL<sub>1</sub> *N,N,C* tridentato.

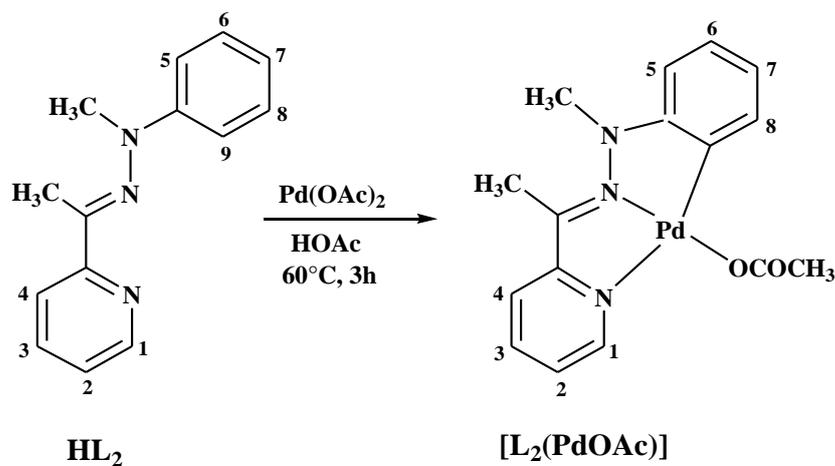


Schema 4.1.3

Il prodotto di reazione, un solido rosso-mattone, è caratterizzato mediante analisi elementare, spettroscopia IR, <sup>1</sup>H NMR ed UV-VIS. Nello spettro IR è presente la banda relativa allo stretching C=N a 1593 cm<sup>-1</sup>. Nello spettro <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub> non compare il segnale relativo al protone 14 di HL<sub>1</sub> e ciò è indicativo dell'avvenuta ciclometallazione del palladio, mentre a 2.20 ppm è presente il segnale del CH<sub>3</sub>-COO.

**4.1.4 Sintesi e caratterizzazione dell'acetato di palladio di 2-acetilpiridina *N*-metil *N*-fenilidrazone, [L<sub>2</sub>Pd(OAc)] 2**

Dalla reazione di HL<sub>2</sub> con Pd(OAc)<sub>2</sub> si ottiene un complesso ortopalladato con due anelli a cinque termini fusi. Il palladio coordina oltre che con due atomi di azoto anche con un atomo di carbonio di HL<sub>2</sub>.

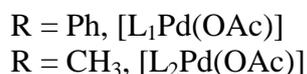
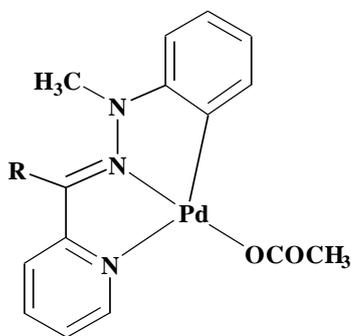


Schema 4.1.4

[L<sub>2</sub>Pd(OAc)] è un solido marrone la cui struttura è stata confermata dalle analisi elementari, spettroscopia IR e <sup>1</sup>H NMR. Nello spettro IR sono presenti la banda relativa allo stretching C=N a 1590 cm<sup>-1</sup>, le bande degli stretching asimmetrici e simmetrici del gruppo -COO, caratteristiche di un legante acetato monodentato, rispettivamente a 1617 e a 1374 cm<sup>-1</sup>. Nello spettro <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub> sono presenti i segnali del CH<sub>3</sub>-N a 3.31 ppm, del CH<sub>3</sub>-C a 2.47 ppm, del CH<sub>3</sub>-COO a 2.20 ppm, e segnali di protoni aromatici, tra i quali manca quello relativo al protone 9 di HL<sub>1</sub> eliminato con la ciclopalladazione, nell'intervallo tra 8.51 e 6.44 ppm.

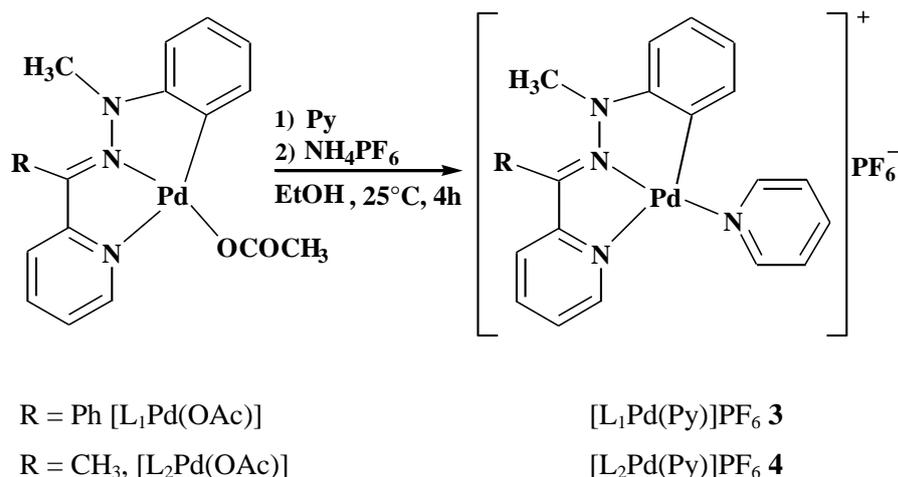
**4.1.5 Sintesi e caratterizzazione dei complessi con piridina di 2-acetilpiridina *N*-metil-*N*-fenilidrazone e 2-benzoilpiridina *N*-metil-*N*-fenilidrazone**

Dall'esame dei prodotti degli idrazoni  $N\text{-CH}_3$  ( $\text{HL}_1$ ,  $\text{HL}_2$ ) si ricava che essi si comportano come leganti  $N,N,C$  tridentati, formando con il palladio due anelli a cinque termini fusi, stabilizzati da una estesa coniugazione. Nel complesso, mononucleare neutro, il palladio completa la tetracoordinazione con un gruppo acetato monodentato (**Figura 4.3**), per cui, data la nota labilità di tale legante, i complessi  $[\text{L}_1\text{Pd}(\text{OAc})]$  e  $[\text{L}_2\text{Pd}(\text{OAc})]$  possono essere utilizzati come prodotti di partenza per la sintesi di nuove famiglie di complessi.



