



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea magistrale (ordinamento ex  
D.M. 270/2004) in Chimica

Tesi di Laurea

—  
Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

# Sintesi, caratterizzazione e reattività di nuovi complessi vinilici di Palladio(II) con leganti spettatori piridil-carbenici-N- eterociclici

**Relatore**

Ch. Prof. Fabiano Visentin

**Laureando**

Gianmarco Vanuzzo

Matricola 811669

**Anno Accademico**

2011 / 2012



*Che io possa conoscere ciò che tiene unito il mondo nella sua più intima essenza,  
che io possa guardare la forza motrice e la sorgente di ogni cosa,  
e non frugare più fra vuote parole.*

*Dopotutto la natura è l'unico libro  
che ci offra qualcosa di importante ad ogni pagina.*

Johann Wolfgang von Goethe

## INDICE

<b>1. Introduzione</b>	pag. 5
1.1 Caratteristiche e proprietà dei carbeni	pag. 5
1.2 Carbeni N-Eterociclici	pag. 9
1.3 Complessi con carbeni N-Eterociclici	pag. 12
1.4 Obiettivi di tesi	pag. 22
<b>2. Parte Sperimentale</b>	pag. 23
2.1.1 Solventi e Reagenti	pag. 23
2.1.2 Strumentazione	pag. 23
2.2 Sintesi dei leganti	pag. 24
2.2.1 Sintesi dei sali di imidazolio	pag. 24
2.2.1.1 2-clorometil 6-metil piridina	pag. 24
2.2.1.2 [Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py-Me]HBr	pag. 25
2.2.1.3 [Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py]HCl	pag. 26
2.2.1.4 [Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py-Me]HCl	pag. 27
2.2.1.5 [Mesy-IM-CH <sub>2</sub> -Py]HCl	pag. 28
2.2.1.6 [DIPP-IM-CH <sub>2</sub> -Py]HCl	pag. 29
2.3 Sintesi dei complessi carbenici di Argento	pag. 30
2.3.1 [Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py]AgCl	pag. 30
2.3.2 [Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py-Me]AgCl	pag. 31
2.3.3 [Mesy-IM-CH <sub>2</sub> -Py]AgCl	pag. 32
2.3.4 [DIPP-IM-CH <sub>2</sub> -Py]AgCl	pag. 33
2.3.5 [Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py-Me]AgBr	pag. 34
2.4 Sintesi precursori Pd(II) con COD	pag. 35
2.4.1 CODPdCl <sub>2</sub>	pag. 35
2.4.2 CODPdMeCl	pag. 35
2.5 Sintesi complessi precursori di Pd(II) con NS	pag. 36
2.5.1 [PdCl(Me)(MeN-SPh)]	pag. 36
2.6 Sintesi dei complessi vinilici di Pd(II)	pag. 37
2.6.1 Sintesi del complesso [PdCl(ZC=CZMe)Me(MeN-SPh)] (Z=COOCH <sub>3</sub> )	pag. 37

2.6.2	Sintesi del complesso [PdCl(ZC=CZMe)Me(MeN-SPh) (Z=COOt-Bu)	pag. 38
2.7	Sintesi complessi carbenici	pag. 39
2.7.1	Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] (Z=COOMe)	pag. 39
2.7.2	Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py-Me)] (Z=COOMe)	pag. 41
2.7.3	Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(Mesy-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] (Z=COOMe)	pag. 42
2.7.4	Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(DIPP-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] (Z=COOMe)	pag. 44
2.7.5	Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] (Z=COOtBu)	pag. 46
2.7.6	Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py-Me)] (Z=COOtBu)	pag. 48
2.7.7	Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(Mesy-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] (Z=COOtBu)	pag. 49
2.7.8	Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(DIPP-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] (Z=COOtBu)	pag. 51
2.7.9	Sintesi [PdClMe(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py)]	pag. 53
2.7.10	Sintesi [PdClMe(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py-Me)]	pag. 54
2.8	Studi di reattività	pag. 55
2.8.1	Studi di reattività dei derivati vinilici e confronto con substrati aventi differenti leganti ancillari	pag. 55
2.8.2	Studi di reattività con substrato isonitrilico	pag. 55
<b>3.</b>	<b>Risultati e Discussioni</b>	pag. 56
3.1	Sintesi dei precursori e dei complessi piridil-carbenici	pag. 56
3.1.1	Sintesi dei Sali di imidazolio	pag. 56
3.1.2	Sintesi complessi carbenici di Argento	pag. 57
3.1.3	Sintesi dei complessi vinilici di Pd(II)	pag. 58
3.2	Caratterizzazione e proprietà dei complessi vinilici	pag. 64
3.2.1	Caratterizzazione	pag. 64
3.2.2	Flussionalità dei complessi vinilici	pag. 69
3.3	Studi di reattività	pag. 77
3.3.1	Reattività substrati vinilici con alchini	pag. 77
3.3.2	Reattività con substrato isonitrilico	pag. 82
<b>4.</b>	<b>Conclusioni</b>	pag. 89
<b>5.</b>	<b>Bibliografia</b>	pag. 90

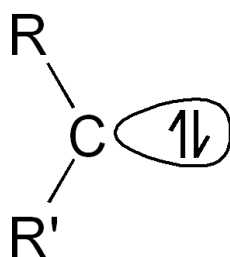
## 1. INTRODUZIONE

### 1.1 Caratteristiche e proprietà dei carbeni

La prima ipotesi sull'esistenza di un composto carbenico fu avanzata da Geuther e Hermann nel 1855 per spiegare il meccanismo d'idrolisi alcalina del cloroformio; in tale processo essi supposero si formasse la specie transiente  $:CR_2$  che denominarono appunto "diclorocarbene".<sup>1</sup> Tuttavia per un lungo periodo di tempo non si riuscì a confermare inequivocabilmente l'esistenza di questo tipo di molecole che erano all'interno della comunità scientifica oggetto di un vivace dibattito. Temi di accesa discussione erano in particolare quelli riguardanti la loro configurazione elettronica (singoletto o tripletto) e la conseguente geometria attorno all'atomo di carbonio. Gli sforzi che si profusero furono comunque premiati da una conoscenza progressivamente più chiara delle loro caratteristiche e dalla conseguente possibilità di un loro mirato utilizzo in svariati processi di sintesi organica. Tuttavia esse rimasero delle specie sperimentalmente molto elusive e la possibilità di isolarle fu ancora per molti anni una sfida su cui si cimentarono generazioni di chimici.

