



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI  
COMPLESSI DI PALLADIO E PLATINO CON  
LEGANTI DICARBENICI MACROCICLICI**

**RELATORE: DOTT.SSA CRISTINA TUBARO**

**CONTRORELATORE: DOTT. ANDREA SARTOREL**

**LAUREANDO: EDOARDO BRESSAN**

**ANNO ACCADEMICO 2011/2012**



# INDICE

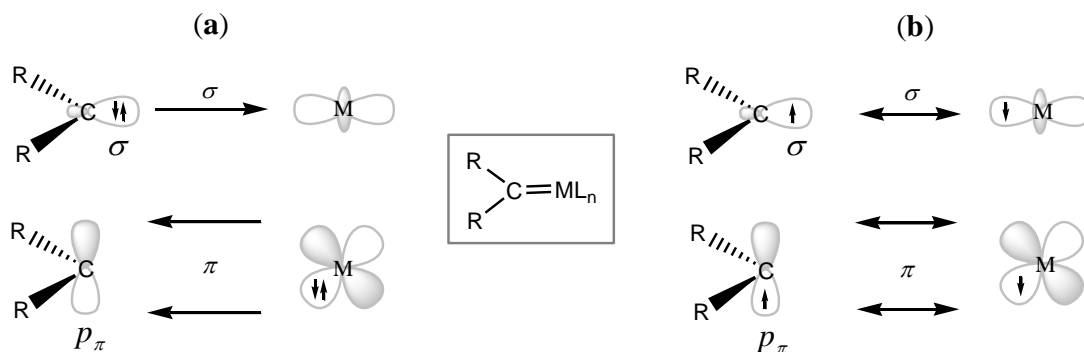
<b>Capitolo 1: INTRODUZIONE</b> .....	1
1.1 Complessi di metalli di transizione con leganti carbenici N-eterociclici .....	1
1.2 Sintesi di complessi carbenici N-eterociclici dei metalli del gruppo 10 .....	3
1.3 Leganti macrociclici contenenti carbeni N-eterociclici.....	5
1.4 Complessi dei metalli del gruppo 10 con leganti macrociclici contenenti carbeni N-eterociclici .....	6
1.5 Complessi dei metalli del gruppo 11 con leganti macrociclici contenenti carbeni N-eterociclici .....	9
<b>Capitolo 2: SCOPO DELLA TESI</b> .....	11
<b>Capitolo 3: RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	13
3.1 Sali precursori dei leganti carbenici N-eterociclici .....	13
3.2 Complessi dicarbenici di platino(II) con leganti macrociclici .....	14
3.3 Complessi dicarbenici di platino(IV) con leganti macrociclici .....	16
3.4 Prove di reattività in tubo dei complessi dicarbenici di palladio(II) [ $\text{PdBr}_2\text{L}^1$ ] (5), [ $\text{PdBr}_2\text{L}^2$ ] e [ $\text{PdBr}_2\text{L}^3$ ] .....	21
3.5 Sintesi di un complesso dicarbenico di oro(I) con il legante macrociclico $\text{L}^2$ .....	28
<b>Capitolo 4: CONCLUSIONI</b> .....	33
<b>Capitolo 5: PARTE SPERIMENTALE</b> .....	35
5.1 Strumentazione .....	35
5.2 Reagenti e solventi .....	36
5.3 Sintesi dei substrati di partenza .....	38
5.3.1 Sintesi di 1,3-di-(1H-imidazol-1-il)propano .....	38
5.3.2 Sintesi di $\text{H}_2\text{-L}^1(\text{Br})_2$ .....	38
5.3.3 Sintesi di $\text{H}_2\text{-L}^4(\text{Br})_2$ .....	39
5.4 Sintesi del complesso dicarbenico di platino(II) [ $\text{PtBr}_2\text{L}^2$ ] (1) .....	40

5.5 Sintesi dei complessi dicarbenici di platino(IV).....	41
5.5.1 Sintesi del complesso $[\text{PtBr}_4\text{L}^1]$ ( <b>2</b> ).....	41
5.5.2 Sintesi del complesso $[\text{PtBr}_4\text{L}^2]$ ( <b>3</b> ).....	42
5.5.3 Sintesi del complesso $[\text{PtBr}_4\text{L}^3]$ ( <b>4</b> ).....	43
5.6 Sintesi dei complessi dicarbenici di palladio(II) .....	43
5.6.1 Sintesi del complesso $[\text{PdBr}_2\text{L}^1]$ ( <b>5</b> ).....	44
5.6.2 Tentativo di sintesi del complesso $[\text{PdBr}_2\text{L}^4]$ .....	44
5.7 Ulteriori caratterizzazioni e prove di reattività in tubo dei complessi dicarbenici di palladio(II) $[\text{PdBr}_2\text{L}^1]$ ( <b>5</b> ), $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$ e $[\text{PdBr}_2\text{L}^3]$ .....	45
5.7.1 Caratterizzazione ESI-MS dei complessi $[\text{PdBr}_2\text{L}^3]$ e $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$ ....	46
5.7.2 Reattività del complesso ( <b>5</b> ) con $\text{Br}_2$ .....	46
5.7.3 Reattività del complesso ( <b>5</b> ) con $\text{LiBr}$ .....	47
5.7.4 Reattività del complesso ( <b>5</b> ) con $\text{NBu}_4\text{Br}$ .....	47
5.7.5 Reattività del complesso ( <b>5</b> ) con $\text{LiI}$ .....	47
5.7.6 Reattività del complesso $[\text{PdBr}_2\text{L}^3]$ con $\text{LiBr}$ .....	48
5.7.7 Reattività del complesso $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$ con $\text{LiBr}$ .....	48
5.7.8 Tentativo di ossidazione del complesso ( <b>5</b> ).....	49
5.8 Tentativi di sintesi dei complessi dicarbenici di nichel(II).....	49
5.8.1 Tentativo di sintesi del complesso $[\text{NiBr}_2\text{L}^2]$ .....	49
5.8.2 Tentativo di sintesi del complesso $[\text{NiBr}_2\text{L}^1]$ .....	50
5.9 Sintesi del complesso dicarbenico di oro(I) $[\text{Au}_2\text{L}^2_2](\text{PF}_6)_2$ ( <b>6</b> ) .....	50
5.10 Reazione di Sonogashira tra 4-bromoacetofenone e fenilacetilene catalizzata da $[\text{PdBIMBr}_2]$ .....	52
<b>Capitolo 6: BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>53</b>

# Capitolo 1: INTRODUZIONE

## 1.1 Complessi di metalli di transizione con leganti carbenici N-eterociclici

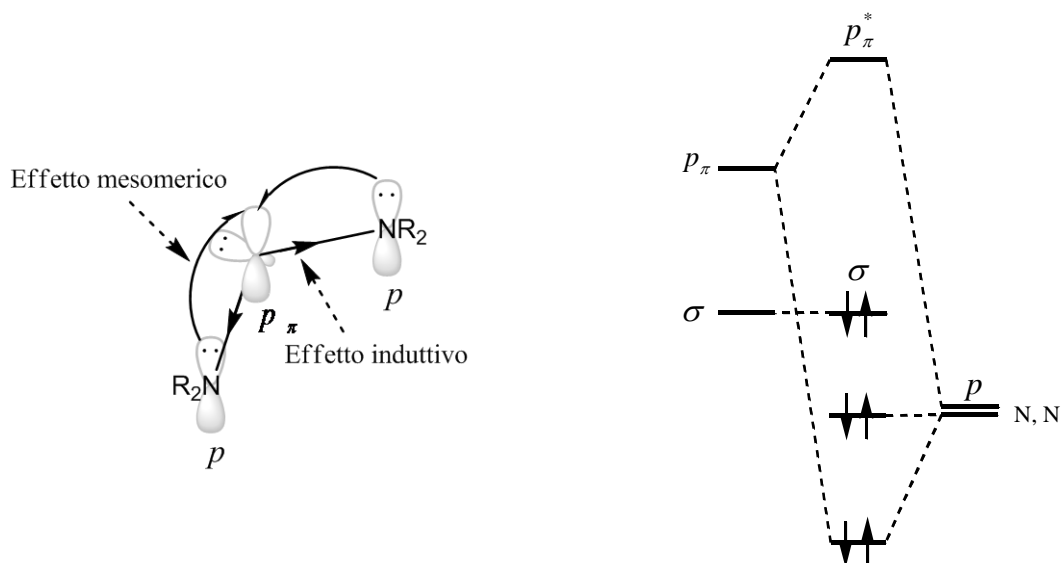
I complessi carbenici di metalli di transizione sono classificati, a seconda della natura del doppio legame formale metallo-carbonio, in due categorie: complessi carbenici di tipo Fischer (carbeni di Fischer) e complessi carbenici di tipo Schrock (carbeni di Schrock). La prima categoria di complessi presenta un carbene in stato di singoletto ed è caratterizzata da un legame metallo-carbonio risultato di una formale  $\sigma$ -donazione del carbonio carbenico verso il centro metallico e di una retrodonazione  $\pi$  da parte del centro metallico verso l'orbitale  $p$  vuoto del carbonio; nei complessi carbenici di tipo Schrock il legame metallo-carbonio deriva invece da una formale interazione tra il carbene in stato di tripletto ed il centro metallico (**Figura 1**).



**Figura 1:** Rappresentazione schematica di (a) legame di tipo Fischer  $\sigma$ -donatore e  $\pi$ -accettore e (b) legame covalente di tipo Schrock in complessi carbenici.

I carbeni N-eterociclici costituiscono una categoria di carbeni classificabile tra i carbeni di tipo Fischer. Tuttavia, contrariamente a quanto avviene per i classici carbeni di tipo Fischer, questa classe di carbeni si lega al metallo di transizione solo mediante  $\sigma$ -donazione e la  $\pi$ -retrodonazione è trascurabile; per identificare schematicamente questa condizione i legami formati dai carbeni N-eterociclici con il centro metallico vengono rappresentati come legami singoli.

Questo è vero soprattutto per quei carbeni come imidazol-2-ilidene e imidazolin-2-ilidene che presentano in  $\alpha$  al carbonio carbenico due atomi di azoto i quali, mediante una  $\pi$ -donazione  $N \rightarrow C$ , determinano un notevole aumento dell'energia dell'orbitale  $p_{\pi}^*$  vuoto del centro carbenico come descritto in **Figura 2**. In seguito all'aumento dell'energia di questo orbitale diventa difficile la  $\pi$ -retrodonazione da parte del centro metallico e viene anche annullata la reattività di tipo elettrofilico del carbonio carbenico, tipica invece dei carbeni di tipo Fischer classici.



**Figura 2:** Diagramma orbitalico che descrive l'effetto della donazione  $\pi$  degli atomi di azoto in  $\alpha$  al centro carbenico (effetto mesomerico).

La scelta di utilizzare carbeni N-eterociclici come leganti è dettata dal loro interesse applicativo e teorico: risultano infatti particolarmente stabili grazie alla presenza in  $\alpha$  al carbonio carbenico di due atomi di azoto contemporaneamente  $\sigma$ -accettori e  $\pi$ -donatori. La coppia di elettroni carbenica viene quindi stabilizzata per effetto induttivo ed allo stesso tempo si ha, come visto, una parziale donazione di densità elettronica dagli atomi di azoto all'orbitale  $p$  vuoto del carbonio carbenico (effetto mesomerico).

Nel corso degli ultimi quindici anni i carbeni N-eterociclici si sono imposti all'attenzione generale come una classe di leganti alternativi o complementari a quelli più classici, generalmente basati sul fosforo (fosfine, fosfiti, etc.) o sull'azoto (ammine, immine, etc.). I complessi con leganti carbenici N-eterociclici presentano infatti un numero di vantaggi maggiore rispetto ai corrispondenti complessi fosfinici, quali:

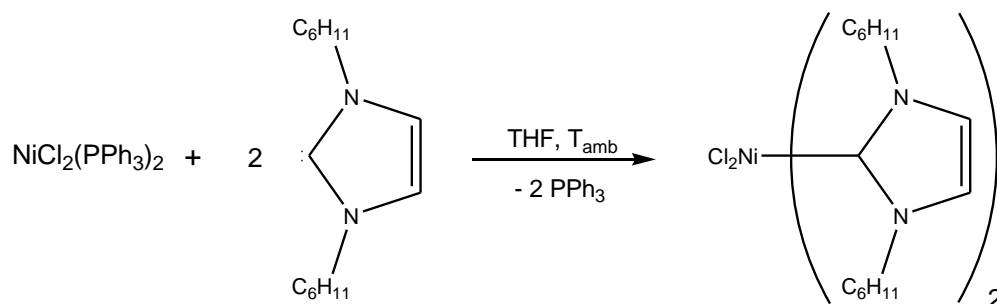
- alta stabilità e resistenza anche in condizioni di reazione forzate, come ad esempio ambiente fortemente acido ed elevate temperature.
- buona stabilità all'ossidazione, a differenza dei leganti fosfinici che tendono facilmente ad ossidarsi per dare i corrispondenti ossidi.
- limitata dissociazione del legante in soluzione, dovuta alla elevata forza del legame M-C. Calcoli teorici hanno infatti dimostrato che l'energia di legame M-L per i carbeni N-eterociclici è circa 44-54 kcal/mol, significativamente più elevata ad esempio di quella per le fosfine (25-37 kcal/mol)<sup>[1]</sup>.

## 1.2 Sintesi di complessi carbenici N-eterociclici dei metalli del gruppo 10

I complessi N-eterociclici dei metalli del gruppo 10 vengono preparati principalmente seguendo tre tipologie di sintesi: (i) reazione tra un carbene libero e un opportuno precursore metallico, (ii) transmetallazione del legante carbenico da complessi di Ag(I) e (iii) deprotonazione *in situ* di sali di azolio, precursori dei leganti carbenici, in presenza di un complesso metallico contenente anioni basici<sup>[2]</sup>.

### *(i) reazione tra un carbene libero e un opportuno precursore metallico*

Questa via di sintesi prevede una reazione in due stadi: nel primo stadio il carbene libero viene sintetizzato tramite reazione tra il rispettivo sale di imidazolio e una base forte (NaH, KO<sup>t</sup>Bu, NaOAc). Il carbene così generato in soluzione viene fatto reagire con un opportuno complesso metallico che presenta siti di coordinazione liberi o che possono essere facilmente resi disponibili. Un esempio è la reazione in tetraidrofurano tra il carbene libero 1,3-dicicloesilimidazol-ilidene e il complesso [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] con formazione del complesso dicarbenico di Ni(II) (**Schema 1**).

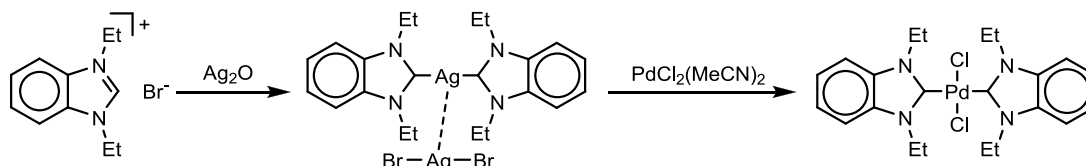


**Schema 1:** Sintesi di un complesso dicarbenico mononucleare di Ni(II) a partire da un carbene libero<sup>[3]</sup>.

Questa procedura sintetica è la più utilizzata con centri metallici a sinistra nella serie di transizione, mentre con i metalli del gruppo 10 (e talvolta 11) viene preferita la generazione del carbene in ambiente basico direttamente in presenza del precursore metallico, seguendo una procedura simile a quella descritta nel punto (iii).

(ii) *transmetallazione del legante carbenico da complessi di Ag(I)*

Questo cammino di reazione, sempre in due stadi, è stato ottimizzato da Lin *et al.*<sup>[4]</sup>. Il sale di azolio, precursore del legante carbenico, viene deprotonato da Ag<sub>2</sub>O formando così un complesso carbenico di Ag(I); successivamente questo viene fatto reagire con un opportuno precursore metallico per dare un trasferimento quantitativo del legante carbenico dall'argento al metallo del gruppo 10. Questo tipo di sintesi è risultata utile per la formazione di complessi di molti altri metalli di transizione, perché presenta il vantaggio di poter lavorare in condizioni blande (temperatura ambiente) e le reazioni sono generalmente pulite, ovvero senza la formazione di prodotti secondari.

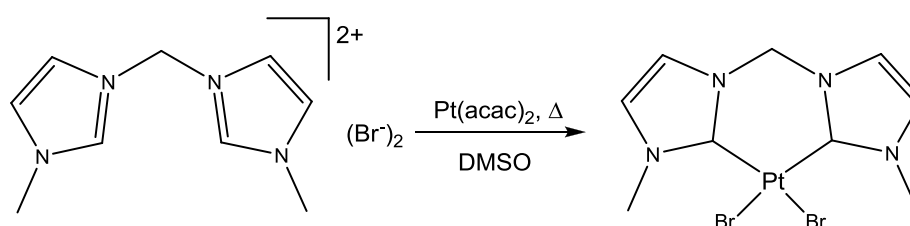


**Schema 2:** Sintesi di un complesso dicarbenico mononucleare di Pd(II) per transmetallazione da un complesso dicarbenico di Ag(I)<sup>[4]</sup>.



(iii) *deprotonazione in situ* di sali di azolio, precursori dei leganti carbenici, in presenza di un complesso metallico contenente anioni basici

A differenza delle sintesi descritte precedentemente questa viene eseguita in un solo stadio e prevede la deprotonazione *in situ* del precursore carbenico ad opera dell'anione basico già presente nella sfera di coordinazione del complesso/sale metallico utilizzato (generalmente  $M(\text{OAc})_2$  o  $M(\text{acac})_2$ ). Il carbene così formato si coordina immediatamente al centro metallico.



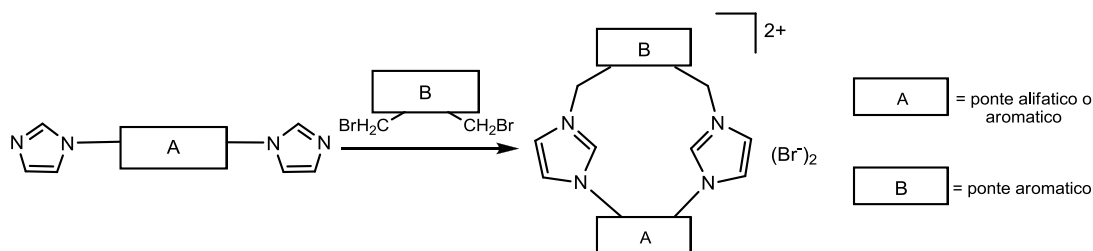
**Schema 3:** Sintesi di un complesso dicarbenico mononucleare di Pt(II) per deprotonazione *in situ* del corrispondente sale di diimidazolio<sup>[5]</sup>.

### 1.3 Leganti macrociclici contenenti carbeni N-eterociclici

Recentemente si è sviluppato un certo interesse per sali di diimidazolio aventi struttura macrociclica, nella fattispecie ciclofani con azoli come linker e loro analoghi<sup>[6]</sup>.

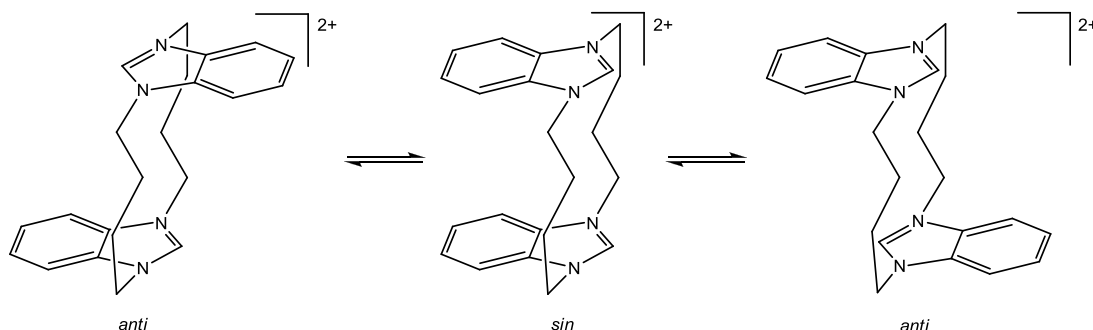
Molti aspetti di questi sali sono stati studiati inclusi sintesi, comportamento conformazionale, struttura e proprietà come recettori anionici; inoltre è interessante notare che le unità imidazoliche e benzimidazoliche sono precursori di carbeni N-eterociclici.

La sintesi generalmente consiste nella reazione tra un poliazolo con ponte arenico o alifatico e un appropriato poli(bromometil)arene in un solvente adatto, a riflusso o a temperatura ambiente.



**Schema 4:** Strategia di sintesi per preparare i sali precursori dei leganti dicarbenici N-eterociclici.

Queste specie in soluzione hanno mostrato un comportamento dinamico che è stato spiegato in termini di interconversione tra le conformazioni *sin* e *anti*.