**Schema 4.1.5**

In particolar modo, è stata esplorata la possibilità di ottenere complessi ionici, sostituendo lo ione acetato con una molecola di piridina. Sperimentalmente, alla soluzione di  $[\text{L}_1\text{Pd}(\text{OAc})]$  o  $[\text{L}_2\text{Pd}(\text{OAc})]$ , si è aggiunto, a temperatura ambiente e sotto agitazione, un eccesso di piridina e, per garantire il controanione al complesso desiderato, la quantità stechiometrica di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

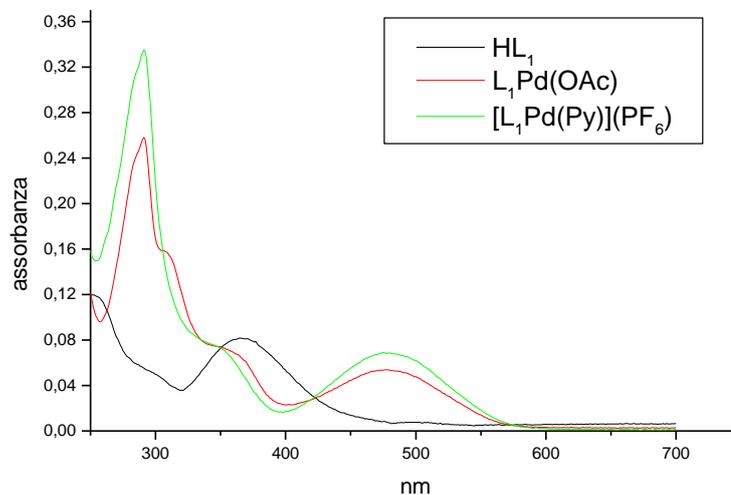


**Schema 4.1.6**

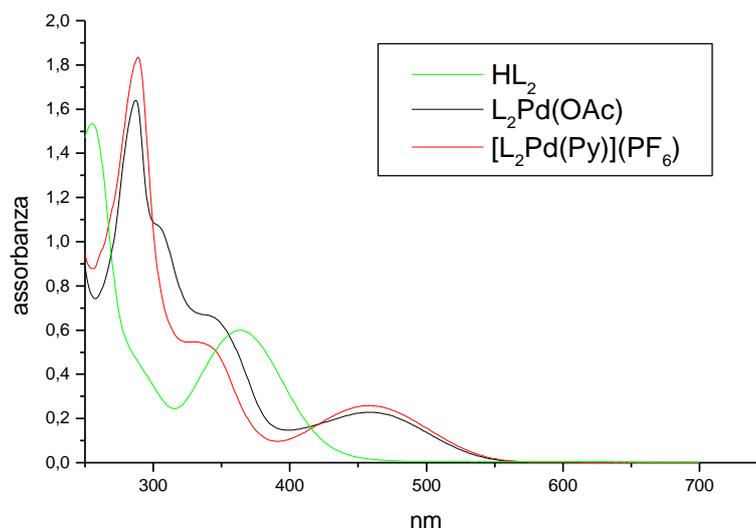
Al complesso ottenuto dalla reazione con  $[\text{L}_1\text{Pd(OAc)}]$  è stata attribuita la formula  $[\text{L}_1\text{Pd(Py)}]\text{PF}_6$  riportata nello **Schema 4.1.6**.  $[\text{L}_1\text{Pd(Py)}]\text{PF}_6$  è un solido di colore marrone microcristallino, la cui stechiometria è stata confermata mediante analisi elementare e la struttura proposta sulla base dei dati di spettroscopia IR,  $^1\text{H}$  NMR ed UV-VIS. Infatti nello spettro IR è presente la banda del gruppo  $\text{PF}_6^-$  a  $836 \text{ cm}^{-1}$ , mentre nello spettro  $^1\text{H}$  NMR (DMSO) sono presenti i segnali tipici dell'anello piridinico (multipletto 7.79-7.65 ppm) e a 2.23 ppm non è più presente il singoletto tipico del legante acetato.

Dalla reazione di  $[\text{L}_2\text{Pd(OAc)}]$  si ottiene l'analogo complesso,  $[\text{L}_2\text{Pd(Py)}]\text{PF}_6$  (**Schema 4.1.6**), la cui struttura è confermata da dati analitici e spettroscopici. Nello spettro IR in particolare è significativa la presenza della banda tipica del gruppo  $\text{PF}_6^-$  a  $841 \text{ cm}^{-1}$ .

4.1.6 Caratterizzazione fotofisica di leganti, complessi ciclo metallati neutri e ionici.



Composto	Abs: $\lambda$ max/nm
HL <sub>1</sub>	255, 368.
L <sub>1</sub> Pd(OAc)	290, 307 sh, 346 sh, 478.
[L <sub>1</sub> Pd(Py)](PF <sub>6</sub> )	290, 351sh, 478.

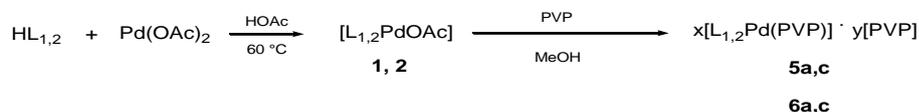


Composto	Abs: $\lambda_{\max}/\text{nm}$
HL <sub>2</sub>	260, 360.
L <sub>2</sub> Pd(OAc)	290, 305 sh, 340 sh, 460.
[L <sub>2</sub> Pd(Py)](PF <sub>6</sub> )	290, 351sh, 460.