Dall'impiego in sintesi organica al loro uso come leganti in chimica organometallica il passo fu breve, ed ancor oggi il loro ruolo è di notevole importanza nella preparazione di complessi di metalli di transizione che sovente presentano notevoli potenzialità catalitiche.<sup>2</sup>

In termini del tutto generali un carbene è un composto avente come gruppo funzionale un carbonio bivalente con sei elettroni nel guscio di valenza. A tale struttura elettronica possono corrispondere, in dipendenza del tipo di ibridazione orbitalica adottata, due diverse geometrie attorno all'atomo di carbonio carbenico: lineare o trigonale planare. La geometria lineare implica un'ibridazione  $sp$  con i due orbitali di non-legame degeneri ( $p_x$  e  $p_z$ ). Piegando la molecola e passando all'ibridazione  $sp^2$  si rimuove tale degenerazione e uno dei due orbitali di non-legame assume un maggior carattere  $s$  stabilizzandosi; esso viene generalmente denominato  $\sigma$ , per distinguerlo dall'altro che viene etichettato come  $p_\pi$ . È quest'ultima la struttura più frequentemente rinvenuta nei carbeni studiati.



Per questa geometria sono in ogni caso possibili quattro diverse configurazioni elettroniche: <sup>3</sup>

- 1) i due elettroni di non legame si trovano in due differenti orbitali con spin uguale ( stato di tripletto  $\sigma^1 p_\pi^1$ )
- 2) i due elettroni di non legame si trovano accoppiati nell'orbitale più stabile (stato di singoletto  $\sigma^2$ )
- 3) i due elettroni di non legame si trovano accoppiati nell'orbitale meno stabile (stato di singoletto  $p_\pi^2$ ).
- 4) i due elettroni di non legame si trovano in due differenti orbitali con spin opposto ( stato di singoletto eccitato  $\sigma^1 p_\pi^1$ ).

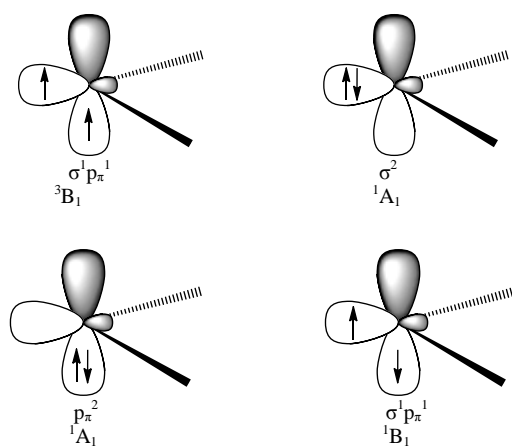


Figura 1

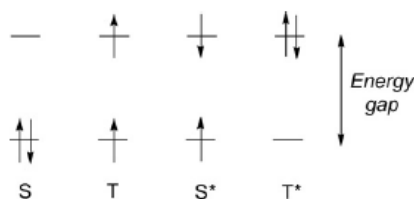


Figura 2

Delle quattro opzioni sopra elencate le prime due sono le più stabili e consuete, e la seconda in particolare, è quella propria dei carbeni N-eterociclici oggetto del presente lavoro di tesi.

Il prevalere dello stato di singoletto  $\sigma^2$  su quello di tripletto  $\sigma^1 p_\pi^1$  è ovviamente garantito da una certa differenza di energia tra i due orbitali  $\sigma^1$  e  $p_\pi^1$ ; è stato stimato che questa deve essere di almeno 2 eV. <sup>4</sup> In questo senso diventa strategica la scelta dei sostituenti del carbonio carbenico, dalla cui natura dipende sostanzialmente tale differenza energetica. In dettaglio si è potuto appurare che:

- a) Sostituenti  $\sigma$ -elettron attrattori (p.e. gli alogeni) favoriscono per effetto induttivo lo stato di singoletto. Questo effetto può essere facilmente razionalizzato considerando la perturbazione indotta sui diagrammi orbitalici. Infatti i leganti  $\sigma$ -elettron attrattori

stabilizzano l'orbitale  $\sigma$  aumentando la sua elettronegatività e quindi il suo carattere s, mentre lasciano pressoché inalterato l'orbitale  $p_\pi$ . L'effetto di leganti  $\sigma$ -elettron donatori è esattamente contrario e produce una contrazione della differenza di energia tra  $\sigma$  e  $p_\pi$  favorendo lo stato di tripletto.<sup>5,6,7</sup>

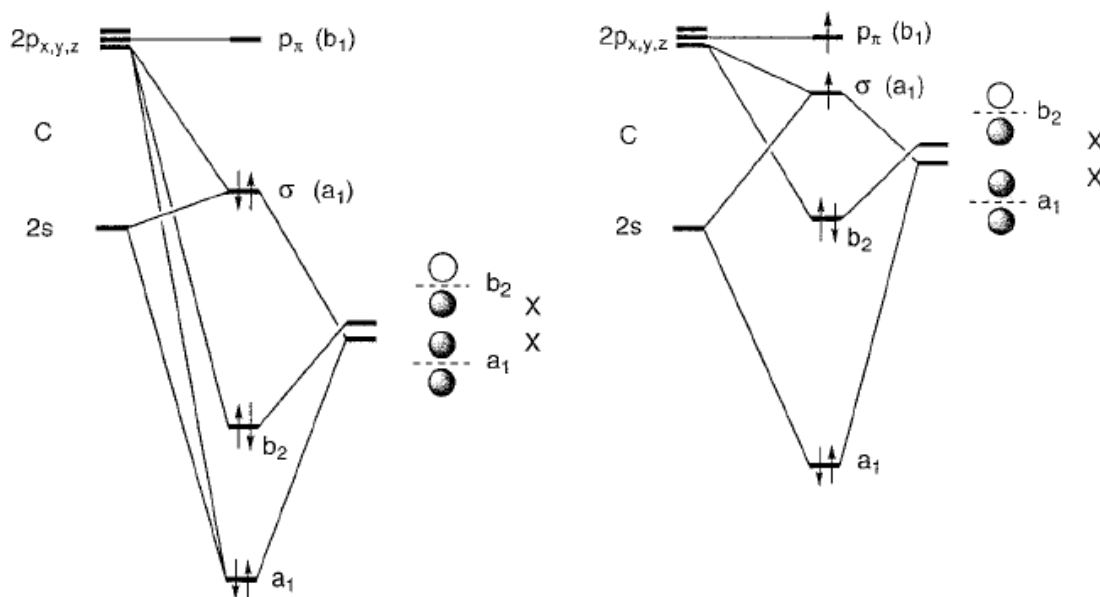


Figura 3

7

b) Sostituenti  $\pi$ -elettron donatori (p.e.  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{PR}_2$ ,  $-\text{OR}$ ) favoriscono per effetto mesomerico lo stato di singoletto. In questo caso infatti l'energia dell'orbitale vuoto  $p_\pi$  è incrementata dall'interazione con gli orbitali dei doppietti solitari dei sostituenti ( $b_1$ ), mentre l'orbitale  $\sigma$  rimane praticamente invariato.

