Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

# Studio di complessi propargilici e allenilici di Pd(II) con leganti spettatori chelanti

**Relatore**
Ch. Prof. Fabiano Visentin

**Co-Relatore**
Ch. Prof. Luciano Canovese

**Laureando**
Michael Zordani
Matricola 829449

**Anno Accademico**
**2015 / 2016**

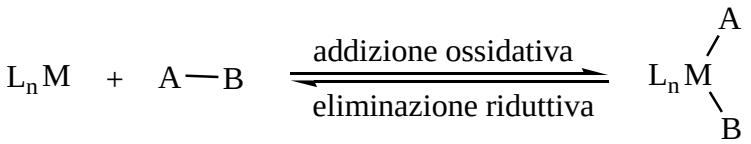
# INDICE

**1-INTRODUZIONE ..... 2**
1.1-Scopo della tesi ..... 10
**2-PARTE SPERIMENTALE ..... 11**
2.1-Solventi e reagenti ..... 11
2.2-Strumentazione ..... 11
2.3-Sintesi dei leganti chinolinici ..... 12
2.3.1-Sintesi dei precursori chinolinici ..... 12
2.3.2-Sintesi dei leganti fosfinochinolinici ..... 13
2.4-Sintesi dei leganti tiopiridinici ..... 14
2.4.1-Sintesi del precursore piridinico ..... 14
2.5-Sintesi del precursore di Pd(0) ..... 16
2.6-Sintesi dei complessi olefinici di Pd(0) ..... 17
2.7-Sintesi dei complessi $\eta^1$-allenilici/propargilici di Pd(II) ..... 29
2.7.1-Sintesi di complessi con leganti fosfinochinolinici di Pd(II) ..... 29
2.7.2-Sintesi di complessi con leganti tiochinolinici/tiopiridinici di Pd(II) ..... 33
2.7.3-Sintesi di complessi con leganti piridil-carbenici di Pd(II) ..... 37
2.7.4-Sintesi di complessi con leganti bidentati azotati di Pd(II) ..... 38
2.7.5-Sintesi di complessi con leganti bidentati fosfinici di Pd(II) ..... 40
2.8-Sintesi di complessi $\eta^3$-propargilici di Pd(II) ..... 41
2.9-Reazione di complessi $\eta^1$-allenilici/propargilici di Pd(II) con isonitrili ..... 43
**3-RISULTATI E DISCUSSIONE ..... 45**
3.1-Sintesi dei leganti spettatori ..... 45
3.2-Sintesi dei precursori di Pd(0) ..... 47
3.3-Sintesi dei complessi propargilici/allenilici di Pd(II) ..... 51
3.3.1-Complessi con leganti spettatori tiochinolinici e tiopiridinici ..... 51
3.3.2-Complessi con leganti spettatori fosfinochinolinici e fosfinici ..... 57
3.3.3-Complessi con leganti spettatori diazotati ..... 63
3.3.4-Complesso con il legante piridil-carbenico ..... 65
3.4-Complessi $\eta^3$-propargilici/allenilici di Pd(II) ..... 70
3.5-Reazioni di inserzione di isonitrili su complessi $\eta^1$-propargilici/allenilici di Pd(II) ..... 76
3.6-Studi cinetici delle reazioni di addizione ossidativa ..... 87
**4-CONCLUSIONI ..... 98**
**5-BIBLIOGRAFIA ..... 100**

# 1-INTRODUZIONE

Tra i metalli di transizione utilizzati nella sintesi organica uno dei più versatili è sicuramente il palladio che, come elemento della seconda serie di transizione, mostra una reattività intermedia tra il platino (più inerte) e il nickel (più reattivo), e per questo motivo si presta molto bene alla preparazione di specie catalitiche facilmente manipolabili[1].
I suoi più importanti e stabili stati di ossidazione sono 0 e +2 (gli altri sono molto meno consueti ed accessibili), ragione per cui il palladio dà luogo preferibilmente a processi ossido-riduttivi bielettronici rapidi, reversibili e selettivi, sfavorendo quelli monoelettronici o radicalici che sovente portano a prodotti indesiderati.
Inoltre la sua elettronegatività di 2.2 (nella scala di Pauling[2]) rende il legame Pd-C poco polare. Per questo motivo se da un lato i composti organometallici di palladio mostrano una scarsa reattività nei confronti di quei gruppi polari sensibili invece ai reagenti di Grignard o ai composti organometallici di litio, dall'altro sono in grado di favorire le classiche reazioni organometalliche (p.e. inserzioni, addizioni ossidative, attacco sul legante coordinato).

Tra le reazioni promosse dai derivati di palladio, le addizioni ossidative sono di particolare importanza e interesse in quanto spesso costituiscono il primo step di molti dei cicli catalitici di cross-coupling (schema 1.1).
Nonostante siano diversi i meccanismi attraverso cui questi processi procedono, essi comportano sempre:



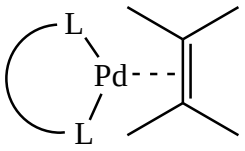

**Schema 1.1**

- La rottura del legame A-B e la formazione di due nuovi legami M-A e M-B, per trasferimento di una coppia di elettroni dall'orbitale σ del substrato A-B al metallo, e il contemporaneo trasferimento di una coppia di elettroni dal metallo all'orbitale σ∗ di A-B;

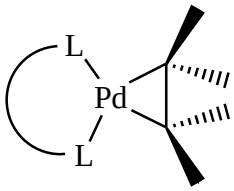
- L'aumento di due unità del conteggio elettronico; questo fatto obbliga il metallo a possedere un orbitale vuoto a bassa energia, condizione che si può ottenere partendo da un complesso a 16 elettroni oppure da un complesso saturo a 18 elettroni per rilascio di un legante;
- L'aumento di due unità del numero di coordinazione; per tale motivo il complesso deve essere coordinativamente insaturo per poter lasciare posto ai due nuovi leganti A e B;
- Aumento di due unità dello stato di ossidazione del metallo; questo implica che il centro metallico deve avere uno stato di ossidazione accessibile e stabile di due unità superiore a quello posseduto nel complesso di partenza.

In linea di principio le reazioni di addizione ossidativa possono essere reversibili, e la reazione inversa, che prevede l'estrusione di una molecola A-B dal complesso M(A)(B), prende il nome di eliminazione riduttiva. In pratica però l'equilibrio è sempre spostato in una delle due direzioni in dipendenza dalla termodinamica globale del processo cioè dalla stabilità dei due stati di ossidazione oltre che dalla forza relativa dei legami M-A, M-B e A-B.

Tra i composti di palladio che possono potenzialmente prestarsi come precursori per reazioni di addizione ossidativa vi sono i complessi del tipo $[(L_1\text{-}L_2)Pd(\eta^2\text{-olefina}]$[3].
Va a questo proposito ricordato che nel legame tra un metallo di transizione e un alchene i due elettroni che lo costituiscono provengono dal legame $\pi$ del frammento organico insaturo. Il legame M-olefina può però essere significativamente rafforzato mediante una retrodonazione elettronica dal centro metallico all'orbitale molecolare di antilegame $\pi^*$ C=C dell'alchene.
Questo aspetto è molto spesso assai importante nell'economia del legame tanto che esso può venire talora meglio descritto utilizzando il modello metalla-ciclopropanico in alternativa o meglio in combinazione con quello di Dewar-Chatt-Ducanson[4,5] (schema 1.2).




Modello Dewar-Chatt-Duncanson




Modello Metalla-ciclopropanico

**Schema 1.2**

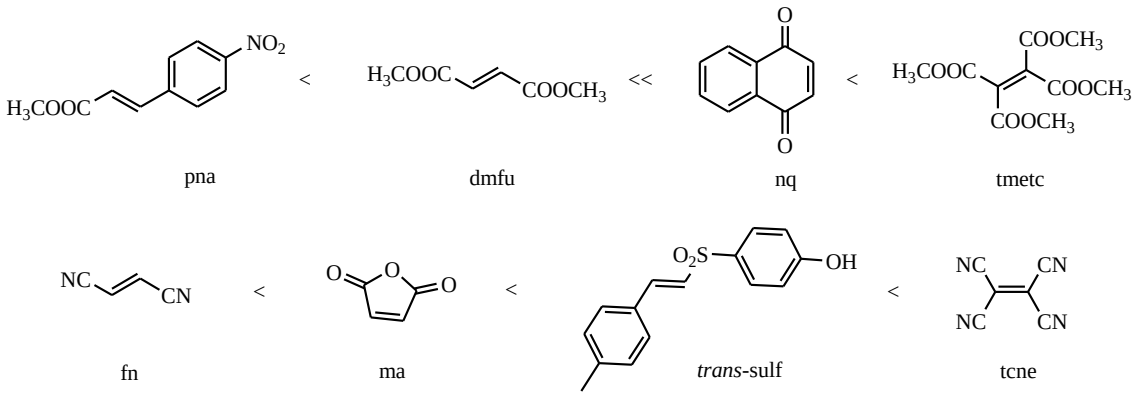
In quest'ottica i fattori che contribuiscono alla stabilità termodinamica dei complessi alchenici sono pertanto:

- La presenza di gruppi elettron-attrattori come sostituenti sull'olefina;
- L'aumento della densità elettronica sul centro metallico, condizione che si può ottenere con bassi stato di ossidazione e/o leganti spettatori elettron-donatori.

La stabilità del legame metallo-alchene può venire valutata sia da dati di tipo strutturale (distanze di legame C=C e M-C, angoli di legame con misure di diffrazione ai raggi-X) che spettroscopici (IR, $^{1}$HNMR e $^{13}$CNMR relativi al frammento olefinico)[6].

Un complesso ($L_1$-$L_2$)Pd($\eta^2$-olefina) per poter essere un efficiente precursore di reazione di addizione ossidativa, deve avere un legame M-olefina abbastanza forte da stabilizzare il complesso e permettere di isolarlo, ma contestualmente sufficientemente labile da poter facilmente rilasciare l'alchene liberando un sito di coordinazione.

Per questa tipologia di composti sono già stati effettuati degli studi sulle capacità di stabilizzare il legame al variare dell'olefina utilizzata e la sequenza ricavata sperimentalmente risulta essere sostanzialmente indipendente dai leganti ancillari del substrato metallico (schema 1.3)[7].




**Schema 1.3:** Sequenza di stabilità da determinazione delle costanti $K_e$ di scambio olefinico
[(L-L)Pd($\eta^2$-olefina1)] + olefina2 ⇌ [(L-L)Pd($\eta^2$-olefina2)] + olefina1

Si è potuto inoltre constatare che il giusto compromesso tra stabilità del complesso e la labilità dell'olefina si ottiene utilizzando il dimetilfumarato (dmfu) oppure, in seconda battuta, il naftochinone (nq).

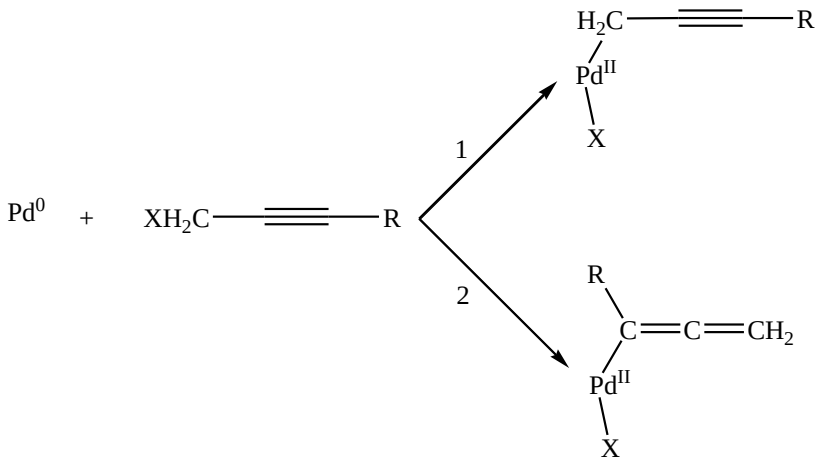
Tra i substrati che invece meglio si prestano a dare reazioni di addizione ossidativa ci sono sicuramente gli alogenuri organici R-X; per essi è nota la seguente scala di reattività rispetto ai substrati di Pd(0)[8]:

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

Da essa si evince che gli alogenuri insaturi rappresentano la classe più reattiva mentre dal lato opposto gli alogenuri alchilici richiedono per reagire condizioni più spinte.
Anche la natura dell'alogenuro X ha la sua influenza sulla reattività e questa in generale aumenta scendendo lungo il gruppo:

**I > Br > Cl >> F**

Le reazioni di addizione ossidativa degli alogenuri propargilici presentano la particolarità di portare talvolta non solo alla formazione dell'atteso derivato propargilico (1) ma anche o solo del corrispondente tautomero allenilico (2) (schema 1.4)[9].

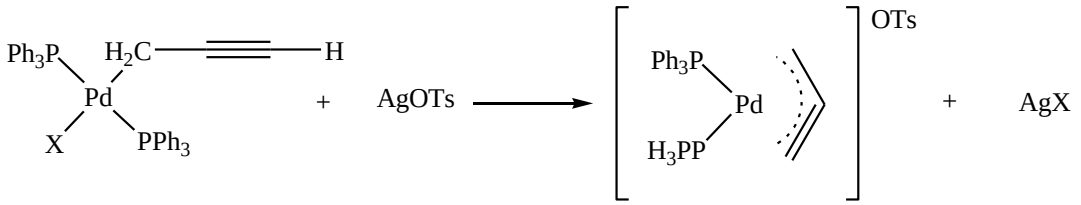



**Schema 1.4**

La presenza di un coordinante forte per il Pd(II) come un alogenuro garantisce (assieme ovviamente ad altri due leganti spettatori efficienti) una struttura con apticità $\eta^1$ per

entrambe le forme tautomeriche; tuttavia si è potuto osservare che mediante dealogenazione è possibile ottenere il derivato con apticità $\eta^3$, nel quale tutti e tre gli atomi di carbonio del residuo organico sono coinvolti nel legame con il centro metallico (con l'impiego complessivo di quattro elettroni).

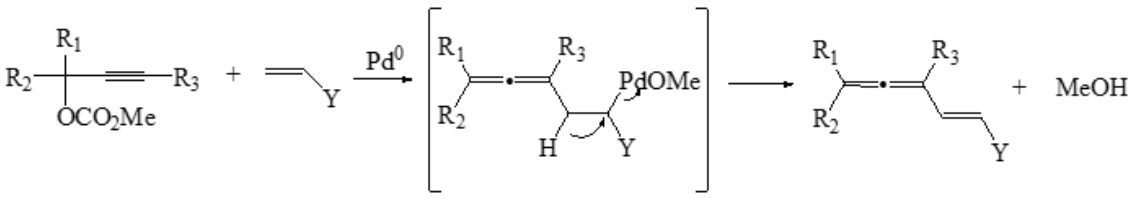
Sfortunatamente esempi di questo tipo di composti rinvenibili in letteratura, sono sino ad ora limitati esclusivamente a complessi con leganti spettatori fosfinici monodentati (schema 1.5)[10].




**Schema 1.5**

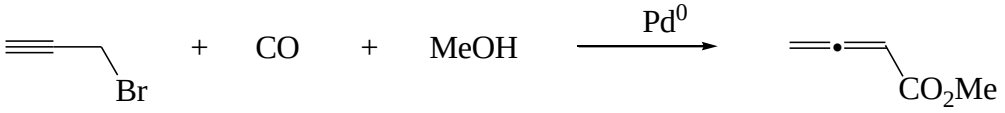
I complessi propargilici/allenilici di Pd (II) rappresentano un interessante categoria di composti organometallici, in quanto possono essere suscettibili di ulteriori elaborazioni sintetiche quando messi a reagire con nucleofili organici[11,12], o con piccole molecole insature in grado di promuovere processi di inserzione[13]. La loro importanza è inoltre legata al fatto che risultano implicati in numerosi processi di cross-coupling promossi da catalizzatori di palladio.

Le reazioni di questo tipo vengono distinte in base al meccanismo con il quale evolve l'intermedio (nella maggioranza dei casi di tipo allenilico) per dare il prodotto finale[14]. Il tipo di trasformazione che segue il complesso intermedio è ovviamente determinato dal tipo di reagente coinvolto; ad esempio nella reazione di carbonati propargilici ed alcheni a dare 1,2,4 trieni, il passaggio chiave è l'inserzione dell'olefina sul legame $\sigma$ tra il palladio e il carbonio $sp^2$ dell'intermedio (schema 1.6).



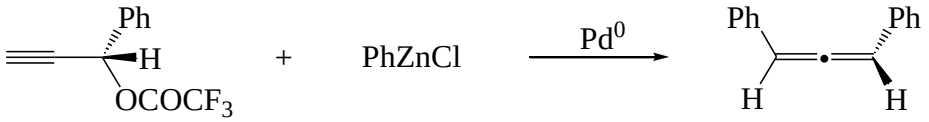

**Schema 1.6**

In generale anche altre molecole insature possono seguire questo percorso reattivo e in particolare nelle reazioni di carbonilazione di alogenuri propargilici in metanolo è il monossido di carbonio che va ad inserire sul legame σ Pd-C al fine di ottenere dei butendioati (schema 1.7).




**Schema 1.7**

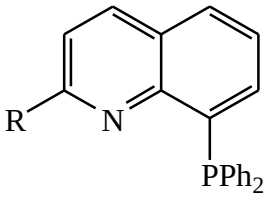
Derivati allenilici si ottengono anche attraverso altri percorsi, come nella reazione tra esteri propargilici e nucleofili con un atomo di carbonio "hard", come gli zinco-alchili, in cui il processo chiave è una transmetallazione (schema 1.8).

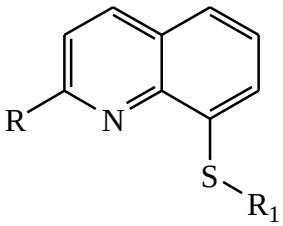



**Schema 1.8**

Fino ad ora i leganti spettatori utilizzati per la sintesi di composti propargilici/allenilici di palladio, sono stati quasi esclusivamente fosfine monodentate.

Ci è parso pertanto interessante andare ad esaminare la possibilità di avvalersi anche di leganti rigidi bidentati, quali possono essere i derivati della chinolina funzionalizzata in posizione 8 da un residuo dotato da un atomo donatore soft come il fosforo o lo zolfo (schema 1.9).




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

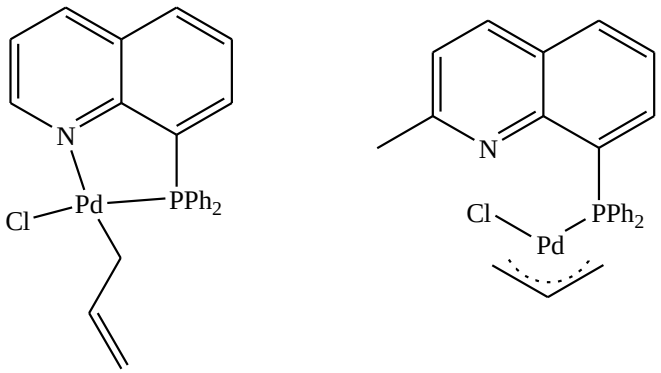
R = H  $R_1$ = $C(CH_3)_3$  (T*t*BQ)
R = $CH_3$  $R_1$ = $C(CH_3)_3$  (T*t*BQ-Me)
R = H  $R_1$ = $CH_3$  (TMQ)

***Schema 1.9***

Questi sono stati già estesamente studiati in altri contesti dal gruppo di ricerca presso cui ho svolto il lavoro di tesi, e ne sono pertanto note le principali peculiarità.

In particolare è stato osservato che nei chelanti fosfinochinolinici, il dente fosfinico presenta una influenza/effetto *trans* maggiore rispetto a quello azotato e questo fatto può essere sfruttato per promuovere processi regioselettivi[15].

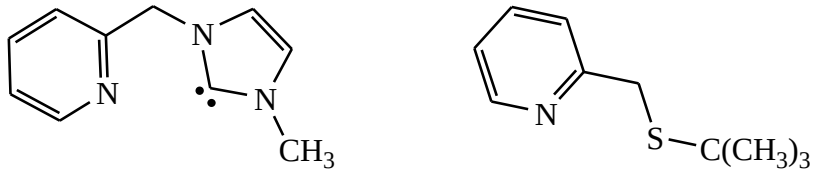
Anche l'inserimento di un sostituente in posizione 2 (vale a dire in *orto* all'azoto donatore) può conferire particolari reattività al sistema: è infatti in grado di indurre una significativa distorsione dell'anello chelato, facilitando la labilizzazione del legame Pd-N. Un esempio di questo tipo è rappresentato dalla diversa struttura che si osserva nei complessi allilici di Pd(II) rispettivamente con DPPQ e DPPQ-Me (rispettivamente 8-(difenilfosfino)chinolina e 8-(difenilfosfino)-2-metilchinolina): nel primo caso si ottiene una coordinazione del frammento allilico di tipo $\eta^1$; nel caso, invece del legante metilato l'allile presenta una configurazione $\eta^3$ con il legante chinolinico P-monoapto[16] (schema 10).




**Schema 1.10**

I leganti tiochinolinici, seppur meno utilizzati, possiedono una maggior versatilità potendo variare più facilmente il sostituente R sull'atomo di zolfo; questo permette di modulare le caratteristiche steriche ed elettroniche dell'atomo donatore e quindi la reattività dei complessi derivati.

Leggermente diversi rispetto ai leganti a struttura chinolinica sono invece i leganti piridil-tioeterei e i piridil-carbenici (schema 1.11).

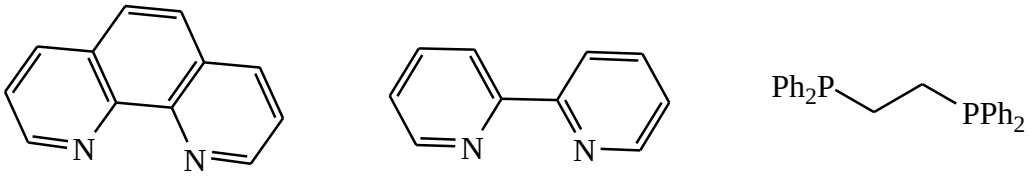



$CH_3$-IM-$CH_2$-py NS*t*-Bu

**Schema 1.11**

Questi, pur mantenendo come donatori un atomo di azoto aromatico $sp^2$ e un atomo con buona affinità per il palladio (S o C-carbenico), presentano tuttavia una struttura decisamente più flessibile dovuta al ponte metilenico.

Durante il lavoro di tesi accanto a questi leganti ancillari da noi preparati, sono stati anche utilizzati i "classici" chelanti bidentati simmetrici con atomi donatori N-N (2,2'-bipiridile/bipy, 1,10-fenantrolina/phen) e P-P (1,2-bis(difenilfosfino)etano/dppe) (schema 1.12).




phen bipy dppe

**Schema 1.12**

Questa scelta è stata fatta per ottenere un quadro più completo sull'influenza che possono avere diverse coppie di atomi donatori (N-N, N-S, N-P, N-C, P-P) e differenti strutture dei di leganti di supporto nell'indirizzare la reattività del centro metallico nelle reazioni che ci proponiamo di studiare.

## 1.1-SCOPO DELLA TESI

Durante il periodo di tesi ci si è pertanto proposti di:

- Sintetizzare dei nuovi complessi allenilici/propargilici di Pd(II) per addizione ossidativa di 3-cloro-1-fenil-1-propino su complessi ($L_1$-$L_2$)Pd($\eta^2$-olefina) di Pd(0) con leganti spettatori bidentati con atomi donatori N-N, P-P, N-P, N-S e N-C;
- Caratterizzare strutturalmente questi nuovi complessi di palladio;
- Condurre uno studio cinetico per cercare di ottenere informazioni sul meccanismo di addizione ossidativa e per quantificare l'effetto sulla reattività dei diversi leganti spettatori;
- Dealogenare i nuovi complessi allenilici/propargilici per cercare di ottenere dei nuovi derivati $\eta^3$-propargilici;
- Verificare se gli isonitrili sono in grado di dare reazioni di inserzione sul legame metallo-carbonio di questi nuovi complessi.

# 2-PARTE SPERIMENTALE

## 2.1-SOLVENTI E REAGENTI

L'impiego dei solventi, riportati di seguito, ha richiesto una preventiva anidrificazione secondo le seguenti procedure:

- Distillazione su benzofenone e sodio metallico per il tetraidrofurano (THF);
- Distillazione su calcio idruro per il diclorometano;
- Trattamento a reflusso con setacci molecolari 4A e successiva distillazione per l'acetone.

Il cloroformio utilizzato per gli studi cinetici è stato conservato su argento metallico.

Tutti gli altri reagenti e solventi sono stati impiegati come forniti commercialmente senza ulteriori purificazioni.

## 2.2-STRUMENTAZIONE

Gli spettri infrarossi sono stati ottenuti mediante spettrofotometro FT/IR Spectotrum One Perkin Elmer®.

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

Gli spettri Uv-Vis sono stati ottenuti tramite spettrofotometro Lambda 40 Uv-Vis Perkin Elmer®.

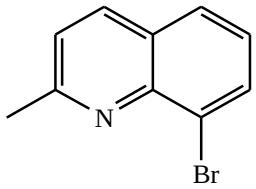
L'analisi matematica dei dati ricavati durante le prove sperimentali è stata effettuata con l'utilizzo di software quali OriginPro® versione 7.5 e Scientist.

Per i calcoli teorici DFT e l'elaborazione delle strutture ottimizzate sono stati utilizzati come software Gaussian 09' (funzionale M06 con Basis Set LAN2TZ(f) per il centro metallico, 6-31G(d,p) per gli atomi più leggeri e LANL2DZ (d,p) per gli alogeni) e Spartan 08' (funzionale EDF2 con Basis Set LACVP**: 6-31G(d,p) per gli atomi leggeri e LANL2DZ per il centro metallico).
Tutti i calcoli tengono inoltre conto degli effetti di solvatazione (diclorometano) con modello di solvatazione CPCM.

## 2.3-SINTESI DEI LEGANTI CHINOLINICI

### 2.3.1-SINTESI DEI PRECURSORI CHINOLINICI

**Sintesi della 8-Bromo-2-Metil Chinolina**




In un pallone da 250 ml a 2 colli si inseriscono 19.94 g (0.1159 mol) di 2-bromo anilina e 60 ml di HCl 6N, montando su un collo un refrigerante a bolle e sull'altro un imbuto gocciolatore.

Si porta quindi la miscela di reazione alla temperatura di 115°C scaldando con un bagno ad olio, e sotto agitazione si aggiungono goccia a goccia i 10 ml (0.1216 mol) di crotonaldeide, precedentemente caricata nell'imbuto gocciolatore; durante l'aggiunta si può notare il progressivo viraggio della soluzione da giallo a rosso. Dopo aver lasciato sotto agitazione per 2 ore, si riporta il sistema a temperatura ambiente.

Si aggiungono a questo punto 16.2 g (0.1189 mol) di $ZnCl_2$ lasciando agitare per circa 30 minuti a temperatura ambiente e 15 minuti a circa 0°C ed osservando la progressiva precipitazione di un solido marrone chiaro. Il prodotto, dopo essere stato separato su gooch e lavato prima con alcune aliquote di HCl 3N freddo e successivamente con 2-propanolo e con dietil etere, è infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

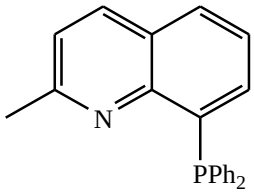
Il composto così ottenuto è trasferito in una beuta da 250 ml e quindi trattato con una soluzione di acqua distillata e ammoniaca in rapporto 1:1 (circa 160 ml), mantenendo il sistema sotto agitazione per 30 minuti. La fase organica è successivamente estratta con dietil etere (circa 100 ml), quindi anidrificata con $MgSO_4$. Dopo filtrazione su gooch la soluzione giallognola che viene quindi tirata in pompa rotativa ottenendo un solido giallo chiaro.

Si sono ottenuti 12.19 g di prodotto per una resa pari al 47%.

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

## 2.3.2-SINTESI DEI LEGANTI FOSFINOCHINOLINICI

### Sintesi di 8-(difenilfosfino)-2-Metil-Chinolina (DPPQ-Me)




In un pallone a due colli da 100 ml si sciolgono, sotto atmosfera inerte di argon, 4.00 g (18.01 mmol) di 8-bromo-2-metil chinolina in 35 ml di THF anidro; la soluzione viene quindi portata a -78°C utilizzando un bagno refrigerante di acetone/$N_2$ liquido.

Una volta che il sistema si è stabilizzato a questa temperatura, sotto forte agitazione si aggiungono goccia a goccia 4.5 ml di *n*-butil litio (soluzione 2M in cicloesano) osservando il viraggio della soluzione ad un colore rosso intenso.

Dopo aver lasciato per 30 minuti sotto agitazione a -78°C, si introducono goccia a goccia 3.2 (18.01 mmol) ml di cloro difenilfosfina e si lascia per 30 minuti alla temperatura di -78°C; si porta quindi il sistema a -40°C mantenendolo a questa temperatura per ulteriori 30 minuti. Si alza quindi la temperatura a 0°C (bagno acqua/ghiaccio) e dopo un'ora in queste condizione si porta il sistema a temperatura ambiente lasciando sotto agitazione per altre due ore. Va notato che man mano che si alza la temperatura si può osservare il progressivo schiarirsi della soluzione.

A questo punto dopo aver aggiunto 5 ml di acqua distillata, la miscela è stata trasferita in un pallone da 250 ml, ridotta di volume al rotavapor e dopo essere stata ripresa con diclorometano, lavata prima con una soluzione al 5% di $NaHCO_3$ ed in seguito con acqua distillata. Dopo anidrificazione su $MgSO_4$; la soluzione è stata ridotta a piccolo volume ed è quindi trattata con etere etilico per indurre la precipitazione del prodotto.

Si sono ottenuti 1.41 g di un solido bianco per una resa pari al 48%.

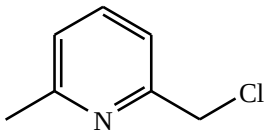
**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 2.59 (s, 3H, quinoline-$CH_3$), 7.07-7.11 (ddd, 1H, J= 7.1, 3.8, 1.4 Hz, $H^7$), 7.26 (d, 2H, J= 8.4 Hz, $H^3$), 7.32-7.39 (m, 11H, $H^6$, $PPh_2$) 7.76 (d, 1H, J = 7.8 Hz, $H^5$), 8.03 (d, 1H, J = 8.4 Hz, $H^4$).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: -13.3

## 2.4-SINTESI DEI LEGANTI TIOPIRIDINICI

### 2.4.1-SINTESI DEL PRECURSORE PIRIDINICO

**Sintesi della 2-(Clorometil)-6-Metil-piridina**




In un pallone da 250 ml si introducono 5.00 g (40.60 mmol) di (6-Metil-piridin-2-il)metanolo e 50 ml di diclorometano anidro e dopo aver raffreddato il sistema con un bagno di acqua/ghiaccio, si aggiungono lentamente e sotto agitazione 15 ml di cloruro di tionile $SOCl_2$.

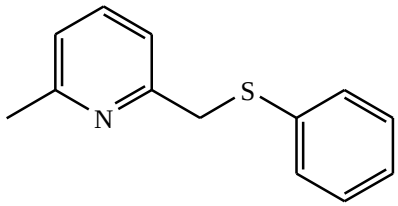
Dopo circa 10 minuti, la miscela di reazione è scaldata e mantenuta a riflusso per un'ora. Trascorso questo tempo la soluzione è tirata a secco in rotavapor ed il residuo ottenuto è ripreso con etere etilico. Dopo aver aggiunto una soluzione al 5% di $NaHCO_3$ viene condotta una prima estrazione avvalendosi di un imbuto separatore. La fase acquosa separata è quindi nuovamente trattata con etere etilico. Le due fasi organiche così ottenute vengono riunite e trattate ulteriormente prima con una soluzione al 5% di $NaHCO_3$ e poi con acqua distillata.

Dopo anidrificazione con $MgSO_4$ si porta a secco in tira al rotavapor ottenendo un olio giallognolo.

Si sono ottenuti 5.64 g di prodotto per una resa pari al 98%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 2.57 (s, 3H, Py-$CH_3$), 4.65 (s, 2H, $CH_2Cl$), 7.11 (d, 1H, J = 7.7, $H^5$), 7.29 (d, 1H, J = 7.7, $H^3$), (d, 1H, J = 7.7, $H^4$).

**Sintesi della 2-Metil-6-((Feniltio)-Metil)piridina [Me-py-$CH_2$-SPh]**




In un pallone da 250 ml si introducono 17.6 g (312.6 mmol) di idrossido di potassio e circa 70 ml di dimetilsolfossido. Dopo aver aggiunto in sequenza 5.64 g (39.83 mmol) di 2-(Clorometil)-6-Metil-piridina e 7.97 ml (78.15 mmol) di tiofenolo, si lascia per circa un'ora la soluzione sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente.

Trascorso questo tempo si aggiungono circa 100 ml di acqua distillata e si estrae due volte il prodotto con etere etilico (2 aliquote da 100 ml). Successivamente, per eliminare l'eccesso di tiofenolo dalla fase organica, si lava con $Na_2CO_3$ in modo da salificarlo e poterlo così estrarre con acqua distillata.

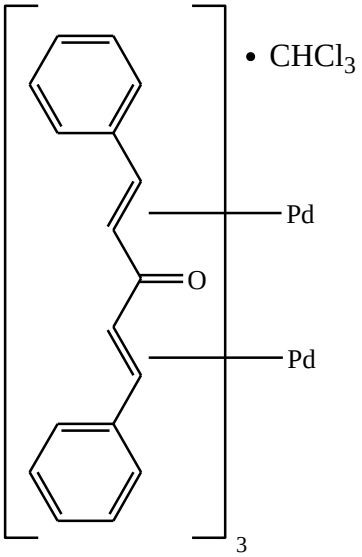
Una volta trasferita la fase organica in una beuta, ed averla anidrificata su $MgSO_4$ la si tira a secco in rotavapor, ottenendo alla fine un composto oleoso giallognolo.

Si sono ottenuti 8.28 g di prodotto con una resa del 96 %.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 2.52 (s, 3H, Py-$CH_3$), 4.08 (s, 2H, N-$CH_3$), 5.67 (s, 2H, N-$CH_2$), 7.15 (d, 1H, J = 7.2, $H^3$), 7.32 (bt, 1H, $H_{im}$), 7.56-7.66 (m, 3H, $H^5$, $H^4$, $H_{im}$), 10.7 (s, 1H, NC<u>H</u>N).

## 2.5-SINTESI DEL PRECURSORE DI Pd(0)

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




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

Si lascia quindi raffreddare la miscela di reazione prima a temperatura ambiente quindi in frigorifero per un giorno al fine di completare la precipitazione del solido viola scuro.

Tale precipitato, costituito da $Pd(dba)_2$, è filtrato su gooch e quindi lavato prima con acqua distillata e successivamente con acetone freddo riponendolo infine in essiccatore sotto vuoto per 24 ore.

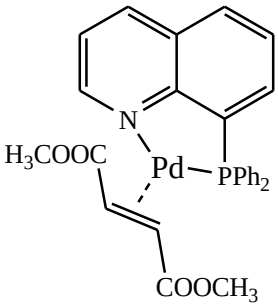
L'indomani il solido viene ridisciolto in $CHCl_3$ bollente (circa 250 ml), e la soluzione viola risultante è filtrata a caldo. Dopo il suo raffreddamento la precipitazione del prodotto finale.