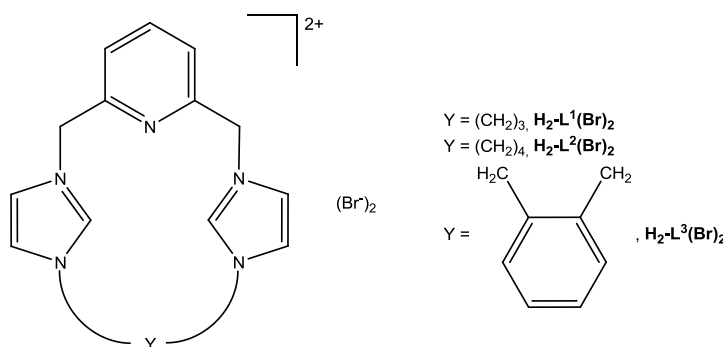
**Schema 5:** Conformazioni *sin* e *anti* di un macrociclo con due azoli collegati da ponti alchilici<sup>[6]</sup>.

L'equilibrio descritto nello **Schema 5** è stato studiato attraverso analisi  $^1\text{H}$  NMR che ha permesso di osservare come alcune specie presentino una singola conformazione rigida nella scala dei tempi dell'NMR e altre ne possiedano due la cui interconversione può avvenire a velocità variabile e dipendente dalla temperatura e da fattori sterici.

## 1.4 Complessi dei metalli del gruppo 10 con leganti macrociclici contenenti carbeni N-eterociclici

In un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> è stato iniziato uno studio in cui si è posta particolare attenzione all'utilizzo dei sali descritti nel paragrafo precedente come precursori di leganti dicarbenici; in particolare sono stati presi in considerazione i sali rappresentati in **Figura 3**. I derivati dicarbenici ottenibili da questi sali, previa deprotonazione dei gruppi C-H in posizione 2 dell'anello eterociclico, possono in linea teorica comportarsi come leganti tridentati *CNC* attraverso i due carboni

carbenici e l'atomo di azoto del gruppo lutidinico a ponte. L'interesse per questo tipo di leganti è nato da un recente lavoro di Hahn *et al.*<sup>[8]</sup> che hanno sintetizzato i complessi di palladio(II) e argento(I) con il legante dicarbenico  $L^2$  avente un ponte butilenico e un linker lutidinico fra i due anelli eterociclici.



**Figura 3:** Sali precursori dei leganti utilizzati per sintetizzare complessi dei metalli del gruppo 10.

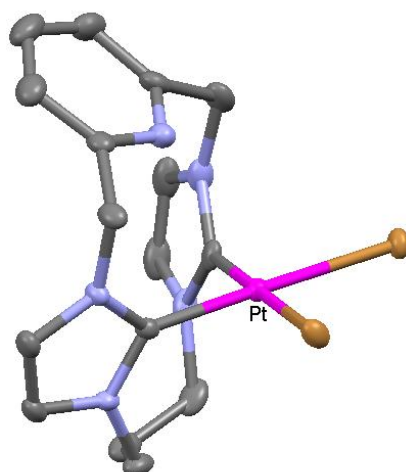
Nel caso del palladio è stato possibile ottenere solo il complesso quadrato planare con in posizione *cis* i due carboni carbenici come gruppi donatori, mentre l'azoto piridinico rimane non coordinato ad una distanza Pd...N di circa 2.88 Å. Prendendo spunto da questo lavoro si è deciso di estendere la sintesi di complessi di palladio(II) anche a leganti dicarbenici macrociclici diversi, caratterizzati comunque dalla presenza di un gruppo basico (es. piridina) a ponte fra le due unità carbeniche. La struttura di questi è stata progettata con lo scopo di valutare l'attività catalitica dei corrispondenti complessi di palladio(II) nella reazione di Sonogashira *copper-free* e nello sviluppo di idrogeno da soluzioni acide da parte dei complessi di Ni(II) e Pt(II).

La presenza in uno stesso sistema di un acido di Lewis (il centro metallico) e di una base di Lewis (l'azoto piridinico) legati tra loro ma impossibilitati ad interagire direttamente costituisce una coppia di Lewis frustrata (*"frustrated Lewis pair"*)<sup>[9]</sup>; questi sistemi mostrano la capacità di attivare piccole molecole come H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> etc. mediante attacco elettrofilo e nucleofilo simultanei. Per quanto nella loro formulazione originale questi sistemi non contenessero metalli, in letteratura sono presenti esempi di efficace applicazione del concetto di coppia di Lewis frustrata anche a sistemi contenenti metalli di transizione<sup>[10]</sup>; questi rappresentano un esempio di catalisi cooperativa, ovvero di reazioni dove l'azione catalitica del centro metallico è enfatizzata dai leganti coordinati. Secondo queste premesse quindi la

presenza del gruppo basico a ponte fra le due unità carbeniche dei leganti dei complessi di Pd(II), Ni(II) e Pt(II) dovrebbe migliorare l'attività catalitica dei complessi stessi nelle reazioni sopra considerate.

Modificando opportunamente e adattando le vie di sintesi già presenti in letteratura, in precedenti lavori di tesi sono stati sintetizzati i sali precursori sopra mostrati, i complessi di Pd(II) con tutti e tre i diversi leganti e i complessi di Pt(II) con i leganti  $L^1$  e  $L^3$ .

I composti sono stati caratterizzati mediante analisi elementare,  $^1H$  NMR e  $^{13}C$  NMR. In particolare, la struttura del complesso di Pt(II) con il legante  $L^1$  è stata determinata mediante diffrazione ai raggi X su cristallo singolo (**Figura 4**) ed è risultata essere in accordo con quella nota per l'analogo complesso di Pd(II) avente però il legante  $L^2$ <sup>[8]</sup>.



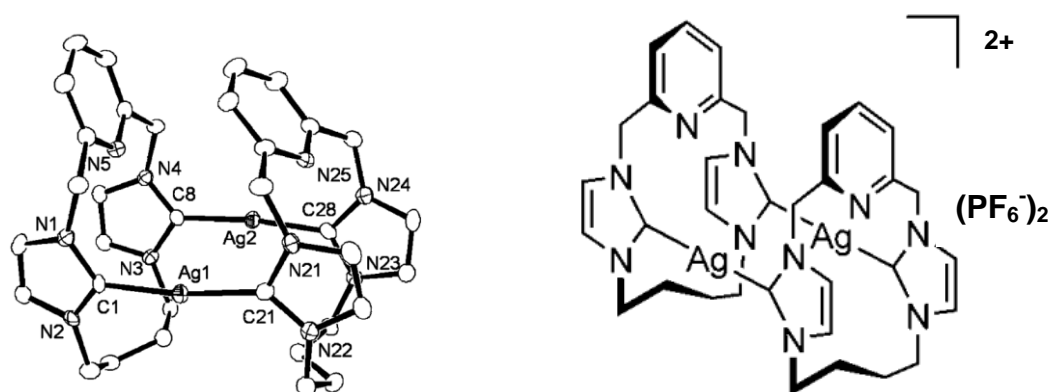
**Figura 4:** Struttura molecolare del complesso di Pt(II)  $[PtBr_2L^1]$ <sup>[7]</sup>.

Il centro metallico assume una geometria di coordinazione quadrato planare con i due carbeni costretti in posizione *cis* dalla lunghezza dei ponti e il gruppo piridinico non coordinato ma a distanza relativamente breve (Pt...N 2.92 Å).

Un punto critico degli studi effettuati finora è però rappresentato dai complessi di palladio; gli spettri NMR protonici dei solidi isolati hanno mostrato la presenza di un secondo set di segnali di difficile interpretazione e non riconducibile ai complessi mononucleari di formula generale  $[PdBr_2L]$ , che rappresentano la specie maggioritaria.

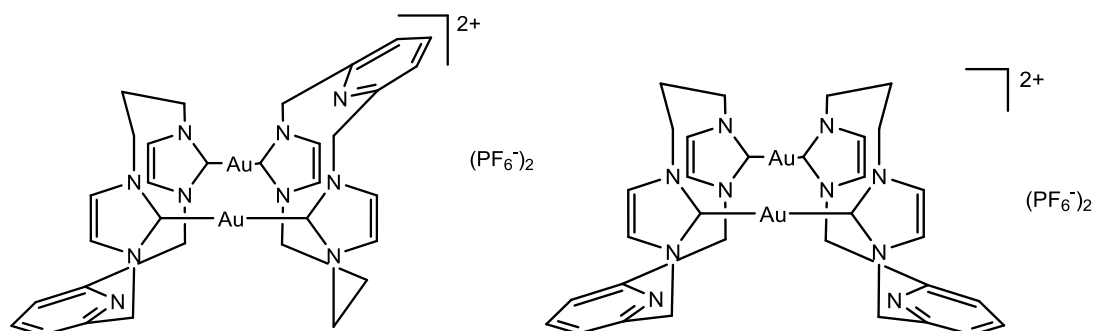
## 1.5 Complessi dei metalli del gruppo 11 con leganti macrociclici contenenti carbeni N-eterociclici

Generalmente i metalli del gruppo 11, in particolare Cu(I), Ag(I) e Au(I), presentano con leganti carbenici una coordinazione di tipo lineare. Nel caso di leganti dicarbenici macrociclici, come quelli descritti nel paragrafo precedente, ogni centro metallico è coordinato a due gruppi imidazol-ilidenici appartenenti a due unità macrocicliche distinte; il legante infatti non sarebbe in grado di accomodare, per motivi sterici e di distorsione dell'anello, il centro metallico all'interno del macrociclo stesso. È stato osservato quindi come in queste situazioni i donatori carbenici ruotino al di fuori del piano individuato dal macrociclo per formare complessi dinucleari; un esempio di questo comportamento può essere osservato nel complesso di Ag(I) con il legante  $L^2$ .



**Figura 5:** Struttura molecolare e rappresentazione grafica del complesso  $sin-[Ag_2L_2](PF_6)_2$  riportate da Hahn *et al.*<sup>[8]</sup>.

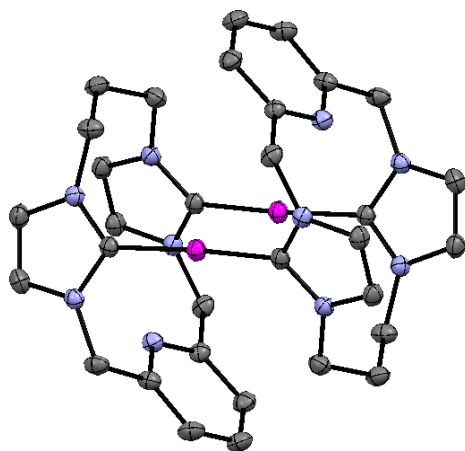
Data la natura della coordinazione è possibile la formazione di due isomeri, *sin* e *anti*, che differiscono per l'orientazione relativa dei due leganti. Questo fatto è stato riscontrato sia con centri metallici di Ag(I)<sup>[7]</sup> che di Au(I)<sup>[11]</sup>.



**Figura 6:** Strutture dei due possibili isomeri del complesso  $[\text{Au}_2\text{L}^1_2](\text{PF}_6)_2$ , rispettivamente *anti* e *sin*.

Le proporzioni in cui gli isomeri sono presenti nei diversi prodotti sono differenti per ogni complesso e dipendono sia dal metallo che dal legante coinvolti.

Ad esempio con il legante a ponte propilenico anziché butilenico, il complesso di argento che si isola come specie maggioritaria è quello in configurazione *anti* e non *sin* (confronto **Figura 5** con **Figura 7**).

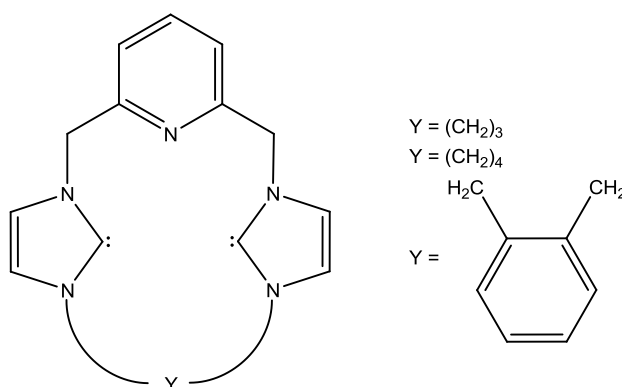


**Figura 7:** Struttura molecolare dello ione *anti*- $[\text{Ag}_2\text{L}^1_2]^{2+}$ .

## Capitolo 2: SCOPO DELLA TESI

I complessi carbenici NHC con metalli dei gruppi 10 e 11 hanno una chimica molto estesa e studiata sia per quanto riguarda gli aspetti strutturali sia per le proprietà catalitiche.

La prima parte di questo lavoro di Tesi consiste nel sintetizzare e caratterizzare alcuni nuovi complessi di platino(II) e oro(I) con leganti macrociclici del tipo rappresentato in figura.



I complessi verranno preparati seguendo una strategia sintetica che prevede la deprotonazione *in situ* dei sali di azolio in presenza di un opportuno precursore metallico.

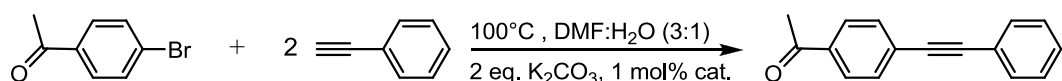
Successivamente si intende investigare la reattività dei complessi di platino(II) e dei relativi complessi di palladio(II), con lo scopo di approfondire i seguenti aspetti:

- si cercherà di verificare se sia possibile ottenere un complesso di platino o palladio in cui il macrociclico possa agire come legante tridentato *CNC*. La dimensione del macrociclo (in particolare la lunghezza del ponte non piridinico tra i due anelli carbenici) impone una coordinazione *cis* delle due unità imidazol-ilideniche in una geometria quadrato planare, tipica dei complessi di palladio e platino in stato di ossidazione +II; questo impedisce la coordinazione dell'azoto piridinico al centro metallico. Per superare questo aspetto, verrà studiata la reazione di addizione ossidativa con bromo ai complessi di platino(II) e palladio(II). Ci si aspetta infatti che passando da

una geometria quadrato planare ad una ottaedrica, si possa forzare la coordinazione dell'azoto piridinico per motivi di ingombro sterico.

- come accennato nel **paragrafo 1.4** gli spettri NMR dei solidi isolati nella sintesi dei complessi di Pd(II) presentano due set di segnali, di cui solo il maggioritario relativo alla specie attesa, ovvero il complesso [PdBr<sub>2</sub>L] avente nella sfera di coordinazione due bromuri e un legante dicarbenico macrociclico (L). Si vuole comprendere la natura della specie minoritaria e questo è fondamentale per una corretta interpretazione dei risultati catalitici preliminari ottenuti nella reazione di Sonogashira (*vide infra*).

I complessi di palladio(II) sono stati utilizzati in un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> come catalizzatori nella reazione di Sonogashira *copper-free*, risultando più attivi di altri complessi carbenici riportati in letteratura.



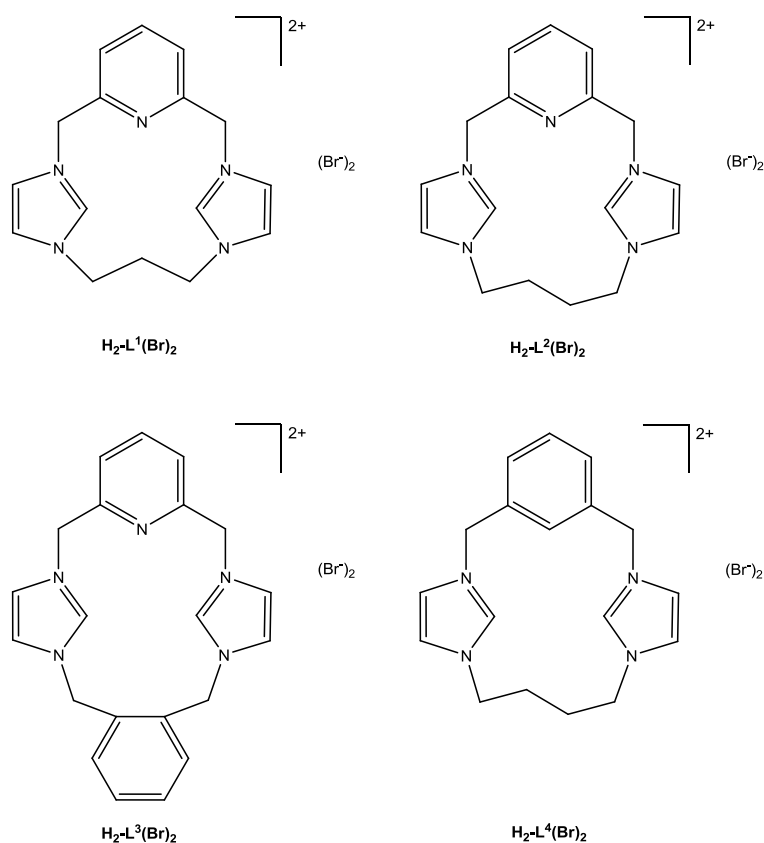
Con lo scopo di verificare se la presenza di un gruppo basico all'interno dei complessi eserciti un effetto positivo nel determinarne l'efficienza catalitica, verrà effettuato un test catalitico nelle stesse condizioni utilizzate in precedenza ma impiegando come catalizzatore un complesso dicarbenico non macrociclico e soprattutto senza gruppi basici pendenti.



## Capitolo 3: RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.1 Sali precursori dei leganti carbenici N-eterociclici

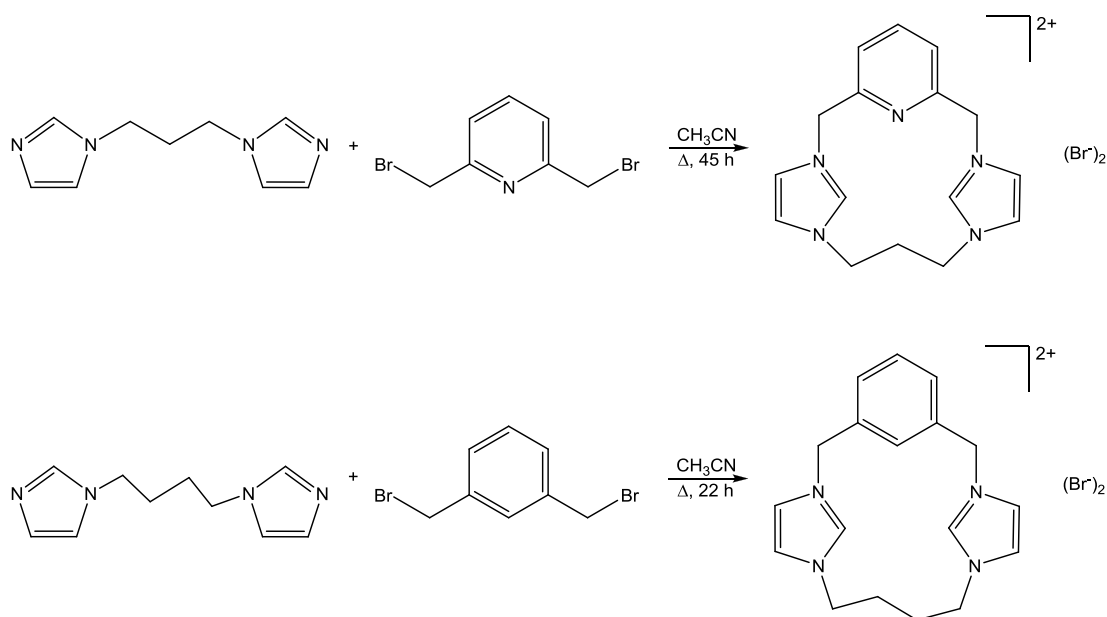
I quattro leganti dicarbenici utilizzati nella sintesi dei complessi di palladio(II) e platino(II) derivano dai sali mostrati in **Figura 8**; di questi  $\text{H}_2\text{-L}^1(\text{Br})_2$ ,  $\text{H}_2\text{-L}^2(\text{Br})_2$  e  $\text{H}_2\text{-L}^3(\text{Br})_2$  erano già presenti nel laboratorio dove è stato svolto questo lavoro di tesi mentre si è sintetizzato il composto  $\text{H}_2\text{-L}^4(\text{Br})_2$  e risintetizzato  $\text{H}_2\text{-L}^1(\text{Br})_2$ .



**Figura 8:** Sali precursori dei leganti dicarbenici utilizzati in questo lavoro di tesi.

La sintesi del sale di diimidazolio  $\text{H}_2\text{-L}^1(\text{Br})_2$  è stata eseguita facendo riferimento al metodo messo a punto in un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> e consiste nella lenta aggiunta in alta diluizione dei reagenti (nel caso specifico 1,3-di-(1H-imidazol-1-il)propano e 2,6-bis(bromometil)piridina) in modo da privilegiare la ciclizzazione rispetto a reazioni competitive di oligo- o polimerizzazione.