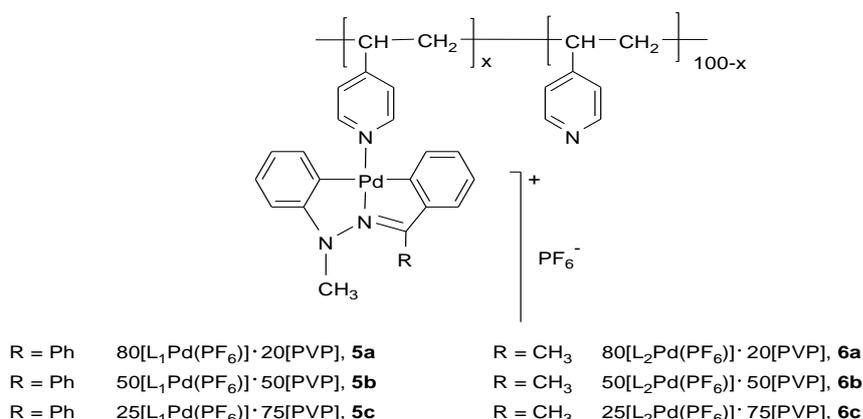
Per HL<sub>1</sub> e HL<sub>2</sub> lo spettro di assorbimento in soluzione di diclorometano presenta bande rispettivamente a 255/368 nm e 260/360nm. La banda a più alta energia è attribuita alla transizione  $\pi-\pi^*$  localizzata principalmente sull'anello fenilico, mentre quella a minore energia, con una spalla a 307 nm circa, è attribuita ad una transizione ILCT (trasferimento di carica intralegante) dal frammento imminico agli anelli piridinico e fenilico coniugati con il gruppo C=N<sup>8</sup>. Per L<sub>1</sub>Pd(OAc)/L<sub>2</sub>Pd(OAc) lo spettro di assorbimento in soluzione di diclorometano mostrano una banda a 290 nm, una spalla rispettivamente a 346/340 nm e una banda e a 478/460 nm, Il profilo e le energie di queste bande sono indipendenti dalla capacità dei leganti ancillari di effettuare una  $\sigma$  donazione, pertanto la transizione a trasferimento di carica (CT) coinvolge il metallo, e le energie dalle quali ci si aspetta che dipenda la densità elettronica del Pd (II), potrebbe non essere responsabile di queste transizioni. Una transizione metallo-centrata può essere esclusa, poiché essa è sensibile alla natura ancillare del legante e tra l'altro cade ad energie più alte. Per questo le bande di assorbimento a più bassa energia possono essere associate soltanto ad un ILCT transfer. Lo spostamento red-shift di questa banda rispetto alla ILCT dei leganti HL<sub>1,2</sub> può essere spiegata con la forte perturbazione indotta dalla ciclometallazione che obbliga l'anello piridinico, la parte imminica e l'anello fenilico a giacere sullo stesso piano. Questa geometria permette l'estensione della coniugazione all'intero sistema legante, abbassando l'energia delle transizioni  $\pi-\pi^*$ . Nello spettro di assorbimento in soluzione di diclorometano di [L<sub>1</sub>Pd(Py)]PF<sub>6</sub> sono presenti le bande a 478 e 290 nm ed una spalla a 351 nm e non sono presenti emissioni in fluorescenza. Lo spettro di assorbimento di [L<sub>2</sub>Pd(Py)]PF<sub>6</sub> sempre in diclorometano mostra invece due bande a 460 nm e 290 nm ed una spalla a 350 nm. Le transizioni elettroniche centrate su questi sistemi ciclometallati con gruppo piridinico coordinato sono uguali a quelle dei ciclometallati con legante acetato. In soluzione entrambe i complessi con il coordinante piridinico non possiedono proprietà di luminescenza.

**4.1.7. Grafting della PVP (poli(4-vinilpiridina) con i complessi [L<sub>1</sub>Pd(OAc)] e [L<sub>2</sub>Pd(OAc)].**

I materiali utilizzati nelle applicazioni pratiche di optoelettronica devono essere facilmente processabili, le specie polimeriche sono in genere molto più versatili dei corrispondenti derivati molecolari. Per tale ragione polimeri del tipo poliacrilato o poliestere sono stati in passato<sup>8,9</sup> utilizzati per funzionalizzare monomeri ciclopalladati. Di seguito viene riportato il grafting dei complessi ciclopalladati in precedenza descritti con un polimero coordinante del tipo PVP utilizzando rapporti in peso variabili X/Y: 80/20, 50/50, 25/75 nelle miscele di reazione tra [L<sub>1</sub>Pd(OAc)] o [L<sub>2</sub>Pd(OAc)] e la PVP. La Poli(4-vinilpiridina) (PVP, M<sub>w</sub> = 160.000 u.m.a) è un polimero di tipo commerciale di cui è stata testata la capacità di coordinazione nei confronti dei complessi di metalli di transizione nel caso presentino nella loro sfera di coordinazione dei leganti labili sostituibili con gruppi piridinici. Lo schema di sintesi usato per funzionalizzare il polimero è riportato di seguito:

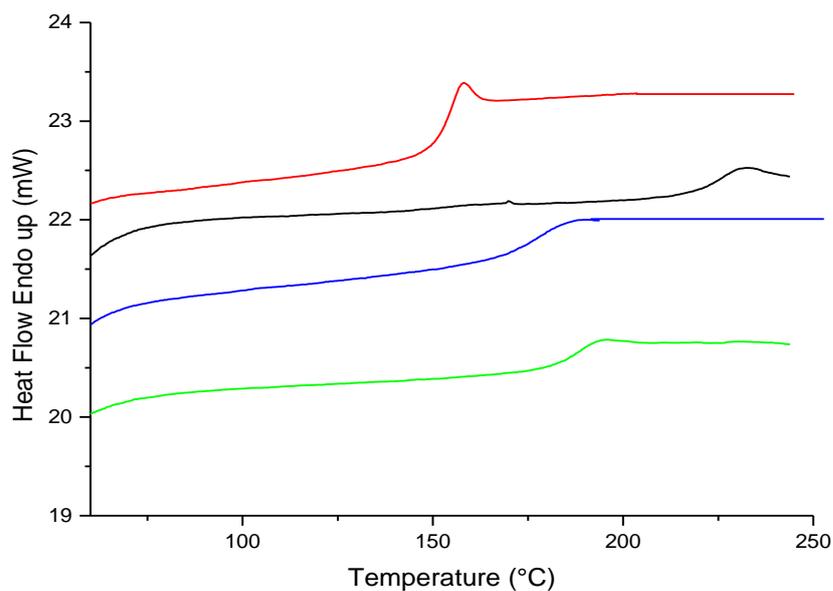


**Schema 4.1.7**



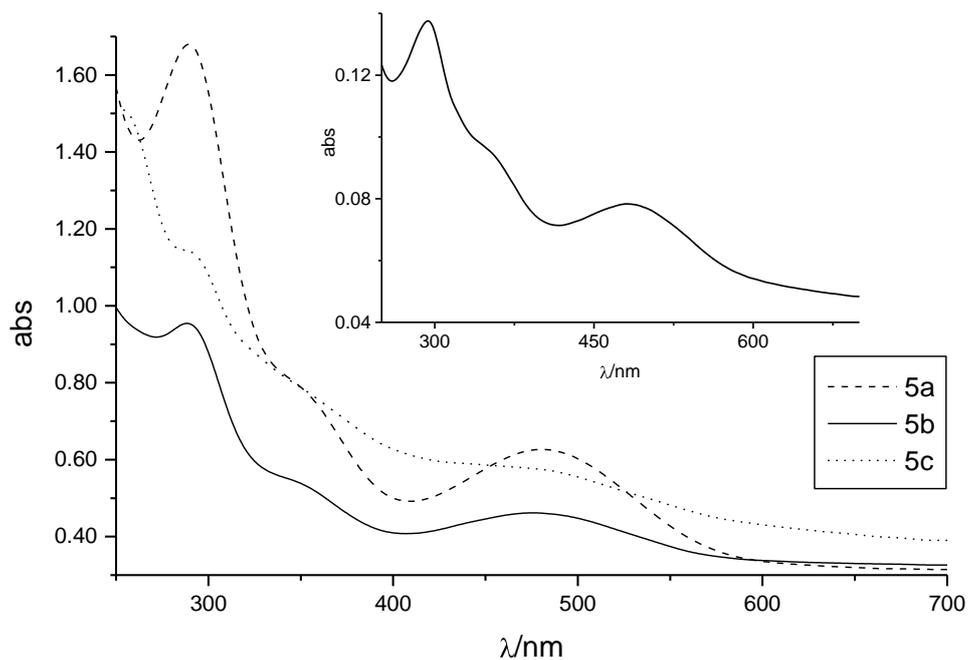
Elenco dei composti polimerici x[L<sub>1,2</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]·y[PVP]