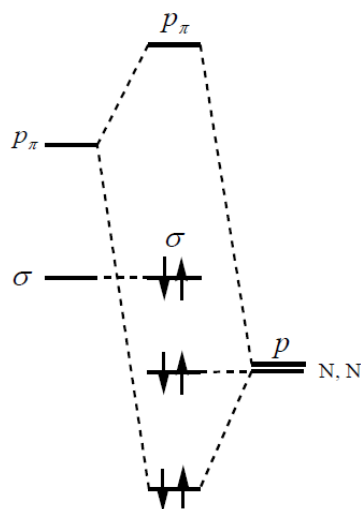


Figura 4

In alternativa quest'effetto può venir descritto avvalendosi delle formule di Lewis: in tale



contesto si può pensare alla donazione al carbonio carbenico dei doppietti solitari disponibili sugli atomi ad esso legati e all'ottenimento di un sistema polarizzato a tre centri e quattro elettroni. Così, per esempio nel caso dei diammino carbeni, il legame C-NR<sub>2</sub> avrà ordine maggiore di uno e il sistema sarà più appropriatamente descritto dalla combinazione di due strutture di risonanza zwitterioniche con una parziale carica negativa sul carbonio e positiva sugli azoti.

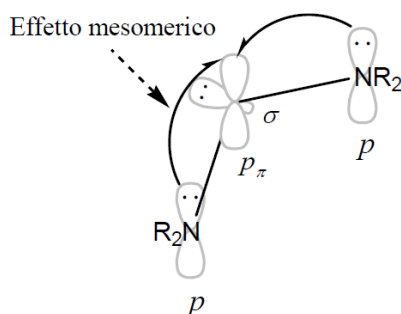


Figura 5

Generalmente l'effetto mesomerico ha un peso maggiore di quello induttivo.<sup>8</sup>

Per completezza nella trattazione va ricordato che un aumento dell'ingombro sterico dei sostituenti stabilizza qualsiasi tipo di carbene sfavorendo cineticamente ogni processo decompositivo. Tuttavia, se i fattori elettronici, in genere preponderanti, diventano trascurabili il congestionamento sterico dei sostituenti può favorire in maniera decisiva lo stato di tripletto poiché comporta un forzato allargamento dell'angolo di legame R-(C:)-R con relativo aumento del carattere sp dei legami e conseguente abbassamento della differenza di energia tra i due orbitali di non-legame.<sup>9</sup> Così per esempio mentre il dimetilcarbene è stabilizzato come singoletto (angolo di 111°)<sup>10</sup> il di(*tert*-butil)carbene è un tipico carbene tripletto (angolo di 143°).<sup>11</sup>

8

Vale la pena di evidenziare che la molteplicità di spin ha profonde ripercussioni sulla reattività dei substrati carbenici; i carbeni tripletto sono dei potenziali di-radicali mentre i carbeni singoletti, disponendo di un orbitale pieno ed uno vuoto possono potenzialmente esplicare la duplice funzione di acidi e basi di Lewis. Così anche quando si considerino reazioni comuni ad entrambe le tipologie di carbene, come per esempio la paradigmatica addizione al doppio legame carbonio-carbonio, esse hanno luogo con meccanismi differenti come viene testimoniato dalla stechiometria dei prodotti finali.<sup>12,13</sup>

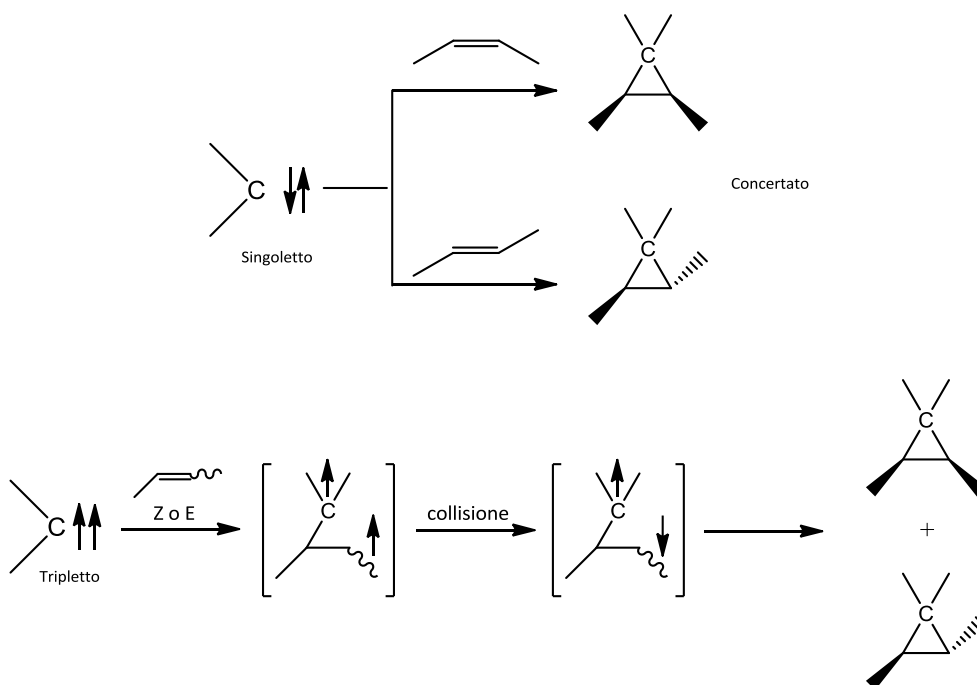
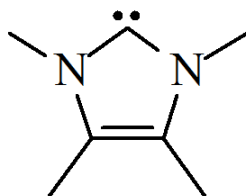


Figura 6

## 1.2 CARBENI N-ETEROCICLICI (NHCs)



I diammino carbeni rappresentano una classe di composti particolarmente importante. I sostituenti amminici presentano infatti le caratteristiche ideali per stabilizzare lo stato di singoletto che, come ebbe già modo di intuire Pauling, è favorito quando viene mantenuta una sorta di elettroneutralità sul centro carbenico.<sup>14</sup> Questa condizione si realizza poiché essi sono contestualmente  $\sigma$ -accettori e  $\pi$ -donatori e quindi in grado di drenare densità elettronica per effetto induttivo e restituirla per effetto mesomerico.