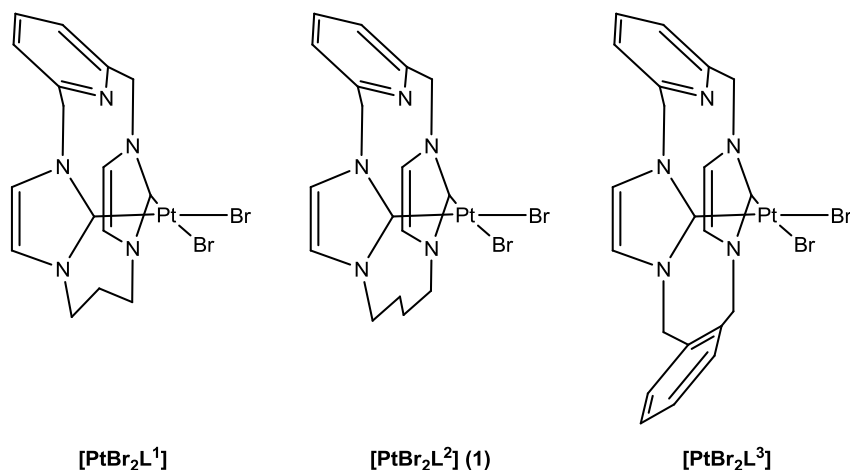
Anche il composto  $\text{H}_2\text{-L}^4(\text{Br})_2$ , essendo un analogo di  $\text{H}_2\text{-L}^2(\text{Br})_2$ , è stato sintetizzato secondo la procedura già ottimizzata per quest'ultimo con buoni risultati; lo spettro  $^1\text{H}$  NMR ha confermato la somiglianza tra i due sali con le dovute differenze soprattutto nella zona aromatica a causa della presenza di un gruppo m-xililenico al posto di uno lutidinico.



**Schema 6:** Schemi di reazione per la sintesi dei precursori dei leganti carbenici N-eterociclici  $\text{H}_2\text{-L}^1(\text{Br})_2$  e  $\text{H}_2\text{-L}^4(\text{Br})_2$ .

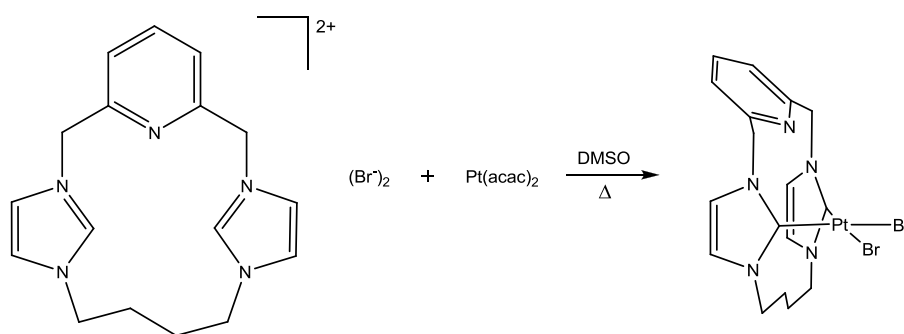
### 3.2 Complessi dicarbenici di platino(II) con leganti macrociclici

In **Figura 9** sono mostrati i complessi di Pt(II) utilizzati in questo lavoro di tesi; di questi  $[\text{PtBr}_2\text{L}^2]$  (**1**) è stato sintetizzato secondo la procedura mostrata nello **Schema 7** mentre  $[\text{PtBr}_2\text{L}^1]$  e  $[\text{PtBr}_2\text{L}^3]$  erano già stati sintetizzati nell'ambito di un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup>.



**Figura 9:** Complessi dicarbenici di Pt(II) utilizzati in questo lavoro di tesi.

La sintesi è comune a tutti e tre i composti e consiste nel far reagire in atmosfera inerte il precursore metallico Pt(acac)<sub>2</sub> e il sale di diimidazolio necessario (in questo caso **H<sub>2</sub>-L<sup>2</sup>(Br)<sub>2</sub>**) in DMSO riscaldando la soluzione a 60 °C per 2 h, 80 °C per 2 h e a 110 °C per una notte. Una tale sequenza di stadi di riscaldamento è derivata da lavori di letteratura inerenti alla sintesi di analoghi complessi dicarbenici di platino(II) e palladio(II)<sup>[5]</sup>. Il solido ottenuto viene lavato con CH<sub>3</sub>CN e THF dopo aver allontanato il solvente.



**Schema 7:** Schema di reazione per la sintesi del complesso **(1)**.

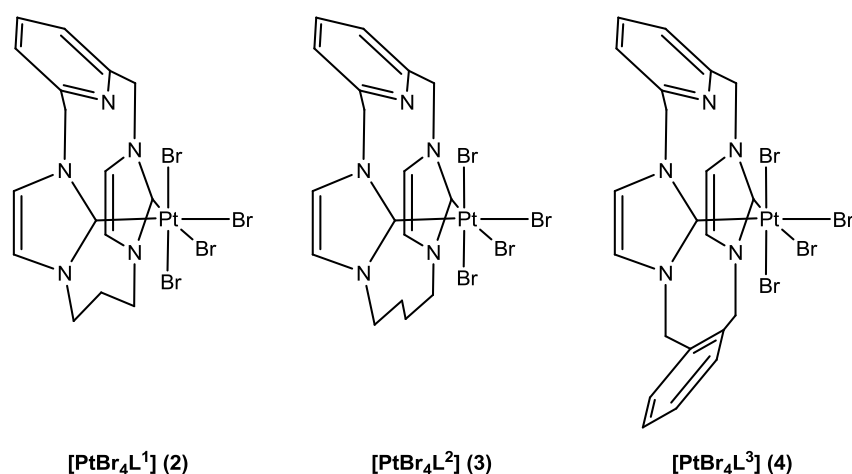
Nello spettro <sup>1</sup>H NMR del complesso si nota la scomparsa del segnale dovuto al protone acido in posizione 2 dell'anello eterociclico del precursore del legante, indice della avvenuta deprotonazione del sale e della formazione del carbene. Inoltre la maggior rigidità strutturale acquisita dal legante una volta che si è coordinato al metallo provoca una perdita di equivalenza magnetica sia per i protoni presenti nel ponte alifatico sia per i protoni benilici: ad esempio i primi danno origine a quattro

multipletti distinti invece dei due singoletti presenti nello spettro del sale di diimidazolio precursore.

Una ulteriore evidenza della metallazione si ha poi dallo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR, che mostra un segnale attribuibile al carbonio carbenico a  $\delta$  150 ppm, valore di chemical shift tipico per carboni carbenici imidazolin-2-ilidenici coordinati a centri di platino(II). Questo segnale risulta spostato a campi più alti rispetto al segnale del carbonio in posizione 2 degli anelli imidazolici del precursore (ca. 135 ppm); l'aumento di chemical shift è giustificabile con una minore densità elettronica sul carbonio come atteso visto che la densità elettronica viene ceduta dal carbonio al centro metallico.

### 3.3 Complessi dicarbenici di platino(IV) con leganti macrociclici

I complessi dicarbenici di Pt(IV) mostrati in **Figura 10** sono stati sintetizzati per addizione ossidativa di  $\text{Br}_2$  ai rispettivi complessi di Pt(II) descritti nel precedente paragrafo.

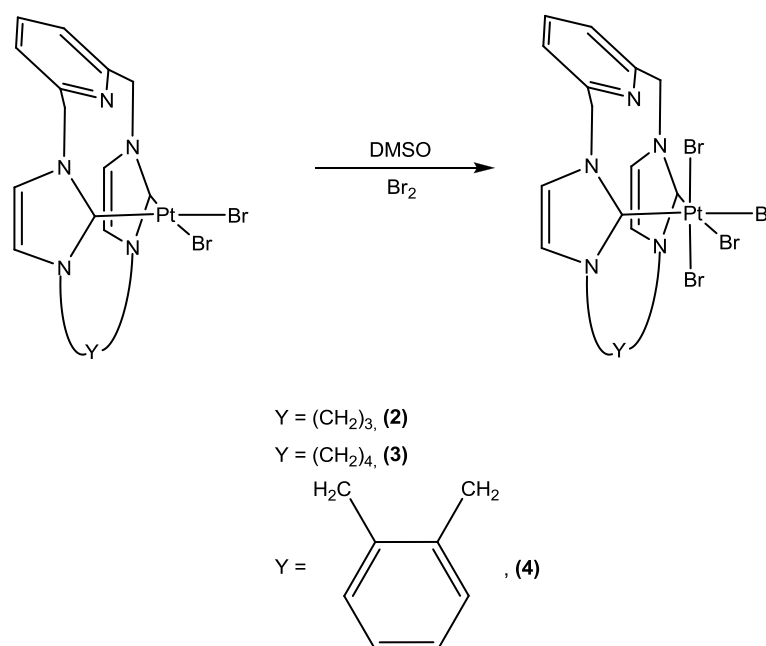


**Figura 10:** Complessi dicarbenici di Pt(IV) sintetizzati.

Il primo tentativo di ossidazione è stato eseguito prendendo spunto da un lavoro di Strassner *et al.*<sup>[12]</sup>, ovvero sospendendo il complesso di partenza (in questo caso [PtBr<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]) in poco  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e aggiungendo 2 eq di  $\text{Br}_2$ . Il solido ottenuto dopo filtrazione e lavaggio è stato analizzato registrando lo spettro  $^1\text{H}$  NMR che ha mostrato però solo una parziale ossidazione del composto. Questa difficoltà nel far

avvenire la reazione di addizione ossidativa è stata attribuita alla insolubilità del complesso dicarbenico di platino(II) in diclorometano.

Si è quindi deciso di seguire un'altra via di sintesi, mostrata nello **schema 8**, che consiste nell'aggiunta di un largo eccesso di  $\text{Br}_2$  ad una soluzione del complesso di Pt(II) di partenza sciolto nella minima quantità di DMSO; dopo una notte il prodotto di reazione viene isolato per aggiunta di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  come non-solvente.



**Schema 8:** Schema di reazione per la sintesi dei complessi **(2)**, **(3)** e **(4)**.

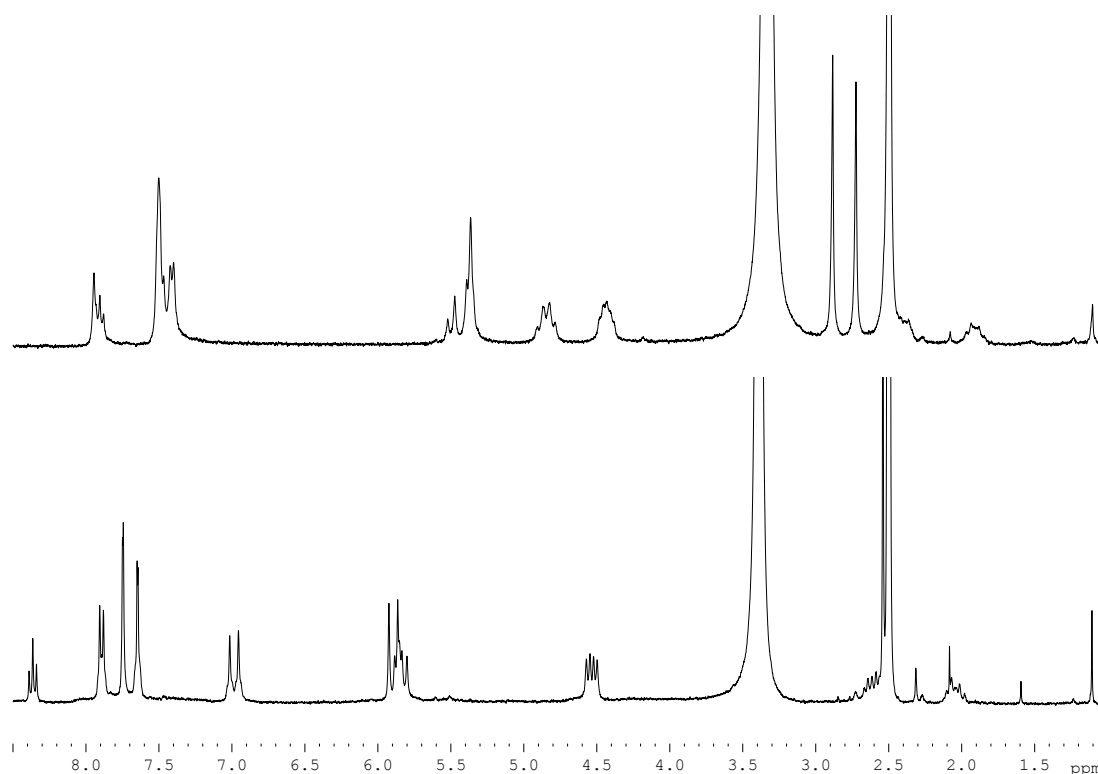
Le rese relative ai complessi ottenuti secondo questa procedura sintetica sono discrete, tuttavia l'utilizzo di un buon solvente come il dimetilsolfossido rende piuttosto difficile la precipitazione e quindi l'isolamento del prodotto. Tutti i composti ottenuti in questo modo sono stati analizzati mediante  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS e analisi elementare.

Negli spettri  $^1\text{H}$  NMR è possibile notare come tutti i segnali subiscano, sebbene in diversa misura, uno spostamento a chemical shift più alti, e ciò è dovuto ad una maggiore acidità di Lewis del centro metallico in forma ossidata che quindi tende ad attirare maggiormente densità elettronica dal legante. Si osserva inoltre il cambiamento sia in termini di posizione che di pattern/molteplicità di alcuni segnali; queste variazioni sono comuni a tutti e tre i complessi di Pt(IV) (per il complesso **(4)** la situazione è simile ma meno semplice da interpretare a causa della natura

aromatica del ponte non lutidinico) e a titolo di esempio si riporta e commenta lo spettro  $^1\text{H}$  NMR del complesso **(2)** (**Figura 11**, in basso):

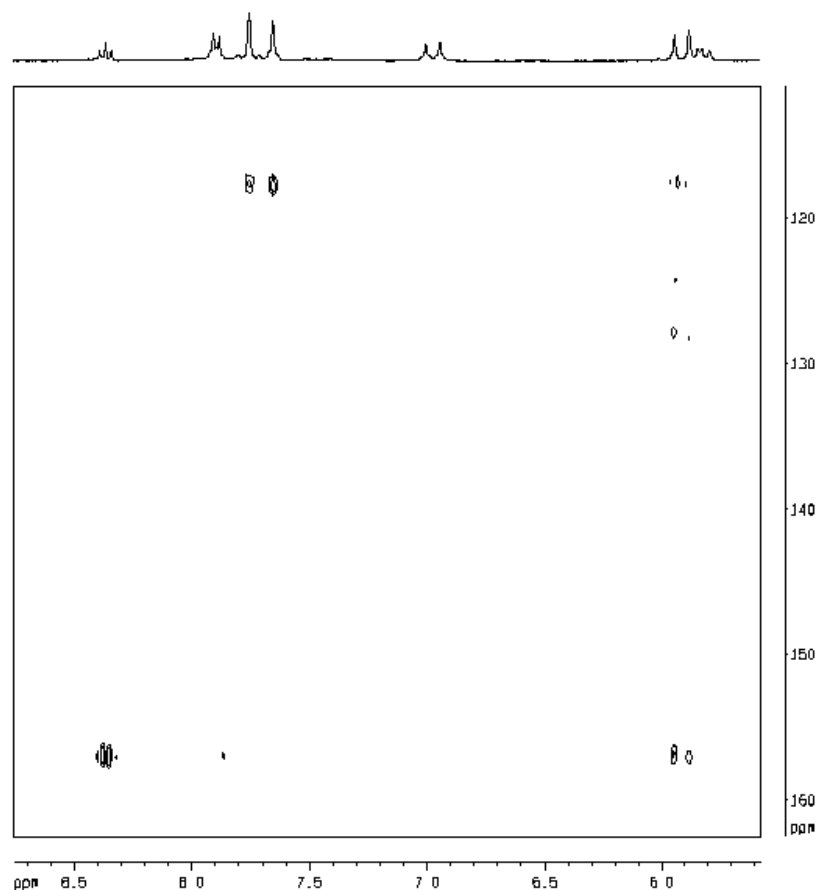
- i segnali relativi ai protoni dell'anello piridinico si spostano a ppm maggiori e diventano distinguibili dai doppietti relativi ai protoni in posizione 4 e 5 degli anelli imidazol-ilidenici.
- il multipletto dei protoni dei gruppi metilenici della lutidina diventa un sistema AB che si sposta a 6.99 e 5.90 ppm contro i 5.40 ppm del complesso di Pt(II); inoltre la separazione fra i due multipletti del sistema AB aumenta considerevolmente, indicando che l'intorno chimico dei due protoni del gruppo metilenico è molto diverso.
- aumenta in maniera significativa la distanza tra i multipletti dovuti ai protoni del ponte propilenico più vicini agli anelli N-eterociclici ( $\Delta\delta = 0.4$  ppm nel complesso di Pt(II),  $\Delta\delta = 1.3$  ppm nel complesso di Pt(IV)).

Questi cambiamenti potrebbero essere dovuti a passaggio da una geometria quadrato planare tipica di un complesso di platino(II) ad una geometria ottaedrica attesa per un complesso di platino(IV), con il possibile ingresso nella sfera di coordinazione del metallo dell'atomo di azoto del ponte lutidinico che andrebbe a irrigidire la struttura del legante coordinato (vedi sotto).



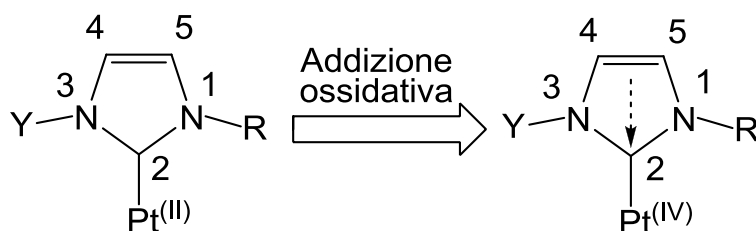
**Figura 11:** In alto, spettro  $^1\text{H}$  NMR del complesso  $[\text{PtBr}_2\text{L}^1]$ ; in basso, spettro  $^1\text{H}$  NMR del complesso **(2)**.

Per quanto riguarda gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR è interessante osservare come i segnali attribuibili al carbonio carbenico subiscano uno spostamento a chemical shift più bassi rispetto alla specie di Pt(II), da circa 150 ppm a circa 116 ppm, contrariamente a quanto avviene per tutti gli altri segnali sia degli spettri  $^1\text{H}$  NMR che  $^{13}\text{C}$  NMR.



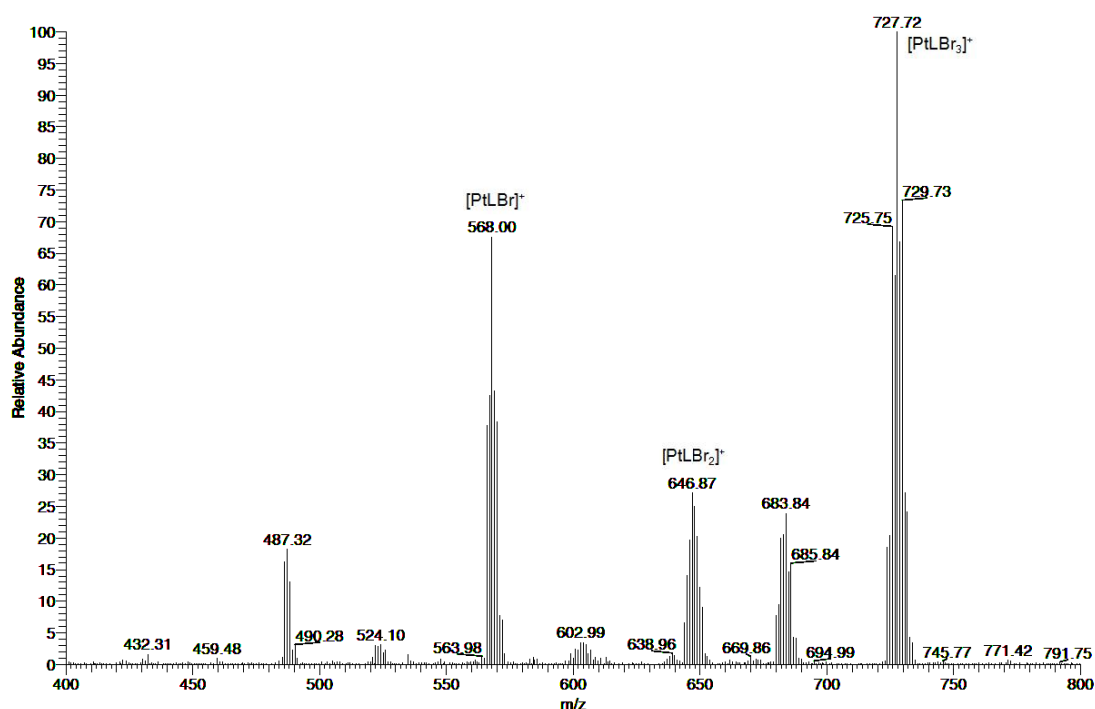
**Figura 12:** Spettro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR del complesso **(2)**.