Le analisi elementari dei prodotti ottenuti (vedere parte sperimentale) fanno ritenere che ci sia stata un'addizione quantitativa dei complessi 1 e 2 alla PVP. Infatti anche dalla spettroscopia di assorbimento non risulta presenza dei complessi iniziali. Questi composti polimerici sono solubili in comuni solventi organici come N,N-dimetilformammide, 1-metil-2-pirrolidone, acetonitrile e dimetilsolfossido. La presenza di una banda a circa  $840\text{ cm}^{-1}$  nello spettro IR è caratteristico del gruppo  $\text{PF}_6^-$  e conferma la coordinazione del sistema ciclopalladato con gruppo piridinico del polimero. Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  di questi polimeri metallorganici, registrati in una soluzione di DMSO, mostra soltanto ampi picchi tipici di materiali polimerici. Non sono invece presenti segnali attribuibili a complesso metallico non "graffato". La coordinazione del composto palladio-idrazone alla funzione piridinica della PVP è anche dimostrata dalla scomparsa del segnale di singoletto a 2.23 ppm attribuibile ai protoni del gruppo acetato del complesso iniziale. La presenza inoltre nello spettro di bande larghe a 8.6 ppm può essere attribuita ai protoni in orto all'azoto coordinante del gruppo piridinico. Dal termogramma mediante DSC (calorimetria a scansione differenziale) dei composti  $x[\text{L}_{1-2}\text{Pd}(\text{PF}_6)]\cdot y[\text{PVP}]$  risulta un solo segnale presente che rappresenta la  $T_g$  del sistema organometallico-polimero ed è stata rilevata una temperatura superiore rispetto al polimero non graffato. In ogni caso è possibile osservare un regolare incremento della  $T_g$ , quando si aumenta la percentuale di cromoforo metallorganico. Questa variazione della  $T_g$  è comunque indipendente dalla natura dell'idrazone utilizzato. L'assenza di altri segnali nel termogramma fa ritenere che non sia presente substrato polimerico non legato al sistema metallorganico. Tutti i polimeri graffati sono termicamente stabili fino a temperature di  $250^\circ\text{C}$  e la loro temperatura di decomposizione è ben sopra la loro  $T_g$ . (**Figura 4.2**)

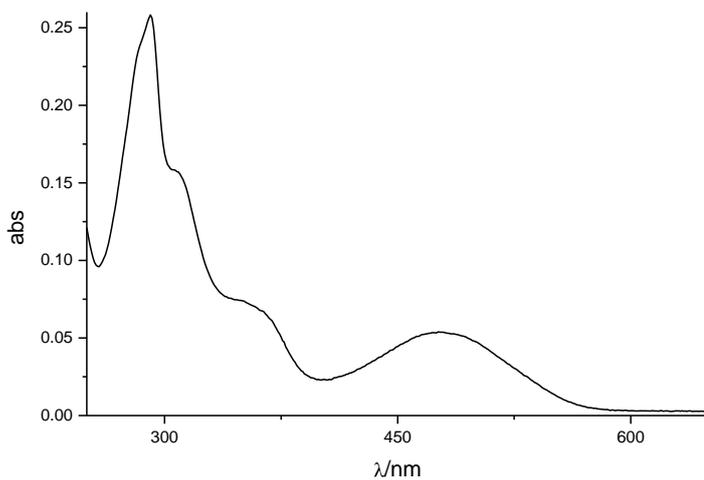


**Figura.4.2** Tracce DSC: PVP (red,  $T_g = 150^\circ\text{C}$ ), **5b** (nero,  $T_g = 225^\circ\text{C}$ ), **6c** (blu,  $T_g = 172^\circ\text{C}$ ), **5c** (verde,  $T_g = 180^\circ\text{C}$ )

In seguito sono stati preparati dei film trasparenti e omogenei dei polimeri  $x[\text{L}_{12}\text{Pd}(\text{PF}_6)] \cdot y[\text{PVP}]$  mediante spin coating da soluzioni di acetonitrile; non sono state rilevate tracce di cristallizzazione mediante rilevazione con microscopio ottico anche dopo molti giorni a temperatura ambiente.



**Figura 4.3** Spettro di assorbimento a temperature ambiente di film di 5a-5c ottenuti da una soluzione di acetonitrile. Per confronto è inserito anche lo spettro di **3** preparato allo stesso modo



**Figura 4.4** Spettro di assorbimento a temperature ambiente del film **1** ottenuto da una soluzione di acetonitrile

Lo spettro di assorbimento del complesso idrazone-palladio coordinato con il legante acetato presenta una intensa banda a 306 nm, da attribuire ad una transizione “simmetry-allowed” centrata sul legante. Tale banda sparisce quando un legante piridinico sostituisce l’anione acetato nella sfera di coordinazione del Pd(II). L’assenza di questa banda negli spettri 5a-5c **figura 4.3** conferma la completa sostituzione dell’acetato con il legante piridinico. Gli spettri di assorbimento di 6a-6c sono identici ma leggermente spostati verso il blu rispetto a quelli di 5a-5c. La banda di assorbimento caratteristica di questi composti resta comunque quella a 480nm che da dati di letteratura <sup>6</sup> e dal confronto con gli spettri 3 o 4 di **figura 4.3** è attribuibile ad un trasferimento di carica intralegante, fortemente perturbato dalla ciclopalladazione. E’ interessante osservare come l’intensità di questa banda diminuisca al crescere della quantità di PVP graffata (**figura 4.3**). E’ pertanto possibile con questa strategia di sintesi preparare una nuova classe di materiali polimerici-organometallici del tipo ionico con formula generale  $x[L_{1,2}Pd(PF_6)] \cdot y[PVP]$ , contenenti ciclopalladati tridentati con leganti fenilidrazonici, ancorati ad omopolimeri di polipiridine Sfruttando inoltre l’alta solubilità di tali polimeri in solventi organici, è possibile ottenere film sottili utilizzando la semplice tecnica dello spin coating.