è ottenuta per lenta diffusione di etere etilico (circa 500 ml) a 0° C. Il solido cristallino viola formatosi viene filtrato su gooch e lavato con svariate aliquote di etere etilico e quindi posto ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 2.68 g di solido color viola per una resa del 87%.

## 2.6-SINTESI DEI COMPLESSI OLEFINICI DI Pd(0)

**Sintesi di [(DPPQ)Pd($\eta^2$-dmfu)]**




In un pallone codato da 100 ml ed in atmosfera inerte di argon, vengono sciolti in 30 ml di acetone anidro 0.1268 g (0.4057 mmol) di 8-(difenilfosfino)chinolina (DPPQ), 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato e 0.1999 g (0. mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

Dopo aver lasciato il sistema sotto forte agitazione per un'ora osservando il progressivo dissolversi del solido viola a generare una soluzione verdognola, si tratta con carbone attivo per 10 minuti e si filtra su celite ottenendo infine una soluzione gialla.

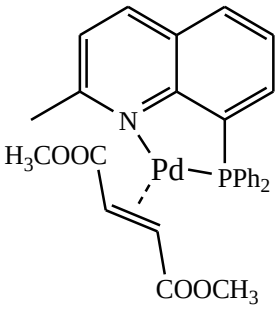
Tale soluzione viene successivamente ridotta a piccolo volume al rotavapor, e mediante addizione di etere etilico si induce la precipitazione del prodotto finale che è poi filtrato su gooch, e lavato con etere etilico e con *n*-pentano.

Si sono ottenuti 0.2068 g di prodotto (color giallo) per una resa del 95%.

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

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 20.8

**Sintesi di [(DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu)]**




In un pallone codato da 100 ml si iniettano, sotto atmosfera inerte di argon, 30 ml di acetone anidro e quindi si introducono nell'ordine 0.1328 g (0.4057 mmol) di 8-(difenilfosfino)-2-metilchinolina (DPPQ-Me), 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato e 0.2000 g (0.1932 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

Si lascia quindi sotto forte agitazione per un'ora osservando la progressiva dissoluzione del complesso iniziale di palladio fino ad ottenere una soluzione giallo verde.

Dopo aver trattato con carbone attivo per 5/10 minuti si filtra su celite ottenendo una soluzione gialla.

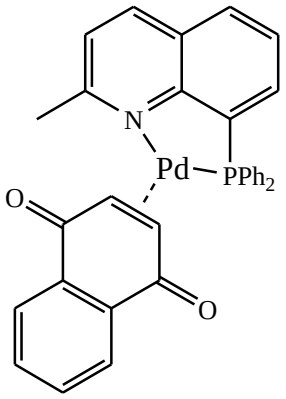
Questa viene ridotta a piccolo volume al rotavapor, quindi per aggiunta di etere etilico si ottiene la precipitazione del prodotto, che viene poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine viene posto in essiccatore ad asciugare.

Si sono ottenuti 0.1865 g di prodotto finale (color giallo) per una resa pari al 84%.

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

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 20.6

**Sintesi di [(DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-nq)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si introducono 30 ml di acetone anidro e, sotto agitazione, 0.1328 g (0.4057 mmol) di 8-(difenilfosfino)-2-metilchinolina (DPPQ-Me) , 0.0674 g (0.4261 mmol) di naftochinone e 0.2003 g (0.1935 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

In circa 60 minuti si può osservare la completa dissoluzione del precursore di palladio ottenendo una soluzione arancione.

Dopo trattamento con carbone attivo e filtraggio su celite si ottiene la precipitazione del prodotto finale mediante una lenta aggiunta di etere etilico. Dopo aver separato il solido arancione su gooch ed averlo lavato più volte con etere etilico e con *n*-pentano lo si è posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.2039 g di prodotto finale (color arancio chiaro) per una resa del 89%.

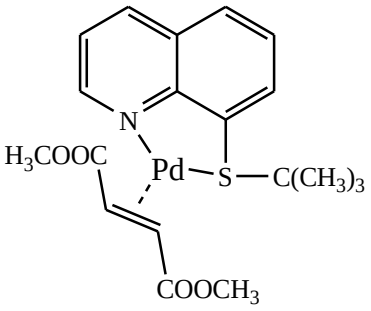
**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 3.12 (s, 3H, quinoline-$CH_3$), 4.98-5.05 (m, 2H, CH=CH) 7.06 -7.13 (m, 2H, aryl naphtoquinone), 7.29 -7.71 (m, 13H, $H^3$, $PPh_2$, aryl naphtoquinone), 7.79 (ddd, 1H, J = 8.1, 7.5, 1.4 Hz, $H^6$), 7.90 (d, 1H, J = 8.1, $H^7$), 8.05 (dd, 1H, J = 7.5, 1.6 Hz, $H^5$), 8.19 (dd, 1H, J = 8.4, 1.4 Hz, $H^4$).

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 30.3 ($CH_3$, quinoline-$CH_3$), 62.7 (CH, CH=CH *trans*-N), 66.3 (d, CH, $J_{CP}$ = 21 Hz, CH=CH *trans*-P), 123.9 (CH, $C^3$), 125.1 (CH, $C^5$), 131.1 (CH, $C^7$), 137.8 (CH, $C^6$), 138.4 (CH, $C^4$), 165.7 (d, C, $J_{CP}$ = 22.1 Hz, $C^9$), 165.7 (C, $C^2$), 184.0 (d, C, $J_{CP}$ = 6.2 Hz, CO *trans*-P), 185.2 (C, CO *trans*-N).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 23.4

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 1641 ($\nu_{CO}$)

**Sintesi di [(T*t*BQ)Pd($\eta^2$-dmfu)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si introducono 30 ml di acetone anidro e sotto agitazione nell'ordine 0.1008 g (0.4637 mmol) di 8-(*tert*-butiltio)chinolina (T*t*BQ), 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato e 0.2000 g (0.1932 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

Dopo aver lasciato a reagire per circa un'ora, si ottiene una soluzione verdastra.

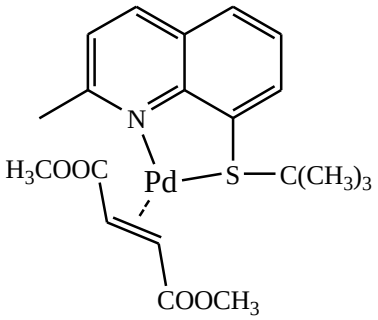
La miscela di reazione è a questo punto trattata con carbone attivo per 5/10 minuti e filtrata su celite ottenendo una soluzione gialla.

Questa viene tirata a secco al rotavapor, trattata con dietil etere fino ad ottenere un precipitato che viene poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.1361 g di prodotto finale (color giallo) per una resa del 75%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 1.43 (s, 9H, $^t$Bu), 3.61 (s, 3H, $OCH_3$), 3.62 (s, 3H, $OCH_3$), 4.01,4.03 (AB system, 2H, J = 9.8 Hz, CH=CH), 7.44 (dd, 1H, J = 8.3, 4.7 Hz, $H^3$), 7.69 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, $H^6$), 8.02 (dd, 1H, J = 8.2, 1.3 Hz, $H^5$), 8.14 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, $H^7$), 8.42 (dd, 1H, J = 8.3, 1,6 Hz, $H^4$), 9.30 (dd, 1H, J = 4.7, 1.6 Hz, $H^2$).

**Sintesi di [(T*t*BQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si sciolgono in 30 ml di acetone anidro 0.1127 g (0.4871 mmol) di 8-(*tert*-butiltio)-2-metil chinolina (T*t*BQ-Me), 0.1755 g (1.218 mmol) di dimetilfumarato e 0.2101 g (0.2030 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$.

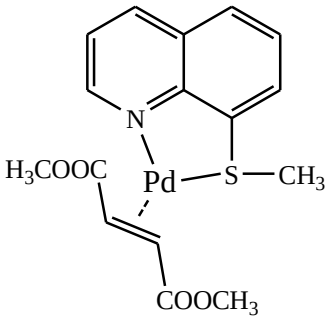
Dopo aver lasciato il sistema sotto forte agitazione per un'ora, osservando il progressivo virare del colore da viola a giallo-verde, si tratta con carbone attivo per 10 minuti e si filtra su celite ottenendo una soluzione gialla.

Tale soluzione è successivamente portata a secco al rotavapor e quindi si ripresa con una miscela etere etilico/esano (1:1) favorendo così la precipitazione del prodotto che poi viene filtrato su gooch, lavato con piccole aliquote di esano e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.1452 g di prodotto (color giallo) per una resa del 75%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 1.34 (s, 9H, $^t$Bu), 3.09 (s, 3H, quinoline-$CH_3$), 3.55 (s, 3H, $OCH_3$), 3.62 (s, 3H, $OCH_3$), 3.87, 3.98 (AB system, 2H, J = 9.8 Hz, CH=CH), 7.56 (d, 1H, J = 8.4 Hz, $H^3$), 7.59 (dd, 1H, J = 8.1, 7.2 Hz, $H^6$), 7.96 (dd, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, $H^5$), 8.05 (dd, 1H, J = 7.2, 1.4 Hz, $H^7$), 8.26 (d, 1H, J = 8.4, Hz, $H^4$).

**Sintesi di [(TMQ)Pd($\eta^2$-dmfu)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si iniettano 30 ml di acetone anidro e quindi in ordine si introducono: 0.0813 g (0.4637 mmol) di 8-(metiltio)chinolina (TMQ), 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato e 0.2000 g (0.1932 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$.

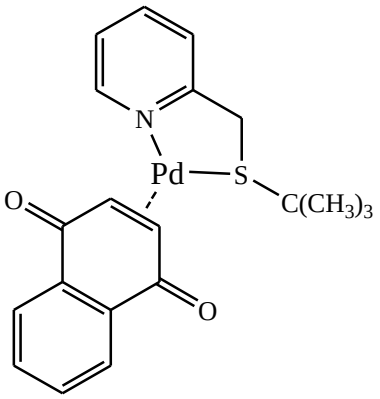
Si lascia quindi sotto forte agitazione per un'ora osservando la progressiva dissoluzione del complesso iniziale di palladio fino ad ottenere una soluzione giallo verde.

Dopo aver trattato con carbone attivo per 5/10 minuti si filtra su celite ottenendo una soluzione giallo chiaro. Questa viene ridotta a piccolo volume al rotavapor, quindi per aggiunta di etere etilico si ottiene la precipitazione del prodotto, che viene poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine viene posto in essiccatore ad asciugare.

Si sono ottenuti 0.1239 g di prodotto finale (color giallo chiaro) per una resa pari al 72%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 2.83 (s, 3H, $SCH_3$), 3.61 (bs, 6H, $OCH_3$), 4.08 (bs, 2H, CH=CH), 7.62 (dd, 1H, J = 8.3, 4.7 Hz, $H^3$), 7.70 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, $H^6$), 7.96 (dd, 1H, J = 8.2, 1.3 Hz, $H^5$), 8.14 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, $H^7$), 8.43 (dd, 1H, J = 8.3, 1.6 Hz, $H^4$), 9.27 (dd, 1H, J = 4.7, 1.6 Hz, $H^2$).

**Sintesi di [(NS*t*-Bu)Pd($\eta^2$-nq)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si introducono 0.0810 g (0.4468 mmol) di [py-$CH_2$-S*t*-Bu], e, dopo aver aggiunto 30 ml di acetone anidro, si aggiungono in sequenza: 0.0782 g (0.4944 mmol) di naftochinone e 0.2007 g (0.1939 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

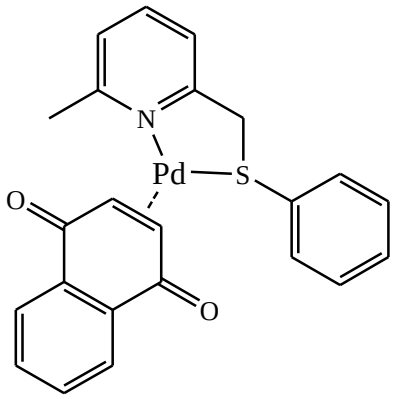
Quindi si lascia sotto forte agitazione per circa 60 minuti notando la progressiva dissoluzione del precursore di palladio e il conseguente viraggio del colore della miscela di reazione da viola ad arancione.

Dopo trattamento con carbone attivo, si filtra su celite ottenendo una soluzione di color arancione intenso. Quest'ultima è ridotta a piccolo volume e quindi per aggiunta di etere etilico si ottiene la precipitazione del prodotto che viene poi filtrato su gooch, lavato prima abbondantemente con etere etilico e poi con *n*-pentano e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.1495 g di prodotto finale (color arancio) per una resa del 76%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 1.22 (s, 9H, $^t$Bu), 4.03 (s, 2H, $CH_2S$), 4.88 (bs, 2H, CH=CH), 7.40 (d, 1H, J = 7.6 Hz, $H^3$), 7 .47 (m, 2H, Aryl-nq), 7.50 (dd, 1H, J = 7.6, 5.1 Hz, $H5^4$), 7.75 (td, 1H, J = 7.6, 1.2 Hz, $H^4$), 8 .03 (m, 2H, Aryl-nq), 8.50 (d, 1H, J = 5.1 Hz, $H^6$).

**Sintesi di [(Me-py-$CH_2$-SPh)Pd($\eta^2$-nq)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si introducono 0.0927 g (0.4305 mmol) di [Me-py-$CH_2$-SPh], e, dopo averli dissolti in 30 ml di acetone anidro, si inseriscono in sequenza: 0.0673 g (0.4255 mmol) di naftochinone e 0.2003 g (0.1935 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

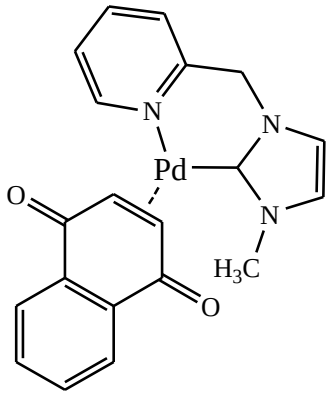
Dopo un'ora, durante la quale si può osservare il cambiamento del colore della miscela di reazione da viola ad arancio-rosso, si tratta la soluzione risultante con carbone attivo e la si filtra quindi su celite. Dopo che tale soluzione è ridotta a piccolo volume al rotavapor, si aggiunge etere etilico per favorire la precipitazione del prodotto finale.

Il solido ottenuto è quindi filtrato su gooch lavato con etere etilico e con *n*-pentano ed infine posto in essiccatore sotto vuoto ad asciugare.

Si sono ottenuti 0.1559 g di prodotto finale per una resa del 84%.

**$^1$H-NMR** (CDCl3, T = 298 K, ppm) δ: 2.81 (s, 3H, $CH_3$), 4.32 (s, 2H, $SCH_2$), 5.08 (bs, 2H, CH=CH nq), 7.07 (d, 1H, J = 7.5 Hz, pyr-5), 7.27 (m, 5H, pyr-3, Aryl-nq, Ph), 7.54 (m, 4H, pyr-4, Ph), 7.99 (m, 2H, ArylH-nq).

**Sintesi di [(Me-IM-$CH_2$-py)Pd($\eta^2$-nq)]**




In un pallone codato da 100 ml ed in atmosfera inerte si inseriscono 15 ml di diclorometano anidro, 0.1324 g (0.2759 mmol) di [(Me-py-$CH_2$-SPh)Pd($\eta^2$-nq)] e sotto agitazione una soluzione di 0.0999 g (0.2767 mmol) di [Me-IM-$CH_2$-py]AgBr in 5 ml di diclorometano anidro.

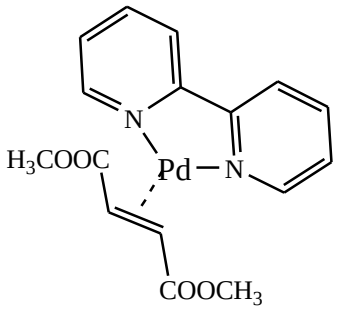
La miscela di reazione viene lasciata sotto forte agitazione per 15 minuti notando l'immediata formazione di un precipitato (AgBr); si filtra quindi il solido formatosi su millipore ottenendo una soluzione arancione.

Dopo aver ridotto tale soluzione a piccolo volume, si induce la precipitazione del prodotto per aggiunta di etere etilico. Il solido ottenuto è quindi filtrato su gooch lavato con etere etilico ed infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.1143 g di prodotto finale (color arancio) per una resa del 94%.

**$^1$H-NMR** ($CD_2Cl_2$ T = 253 K, ppm) δ: 3.54 (s, 3H, $NCH_3$), 4.88, 4.54 (AB system, J = 6.7 Hz, 2H, CH=CH nq), 4.89, 5.17 (AB system, J = 14.5 Hz, 2H, $NCH_2$), 6.83 (d, J = 1.7 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.02 (d, J = 1.7 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.43-7.53 (m, 4H, 3-pyr, 5-Pyr, CH-nq), 7.81 (td, 1H, J = 7.6, 1.6 Hz, 4-Pyr), 8.01-8.04 (m, 2H, Aryl-nq), 8.08-8.11 (m, 2H, Aryl–nq), 8.39 (d, 1H, J = 5.1 Hz, 6-Pyr).

**Sintesi di [(bipy)Pd($\eta^2$-dmfu)]**




In un pallone codato da 100 ml si introducono, sotto atmosfera inerte di argon, 30 ml di acetone anidro e nell'ordine: 0.0670 g (0.4290 mmol) di 2,2'-Bipiridile, 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato e 0.2000 g (0.1932 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

Si lascia quindi a reagire per circa un'ora sotto vigorosa agitazione, osservando la progressiva dissoluzione del composto di partenza viola e la contemporanea precipitazione del prodotto finale parzialmente insolubile nel solvente di reazione.

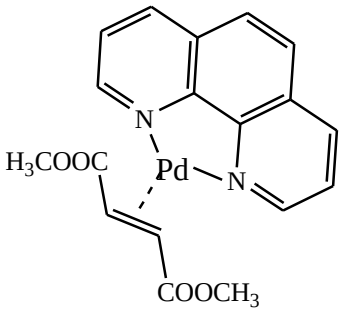
Dopo un'ora si porta a secco la sospensione ottenuta, si riprende con diclorometano, si tratta la soluzione risultante con carbone attivo per 5/10 minuti.

Dopo filtrazione su celite si ottiene una soluzione gialla. Questa viene ridotta a piccolo volume al rotavapor, trattata con dietil-etere fino ad ottenere un precipitato che è poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.1281 g di prodotto finale (color) per una resa del 82%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 3.63 (s, 6H,$OCH_3$), 3.84 (bs 2H, CH=CH), 8.01 (ddd, 1H, J = 8.1, 5.1, 1.3 Hz, $H^5$), 8.01 (td, 1H, J = 8.1, 1.7 Hz, $H^5$), 8.12 (dt, 1H, J = 8.1,1.3 Hz, $H^5$), 8.82 (ddd, 1H, J = 5.1,1.7, 0.9 Hz, $H^6$).

**Sintesi di [(phen)Pd($\eta^2$-dmfu)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si introducono 30 ml di acetone anidro e nell'ordine: 0.0772 g (0.4284 mmol) di 1,10-fenantrolina, 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato e 0.2002 g (0.1934 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

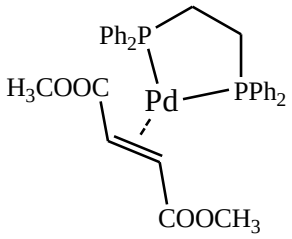
Si lascia quindi a reagire per circa un'ora sotto forte agitazione, osservando la progressiva dissoluzione del composto di partenza viola e la contemporanea precipitazione del prodotto finale parzialmente insolubile nel solvente di reazione.

La sospensione finale è successivamente portata a secco ed il residuo ottenuto è dissolto con diclorometano. La soluzione risultante è trattata con carbone attivo per 5/10 minuti e quindi filtrat su celite; dopo averla ridotta a piccolo volume al rotavapor,la si tratta con dietil-etere fino ad ottenere un precipitato che viene poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.1485 g di prodotto finale (color giallo) per una resa del 89%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 3.69 (s, 6H,$OCH_3$), 3.99 (bs 2H, CH=CH), 7.81 (dd, 1H, J = 8.2, 4.8 Hz, $H^5$), 7.89 (s, 1H, J = $H^5$), 8.46 (dd, 1H, J = 8.2, 1.6 Hz, $H^4$), 9.09 (dd, 1H, J = 4.8, 1.6 Hz, $H^6$).

**Sintesi di [(dppe)Pd($\eta^2$-dmfu)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si introducono 30 ml di acetone anidro e sotto agitazione nell'ordine: 0.1624 g (0.4076 mmol) di 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe), 0.1671 g (1.159 mmol) di dimetilfumarato e 0.2002 g (0.1934 mmol) di $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$.

Quindi si lascia a reagire per circa un'ora sotto forte agitazione, osservando la progressiva dissoluzione del composto di partenza viola e la contemporanea precipitazione del prodotto finale parzialmente insolubile nel solvente di reazione.

Dopo un'ora si porta a secco la sospensione ottenuta, si riprende con diclorometano e si tratta la soluzione risultante con carbone attivo per 5/10 minuti. Dopo filtrazione su celite la soluzione ottenuta viene ridotta a piccolo volume al rotavapor e trattata con dietil etere fino ad ottenere un precipitato che viene poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.2027 g di prodotto finale (color giallo pallido) per una resa del 81%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 2.11-2.61 (m, 4H, $CH_2P$), 3.40 (s, 3H, $OCH_3$), 4.33- 4.42 (m, 2H, CH=CH), 7.32-7.53 (m, 16H, PPh), 7.79-7.85 (m, 4H, PPh).

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm selected peaks) δ: 26.7 (m $CH_2$, $CH_2P$), 50.5 ($CH_3$, $OCH_3$), 52.9 (m, CH, CH=CH), 173.7 (C, CO).

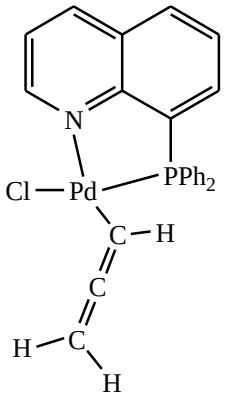
**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 39.0

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 1683 ($\nu_{CO}$)

## 2.7-SINTESI DI COMPLESSI $\eta^1$-ALLENILICI/PROPARGILICI DI Pd(II)

### 2.7.1-SINTESI DI COMPLESSI CON LEGANTI FOSFINOCHINOLINICI DI Pd(II)

**Sintesi di [(DPPQ)PdCl($\eta^1$-CH=C=CH$_2$)]**




In un pallone codato da 50 ml sotto atmosfera di argon si introducono 12 ml di diclorometano anidro, e in rapida sequenza: 0.1000 g (0.1777 mmol) di [(DPPQ)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 25.7 µL (0.3553 mmol) di 3-cloro-1-propino.

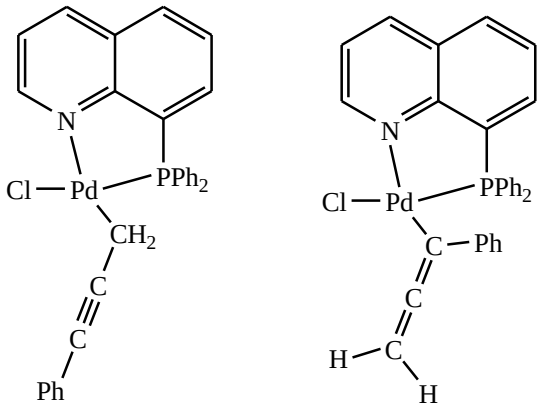
Dopo circa 30 minuti la miscela di reazione viene portata a piccolo volume in pompa da vuoto, e quindi, sotto agitazione, per lenta aggiunta di etere etilico si induce la precipitazione di un solido che poi viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0837 g di prodotto (color crema) per una resa del 96%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 3.77 (dd, 2H, J = 6.2, 1.2 Hz, $CH_2$=), 3.77 (td, 2H, J = 6.2, 1.0 Hz, =CH-Pd), 7.41-7.55 (m, 6H, $PPh_2$, $H^3$), 7.65-7.66 (m, 6H, $PPh_2$, $H^6$), 7.97 (d,d,d, 1H, J= 9.7, 7.2, 1.3 Hz, $H^7$), 8.11 (dt, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, $H^5$), 8.44 (dt, 1H, J = 8.3, 1.7 Hz, $H^4$), 10.11 (dd, 1H, J = 4.5, 1.6 Hz, $H^2$).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 39.2

**Sintesi di [(DPPQ)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(DPPQ)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)]**




In un pallone codato da 50 ml ed in atmosfera inerte di argon si sciolgono in 12 ml di diclorometano anidro 0.1000 g (0.1777 mmol) di [(DPPQ)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 48.9 µL (0.3556 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Si lascia mantiene quindi la miscela di reazione sotto agitazione per 40 minuti, al termine dei quali si la si riduce a piccolo volume al rotavapor.

La precipitazione della miscela dei due prodotti finale si ottiene per aggiunta di etere etilico, e il solido risultante viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0812 g di prodotto finale (color giallo chiaro) per una resa del 80%.

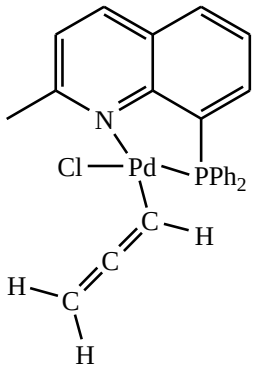
*Isomero allenilico* (52%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm, segnali distinguibili) δ: 4.18 (s, 2H, $CH_2$=), 8.09 (d, 1H, J = 8.1, Hz, $H^5$), 8.42 (d, 1H, J = 8.3, Hz, $H^4$), 10.24 (d, 1H, J = 4.7, Hz, $H^2$).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 38.3.

*Isomero propargilico* (48%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 298 K, ppm, segnali distinguibili) δ: 2.65 (d, 2H, J =1.8 Hz, $CH_2$-Pd), 8.06 (d, 1H, J = 8.1, Hz, $H^5$), 8.40 (d, 1H, J = 8.3, Hz, $H^4$), 10.12 (d, 1H, J = 4.7, Hz, $H^2$).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm) δ: 36.0.

**Sintesi di [(DPPQ-Me)PdCl($\eta^1$-CH=C=$CH_2$)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera di argon si introducono 8 ml di diclorometano anidro, e sotto agitazione in rapida sequenza: 0.0800 g (0.1384 mmol) di [(DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 20.1 µL (0.2778 mmol) di 3-cloro-1-propino.

Dopo 20 minuti la miscela di reazione viene portata a piccolo volume in linea da vuoto, quindi, sotto agitazione, per aggiunta di etere etilico si ottiene la precipitazione di un solido che poi viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0694 g di prodotto (color giallo) per una resa del 98%.

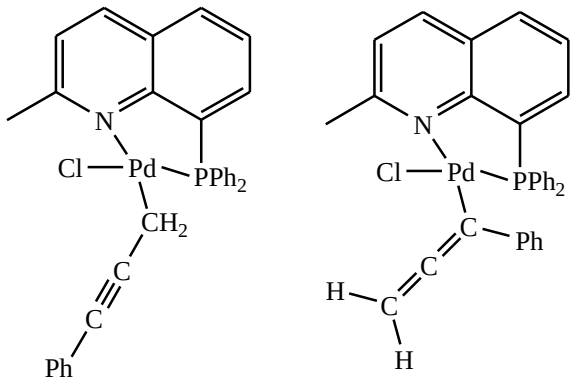
**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 3.32 (s, 3H, quinoline-$CH_3$), 3.90 (dd, 2H, J = 6.2, 1.5 Hz, $CH_2$=), 3.77 (t, 2H, J = 6.2, =CH-Pd), 7.47-7.72 (m, 13H, $H^3$, $H^6$, $H^7$, $PPh_2$), 8.04 (dt, 1H, J = 7.7, 1.4 Hz, $H^5$), 8.26 (dd, 1H, J = 8.5, 1.8 Hz, $H^4$).

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 253 K, ppm) δ: 29.11($CH_3$, quinoline-$CH_3$ 68.4 (d, $J_{CP}$= 3.3 Hz, $CH_2$, $CH_2$=), 75.5 (CH, =CH-Pd), 125.6 (CH, $C^3$), 127.7 (d, $J_{CP}$= 8.5 Hz, CH, $C^6$), 129.0 (d, $J_{CP}$= 9.1 Hz, C, $C^{10}$), 131.5 (CH, $C^5$), 132.8 (d, $J_{CP}$= 46.3 Hz, C, $C^8$), 135.9 (CH, $C^7$), 138.3 (CH, $C^4$), 151.0 (d, $J_{CP}$= 17.7 Hz, C, $C^9$), 167.0 (CH, $C^2$), 200.9 (d, d, $J_{CP}$= 3.9 Hz, C, =C=).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 35.0.

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 1919 ($\nu_{C=C=C}$)

**Sintesi di [(DPPQ-Me)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(DPPQ-Me)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera inerte di argon si sciolgono in 8 ml di diclorometano anidro 0.0800 g (0.1384 mmol) di [(DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 29.0 µL (0.2109 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino. Si lascia quindi sotto agitazione per 4 ore, al termine delle quali, dopo aver raffreddato il pallone in un bagno acqua/ghiaccio, si riduce la miscela di reazione a piccolo volume in linea da vuoto.

La precipitazione del prodotto si ottiene per aggiunta di etere etilico, e il solido risultante viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto. Si sono ottenuti 0.0651 g di prodotto finale (color giallo) per una resa del 80%.

*Isomero propargilico* (92%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 2.48 (d, 2H, $J_{HP}$ = 2.5 Hz, $CH_2$-Pd), 3.31 (s, 3H, quinoline-$CH_3$), 7.43-7.58 (m, 7H, $H^3$, $PPh_2$), 7.60 (dd, 1H, J =8.0, 7.7, $H^6$), 7.73-7.66 (m, 5H, $H^7$, $PPh_2$), 8.01 (d, 1H, J = 8.0, $H^5$), 8.22 (dd, 1H, J = 8.5, 1.7 Hz, $H^4$).

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 0.7 (d, $J_{CP}$ = 3.5 Hz, $CH_2$, $CH_2$Pd), 28.7 ($CH_3$, quinoline-$CH_3$), 84.5 (d, C, $J_{CP}$ = 3.5 Hz, C≡), 97.6 (C, ≡CPh), 125.4 (CH, $C^3$), 126.3 (CH, $C^6$), 131.2 (CH, $C^5$), 134.4 (CH, $C^7$), 137.7 (CH, $C^4$), 150.7 (d, C, $J_{CP}$ = 17.6 Hz, $C^9$), 166.6 (C, $C^2$).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 35.0.

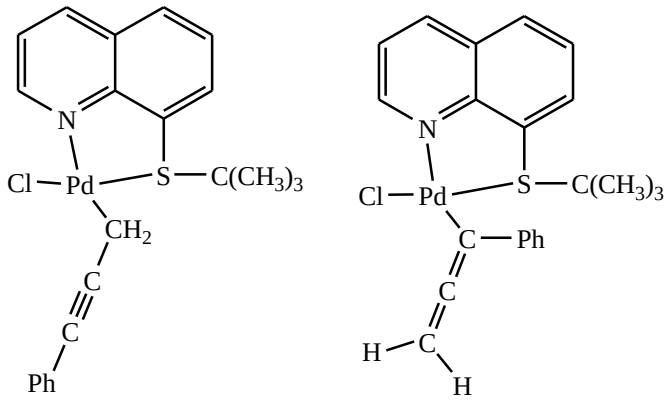
*Isomero allenilico* (15%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm; selected peaks) δ: 3.42 (s, 3H, quinoline-$CH_3$), 4.32 (s, 2H, $CH_2$=), 8.02 (d, 1H, J = 8.0, $H^5$), 8.26 (dd, 1H, J = 8.5, 1.7 Hz, $H^4$).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 32.9.

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 2182 ($\nu_{C\equiv C}$)

## 2.7.2-SINTESI DI COMPLESSI CON LEGANTI TIOCHINOLINICI / TIOPIRIDINICI DI Pd(II)

**Sintesi di [(T*t*BQ)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(T*t*BQ)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera di argon si introducono 8 ml di diclorometano anidro, e in rapida sequenza: 0.0800 g (0.1710 mmol) di [(T*t*BQ)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 36 µL (0.2617 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Dopo 20 minuti il pallone viene posto in un bagno di acqua/ghiaccio e la miscela di reazione viene tirata a secco mediante pompa da vuoto; il residuo risultante viene triturato con etere etilico ottenendo la formazione di un solido che poi viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

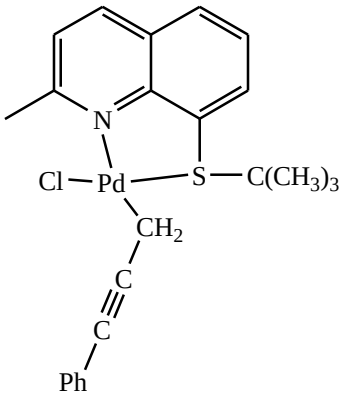
Si sono ottenuti 0.0605 g di prodotto (color giallo) per una resa del 76%.

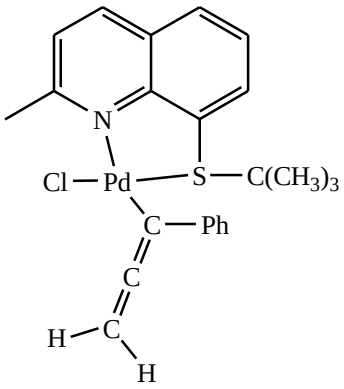
*Isomero propargilico* (91%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 263 K, ppm) δ: 1.41 (s, 9H, $^t$Bu), 2.51, 2.80 (AB system, 2H, J = 11.6 Hz, $CH_2$Pd), 7.25-7.27 (m, 2H, Ph), 7.40-7.43 (m, 3H, Ph), 7.62 (dd, 1H, J = 8.2, 4.7 Hz, $H^3$), 7.74 (dd, 1H, J = 7.9, 7.2 Hz, $H^6$), 8.00 (d, 1H, J = 7.2, Hz, $H^5$), 8.13 (d, 1H, J = 7.9, Hz, $H^7$), 8.46 (d, 1H, J = 8.2, $H^4$), 9.41 (d, 1H, J = 4.7, Hz, $H^2$).
**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 263 K, ppm) δ: -9.0 ($CH_2$, $CH_2$Pd), 30.0 ($CH_3$, C*Me*$_3$), 58.3 (C, *C*Me$_3$), 83.6 (C, C≡), 98.5 (C, ≡CPh), 123.2 (CH, $C^3$), 126.7 (C, Ph), 125.8 (CH, Ph), 127.4 (CH, $C^6$), 128.4 (CH, Ph), 129.2 (C, $C^{10}$), 129.7 (C, $C^8$), 130.7 (CH, Ph), 131.6 (CH, $C^7$), 137.3 (CH, $C^5$), 138.9 (CH, $C^4$), 148.4 (C, $C^9$), 152.7 (CH, $C^2$).