Questo fenomeno è dovuto alla maggiore acidità di Lewis del centro di Pt(IV) che causa una maggiore delocalizzazione della densità elettronica del doppio legame C=C degli anelli imidazol-ilidenici sul carbonio in posizione 2 dell'anello con conseguente aumento della schermatura di quest'ultimo (**Schema 9**)<sup>[12]</sup>.



**Schema 9:** Effetto dell'ossidazione del centro metallico sulla delocalizzazione degli elettroni negli anelli imidazol-ilidenici.

I complessi sintetizzati risultano essere simili anche all'analisi ESI-MS; in tutti i casi è infatti presente un pattern di frammentazione consistente in un picco dovuto alla specie  $[\text{PtLBr}_3]^+$ , uno dovuto alla specie  $[\text{PtLBr}_2]^+$  e un picco dovuto alla specie  $[\text{Pt}^{(\text{II})}\text{LBr}]^+$  dove a perdere un bromuro è la specie di Pt(II) ragionevolmente formata durante l'analisi del campione. A titolo di esempio in **Figura 13** è riportato lo spettro del complesso (3).

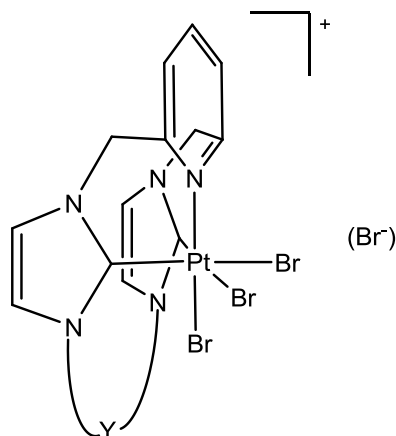


**Figura 13:** Spettro ESI-MS del complesso (3).

Tutti e tre i composti sono stati sottoposti ad una prova di cristallizzazione per lenta diffusione di etere etilico in una soluzione del complesso in DMF (per i complessi (2) e (3)) o DMSO (per il complesso (4)); le prove non hanno tuttavia dato risultati e non si sono ottenuti cristalli da poter sottoporre ad analisi XRD per confermare la struttura ipotizzata per questi prodotti. Sebbene sia ragionevole pensare che la struttura sia quella derivata dalla semplice addizione di due bromuri al centro metallico sarebbe interessante averne la conferma in quanto una alternativa (**Figura 14**) consiste nel passaggio del legante da bi- a tridentato per coordinazione dell'azoto piridinico. Negli spettri NMR i segnali relativi al gruppo lutidinico a ponte subiscono infatti uno spostamento a campi elevati maggiore rispetto agli altri segnali del dicarbene; non è chiaro se questo spostamento possa esser attribuito alla sola ossidazione del platino(II) a platino(IV) o anche a un coinvolgimento dell'azoto



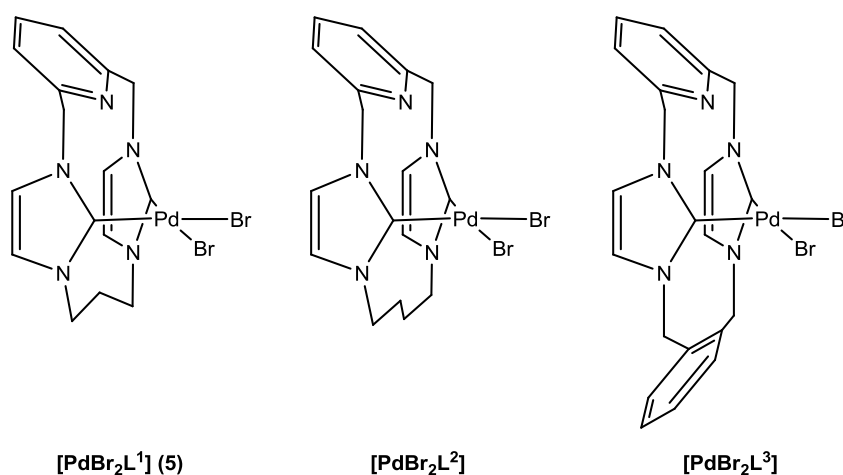
piridinico nella sfera di coordinazione del centro metallico che impoverirebbe l'anello aromatico di densità elettronica.



**Figura 14:** Ipotesi di struttura dei complessi di Pt(IV) con il legante tricoordinato e un bromuro come controanione.

### 3.4 Prove di reattività in tubo dei complessi dicarbenici di palladio(II) $[\text{PdBr}_2\text{L}^1]$ (**5**), $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$ e $[\text{PdBr}_2\text{L}^3]$

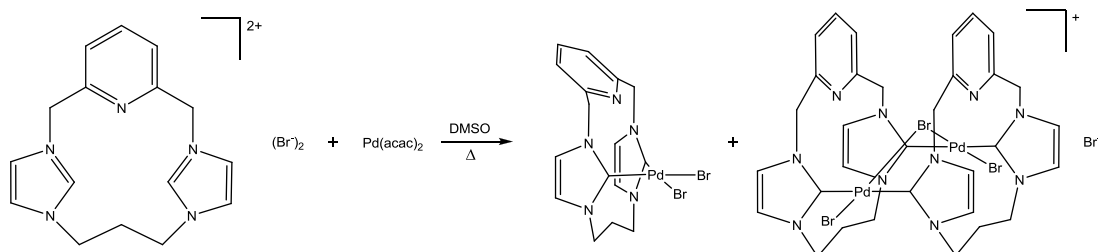
I complessi di Pd(II) su cui sono state effettuate le prove di reattività erano stati sintetizzati in un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> e quindi già presenti in laboratorio.



**Figura 15:** Complessi dicarbenici di Pd(II) utilizzati in questo lavoro di tesi.

Si è comunque dovuto risintetizzare il complesso (**5**) e la procedura usata per la sintesi è quella comune a tutti e tre i composti. Tale via di sintesi è analoga a quella

riportata nel **paragrafo 3.2** e consiste nel far reagire in atmosfera inerte il precursore metallico  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  e il sale di diimidazolio (in questo caso  $\text{H}_2\text{-L}^1(\text{Br})_2$ ) in DMSO riscaldando la soluzione a 60 °C per 2 h, 80 °C per 2 h e a 110 °C per 2 h lasciando poi ad agitare la miscela di reazione per tutta la notte. Il solido ottenuto dopo aver allontanato il solvente viene lavato con  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



**Schema 10:** Schema di reazione per la sintesi del complesso (5).

Va inoltre ricordato che il complesso  $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$  è già stato riportato in letteratura<sup>[8]</sup> con una procedura di sintesi analoga, ma che prevedeva l'utilizzo di palladio(II) acetato come precursore metallico e dimetilformammide come solvente.

Contrariamente a quanto riportato nell'articolo sopracitato negli spettri  $^1\text{H}$  NMR di questi complessi è possibile osservare la presenza di un secondo set di segnali dovuto ad una specie minoritaria che viene a formarsi come prodotto secondario della reazione e che non risulta separabile con lavaggi e tentativi di cristallizzazione; come mostrato nello **Schema 10** si propone per questa specie una struttura dinucleare. Questa ipotesi è stata formulata sulla base dei risultati delle analisi ESI-MS effettuate sui tre complessi. Gli spettri ottenuti hanno mostrato la presenza di un picco dovuto alla specie  $[\text{PdLBr}]^+$  e di un picco assegnabile alla specie dinucleare  $[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Br}_3]^+$ . Una analisi dei dati presenti in letteratura ha inoltre evidenziato che complessi dinucleari di palladio(II) con leganti dicarbenici possono essere ottenuti come specie minoritarie; questo fenomeno dipende dalle condizioni sperimentali e in particolar modo dalla concentrazione dei reagenti<sup>[13]</sup>. In **Figura 16** e **Figura 17** sono mostrati rispettivamente gli spettri  $^1\text{H}$  NMR e ESI-MS (in acetonitrile) del complesso (5).

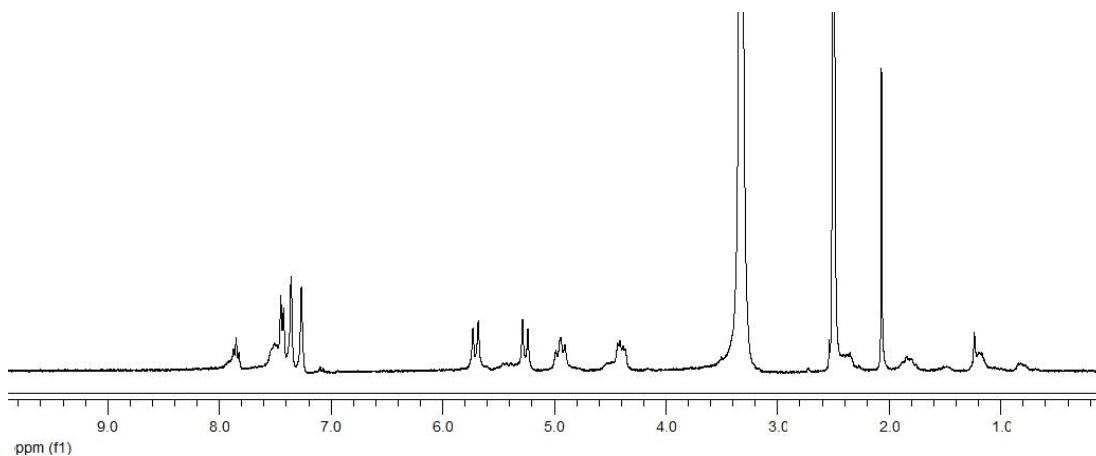


Figura 16: Spettro  $^1\text{H}$  NMR del complesso (5).

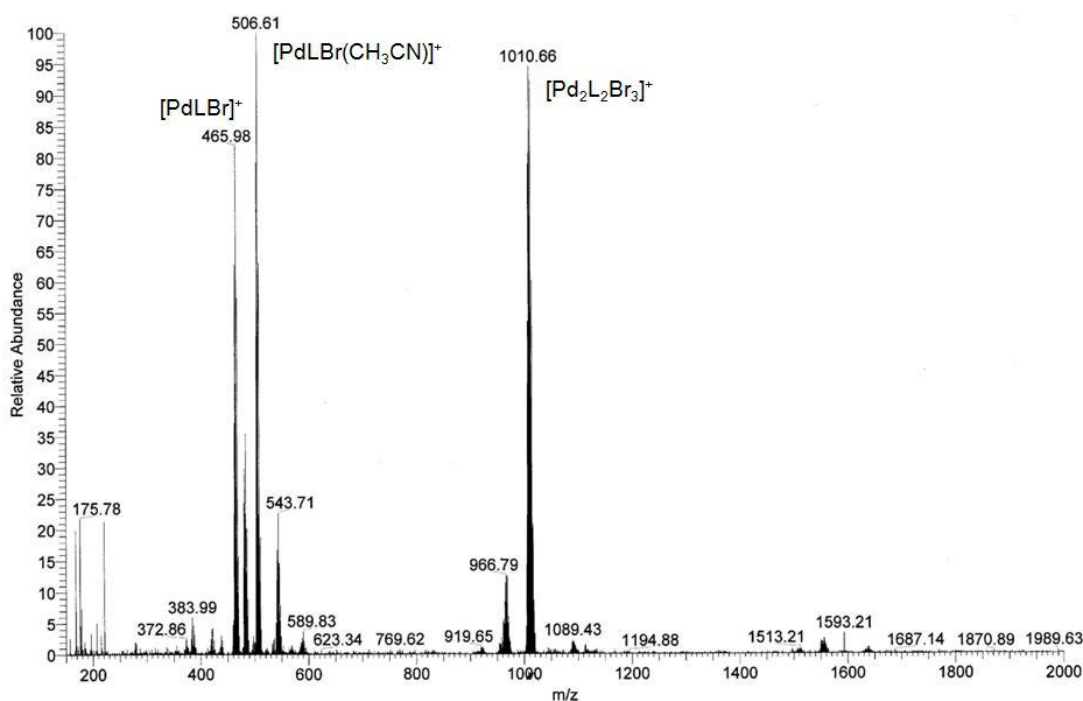
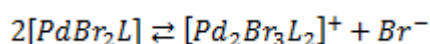


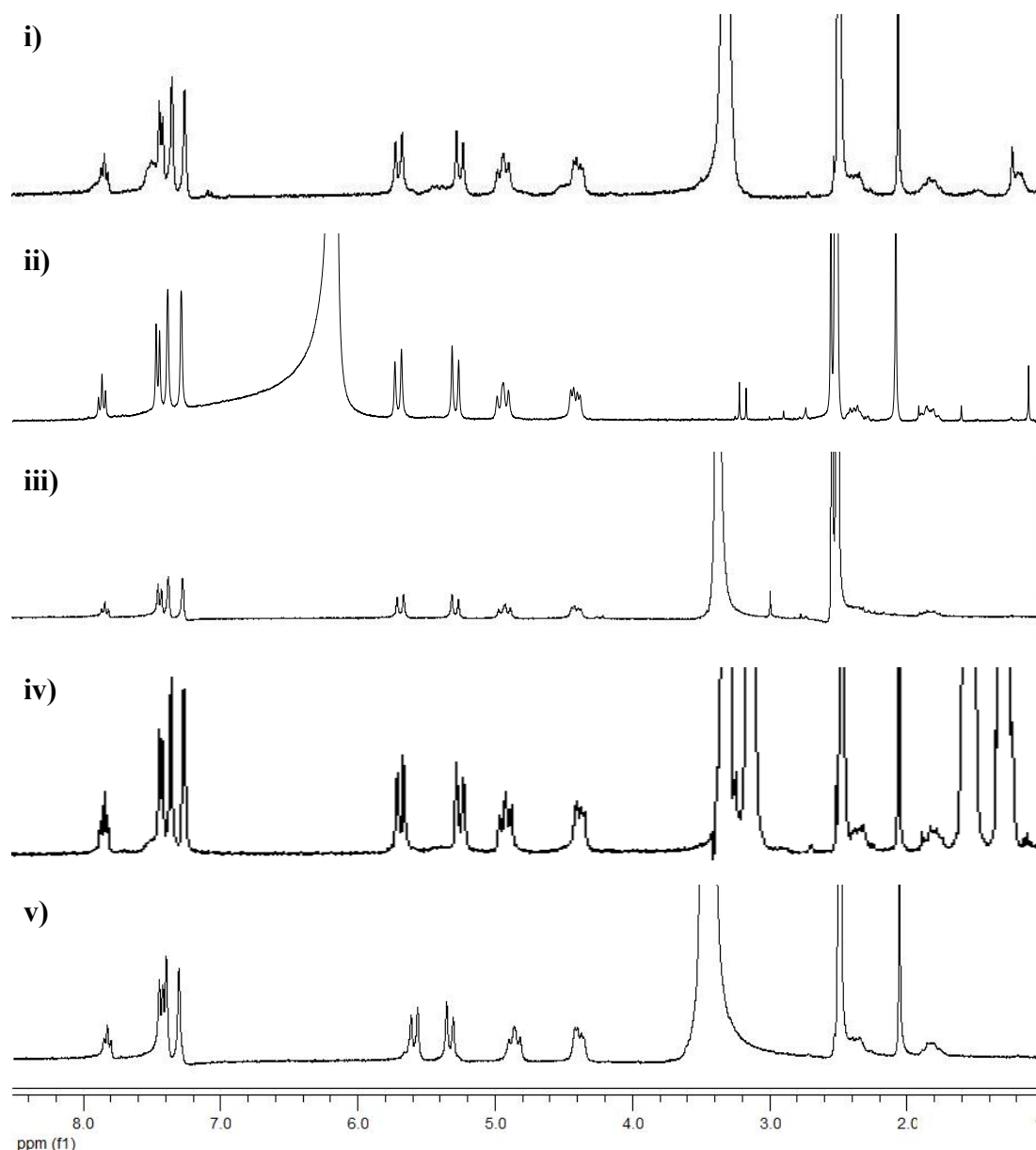
Figura 17: Spettro ESI-MS del complesso (5).

Sulla base di lavori riportati in letteratura su composti analoghi<sup>[13]</sup> si può dunque supporre l'esistenza in soluzione di un equilibrio mononucleare-dinucleare del tipo:



Se questa assunzione è corretta, dovrebbe essere possibile spostare l'equilibrio verso la specie mononucleare per aggiunta di ioni alogenuro alla soluzione. La verifica di tale ipotesi è stata eseguita preparando un tubo per l'analisi NMR con una soluzione

in DMSO di ciascuno dei composti e aggiungendo a questa litio bromuro in eccesso. Le reazioni sono state seguite in tubo NMR registrando uno spettro  $^1\text{H}$  NMR subito dopo l'aggiunta di LiBr; sul complesso (5) si sono eseguite prove analoghe utilizzando anche  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NBu}_4\text{Br}$  e LiI. In **Figura 18** sono riportati i risultati delle analisi su quest'ultimo composto.



**Figura 18:** Spettri  $^1\text{H}$  NMR del complesso (5): i) nessuna aggiunta, ii) con  $\text{Br}_2$ , iii) con LiBr, iv) con  $\text{NBu}_4\text{Br}$ , v) con LiI.

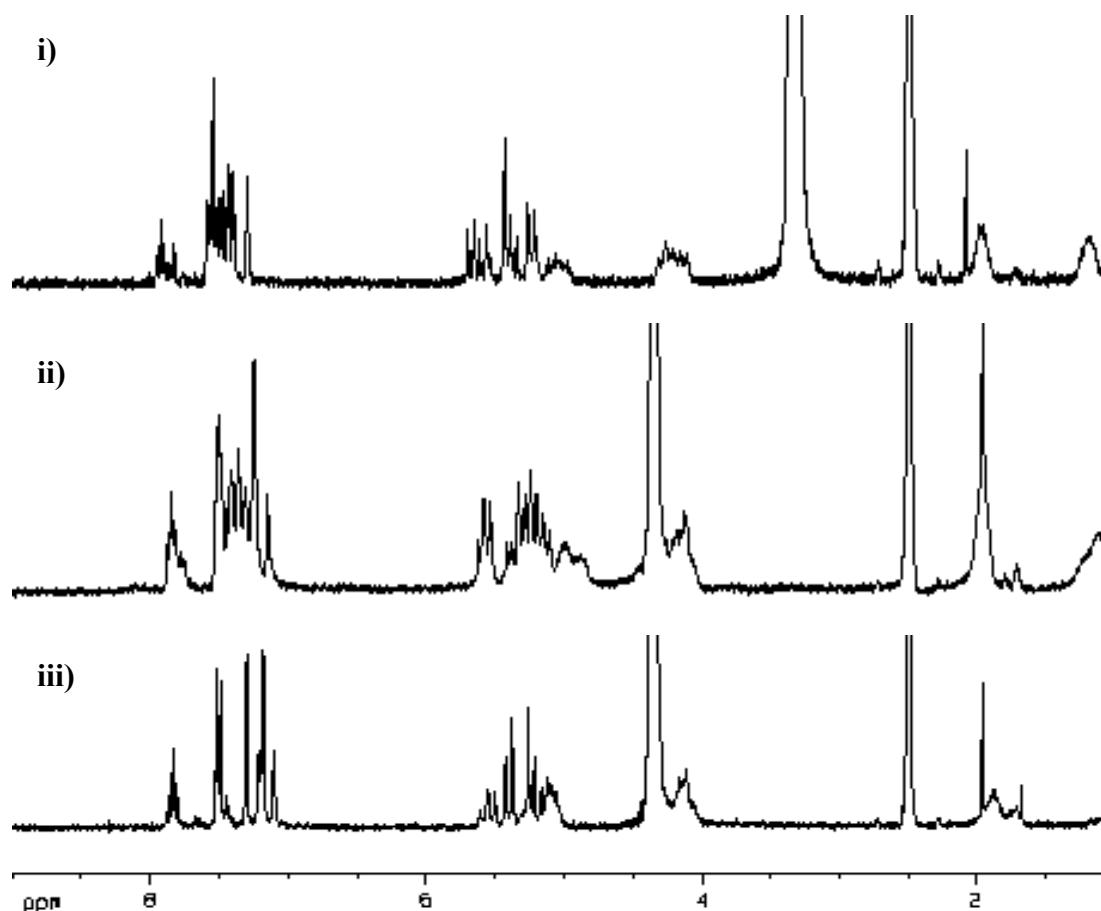
È possibile notare come in tutti i casi ci sia una notevole semplificazione dello spettro con la scomparsa del set di segnali della specie minoritaria; ciò accade anche per l'aggiunta di LiBr ai complessi  $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$  e  $[\text{PdBr}_2\text{L}^3]$ . Una conferma della

scomparsa della specie dinucleare in presenza di LiBr è data dagli spettri ESI-MS dei complessi nei quali è visibile solamente il picco dovuto alla specie mononucleare con una molecola di DMSO coordinata (gli spettri sono stati eseguiti utilizzando la soluzione del tubo NMR diluita con acetonitrile).