Non fu così un caso che i diammino carbeni furono i primi ad essere studiati e poi isolati. Alla fine degli anni sessanta Ofele e Wanzlick e dimostrarono la possibilità di ottenere dei diammino carbeni ciclici (oggi denominati carbeni N-eterociclici e siglati come NHCs). Essi non furono in grado di isolarli ma riuscirono tuttavia ad intrappolarli legandoli, come basi di Lewis, su centri metallici rispettivamente di cromo<sup>15</sup> e di mercurio.<sup>16</sup> In assenza di un acido di Lewis gli stessi composti

tendevano a dimerizzare per dare le corrispondenti olefine tetrammino sostituite.<sup>17</sup>

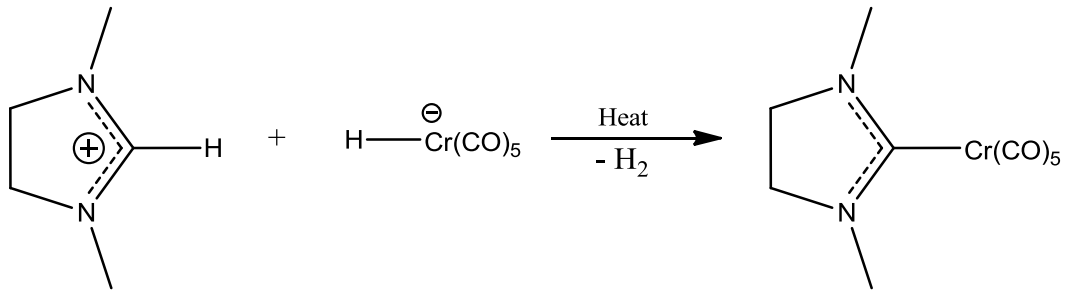


Figura 7

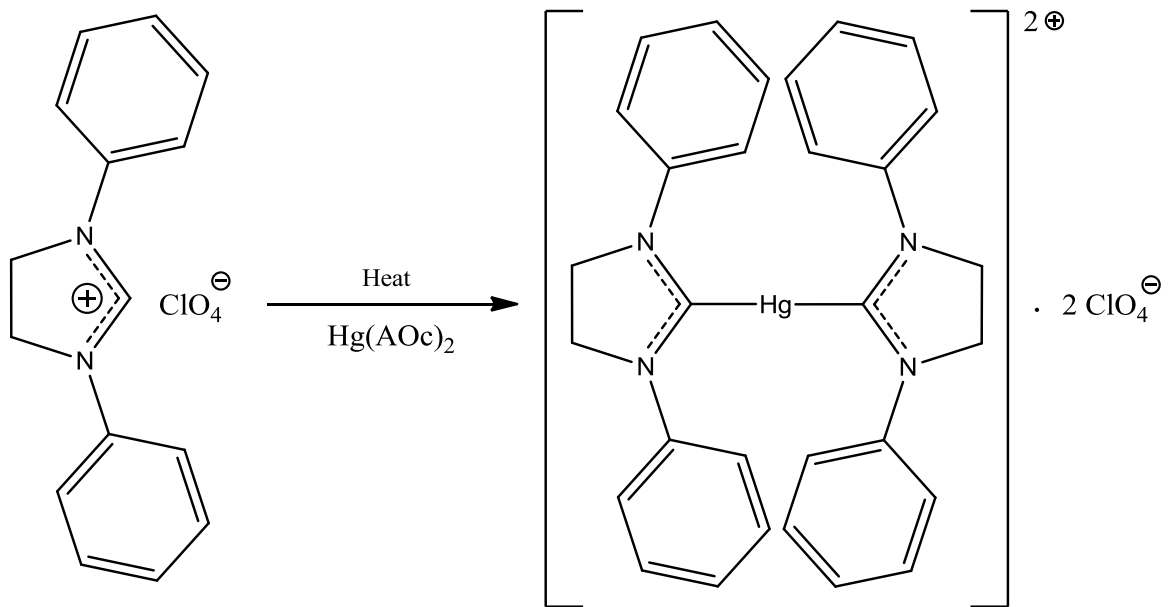


Figura 8

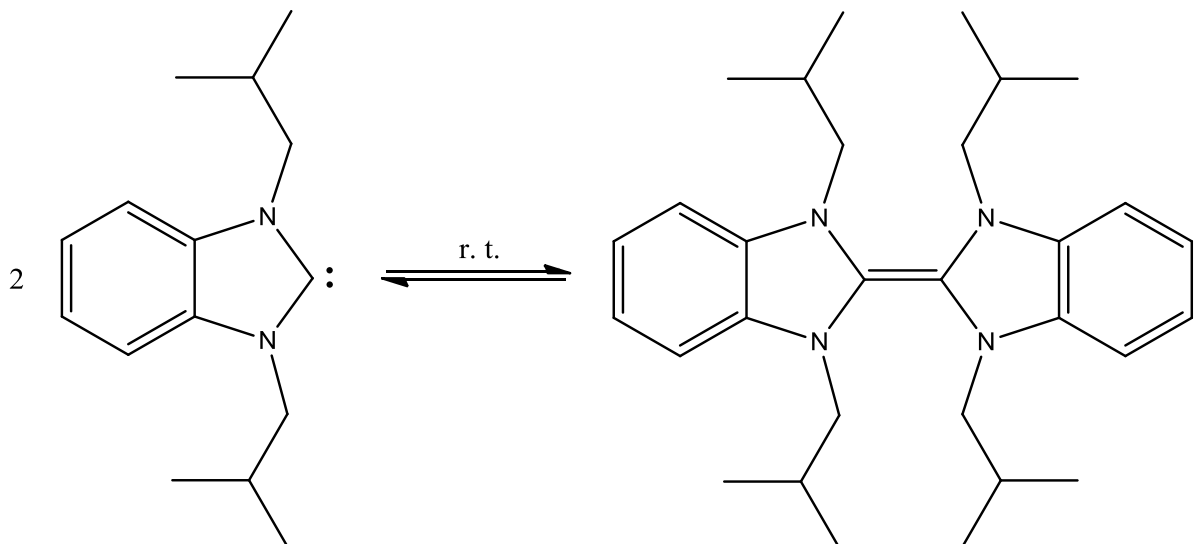


Figura 9

Fu solamente agli inizi degli anni novanta che Arduengo, con una scelta mirata dei sostituenti riuscì ad isolare il primo carbene N-eterociclico,<sup>18</sup> deprotonando i rispettivi sali di imidazolio e aprendo così di fatto la strada ad un impiego massiccio di questa classe di composti.