*Isomero allenilico* (9%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 263 K, ppm) δ: 1.33 (s, 9H, $^t$Bu), 4.85, 4.78 (AB system, 2H, J = 9.8 Hz, $CH_2$=), 7.25-7.27 (m, 2H, Ph), 7.40-7.43 (m, 3H, Ph), 7.67 (dd, 1H, J = 8.2, 4.7 Hz, $H^3$), 7.78 (dd, 1H, J = 7.9, 7.2 Hz, $H^6$), 8.00 (d, 1H, J = 7.2, Hz, $H^5$), 8.16 (d, 1H, J = 7.9, Hz, $H^7$), 8.51 (d 1H, J = 8.2, $H^4$), 9.61 (d, 1H, J = 4.7, Hz, $H^2$).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 2183 ($\nu_{C\equiv C}$)

**Sintesi di [(T*t*BQ-Me)PdCl(η$^1$-CH$_2$C≡CPh)] / [(T*t*BQ-Me)PdCl(η $^1$-C(Ph)=C=CH$_2$)]**




In un pallone codato da 100 ml e sotto atmosfera di argon, si sciolgono in 8 ml di diclorometano anidro 0.0800 g (0.1660 mmol) di [(T*t*BQ-Me)Pd(η$^2$-dmfu)] e 35 µL (0.2545 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Dopo 20 minuti il sistema viene posto in un bagno di acqua/ghiaccio e la miscela di reazione viene tirata a secco in pompa da vuoto ottenendo un residuo, che viene ripreso con etere etilico. Il solido risultante viene poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0622 g di prodotto (color giallo) per una resa del 77%.

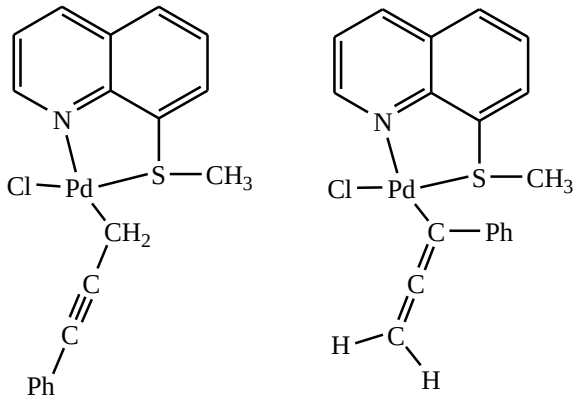
*Isomero propargilico* (91%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 253 K, ppm) δ: 1.38 (s, 9H, $^t$Bu), 2.70, 2.85 (AB system, 2H, J = 11.1 Hz, $CH_2$Pd), 3.17 (s, 3H, quinoline-$CH_3$), 7.21-7.44 (m, 6H, Ph, H$^3$), 7.60 (dd, 1H, J = 8.1, 7.3Hz, H$^6$), 7.96 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H$^5$), 8.02 (dd, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, H$^7$), 8.25 (d, 1H, J = 8.5, H$^4$).

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 253 K, ppm) δ: -4.6 ($CH_2$, $CH_2$Pd), 28.7 ($CH_3$,quinoline-$CH_3$), 29.9 ($CH_3$, C*Me$_3$*), 56.8 (C, *C*Me$_3$), 84.8 (C, C≡), 97.3 (C, ≡CPh), 125.3 (CH, C$^3$), 125.9 (C, Ph), 126.2 (CH, C$^6$), 126.7 (CH, Ph), 127.7 (C, C$^{10}$), 128.3 (CH, Ph), 128.9 (C, C$^8$), 131.1 (CH, Ph), 131.4 (CH, C$^7$), 136.4 (CH, C$^5$), 138.3 (CH, C$^4$), 149.0 (C, C$^9$), 165.8 (C, C$^2$).

*Isomero allenilico* (9%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 253 K, ppm) δ: 1.28 (s, 9H, $^t$Bu), 4.99, 4.85 (AB system, 2H, J = 9.9 Hz, $CH_2$=), 7.21-7.44 (m, 6H, Ph, H$^3$), 7.61 (dd, 1H, J = 7.9, 7.2 Hz, H$^6$), 7.91 (d, 1H, J = 7.2, Hz, H$^5$), 8.05 (d, 1H, J = 7.9, Hz, H$^7$), 8.30 (d 1H, J = 8.2, H$^4$).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, cm$^{-1}$): 2184 ($\nu_{C\equiv C}$)

**Sintesi di [(TMQ)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(TMQ)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)]**




In pallone codato da 100 ml, posto in un bagno di acqua/ghiaccio, si addizionano, sotto atmosfera di argon, nell'ordine: 8 ml di diclorometano anidro, 0.0800 g (0.1879 mmol) di [(TMQ)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 39 µL (0.2836 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

La miscela di reazione è lasciata quindi sotto agitazione per 10 minuti, al termine dei quali, mantenendo sempre il sistema a 0°C, è portata a secco sotto vuoto.

Si riprende poi per aggiunta di etere etilico, e il solido risultante viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0473 g di prodotto finale (color giallo) per una resa del 61%.

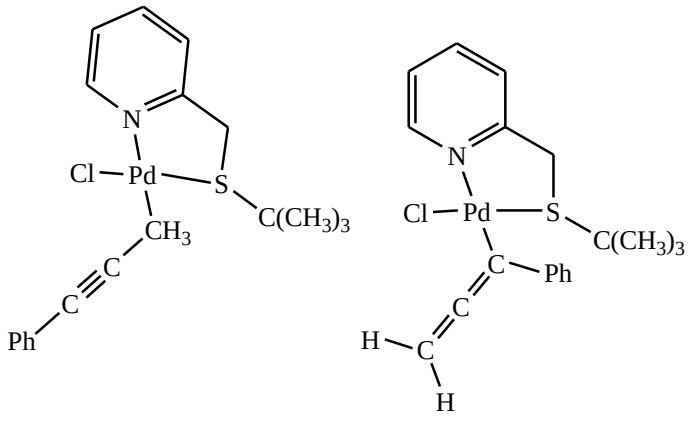
*Isomero propargilico* (85%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 2.71 (s, 2H, $CH_2$-Pd), 3.04 (s, 3H, $SCH_3$), 7.27-7.32 (m, 3H, Ph), 7.42-7.47 (m, 2H, Ph), 7.70 (dd, 1H, J = 8.3, 4.9 Hz, $H^3$), 7.78 (dd, 1H, J = 8.1, 7.4 Hz, $H^6$), 8.07 (d, 1H, J = 8.1 Hz, $H^5$), 8.19 (d, 1H, J = 7.4, Hz, $H^7$), 8.47 (dd, 1H, J = 8.3, 1.6 Hz, $H^4$), 9.72 (dd, 1H, J = 4.9, 1.6 Hz, $H^2$).

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 228 K, ppm) δ: -9.2 ($CH_2$, $CH_2$Pd), 28.0 ($CH_3$, S*Me*), 83.6 (C, C≡), 98.2 (C, ≡CPh), 123.2 (CH, $C^3$), 125.6 (C, Ph), 126.8 (CH, Ph), 127.9 (CH, $C^6$), 128.3 (CH, Ph), 129.1 (C, $C^{10}$), 130.2 (C, $C^8$), 130.5 (CH, $C^7$), 130.8 (CH, Ph), 135.1 (CH, $C^5$), 138.8 (CH, $C^4$), 147.3 (C, $C^9$), 152.8 (CH, $C^2$).

*Isomero allenilico* (15%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 2.83 (s, 3H, $SCH_3$), 4.82 (s, 2H, $CH_2$=), 7.27-7.32 (m, 3H, Ph), 7.42-7.47 (m, 2H, Ph), 7.75 (dd, 1H, J = 8.3, 4.9 Hz, $H^3$), 7.82 (dd, 1H, J = 8.1, 7.4 Hz, $H^6$), 8.11 (d, 1H, J = 8.1 Hz, $H^5$), 8.19 (d, 1H, J = 7.4, Hz, $H^7$), 8.51 (dd, 1H, J = 8.3, 1.6 Hz, $H^4$), 9.79 (dd, 1H, J = 4.9, 1.6 Hz, $H^2$).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 2179 ($\nu_{C\equiv C}$), 1899 ($\nu_{C=C=C}$)

**Sintesi di [(NS*t*-Bu)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(NS*t*-Bu)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera di argon si sciolgono in 8 ml di diclorometano anidro 0.0802 g (0.1802 mmol) di [(NS*t*-Bu)Pd($\eta^2$-nq)] e 100 µL (0.7271 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Dopo 30 minuti il sistema viene posto in un bagno di acqua/ghiaccio e la miscela di reazione viene tirata a secco sotto vuoto; il residuo risultante è quindi triturato con etere etilico ottenendo un solido che poi viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0699 g di prodotto (color giallo) per una resa del 89%.

*Isomero propargilico* (91%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 263 K, ppm) δ: 1.41 (s, 9H, $^t$Bu), 2.45, 2.69 (AB system, 2H, J = 11.5 Hz, $CH_2Pd$), 4.15, 4.50 (AB system, 2H, 17.4 Hz, $CH_2S$), 7.26-7.42 (m, 6H, $H^5$, Ph), 7.51 (d, 1H, J = 7.8 Hz, $H^3$), 7.85 (dd, 1H, J = 7.7, 1.7 Hz, $H^4$), 9.19 (d, 1H, J = 5.5 Hz, $H^6$).

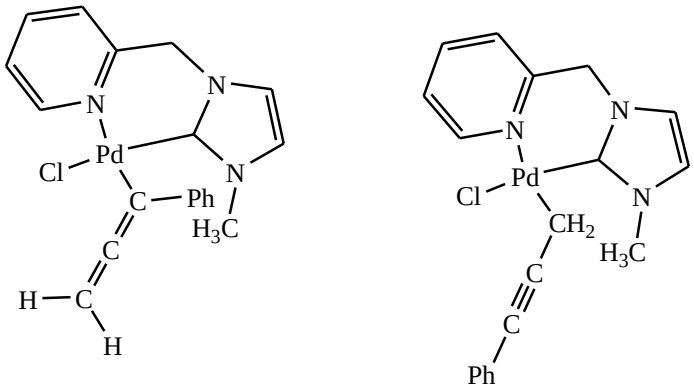
**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 263 K, ppm) δ: -8.0 ($CH_2$, $CH_2Pd$), 30.3 ($CH_3$, C*Me*$_3$), 41.2 ($CH_2$, $CH_2S$), 52.0 (C, *C*Me$_3$), 84.3 (C, C≡), 98.2 (C, ≡CPh), 122.1 (CH, $C^5$), 123.8 (CH, Ph), 125.9 (C, Ph), 126.7 (CH, $C^3$), 128.3 (CH, Ph), 131.1 (CH, Ph), 138.8 (CH, $C^4$), 150.6 (CH, $C^6$), 158.1 (CH, $C^2$).

*Isomero allenilico* (9%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 263 K, ppm) δ: 1.31 (s, 9H, $^t$Bu), 4.16, 4.51 (AB system, 2H, 17.4 Hz, $CH_2S$), 4.70, 4.79 (AB system, 2H, J = 9.9 Hz, $CH_2$=), 7.26-7.42 (m, 6H, $H^5$, Ph), 7.55 (d, 1H, J = 7.8 Hz, $H^3$), 7.90 (dd, 1H, J = 7.7, 1.7 Hz, $H^4$), 9.23 (d, 1H, J = 5.5 Hz, $H^6$).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, cm$^{-1}$): 2177 ($\nu_{C\equiv C}$)

### 2.7.3-SINTESI DI COMPLESSI CON LEGANTI PIRIDILCARBENICI DI Pd(II)

**Sintesi di [(Me-IM-$CH_2$-py)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)] / [(Me-IM-$CH_2$-py)PdCl ($\eta^1$-$CH_2$C≡CPh)]**



In pallone codato da 100 ml si addizionano, sotto atmosfera di argon, nell'ordine: 8 ml di diclorometano anidro, 0.0655 g (0.1496 mmol) di [(Me-IM-$CH_2$-py)Pd($\eta^2$-nq)] e 82.3 µL (0.5984 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino. Si lascia quindi sotto forte agitazione per un'ora, al termine della quale, dopo aver raffreddato il sistema in un bagno di acqua/ghiaccio, si porta la miscela di reazione a piccolo volume sotto vuoto.
La precipitazione del prodotto è ottenuta per aggiunta di etere etilico, e il solido risultante viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto. Si sono ottenuti 0.0616 g di prodotto finale (color marroncino) per una resa del 96%.

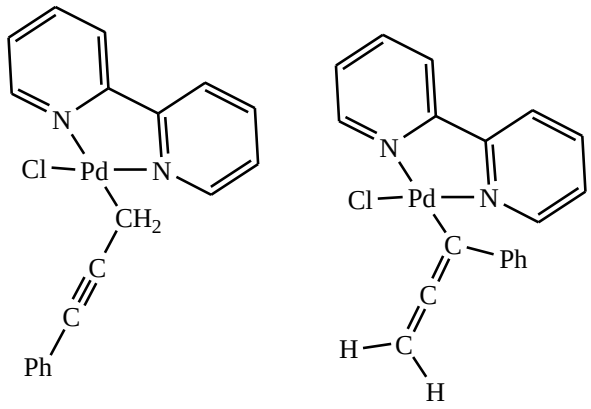
*Isomero propargilico* (22%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 2.46 (s , 2H, $CH_2$Pd), 4.05 (s, 2H, $CH_2$N), 6.94 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.13 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.41 (dd, J = 7.7, 5.4, 1H, 5-Pyr), 7.51 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.83 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr), 9.19 (d, J = 5.4 Hz, 1H, 6-Pyr ). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 253 K, ppm, selected peaks) δ: -9.2 ($CH_2$, $CH_2$Pd), 37.6 ($CH_3$, Py-$CH_3$), 55.5 ($CH_2$, Py-$CH_2$),79.8 (C, C≡), 100.1 (C, ≡CPh), 121.2 (CH, Im-CH), 121.9 (CH, Im-CH), 153.1 (CH, 6-Pyr) 169.1(C, NCN),.

*Isomero allenilico* (78%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 3.75 (s, 2H, $CH_2$N), 4.47 (s , 2H, $CH_2$=), 6.80 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.10 (d, J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH Im), 7.47 (dd, J = 7.7, 5.4, 1H, 5-Pyr), 7.51 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 3-Pyr), 7.88 (td, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H, 4-Pyr), 9.31 (d, J = 5.4 Hz, 1H, 6-Pyr). **$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 253 K, ppm selected peaks) δ: 38.1 ($CH_3$, Py-$CH_3$), 55.5 ($CH_2$, Py-$CH_2$), 68.0 ($CH_2$, $CH_2$=), 92.1 (C, =(Ph)CPd), 121.0 (CH, Im-CH), 122.2 (CH, Im-CH), 153.4 (CH, 6-Pyr), 165.1(C, NCN), 200.4 (C,=C=).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 2181 ($\nu_{C\equiv C}$), 1903 ($\nu_{C=C=C}$)

## 2.7.4-SINTESI DI COMPLESSI CON LEGANTI BIDENTATI AZOTATI DI Pd(II)

**Sintesi di [(bipy)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(bipy)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera di argon si sciolgono in 8 ml di diclorometano anidro 0.0801 g (0.1969 mmol) di [(bipy)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 41 µL (0.2981 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Dopo 12 minuti il sistema viene posto in un bagno di acqua/ghiaccio e la miscela di reazione viene ridotta a piccolo volume sotto vuoto; successivamente per aggiunta di etere etilico si ottiene la precipitazione del prodotto che poi viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0779 g di prodotto (color arancio) per una resa del 96%.

*Isomero propargilico* (74%) **$^1$H-NMR** ( 300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 2.61 (s 2H, $CH_2Pd$), 7.59 (ddd, 1H, J = 7.3, 5.3, 1.5 Hz, 5-pyr), 9.04 (d, 1H, J = 5.3 Hz, 6-pyr'), 9.20 (d, 1H, J = 5.3 Hz, 6-pyr).

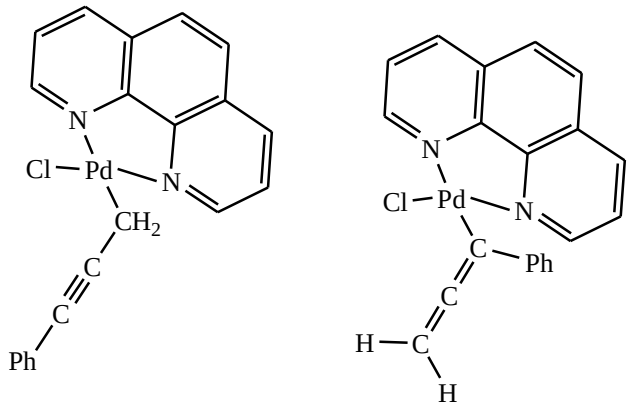
**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm selected peaks) δ: -3.7 ($CH_2$, $CH_2Pd$), 81.1 (C, C≡), 98.2 (C, ≡CPh), 153.3 (CH, 6-Pyr), 156.4 (CH, 6-Pyr').

*Isomero allenilico* (26%) **$^1$H-NMR** ( 300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 4.80 (s , 2H, $CH_2$=), 7.50 (ddd, 1H, J = 7.3, 5.3, 1.5 Hz, 5-pyr), 8.86 (d, 1H, J = 5.3 Hz, 6-pyr'), 9.26 (d, 1H, J = 5.3 Hz, 6-pyr').

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm selected peaks) δ: 68.7 ($CH_2$, $CH_2$=), 97.3 (C, =(Ph)CPd), 153.3 (CH, 6-Pyr), 156.1 (CH, 6-Pyr'), 196.5 (C, =C=).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 2173 ($\nu_{C\equiv C}$), 1907 ($\nu_{C=C=C}$)

**Sintesi di [(phen)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(phen)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)]**




In pallone codato da 100 ml si introducono, sotto atmosfera di argon, in sequenza: 8 ml di diclorometano anidro, 0.0804 g (0.1866 mmol) di [(phen)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 52 µL (0.3781 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Si lascia quindi sotto agitazione per 5 minuti, al termine dei quali, dopo aver raffreddato il sistema con un bagno di acqua/ghiaccio, si porta la miscela di reazione a piccolo volume sotto vuoto.

La precipitazione del prodotto è ottenuta per aggiunta di etere etilico, e il solido risultante viene filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto. Si sono ottenuti 0.0727 g di prodotto finale (color marroncino) per una resa 89%.

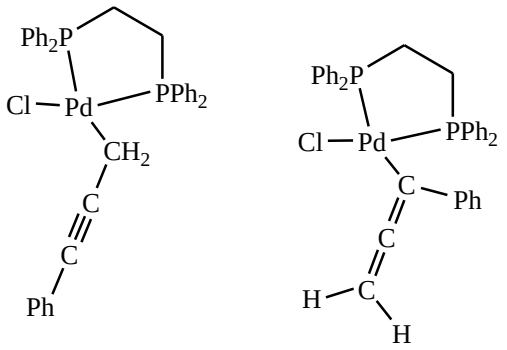
*Isomero propargilico* (74%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 2.79 (s 2H, $CH_2Pd$), 7.17-7.37 (m, 5H, Ph), 7.93 (dd, 1H, J = 8.2, 5.3 Hz, $H^{3'}$), 8.02 (dd, 1H, J = 8.2, 5.3 Hz, $H^3$), 8.03 (s,1H, $H^{5'}$), 8.04 (s, 1H, $H^5$), 8.55 (dd, 1H, J = 8.2, 1.4 Hz, $H^{4'}$), 8.64 (dd, 1H, J = 8.2, 1.4 Hz, $H^4$), 9.39 (dd, 1H, J = 5.3, 1.4 Hz, $H^{2'}$), 9.48 (d, 1H, J = 5.3, 1.4 Hz, $H^2$).

*Isomero allenilico* (26%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 4.85 (s, 2H, $CH_2$=), 7.17-7.37 (m, 5H, Ph), 7.83 (dd, 1H, J = 8.2, 5.3 Hz, $H^{3'}$), 7.93 (dd, 1H, J = 8.2, 5.3 Hz, $H^3$), 8.03 (s,1H, $H^{5'}$), 8.04 (s, 1H, $H^5$), 8.57 (dd, 1H, J = 8.2, 1.4 Hz, $H^{4'}$), 8.60 (dd, 1H, J = 8.2, 1.4 Hz, $H^4$), 9.13 (dd, 1H, J = 5.3, 1.4 Hz, $H^{2'}$), 9.53 (d, 1H, J = 5.3, 1.4 Hz, $H^2$).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 2170 ($\nu_{C\equiv C}$)

## 2.7.5-SINTESI DI COMPLESSI CON LEGANTI BIDENTATI FOSFINICI DI Pd(II)

**Sintesi di [(dppe)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(dppe)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)]**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera di argon si sciolgono in 8 ml di diclorometano anidro 0.0682 g (0.1050 mmol) di [(dppe)Pd($\eta^2$-dmfu)] e 29 µL (0.2109 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Dopo 60 minuti il sistema viene raffreddato con un bagno di acqua/ghiaccio e la miscela di reazione viene ridotta a piccolo volume sotto vuoto; per aggiunta di etere etilico si ottiene quindi la precipitazione del prodotto che poi viene rapidamente filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0561 g di prodotto (color giallo) per una resa del 81%.

*Isomero propargilico* (90%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 253 K, ppm) δ: 2.13 (dd, 2H, $J_{HP}$ = 11.0, 3.2 Hz, $CH_2Pd$), 2.11-2.59 (m, 4H, $CH_2P$), 7.04-7.06 (m, 2H, Ph), 7.19-7.21 (m, 3H, Ph), 7.43-7.89 (m, 20H, PPh).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 253 K, ppm) δ: 37.8 (d, $J_{PP}$ = 35.0 Hz), 57.6 (d, $J_{PP}$ = 35.0 Hz).

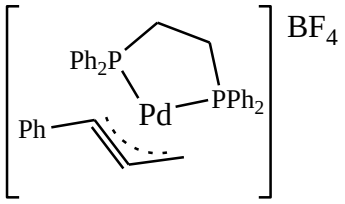
*Isomero allenilico* (10%) **$^1$H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, T = 253 K, ppm, selected peaks) δ: 3.77 (d, 2H, $J_{HP}$ = 8.1 Hz, $CH_2$=), 7.95- 6.97 (m, 2H, Ph), 7.30-7.37 (m, 3H, Ph).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 253 K, ppm) δ: 38.8 (d, $J_{PP}$ = 29.0 Hz), 54.5 (d, $J_{PP}$ = 29.0 Hz).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 2176 ($\nu_{C\equiv C}$)

## 2.8-SINTESI DI COMPLESSI $\eta^3$-PROPARGILICI DI Pd(II)

**Sintesi di $[(dppe)Pd(\eta^3\text{-}CH_2CCPh)]^+ BF_4^-$**




In un pallone codato da 100 ml e sotto atmosfera di argon si sciolgono in 8 ml di diclorometano anidro 0.0800 g (0.1233 mmol) di $[(dppe)Pd(\eta^2\text{-dmfu})]$ e 34 µL (0.2472 mmol) di 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Dopo un'ora si aggiunge lentamente una soluzione preparata sciogliendo 0.0252 g (0.1294 mmol) di $AgBF_4$ in 2/3 ml di THF anidro.

Quindi, osservando da subito l'intorbidirsi della miscela di reazione, si lascia sotto vigorosa agitazione per dieci minuti, al termine dei quali si filtra via su millipor l'argento cloruro formatosi ed ottenendo una soluzione giallo chiaro.

Dopo aver posto il sistema in un bagno di acqua/ghiaccio e aver portato a piccolo volume la soluzione, si addiziona etere etilico per ottenere la precipitazione del prodotto, che viene poi filtrato su gooch, lavato con dietil etere e infine messo in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0729 g di prodotto finale (color giallo) per una resa del 84%.

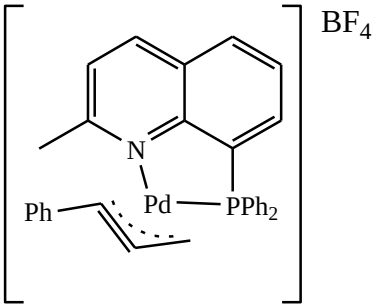
**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 2.62-2.80 (m, 4H, $CH_2P$), 3.70 (dd, $J_{HP}$ = 7.8, 2.2 Hz, $C{=}CH_2$), 7.00-7.12 (m, 3H, Ph), 7.25-7.48 (m, 9H, Ph, PPh), 7.56-7.71 (m, 13 H, PPh).

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CDCl_3$, T = 298 K, ppm, selected peaks) δ: 28.1 (m, $CH_2$, $PCH_2$), 47.5 (dd, $J_{CP}$= 37.6, 6.0 Hz, C*C*$H_2$), 98.2 (t, $J_{CP}$= 7.2 Hz, *C*CPh), 103.7 (dd, $J_{CP}$= 46.0, 6.0 Hz, *C*Ph).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 56.4, 59.9 (AB system, $J_{PP}$ = 42.4 Hz).

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 1054 ($\nu_{BF}$)

**Sintesi di [(DPPQ-Me)Pd($\eta^3$-$CH_2CCPh$)]$^+$ $BF_4^-$**




In un pallone codato da 100 ml e sotto atmosfera di argon si sciolgono in 8 ml di diclorometano anidro 0.0501 g di [(DPPQ-Me)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] e si aggiunge quindi lentamente una soluzione preparata sciogliendo 0.0171 g di $AgBF_4$ in 2/3 ml di THF anidro.

Si può notare il quasi immediato intorbidimento della miscela di reazione, che viene comunque lasciata sotto forte agitazione per dieci minuti, al termine dei quali si filtra su millipor l'argento cloruro formatosi, ottenendo una soluzione giallo-arancio.

Dopo aver raffreddato il sistema in un bagno di acqua/ghiaccio e aver portato a piccolo volume la soluzione, si addiziona etere etilico per ottenere la precipitazione del prodotto, che viene poi filtrato su gooch, lavato con dietil etere e infine messo in un essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0467 g di prodotto finale (color arancio) per una resa del 84%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm,) δ: 2.64 (s, 3H, quinoline-$CH_3$), 2.81 (dd, $J_{HP}$ = 1.7, Hz, C=$CH_2$), 7.47-7.52 (m, 2H, Ph), 7.47-7.56 (m, 2H, Ph), 7.57-7.70 (m, 14H, $H^3$, Ph, $PPh_2$), 7.83 (ddd, 1H, J =8.1, 7.2, 1.5 Hz, $H^6$), 8.00 (ddd, 1H, J = 10.7, 7.2, 1.4 Hz, $H^7$), 8.26 (dt, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, $H^5$), 8.51 (dd, 1H, J = 8.5, 2.0 Hz, $H^4$).

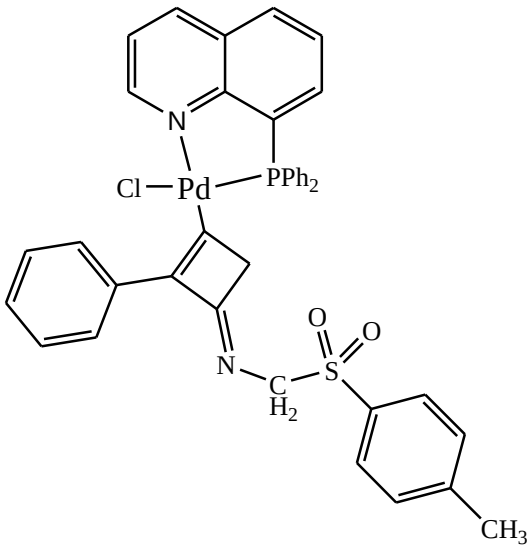
**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 253 K, ppm) δ: 25.9 (d, $J_{CP}$= 5.6 Hz, C*C*$H_2$), 31.1 ($CH_3$, quinoline-$CH_3$), 82.6 (d, $J_{CP}$= 9.7 Hz, *C*CPh), 109.3 (d, $J_{CP}$= 35.3 Hz, *C*Ph), 124.4 (CH, $C^3$), 127.8 (CH, $C^6$), 133.1 (CH, $C^5$), 137.8 (CH, $C^7$), 140.4 (CH, $C^4$), 151.2 (d, C, $J_{CP}$ = 19.2 Hz, $C^9$), 165.4 (C, $C^2$).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 41.7.

**Bande IR caratteristiche** (KBr, pellet, $cm^{-1}$): 1083 ($\nu_{BF}$)

## 2.9-REAZIONE DI COMPLESSI $\eta^1$-ALLENILICI/PROPARGILICI DI Pd(II) CON ISONITRILI

### Reazione di [(DPPQ)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$)] / [(DPPQ)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)] con (*p*-Toluensulfonil)metil isonitrile (TosMIC)




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera di argon si introducono 8 ml di diclorometano anidro, e in rapida sequenza: 0.0363 g (0.0636 mmol) di [(DPPQ)PdCl($\eta^1$-$CH_2C{\equiv}CPh$) / (DPPQ)PdCl($\eta^1$-C(Ph)=C=$CH_2$)] e 0.0138 g di *p*-toluensulfonilmetil isonitrile (TosMIC).

Dopo 4 ore il sistema viene posto in un bagno di acqua/ghiaccio e la miscela di reazione viene tirata a piccolo volume in pompa da vuoto. La precipitazione del prodotto finale è ottenuta per aggiunta di etere etilico; esso viene poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.

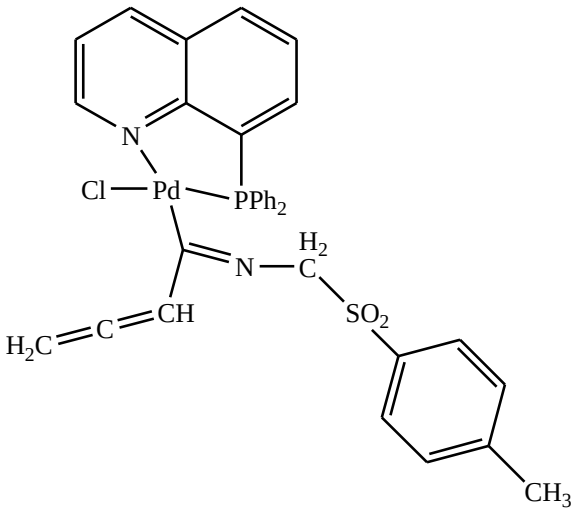
Si sono ottenuti 0.0419 g di prodotto (color marroncino chiaro) per una resa del 86%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 2.46 (s, 3H, Tos-$CH_3$), 3.00 (s, 2H, $CH_2CN$), 4.57 (s, 2H, $CH_2SO_2$), 7.05-7.86 (m, 21H, Ph, $PPh_2$, Tos-aryl $H^3$, $H^6$), 8.01 (d, d, d, 1H, J= 10.2, 7.2, 1.3 Hz, $H^7$), 8.11 (dt, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, $H^5$), 8.57 (dt, 1H, J = 8.4, 1.6 Hz, $H^4$), 10.07 (dd, 1H, J = 5.0, 1.6 Hz, $H^2$).

**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 21.5 ($CH_3$, Tos-$CH_3$), 46.0 ($CH_2$, $CH_2CN$), 73.8 ($CH_2$, $CH_2SO_2$), 123.3 (CH, $C^3$), 125.9 (CH, $C^6$), 132.5 (CH, $C^5$), 137.1 (CH, $C^7$), 139.4 (CH, $C^4$), 150.7 (d, C, $J_{CP}$ = 20.0 Hz, $C^9$), 152.7 (C, PhC=), 153.6 (CH, $C^2$), 167.6 (C, C=N), 181.3 (C, PdC=).

**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 34.3

**Reazione di [(DPPQ)PdCl($\eta^1$-CH=C=$CH_2$)] con (*p*-toluensulfonil)metil isonitrile (TosMIC)**




In un pallone codato da 100 ml sotto atmosfera di argon si introducono 8 ml di diclorometano anidro, e in sequenza: 0.0400 g (0.0809 mmol) di [(DPPQ)PdCl($\eta^1$-CH=C=$CH_2$)] e 0.01176 g (0.0901 mmol) di *p*-toluensulfonilmetil isonitrile (TosMIC).
Dopo aver lasciato a reagire per 10 minuti sotto agitazione, la miscela di reazione viene tirata a piccolo volume mediante rotavapor quindi la precipitazione del prodotto finale è ottenuta per aggiunta di etere etilico; esso viene poi filtrato su gooch, lavato con etere etilico e infine posto in un essiccatore sotto vuoto.
Si sono ottenuti 0.0443 g di prodotto (color arancione chiaro) per una resa del 79%.

**$^1$H-NMR** (300 MHz, $CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 2.47 (s, 3H, Tos-$CH_3$), 4.31 (d, 1H, J =15.1 Hz, $CH_2SO_2$), 4.40 (dd, 1H, J= 13.0, 6.5 Hz $CH_2$=), 4.86 (dd, 1H, J= 13.0, 6.5 Hz $CH_2$=), 5.19 (s, 1H, J =15.1 Hz, $CH_2SO_2$), 5.72 (td, 1H, J = 6.5, 3.1 Hz, CH=) 7.30-7.33 (m, 2H, Tos-Aryl) 7.42-7.79 (m, 19H, Ph, $PPh_2$, Tos-aryl $H^3$, $H^6$), 7.88 (d, d, d, 1H, J= 10.1, 7.2, 1.3 Hz, $H^7$), 8.17 (dt, 1H, J = 8.1, 1.3 Hz, $H^5$), 8.53 (dt, 1H, J = 8.4, 1.6 Hz, $H^4$), 9.83 (dd, 1H, J = 4.9, 1.6 Hz, $H^2$).
**$^{13}$C{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 21.6 ($CH_3$, Tos-$CH_3$), 77.6 ($CH_2$, =$CH_2$), 77.7 ($CH_2$, $CH_2SO_2$), 100.8 (d, CH, $J_{CP}$ =10.3 Hz, CH=), 123.3 (CH, $C^3$), 131.8 (CH, $C^6$), 135.2 (CH, $C^5$), 137.3 (CH, $C^7$), 139.4 (CH, $C^4$), 149.9 (d, C, $J_{CP}$ = 19.6 Hz, $C^9$), 153.1 (CH, $C^2$), 185.2 (C, C=N), 217.1 (C, =C=).
**$^{31}$P{$^1$H}-NMR** ($CD_2Cl_2$, T = 298 K, ppm) δ: 28.7.

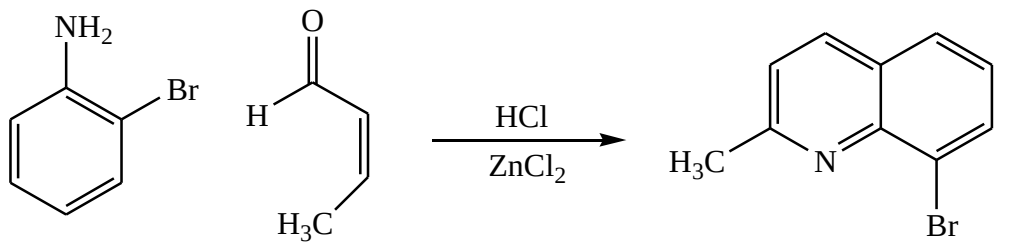
# 3-RISULTATI E DISCUSSIONE

## 3.1-SINTESI DEI LEGANTI SPETTATORI

I leganti spettatori utilizzati in questo progetto di tesi sono stati preparati seguendo delle metodiche sintetiche ampiamente collaudate dal gruppo di ricerca presso cui ho lavorato. In particolare la sintesi dei derivati a struttura chinolinica ha richiesto un procedimento articolato in due stadi:

a) Una reazione di condensazione finalizzata alla preparazione di una chinolina sostituita in posizione 8 con un alogeno.
b) Una reazione di sostituzione dell'alogeno, per introdurre nella struttura una nuova funzione coordinante.