### **4.1.8 Determinazione della quantità di Pd contenuto nei polimeri graffati.**

Utilizzando l’invarianza delle caratteristiche elettroniche dei composti 3-4, ( $[L_{1,2}Pd(Py)]PF_6$ ), quando sono ancorati alla PVP, è possibile utilizzare il valore di assorbanza della ILCT ( $\lambda=480$  nm) per quantificare il Pd contenuto nel polimero graffato. Nell’espressione di Lambert-Beer è stato utilizzato come coefficiente di estinzione molare  $\epsilon$ , il valore del composto 3,  $\epsilon= 5070 M^{-1}cm^{-1}$  misurato in una soluzione di acetonitrile. Questo valore può essere considerato sostanzialmente identico nei polimeri graffati sulla base delle considerazioni fatte in precedenza sulla similarità elettronica dei composti. I tre composti 5a-c sono stati preparati sciogliendo 2 mg di  $x[L_1Pd(PF_6)] \cdot y[PVP]$  in 5 ml di acetonitrile con  $x/y= 80/20, 50/50, 25/75$  w/w rispettivamente. La **tabella 4.1** seguente riporta l’assorbanza delle 3 soluzioni e la % w/w del Pd in 2 mg di polimero nei tre campioni.

Nella terza colonna della tabella il Pd contenuto nel polimero è riportato, sulla base del rapporto percentuale rispetto complesso ancorato alla PVP, mentre nella quarta colonna la

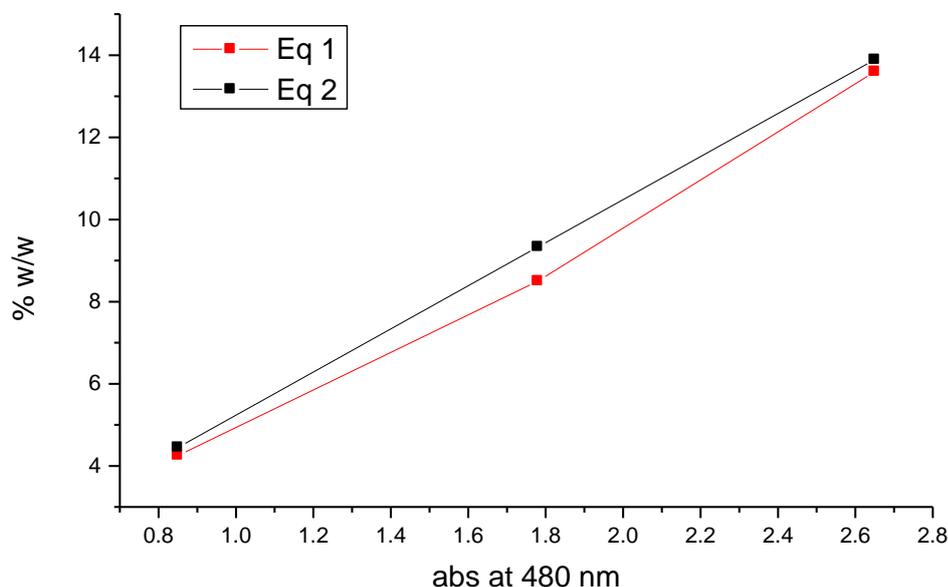
percentuale di Pd contenuta è ottenuta usando l'equazione di Lambert-Beer e considerando il valore di assorbanza a 480nm.

**Tabella 4.1**

Campione di Polimero	Abs a 480 nm in soluzione di acetonitrile	% w/w di Pd in 2 mg di polimero	
		Calcolata con 1)	Calcolata con 2)
5a	2.65 A	13.60	13.89
5b	1.78 A	8.50	9.33
5c	0.85 A	4.25	4.45

1) Eq. 1:  $[AW(Pd)/MW(3)]*x$

2) Eq. 2:  $[(AW(Pd)*V*A)/(m*\epsilon)]*100$  con  $V = 0.005$  L volume della soluzione, A, assorbanza del campione a 480 nm,  $m = 0.002$  g massa del polimero graffato,  $\epsilon$  è il coefficiente di estinzione molare a 480 nm.



**Fig. 4.4** Grafico con % in peso (w/w) di Pd contenuto nel polimero graffato nei composti **5a-c** rispetto ai valori stabiliti con misura di abs a 480 nm. Nella equazione di Lambert-Beer formula (Eq. 2)  $\epsilon$  è stata settata a  $5070 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

I valori ottenuti mediante la determinazione spettroscopica, sono molto simili a quelli teorici, ciò ci permette di ritenere che la tecnica utilizzata per determinare il contenuto % di Pd sia corretta.

### 4.1.9 Parte sperimentale

#### *Condizioni sperimentali generali.*

Tutti i reagenti iniziali sono stati prodotti dalla Aldrich e dalla Fluka e utilizzati senza ulteriori purificazioni. I solventi per la sintesi, la cromatografia e le caratterizzazioni spettroscopiche dei composti sono puri (Aldrich e Acros).

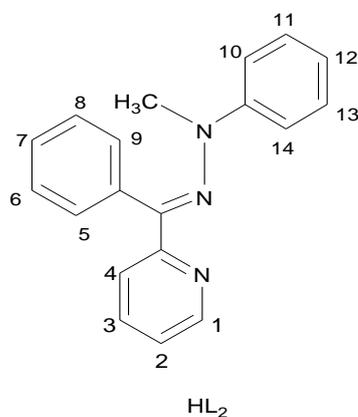
Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker AC 300 a 25 °C, usando come standard interno tetrametilsilano. Gli spettri IR sono stati effettuati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR con dispositivo per misure in riflettanza. Le analisi elementari sono state determinate con un analizzatore Perkin-Elmer 2400. Il comportamento termico dei composti **5a,c** e **6a,c** è stato studiato mediante un calorimetro con diffrattometria a scansione differenziale (Perkin-Elmer DSC, atmosfera di  $\text{N}_2$ , velocità di scansione 10 K/min). Gli Spettri UV/Visibili (soluzioni in acetonitrile e diclorometano) sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 900. I film con i polimeri “graffati” sono stati ottenuti mediante deposizione per spin-coating (soluzione in acetonitrile, spin-coater Specialty Coating Systems model P6700 operante a 200-4000 rpm). Il solvente residuo è stato rimosso riponendo il film in stufa a 90 °C per 4 h.