Questo effetto è stato attribuito all'azione del solo bromuro che, coordinandosi al centro di palladio, porta la specie dinucleare ad evolvere in favore della specie mononucleare come descritto nell'equilibrio sopra riportato. Tuttavia nel caso di un altro sale di bromuro (NBu<sub>4</sub>Br) la scomparsa del secondo set di segnali non è risultata completa e ciò è probabilmente dovuto alle diverse dimensioni del catione utilizzato che potrebbero impedire l'avvicinamento del bromuro ai centri metallici.

L'effetto dell'aggiunta di bromo è abbastanza semplice da spiegare se si considera che il dimetilsolfossido utilizzato contiene una piccola quantità di H<sub>2</sub>O. È noto che il bromo in acqua tende a dismutare per liberare ioni bromuro e ioni bromato; gli ioni bromuro liberati in questo modo spostano l'equilibrio verso la specie mononucleare.

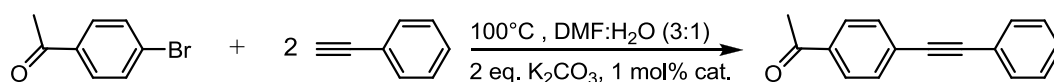
Sempre per quanto riguarda la valutazione degli aspetti legati all'uso di questi complessi come catalizzatori si è voluto osservare il comportamento del complesso [PdBr<sub>2</sub>L<sup>2</sup>] nel tipico ambiente di reazione utilizzato nel precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup>, ovvero sia nelle condizioni dei test catalitici sulla reazione di Sonogashira. Considerando infatti la copresenza in soluzione delle due specie (mononucleare e dinucleare) non è possibile affermare con certezza quale delle due sia effettivamente la specie attiva nella catalisi o se contribuiscano entrambe. Si sono quindi registrati degli spettri <sup>1</sup>H NMR (**Figura 19**) in presenza di una grande quantità di base (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in una miscela 3:1 di DMSO-d<sub>6</sub>:D<sub>2</sub>O-d<sub>2</sub> per capire se in queste condizioni risulta favorita la specie mononucleare o permangono entrambe. Come accennato in precedenza la base e la miscela di solventi utilizzata rispecchia abbastanza fedelmente l'ambiente di reazione durante i test catalitici.



**Figura 19:** Spettri  $^1\text{H}$  NMR del complesso  $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$ : i) in  $\text{DMSO-d}_6$ , ii) nella miscela  $\text{DMSO-d}_6:\text{D}_2\text{O-d}_2$ , iii) nella miscela  $\text{DMSO-d}_6:\text{D}_2\text{O-d}_2$  con  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

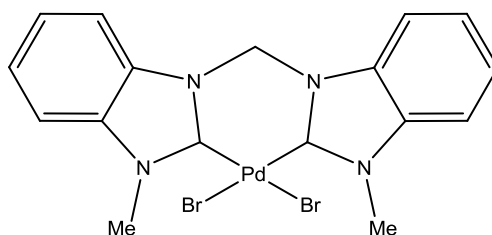
Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR nella miscela di solventi risulta più complicato e di difficile interpretazione rispetto allo spettro registrato nel solo dimetilsolfossido; l'aggiunta della base semplifica notevolmente lo spettro protonico portando prevalentemente alla formazione della specie mononucleare. Queste analisi sono state effettuate a temperatura ambiente mentre la reazione catalitica viene condotta ad alte temperature ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) per cui non è da escludere che in quelle condizioni la specie minoritaria evolva completamente in favore del complesso mononucleare.

È stato infine eseguito un test catalitico sulla reazione di Sonogashira (**Figura 20**) utilizzando le medesime condizioni con cui sono stati effettuati alcuni test nel precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> con i complessi  $[\text{PdBr}_2\text{L}^1]$ ,  $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$  e  $[\text{PdBr}_2\text{L}^3]$ .



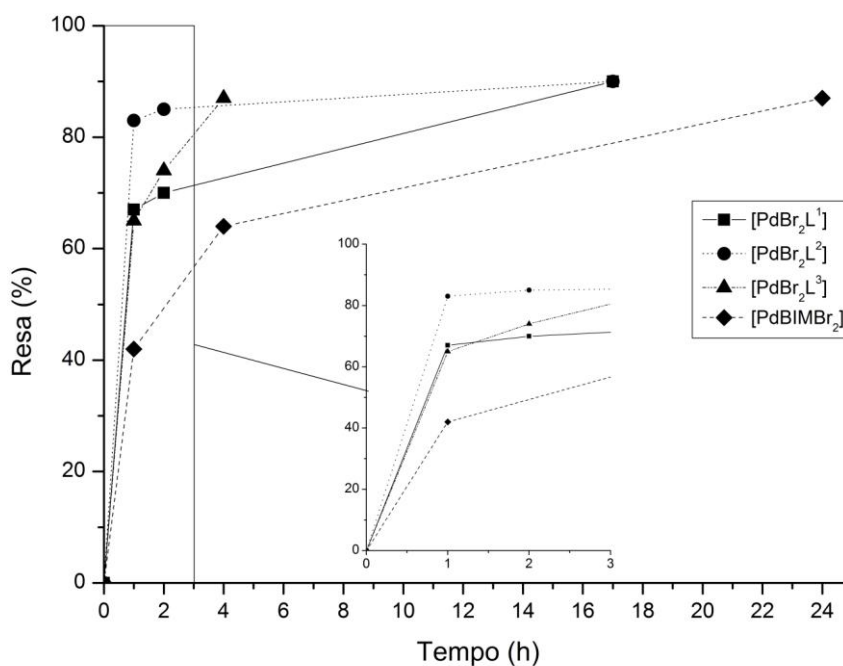
**Figura 20:** Schema della reazione di Sonogashira.

In questo caso è stato testato come catalizzatore un complesso dicarbenico analogo ai precedenti (per la presenza di due carbeni in posizione *cis* e di due bromuri come leganti) ma con un legante non contenente una funzione basica pendente, **[PdBIMBr<sub>2</sub>]** (**Figura 21**). Lo scopo di questo test era quello di verificare se la base pendente avesse veramente un effetto positivo nel determinare l'attività catalitica dei complessi.



**Figura 21:** Complesso utilizzato nel test catalitico, **[PdBIMBr<sub>2</sub>]**.

Il decorso della reazione è stato monitorato effettuando dei prelievi della miscela di reazione a 1 h, 4 h e 24 h e analizzandoli mediante spettroscopia <sup>1</sup>H NMR. In **Figura 22** è visibile il confronto tra le rese di reazione ottenute con i diversi catalizzatori.



**Figura 22:** Confronto tra l'efficienza dei catalizzatori con leganti carbenici N-eterociclici macrociclici (**[PdBr<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]**, **[PdBr<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]** e **[PdBr<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]**) e non (**[PdBIMBr<sub>2</sub>]**).

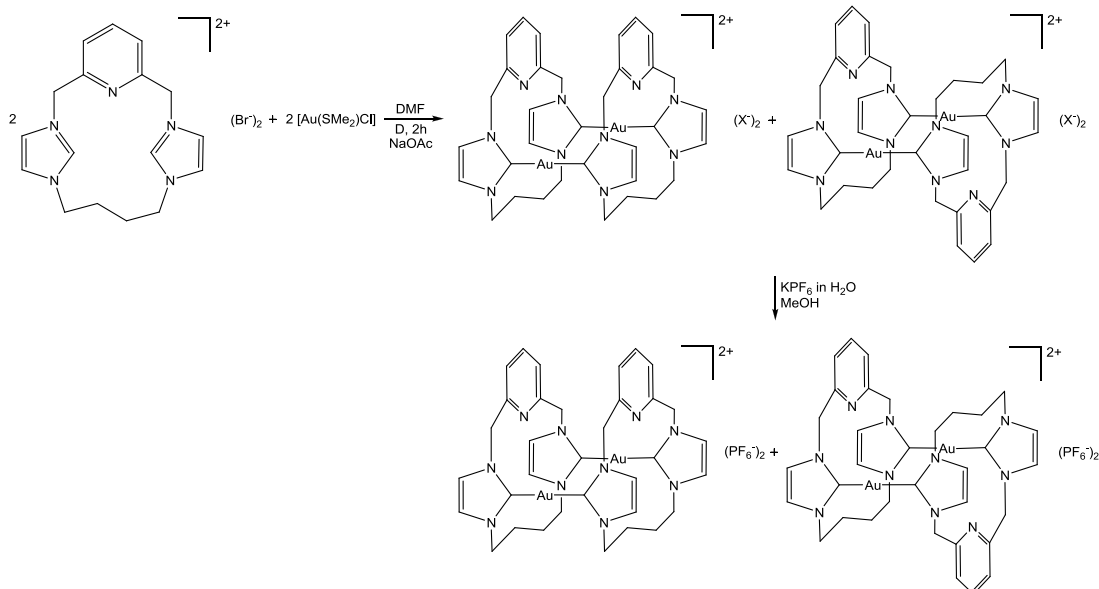
Si nota come sul lungo periodo (24 h) la resa di tutte e quattro le reazioni si aggiri attorno al 90%; all'inizio della reazione ovvero nei prelievi dopo 1 h si osserva la maggiore differenza di attività tra i catalizzatori con leganti macrociclici e quello con il legante non macrociclico. Questa prova è comunque da considerarsi preliminare ad uno studio più approfondito.

Per poter valutare l'effetto della base interna al complesso (e quindi della coppia di Lewis frustrata) sull'efficienza catalitica di quest'ultimo si è cercato di sintetizzare un complesso analogo a  $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$  ma con un anello benzenico al posto di quello piridinico. Utilizzando la procedura descritta nel **paragrafo 3.4** si sono fatti reagire  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (o  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) e il sale precursore  $\text{H}_2\text{-L}^4(\text{Br})_2$  in DMSO, non ottenendo però il prodotto voluto e osservando la formazione di una considerevole quantità di palladio metallico. Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR del solido isolato mostrava infatti molti picchi allargati di difficile interpretazione e presentava il segnale relativo ai protoni in posizione 2 dell'anello N-eterociclico, indice della non completa deprotonazione del sale precursore del legante.

### **3.5 Sintesi di un complesso dicarbenico di oro(I) con il legante macrociclico $\text{L}^2$**

Essendo già noti in letteratura i complessi di  $\text{Ag}(\text{I})$  con i leganti  $\text{L}^{1[7]}$ ,  $\text{L}^{2[8]}$  e  $\text{L}^{3[7]}$  e quelli di  $\text{Au}(\text{I})$  con il primo<sup>[11]</sup> ed il terzo<sup>[11]</sup> si è voluto completare la serie sintetizzando il complesso mancante  $[\text{Au}_2\text{L}^2_2](\text{PF}_6)_2$ . La via di sintesi utilizzata è quella già ottimizzata nel laboratorio dove è stato svolto questo lavoro di tesi per molti complessi dicarbenici di oro(I)<sup>[14]</sup>. La procedura sintetica si compone di due passaggi (**Schema 11**): i) il primo step consiste nel far reagire il sale di diimidazolio precursore del legante (in questo caso  $\text{H}_2\text{-L}^2(\text{Br})_2$ ) e  $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$  in presenza di una base (sodio acetato) in DMF a 120 °C per 2 h; il prodotto viene infine fatto precipitare per aggiunta di n-esano e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  come non-solventi; ii) il secondo passaggio è una metatesi d'anione alogenuro/ $\text{PF}_6$  in una miscela metanolo/acqua.

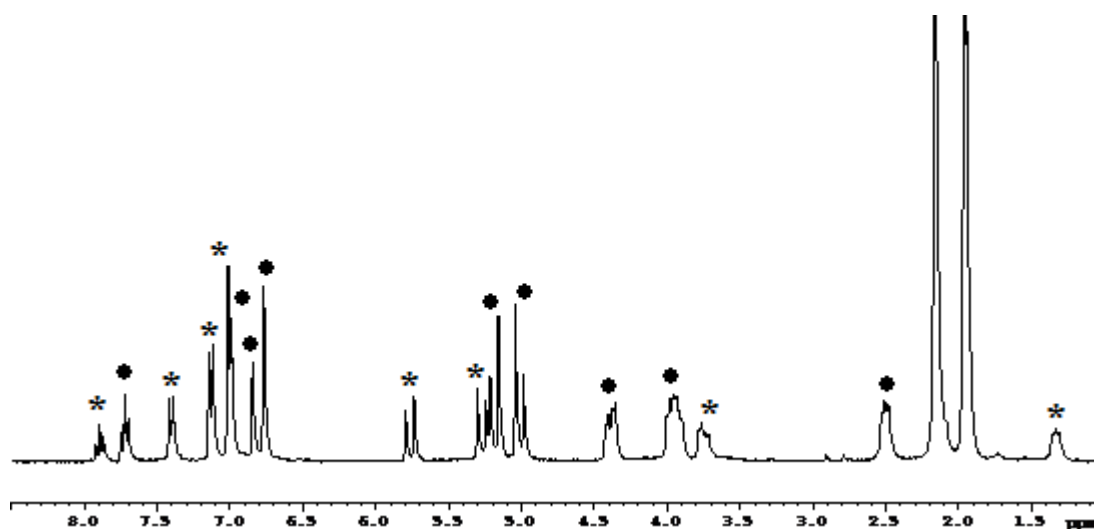




**Schema 11:** Schema di reazione per la sintesi del complesso  $[\text{Au}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ .

Il secondo passaggio, ovvero lo scambio di anione, si rende necessario da un lato per aumentare la solubilità del complesso dinucleare di oro(I) nei più comuni solventi organici, dall'altro per avere una composizione certa del prodotto (l'anione X al termine del primo step di sintesi può infatti sia essere un bromuro derivante dal sale di diimidazolio, sia un cloruro proveniente dal complesso di oro precursore). Sia il prodotto intermedio che il prodotto finale sono stati analizzati mediante  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR; dato che gli spettri non presentano particolari differenze qui verranno descritti solo quelli del secondo. Il complesso derivante dalla reazione di scambio d'anione è stato inoltre caratterizzato con ESI-MS e analisi elementare.

Come per gli esempi riportati nell'introduzione (**paragrafo 1.5**) anche per il complesso  $[\text{Au}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$  si ipotizza la formazione di due isomeri *sin* e *anti*, che differiscono per l'orientazione relativa dei due leganti carbenici. Analizzando lo spettro  $^1\text{H}$  NMR del prodotto di reazione è possibile infatti distinguere due diversi set di segnali, tra loro in rapporto di circa 2:1.



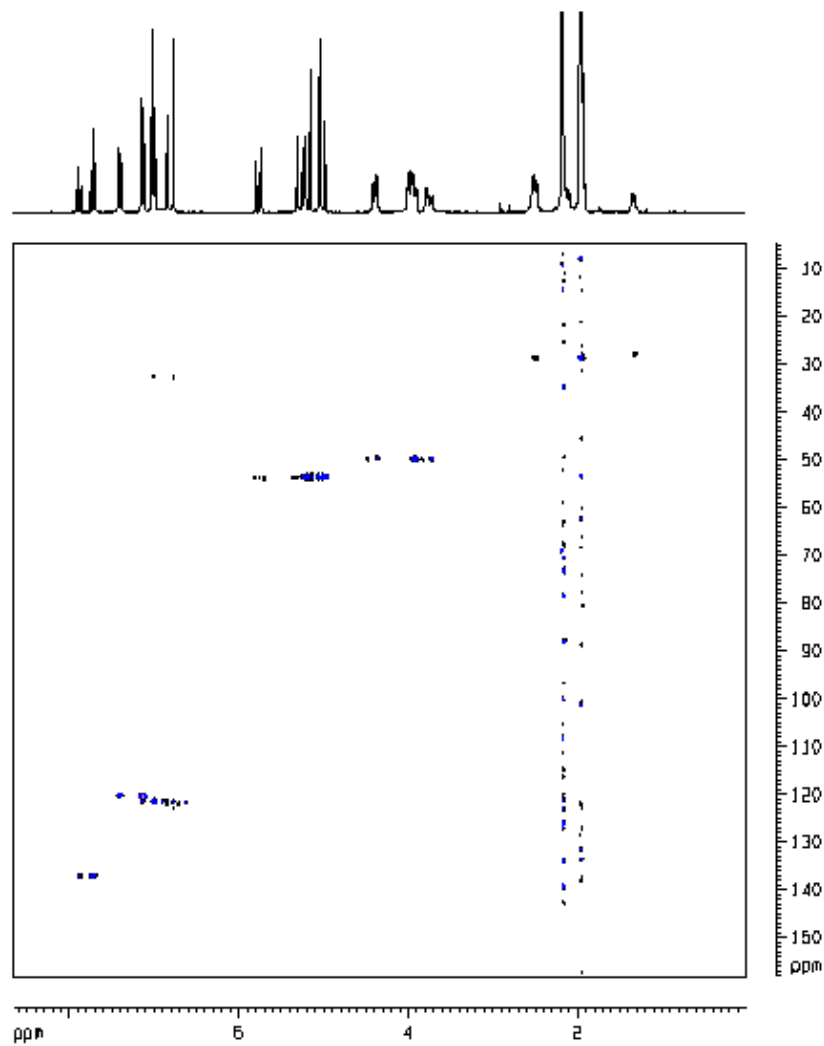
**Figura 23:** Spettro  $^1\text{H}$  NMR dei prodotti derivanti dalla sintesi di  $[\text{Au}_2\text{L}^2_2](\text{PF}_6)_2$  (• = specie maggioritaria e \* = specie minoritaria).

Oltre alla scomparsa del singoletto a  $\delta$  9.23 ppm, segno dell'avvenuta deprotonazione del precursore del legante, è possibile osservare come i segnali dei protoni dei metileni del gruppo lutidinico forniscano un sistema di tipo AB e i gruppi metilenici del ponte propilenico  $\text{NCH}_2$  diano due multipletti distinti quando invece nello spettro del sale precursore ( $\text{H}_2\text{-L}^2(\text{Br})_2$ ) erano presenti due singoletti per questi gruppi; si può quindi dedurre che con la coordinazione al centro metallico la flessibilità conformazionale del legante venga molto limitata, portando il sistema in una condizione di maggiore rigidità. Nei due set di segnali osservati si nota un significativo spostamento di alcuni segnali, soprattutto per quel che riguarda i protoni dei due gruppi  $\text{NCH}_2$  del ponte propilenico, per i quali si osserva anche una inversione nel chemical shift dei segnali; questo suggerisce che le strutture delle due specie simultaneamente presenti facciano sentire agli atomi di idrogeno importanti differenze di schermatura. Questo è in accordo con le strutture proposte e con quanto riportato in letteratura per complessi molto simili<sup>[15]</sup>.

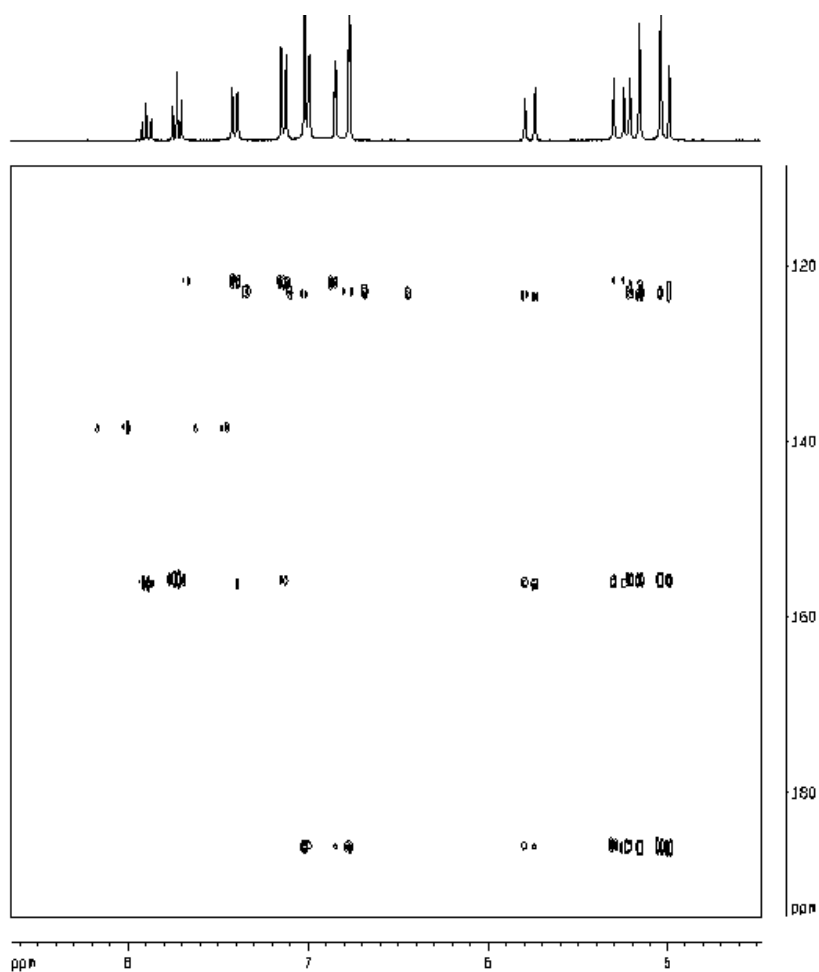
Facendo un confronto con l'analogo complesso di argento riportato in letteratura<sup>[8]</sup> è possibile ipotizzare che la specie maggioritaria sia il *sin*- $[\text{Au}_2\text{L}^2_2](\text{PF}_6)_2$  mentre quella minoritaria l'*anti*- $[\text{Au}_2\text{L}^2_2](\text{PF}_6)_2$ .