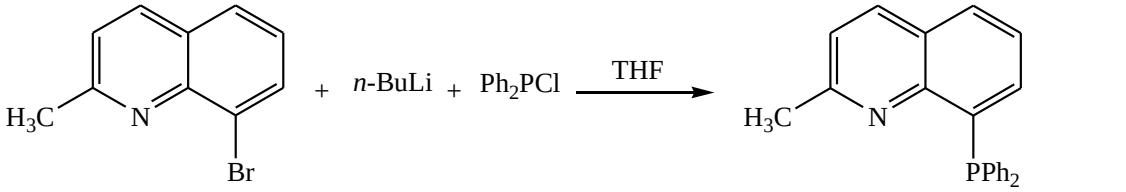
Durante il tirocinio è stata riprodotta la sintesi del 8-(difenilfosfino)-2-metilchinolina (DPPQ-Me); il primo stadio (sintesi della 8-bromo-2-metilchinolina) è sostanzialmente rappresentato da una versione ottimizzata della reazione di Doebner-Miller[17,18], che prevede l'utilizzo dello $ZnCl_2$ per favorire la separazione del prodotto dalla miscela di reazione (schema 3.1).




8-bromo-2metilchinolina

**Schema 3.1**

Il secondo stadio, finalizzato all'introduzione del gruppo fosfinico, è realizzato mediante una classica reazione di "metal-halogen exchange" che forma l'intermedio di litio in grado di portare successivamente l'attacco nucleofilo sulla cloro-fosfina generando il prodotto finale (schema 3.2).



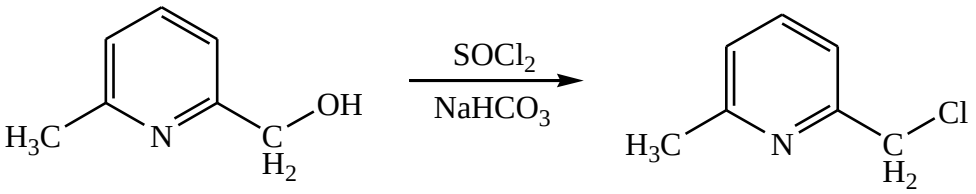

8-(difenilfosfino)-2-metilchinolina
(DPPQ-Me)

**Schema 3.2**

Un'altra tipologia di leganti bidentati utilizzata è stata quella delle tio-piridine. Come per i leganti derivati dalla chinolina, anche per questi composti è richiesto un protocollo sintetico suddiviso in due fasi distinte: nel primo stadio si ha una reazione di sostituzione della funzione alcolica con un alogeno; nel secondo stadio si ha l'introduzione della funzione tiolica al posto dell'alogeno.

Nello specifico in questo lavoro di tesi è stata riprodotta la sintesi della 2-metil-6-((feniltio)-metil)piridina.

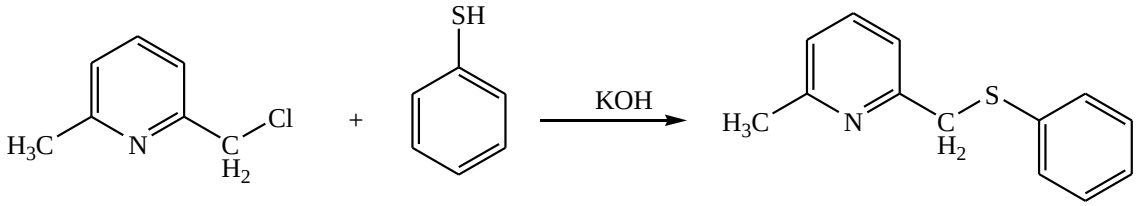
Il primo step consiste in una reazione di clorurazione eseguita con cloruro di tionile per ottenere la 2-clorometil-6-metil piridina (schema 3.3).




2-(clorometil)-6-metilpiridina

**Schema 3.3**

Nel secondo step si ha invece una classica reazione di sostituzione nucleofila, condotta in ambiente basico, che ha consentito di rimpiazzare l'alogeno con il gruppo tiofenolico (schema 3.4).




2-metil-6-((feniltio)metil) piridina
(Me-NSPh)

**Schema 3.4**

## 3.2-SINTESI DEI PRECURSORI DI Pd(0)

I complessi di Pd(0) usati come precursori sono derivati $\eta^2$-olefinici. La loro efficienza nel promuovere le reazioni di addizione ossidativa, che permette di sintetizzare i complessi propargilici/allenilici finali di Pd(II), ruota attorno ad un importante punto chiave: la labilità del legame metallo-alchene.

È noto che nella definizione di tale legame un ruolo importante è svolto dalla retrodonazione-$\pi$ metallo-olefina; la presenza pertanto di sostituenti elettron-attrattori sull'alchene costituisce un requisito fondamentale per la stabilizzazione di questa tipologia di composti.

Da studi[7, 19, 20] svolti in precedenza si è potuto stabilire che il dimetilfumarato (dmfu) e il naftochinone (nq) rappresentano due olefine in grado di garantire il giusto compromesso tra:

- La necessità di assicurare ai composti una ragionevole stabilità in modo da renderli facilmente manipolabili e conservabili;
- L'esigenza di poter rilasciare facilmente l'olefina dal substrato rendendo così più accessibile il processo di addizione ossidativa.

Al contrario le olefine, che presentano sostituenti con gruppi elettron-donatori (p.e. gruppi alchilici) o con gruppi elettron-attrattori molto più efficienti (p.e. fumaronitrile, anidride maleica, tetracianoetilene), non raggiungono lo scopo non possedendo, seppur per ragioni contrapposte, i giusti requisiti.

Le sintesi di tutti i derivati olefinici di Pd(0) (ad eccezione del complesso con il legante carbenico-N-eterociclico), proposti in questo lavoro di tesi, prevedono l'utilizzo di una stessa procedura sintetica, che si avvale, come precursore metallico, del $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$.

La reazione viene normalmente condotta in acetone anidro e precauzionalmente in atmosfera inerte di argon, miscelando contemporaneamente il substrato metallico, l'olefina e il legante spettatore; il decorso della reazione è progressivamente segnalato dalla dissoluzione del precursore viola a generare una soluzione di colorazione variabile dal giallo al rosso in funzione del tipo di olefina utilizzata.

Con queste premesse sono stati sintetizzati, oltre a complessi già precedentemente preparati presso il gruppo di ricerca, anche due nuovi substrati quali il [(DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-nq)] e il [(dppe)Pd($\eta^2$-dmfu)].

Entrambi i composti sono stati separati senza difficoltà dalla miscela di reazione e successivamente isolati con delle buone rese, quindi caratterizzati abbastanza agevolmente avvalendosi della spettroscopia NMR.

Nel caso del complesso (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-nq), negli spettri $^1$HNMR e $^{13}$C{$^1$H}NMR sono individuabili tutti segnali attribuibili al legante spettatore DPPQ-Me, risonanti a campi quasi sempre più bassi rispetto a quelli del legante libero.

Per quanto riguarda i segnali attribuibili al naftochinone risultano particolarmente diagnostici quelli relativi ai protoni e ai carboni olefinici; questi risultano distinti in ragione della ditopicità del legante spettatore, e si trovano localizzati a chemical shifts significativamente più elevati (i protoni a circa 5 ppm; i carboni a circa 65 ppm) se confrontati con i medesimi nell'olefina libera, confermandone inequivocabilmente la coordinazione (figura 3.1).

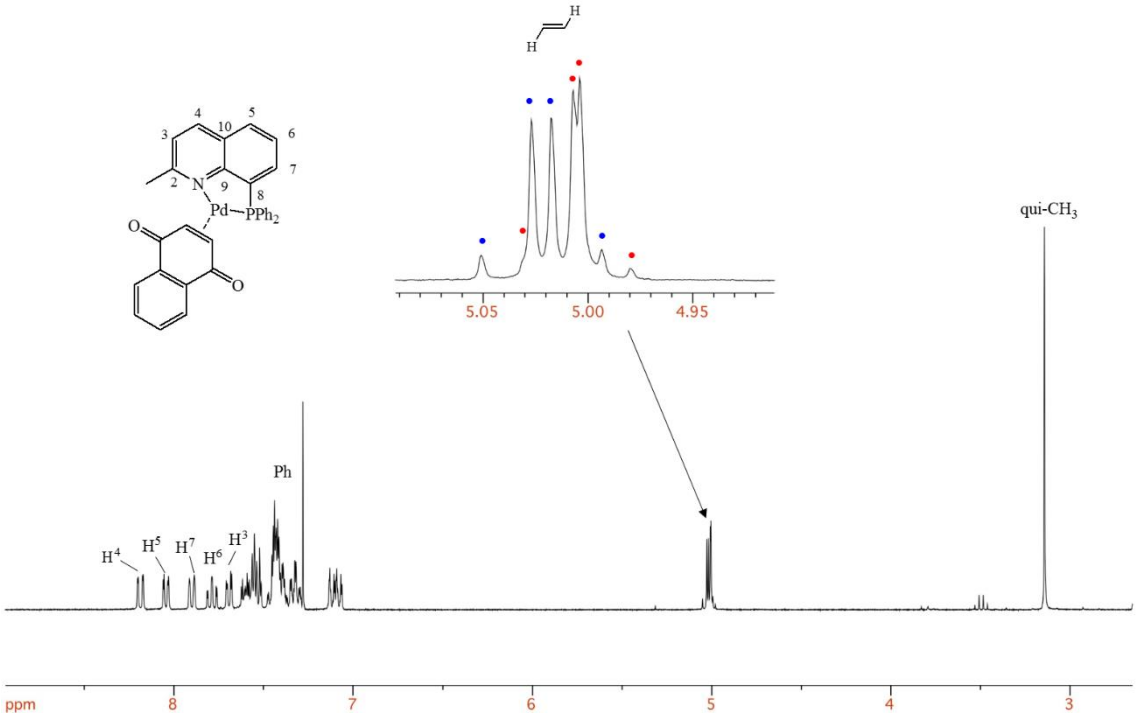



**Figura 3.1:** Spettro $^1$HNMR di [(DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-nq)] in $CDCl_3$ a 298 K

Lo spettro $^{31}$P{$^1$H}NMR, che presenta un unico picco a circa 23 ppm, conferma la purezza del prodotto ottenuto mentre nello spettro IR sono rinvenibili a 1641 e 1613 cm$^{-1}$ i picchi attribuibili allo stretching del legame CO dei gruppi carbonilici del naftochinone.

Di ancora più facile interpretazione sono gli spettri relativi al complesso (dppe)Pd($\eta^2$-dmfu); oltre ai segnali assegnabili al legante ancillare, infatti sono rintracciabili negli spettri $^1$HNMR (figura 3.2) e $^{13}$C{$^1$H}NMR quelli relativi al dimetilfumarato, la cui coordinazione è evidenziata dal significativo abbassamento del chemical shift dei protoni e dei carboni olefinici (rispettivamente di $\Delta\delta_H \approx 2.4$ Hz; $\Delta\delta_C \approx 80$ ppm rispetto al dmfu libero), oltre che dal loro accoppiamento con il fosforo del legante spettatore.

Da segnalare inoltre l'unicità del segnale riscontrabile nello spettro $^{31}$P{$^1$H}NMR e l'intenso picco a 1683 cm$^{-1}$ ben visibile nello spettro IR e corrispondente allo stretching del legame CO dei sostituenti esterei del dimetilfumarato (figura 3.3).

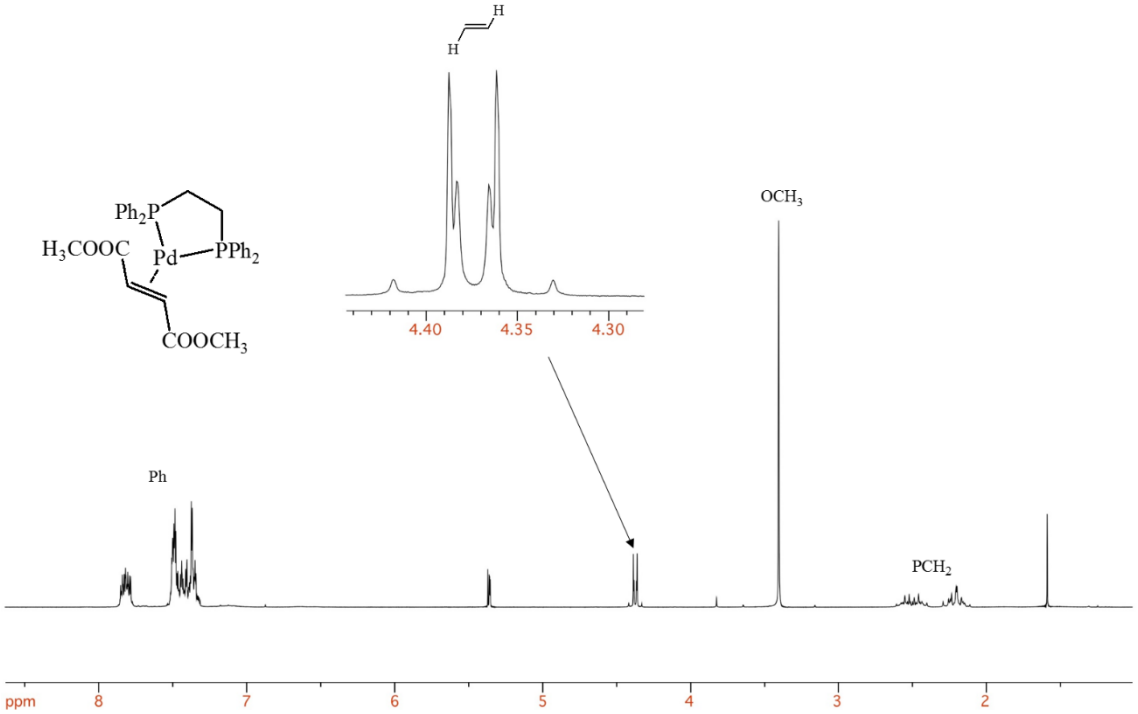



**Figura 3.2:** Spettro $^1$HNMR di [(dppe)Pd($\eta^2$-dmfu)] in $CD_2Cl_2$ a 298 K

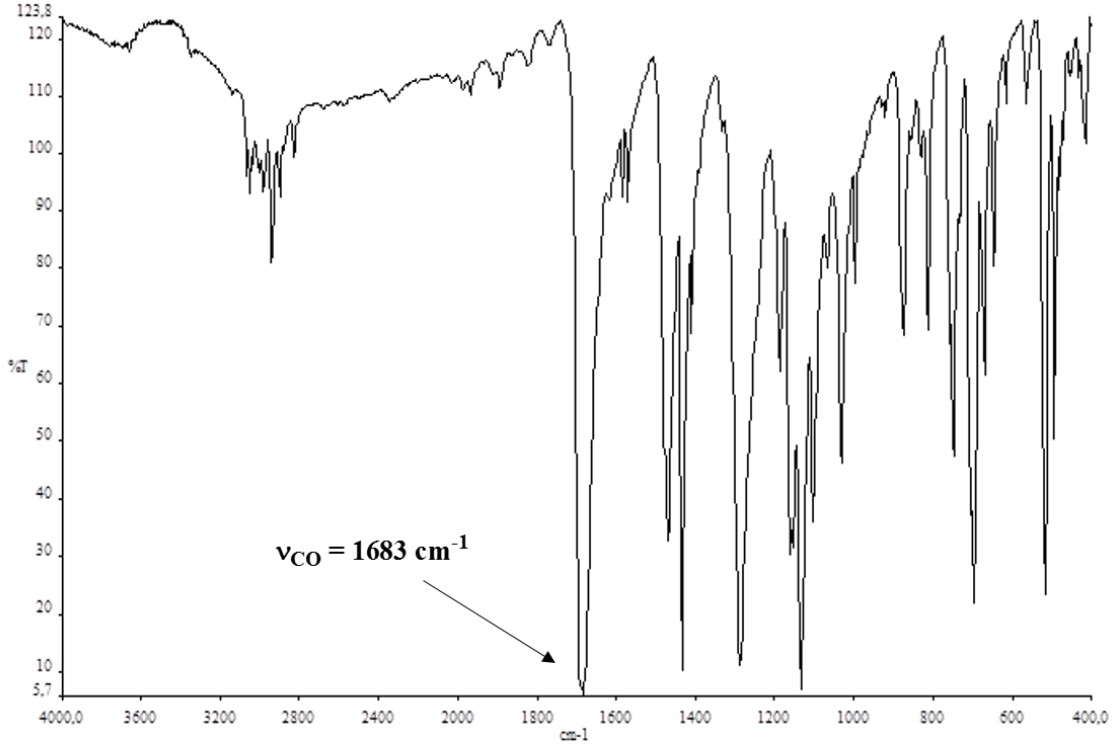



**Figura 3.3:** Spettro IR di [(dppe)Pd($\eta^2$-dmfu)] in KBr

## 3.3-SINTESI DEI COMPLESSI PROPARGILICI/ALLENILICI DI Pd(II)

### 3.3.1-COMPLESSI CON LEGANTI SPETTATORI TIO-CHINOLINICI E TIO-PIRIDINICI

L'utilizzo dei precursori olefinici di Pd(0) si è rivelato essere un'opzione efficace per la sintesi dei corrispondenti complessi propargilici/allenilici di Pd(0).

Una serie di test preliminari di reattività ha consentito di definire le condizioni operative ottimali per la sintesi dei nuovi complessi, utilizzando come substrato organico il 3-cloro-1-fenil-1-propino (schema 3.5).

Si è potuto così, tra le altre cose, verificare che non è richiesto un grosso eccesso del cloruro propargilico per ottenere i complessi finali; lavorando a temperatura ambiente e a concentrazioni di reattivi di circa $10^{-2}$ M, basta qualche decina di minuti per ultimare il processo.

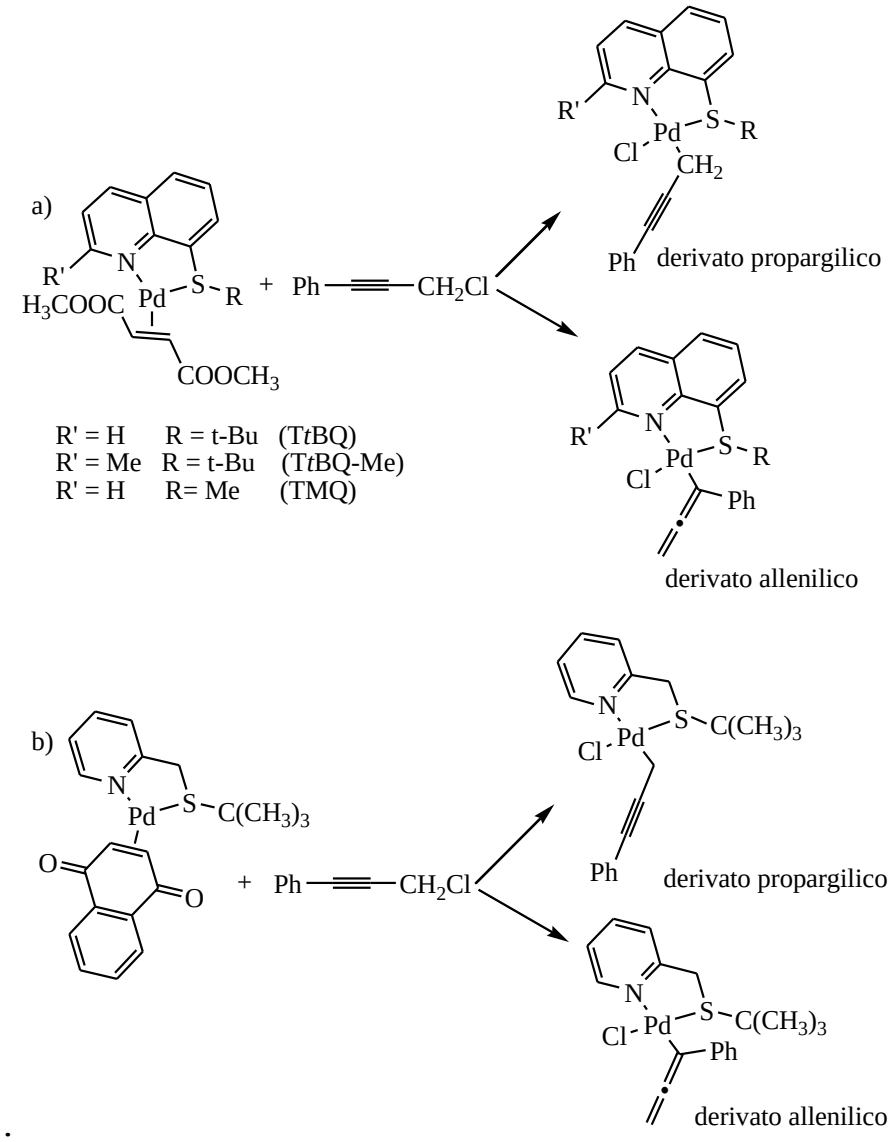
Altresì si è potuto constatare un certo grado di decomposizione dei prodotti finali (in particolare in quello con il legante meno ingombrato TMQ), quando sono mantenuti per qualche ora nella miscela di reazione. Ciò ha suggerito di raffreddare il sistema dopo alcuni minuti dal mescolamento dei reagenti, e di effettuare velocemente l'isolamento dei prodotti.

Tuttavia l'indicazione forse più importante che si può ricavare da queste prove preliminari, è la presenza in tutti i casi di due prodotti di addizione ossidativa: l'atteso derivato propargilico e il tautomero allenilico. La proporzione riscontrabile tra le due specie è sempre nettamente a favore della specie propargilica:

- Circa 9:1 nei complessi con leganti spettatori tio-*tert*-butilici (T*t*BQ, T*t*BQ-Me, NS*t*-Bu);
- Circa 8.5:1.5 nel complesso con il legante spettatore TMQ.

Vale subito la pena sottolineare che tale proporzione, osservata nel primo spettro registrato dopo l'aggiunta del cloruro propargilico, rimane poi invariata nel tempo.

Inoltre riproducendo la reazione a livello di sintesi, la proporzione tra i due prodotti è mantenuta anche dopo il loro isolamento per precipitazione dalla miscela di reazione.




**Schema 3.5**

Una volta messo così a punto il protocollo di reazione, si sono potuti ottenere i quattro complessi riportati negli schemi 3.5a e 3.5b con buone rese.

I prodotti finali si presentano come solidi stabili (anche se conservati precauzionalmente in freezer), solubili nei comuni solventi clorurati, nei quali risultano pure sufficientemente stabili da poterne effettuare una caratterizzazione esaustiva mediante spettroscopia NMR. Negli spettri $^{1}$HNMR (figura 3.4) si osserva innanzitutto l'evidente presenza dei due diversi tautomeri, il propargilico e l'allenilico.

I segnali dei gruppi metilenici delle due specie cadono a chemical shift significativamente diversi: a circa 2.7-2.8 ppm quello del derivato propargilico (Pd-C$\underline{H}_2$-C≡), mentre a circa 4.8-4.9 ppm quello del derivato allenilico (=C=C$\underline{H}_2$).

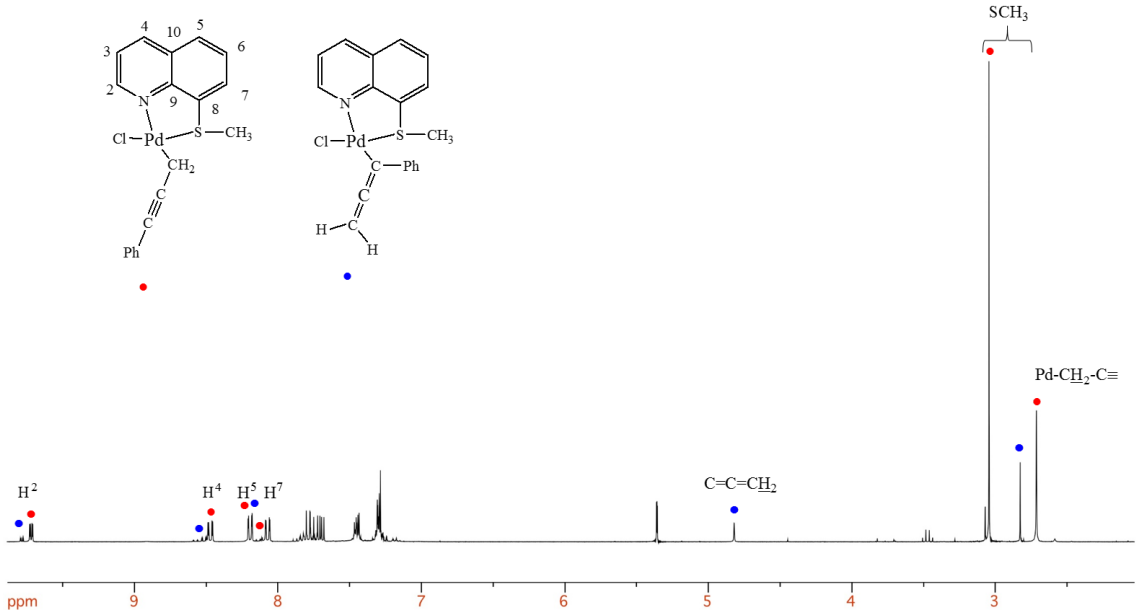



**Figura 3.4:** Spettro $^1$HNMR della miscela di [(TMQ)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] e [(TMQ)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] in $CD_2Cl_2$ a 298 K

Purtroppo il fatto che quest'ultimo sia presente in quantità nettamente minoritaria, non consente di ravvisarne la presenza negli spettri IR (picco solitamente a circa 1900 $cm^{-1}$), nei quali invece è sempre ben visibile il picco a circa 2180 $cm^{-1}$ attribuibile allo stretching del triplo legame carbonio-carbonio della specie propargilica (figura 3.5).

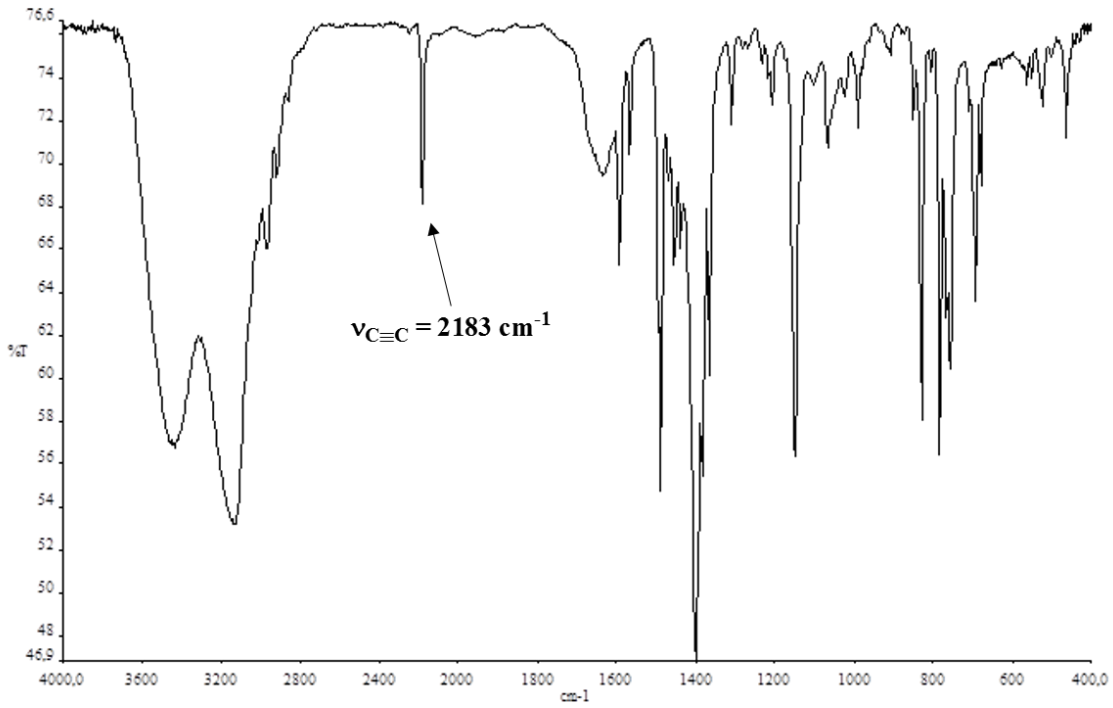



**Figura 3.5:** Spettro IR della miscela di [(T*t*BQ)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] e [(T*t*BQ)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] in KBr

Anche l'analisi degli spettri $^{13}C\{^1H\}$NMR (figura 3.6) conferma la struttura propargilica del frammento organico dell'isomero principale (i segnali del derivato allenilico non sono praticamente rilevabili): infatti sono in tutti i casi ben evidenti, rispettivamente a circa 84 ppm ($CH_2$-<u>C</u>≡) e 98 ppm (Ph-<u>C</u>≡), i due picchi relativi ai carboni alchinici; inoltre a chemical shift significativamente negativi sono rinvenibili i picchi corrispondenti al carbonio metilenico direttamente legato al centro metallico (Pd-<u>C</u>$H_2$-C≡).

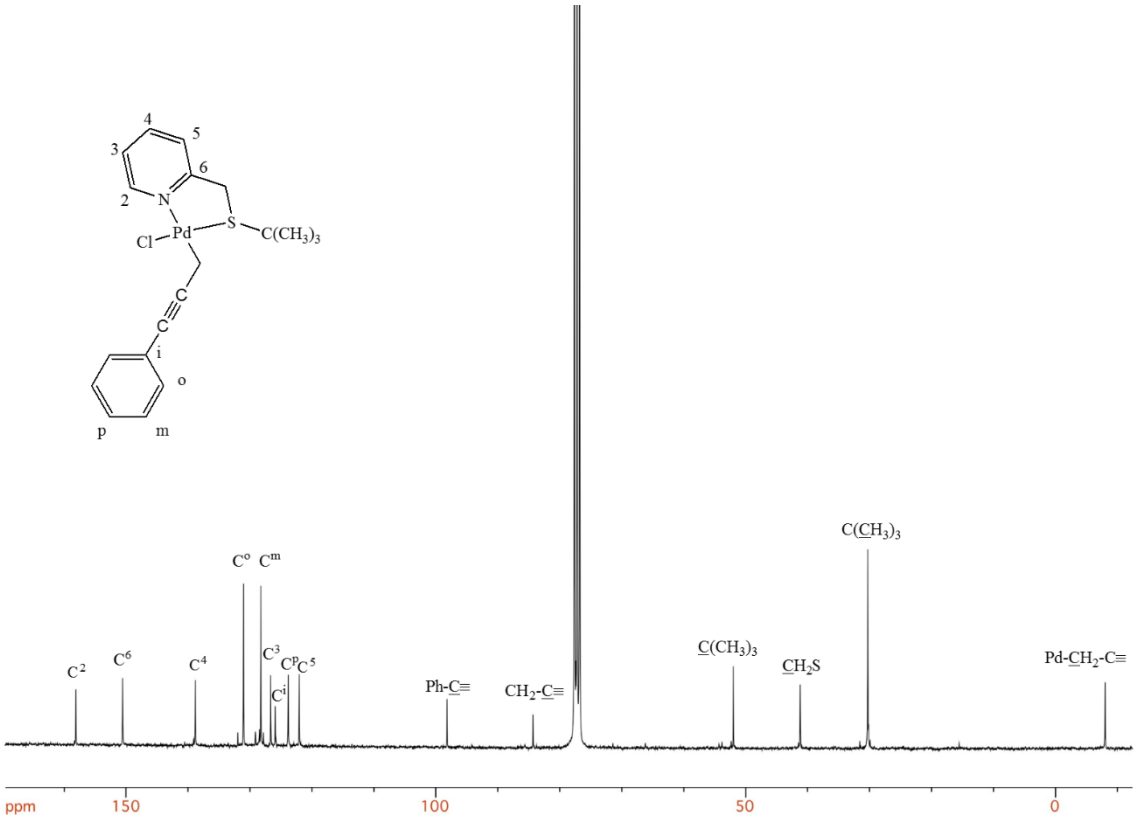



**Figura 3.6:** Spettro $^{13}C\{^{1}H\}$NMR della miscela di [(NSt-Bu)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] e [(NSt-Bu)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] in $CDCl_3$ a 253 K

Un altro paio di notazioni di tipo strutturale sono desumibili da un'analisi accurata degli spettri. Innanzitutto si può asserire che in entrambi i tautomeri, propargilico e allenilico il residuo organico giace in *trans* rispetto all'azoto piridinico/chinolinico. Questa evidenza, già registrata in contesti simili ed attribuibile al maggiore effetto/influenza trans esercitato dal gruppo tioetereo, trova conferma sperimentale nella frequenza di risonanza particolarmente elevata del protone situato in posizione *orto* rispetto all'atomo donatore di azoto, chinolinico (circa 9.60-9.80 ppm) o piridinico (circa 9.20 ppm). È noto infatti che questo insolito innalzamento del chemical shift sia da attribuire alla presenza in *cis* al gruppo chinolinico/piridinico di un atomo di alogeno[21].

Un'ultima considerazione riguarda un fenomeno flussionale che interessa questi nuovi complessi. Infatti è osservabile che abbassando la temperatura (a 253 K per i composti con leganti *tert*-butil-tioeterei; a 223 K per quello con il legante TMQ) i gruppi metilenici sia del frammento propargilico che di quello allenilico, e nel caso del complesso tiopiridinico anche quello $CH_2S$, danno origine negli spettri $^{1}$HNMR a sistemi di tipo AB (figura 3.7).

Questo è dovuto al fatto che i due protoni risultano in tutti i casi diasterotopici, indicando perciò la presenza di uno stereocentro. Nel caso specifico il centro chirale è l'atomo donatore di zolfo, che però mostra questa caratteristica solo a bassa temperatura, quando cioè si blocca il fenomeno della sua cosiddetta "inversione", vale a dire il rapido scambio dei suoi due doppietti elettronici nella coordinazione con il centro metallico.