#### *Preparazione di 2-benzoilpiridina N-metil-N-fenilidrazone, HL<sub>1</sub>*

Seguendo la preparazione riportata in letteratura [21], ad una soluzione di *N*-metil-*N*-fenilidrazina (1.54 ml, 1.60 g, 13.1 mmol) e 0.5 ml di acido cloridrico concentrato in etanolo (20 ml), si aggiungono, sotto agitazione magnetica, 2.0 g (10.92 mmol) di 2-benzoilpiridina sciolti in etanolo (20 ml). La miscela di reazione viene mantenuta a riflusso e sotto agitazione per 2 h. Il grezzo di reazione viene estratto da etere etilico. Controllato che il pH della fase eterea sia neutro, si anidrifica con sodio solfato anidro, si filtra e si concentra sotto vuoto. Il prodotto così ottenuto viene successivamente purificato mediante cromatografia su colonna di gel di silice (miscela eluente etere etilico-esano 1:1, v/v). Eliminato il solvente a pressione ridotta, si ottiene un solido arancione.

Resa 40%. P.f. 100-103°C. Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3$ : C, 79.41; H, 5.96; N, 14.62%. Sperimentale: C, 79.09; H, 6.07; N, 14.91%. IR (KBr,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3058 (-NCH<sub>3</sub>), 3028, 3009, 2957, 1598 (C=N), 1565, 1546, 1489, 1428, 1416, 1315, 1297, 1096, 795, 760,

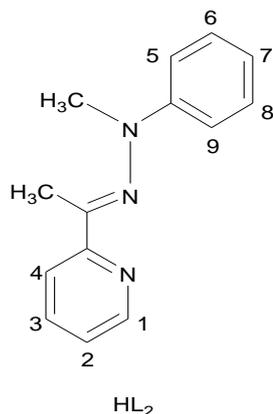
739, 702.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 2.95 (3H, s, N- $\text{CH}_3$ ), 6.91 (1H, td,  $\text{H}^3$ ), 7.34-7.19 (3H, m,  $\text{H}^{2,4,12}$ ), 7.55-7.35 (5H, m,  $\text{H}^{5,6,7,8,9}$ ), 7.70 (2H, td,  $\text{H}^{11,13}$ ), 8.03 (2H, d,  $\text{H}^{10,14}$ ), 8.54 (1H, d,  $\text{H}^1$ ). UV-Vis., Abs  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  (in soluzione di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 255; 368.



Struttura chimica e numerazione dei protoni di HL<sub>2</sub>

*Sintesi di 2-acetilpiridina N-metil-N-fenilidrazone, HL<sub>2</sub>*

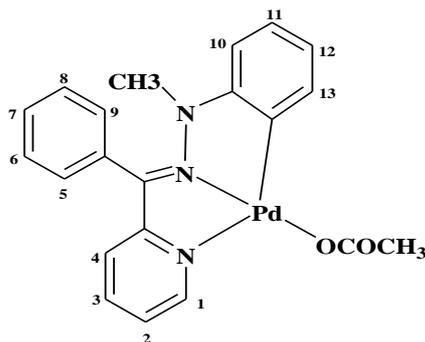
Una soluzione di *N*-metil-*N*-fenilidrazina (1.01 ml, 1.11 g, 9.36 mmol) e 0.2 ml di acido cloridrico in etanolo (10ml) sono posti a riflusso e sotto agitazione per 15 min; 2-acetilpiridina (0.8 ml, 0.86 g, 7.13 mmol) in 10 ml di etanolo sono sgocciolate in questa soluzione. La miscela rosso scuro ottenuta è posta a riflusso e sotto agitazione per 3 ore e poi portata a secco sottovuoto. L'olio ottenuto è mescolato con acqua ed estratto ripetutamente con cloroformio. Le fasi organiche sono riunite, anidificate con sodio solfato, filtrate e il solvente eliminato a pressione ridotta. Il grezzo di reazione è cromatografato su colonna in gel di silice. Dopo l'eluizione con etere di petrolio-etere etilico (7:3 v/v), estratto il solvente a pressione ridotta si recupera un olio colore arancio (1.285 g, 80%). Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (PM=225.29): C, 74.64; H, 6.71; N, 18.65. Sperimentale: C, 74.30; H, 6.47; N, 19.00%. IR (KBr):  $\nu = 1599 \text{ cm}^{-1}$  (C=N).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 2.44$  (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 3.25 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 6.90 (td, 1H,  $\text{H}^5$ ), 7.05 (dd, 2H,  $\text{H}^{6,8}$ ), 7.22-7.30 (m, 3H,  $\text{H}^{2,4,7}$ ), 7.66 (td, 1H,  $\text{H}^3$ ), 8.22 (dd, 1H,  $\text{H}^9$ ), 8.60 (dd, 1H,  $\text{H}^1$ ).



Struttura chimica e numerazione dei protoni di HL<sub>2</sub>

**Preparazione di [L<sub>1</sub>Pd(OAc)] 1**

La procedura di sintesi è uguale a quella descritta in letteratura. Il tempo di reazione è 3 h. Il grezzo di reazione viene purificato mediante cristallizzazione da etanolo-etero di petrolio. Solido rosso mattone. Resa 86%. P.f. 271-275°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 55.83; H, 4.25; N, 9.31%. Sperimentale: C, 55.40; H, 4.31; N, 10.79%. IR (KBr,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3054 (-CH<sub>3</sub>), 2996, 2937, 1617 (CO<sub>2</sub> asym), 1593 (C=N), 1534, 1487, 1459, 1436, 1371 (CO<sub>2</sub> sym), 1318, 1107, 781, 737, 706. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.34 (1H, dd, H<sub>1</sub>), (6H, m, H<sup>3,5,6,7,8,9</sup>), 7.46 (1H, dd, H<sup>13</sup>), 7.27 (1H, td, H<sup>2</sup>), 7.01 (1H, dd, H<sup>4</sup>), 6.91 (1H, td, H<sup>11</sup>), 6.72 (1H, td, H<sup>12</sup>), 6.18 (1H, dd, H<sup>10</sup>), 2.80 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>) e 2.23 (3H, s, OOC-CH<sub>3</sub>).

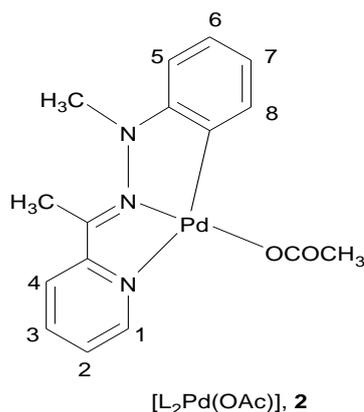


**[L<sub>1</sub>(PdOAc)]**

Struttura chimica e numerazione dei protoni di [L<sub>1</sub>Pd(OAc)].