Per quanto riguarda l'analisi  $^{13}\text{C}$  NMR è molto utile osservare come il segnale dovuto ai carboni in posizione 2 dell'anello eterociclico cada a circa  $\delta$  185 ppm, nella zona tipica di carboni carbenici coordinati ad un centro metallico di oro(I); il valore osservato è inoltre molto diverso da quello a cui si trova normalmente il segnale per gli stessi carboni nei sali dei precursori (ca. 135 ppm) e questo è una ulteriore

conferma dell'avvenuta formazione del complesso metallico. Un altro aspetto da notare è come, analogamente ai segnali dei protoni nello spettro  $^1\text{H}$  NMR, anche nello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR i segnali risultino sdoppiati, segno della presenza delle due specie *sin* e *anti*. Per l'assegnazione sono stati molto utili gli spettri eteronucleari  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  riportati in **Figura 24** e **Figura 25**.



**Figura 24:** Spettro HMQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR del complesso  $[\text{Au}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ .



**Figura 25:** Spettro HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR del complesso  $[\text{Au}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$ .

La spettroscopia di massa con tecnica ESI ha permesso di osservare due picchi, uno dovuto alla perdita di un anione esafluorofosfato ( $[\text{Au}_2\text{L}_2\text{PF}_6]^+$ ) e uno dovuto alla perdita di entrambi i controanioni ( $[\text{Au}_2\text{L}_2]^{2+}$ ).

È stato inoltre effettuato un tentativo di cristallizzazione per lenta diffusione di  $\text{Et}_2\text{O}$  in una soluzione del complesso in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; questa prova ha permesso di ottenere dei cristalli sui quali è stata eseguita un'analisi XRD della quale si stanno attendendo i risultati.

## Capitolo 4: CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati con successo complessi di platino(II) e oro(I) con leganti dicarbenici macrociclici seguendo una strategia di sintesi basata sulla deprotonazione *in situ* del sale di azolio del legante in presenza del precursore metallico; la loro caratterizzazione è risultata inoltre in accordo con i dati disponibili per complessi analoghi.

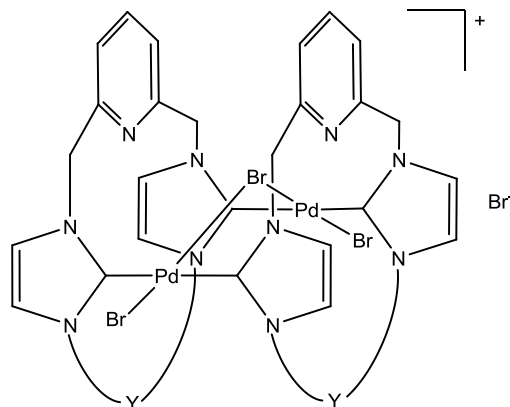
I complessi di platino(II) si sono dimostrati reattivi nei confronti dell'addizione ossidativa di bromo per dare selettivamente i corrispondenti complessi di platino(IV). Le caratterizzazioni effettuate sui tre composti ottenuti dimostrano l'avvenuta ossidazione del centro metallico, in particolare gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR mostrano chiaramente uno spostamento dei segnali relativi ai carboni carbenici a chemical shift più bassi. Questo può essere spiegato considerando le variazioni di densità elettronica alle quali è sottoposto il legante a causa della maggiore acidità di Lewis del platino(IV) rispetto al platino(II). Come già accennato nel **paragrafo 3.3** negli spettri NMR i segnali dovuti al gruppo lutidinico subiscono degli spostamenti notevoli a chemical shift più elevati; questo potrebbe essere dovuto al più elevato numero di ossidazione del centro metallico o anche alla coordinazione dell'azoto piridinico con conseguente impoverimento di densità elettronica dell'anello aromatico. Per confermare quest'ultima ipotesi si pensa in futuro di sintetizzare il complesso di platino(IV) con il legante  $\text{L}^4$  in cui il ponte lutidinico è stato sostituito da un ponte meta-xililenico; se gli spostamenti dei chemical shift fossero paragonabili nei due casi, allora si avrebbe una conferma indiretta del mancato coinvolgimento dell'azoto piridinico nella sfera di coordinazione del centro metallico.

A differenza dei complessi di platino(II), i corrispondenti complessi di palladio(II) non subiscono addizione ossidativa da parte dell'alogeno, probabilmente a causa di una minore stabilità generale dei complessi di palladio(IV).

Riprendendo la caratterizzazione dei complessi di palladio(II), prove di reattività in tubo hanno permesso di avanzare ragionevoli ipotesi sulla natura della specie minoritaria presente nei solidi isolati dalla sintesi dei complessi stessi; si ipotizza la

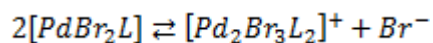
## Conclusioni

formazione di una specie dinucleare di palladio(II) analoga a quella riportata di seguito.



Questa proposta trova riscontro anche in alcuni lavori presenti in letteratura<sup>[13]</sup>.

Gli spettri ESI-MS e alcune prove effettuate mediante aggiunta di LiBr (o altri alogenuri) supportano l'ipotesi di struttura avanzata. Si ritiene che in soluzione si instauri un equilibrio tra una specie mononucleare (il prodotto desiderato) e la specie dinucleare.



Si è infine effettuata una prova volta a valutare gli aspetti legati all'attività catalitica dei complessi di palladio(II) con leganti macrociclici e gruppi basici pendenti nella reazione di Sonogashira. Per questo motivo, è stato eseguito un test utilizzando come catalizzatore un complesso di palladio(II) con un legante dicarbenico non macrociclico e senza gruppi basici in modo da evitare la presenza, assieme al centro metallico, di una coppia di Lewis frustrata. I risultati ottenuti sono stati confrontati con i dati ottenuti in un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> su prove analoghe ma utilizzando i complessi macrociclici. Sul lungo periodo (24 h) tutti i catalizzatori riescono a dare una resa elevata, circa 90%, mentre si differenziano molto per quanto riguarda l'efficienza all'inizio della reazione. È emerso come i complessi recanti leganti macrociclici con un gruppo basico pendente riescano a catalizzare meglio la reazione ottenendo rese superiori fino al doppio dopo 1 h. Si può quindi ipotizzare che questo comportamento sia effettivamente dovuto all'attiva partecipazione e quindi all'importanza del gruppo basico pendente nel meccanismo di reazione.

## Capitolo 5: PARTE SPERIMENTALE

### 5.1 Strumentazione

SPETTROMETRO NMR	Bruker Avance 300
ESI-MS	LCQ Finningan

Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR sono stati registrati utilizzando uno spettrometro NMR Bruker Avance 300 MHz. I dati di chemical shift sono stati tutti espressi in ppm prendendo come riferimento il residuo del solvente. Le costanti di accoppiamento sono misurate in hertz (Hz). Le molteplicità dei picchi sono espresse come s (singoletto), d (doppietto), t (tripletto), q (quintetto), m (multipletto) e bs (segnale allargato). Per poter fare molte assegnazioni è stato necessario acquisire anche spettri NMR bidimensionali eteronucleari  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (*Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation* HMQC, *Heteronuclear Multiple-Bond Correlation* HMBC).

Gli spettri di massa dei complessi **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(6)**,  $[\text{PdBr}_2\text{L}^3]$  e  $[\text{PdBr}_2\text{L}^2]$  sono stati registrati usando uno spettrometro LCQ Finningan, con un flusso di soluzione di 10  $\mu\text{l}$  al minuto, potenziale del capillare di 4.5 kV, temperatura del capillare riscaldato di 200 °C e pressione nella camera di vuoto di  $10^{-5}$  torr in He, impiegando una miscela 1:10 di DMSO:CH<sub>3</sub>CN come solvente, solo per il complesso **(6)** è stato usato come solvente CH<sub>3</sub>CN.

Le analisi elementari sono state effettuate presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

Tranne dove specificato tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte (Argon) e sotto vigorosa agitazione. Anche le fasi di filtrazione e purificazione sono state effettuate con rigorosa esclusione d'aria, usando per i trasferimenti capillari in acciaio inossidabile (apparecchiatura tipo Schlenk).

## 5.2 Reagenti e solventi

Pt(acac) <sub>2</sub>	platino(II) acetilacetato (97%)	Sigma-Aldrich
Me <sub>2</sub> SO	dimetilsolfossido (99.5%) (DMSO)	Fluka
CH <sub>3</sub> CN	acetonitrile (99.5%)	Sigma-Aldrich
CH <sub>3</sub> OH	metanolo (99.8%)	VWR Prolabo
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O	tetraidrofurano (99.5%) (THF)	Sigma-Aldrich
Et <sub>2</sub> O	etere etilico (99.8%)	Sigma-Aldrich
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	dimetilsolfossido-d <sub>6</sub> (99.9%)	Sigma-Aldrich
Ni(OAc) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	nichel(II) acetilacetato idrato	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	n-esano (99.0%)	Sigma-Aldrich
[Au(SMe <sub>2</sub> )Cl]	cloro(dimetilsolfuro)oro(I)	Sigma-Aldrich
NaOAc	sodio acetato anidro	Carlo Erba
Me <sub>2</sub> NC(O)H	N,N-dimetilformammide (99.5%) (DMF)	Carlo Erba
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	diclorometano (99.5%)	Sigma-Aldrich
KPF <sub>6</sub>	potassio esafluorofosfato (98.0%)	Fluka
CD <sub>3</sub> CN	acetonitrile-d <sub>3</sub> (99.8%)	Euriso-top
NBu <sub>4</sub> Br	tetrabuttilammonio bromuro (99%)	Janssen
Br <sub>2</sub>	bromo (99.5%)	Sigma-Aldrich
LiBr	litio bromuro anidro	Ventron
(CH) <sub>2</sub> N(NH)CH	imidazolo (99.5%)	Sigma-Aldrich
NaOH	sodio idrossido (99%)	Normapur
Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	1,3-dibromopropano (99%)	Fluka
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> Br) <sub>2</sub>	2,6-di(bromometil)piridina (98%)	Sigma-Aldrich
Pd(acac) <sub>2</sub>	palladio(II) acetilacetato (99%)	Sigma-Aldrich
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	acido trifluorometansolfonico (98.0%) (acido triflico)	Fluka
LiI	litio ioduro	Fluka
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> Br) <sub>2</sub>	α,α'-dibromoxilene (97%)	Fluka
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	potassio carbonato (98%)	
D <sub>2</sub> O	acqua-d <sub>2</sub> (99.9%)	Sigma-Aldrich
Pd(OAc) <sub>2</sub>	palladio(II) acetato	Acros



$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$	4-bromoacetofenone (98%)	Sigma-Aldrich
$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	fenilacetilene (98%)	Merck
$\text{CDCl}_3$	cloroformio- $\text{d}_1$ (99.8%)	Euriso-top

I reagenti commercialmente a disposizione sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

I precursori dicarbenici già presenti in laboratorio sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione dopo caratterizzazione mediante spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR.

### $\text{H}_2\text{-L}^2(\text{Br})_2$

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 9.23$  (s, 2H, NCHN), 8.04 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 1H, Ar- $H_{\text{para}}$ ), 7.89 (s, 2H, NCHCHN), 7.81 (s, 2H, NCHCHN), 7.62 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 5.65 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 4.32 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.77 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 153.4$  (Ar- $\text{C}_{\text{orto}}$ ), 138.5 (Ar- $\text{C}_{\text{para}}$ ), 136.6 (NCHN), 123.5 (NCHCHN), 122.7 (NCHCHN), 122.5 (Ar- $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 52.4 ( $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 48.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).

### $\text{H}_2\text{-L}^3(\text{Br})_2$

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 8.74$  (s, 2H, NCHN), 7.96 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 1H, Ar $_{\text{Pyr}}$ - $H_{\text{para}}$ ), 7.91-7.87 (m, 2H, Ar $_{\text{Xil}}$ - $H_{\text{orto}}$ ), 7.78 (s, 2H, NCHCHN), 7.76-7.72 (m, 2H, Ar $_{\text{Xil}}$ - $H_{\text{meta}}$ ), 7.58 (s, 2H, NCHCHN), 7.48 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, Ar $_{\text{Pyr}}$ - $H_{\text{meta}}$ ), 5.73 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Pyr}}$ ), 5.59 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Xil}}$ ).

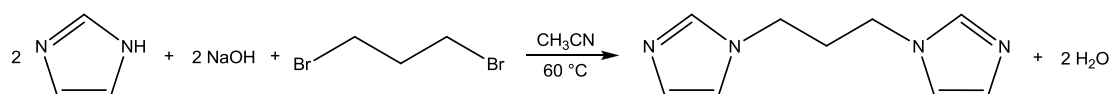
$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 152.8$  (Ar $_{\text{Pyr}}$ - $\text{C}_{\text{orto}}$ ), 138.2 (Ar $_{\text{Pyr}}$ - $\text{C}_{\text{para}}$ ), 136.9 (NCHN), 133.8 (Ar $_{\text{Xil}}$ - $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 132.6 (Ar $_{\text{Xil}}$ - $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 130.8 (Ar $_{\text{Xil}}$ - $\text{C}_{\text{para}}$ ), 123.3 (NCHCHN), 122.3 (NCHCHN), 120.9 (Ar $_{\text{Pyr}}$ - $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 51.9 ( $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Pyr}}$ ), 49.6 ( $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Xil}}$ ).

Vengono qui riportate le sintesi dei sali precursori dei carbeni e dei corrispondenti complessi carbenici; alcuni di questi prodotti sono già noti, perciò per la loro sintesi si rimanda alle metodiche riportate in letteratura. Nei casi suddetti si riporta quindi la sola caratterizzazione del prodotto finale, utile per la discussione dei risultati.

## 5.3 Sintesi dei substrati di partenza

### 5.3.1 Sintesi di 1,3-di-(1H-imidazol-1-il)propano

Il composto è stato preparato per reazione di imidazolo con 1,3-dibromopropano seguendo la procedura riportata in un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> con una resa del 12%.

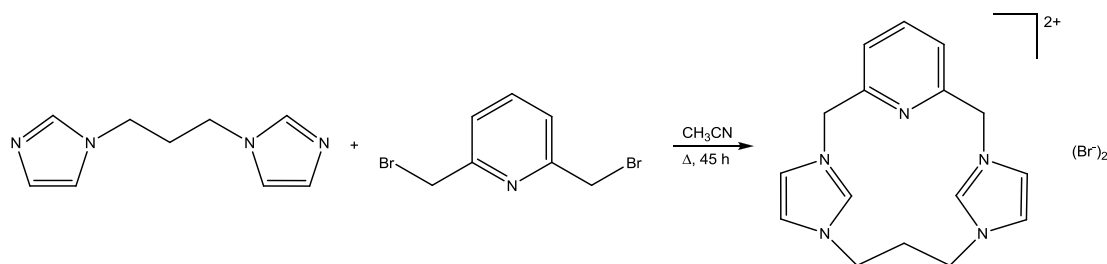


Il solido bianco è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ = 7.62 (s, 2H, NCHN), 7.19 (s, 2H, NCHCHN), 6.88 (s, 2H, NCHCHN), 3.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.18 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

### 5.3.2 Sintesi di H<sub>2</sub>-L<sup>1</sup>(Br)<sub>2</sub>

Il composto è stato preparato per reazione di 1,3-di-(1H-imidazol-1-il)propano con 2,6-bis(bromometil)piridina seguendo la procedura riportata in un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> con una resa del 20%.



Il solido beige ottenuto è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR e <sup>13</sup>C NMR.

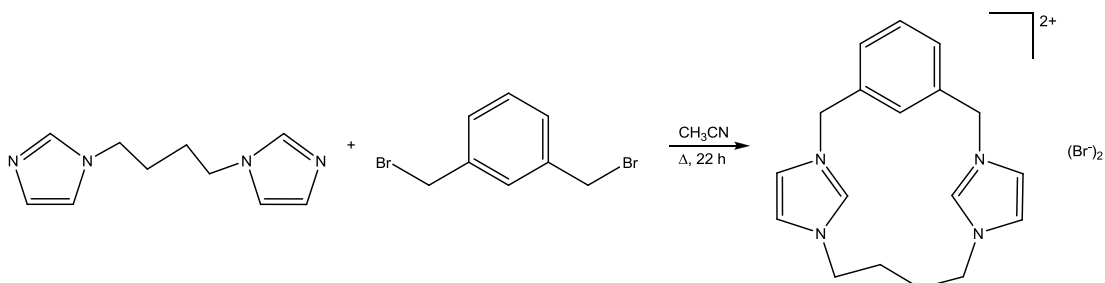
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ = 9.18 (s, 2H, NCHN), 7.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 1H, Ar-H<sub>para</sub>), 7.79 (s, 2H, NCHCHN), 7.50-7.47 (m, 4H, NCHCHN e Ar-H<sub>meta</sub>), 5.64 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 4.60 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 5.0 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.69 (bs, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 152.5$  (Ar- $C_{\text{orto}}$ ), 138.2 (Ar- $C_{\text{para}}$  e NCHN), 123.3 (NCHCHN), 121.8 (NCHCHN), 120.7 (Ar- $C_{\text{meta}}$ ), 51.8 (NCH $_2$ C $_{\text{Ar}}$ ), 48.4 (NCH $_2$ CH $_2$ ), 27.3 (NCH $_2$ CH $_2$ ).

### 5.3.3 Sintesi di H $_2$ -L $^4$ (Br) $_2$

La sintesi è stata effettuata seguendo la procedura riportata in un precedente lavoro di tesi per un composto analogo<sup>[7]</sup> ma utilizzando  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylene invece di 2,6-bis(bromometil)piridina.

Una soluzione di 1,4-di-(1H-imidazol-1-il)butano (0.43 g, 2.24 mmol) e di  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*m*-xylene (0.59 g, 2.24 mmol) in acetonitrile (230 mL) è stata mantenuta a riflusso per 22 h osservando la progressiva formazione di un precipitato bianco. Al termine del riscaldamento si allontana il solvente all'evaporatore rotante ottenendo un solido giallino; il residuo viene disciolto nella minima quantità di MeOH, filtrato all'aria per eliminare il residuo solido indisciolto e fatto riprecipitare con circa 100 mL di Et $_2$ O. Il solido bianco così ottenuto viene filtrato e lasciato a seccare all'aria; la resa della reazione è del 45%.



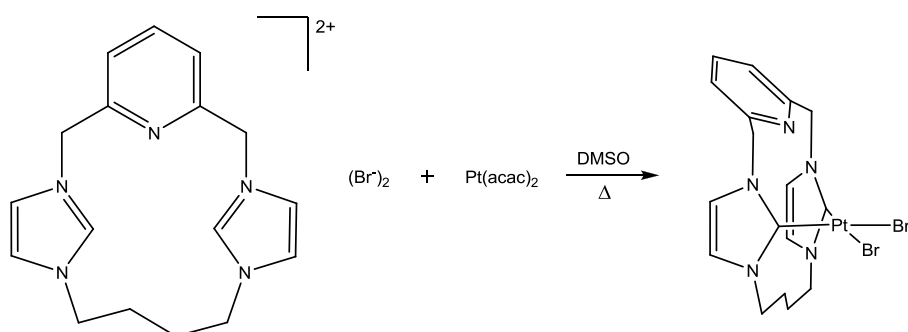
Il solido bianco ottenuto è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 9.24$  (s, 2H, NCHN), 7.82 e 7.51 (2m, 7H, NCHCHN, Ar- $H$ ), 6.37 (s, 1H, Ar- $H$ ), 5.47 (s, 4H, NCH $_2$ C $_{\text{Ar}}$ ), 4.24 (s, 4H, NCH $_2$ CH $_2$ ), 1.64 (s, 4H, NCH $_2$ CH $_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 136.2$  (NCHN), 129.5, 128.3, 124.6 e 122.7 (CH), 123.4 (C $_{\text{Ar}}$ -H), 51.6 (NCH $_2$ C $_{\text{Ar}}$ ), 48.3 (NCH $_2$ CH $_2$ ), 27.2 (NCH $_2$ CH $_2$ ). Non è stato possibile identificare il segnale relativo al C in *ipso*.