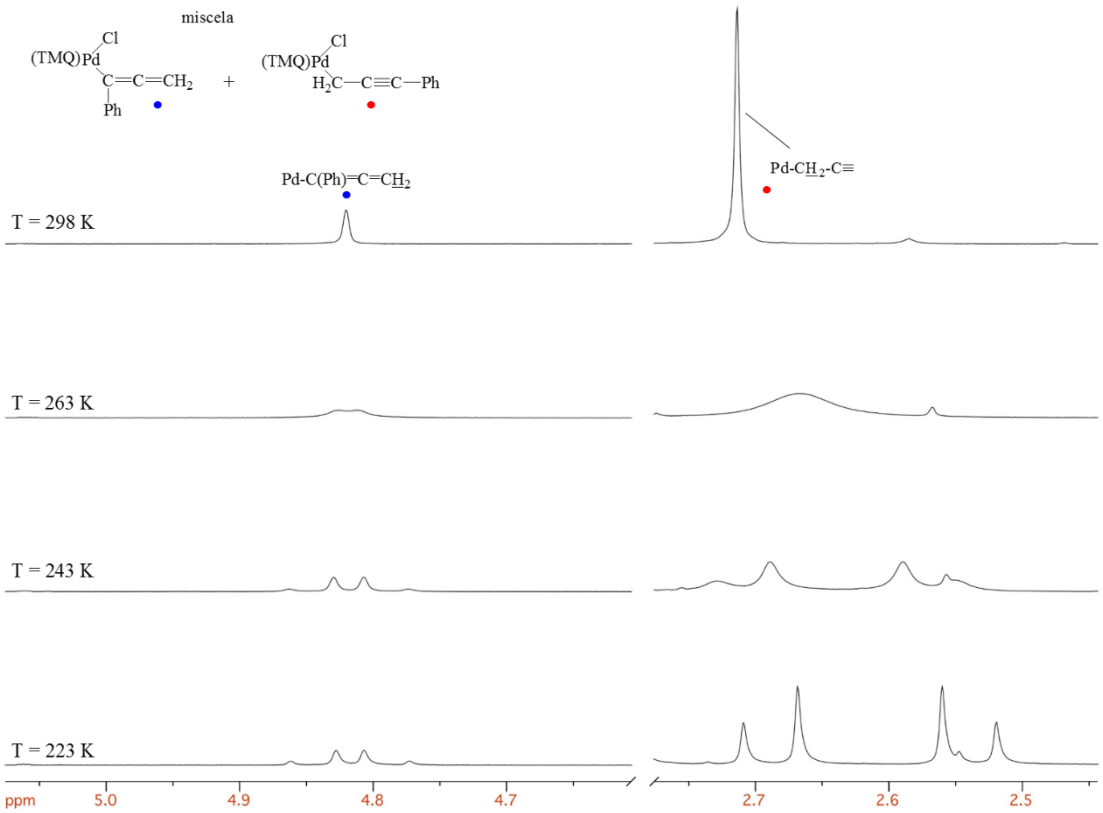



**Figura 3.7:** Spettri $^1$HNMR della miscela di [(TMQ)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] e [(TMQ)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] in $CD_2Cl_2$ a diverse temperature

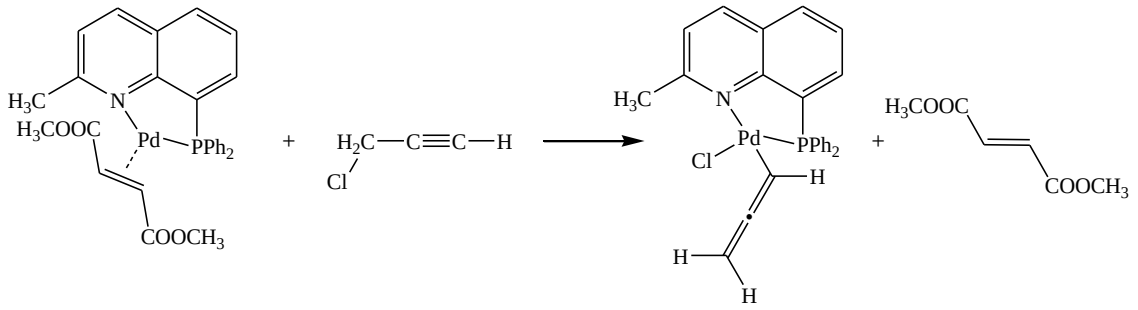
### 3.3.2-COMPLESSI CON LEGANTI SPETTATORI FOSFINOCHINOLINICI E FOSFINICI

In un precedente studio del gruppo di ricerca presso cui è stato svolto questo lavoro di tesi, si era verificata l'attitudine del complesso (DPPQ)Pd($\eta^2$-dmfu) (DPPQ = 8-(difenilfosfino)chinolina) a subire reazioni di addizione ossidativa con alogenuri propargilici, quali il 3-cloro-1-propino e il 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Si era allora accertato che la reazione con il cloruro propargilico non sostituito, fosse regioselettiva, portando all'esclusiva formazione del derivato allenilico, (DPPQ)PdCl(propa-1,2-dienile). Se si utilizzava invece l'alogenuro propargilico sostituito con un fenile, la reazione produceva una miscela praticamente equimolare del tautomero allenilico, (DPPQ)PdCl(3-fenil-propa-1,2-dienile) e di quello propargilico, (DPPQ)PdCl(3-fenil-2-propinile)[20].

A questo punto, memori dell'influenza che è in grado di esercitare in molti processi l'introduzione sui chelanti chinolinici di un gruppo metilico in posizione *orto* all'atomo di azoto donatore[22], si è deciso di investigare che tipo di effetto potesse sortire una simile modificazione sulle reazioni studiate in questo lavoro.

Pertanto si è posto a reagire il precursore di Pd(0), (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu) (con DPPQ-Me = 2-metil-8-(difenilfosfino)chinolina), con il propargil cloruro (schema 3.6):




**Schema 3.6**

Anche in questo caso la reazione si è rivelata essere regioselettiva con la formazione quasi esclusiva del tautomero allenilico e con il residuo organico posizionato sempre in *trans* al dente azotato.

Molte evidenze spettroscopiche sono state raccolte a supporto di questa conclusione:

- Nello spettro $^1$HNMR (figura 3.8) è innanzitutto evidente la presenza dei picchi corrispondenti ai protoni allenilici a 5.41 ppm (Pd-C<u>H</u>=C=) e a 3.90 ppm (=C=C<u>H</u>$_2$);

- Nello spettro $^{13}C\{^{1}H\}$NMR sono rintracciabili i segnali relativi ai tre carboni allenilici rispettivamente a 75.5 ppm (Pd-<u>C</u>H=), 68.4 ppm (=C=<u>C</u>$H_2$) e 200.9 ppm (C=<u>C</u>=C);
- Nello spettro $^{31}P\{^{1}H\}$NMR è presente un unico picco a 35 ppm, ben 15 ppm sopra a quello osservato nel precursore di Pd(0) a conferma dell'avvenuta ossidazione del centro metallico;
- Nello spettro IR il gruppo allenilico è evidenziato dal picco a 1919 $cm^{-1}$ dovuto allo stretching asimmetrico C=C=C (figura 3.9).

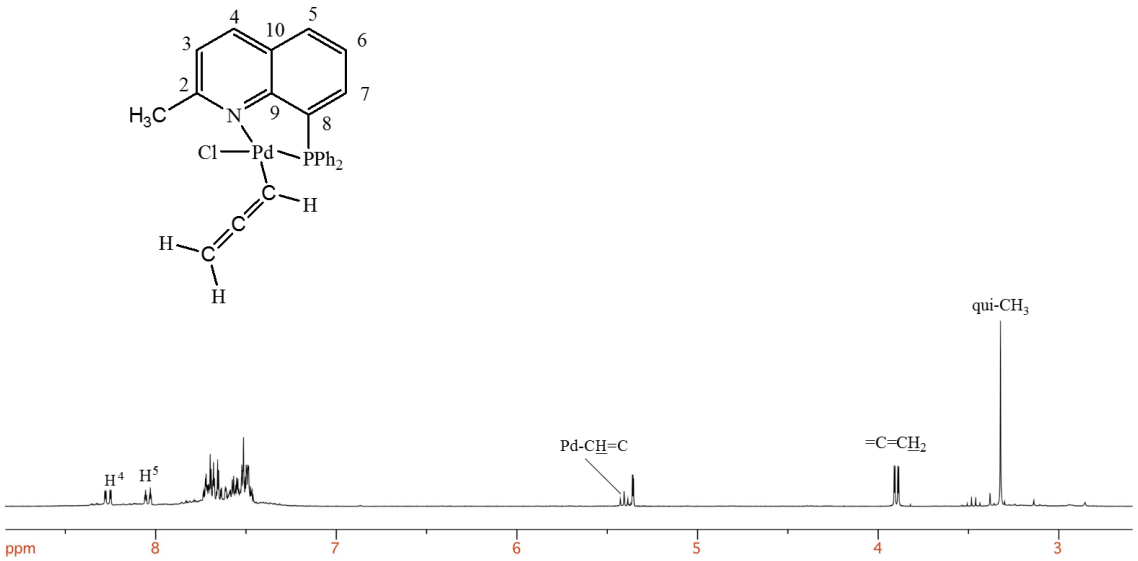



**Figura 3.8:** Spettro $^{1}$HNMR di (DPPQ-Me)PdCl(CH=C=$CH_2$)] in $CD_2Cl_2$ a 298 K

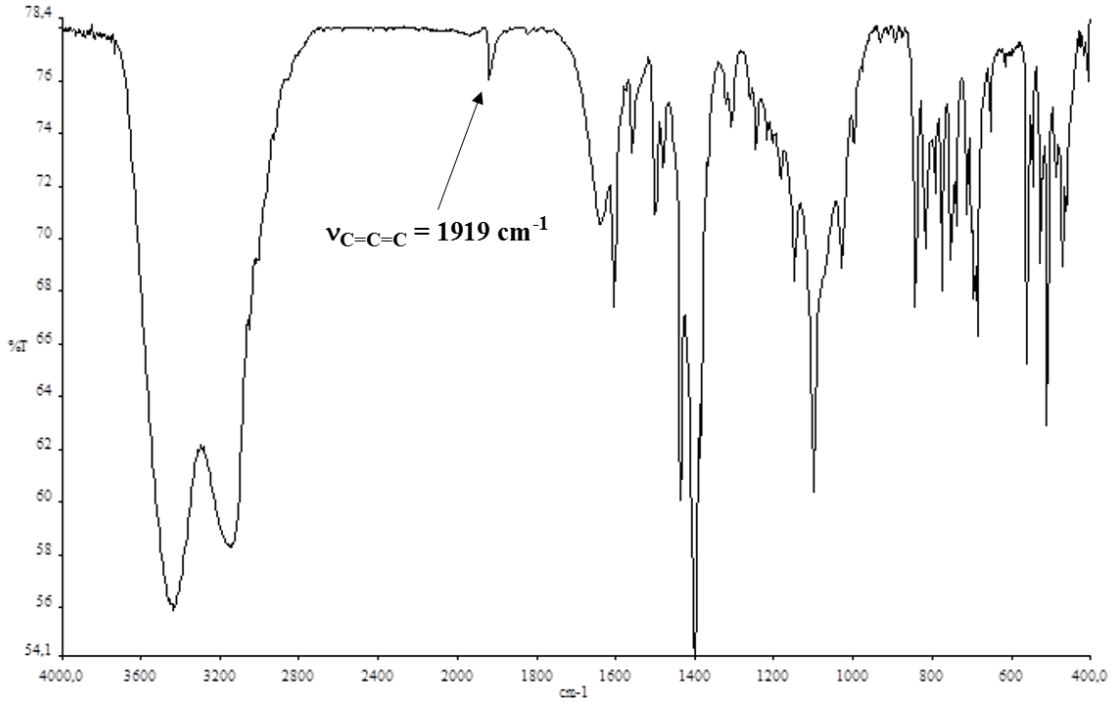
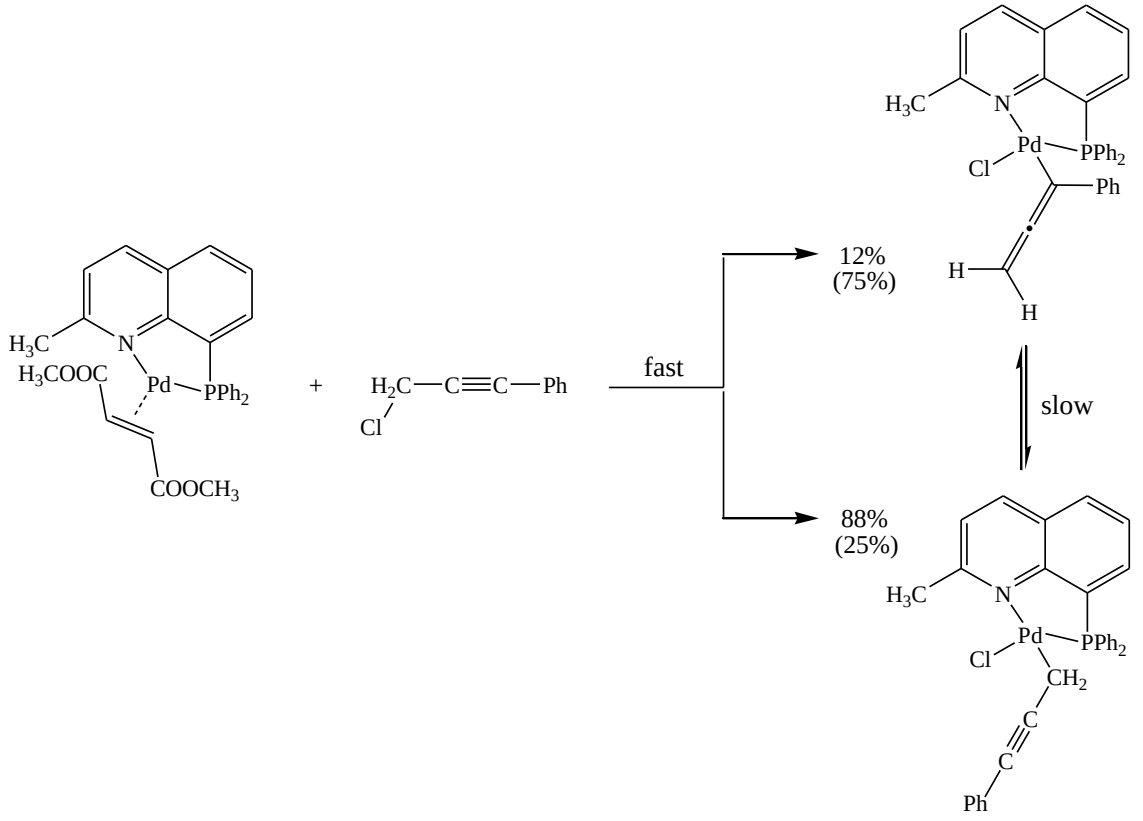



**Figura 3.9:** Spettro IR di [(DPPQ-Me)PdCl(CH=C=$CH_2$)] in KBr

Rispetto all'omologo non metilato, il complesso (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu) presenta però un diverso comportamento se posto a reagire con il 3-cloro-1-fenil-1-propino.

Infatti, come si è potuto constatare monitorando la reazione in tubo NMR, dopo l'aggiunta del cloruro organico si forma dapprima una miscela dei due tautomeri propargilico e allenilico (con una netta prevalenza del secondo), dopo di che si assiste ad una progressiva trasformazione del derivato allenilico in quello propargilico fino ad ottenere, dopo qualche ora, una composizione finale a favore di quest'ultimo di circa 9:1.

Quello che si è osservato in questo caso è pertanto una sostanziale inversione della regioselettività del processo rispetto alla reazione con il propargile non sostituito (schema 3.7).




**Schema 3.7**

In conseguenza a questi responsi preliminari, si è messo a punto un protocollo di sintesi che prevede un tempo di reazione protratto a tre ore, in modo da permettere lo stabilirsi dell'equilibrio di isomerizzazione tra le due specie.

I prodotti finali sono stati poi agevolmente isolati dalla miscela di reazione e con buone rese. Anche in questo caso la spettroscopia NMR ci consente di definirne inequivocabilmente la natura.

Negli spettri $^{1}$HNMR si possono individuare due set di segnali (in rapporto di circa 9:1) attribuibili ai due tautomeri presenti: in particolare la presenza del derivato propargilico è testimoniata dal segnale corrispondente al gruppo metilenico legato al centro metallico a circa 2.48 ppm (Pd-C$\underline{H}_2$); per quanto concerne invece la specie allenilica risulta diagnostico il segnale a circa 4.31 ppm (=C=C$\underline{H}_2$) attribuibile al gruppo metilenico terminale.

Lo spettro $^{31}$P{$^{1}$H}NMR conferma la presenza delle due specie, come evidenziato dai due picchi individuabili a 35.0 ppm (tautomero propargilico) e a 32.9 ppm (tautomero allenilico) (figura 3.10).

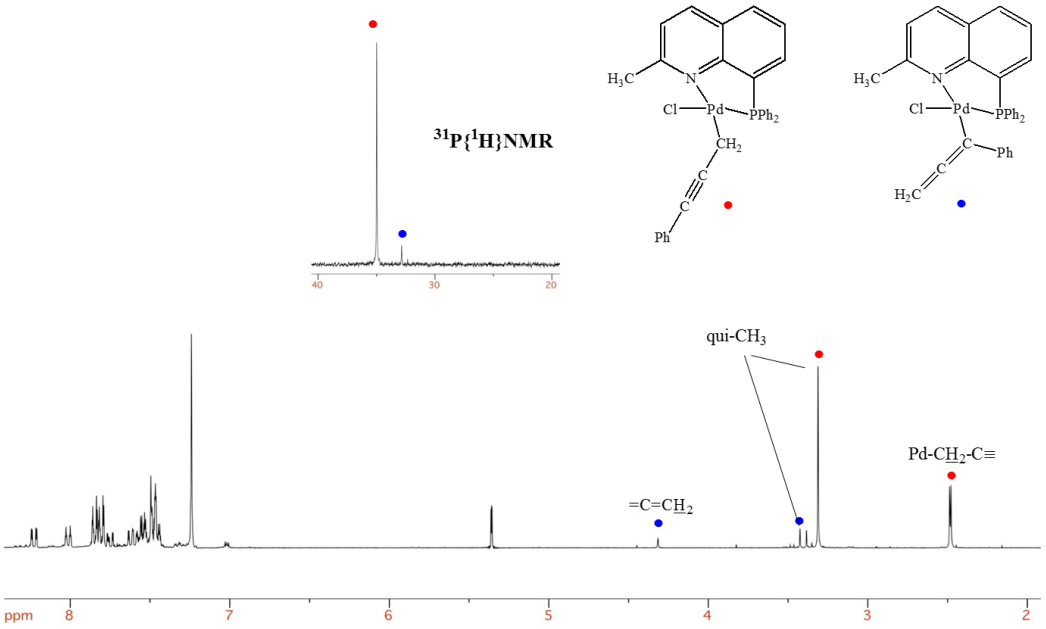



**Figura 3.10:** Spettri $^{1}$HNMR e $^{31}$P{$^{1}$H}NMR della miscela di [(DPPQ-Me)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] e [(DPPQ-Me)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] in $CD_2Cl_2$ a 298 K

Nello spettro $^{13}$C{$^{1}$H}NMR sono rintracciabili, in ragione della sua netta preponderanza, solo i picchi relativi al derivato propargilico; tra questi degni di menzione sono i segnali corrispondenti al frammento organico che si trovano a chemical shift di 0.7 ppm (Pd-$\underline{C}H_2$-, $J_{C,P}$ = 9.8 Hz), 84.5 ppm ($\underline{C}$≡C-Ph, $J_{C,P}$ = 4.4 Hz) e 97.6 ppm (C≡$\underline{C}$-Ph).
Anche nello spettro IR è visibile solo il picco attribuibile all'isomero propargilico ($\nu_{C\equiv C}$, 2179 cm$^{-1}$), mentre non risulta rintracciabile il segnale, solitamente a circa 1900 cm$^{-1}$, corrispondente allo stretching C=C=C del gruppo allenilico (isomero minoritario).

Allo scopo di ampliare la gamma di leganti bidentati utilizzabili in questo genere processi, si è tentata in seconda battuta la sintesi del complesso allenilico/propargilico di Pd(II) con il legante spettatore 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe).
Utilizzando come precursore metallico il complesso (dppe)Pd($\eta^2$-dmfu), la reazione con il 3-cloro-1-fenil-1-propino va a completezza in un'ora; considerato però un certo grado di instabilità del prodotto di addizione ossidativa, il work-up è stato effettuato raffreddando a 0°C la miscela di reazione.

Dopo l'isolamento del prodotto finale, si è potuto accertare anche in questo caso la contemporanea formazione dei due tautomeri, propargilico e allenilico, con una netta preponderanza del primo (9:1).

La conferma dell'avvenuto processo ossidativo, è resa innanzitutto evidente dalla presenza nello spettro $^{31}P\{^{1}H\}$NMR di due sistemi AX corrispondenti alle due specie formate, (dppe)PdCl(3-fenil-2-propinile) e (dppe)PdCl(3-fenil-propa-1,2-dienile) (figura 3.11). La differenziazione dei due denti fosfinici del chelante è ovviamente da attribuirsi alla diversità dei due sostituenti residui sul centro metallico, mentre il loro posizionamento tra 37 ppm e 57 ppm (con un valore medio di chemical shift attorno ai 47 ppm per entrambi i tautomeri) è una testimonianza indiretta dell'avvenuta ossidazione del palladio.

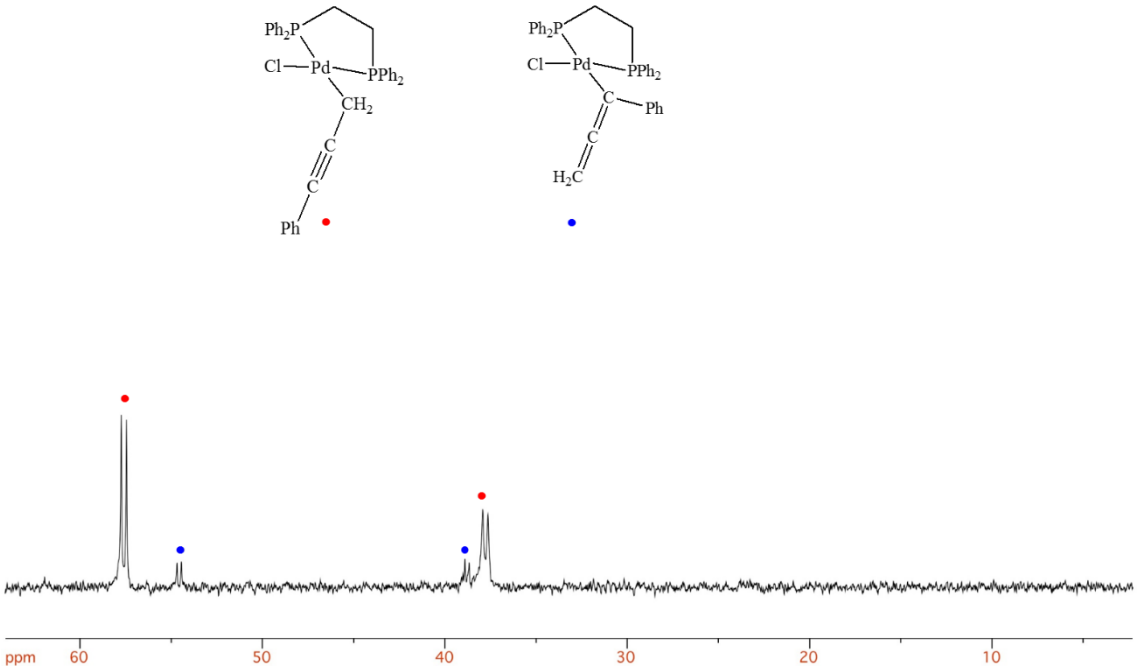



**Figura 3.11:** Spettro $^{31}P\{^{1}H\}$NMR della miscela di [(dppe)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] e [(dppe)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$) in $CD_2Cl_2$ a 253 K

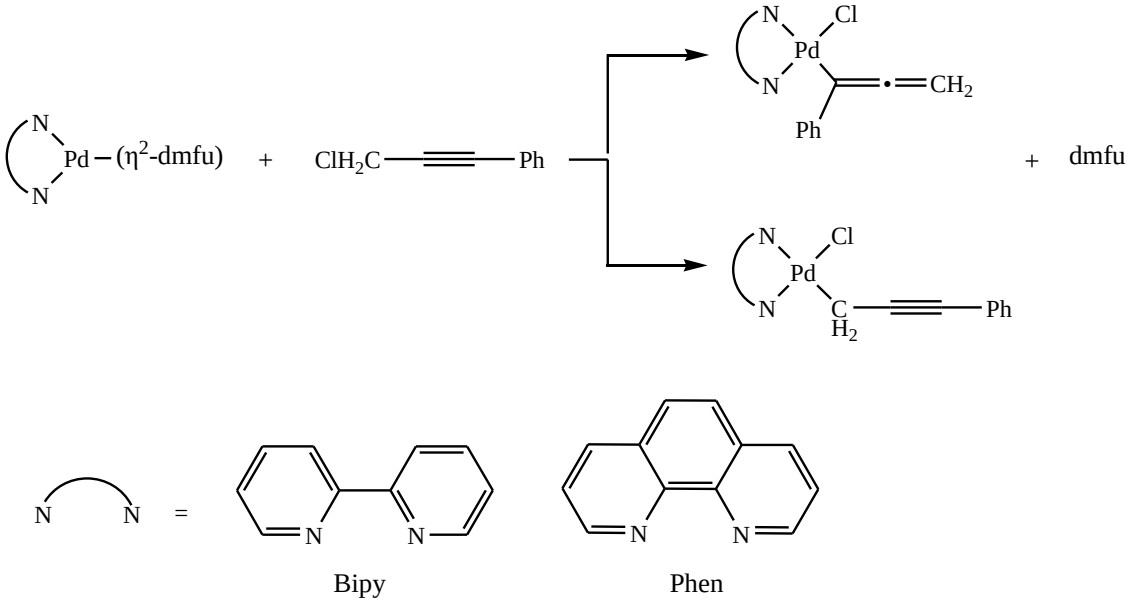
Nello spettro protonico, $^{1}$HNMR, invece si possono individuare i segnali caratteristici dei gruppi metilenici dell'isomero propargilico e di quello allenilico, rispettivamente a 2.13 ppm (Pd-C$\underline{H}_2$-C≡) e a 3.87 ppm (=C=C$\underline{H}_2$).

Infine nello spettro IR è ben visibile il picco a 2176 $cm^{-1}$ (stretching C≡C) assegnabile al gruppo funzionale propargilico.

### 3.3.3-COMPLESSI CON LEGANTI SPETTATORI DIAZOTATI

Dopo aver impiegato un legante di-fosfinico, si è presa in considerazione anche la possibilità di utilizzare per la sintesi di nuovi composti propargilici/allenilici di Pd(II) dei leganti bidentati con entrambi gli atomi donatori di azoto.

La scelta è ricaduta su due composti commerciali come il 2,2'-bipiridile e la 1,10-fenantrolina, e in entrambi i casi per l'addizione ossidativa si è partiti dai corrispondenti precursori olefinici, (N-N)Pd($\eta^2$-dmfu), come è evidenziato di seguito (schema 3.8):




**Schema 3.8**

Anche in questo caso, dalla reazione con il propargil cloruro sostituito (3-cloro-1-fenil-1-propino), si sono ottenuti entrambi i prodotti di addizione ossidativa, il tautomero propargilico e quello allenilico, osservando la consueta maggior abbondanza relativa, seppur meno marcata, del primo (circa 3:1).

In entrambi i sistemi le reazioni sono rapide, e i prodotti sono facilmente isolabili dalle miscele di reazione con buone rese, anche se risultano non particolarmente solubili nei più comuni solventi organici (in particolar modo il derivato con la fenantrolina).

Al solito la caratterizzazione dei composti sintetizzati è stata affidata alle consuete tecniche spettroscopiche.

In particolare negli spettri $^1$HNMR (figura 3.12) si possono rintracciare due set di segnali riconducibili ai due tautomeri; in entrambi i casi inoltre si osserva il raddoppio del numero dei segnali corrispondenti al legante spettatore, conseguenza questa della reazione di

addizione ossidativa che ha portato due differenti sostituenti in *trans* ai due atomi donatori azotati.

Per quanto riguarda la differenziazione tra le due specie tautomeriche si può affermare che:

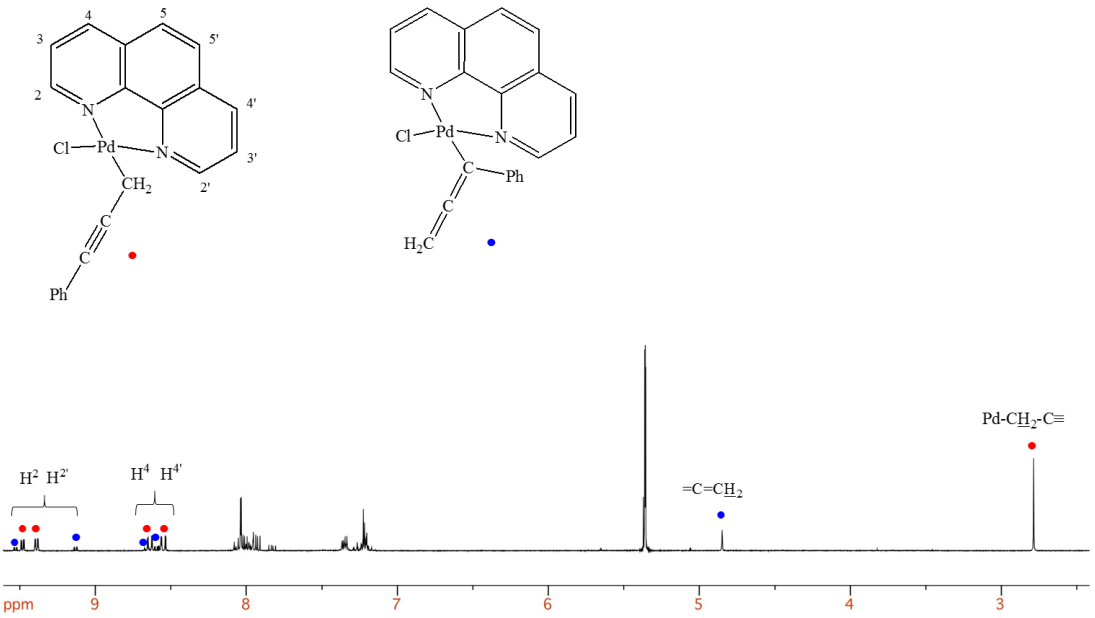



**Figura 3.12:** Spettro $^{1}$HNMR della miscela di [(phen)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] e [(phen)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] in $CD_2Cl_2$ a 298 K

- La presenza del derivato propargilico è attestata negli spettri $^{1}$HNMR dal singoletto tra 2.60-2.80 ppm attribuibile al gruppo metilenico legato al centro metallico (Pd-C<u>H</u>$_2$-C≡), e nello spettro $^{13}$C{$^{1}$H}NMR (disponibile solo per il complesso con il bipiridile, sufficientemente solubile) dai segnali a 3.70 ppm (Pd-<u>C</u>H$_2$-, $J_{C,P}$ = 9.8 Hz), 81.1 ppm (<u>C</u>≡C-Ph, $J_{C,P}$ = 4.4 Hz) e 98.62 ppm (C≡<u>C</u>-Ph);
- La presenza del tautomero allenilico è evidenziata negli spettri $^{1}$HNMR dal singoletto nella zona attorno a 4.80 ppm (=C=C<u>H</u>$_2$) riconducibile ai protoni del gruppo metilenico terminale, e nello spettro $^{13}$C{$^{1}$H}NMR dai segnali a 68.7 ppm (=C=<u>C</u>H$_2$), 97.1 ppm (Pd-<u>C</u>(Ph)=) e 196.4 ppm (C=<u>C</u>=C).

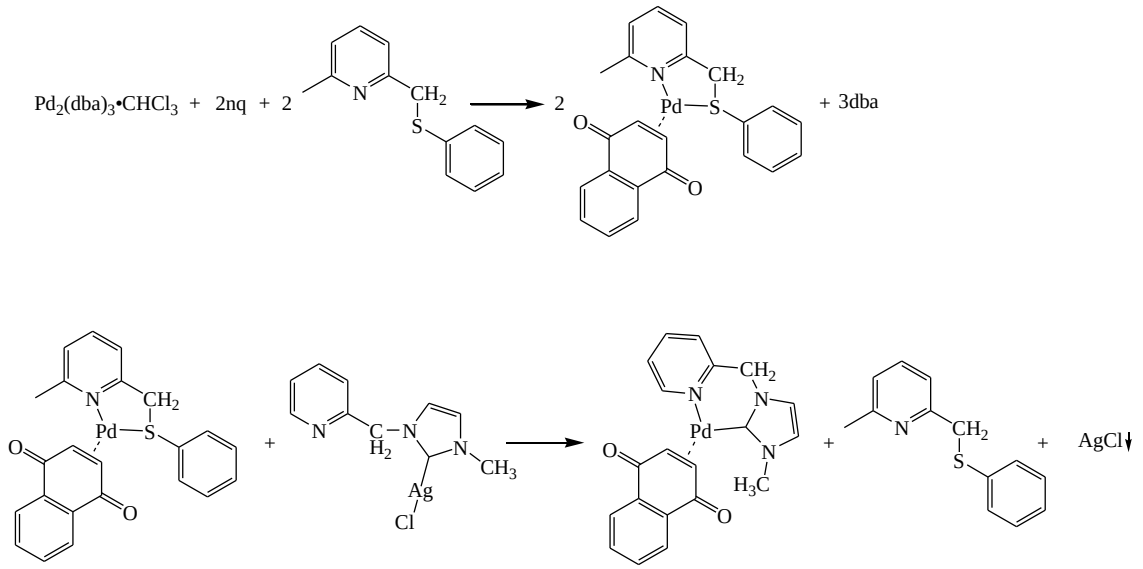
Infine negli spettri IR si possono individuare due distinti picchi a circa 2170 cm$^{-1}$ ($\nu_{C\equiv C}$) e 1900 cm$^{-1}$ ($\nu_{C=C=C}$), dovuti rispettivamente al gruppo funzionale propargilico e allenilico.

### 3.3.4-COMPLESSO CON IL LEGANTE SPETTATORE PIRIDIL-CARBENICO

La preparazione dei complessi propargilici/allenilici di Pd(II) con leganti piridil-carbenici richiede una strategia di sintesi più articolata rispetto a quelle descritte finora.

Il problema nasce dall'impossibilità di poter disporre del legante carbenico libero: una metodologia ormai consolidata per aggirare l'ostacolo consiste nel trasferire il carbene sul centro metallico di palladio, mediante un processo di transmetallazione dai corrispondenti derivati d'argento[23].

Nel caso specifico la sintesi del complesso Pd($\eta^2$-olefina) con il legante piridil-carbenico si sviluppa in due fasi distinte (schema 3.9):




**Schema 3.9**

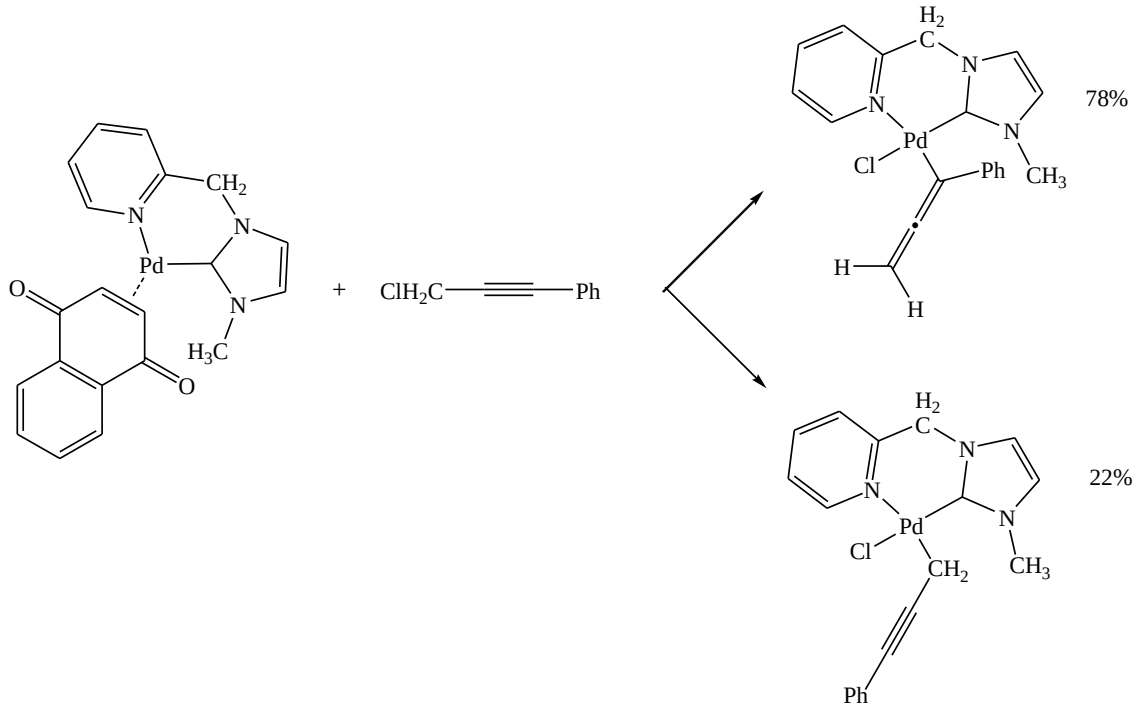
- Nel primo step si ha la sintesi del precursore di Pd(0) (Me-NSPh Pd($\eta^2$-nq)[24] (con Me-NSPh = 6-metil-2-(metiltiofenil)piridina), ottenuto partendo da $Pd_2(dba)_3 \bullet CHCl_3$ e seguendo la metodica già descritta per gli altri composti palladio-olefininici;
- Nel secondo step si utilizza tale composto per la reazione di transmetallazione con il complesso carbenico di argento.