*Sintesi di [L<sub>2</sub>Pd(OAc)], 2*

L'acetato di palladio (II) (0,154 g, 0,688 mmol) è solubilizzato a riflusso in acido acetico (10 ml). Dopo 25 min, una soluzione rossastra, calda in acido acetico (10 ml) di HL<sub>2</sub> (0,155 g, 0,688 mmol) viene addizionata al sale di palladio. La soluzione rosso scura ottenuta viene scaldata sotto agitazione per 3 h a 60 °C, successivamente viene eliminato il solvente sotto vuoto e il residuo di acido acetico rimosso mediante un azeotropo cicloesano-metanolo. Mediante una ricristallizzazione con metanolo si ottiene un solido marroncino (0.166 g, 62%). P.f: 240-244 °C. Analisi elementare calcolata per C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Pd (PM=389.75): C, 49.31; H, 4.40; N, 10.78. Sperimentale C, 49.05; H, 4.59; N, 10.70. IR (KBr):  $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$  (asym. CO<sub>2</sub>),  $1590 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $1325 \text{ cm}^{-1}$  (sym CO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta = 2.23$  (s, 3H, OCO-CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 6.44 (dt, 1H, H<sup>5</sup>), 6.78 (td, 1H, H<sup>7</sup>), 6.96-7.05 (qt, 2H, H<sup>6,4</sup>), 7.37-7.42 (m, 1H, H<sup>2</sup>), 7.48 (d, 1H, H<sup>8</sup>), 7.80 (td, 1H, H<sup>3</sup>), 8.50 (dt, 1H, H<sup>1</sup>).



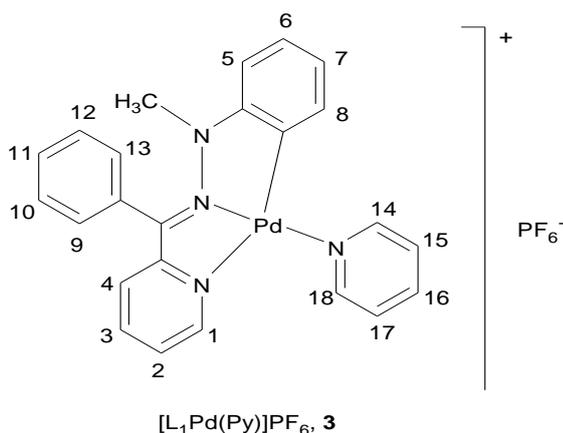
Struttura chimica e numerazione dei protoni di [L<sub>2</sub>Pd(OAc)].

*Sintesi di [L<sub>1,2</sub>Pd(Py)]PF<sub>6</sub>, 3 e 4*

La sintesi dei composti [L<sub>1</sub>PdPy]PF<sub>6</sub>, **3**, ed [L<sub>2</sub>PdPy]PF<sub>6</sub>, **4**, è stata svolta in modo analogo. Viene di seguito indicata la preparazione del complesso **3**.

***[L<sub>1</sub>Pd(Py)]PF<sub>6</sub>, 3***

Della piridina (0.45 ml, 2.05 mmol) è aggiunta ad una soluzione a riflusso in metanolo (10 ml) del complesso **2** (0.080 g, 0.278 mmol). Dopo 1 h, viene aggiunto NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,045 g, 0,205 mmol) sciolto in 2 ml di metanolo. Si ottiene la formazione di un precipitato rosso mattone. La reazione procede sotto agitazione per 12h a temperatura ambiente. Le impurezze sono rimosse con ricristallizzazione in metanolo e il prodotto finale purificato è un solido cristallino arancione. Polvere arancione (0.060 g, 55%). P.f 247-250 °C. Analisi elementare calcolata per C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>PdPF<sub>6</sub> (PM=616.84) : C, 46.73; H, 3.43; N, 9.08. Sperimentale: C, 47.00; H, 3.71; N, 8.80. IR (KBr):  $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $838 \text{ cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C, TMS):  $\delta = 2.88$  (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 6.03 (d, 1H, H<sup>13</sup>), 6.54 (d, 1H, H<sup>10</sup>), 6.60 (t, 1H, H<sup>11</sup>), 7.10 (t, 1H, H<sup>2</sup>), 7.13 (d, 1H, H<sup>4</sup>), 7.54-7.82 (m, 9H, H<sup>3,5,6,7,8,9,15,16,17</sup>), 7.99 (t, 1H, H<sup>12</sup>), 8.26 (m, 1H, H<sup>1</sup>), 9.06 (bs, 2H, H<sup>14,18</sup>).

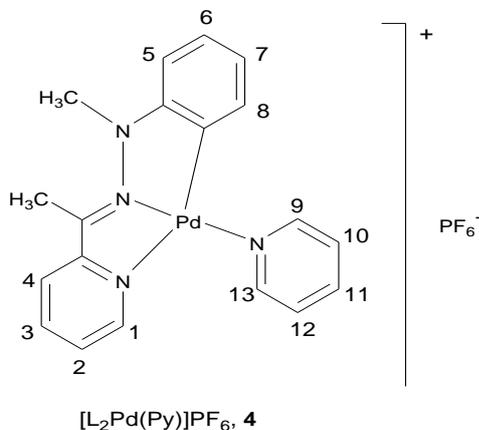


Struttura chimica e numerazione dei protoni di [L<sub>1</sub>Pd(Py)]PF<sub>6</sub>

***[L<sub>2</sub>Pd(Py)]PF<sub>6</sub>, 4***

Resa (0.056 g, 50%). P.f: 200-202 °C. Analisi elementare calcolata per C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>PdPF<sub>6</sub> (PM=554.77): C, 41.14; H, 3.45; N, 3.45. Sperimentale: C, 40.85; H, 3.60; N, 9.80. IR (KBr):  $\nu = 1597 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $837 \text{ cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C, TMS):  $\delta = 2.68$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.44 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 6.04 (bs, 1H, H<sup>5</sup>), 6.61-6.74 (m, 2H, H<sup>2,4</sup>), 7.00 (t,

1H, H<sup>7</sup>), 7.67-7.79 (m, 4H, H<sup>10,11,12,13</sup>), 8.01 (td, 1H, H<sup>6</sup>), 8.2 (td, 2H, H<sup>3,8</sup>), 9.01 (bs, 2H, H<sup>1,9</sup>).



Struttura chimica e numerazione dei protoni di [L<sub>2</sub>Pd(Py)]PF<sub>6</sub>

**Sintesi di  $x[L_{1,2}Pd(PF_6)] \cdot y[PVP]$  5a,c e 6a,c**

La “metallazione” dei polimeri è ottenuta seguendo sempre la stessa procedura e utilizzando rapporti variabili in peso di [L<sub>n</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]/[PVP]. Di seguito è illustrata la sintesi della miscela 80[L<sub>1</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]·20[PVP] **5a**.