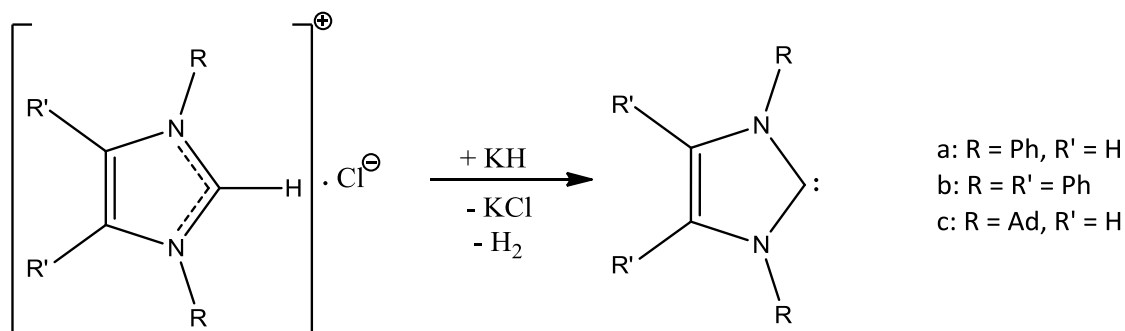


Fig. 10

La stabilità degli NHCs è la caratteristica che li contraddistingue da tutte le altre classi di carbeni; essi non reagiscono (se non in condizioni drastiche) né con ossigeno, né con anidride carbonica, né con altri agenti ossidanti come CuO e HgO per dare chetoni.<sup>19</sup>

Come tutte le specie carbeniche tuttavia anch'essi idrolizzano in presenza di acqua o di ioni idrossido ed inoltre, a causa della loro elevata basicità ( $pK_a > 20$  in H<sub>2</sub>O) reagiscono con la maggior parte delle specie acide.<sup>20</sup>

Molte sono state le ipotesi avanzate circa i fattori che determinano la stabilità di questi substrati. Poiché i primi NHCs isolati presentavano un doppio legame tra i carboni in posizione 4 e 5 si è pensato che essa potesse dipendere in gran parte da una delocalizzazione aromatica dei doppietti degli azoti su tutto l'anello. Successivamente Apeloig e Frenking dimostrarono che quest'effetto esiste ma è di secondaria importanza.<sup>21,22</sup>

La successiva preparazione di NHCs senza il doppio legame tra gli atomi di carbonio 4 e 5, ha confermato questo punto di vista e sostanzialmente evidenziato che la stabilità di questi sistemi è da ricercarsi nell'interazione del centro carbenico con i sostituenti amminici  $\pi$ -donatori e  $\sigma$ -attrattori.<sup>23</sup>

### 1.3 COMPLESSI DI CARBENI N-ETEROCICLICI

Sfruttando il doppietto disponibile gli NHC possono essere utilizzati come leganti spettatori nella sintesi di molti composti con metalli di transizione.

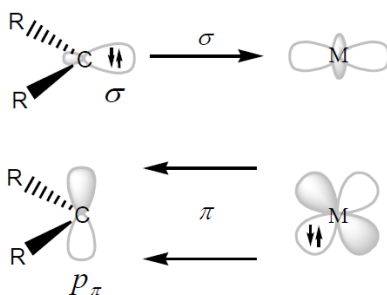


Figura 11

Gli NHCs possono essere considerati dei carbeni di Fischer, ma va in ogni caso sottolineato che la retrodonazione  $\pi$  dal metallo al carbonio è quasi assente nella maggior parte dei complessi ottenuti con i metalli appartenenti alle serie di transizione e dei lantanidi.

12

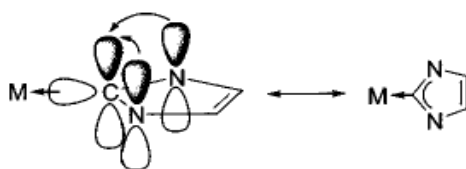


Figura 12

Questo fatto è spiegabile dall'innalzamento dell'energia dell'orbitale carbenico  $p_{\pi}$  indotto della  $\pi$ -donazione dei due azoti, che lo rende scarsamente disponibile ad accettare densità elettronica dal centro metallico. Queste considerazioni teoriche trovano puntuale conferma in studi di spettroscopia fotoelettronica<sup>24</sup> e soprattutto analizzando le strutture dei complessi ottenute con la diffrazione ai raggi X. Si è potuto infatti appurare che le distanze di legame metallo-carbonio risultano più prossime a quelle di un legame singolo che non di un legame doppio come osservato per molti altri carbeni di Fischer. Inoltre la distanza dei legami C-N diminuisce in maniera significativa, suggerendo che la delocalizzazione  $\pi$  venga accresciuta grazie alla coordinazione.