In questo contesto la sintesi risulta essere particolarmente favorita dalla labilità del legante tiopiridinico che, come è noto, è correlata fondamentalmente alla distorsione dell'anello piridinico, indotta dal sostituente metilico in *orto* all'atomo di azoto donatore[25].

Il complesso così ottenuto presenta come legante spettatore un carbene funzionalizzato con un secondo gruppo coordinante (piridinico) perciò in grado di agire come chelante, e un'olefina (il naftochinone) sufficientemente labile da consentire la reazione di addizione ossidativa con il 3-cloro-1-fenil-1-propino[20].

Anche in questo caso il processo va a completezza abbastanza velocemente (un'ora a RT), consentendo alla fine di ottenere una miscela dei tautomeri allenilico/propargilico in rapporto 3:1.

Quindi a differenza di quanto visto finora per le addizioni ossidative con il 3-cloro-1-fenil-1-propino, si registra per il complesso con legante carbenico una sostanziale inversione della regioselettività, che porta a favorire in questo caso l'isomero allenilico (schema 3.10).




**Schema 3.10**

Queste evidenze sperimentali trovano un sostanziale riscontro nei calcoli DFT, che sono stati eseguiti per valutare la stabilità dei vari tautomeri propargilico/allenilico in funzione del tipo di legante di supporto utilizzato (tabella 1).

**Tabella 1**

| LEGANTE | PROPARGILE (%) | ALLENILE (%) | ΔG° (kcal/mol)* |
|---|---|---|---|
| T*t*BQ | 82 | 18 | -0.9 |
| TMQ | 70 | 30 | -0.5 |
| Bipy | 66 | 34 | -0.4 |
| DPPQ | 66 | 34 | -0.4 |
| DPPQ-Me | 85 | 15 | -1.0 |
| Me-IM-$CH_2$-py | 45 | 55 | +0.1 |

*$\Delta G° = G°_{propargilico} - G°_{allenilico}$

La caratterizzazione dei prodotti al solito è stata effettuata mediante spettroscopia NMR. Nello spettro $^1$HNMR (figura 3.13) si possono individuare i due set di segnali corrispondenti alle due specie tautomere, e tra questi degni di nota ci sono:

- I segnali del legante spettatore, tra cui particolare importanza ha quello relativo al protone piridinico $H^6$ (in *orto* all'atomo donatore di azoto), che per il suo posizionamento a chemical shift tipicamente elevati, certifica la mutua collocazione *cis* sul centro metallico del dente piridinico e dell'atomo di cloro, in entrambi i tautomeri;
- I segnali a chemical shift di 2.46 ppm (Pd-C$\underline{H}_2$-C≡) e 4.68 ppm (=C=C$\underline{H}_2$), riconducibili rispettivamente al derivato propargilico e a quello allenilico, e che confermano la presenza delle due specie isomere.

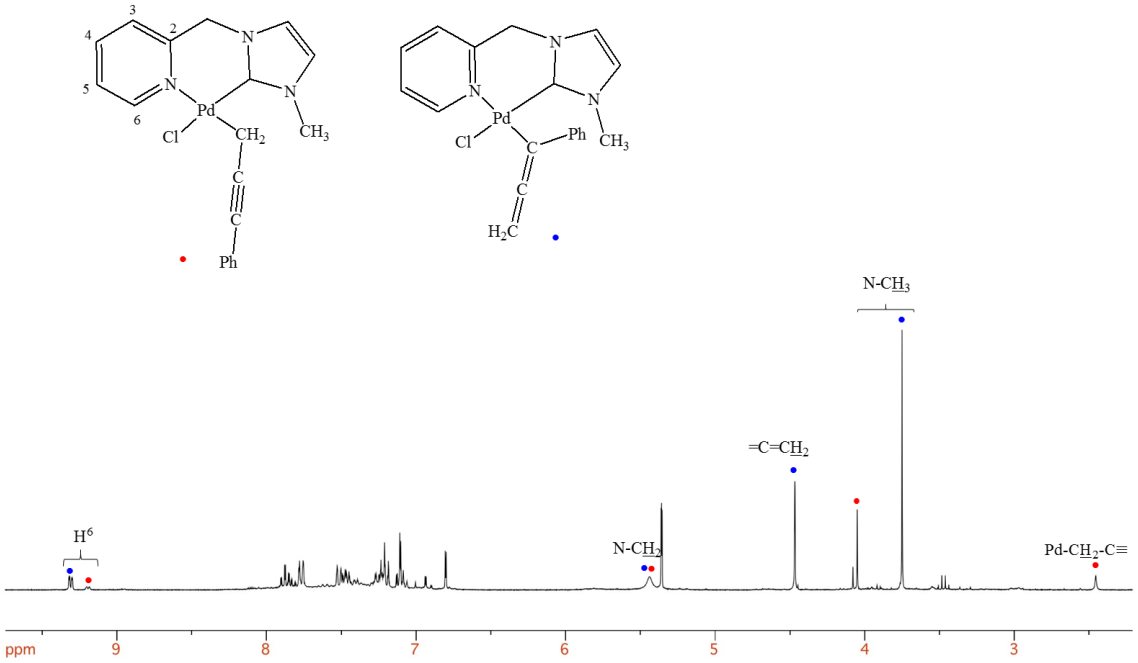



**Figura 3.13:** Spettro $^{1}$HNMR della miscela di [(Me-IM-$CH_2$-py)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] e [(Me-IM-$CH_2$-py)PdCl(CH2-C≡CPh)] in $CD_2Cl_2$ a 298 K

Nello spettro $^{13}$C{$^{1}$H}NMR, sono invece ben rinvenibili i picchi riconducibili alla specie allenilica preponderante a 68.0 ppm (=C=$\underline{C}H_2$), 92.1 ppm (Pd-$\underline{C}$(Ph)=), 200.4 ppm (C=$\underline{C}$=C) ed infine a 165.1 ppm il caratteristico segnale del carbonio carbenico coordinato.

Inoltre data in questo caso la poco marcata differenza di abbondanza relativa, si possono rinvenire nello spettro IR i picchi caratteristici di entrambi i gruppi funzionali allenilico/propargilico rispettivamente a 1900 $cm^{-1}$ (stretching C=C=C) e a 2181 $cm^{-1}$ (stretching C≡C).

La descrizione strutturale dei complessi carbenici, è stata completata con un'analisi degli spettri $^{1}$HNMR condotta a temperatura variabile (figura 3.14). Da questa si è potuto osservare come abbassando la temperatura da 298 K a 220 K, i segnali dei protoni di tutti i gruppi metilenici presenti nei due isomeri (ad eccezione di quelli del gruppo C=$CH_2$ del residuo allenilico, che tuttavia si allarga significativamente), da singoletti diventano dei sistemi AB o AX, a segnalare la diastereotopicità dei due protoni.

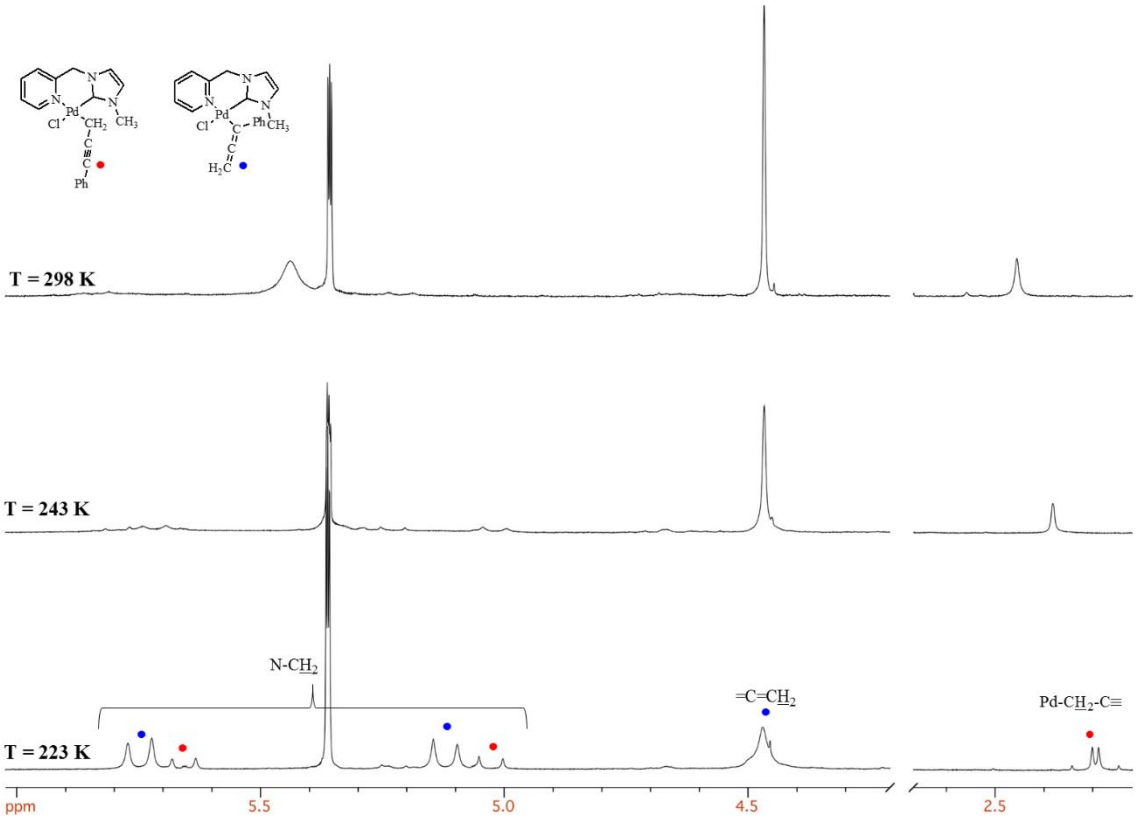



**Figura 3.14:** Spettri $^1$HNMR della miscela di [(Me-IM-$CH_2$-py)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] e [(Me-IM-$CH_2$-py)PdCl(CH2-C≡CPh)] in $CD_2Cl_2$ a diverse temperature

Tale comportamento può essere a imputabile a uno dei possibili due fenomeni flussionali:

- Al blocco della rotazione del frammento allenilico/propargilico attorno al legame Pd-C, ricordando che tali frammenti sono disposti perpendicolarmente al piano di coordinazione;
- Al blocco del movimento dell'anello chelato sopra e sotto il piano di coordinazione.

## 3.4-COMPLESSI $\eta^3$-PROPARGILICI/ALLENILICI DI Pd(II)

A differenza dei complessi $\eta^3$-allilici, dei quali sono noti moltissimi esempi con una grande varietà di leganti ancillari[26], i derivati allenilici/propargilici di Pd(II) ad apticità $\eta^3$ sono specie piuttosto rare; ad oggi infatti sono descritti in letteratura composti di questo tipo soltanto con fosfine monodentate come leganti di supporto (ed in un caso con $PPh_3$ e $C_6F_5$)[27, 28].

Di fronte a questa scarsità di esempi, ci si è parso interessante considerare la possibilità di preparare dei nuovi complessi $\eta^3$-propargilici/allenilici di Pd(II) con leganti spettatori bidentati di diversa natura.

La via maestra per ottenere lo scopo è ovviamente quella di dealogenare i complessi clorurati $\eta^1$-propargilici/allenilici precedentemente descritti.

Si è pertanto intrapreso uno studio sistematico, utilizzando tutti i composti già preparati e diverse combinazioni di solventi/agenti decloruranti. La conclusione che abbiamo potuto trarre da queste prove preliminari è che per la stabilità di questi composti è di fondamentale importanza la tipologia del chelante spettatore; di fatto gli unici due leganti che ci hanno consentito di isolare i prodotti desiderati con buone rese sono stati il dppe (1,2-bis(difenilfosfino)etano) ed il DPPQ-Me (8-difenilfosfino-2-metilchinolina).

In tutti gli altri casi, i complessi $\eta^3$-propargilici/allenilici compaiono nella miscela di reazione unitamente ad altri prodotti di non facile identificazione.

Per quanto riguarda il complesso [(dppe)Pd($\eta^3$-propargil)]$BF_4$, si è potuto accertare che rappresenta un'opzione migliore procedere alla dealogenazione mediante $AgBF_4$ della miscela della reazione di addizione ossidativa con il precursore [(dppe)Pd($\eta^2$-dmfu)], senza isolare preventivamente il corrispondente composto (dppe)Pd($\eta^1$-propargile/allenile). La resa in questo modo è migliore ed il prodotto finale può essere isolato agevolmente, dopo che è stato separato per filtrazione l'argento cloruro formatosi.

L'analisi degli spettri NMR ci fornisce importanti informazioni sulle caratteristiche del prodotto sintetizzato.

Risultano innanzitutto chiare le differenze tra gli spettri $^1$HNMR/$^{31}$P{$^1$H}NMR del complesso [(dppe)Pd($\eta^3$-propargil)]$BF_4$ e quelli dei corrispondenti composti di partenza ad apticità $\eta^1$ (miscela dei due tautomeri), prima fra tutte il fatto che gli spettri del primo indicano la presenza di un'unica specie. Questo risulta particolarmente evidente dal confronto degli spettri $^{31}$P{$^1$H}NMR che segnala il passaggio da due sistemi di tipo AX ($J_{PP}$ = 29 Hz) ad un unico sistema AB ($J_{PP}$ = 42 Hz); la piccola differenza tra i chemical

shift dei due atomi donatori di fosforo è da attribuirsi presumibilmente al fatto che nel prodotto ad apticità $\eta^3$, questi risultano molto simili tra loro avendo entrambi in *trans* due atomi di carbonio (figura 3.15).

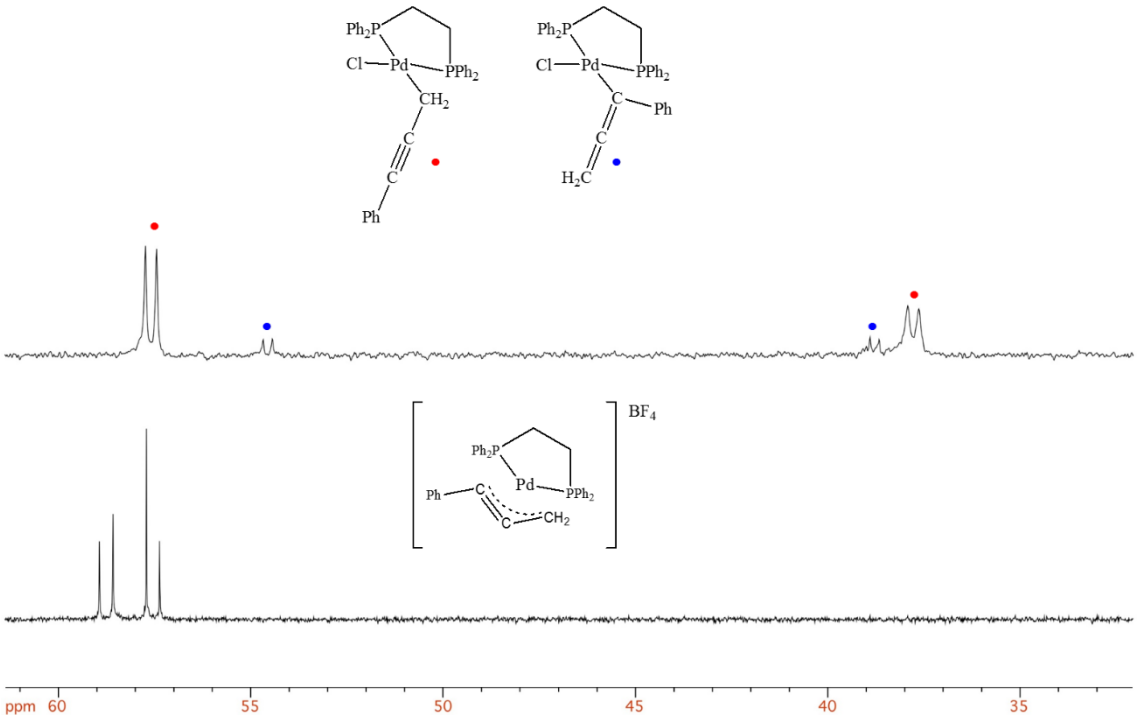



**Figura 3.15:** Spettri $^{31}P\{^1H\}$NMR della miscela di [(dppe)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] / [(dppe)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] (sopra) e di [(dppe)Pd($\eta^3$-propargile)]$BF_4$ (sotto) in $CD_2Cl_2$ a 253 K

Anche dallo spettro $^1$HNMR si possono ricavare delle significative conferme circa la natura del composto ottenuto (figura 3.17); prima di tutto si può notare come il multipletto, assegnabile ai due gruppi $CH_2$ del legante spettatore, giaccia a campi significativamente più bassi ($\Delta\delta$ di circa 0.2 ppm) rispetto a quelli del derivato $\eta^1$ neutro, e questo fatto è probabilmente da ricondurre alla presenza di una carica positiva nel complesso $\eta^3$.

Ancora più rilevante è il fatto che il segnale attribuibile al gruppo metilenico del residuo $\eta^3$-propargilico sia unico, e si presenti come un doppietto di doppietti per l'accoppiamento con i due diversi atomi di fosforo in *cis* (J = 2.2 Hz) e *trans* (J = 7.8 Hz). Questa evidenza merita di essere discussa, infatti è noto dalle rarissime strutture riportate in letteratura su composti di questo tipo di palladio e di platino (figura 3.16)[10], che il frammento propargilico giace sul piano di coordinazione del complesso (a differenza del residuo

allilico nei complessi di Pd($\eta^3$-allile) che si pone su un piano perpendicolare). Questo rende, come si può facilmente evincere dalla figura 3.16, i due protoni metilenici uguali.

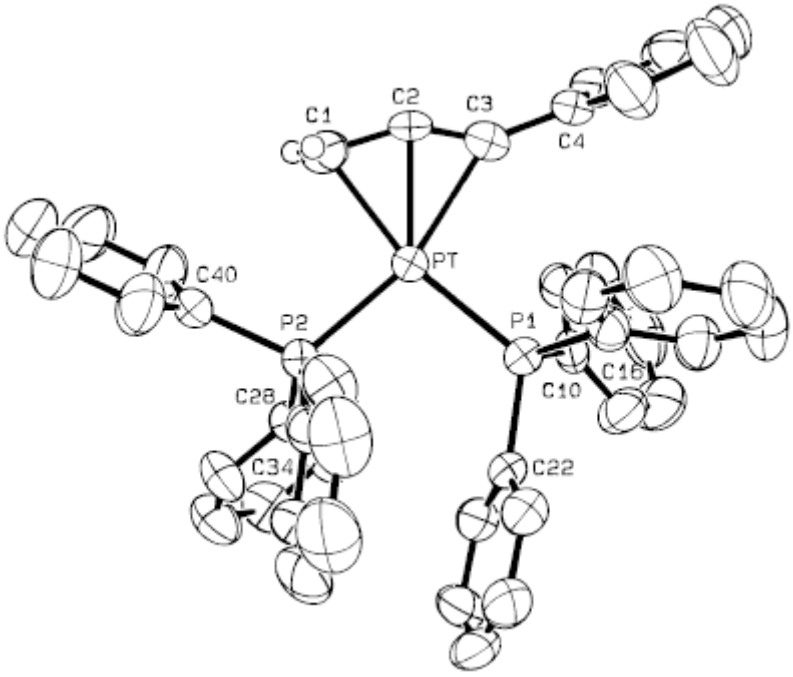



**Figura 3.16:** Struttura del complesso $[(PPh_3)_2Pt(\eta^3\text{-propargile})]^+$

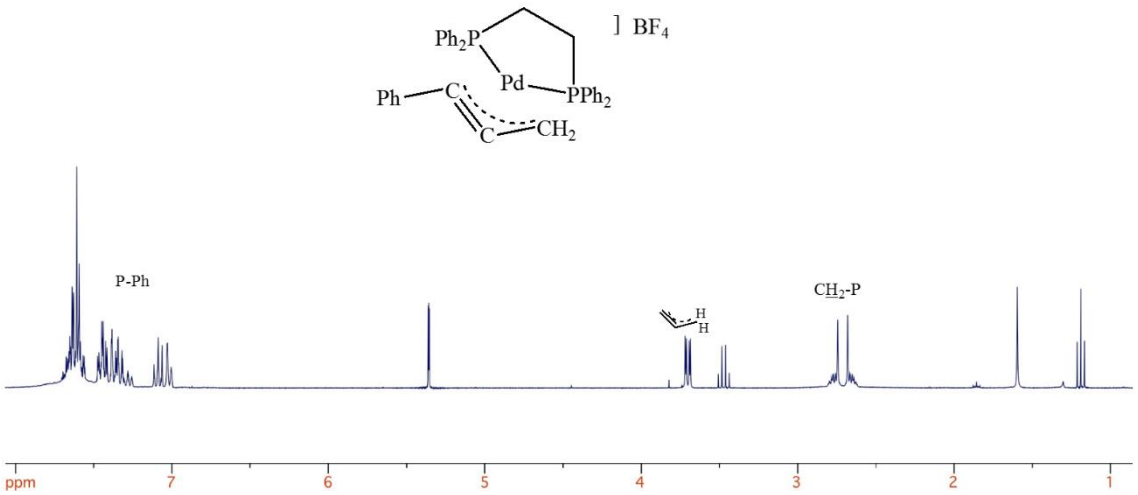



**Figura 3.17:** Spettro $^1$HNMR di [(dppe)Pd($\eta^3$-propargile)]$BF_4$ in $CD_2Cl_2$ a 298 K

Un'ulteriore prova a sostegno della struttura del composto ottenuto ci viene dall'analisi dello spettro $^{13}C\{^1H\}$NMR in cui sono rinvenibili i tre segnali caratteristici del frammento $\eta^3$-propargilico, vale a dire il carbonio metilenico $CH_2$ ($\delta$ = 47.5 ppm, doppietto di doppietti con $J_{CP}$ = 37.6 e 6 Hz), il carbonio centrale ($\delta$ = 98.2 doppietto con $J_{CP}$ = 7 Hz) e il carbonio C-Ph ($\delta$ = 103.7 ppm, doppietto di doppietti con $J_{CP}$ = 46 Hz). Questi dati si accordano nella sostanza con quelli riportati in letteratura relativamente al complesso $\eta^3$-propargilico avente come leganti spettatori due trifenilfosfine[10].
Infine per quanto riguarda lo spettro IR è ben visibile un'intensa banda centrata a circa 1050 $cm^{-1}$ riconducibile all'anione $BF_4^-$.

Se il complesso [(dppe)Pd($\eta^3$-$CH_2CCPh$)]$BF_4$ è il primo esempio di composto $\eta^3$-propargilico con un legante di supporto bidentato, il complesso [(DPPQ-Me)Pd($\eta^3$-$CH_2CCPh$)]$BF_4$ rappresenta il primo composto di questo tipo con un atomo donatore di azoto.
Il prodotto è ottenuto velocemente e con buone rese a partendo dal corrispondente derivato $\eta^1$-propargilico (in realtà è presente anche circa il 10% del tautomero allenilico), avendo però l'accortezza di mantenere raffreddata a circa 0°C la miscela di reazione dopo l'aggiunta dell'agente declorurante.

Un attento esame degli spettri NMR consente al solito di verificare l'identità del prodotto ottenuto. Innanzitutto sia lo spettro $^{1}$HNMR che quello $^{31}$P{$^{1}$H}NMR (figura 3.18) evidenziano trattarsi di un'unica specie. Inoltre il significativo innalzamento del chemical shift tanto dei segnali dell'anello chinolinico (spettro $^{1}$HNMR) che del singoletto dell'atomo donatore di fosforo (spettro $^{31}$P{$^{1}$H}NMR), ben si accorda con il passaggio da una specie neutra ad una carica positivamente.

Particolarmente diagnostico risulta poi il segnale relativo al gruppo metilenico del frammento propargilico, che si presenta come unico doppietto a 2.81 ppm. La sua molteplicità è dovuta all'accoppiamento con il fosforo del legante spettatore, e la piccola costante di accoppiamento $J_{HP}$ (1.7 Hz) indica un mutuo posizionamento *cis* del gruppo metilenico e del dente fosfinico. Questo fatto è anche indirettamente confermato dal significativo abbassamento del chemical shift del gruppo metilico del sistema chinolinico rispetto al segnale analogo nel composto di partenza $\eta^1$ ($\Delta\delta$ di circa 0.7 ppm); tale comportamento è da attribuire al reciproco posizionamento *cis* del dente azotato e del carbonio propargilico terminale avente il sostituente fenilico.

Nello spettro $^{13}$C{$^{1}$H}NMR (figura 3.19) poi sono rintracciabili, tra gli altri, i tre segnali attribuibili al frammento $\eta^3$-propargilico, vale a dire il carbonio metilenico $CH_2$ ($\delta$ = 25.9 ppm, doppietto con $J_{CP}$ = 5.6 Hz), il carbonio centrale ($\delta$ = 82.6 ppm, doppietto con $J_{CP}$ = 9.7 Hz) e il carbonio C-Ph ($\delta$ = 103.7 ppm doppietto con $J_{CP}$ = 35.3 Hz).

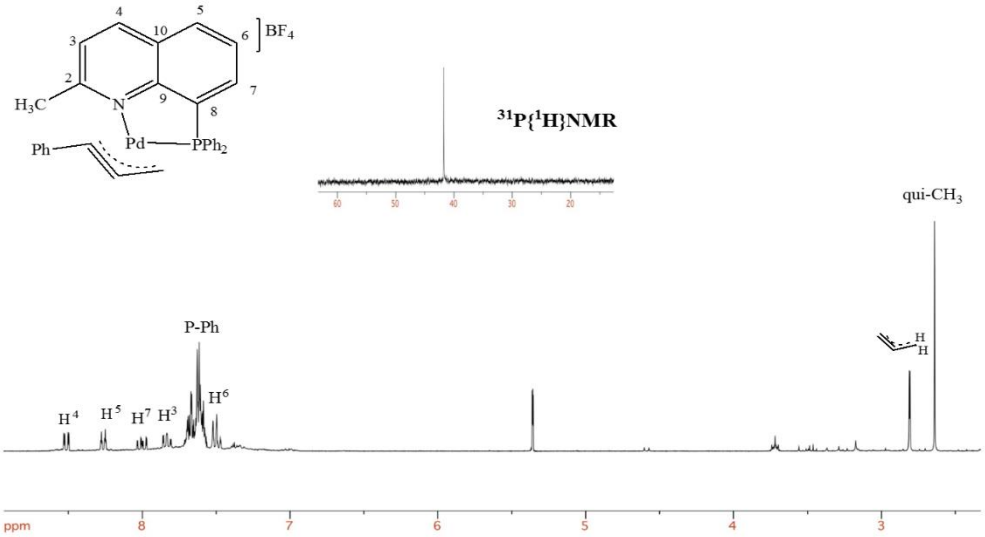



**Figura 3.18:** Spettri $^{1}$HNMR e $^{31}$P{$^{1}$H}NMR di [(DPPQ-Me)Pd(η$^{3}$-propargile)]$BF_4$ in $CD_2Cl_2$ a 298 K

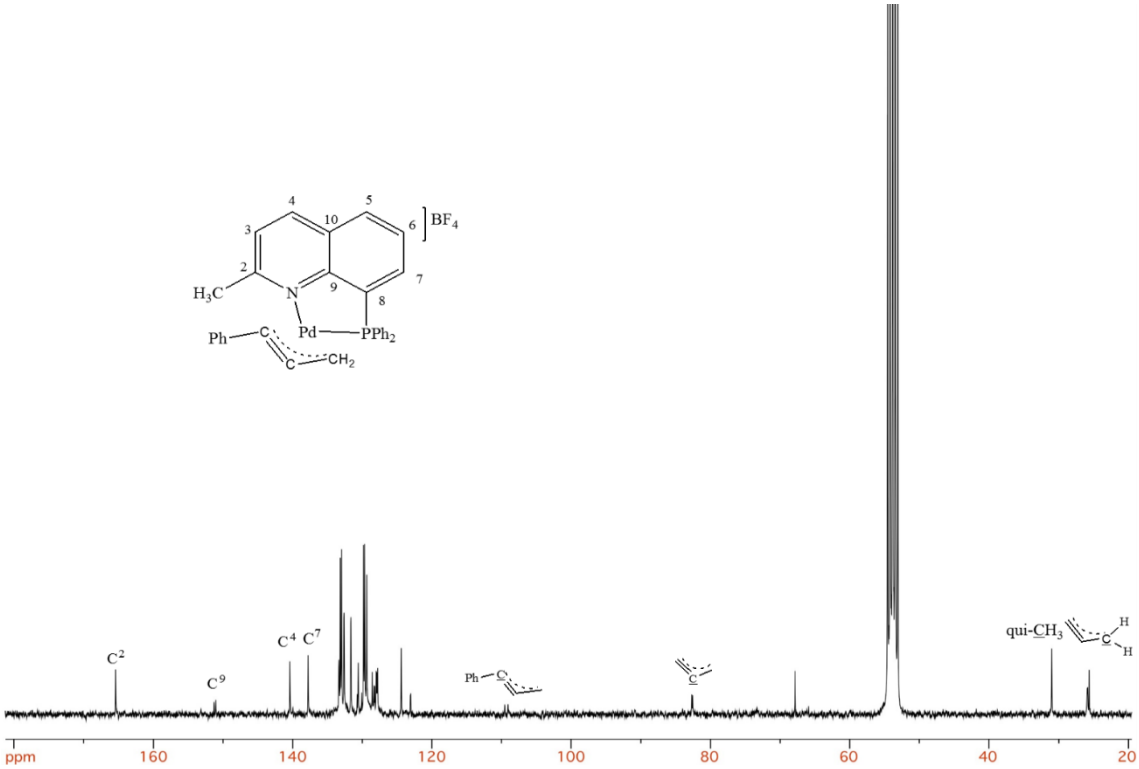



**Figura 3.19:** Spettro $^{13}$C{$^{1}$H}NMR di [(DPPQ-Me)Pd(η$^{3}$-propargile)]$BF_4$ in $CD_2Cl_2$ a 298 K

Da ultimo nello spettro IR va segnalata l'intensa banda a 1050 $cm^{-1}$ circa, riconducibile alla presenza nel composto finale dell'anione $BF_4^-$.

## 3.5-REAZIONI DI INSERZIONE DI ISONITRILI SU COMPLESSI $\eta^1$-PROPARGILICI/ALLENILICI DI Pd(II)

Nonostante i processi di inserzione di piccole molecole insature sul legame σ palladio-carbonio costituiscano una classe importante ed estesamente studiata di reazioni della chimica organometallica di questo metallo, in letteratura sono rinvenibili pochi esempi di reazioni di questo tipo in cui siano coinvolti i frammenti propargilici/allenilici.

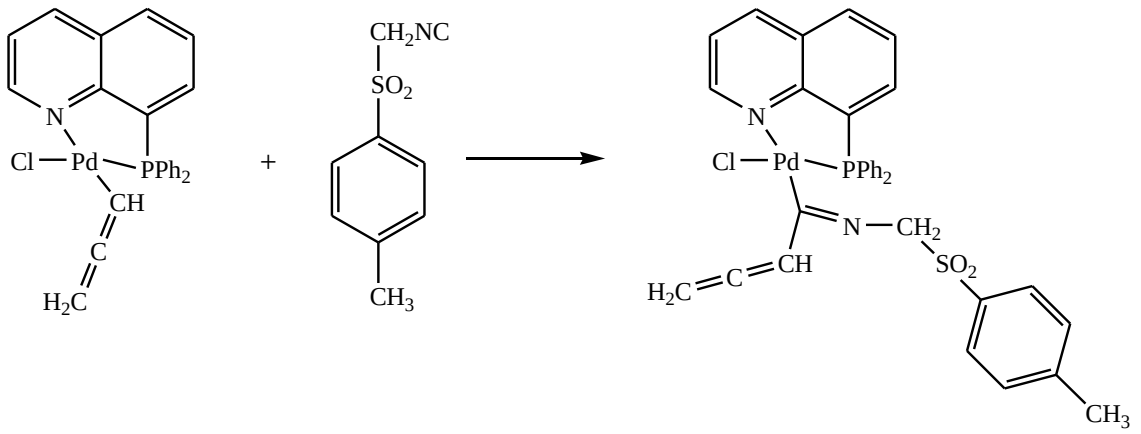
Qualche studio è stato dedicato a processi che utilizzavano come reattivo insaturo il monossido di carbonio, il quale permetteva con una doppia inserzione di ottenere dei furanoni[9, 29].

Preso atto della carenza di lavori sull'argomento, si è deciso di concentrare la nostra attenzione su questo tipo di problema.

In particolare sulla scorta dell'esperienza maturata dal nostro gruppo di ricerca in precedenti studi, si è pensato di utilizzare come substrato insaturo un isonitrile[30, 31].

Tra gli isonitrili commerciali a nostra disposizione si è scelto di prendere in considerazione quello più reattivo, cioè il TosMIC (toluensulfonilmetil isonitrile), e di iniziare valutando che tipo reattività potesse mostrare nei confronti dei substrati metallici $\eta^1$-propargilici/allenilici più stabili tra quelli da noi preparati, vale a dire quelli con il legante spettatore fosfochinolinico (DPPQ = 8-(difenilfosfino)chinolina).

La prima reazione da noi esaminata è stata pertanto quella tra il [(DPPQ)PdCl(C(H)-C=C=$CH_2$)] e il TosMIC, come è riportato nello schema sottostante (schema 3.11):




**Schema 3.11**

La reazione si completa in circa 30 minuti, come si è potuto accertare monitorandola in tubo NMR ed utilizzando delle quantità equimolari dei due reagenti (circa $1.5 \cdot 10^{-2}$ M in $CD_2Cl_2$).

Inoltre si è visto che il prodotto di monoinserzione risulta essere stabile per molte ore in soluzione di solventi clorurati.

Dopo aver riprodotto la reazione su scala sintetica, si è riusciti abbastanza facilmente ad isolare il composto finale e procedere poi ad una sua esaustiva caratterizzazione.

Nello spettro $^{1}$HNMR (figura 3.20) possiamo rintracciare tutti i segnali ascrivibili al legante spettatore fosfinochinolinico (DPPQ): tra questi degno di nota è quello relativo al protone in *orto* all'azoto chinolinico ($H^2$), che risuona a campi particolarmente bassi (9.90 ppm) a sancire il posizionamento dell'atomo donatore di azoto in *cis* all'atomo di cloro, con mantenimento quindi della geometria del complesso di partenza.