## 5.4 Sintesi del complesso dicarbenico di platino(II) [PtBr<sub>2</sub>L<sup>2</sup>] (1)

Il complesso viene ottenuto per reazione di Pt(acac)<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>-L<sup>2</sup>(Br)<sub>2</sub> secondo la procedura utilizzata per l'analogo composto di Pt(II) con il legante H<sub>2</sub>-L<sup>1</sup>(Br)<sub>2</sub> descritta in un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup>. In un pallone a due colli da 50 mL, una soluzione del precursore H<sub>2</sub>-L<sup>2</sup>(Br)<sub>2</sub> (109.4 mg, 0.24 mmol) e Pt(acac)<sub>2</sub> (97.0 mg, 0.25 mmol) in DMSO (11 mL) viene riscaldata a 60 °C per 2 h, a 80 °C per 2 h e a 110 °C per tutta la notte, facendo successivamente evaporare il solvente a pressione ridotta. Il residuo ottenuto viene trattato con CH<sub>3</sub>CN e filtrato su Gooch G4, si lava quindi il precipitato giallo ottenuto in questo modo con tre aliquote da 2 mL di CH<sub>3</sub>CN e 4 mL di THF. Infine il solido (resa 58%) viene essiccato a pressione ridotta.



Il prodotto è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR e analisi elementare.

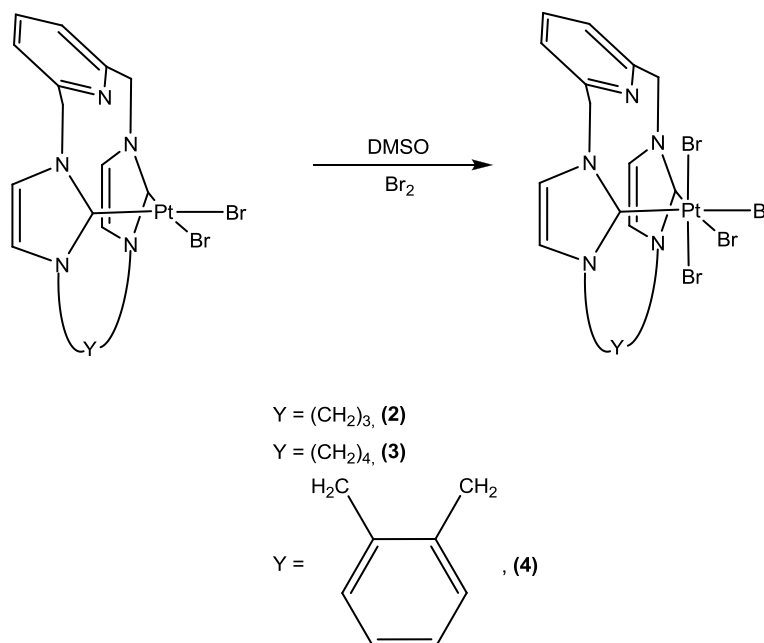
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 7.93$  (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 1H, Ar-*H*<sub>para</sub>), 7.56-7.45 (m, 6H, NCHCHN e Ar-*H*<sub>meta</sub>), 5.54-5.32 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 5.20-5.06 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.22-4.18 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.97 (bs, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.11-1.29 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 155.5$  (Ar-C<sub>orto</sub>), 149.7 (NCN), 139.0 (Ar-C<sub>para</sub>), 125.5 (Ar-C<sub>meta</sub>), 122.0 (NCHCHN), 54.5 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 47.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

Analisi elementare (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>5</sub>Pt, MM = 648.26 g/mol): calcolata C, 31.50; H, 2.95; N, 10.80 %; trovata C, 32.91; H, 3.18; N, 10.81; S, 0.16 %.

## 5.5 Sintesi dei complessi dicarbenici di platino(IV)

Tutte le sintesi prevedono l'ossidazione degli analoghi complessi di platino(II) e sono state effettuate seguendo la seguente procedura: in un pallone da 50 mL si introduce il complesso dicarbenico di platino(II) e si aggiunge la minima quantità di DMSO necessaria a scioglierlo. Si aggiungono quindi circa 9 eq di Br<sub>2</sub> e si lascia ad agitare la miscela a temperatura ambiente per tutta la notte; si aggiunge quindi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10-20 mL) osservando la formazione di un precipitato giallo, che viene filtrato, lavato con 3 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e infine essiccato a pressione ridotta.



### 5.5.1 Sintesi del complesso [PtBr<sub>4</sub>L<sup>1</sup>] (2)

Per questo tentativo di ossidazione si è seguita la procedura descritta nel **paragrafo 5.5** utilizzando 51.7 mg (0.082 mmol) del complesso di partenza [PtBr<sub>2</sub>L<sup>1</sup>], 1.2 mL di DMSO, 40 μL di Br<sub>2</sub> e 15 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> per far precipitare il prodotto. La resa è risultata essere del 25%.

Il solido arancione spento è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, ESI-MS e analisi elementare.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ = 8.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 1H, Ar-*H*<sub>para</sub>), 7.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 2H, Ar-*H*<sub>meta</sub>), 7.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 1.5 Hz, 2H, NCHCHN), 7.65 (d,

## Parte sperimentale

$^3J_{\text{H-H}} = 1.8$  Hz, 2H, NCHCHN), 6.99 e 5.90 (sistema AB, 4H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 5.92-5.80 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.57-4.50 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.72-2.54 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.18-1.96 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 156.9$  (Ar-C<sub>orto</sub>), 143.2 (Ar-C<sub>para</sub>), 127.3 (NCHCHN), 126.6 (Ar-C<sub>meta</sub>), 123.4 (NCHCHN), 117.5 (NCN) 56.6 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 49.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

MS (ESI, *m/z*, abbondanza relativa (%)): 713.7 (100) [PtLBr<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 634.8 (37) [PtLBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 594.8 (44) [PtLBr(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>, 571.6 (35) [PtLBr(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>, 554.0 (24) [PtLBr]<sup>+</sup>.

Analisi elementare (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>5</sub>Pt, MM = 794.04 g/mol): calcolata C, 24.20; H, 2.16; N, 8.82 %; trovata C, 21.68; H, 2.35; N, 7.38; S, 0.27 %.

### 5.5.2 Sintesi del complesso [PtBr<sub>4</sub>L<sup>2</sup>] (3)

Anche per questa sintesi si è seguita la procedura descritta nel **paragrafo 5.5** utilizzando 90.3 mg (0.139 mmol) del complesso di partenza (**1**), 1.5 mL di DMSO, 70  $\mu\text{L}$  di Br<sub>2</sub> e 10 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> per far terminare la precipitazione del prodotto già iniziata spontaneamente nottetempo, ottenendo una resa del 65%.

Il solido giallo è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS e analisi elementare.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 8.36$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 1H, Ar-H<sub>para</sub>), 7.90-7.55 (d, Ar-H<sub>meta</sub> e NCHCHN), 6.92 e 5.92 (sistema AB, 4H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 5.80 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.38 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 156.4$  (Ar-C<sub>orto</sub>), 144.1 (Ar-C<sub>para</sub>), 127.0 (Ar-C<sub>meta</sub>), 126.5 (NCHCHN), 126.0 (NCHCHN), 116.5 (NCN) 56.4 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 46.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 45.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

MS (ESI, *m/z*, abbondanza relativa (%)): 727.7 (100) [PtLBr<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 646.9 (27) [PtLBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 568.0 (67) [PtLBr]<sup>+</sup>.

Analisi elementare (C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>5</sub>Pt, MM = 808.07 g/mol): calcolata C, 25.25; H, 2.37; N, 8.67 %; trovata C, 23.86; H, 2.22; N, 7.92 %; S, presente.

### 5.5.3 Sintesi del complesso [PtBr<sub>4</sub>L<sup>3</sup>] (4)

Per questa sintesi si è seguita la procedura precedentemente descritta (**paragrafo 5.5**) utilizzando 12.5 mg (0.018 mmol) del complesso di partenza [PtBr<sub>2</sub>L<sup>3</sup>], 0.5 mL di DMSO, 10 µL di Br<sub>2</sub> e 20 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> per fare precipitare il prodotto. Considerando la piccola quantità di solido isolato, si è deciso di tirare a secco le acque madri a pressione ridotta e di trattare il residuo oleoso ottenuto con 1 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; in questo modo è stato possibile ottenere una seconda porzione di solido giallo/arancio, che è stato filtrato e lavato con 1 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ciò nonostante la resa della reazione è risultata essere circa del 30%.

Il prodotto giallo/arancio è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, ESI-MS e analisi elementare.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ = 8.35-8.29 (m, 3H, Ar<sub>Pyr</sub>-H<sub>para</sub> e NCHCHN), 8.00-7.96 (m, 2H, Ar<sub>Xil</sub>-H), 7.85-7.77 (m, 4H, Ar<sub>Pyr</sub>-H<sub>meta</sub> e NCHCHN), 7.43-7.40 (m, 2H, Ar<sub>Xil</sub>-H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Xil</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 18.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Pyr</sub>), 5.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 18.6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Pyr</sub>), 5.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 15.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Xil</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ = 156.3 (Ar<sub>Pyr</sub>-C<sub>orto</sub>), 144.3 (Ar<sub>Pyr</sub>-C<sub>para</sub>), 136.5 (Ar<sub>Xil</sub>-C<sub>ipso</sub>), 132.4 (Ar<sub>Xil</sub>-C), 130.7 (Ar<sub>Xil</sub>-C), 127.0 (NCHCHN), 126.8 (NCHCHN), 124.9 (Ar<sub>Pyr</sub>-C<sub>meta</sub>), 116.2 (NCN) 55.4 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Pyr</sub>), 49.3 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Xil</sub>).

MS (ESI, *m/z*, abbondanza relativa (%)): 775.8 (6) [PtLBr<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 693.9 (12) [PtLBr<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 616.1 (34) [PtLBr]<sup>+</sup>.

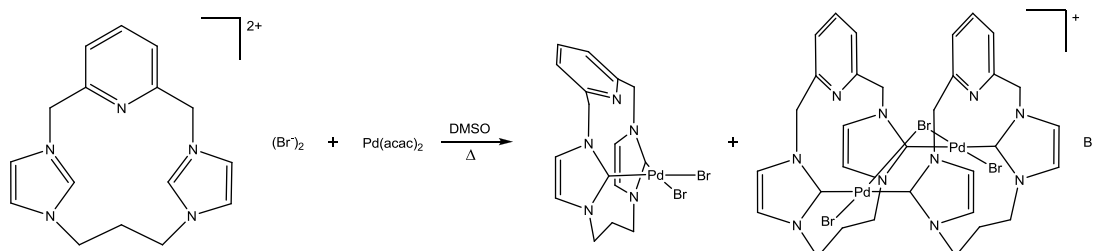
Analisi elementare (C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>5</sub>Pt, MM = 856.11 g/mol): calcolata C, 29.46; H, 2.24; N, 8.18 %; trovata C, 25.10; H, 2.38; N, 6.22 %; S, presente.

### 5.6 Sintesi dei complessi dicarbenici di palladio(II)

I complessi di palladio(II) sono stati sintetizzati seguendo la procedura utilizzata per quello di platino(II) riportata nel **paragrafo 5.4**; come suggerito nel precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> il riscaldamento, ad eccezione della prima sintesi, è stato interrotto dopo 2 h a 110 °C e la soluzione è stata lasciata ad agitare a temperatura ambiente per tutta la notte. Inoltre i lavaggi dei prodotti sono stati effettuati solamente con CH<sub>3</sub>CN.

### 5.6.1 Sintesi del complesso [PdBr<sub>2</sub>L<sup>1</sup>] (5)

Il complesso è stato ottenuto per reazione di 49.3 mg (0.162 mmol) di Pd(acac)<sub>2</sub> con 0.160 mmol del sale precursore **H<sub>2</sub>-L<sup>1</sup>(Br)<sub>2</sub>** sintetizzato precedentemente (**paragrafo 5.3.2**) in 6 mL di DMSO.



Il solido marroncino è stato caratterizzato con <sup>1</sup>H NMR e ESI-MS.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm): δ = 7.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*<sub>para</sub>), 7.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 2H, Ar-*H*<sub>meta</sub>), 7.36 (s, 2H, NCHCHN), 7.26 (s, 2H, NCHCHN), 5.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, 2H, NCHH'<sub>CAr</sub>), 5.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 14.4 Hz, 2H, NCHH'<sub>CAr</sub>), 4.99-4.90 (m, 2H, NCHH'<sub>CH2</sub>), 4.43-4.37 (m, 2H, NCHH'<sub>CH2</sub>), 2.45-2.35 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CHH'), 1.88-1.78 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CHH'). Sono inoltre presenti dei segnali relativi ad una seconda specie (in rapporto circa 3:20 con la specie maggioritaria); in particolare i segnali sono a δ = 7.90 (m), 7.51 (m), 5.25 (m), 4.50 (m), 1.50 (m), 0.80 (m), gli altri segnali sono sovrapposti a quelli della specie maggioritaria.

MS (ESI, *m/z*, abbondanza relativa (%)): 1010.7 (94) [Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 506.6 (100) [PdLBr(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>, 466.0 (82) [PdLBr]<sup>+</sup>.

### 5.6.2 Tentativo di sintesi del complesso [PdBr<sub>2</sub>L<sup>4</sup>]

#### Tentativo A

La sintesi è stata effettuata a partire da Pd(acac)<sub>2</sub> (0.208 mmol) e il sale precursore **H<sub>2</sub>-L<sup>4</sup>(Br)<sub>2</sub>** (0.200 mmol) in 10 mL di DMSO. La soluzione è stata riscaldata come descritto all'inizio di questo paragrafo. Il prodotto ottenuto dopo rimozione del solvente è risultato essere un olio marrone scuro che è stato trattato con CH<sub>3</sub>CN e Et<sub>2</sub>O.

Il solido marrone è stato analizzato mediante <sup>1</sup>H NMR; lo spettro è risultato tuttavia molto confuso e non interpretabile.



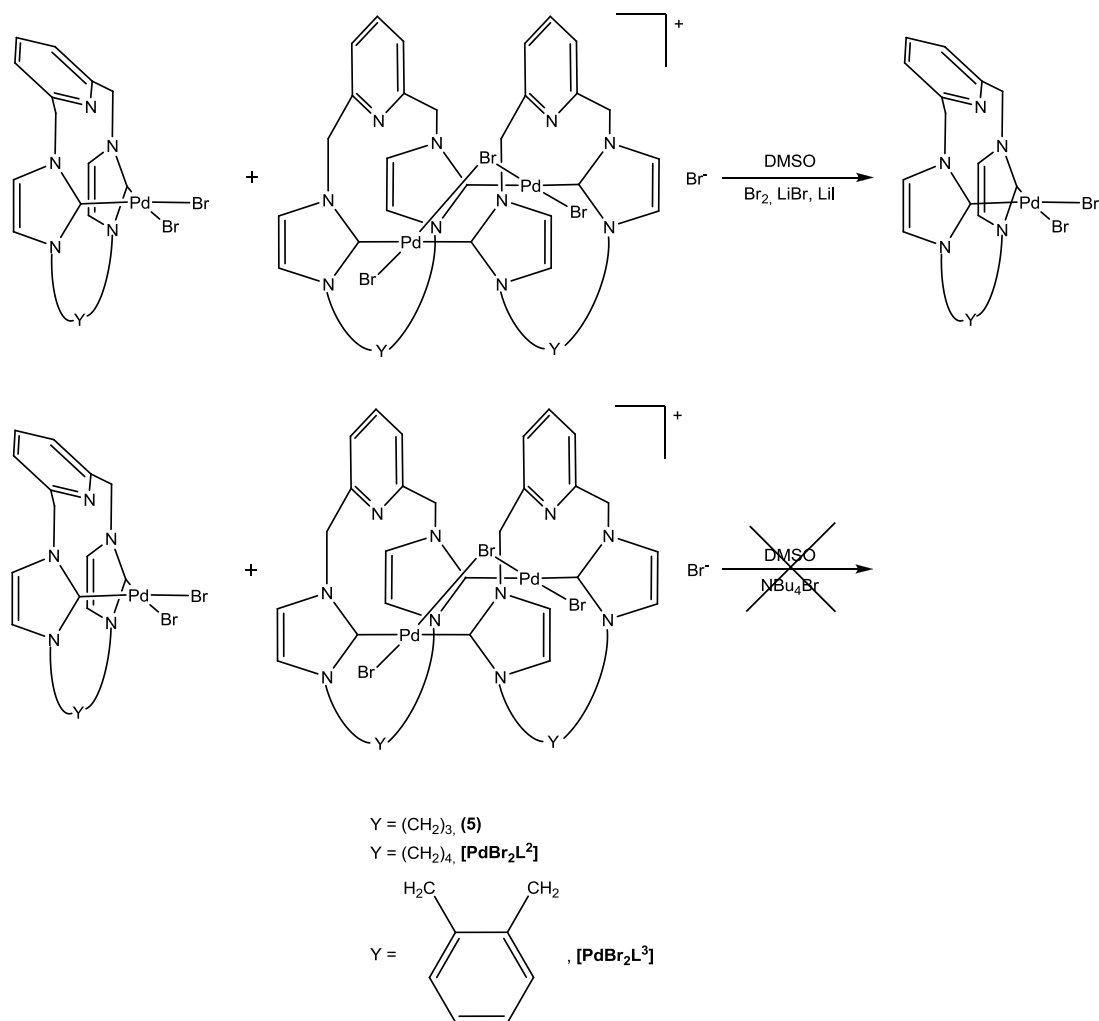
*Tentativo B*

Per questa sintesi si sono utilizzate 0.162 mmol di Pd(OAc)<sub>2</sub> e 0.160 mmol del prodotto **H<sub>2</sub>-L<sup>4</sup>(Br)<sub>2</sub>** in 6 mL di DMSO. Dopo evaporazione del solvente si è ottenuto un olio verde scuro al quale si sono aggiunti 3 mL di CH<sub>3</sub>CN e lo si è lasciato in agitazione per tutta la notte ottenendo un solido verde scuro.

Il solido verde scuro è stato analizzato mediante <sup>1</sup>H NMR; lo spettro è risultato tuttavia molto confuso e non interpretabile vista la presenza di segnali molto allargati; è inoltre riconoscibile il segnale relativo ai protoni in posizione 2 dell'anello eterociclico, e questo indica che la reazione di deprotonazione non è avvenuta in maniera completa.

**5.7 Ulteriori caratterizzazioni e prove di reattività in tubo dei complessi dicarbenici di palladio(II) [PdBr<sub>2</sub>L<sup>1</sup>] (5), [PdBr<sub>2</sub>L<sup>2</sup>] e [PdBr<sub>2</sub>L<sup>3</sup>]**

Il tentativo di ossidazione del palladio(II) nei complessi analoghi a quelli di platino(II) seguendo la procedura descritta nel **paragrafo 5.5** ha portato a recuperare il prodotto di partenza (**paragrafo 5.7.8**); l'aggiunta di un eccesso Br<sub>2</sub> alla soluzione dei complessi in un tubo per l'analisi NMR ha invece permesso di osservare una semplificazione degli spettri mostrando solo una delle due specie altrimenti presenti. Per valutare questo fenomeno si sono effettuate delle prove in tubo aggiungendo diversi sali di alogenuri con i risultati schematizzati nella figura seguente.



### 5.7.1 Caratterizzazione ESI-MS dei complessi [PdBr<sub>2</sub>L<sup>3</sup>] e [PdBr<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]

Prima di eseguire le prove di reattività è stata effettuata un'analisi ESI-MS sui due complessi già presenti in laboratorio, rispettivamente [PdBr<sub>2</sub>L<sup>3</sup>] e [PdBr<sub>2</sub>L<sup>2</sup>].

MS (ESI, *m/z*, abbondanza relativa (%)): 1134.8 (42) [Pd<sub>2</sub>L<sup>3</sup><sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 605.8 (14) [PdL<sup>3</sup>Br<sub>2</sub> - 2H]<sup>+</sup>, 568.7 (30) [PdL<sup>3</sup>Br(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>, 528.1 (100) [PdL<sup>3</sup>Br]<sup>+</sup>.

MS (ESI, *m/z*, abbondanza relativa (%)): 1038.8 (90) [Pd<sub>2</sub>L<sup>2</sup><sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 557.7 (19) [PdL<sup>2</sup>Br<sub>2</sub> - 2H]<sup>+</sup>, 479.9 (65) [PdL<sup>2</sup>Br]<sup>+</sup>, 398.1 (100) [PdL<sup>2</sup>]<sup>+</sup>.

### 5.7.2 Reattività del complesso (5) con Br<sub>2</sub>

Sulla soluzione è stata eseguita l'analisi <sup>1</sup>H NMR, in particolare si osserva la scomparsa del secondo set di segnali relativo alla specie minoritaria.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.85$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 1H, Ar- $H_{\text{para}}$ ), 7.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 7.37 (s, 2H, NCHCHN), 7.27 (s, 2H, NCHCHN), 5.69 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.1$  Hz, 2H, NCHH' $C_{\text{Ar}}$ ), 5.27 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$  Hz, 2H, NCHH' $C_{\text{Ar}}$ ), 4.93 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 11.7$  Hz, 2H, NCHH' $\text{CH}_2$ ), 4.43-4.37 (m, 2H, NCHH' $\text{CH}_2$ ), 2.47-2.28 (m, 1H, NCH $_2$ CHH'), 1.91-1.73 (m, 1H, NCH $_2$ CHH').