In questo contesto tuttavia una certa importanza è tuttavia rivestita dal tipo di centro metallico: così mentre nel raro complesso di Ti-NHC descritto da Ofele la  $\pi$ -retrodonazione metallo-carbonio è del tutto assente,<sup>25</sup> studi teorici e sperimentali hanno dimostrato che essa fornisce un contributo sensibile alla forza di legame ( dell'ordine contributo del 20-30 %) in complessi di metalli del

gruppo 11<sup>26,27</sup> e della serie degli Attinidi (in particolare dell'Uranio).<sup>28</sup>

Tutte queste considerazioni ci permettono di classificare gli NHCs come leganti donatori neutri a due elettroni con una forte propensione alla  $\sigma$ -donazione sul centro metallico,<sup>29</sup> alla quale è in buona sostanza da imputarsi la maggior parte della forza di legame. Ne è prova il fatto che gli NHCs sono in grado di legare anche metalli in alto stato di ossidazione e addirittura i metalli alcalini.<sup>30</sup>

La forza del legame M-C garantisce in ogni caso una notevole stabilità a molti complessi con i metalli di transizione. Questi sono ormai estesamente impiegati come promotori di svariati processi catalitici in fase omogenea in competizione talvolta vincente con quelli dotati di leganti spettatori fosfinici.<sup>31</sup> E' noto che l'importanza di questi ultimi è da ricercarsi nella possibilità di modularne le caratteristiche steriche ed elettroniche agendo sulla natura dei sostituenti. E' possibile in questo modo ottenere sul centro metallico una calibrata densità elettronica e attorno ad esso un' opportuna spaziatura per promuovere la reazione studiata verso gli esiti di chemio e/o enantioselettività desiderati. Questo tipo di approccio può essere applicato anche ai leganti carbenici N-eterociclici scegliendo opportunamente i sostituenti sugli atomi di azoto ed in misura minore anche quelli sui carboni 4 e 5. Rispetto alle fosfine la possibilità di incidere sulle caratteristiche elettroniche è molto meno marcata, rimanendo gli NHCs, a prescindere dai sostituenti, sostanzialmente dei forti  $\sigma$ -donatori e dei poveri  $\pi$ -accettori, mentre la modulabilità dell'ingombro sterico rimane efficace consentendo tra l'altro l'allestimento di catalizzatori enantioselettivi come quelli riportati in fig. 13

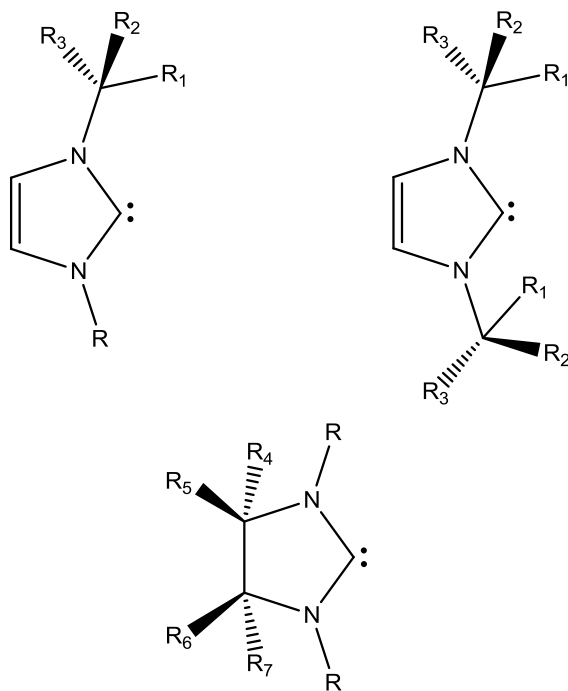


Figura 13

Rispetto alle fosfine gli NHCs, quando utilizzati come leganti spettatori, garantiscono una maggior stabilità ai complessi che risultano particolarmente resistenti all'ossigeno ed all'umidità anche ad alte temperature. Si possono pertanto utilizzare condizioni di reazioni più drastiche migliorando talvolta in maniera decisiva le performance catalitiche.<sup>32,33,34,35</sup> Tra i sistemi per i quali si sono conseguiti i risultati migliori vanno annoverate le reazioni cross-coupling (in particolare le reazioni Heck<sup>36</sup>, Stille<sup>37</sup>, Suzuki<sup>38</sup>) e di etero cross-coupling (reazione di Buchwald-Hartwig<sup>39</sup> ed amminazione di composti carbonilici<sup>40</sup>). In tutti questi casi infatti il catalizzatore, avente il palladio come centro metallico, richiede dei leganti ancillari che siano forti  $\sigma$ -donatori.