**80[L<sub>1</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]·20[PVP], 5a**

Una soluzione di PVP (0.025 g) in metanolo (4 ml) è addizionata ad una soluzione di **1** (0.1 g) in metanolo (8 ml) ed agitata a temperatura ambiente. Dopo 1 h, una soluzione di NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,042 g in 3 ml di metanolo ) è stata aggiunta e si è formato un precipitato color rosso mattone. Dopo 12 ore a temperatura ambiente, il solido in sospensione è filtrato, lavato più volte con metanolo e asciugato. Si ottengono 0.120 g di una polvere rossa. P.f 268-270°C. Analisi elementare calcolata. per 80[Pd(k<sup>3</sup>-N,N,C-L<sub>1</sub>)(PF<sub>6</sub>)]·20[PVP]: C, 48.58; H, 3.61; N, 8.72. Sperimentale: C, 48.17; H, 3.25; N, 8.89. IR (KBr):  $\nu = 1598 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $840 \text{ cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C, TMS):  $\delta = 1.6$  (bs, 6H), 2.8 (bs, N-CH<sub>3</sub>), 6.50 (bs, 2H), 6.70 (bs, 2H), 7.04 (bs, 6H), 7.65 (bs, 12H), 8.00 (bs, 3H), 8.6(bs, 2H).

**50[L<sub>1</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]·50[PVP], 5b**

Solido rosso (0.210 g). P.f 268-270 °C. Anal. Calc. per 50[Pd( $k^3$ -N,N,C-L<sub>1</sub>)(PF<sub>6</sub>)]·50[PVP]: C, 56.31; H, 4.37; N, 9.85. Sperimentale: C, 56.41; H, 4.12; N, 10.24. IR (KBr):  $\nu = 1598 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $840 \text{ cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C, TMS):  $\delta = 1.6$  (bs, 6H), 2.8 (bs, N-CH<sub>3</sub>), 6.50 (bs, 2H), 6.70 (bs, 2H), 7.04 (bs, 6H), 7.65 (bs, 12H), 8.00 (bs, 3H), 8.6(bs, 2H).

**25[L<sub>1</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]·75[PVP], 5c**

Polvere color rosso mattone (0.098 g). P.f 205-208 °C. Analisi elementare calcolata per 25[Pd( $k^3$ -N,N,C-L<sub>1</sub>)(PF<sub>6</sub>)]·75[PVP]: C, 65.33; H, 5.26; N, 11.17. Sperimentale: C, 64.94; H, 5.31; N, 11.44. IR (KBr):  $\nu = 1598 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $841 \text{ cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C, TMS):  $\delta = 1.6$  (bs, 6H), 2.8 (bs, N-CH<sub>3</sub>), 6.6 (bs, 6H), 7.65 (bs, 12H), 8.00 (bs, 3H), 8.2 (bs, 2H), 8.6 (bs, 2H).

**80[L<sub>2</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]·20[PVP], 6a**

Polvere rosso scura (0.145 g). P.f 248-250 °C. Analisi elementare calcolata. per 80[Pd( $k^3$ -N,N,C-L<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)]·20[PVP]: C, 43.43; H, 3.64; N, 9.65. Sperimentale: C, 43.02; H, 3.63; N, 9.99. IR (KBr):  $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $840 \text{ cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C, TMS):  $\delta = 1.6$  (bs, 6H) 2.62 (bs, -CH<sub>3</sub>), 3.3 (bs, N-CH<sub>3</sub>), 5.8 (bs, 2H), 6.60 (m, 12H), 7.04 (m, 6H), 7.7 (bs, 12H), 8.00 (bs, 3H), 8.6 (bs, 2H).

**50[L<sub>2</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]·50[PVP], 6b**

Solido rosso scuro (0.2 g). P.f 248-250°C. Analisi. Calcolata. per 50[Pd( $k^3$ -N,N,C-L<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)]·50[PVP]: C, 54.28; H, 4.55; N, 10.74. Sperimentale: C, 54.38; H, 4.65; N, 10.87. IR (KBr):  $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $840 \text{ cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C, TMS):  $\delta = 1.6$  (bs, 6H), 2.62 (bs, -CH<sub>3</sub>), 3.3 (bs, N-CH<sub>3</sub>), 5.8 (bs, 2H), 6.60 (bs, 12H), 7.04 (bs, 6H), 7.7 (bs, 12H), 8.00 (bs, 12H), 8.6 (bs, 2H).

**25[L<sub>2</sub>Pd(PF<sub>6</sub>)]·75[PVP], 6c**

Solido rosso mattone (0.095 g). P.f 215-218°C. Analisi. Calcolata. per 25[Pd( $k^3$ -N,N,C-L<sub>2</sub>)(PF<sub>6</sub>)]·75[PVP]: C, 60.79; H, 5.10; N, 11.39. Sperimentale: C, 60.34; H, 5.43; N, 11.15. IR (KBr):  $\nu = 1598 \text{ cm}^{-1}$  (C=N),  $842 \text{ cm}^{-1}$  (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C, TMS):

$\delta$  = 1.6 (bs, 6H), 2.62 (bs, -CH<sub>3</sub>), 3.3 (bs, N-CH<sub>3</sub>), 5.8 (bs, 2H), 6.6 (bs, 12H), 8.25 (bs, 12H), 8.6 (bs, 2H).

### **Bibliografia**

3. (a) B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, D.W. Bruce, in: J.A. McCleverty, T.B. Meyer (Eds.) *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 6, Elsevier, Oxford, 2003; (b) D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 1138.
- 4 (a) O. Ostroverkhova, W.E. Moerner, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3267; (b) R. Termine M. Talarico, I. Aiello, D. Dattilo, D. Pucci, M. Ghedini, A. Golemme, *Opto-Electron. Rev.*, 2005, **13**, 287.
- 5 M. La Deda, M. Ghedini, I. Aiello, T. Pugliese, F. Barigelletti, G. Accorsi, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 857 and references therein.
- 6 S.-W. Lai, T.-C. Cheung, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, S.-M. Peng and C.-M. Che, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 255.
- 7 F. Neve, A. Crispini, C. Di Pietro and S. Campagna, *Organometallics*, 2002, **21**, 3511
- 8 M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, M. La Deda, *Dalton Trans.*, 2004, 1386-1392.
- 9 M. Ghedini, I. Aiello, A. Roviello, *Acta Polymer.*, 1997, **48**, 400.
- 10 F. Cariati, U. Caruso, E. Centore, A. De Maria, M. Fusco, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 548.
- 11 (a) C.-C. Kwok, S.-C. Yu, I.H.T. Sham, C.-M. Che, *Chem. Commun.*, 2004, 2512; (b) U. Caruso, R. Centore, B. Panunzi, A. Roviello, A. Tuzi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2747.