I chemical shifts dei segnali relativi al frammento organico (C<u>H</u> a 5.72 ppm*; C<u>H</u>$_2$ a 4.40 e 4,86 ppm) confermano che, anche dopo l'inserzione, il gruppo funzionale allenilico è rimasto invariato senza alcuna tautomerizzazione nel derivato propargilico (calcoli DFT fanno effettivamente ammontare a circa 9 kcal/mol, la maggior stabilità del derivato di inserzione allenilico rispetto a quello propargilico).

Va poi sottolineato che i protoni dei gruppi metilenici presenti nel composto (sia quelli del frammento allenilico che del gruppo tosilico) sono distinti, fatto questo probabilmente riconducibile al congestionamento sterico del sistema che rende complicati i movimenti intramolecolari.

* tale segnale si presenta come doppietto di doppietti per il contemporaneo accoppiamento con il gruppo $CH_2$ e il fosforo

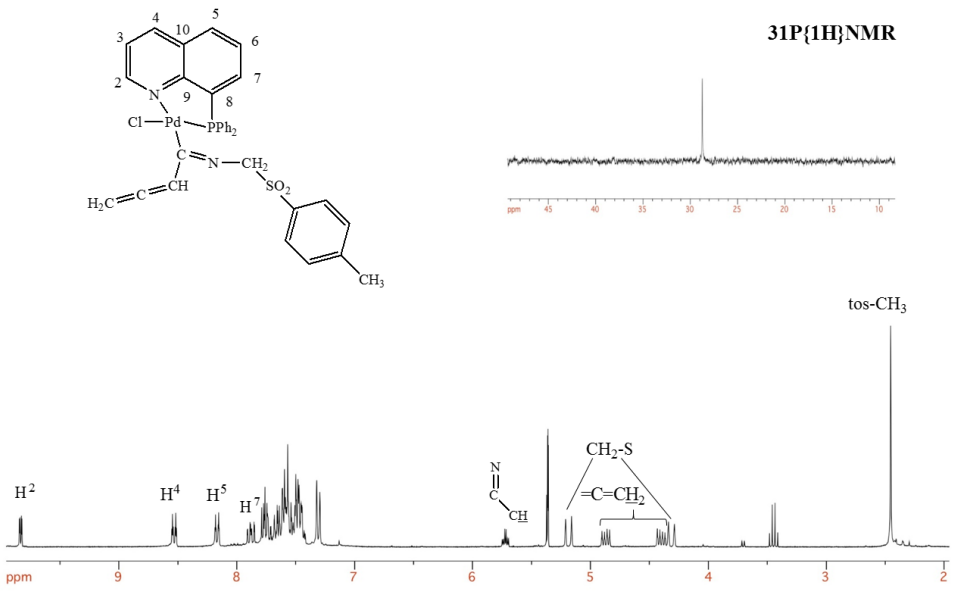



**Figura 3.20:** Spettri $^{1}$HNMR e $^{31}$P{$^{1}$H}NMR del prodotto della reazione tra [(DPPQ)PdCl(CH=C=$CH_2$)] e TosMIC in $CD_2Cl_2$ a 298 K

Anche lo spettro $^{13}$C{$^{1}$H}NMR (figura 3.21) conferma le ipotesi strutturali fin qui avanzate, soprattutto per quanto riguarda il residuo allenilico, per il quale sono individuabili i tre segnali caratteristici a chemical shift di 77.6 ppm (=$\underline{C}H_2$), 100.8 ppm (-$\underline{C}$H=) e in particolare 217.1 ppm (C=$\underline{C}$=C).

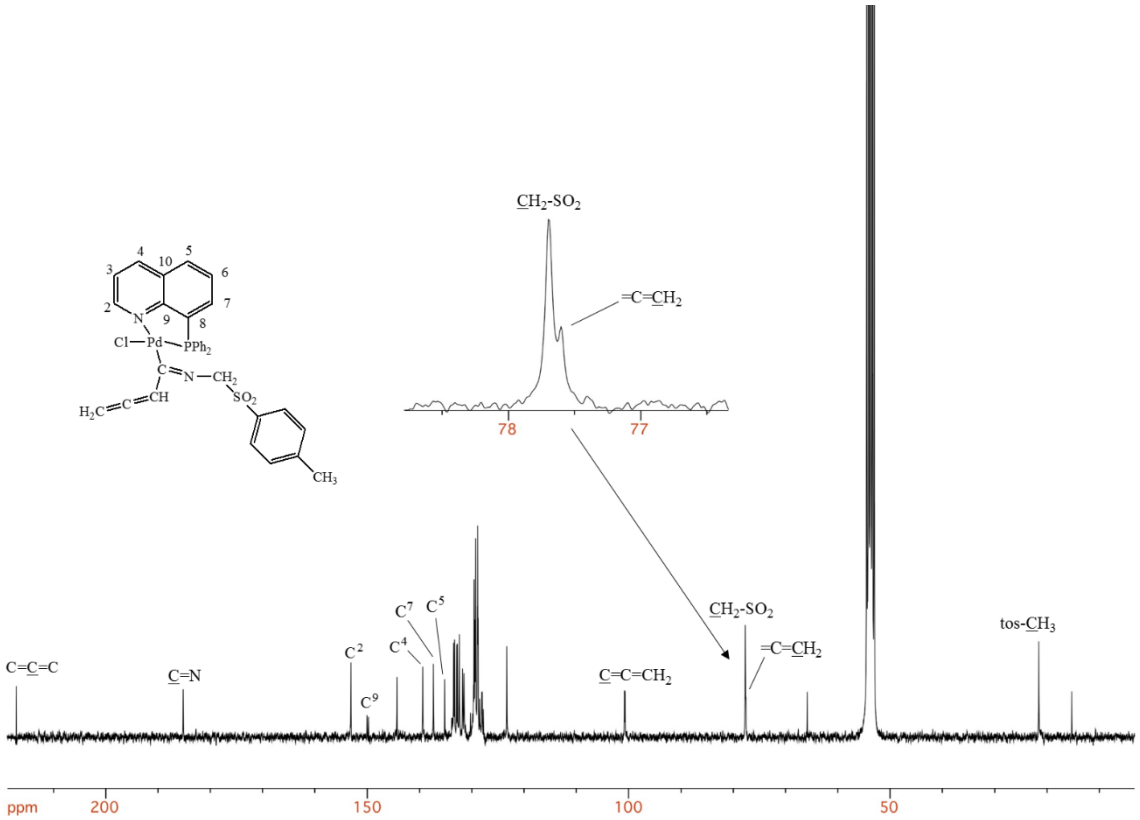



**Figura 3.21:** Spettro $^{13}C\{^1H\}$NMR del prodotto della reazione tra [(DPPQ)PdCl(CH=C=$CH_2$)] e TosMIC in $CD_2Cl_2$ a 298 K

Degno di menzione è anche il segnale a 185.2 ppm corrispondente al carbonio –C=N.

Un risultato interessante è stato ottenuto ponendo a reagire il medesimo isonitrile con la miscela 1:1, [(DPPQ)PdCl($CH_2$-C≡C-Ph)] e [(DPPQ)PdCl(C(Ph)-C=C=$CH_2$)], che, come è stato detto in precedenza, rappresenta il risultato dell'addizione ossidativa del 3-cloro-1-fenil-1-propino sul complesso di Pd(0), (DPPQ)Pd($\eta^2$-dmfu).

Come si può desumere monitorando la reazione in tubo NMR, dopo meno di dieci minuti dall'aggiunta dell'isonitrile si può osservare la scomparsa praticamente completa dei due prodotti di partenza con formazione di una nuova ed unica specie.

La struttura degli spettri NMR, in particolare il posizionamento tra 4.5 e 5 ppm dei due protoni metilenici del frammento organico nello spettro $^1$HNMR e il chemical shift a circa 28 ppm del picco nello spettro $^{31}P\{^1H\}$NMR (praticamente coincidente con quello nella reazione precedente), induce a pensare che la specie formatasi sia anche in questo caso il prodotto di inserzione dell'isonitrile, ma che dei due possibili, si origini solo quello derivato dal tautomero allenilico. Poiché da calcoli DFT risulta che il prodotto di inserzione con il residuo propargilico è più stabile di quello con il residuo allenilico (per circa 3 kcal/mol), per spiegare l'esito sperimentale bisogna ipotizzare che la

discriminazione tra le due specie sia di tipo cinetico e non termodinamico, e che quindi dei due tautomeri presenti nella miscela iniziale reagisca solo quello allenilico.

Il fatto poi che non si trovi traccia della specie iniziale propargilica significa che i due tautomeri devono essere tra loro in rapido equilibrio, e che questo sia veloce rispetto alla seppur veloce reazione di inserzione.

Il composto allenilico di inserzione non rappresenta tuttavia l'esito finale del processo, ma solo un intermedio destinato a trasformarsi nel giro di qualche ora in una nuova specie. Questo risulta evidente analizzando gli spettri $^{31}P\{^{1}H\}$NMR della miscela di reazione registrati nel tempo, nei quali si può osservare la graduale scomparsa della specie a circa 29 ppm, e la contestuale comparsa di una a circa 34 ppm (figura 3.22).

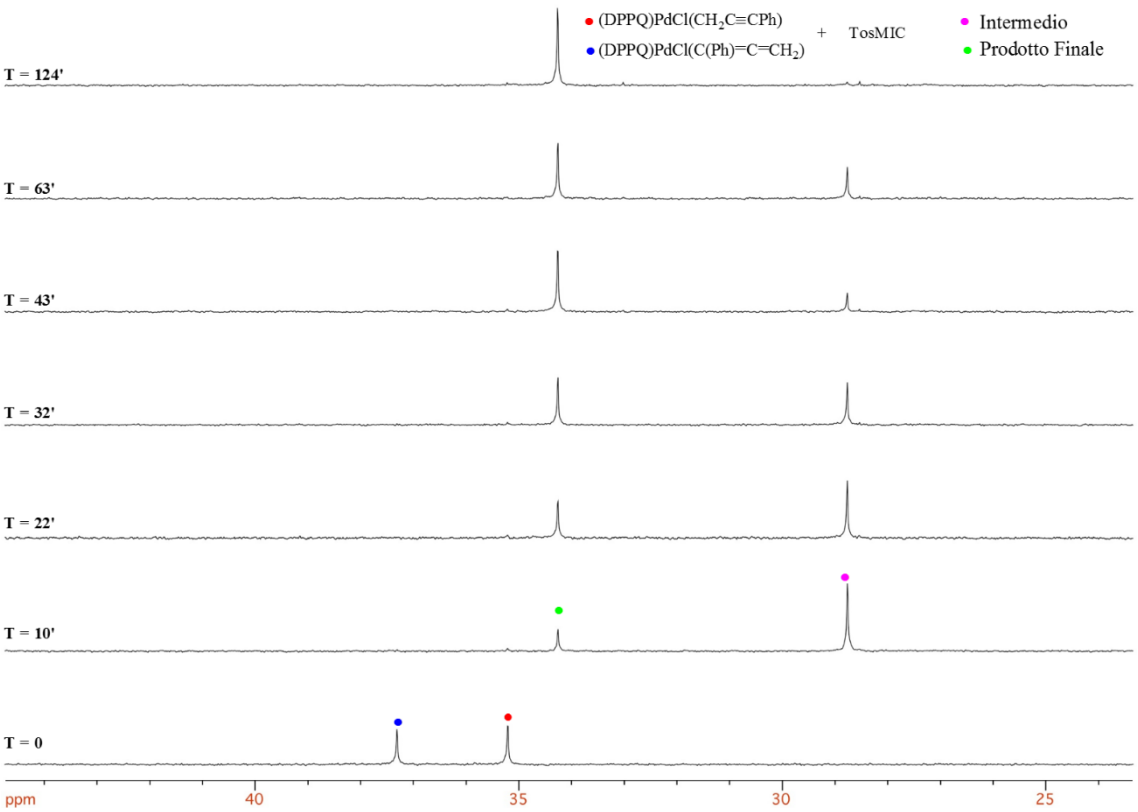



**Figura 3.22:** Prova in tubo NMR (spettro $^{31}P\{^{1}H\}$NMR) in $CD_2Cl_2$ a 298 K della reazione tra la miscela 1:1 di [(DPPQ)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] / [(DPPQ)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] e TosMIC

D'altro canto negli spettri $^{1}$HNMR risulta altrettanto chiara la scomparsa dei segnali del prodotto di inserzione e la comparsa di un numero equivalente di nuovi, attribuibili ad una nuova specie, caratterizzata dalla particolarità di avere a temperatura ambiente i segnali dei due protoni metilenici (sia del frammento organico che del gruppo tosilico) non più diversi tra loro, ma condensati in un singoletto.

Purtroppo tutte queste informazioni non sono da sole sufficienti a permetterci di avanzare un'ipotesi univoca sulla natura del prodotto.

Questo ci ha indotto a riprodurre la sintesi del composto su scala preparativa, e a ricristallizzarlo in modo da rendere possibile definirne la struttura per diffrattometria ai raggi X.

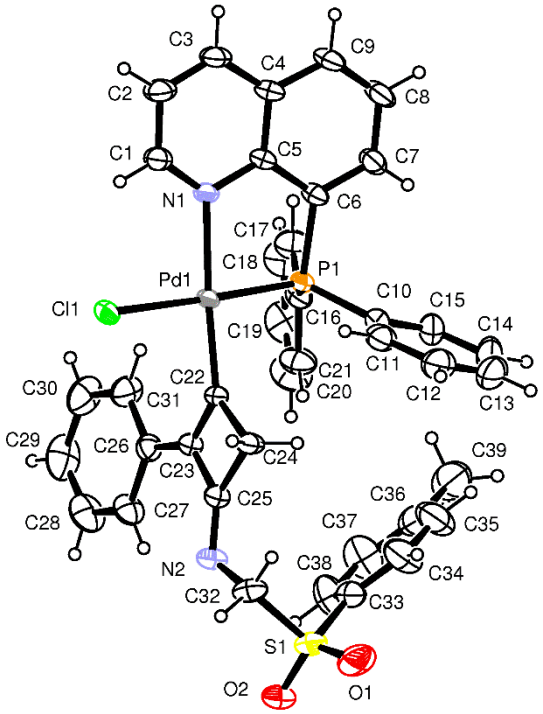
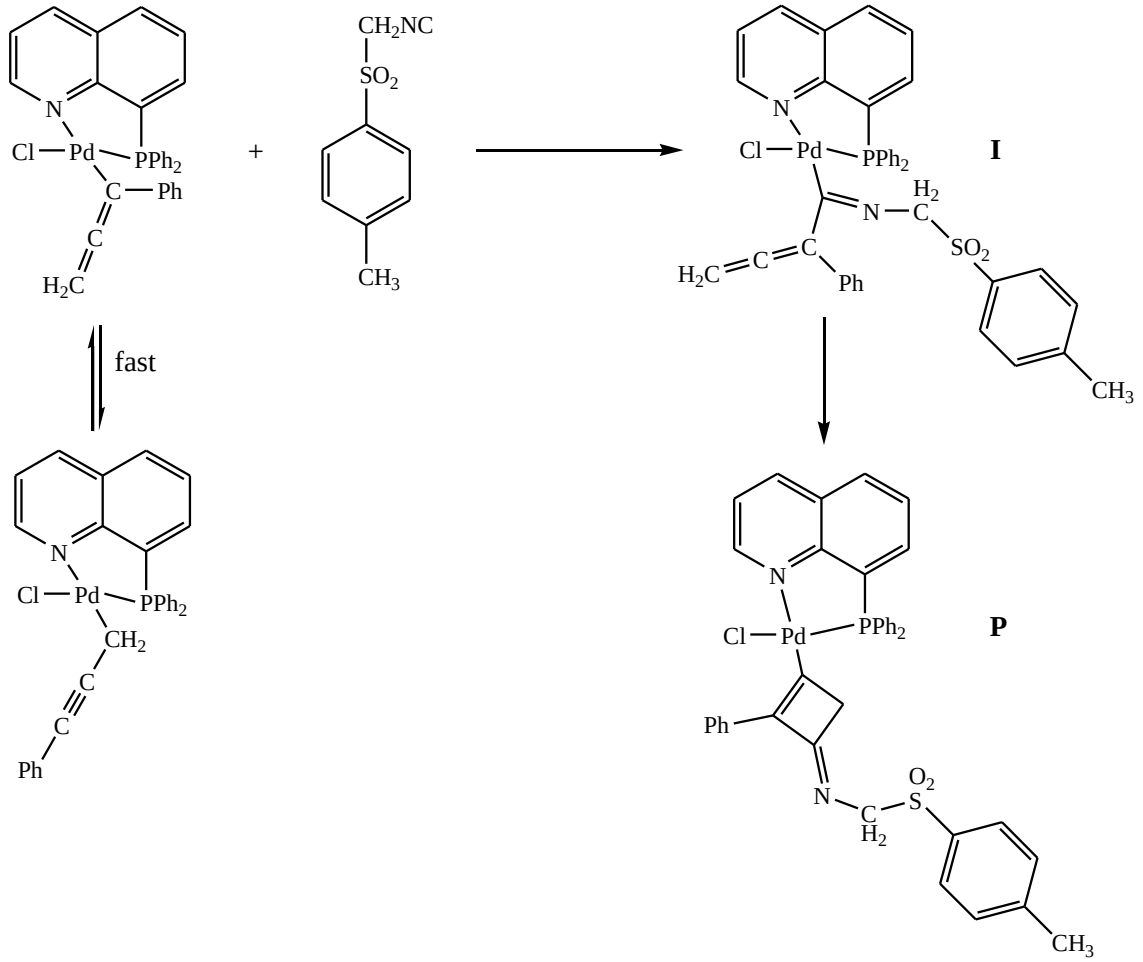



**Figura 3.23:** Struttura ai raggi X del prodotto finale della reazione tra la miscela 1:1 di [(DPPQ)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] / [(DPPQ)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] e TosMIC

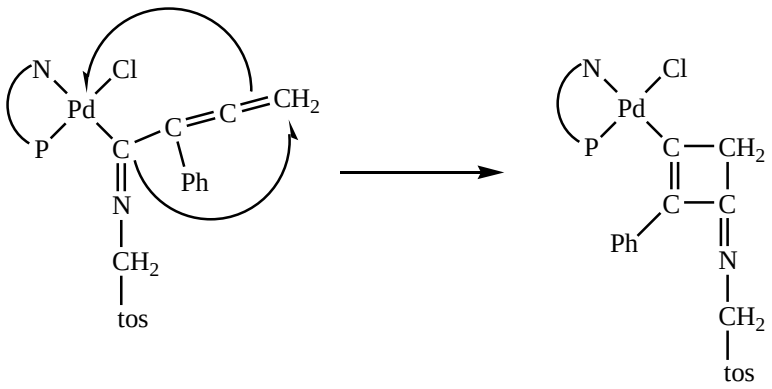
Come si può definitivamente desumere dalla figura 3.23 il prodotto ultimo della reazione studiata è un inatteso ed inedito complesso ciclobutenilico di Pd(II).

Siamo ora in grado di proporre uno schema generale di reazione per quanto riguarda questo sistema (schema 3.12).




**Schema 3.12**

In particolare per ciò che concerne l'ultimo ed interessante stadio (schema 3.13), esso si configura come un riarrangiamento intramolecolare sicuramente favorito dalla stabilizzazione del prodotto finale che presenta un'estesa coniugazione di doppi legami.




**Schema 3.13**

Calcoli DFT, condotti su questo sistema, quantificano in circa 23 kcal/mol la maggiore stabilità del complesso finale ciclobutenilico rispetto al composto intermedio di inserzione (**I**)[†].

Inoltre l'intramolecolarità del processo è stata confermata da un accurato studio cinetico basato su spettri $^{1}$HNMR della miscela di reazione, grazie ai quali è stato possibile monitorare la scomparsa della specie intermedia **I**, e la comparsa del prodotto finale **P**.

Quello che si è osservato è che la dipendenza della concentrazione di **I** e **P** dal tempo segue un andamento monoesponenziale:

$$[\mathbf{I}] = [\mathbf{I}]_0\, \mathbf{e}^{-\mathbf{kt}} \qquad [\mathbf{P}] = [\mathbf{I}]_0\, (\mathbf{1} - \mathbf{e}^{-\mathbf{k_1 t}})$$

Da questo deriva una legge di velocità del primo ordine, come ci si può attendere da un processo intramolecolare:

$$-\frac{\mathbf{d[I]}}{\mathbf{dt}} = \frac{\mathbf{dP}}{\mathbf{dt}} = \mathbf{k_1[I]}$$

Dallo studio si ricava anche il valore della costante cinetica di riarrangiamento che è pari a $3.96 \times 10^{-4} \pm 0.01\ s^{-1}$ (figura 3.24).

[†] da calcoli DFT anche il prodotto di inserzione del tosMIC sul complesso allenilico non sostituito è meno stabile rispetto al corrispondente derivato ciclobutenico di circa 11 kcal/mol per cui pare evidente che il processo non ha luogo per ragioni cinetiche

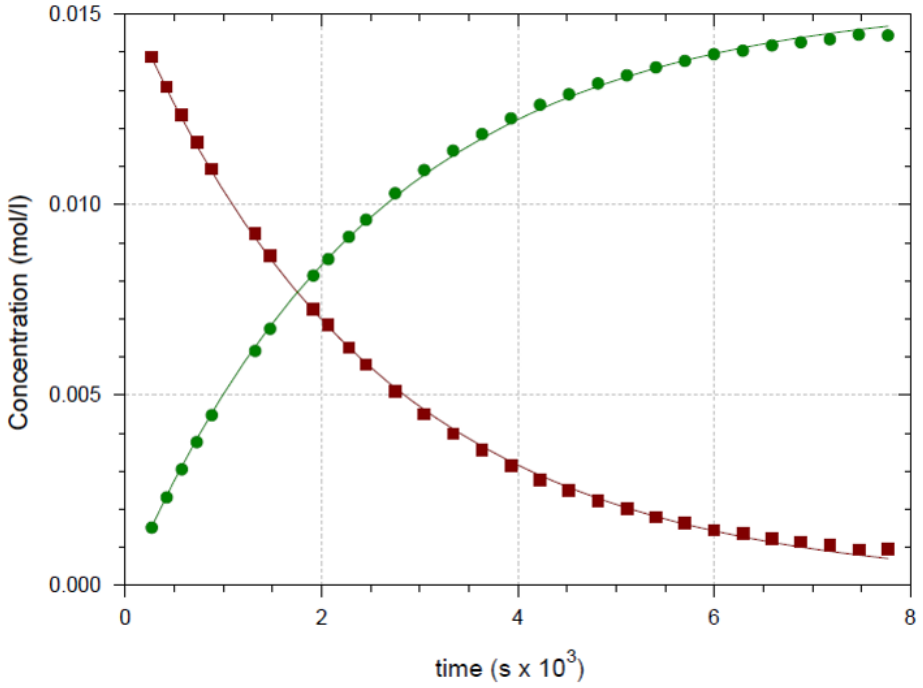



**Figura 3.24:** Profili di concentrazione ($^1$HNMR) di **I** (quadrati) e **P** (cerchi) contro il tempo (s) e relativa regressione non lineare per la reazione della miscela 1:1 di [(DPPQ)PdCl(CH2-C≡CPh)] e [(DPPQ)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] con TosMIC in $CD_2Cl_2$ a 298 K, in cui per la scomparsa di **I** si è seguito il picco del protone chinolinico $H^2$, mentre per la formazione di **P** si è seguito il picco dei protoni metilenici del gruppo ciclobutenilico

Possiamo concludere questa parte del lavoro di tesi evidenziando a posteriori l'accordo tra dati spettrali e la struttura del prodotto ciclobutenico.

Nello spettro $^1$HNMR (figura 3.25) si possono rintracciare tutti i picchi relativi al legante spettatore, tra cui importante è quello corrispondente al protone chinolinico $H^2$ individuabile a campi particolarmente bassi (10.07 ppm) per la presenza di un atomo di cloro in *cis* all'atomo donatore azotato.

Da sottolineare poi il marcato spostamento a chemical shift più bassi del segnale dei protoni metilenici dell'originario frammento allenilico; essi passano da 4.9-5.0 ppm nell'intermedio **I**, a 3 ppm nel prodotto finale, avendo in quest'ultimo carattere alchilico. Inoltre il fatto che il segnale relativo di tali protoni si presenti condensato in un singoletto (così come quello relativo al gruppo $CH_2$ tosilico), sta a significare che nel derivato ciclobutenilico finale il congestionamento sterico è minore (fatto questo che potrebbe contribuire anch'esso alla sua stabilità) e i movimenti intramolecolari sono più agevoli che non nel prodotto intermedio di inserzione.

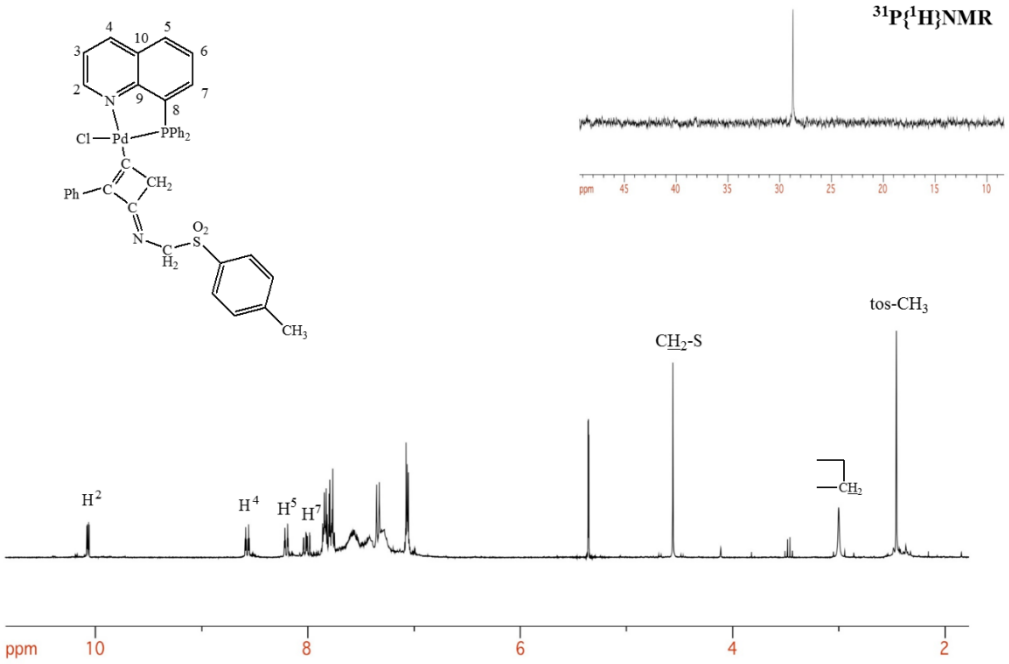



**Figura 3.25:** Spettri $^{1}$HNMR e $^{31}$P{$^{1}$H}NMR del prodotto finale della reazione tra la miscela 1:1 di [(DPPQ)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] / [(DPPQ)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] e TosMIC in $CD_2Cl_2$ a 298 K

Va infine citato lo spettro $^{13}$C{$^{1}$H}NMR perché grazie ad è stato possibile individuare, con l'ausilio di esperimenti bidimensionali HMBC e HMQC, i segnali dei quattro carboni del ciclobutene (figura 3.26).

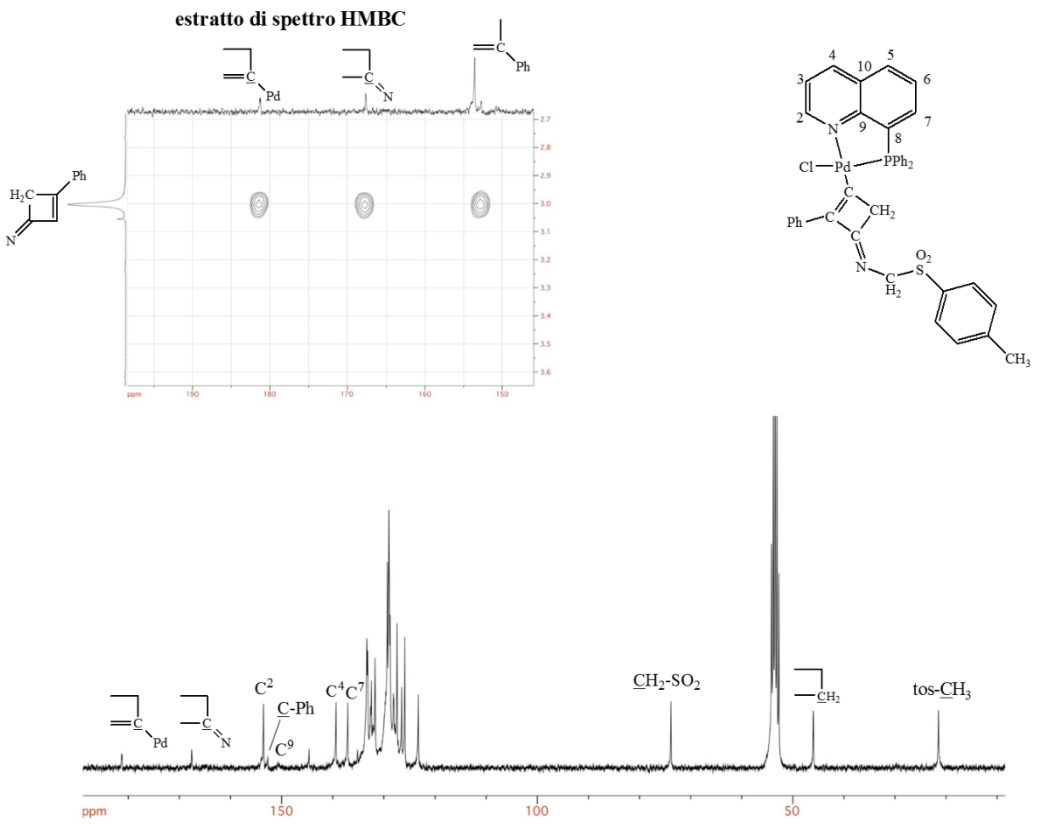



**Figura 3.26:** Spettri $^{13}C\{^{1}H\}$NMR ed estratto $^{1}H$-$^{13}C$ HMBC del prodotto finale della reazione tra la miscela 1:1 di [(DPPQ)PdCl($CH_2$-C≡CPh)] / [(DPPQ)PdCl(C(Ph)=C=$CH_2$)] e TosMIC in $CD_2Cl_2$ a 298 K

## 3.6-STUDI CINETICI DELLE REAZIONI DI ADDIZIONE OSSIDATIVA

Una volta stabilita la natura dei prodotti delle reazioni di addizione ossidativa, si è deciso di intraprendere uno studio cinetico sistematico di tali processi con il duplice scopo di stabilire il meccanismo di reazione e di quantificare, comparando i valori delle costanti cinetiche ottenute, gli effetti della natura dei complessi e dei substrati propargilici sulla velocità di reazione

Per fare ciò ci si è avvalsi della spettrofotometria UV-Vis che, come è noto, ha il vantaggio di consentire un campionamento dei dati più veloce e preciso rispetto alla spettroscopia NMR.

Allo scopo di definire le condizioni operative ottimali si sono intraprese alcune prove preliminari, seguendo le reazioni ad intervalli di tempo prestabiliti ed in un intervallo spettrale compreso tra 300-500 nm.

In questa fase si è potuto così constatare che:

a) La velocità della reazione aumenta in ogni caso all'aumentare della concentrazione del cloruro propargilico;
b) La velocità della reazione non sembra invece essere influenzata significativamente dall'aggiunta dell'olefina libera in soluzione.

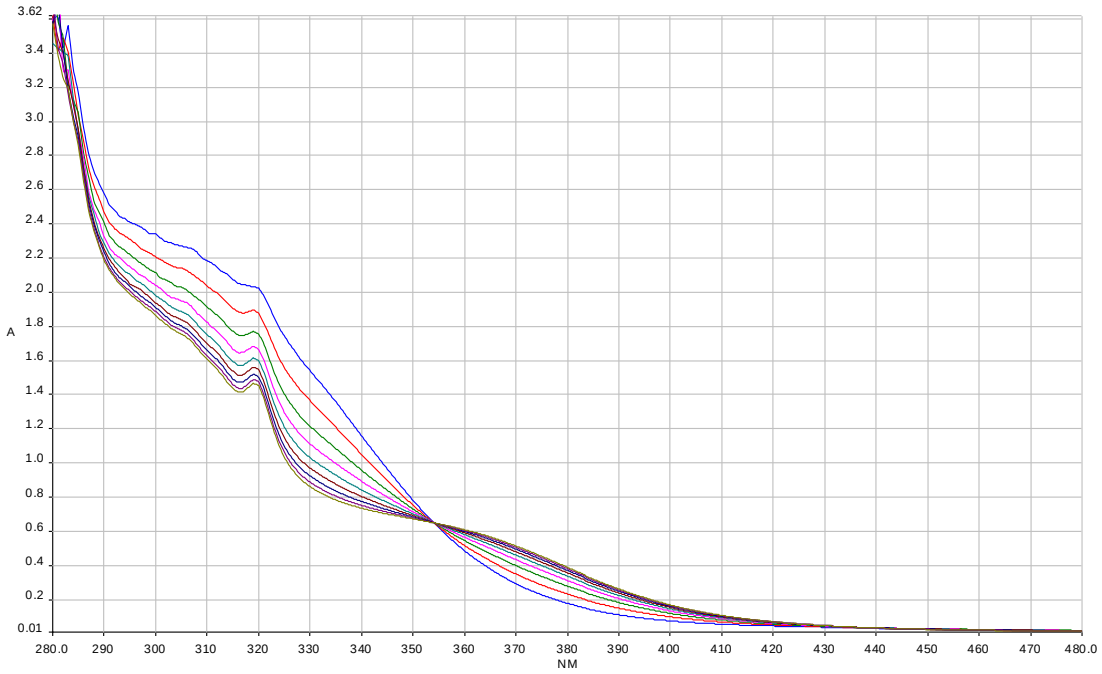



**Figura 3.27:** Variazione di assorbanza contro la lunghezza d'onda per la reazione di [(DPPQ)Pd($\eta^2$-dmfu)] ($10^{-4}$ M) con il 3-cloro-1-fenil-propino ($2.44 \cdot 10^{-3}$) in $CHCl_3$ a 298 K

Sulla base di queste informazioni si sono potute pianificare le prove successive, definendo tra le altre cose, la lunghezza d'onda alla quale risultasse maggiore l'escursione di assorbanza durante i processi studiati (figura 3.27).

In ogni singolo esperimento, al fine di semplificare il trattamento e al contempo rendere più veloce il processo, si è mantenuta la concentrazione dell'alogenuro propargilico utilizzato, almeno dieci volte in eccesso rispetto a quella del substrato metallico, mentre non è stata fatta invece alcuna aggiunta di olefina libera.

Si è potuto così appurare come, in tutte le prove effettuate, la variazione di assorbanza nel tempo ($A_t$) si accordi con una relazione di decadimento monoesponenziale del tipo:

$$\boldsymbol{A_t - A_\infty = (A_0 - A_\infty)e^{-k_{obs}t}}$$

Con $A_0$ e $A_\infty$ che rappresentano rispettivamente l'assorbanza iniziale e quella finale della miscela di reazione alla lunghezza d'onda prestabilita.