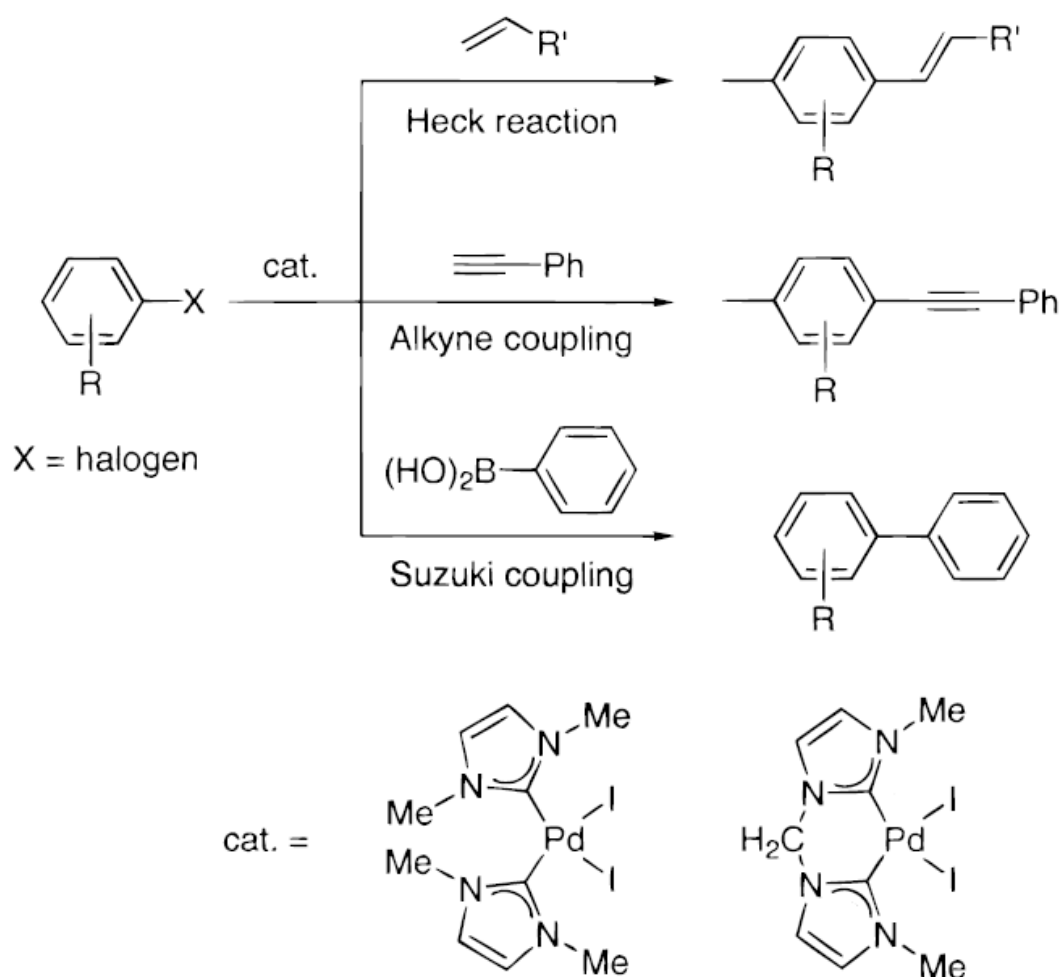


Figura 14

Numerosi protocolli sono disponibili per la sintesi di complessi metallici con leganti spettatori carbene N-eterociclici. Il più diretto, anche nella sintesi di composti di palladio oggetto dello studio di questo lavoro di tesi, consiste nella reazione tra il carbene preparato in situ dopo la deprotonazione del rispettivo sale di imidazolio ed un opportuno precursore metallico.

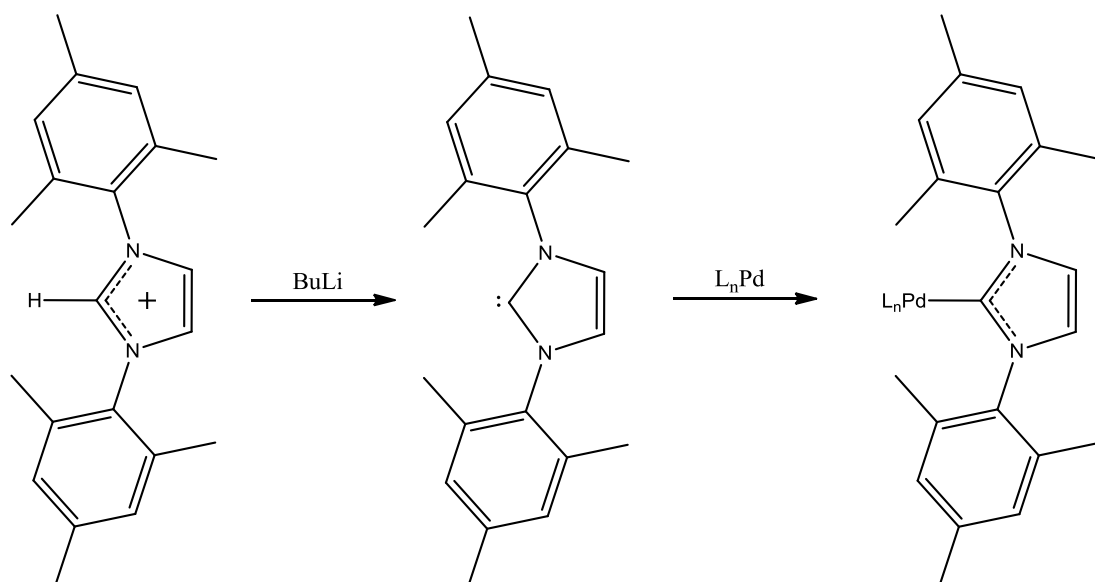


Figura 15

La praticabilità del metodo è tuttavia fortemente limitata dalla necessità di utilizzare per la deprotonazione una base forte ( NaH, KH, KOt-Bu etc..), il che esclude a priori tutti i precursori metallici ad essa sensibili nonché quei sali di imidazolio aventi sostituenti con funzioni più acide del gruppo N-(CH)-N ( $pK_a \approx 20$ ).

Un'alternativa possibile è la reazione di metallazione diretta usando un precursore metallico recante un legante basico (p.e un acetato o un acetilacetato), sfruttando in qualche modo l'effetto sinergico della base (anche se debole) e della disponibilità del centro metallico di agire da acido di Lewis per il carbene che si viene liberando.<sup>41</sup>

15

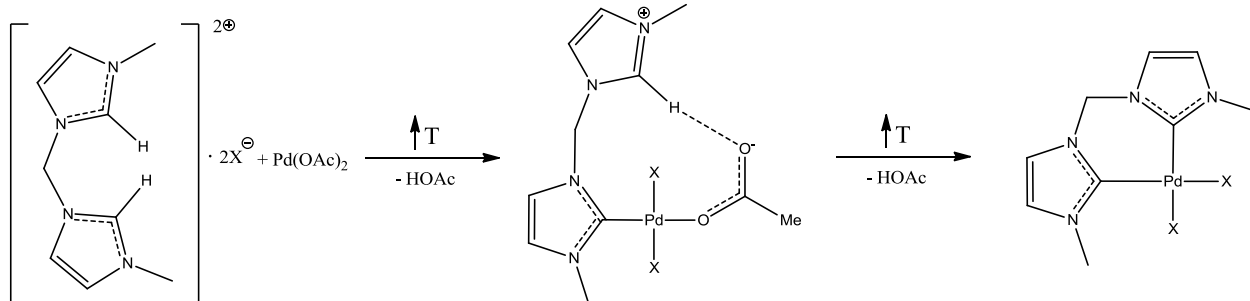


Figura 16

Di limitato utilizzo è la metodica che prevede la reazione di addizione ossidativa di derivati imidazolici su complessi in basso stato di ossidazione, come nell'esempio riportato nello schema sottostante.<sup>42</sup>