### 5.7.3 Reattività del complesso (5) con LiBr

Sulla soluzione è stata eseguita l'analisi  $^1\text{H}$  NMR, in particolare si osserva la scomparsa del secondo set di segnali relativo alla specie minoritaria.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.84$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 1H, Ar- $H_{\text{para}}$ ), 7.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 7.40 (s, 2H, NCHCHN), 7.29 (s, 2H, NCHCHN), 5.68 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$  Hz, 2H, NCHH' $C_{\text{Ar}}$ ), 5.31 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$  Hz, 2H, NCHH' $C_{\text{Ar}}$ ), 4.91 (m, 2H, NCHH' $\text{CH}_2$ ), 4.42-4.38 (m, 2H, NCHH' $\text{CH}_2$ ), 2.44-2.28 (m, 1H, NCH $_2$ CHH'), 1.91-1.73 (m, 1H, NCH $_2$ CHH').

### 5.7.4 Reattività del complesso (5) con NBu $_4$ Br

Sulla soluzione è stata eseguita l'analisi  $^1\text{H}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.85$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz, 1H, Ar- $H_{\text{para}}$ ), 7.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 7.37 (s, 2H, NCHCHN), 7.27 (s, 2H, NCHCHN), 5.70 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.1$  Hz, 2H, NCHH' $C_{\text{Ar}}$ ), 5.27 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$  Hz, 2H, NCHH' $C_{\text{Ar}}$ ), 4.94 (m, 2H, NCHH' $\text{CH}_2$ ), 4.46-4.33 (m, 2H, NCHH' $\text{CH}_2$ ), 2.44-2.31 (m, 1H, NCH $_2$ CHH'), 1.93-1.77 (m, 1H, NCH $_2$ CHH'); rimangono presenti i segnali relativi alla seconda specie a  $\delta = 7.50$  (m), 5.40 (m), 1.14 (m), 0.75 (m), gli altri segnali sono sovrapposti a quelli della specie maggioritaria. Nello spettro sono anche riconoscibili i segnali dovuti al catione tetrabuttilammonio.

### 5.7.5 Reattività del complesso (5) con LiI

Sulla soluzione è stata eseguita l'analisi  $^1\text{H}$  NMR, in particolare si osserva la scomparsa del secondo set di segnali relativo alla specie minoritaria.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25 °C, ppm):  $\delta = 7.83$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 1H, Ar- $H_{\text{para}}$ ), 7.44 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 7.40 (s, 2H, NCHCHN), 7.31 (s, 2H, NCHCHN), 5.60

(d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.1$  Hz, 2H, NCHH'C<sub>Ar</sub>), 5.34 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$  Hz, 2H, NCHH'C<sub>Ar</sub>), 4.87 (m, NCHH'CH<sub>2</sub>), 4.41-4.30 (m, 2H, NCHH'CH<sub>2</sub>), 2.44-2.30 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CHH'), 1.92-1.76 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CHH').

### 5.7.6 Reattività del complesso [PdBr<sub>2</sub>L<sup>3</sup>] con LiBr

Sulla soluzione sono state eseguite le analisi <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR e ESI-MS, in particolare si osserva la scomparsa del secondo set di segnali (negli spettri NMR) e del picco (nello spettro di massa) relativi alla specie minoritaria.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 7.92$ -7.85 (m, 2H, Ar<sub>Xil</sub>-H<sub>orto</sub>), 7.85-7.77 (m, 1H, Ar<sub>Pyr</sub>-H<sub>para</sub>), 7.69 (s, 2H, NCHCHN), 7.48-7.38 (m, 6H, NCHCHN, Ar<sub>Pyr</sub>-H<sub>meta</sub> e Ar<sub>Xil</sub>-H<sub>meta</sub>), 6.67 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Xil</sub>), 5.71 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 13.5$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Pyr</sub>), 5.25 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 13.2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Pyr</sub>), 5.16 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 14.4$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Xil</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 162.8$  (NCN), 155.9 (Ar<sub>Pyr</sub>-C<sub>orto</sub>), 138.9 (Ar<sub>Pyr</sub>-C<sub>para</sub>), 136.7 (Ar<sub>Xil</sub>-C<sub>ipso</sub>), 131.4 (Ar<sub>Xil</sub>-C<sub>orto</sub>), 129.9 (Ar<sub>Xil</sub>-C<sub>meta</sub>), 125.2 (NCHCHN), 121.0 (Ar<sub>Pyr</sub>-C<sub>meta</sub>), 120.7 (NCHCHN), 54.2 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Pyr</sub>), 50.6 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Xil</sub>).

MS (ESI, *m/z*, abbondanza relativa (%)): 613.9 (5) [PdLBr(DMSO-d<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>.

### 5.7.7 Reattività del complesso [PdBr<sub>2</sub>L<sup>2</sup>] con LiBr

Sulla soluzione sono state eseguite le analisi <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR e ESI-MS, in particolare si osserva la scomparsa del secondo set di segnali (negli spettri NMR) e del picco (nello spettro di massa) relativi alla specie minoritaria.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 7.85$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H<sub>para</sub>), 7.48 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 2H, Ar-H<sub>meta</sub>), 7.45 (s, 2H, NCHCHN), 7.32 (s, 2H, NCHCHN), 5.67 e 5.29 (sistema AB, 4H, NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 5.26-5.16 (m, 2H, NCHH'CH<sub>2</sub>), 4.16-4.12 (m, 2H, NCHH'CH<sub>2</sub>), 2.01-1.85 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CHH'), 1.26-1.07 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CHH').

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, ppm):  $\delta = 162.4$  (NCN), 156.9 (Ar-C<sub>orto</sub>), 138.5 (Ar-C<sub>para</sub>), 125.4 (NCHCHN), 121.1 (Ar-C<sub>meta</sub>), 120.4 (NCHCHN), 54.0 (NCH<sub>2</sub>C<sub>Ar</sub>), 46.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 42.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

MS (ESI, *m/z*, abbondanza relativa (%)): 565.9 (9) [PdLBr(DMSO-d<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>.

### 5.7.8 Tentativo di ossidazione del complesso (5)

Per questa sintesi si è seguita la procedura precedentemente descritta nel **paragrafo 5.5** per l'ossidazione dei complessi di Pt(II) utilizzando 30.3 mg (0.056 mmol) del complesso di partenza (**5**), 5 mL di DMSO e 27  $\mu$ L di Br<sub>2</sub>. Tuttavia l'aggiunta di 20 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ha causato lo scioglimento del solido formatosi all'aggiunta di Br<sub>2</sub>; si è quindi rimosso solvente fino a tornare ad un volume di soluzione circa uguale a quello iniziale (5 mL) e si sono aggiunti 1 mL di Et<sub>2</sub>O e 1 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si è filtrato su gooch all'aria il solido così ottenuto e lo si è lavato prima con 1 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e poi con una miscela di poche gocce di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 1 mL di Et<sub>2</sub>O.

Il solido giallino è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR che ha mostrato come la reazione non sia andata a buon fine; infatti erano presenti solo i segnali del complesso (**5**).

## 5.8 Tentativi di sintesi dei complessi dicarbenici di nichel(II)

### 5.8.1 Tentativo di sintesi del complesso [NiBr<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]

#### *Tentativo A*

Per questa sintesi si è modificata la procedura proposta nel precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup> per una sintesi analoga. In un pallone da 50 mL si sono introdotti Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (45.6 mg, 0.18 mmol) e il sale precursore del legante **H<sub>2</sub>-L<sup>2</sup>(Br)<sub>2</sub>** (79.2 mg, 0.17 mmol) in 7 mL di DMSO; dopo 24 h di riscaldamento a 110 °C si è rimosso il solvente a pressione ridotta.

Il solido giallo scuro è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR ma è risultato essere una miscela dei reagenti. Si osservano infatti solo i segnali relativi al sale di diimidazolio, senza alcuna evidenza sperimentale di eventuale deprotonazione.

#### *Tentativo B*

Per questo secondo tentativo si è recuperato il solido ottenuto dalla sintesi precedente (*Tentativo A*) e lo si è ridisciolto in 7 mL di DMSO, riscaldando poi la soluzione per 72 h a 140 °C. Si è rimosso il solvente a pressione ridotta ottenendo un solido

viscoso giallo/marrone che si è lavato con 3 aliquote da 2 mL di CH<sub>3</sub>CN; si è filtrato il solido giallo scuro così ottenuto e lo si è essiccato sotto vuoto.

Il solido è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR, ma anche in questo caso i segnali più intensi sono quelli relativi al sale di diimidazolio. Lo spettro NMR protonico mostra anche i segnali relativi ad una seconda specie, probabilmente dovuta all'ossidazione del carbonio in posizione 2 dell'anello eterociclico.

### **5.8.2 Tentativo di sintesi del complesso [NiBr<sub>2</sub>L<sup>1</sup>]**

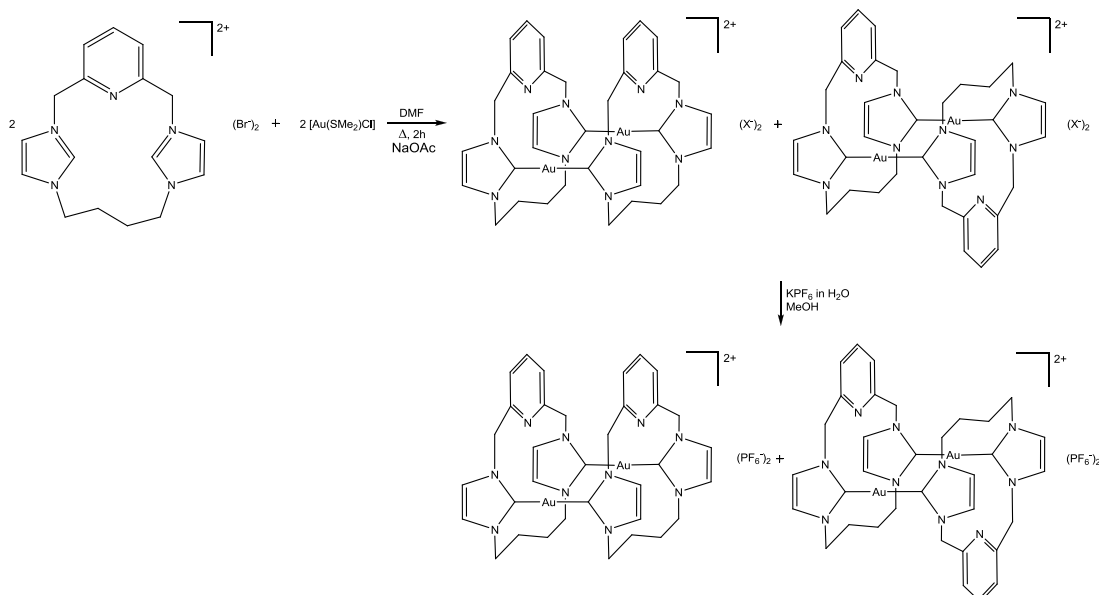
Questa sintesi è stata effettuata seguendo la procedura descritta in letteratura per altri complessi di Ni(II) con leganti dicarbenici bis-imidazolici<sup>[16]</sup>; in un tubo di Schlenk si sono introdotti Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (110.6 mg, 0.44 mmol), il sale precursore del legante **H<sub>2</sub>-L<sup>1</sup>(Br)<sub>2</sub>** (201.1 mg, 0.46 mmol) e NBu<sub>4</sub>Br (995.6 mg). Dopo 1 h di riscaldamento ad 80 °C si è osservata la formazione di una miscela verde con un solido bianco in sospensione che è stata riscaldata a 160 °C tutta la notte. Una volta raffreddata la miscela di reazione è stata filtrata all'aria e lavata con acqua; il poco solido giallo/verde così ottenuto è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H NMR che però non ha mostrato la presenza del prodotto.

### **5.9 Sintesi del complesso dicarbenico di oro(I) [Au<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (6)**

La sintesi è stata effettuata seguendo la procedura messa a punto dal gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto questo lavoro di tesi<sup>[14]</sup>.

In un pallone a due colli da 100 mL si sono posti H<sub>2</sub>-L<sup>2</sup>(Br)<sub>2</sub> (101.5 mg, 0.223 mmol), [Au(SMe<sub>2</sub>)Cl] (66.4 mg, 0.224 mmol) e NaOAc anidro (47.1 mg, 0.57 mmol) in 25 mL di DMF e si è portata la soluzione a riflusso a 120 °C per 2 h. Si sono aggiunti 10 mL di n-esano e 1 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> osservando la formazione di un precipitato bianco; si è quindi filtrata la sospensione ed essiccato sotto vuoto il solido bianco. Per la metatesi d'anione si sono sciolti il complesso ottenuto (105.8 mg, 0.093 mmol) in 7 mL di MeOH e KPF<sub>6</sub> (154.8 mg, 0.841 mmol) in 2 mL d'acqua; il trasferimento della seconda soluzione nel pallone della prima ha portato alla formazione di un solido bianco. Dopo mezz'ora di agitazione si è filtrata la

sospensione ed essiccato il prodotto bianco sotto vuoto. La resa è risultata essere del 36%.



Il solido bianco sporco ottenuto dal primo passaggio è stato caratterizzato tramite  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ , 25 °C, ppm): specie maggioritaria  $\delta = 7.72$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{para}}$ ), 7.12 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 4H, NCHCHN), 7.16 (s, 4H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 7.08 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 4H, NCHCHN), 5.17 e 5.08 ( $^2J_{\text{H-H}} = 16.8$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ , sistema AB), 4.31 e 4.03 (dm, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ , sistema AB), 2.43 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); specie minoritaria  $\delta = 7.95$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{para}}$ ), 7.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 7.28 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 4H, NCHCHN), 7.19 (s, 4H, NCHCHN), 5.71 e 5.41 ( $^2J_{\text{H-H}} = 17.3$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 3.79 (m, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.98 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.19 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).

Il prodotto bianco della metatesi d'anione è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, ESI-MS e analisi elementare.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm): specie maggioritaria  $\delta = 7.72$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{para}}$ ), 7.12 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 4H, NCHCHN), 7.02 (s, 4H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 6.77 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 4H, NCHCHN), 5.21 e 4.98 ( $^2J_{\text{H-H}} = 16.8$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ , sistema AB), 4.38 e 4.00 (dm, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ , sistema AB), 2.50 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), l'altro multipletto relativo ai segnali  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$  è sovrapposto al segnale relativo al residuo del solvente deuterato; specie minoritaria  $\delta = 7.89$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2H, Ar- $H_{\text{para}}$ ),

## Parte sperimentale

7.40 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz, 4H, Ar- $H_{\text{meta}}$ ), 6.99 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$  Hz, 4H, NCHCHN), 6.85 (s, 4H, NCHCHN), 5.77 e 5.27 ( $^2J_{\text{H-H}} = 17.3$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 3.96 e 3.75 (m, 8H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.10 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.31 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C, ppm): specie maggioritaria  $\delta = 186.0$  (NCN), 155.5 (C), 138.2 (Ar- $\text{CH}_{\text{para}}$ ), 118-121 (Ar- $\text{CH}_{\text{meta}}$  e  $\text{NCH}_2$ ), 54.9 ( $\text{CH}_2$ ), 49.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 28.4 ( $\text{CH}_2$ ). È possibile riconoscere alcuni segnali relativi alla specie minoritaria, in particolare il carbonio carbenico a  $\delta 185.8$  ppm.

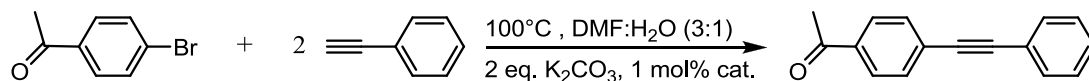
MS (ESI,  $m/z$ , abbondanza relativa (%)): 1125.1 (100)  $[\text{Au}_2\text{L}_2\text{PF}_6]^+$ , 490.3 (24)  $[\text{Au}_2\text{L}_2]^{2+}$ .

Analisi elementare ( $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Au}_2\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_2$ , MM = 1270.61 g/mol): calcolata C, 32.14; H, 3.01; N, 11.02 %; trovata C, 30.69; H, 2.97; N, 10.38 %.

### 5.10 Reazione di Sonogashira tra 4-bromoacetofenone e fenilacetilene catalizzata da $[\text{PdBIMBr}_2]$

La procedura seguita per lo studio di questa reazione è stata ripresa da un precedente lavoro di tesi<sup>[7]</sup>.

In un tubo di Schlenk si introducono un equivalente (119.4 mg, 0.600 mmol) di alogenuro arilico, due equivalenti di base ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 165.6 mg, 1.133 mmol) e 1 mol% di catalizzatore (3.4 mg, 0.006 mmol). Si aggiungono quindi 10 mL di una miscela 3:1 DMF:H<sub>2</sub>O e dopo qualche minuto di agitazione a 100 °C si aggiungono due equivalenti di fenilacetilene (0.13 mL, 1.184 mmol) cominciando a prendere il tempo. L'andamento della reazione è stato monitorato effettuando dei prelievi da 1 mL a 1 h, 4 h e 24 h che vengono tirati a secco ed analizzati con  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$ .



La resa, calcolata sulla base dei picchi del gruppo  $\text{CH}_3$  del reagente e del prodotto, è risultata del 41 % dopo il primo prelievo, del 63 % dopo il secondo e dell'87 % dopo 24 ore.



## Capitolo 6: BIBLIOGRAFIA

- [1] M. T. Lee, C. H. Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 976.
- [2] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- [3] W. A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 2209.
- [4] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
- [5] Y. Unger, A. Zeller, M. Taige, T. Strassner, *Dalton Trans.* **2009**, 4786.
- [6] M. V. Baker, M. J. Bosnich, D. H. Brown, L. T. Byrne, V. J. Hesler, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7640-7652.
- [7] M. Cipani, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Università degli Studi di Padova, Anno Accademico 2011-2012.
- [8] C. Radloff, H. Y. Gong, C. Schulte, T. Pape, V. M. Lynch, J. L. Sessler, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13077-13081.
- [9] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129.
- [10] M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 62.
- [11] M. Costante, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica, Università degli Studi di Padova, Anno Accademico 2011-2012.
- [12] D. Meyer, S. Ahrens, T. Strassner, *Organometallics* **2010**, *29*, 3392-3396.
- [13] M. Heckenroth, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, M. Albrecht, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 1929-1938.
- [14] M. Baron, C. Tubaro, A. Biffis, M. Basato, C. Graiff, A. Poater, L. Cavallo, N. Armaroli, G. Accorsi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1778-1784.
- [15] P. J. Barnard, M. V. Baker, S. J. Berners-Price, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2004**, 1038-1047.
- [16] H. V. Huynh, R. Jothibasu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1926-1931.

## *Bibliografia*

## *Ringraziamenti*

*Ora che questa Tesi sta per vedere la luce e sono doverosi alcuni ringraziamenti; non poteva esserci per me un orario più consono per arrivare a scrivere queste righe che le 4 di notte, il caffè dovrebbe darmi una mano ma spero di non dimenticare nessuno.*

*Innanzitutto un grosso ringraziamento va alla mia relatrice Dott.ssa Cristina Tubaro per la sua infinita pazienza, competenza e disponibilità nei miei confronti in questi mesi e per la passione che riesce a trasmettere. Un grazie sentito va poi al resto del gruppo di ricerca: ai dottorandi (e non, che poi qualcuno si offende!) Andrea, Marco e Riccardo per il loro aiuto e la loro simpatia, è impossibile non trovarsi bene con voi; ai laureandi che sono passati o che sono ancora lì, con cui almeno per un po' ho condiviso questa esperienza; a Tony per il suo insostituibile lavoro.*

*Un pensiero va ai compagni di corso con i quali ho condiviso questa esperienza universitaria e che da cinque anni mi sopportano, chi da vicino e chi da lontano, e agli amici che lo fanno da ancora più tempo; ai ragazzi del coro giovani della Praissola per il gruppo che siamo riusciti a creare e a portare avanti; ai capi del gruppo scout San Bonifacio 2 con i quali ho condiviso molto e grazie ai quali sono cresciuto molto; a chi, per poco o tanto, ha condiviso un pezzo di strada con me. Se sono diventato chi sono e sono arrivato a questo traguardo è anche grazie a voi.*

*Un grazie particolare lo devo alle mie professoressa di chimica del liceo, Marina Scandola e Raffaella Di Guardo, per avermi trasmesso la passione per la chimica. Vi devo molto.*

*Infine, ma non per importanza, voglio ringraziare i miei genitori e mio fratello Stefano, la mia famiglia, per tutto quello che mi hanno dato e per il sostegno insostituibile che sono e sono sempre stati. Grazie.*