Dalla regressione non lineare dei dati sperimentali è stato possibile ricavare per ciascuna delle concentrazioni di cloruro propargilico utilizzato un valore ottimizzato di costante di velocità ($k_{obs}$) (figura 3.28)

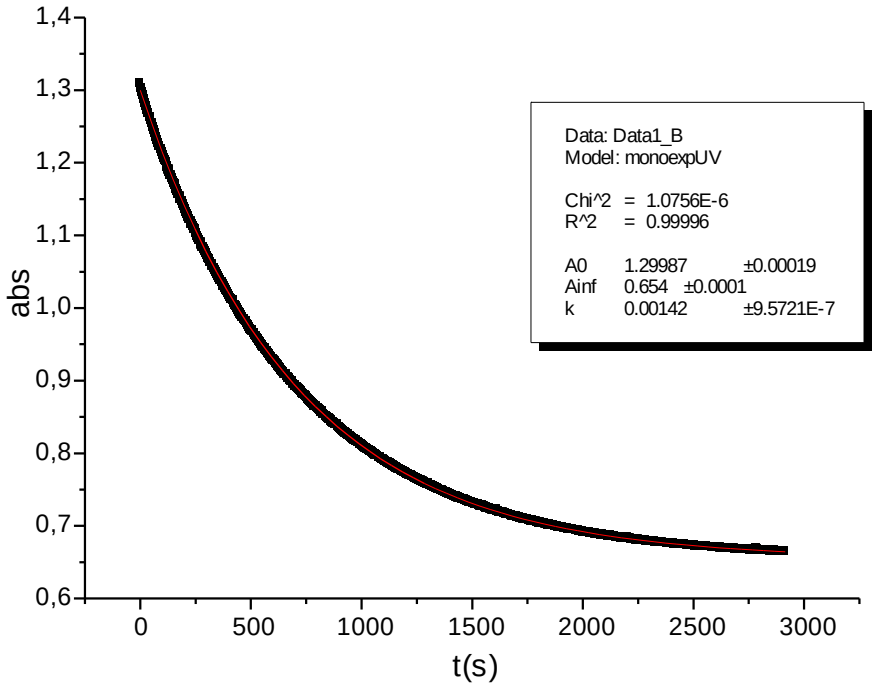



**Figura 3.28:** Variazione di assorbanza (abs) contro il tempo (t) a λ = 340 nm e relativa regressione non lineare per la reazione di [(DPPQ-Me)Pd(2-dmfu) ($10^{-4}$ M) con il 3-cloro-1-fenil-1-propino ($2.04 \cdot 10^{-3}$) in $CHCl_3$ a 298 K

Questo primo responso ci permette di affermare che per tutti i sistemi esaminati, la dipendenza della legge di velocità dalla concentrazione del substrato metallico è del primo ordine.

In tutti casi poi, la dipendenza dei valori delle $k_{obs}$ dalle concentrazioni di cloruro di propargile risulta lineare; inoltre le rette che interpolano meglio i risultati ottenuti sono sempre passanti per l'origine.

Questo secondo esito sperimentale ci consente di affermare che anche la dipendenza della velocità di reazione rispetto alla concentrazione di alogenuro propargilico è del primo ordine.

Possiamo in definitiva concludere che la legge di velocità adatta a descrivere le reazioni di addizione ossidativa dei cloruri di propargile sui nostri complessi olefinici di palladio(0), è del secondo ordine ed assume pertanto la forma:

$$-\frac{d[complesso]}{dt} = k_2\,[complesso][propargil\ cloruro]$$

Le costanti di velocità del secondo ordine $k_{II}$ sono ovviamente desumibili dalle pendenze delle rette come quella riportata nella figura sottostante (figura 3.29):

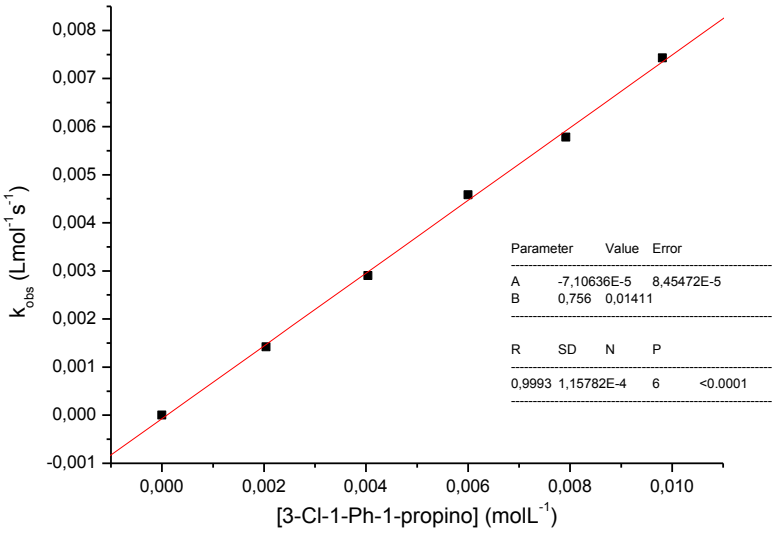
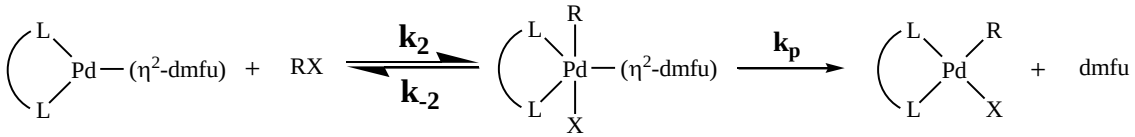



**Figura 3.29:** Fitting lineare della $k_{obs}$ contro le concentrazioni di 3-cloro-1-fenil-1-propino impiegate nello studio cinetico della reazione di addizione ossidativa sul complesso [(DPPQ_Me)Pd($\eta^2$-dmfu)]

Sulla base di questi risultati è possibile confermare l'ipotesi meccanicistica già avanzata precedentemente per le reazioni di addizione ossidativa degli alogenuri allilici[20].
Allora era stata proposta la seguente sequenza di reazioni elementari (schema 3.14):




**I**

**Schema 3.14**

Si era inoltre ipotizzato di poter applicare l'approssimazione dello stato stazionario all'intermedio **I**, in ciò confortati dal fatto che questo risulta presente in quantità così bassa da non essere sperimentalmente rilevabile (è indirettamente anche attestato dalla presenza di un punto isosbestico negli spettri della reazione, figura 3.27). Questo tradotto i termini matematici significa che $\mathbf{k_p + k_{-2} >> k_2[RX]}$.
Oltre a ciò è ragionevole pensare come sia molto più probabile l'ipotesi che l'intermedio **I** decada rilasciando l'olefina e generando il prodotto finale, piuttosto che attraverso un

più complicato processo di eliminazione riduttiva per rigenerare il prodotto iniziale e che di conseguenza sia $\mathbf{k_p} >> \mathbf{k_{-2}}$.

Tutto ciò porta a concludere che lo stadio determinante la velocità di reazione è proprio la formazione dell'intermedio **I**, e che poi questo reagisca velocemente generando il prodotto finale.

Pertanto le costanti di velocità $k_{II}$ determinate sperimentalmente coincidono esattamente con le costanti $k_2$ del primo stadio bimolecolare dello schema 3.14.

A rafforzare questa ipotesi è innanzitutto l'attendibilità di un intermedio, come quello **I**, strutturalmente simile ad alcuni esempi riportati in letteratura con centri metallici quali il Pd(II)[32] e il Pt(II)[33, 34, 35].

Inoltre la natura associativa del "rate determining step" del processo è stata dimostrata dallo studio cinetico, condotto a quattro diverse temperature sulla reazione tra (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu) e il 3-cloro-1-fenil-1-propino.

I risultati sono riportati nella tabella 2:

**Tabella 2**

| **T (K)** | **$k_2$ ($Lmol^{-1}s^{-1}$)** |
|---|---|
| 288 | 0.290 ± 0.009 |
| 298 | 0.76 ± 0.01 |
| 308 | 1.75 ± 0.02 |
| 318 | 2.9 ± 0.1 |

Questa serie di dati sono stati sfruttati per ricavare mediante l'equazione di Eyring i parametri di attivazione $\Delta H^{\#}$ e $\Delta S^{\#}$.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left(23.76 + \frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) - \frac{\Delta H^{\#}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

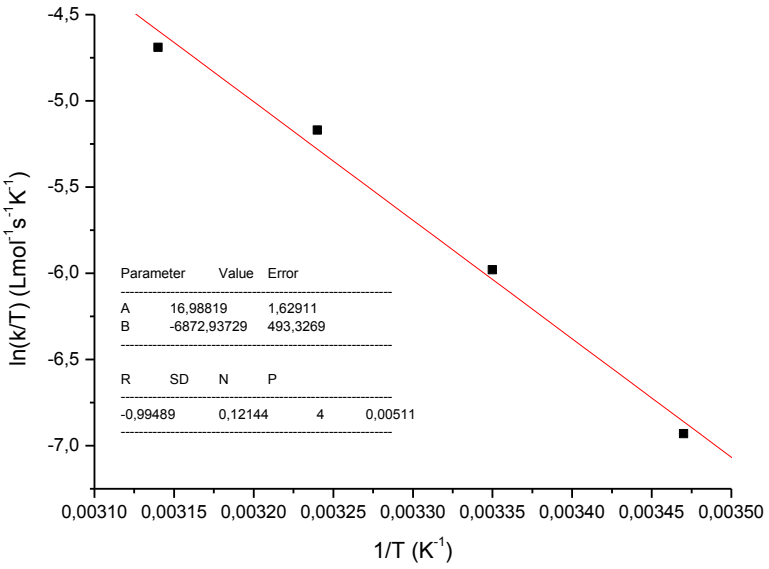



**Figura 3.30:** ln(k/T) contro 1/T e relativa regressione lineare per la determinazione dei parametri di attivazione $\Delta H^{\#}$ e $\Delta S^{\#}$ corrispondenti alla reazione di addizione ossidativa di [(DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu)] con 3-cloro-1-fenil-1-propino in $CHCl_3$

Dal fitting lineare di "ln $(k/T)$ vs $1/T$", riportato in figura, è infatti possibile ricavare il valore di $\Delta S^{\#}$ (-56 ± 5 $Jmol^{-1}K^{-1}$) e di $\Delta H^{\#}$ (+57 ± 4 kJ/mol) rispettivamente dall'intercetta e dalla pendenza della retta (figura 3.30).

Il valore significativamente negativo dell'entropia di attivazione costituisce una convincente prova sperimentale che lo stadio determinante la velocità di reazione è di tipo associativo, e si accorda pertanto con la nostra ipotesi meccanicistica.

Nella tabella 3 sono riportati i valori delle costanti $k_2$ ottenuti, per tutte le combinazioni di complessi olefinici di Pd(0) e alogenuri propargilici sperimentati.

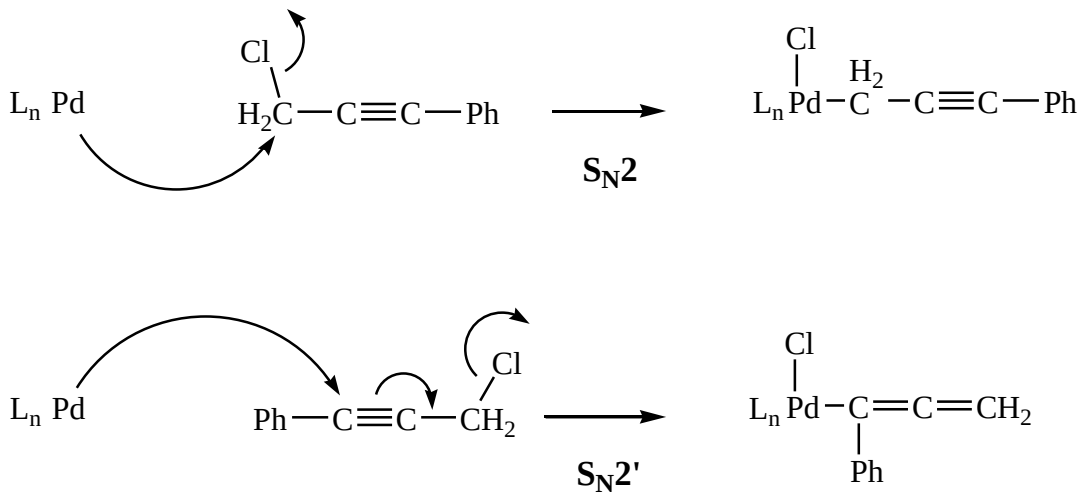
**Tabella 3**

| COMPLESSO | 3-CLORO-1-FENIL-1-PROPINO | 3-CLORO-1-PROPINO |
|---|---|---|
| (DPPQ)Pd($\eta^2$-dmfu) | 0.66[a] ± 0.01 | // |
| (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu) | 0.76[a] ± 0.01 | 0.90[a] ± 0.02 |
| (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-nq) | 0.033[a] ± 0.001 | // |
| (T*t*BQ)Pd($\eta^2$-dmfu) | 0.255[a] ± 0.006 | // |
| (Bipy)Pd($\eta^2$-dmfu) | 0.75[a] ± 0.02 | // |
| (dppe)Pd($\eta^2$-dmfu) | 0.0390[a] ± 0.0004 | // |

[a] $Lmol^{-1}s^{-1}$

Nella comparazione dei dati riportati in tabella, bisogna tenere conto del fatto che nelle reazioni con il 3-cloro-1-fenil-1-propino i prodotti finali risultano essere sempre due, vale a dire i tautomeri propargilico ed allenilico, e che essi sono praticamente indistinguibili alla spettrofotometria UV-Vis.

In questi casi pertanto la costante $k_2$ è data dalla somma delle costanti cinetiche del secondo ordine dei singoli processi $S_N2$ e $S_N2'$, che portano alla formazione rispettivamente del derivato propargilico e di quello allenilico (schema 3.15)[20].




**Schema 3.15**

D'altro canto, salvo in un caso che esamineremo in seguito, è presumibile che la composizione della miscela di tautomeri, così come è desumibile dagli spettri NMR delle reazioni, sia quella determinata dalla termodinamica e non dalla cinetica del processo (c'è tra l'altro un buon accordo con i calcoli DFT, riportati in tabella 1, volti a definire la relative stabilità delle coppie di tautomeri); non possiamo pertanto in generale dire nulla circa i mutui rapporti delle costanti $k_2$' e $k_2$" relative ai processi $S_N2$ ed $S_N2'$.

Al netto di questa considerazione possiamo comunque utilizzare i valori di $k_2$, riportati in tabella 3, per quantificare la propensione dei vari substrati di Pd(0) a subire reazioni di addizione ossidativa.

Le conclusioni che possiamo trarre possono essere riassunte nei seguenti punti:

- La reazione con il 3-cloro-1-fenil-1-propino (Ph-C≡C-$CH_2$Cl) appare scarsamente influenzata dalla natura del legante spettatore se esso ha una struttura chinolinica/piridinica ed è osservabile solo un piccolo abbassamento della

costante di velocità con il complesso (T*t*BQ)Pd($\eta^2$-dmfu) probabilmente da attribuirsi a ragioni steriche.

Invece una significativa diminuzione della reattività (circa di un ordine di grandezza) si riscontra per il complesso con legante di supporto dppe; questo fatto è probabilmente anch'esso da imputarsi al maggior congestionamento sterico attorno al centro metallico poiché dal punto di vista elettronico tale legante dovrebbe essere in grado di trasferire una maggior densità elettronica sul centro metallico (rendendolo più nucleofilo) e facilitare pertanto la sua efficienza nel processo di addizione ossidativa con meccanismo $S_N2/S_N2'$;

- A parità di legante spettatore (DPPQ-Me), il complesso olefinico con il naftochinone risulta circa più di 20 volte meno reattivo di quello con il dimetilfumarato. Questo, a nostro avviso, è riconducibile principalmente al fatto che il naftochinone è in grado di promuovere una più efficiente π-retrodonazione metallo-olefina, impoverendo perciò il centro metallico di densità elettronica[‡] e conseguentemente disattivandolo nei confronti delle reazioni di addizione ossidativa[36];
- A parità di substrato, (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu), non sembrerebbero esserci grandi differenze di reattività tra il propargile sostituito (3-cloro-1-fenil-1-propino) e quello non sostituito (3-cloro-1-propino). Evidentemente i fattori sterici (favorevoli all'alogenuro organico non sostituito) ed elettronici (favorevoli al propargile fenil-sostituito per la presenza del gruppo fenilico elettron-accettore) si bilanciano a vicenda.

In tutte le reazioni di addizione ossidativa che portano alla formazione dei due tautomeri, propargilico e allenilico, il raggiungimento dell'equilibrio tra le due diverse specie è veloce, così che la composizione finale della miscela è osservabile già nel primo spettro $^1$HNMR registrato dopo il mescolamento dei reagenti.

Tra i sistemi esaminati questa regola ha un'unica eccezione e riguarda la reazione tra il (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu) e il 3-cloro-1-fenil-1-propino. Infatti il primo spettro NMR registrato in questo caso dopo l'aggiunta del cloruro organico, mostra una composizione costituita dal 25% del derivato propargilico e il 75% del derivato allenilico; quindi, nel giro di qualche ora, si assiste ad una quasi completa trasformazione del tautomero

[‡] Un più alto grado di π-retrodonazione comporta una maggiore stabilità del legame Pd-nq, rispetto al legame Pd-dmfu, fatto che è stato dimostrato sperimentalmente con prove di scambio olefinico

allenilico in quello propargilico, fino allo stabilirsi di una composizione finale nella miscela costituta dal 12% del primo e dal 88% del secondo (tale valore finale inoltre si accorda bene con quello che si ottiene considerando la differente stabilità dei due isomeri, così come risulta stimata da calcoli DFT), come si osserva dalla figura 3.31.

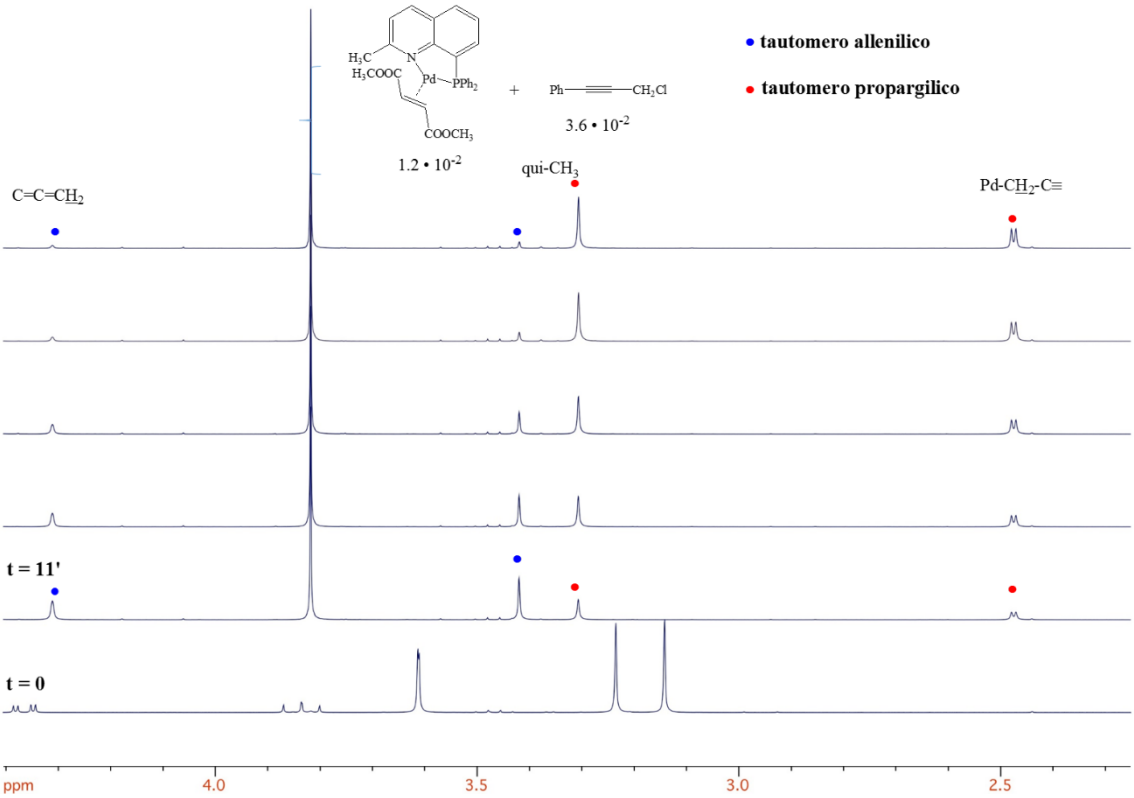



**Figura 3.31:** Prova in tubo NMR (spettro $^1$HNMR) in $CD_2Cl_2$ a 298 K della reazione tra [(DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu)] ($1.2 \cdot 10^{-2}$ M) e 3-cloro-1-fenil-1-propino ($3.6 \cdot 10^{-2}$ M)

Possiamo perciò concludere che in questo caso la composizione iniziale dei due tautomeri è quella cinetica, vale a dire determinata dal rapporto che intercorre tra le due costanti $k_2'$ (attacco $S_N2$ a generare il derivato propargilico) e $k_2''$ (attacco $S_N2'$ a dare l'isomero allenilico), mentre la composizione finale riflette la differente stabilità termodinamica dei due isomeri.

Per completare il trattamento si è monitorata la lenta reazione di isomerizzazione mediante spettroscopia NMR; si è potuto così osservare che le concentrazioni del tautomero allenilico [$\mathbf{A_l}$] e di quello propargilico [$\mathbf{P_r}$] seguono cinetiche del primo ordine in accordo con una reazione di equilibrazione intramolecolare, descritta dal seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} -\dfrac{d[A_l]}{dt} = k_1[A_l] - k_{-1}[P_r] \\ \dfrac{d[P_r]}{dt} = k_{-1}[P_r] + k_1[A_l] \\ [A_l] + [P_r] = [A_l]_0 + [P_r]_0 \end{cases}$$

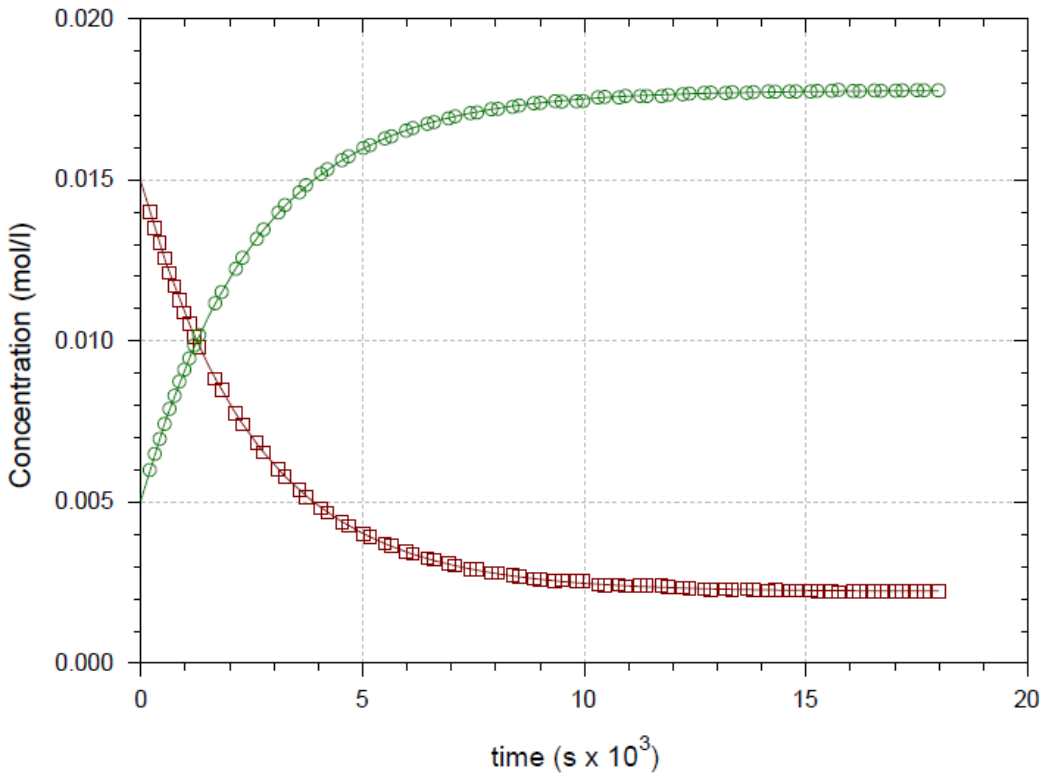


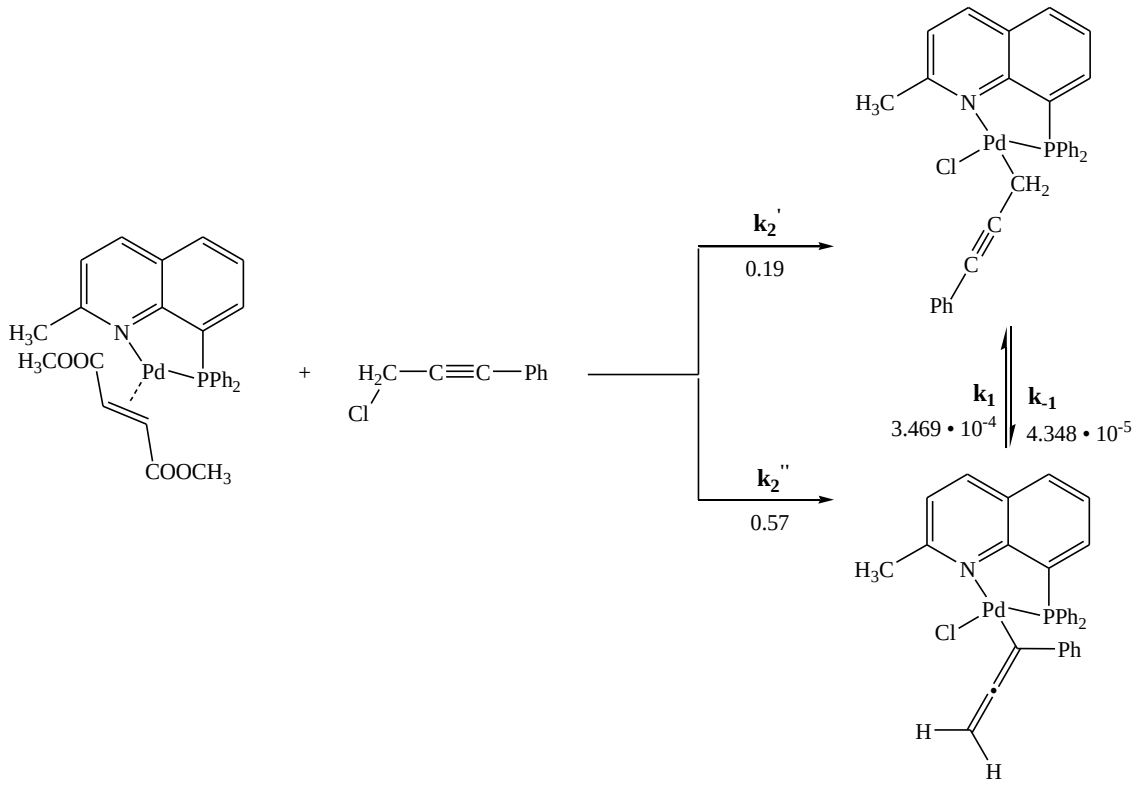

**Figura 3.32:** Profili di concentrazione ($^1$HNMR) di **A$_l$** (quadrati) e **P$_r$** (cerchi) contro il tempo (s) e relativa regressione non lineare per la reazione di isomerizzazione della specie **A$_l$** in **P$_r$** in $CD_2Cl_2$ a 298 K, in cui sia per la scomparsa di **A$_l$** che per la formazione di **P$_r$** si sono seguiti i picchi corrispondenti ai protoni del gruppo $CH_3$ in posizione 2 dell'anello chinolinico delle due specie

Dalla regressione non lineare, il cui fitting è riportato in figura 3.32, è stato possibile ricavare il valore delle costanti cinetiche di equilibrazione $k_1$ e $k_{-1}$, rispettivamente 3.469 • $10^{-4}$ ± 0.004 $s^{-1}$ e 4.348 • $10^{-5}$ ± 0.003 $s^{-1}$.

Va sottolineato inoltre che il valore della costante di equilibrio $K_{eq}$ ricavata dal rapporto delle due costanti cinetiche ben si accorda con il valore calcolato considerando la composizione finale della miscela di reazione a verifica dell'autoconsistenza intera del procedimento:

$$K_{eq} = \frac{[A_l]}{[P_r]} = \frac{88}{12} = 7.33 \qquad K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 7.98 \pm 0.01$$

Siamo in grado a questo punto di presentare uno schema cinetico completo per quanto riguarda il processo di addizione ossidativa del 3-cloro-1-fenil-1-propino sul complesso (DPPQ-Me)Pd($\eta^2$-dmfu), potendo ora precisare tutti i valori delle costanti cinetiche implicate (schema 3.16).




**Schema 3.16**

Va messo in evidenza che, per quanto riguarda i valori delle due costanti di addizione ossidativa $k_2'$ e $k_2''$, rispettivamente riferite agli attacchi con meccanismo $S_N2$ e $S_N2'$, essi sono stati determinati a partire dal valore di $k_2$ ricavato dalle cinetiche studiate avvalendosi della spettrofotometria Uv-Vis, e della composizione della miscela di reazione, ottenuta dallo spettro $^1$HNMR registrato subito dopo il mescolamento dei reagenti ($k_2''= k_2 \bullet 0.75 = 0.57$ $Ls^{-1}mol^{-1}$; $k_2'= k_2 \bullet 0.25 = 0.19$ $Ls^{-1}mol^{-1}$).

# 4-CONCLUSIONI

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi possono venire così compendiati:

- Sono stati sintetizzati e dettagliatamente caratterizzati una serie di complessi propargilici/alleninilici di Pd(II), ottenuti mediante un processo di addizione ossidativa su precursori olefinici di Pd(0). La composizione tautomerica della miscela finale è risultata strettamente correlata alla natura del legante di supporto, oltre che del substrato propargilico utilizzato. Si è potuto altresì accertare, confermandolo con dedicati studi DFT, che i rapporti tra le due specie isomeriche ha origini termodinamiche dipendendo dalla loro mutua stabilità.
- Uno studio cinetico dettagliato ha consentito di formulare un'ipotesi meccanicistica del processo ossidativo, oltre che quantificare, mediante la determinazione delle costanti cinetiche, la reattività dei singoli substrati. Si è potuto così appurare che il processo si articola complessivamente in due stadi, il primo dei quali, che costituisce il rate-determing step, prevede l'addizione ossidativa vera e propria a formare una specie intermedia pentacoordinata, che poi velocemente rilascia l'olefina. Per quello che concerne la reattività, l'effetto del legante spettatore sembra essere prevalentemente di natura sterica, mentre l'introduzione di un sostituente fenilico sul substrato propargilico non sembra influire in maniera significativa sulla velocità di reazione, probabilmente per una compensazione dei contrapposti effetti sterici ed elettronici.
- Nel caso della reazione del complesso DPPQ-MePd($\eta^2$-dmfu) con il 3-cloro-1-fenil-1-propino, è stato possibile definire tutte le costanti di velocità implicate nel processo (essendo l'unico caso in cui il raggiungimento della composizione tautomerica finale si è rivelato essere lenta), permettendo dunque di ottenerne una descrizione cinetica esaustiva.
- Sono stati sintetizzati e caratterizzati per la prima volta due complessi $\eta^3$-propargilici di Pd(II) con leganti ancillari bidentati. La scelta del legante spettatore si è rivelata in questo contesto fondamentale per il buon esito del processo. Nel caso del complesso [(DPPQ-Me)Pd($\eta^3$-$CH_2CCPh$)]$BF_4$ (il primo con un legante con un atomo donatore di azoto), dei due possibili isomeri possibili, si ottiene selettivamente solo quello con il sostituente fenilico in *trans* al dente fosfinico.

- È stata valutata la possibilità di realizzare processi di inserzione di isonitrili sul legame σ Pd-propargile/allenile, di cui non sono rinvenibili notizie in letteratura. Nel caso della reazione tra il TosMIC (toluensulfonilmetil isonitrile) ed il complesso [(DPPQ)PdCl(C(H)-C=C=$CH_2$)] si è potuto così ottenere l'atteso derivato imminico, con il frammento propargilico che ha conservato anche nel prodotto finale la sua struttura senza subire alcuna tautomerizzazione. Nel caso invece della reazione tra lo stesso isonitrile e la miscela 1:1 dei due tautomeri [(DPPQ)PdCl($CH_2$-C≡C-Ph)] e [(DPPQ)PdCl(C(Ph)-C=C=$CH_2$)], dopo l'iniziale e veloce inserzione si assiste ad un lento processo di riarrangiamento intramolecolare a generare un inatteso ed inedito complesso ciclobutenico di Palladio(II). Quest'ultimo è stato completamente caratterizzato strutturalmente e spettroscopicamente.

# 5-BIBLIOGRAFIA


**[1]** E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* (Sect. I.2), John Wiley & Sons, 2002, p.17-21.

**[2]** L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, p.93.

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

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

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

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

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

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

**[9]** A. Wojciki, *Inorg. Chem. Comm.*, 5, 2002, 82-97.

**[10]** M.W. Blaize, P.W. Blosser, V. Plantevin, D.G. Schimpff, J.C. Gallucci, A. Wojciki, *Organometallics*, 15, 1996, 164-175.

**[11]** C.-C. Su, J.-T. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 4999-5000.

**[12]** T.-M. Huang, R.-H. Hsu, C.-S. Yang, J.-T. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics*, 13, 1994, 3657-3663.

**[13]** J.M.A. Wouters, R.A. Klein, C.J. Elsevier, K. Vrieze, M.C. Zoutberg, C.H. Stam, *Organometallics*, 12, 1993, 3864-3872.

**[14]** J. Tsuji, T. Mandai, *Angen. Chem. Int ed. Engl*, 34, 1996, 2589-2612.

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

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

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

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

**[19]** L. Canovese, F. Visentin, C. Biz, T. Scattolin, C. Santo, V. Bertolasi, *Polyhedron*, 102, 2015, 94-102

**[20]** L. Canovese, F. Visentin, C. Biz, T. Scattolin, C. Santo, V. Bertolaso, *J. Organomet. Chem*., 786, 2015, 21-30.

**[21]** L. Canovese, F. Visentin, T. Scattolin, C. Santo, V. Bertolasi, *Dalton Trans*., 44, 2015, 15049-15058.

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

**[23]** J.C. Garrison, W.J. Youngs, *Chem. Rev.*, 105, 2005, 3978-4008.

**[24]** L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, A. Dolmella, *J. Organomet. Chem.*, 601, 2000, 1-15.

**[25]** L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2004, 945-954.

**[26]** P. Espinet, A.C. Albeniz, *Comprehensive Organometallic Chemistry III.*, Vol 8, 2007, Elsevier Ed.

**[27]** J.-T. Chen, *Coordination Chem. Rev*. 190-192, 1999, 1143-1168.

**[28]** J.-T. Chen, *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 2002, 82-97.

**[29]** J.M.A. Wouters, M.W. Avis, C.J. Elsevier, C.E. Kyriadikis, C.M. Stam, *Organometallics*, 9, 1990, 2203.

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

**[31]** L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, V. Bertolasi, *Organometallics*, 35, 2014, 1700-1709.

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

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

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

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

**[36]** L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, A. Dolmella, *J. Organomet. Chem.*, 694, 2009, 411-419