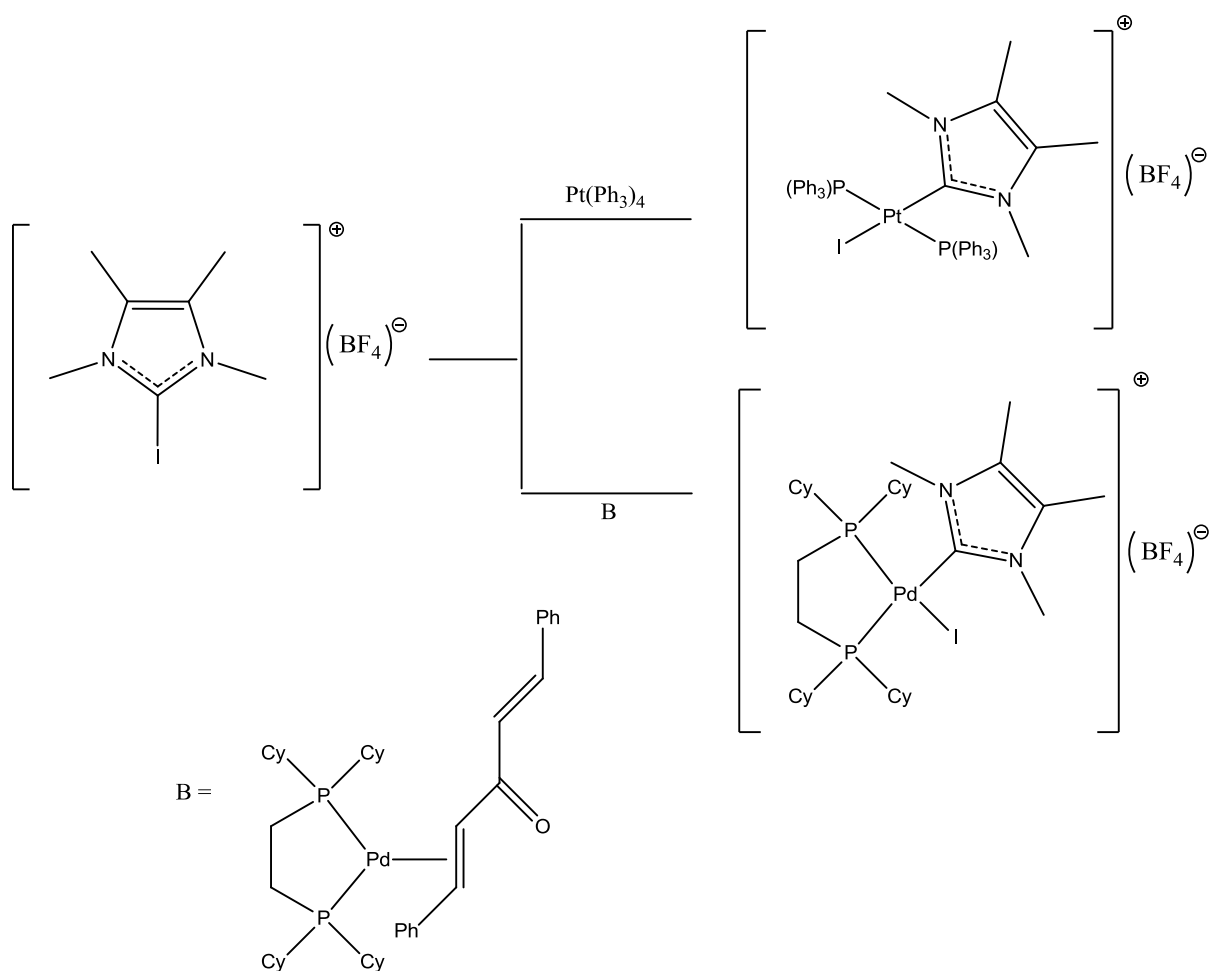


Figura 17

Una via di sintesi fortemente competitiva, soprattutto per la preparazione di complessi di palladio, platino, oro e rodio è quella che utilizza una reazione di transmetallazione.<sup>43</sup> Tale metodologia prevede la sintesi preliminare del complesso carbenico di argento. Esso, a differenza del carbene libero, è stabile e può venir conservato e manipolato senza particolari precauzioni. La facilità con cui il carbene è poi trasferito al substrato metallico d'interesse deriva da una certa labilità del legame Ag-NHC e soprattutto dall'insolubilità nell'ambiente di reazione dell'alogenuro di argento che si forma.

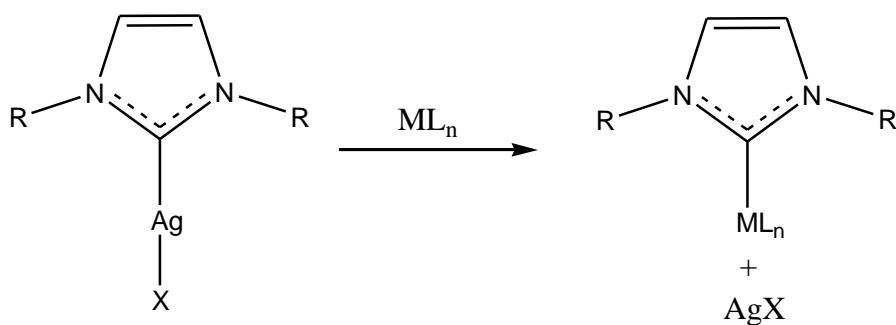


Figura 18

Parte degli studi riguardanti la sintesi e la reattività di complessi metallici (in particolare palladio)

aventi come leganti ancillari specie carbeniche (mono, bi o tri dentate) interessa in particolar modo composti aventi coordinato sul centro metallico anche un residuo alchilico. Questo perché in molti processi catalitici questa classe di molecole è spesso proposta come intermedio di reazione;<sup>44</sup> l'importanza quindi di determinarne le proprietà da un punto di vista sperimentale è estremamente elevata. Una delle problematiche principali riguarda la possibile presenza di processi decompositivi. Questo può avvenire soprattutto perché generalmente il gruppo R e la funzione NHC si trovano reciprocamente in posizione CIS, ciò favorisce processi di eliminazione riduttiva con formazione di un sale di alchil imidazolio.

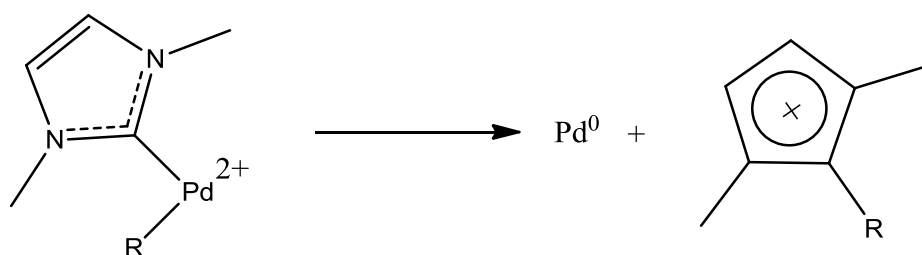


Figura 19

A seguito di studi cinetici, il meccanismo proposto prevede l'avvicinamento dei due leganti (carbenico ed alchilico), seguito un'eliminazione concertata senza la previa dissociazione di leganti spettatori (infatti operando in eccesso di leganti ancillari la costante cinetica non viene influenzata);<sup>45,46</sup> successivi studi teorico-computazionali hanno confermato il meccanismo proposto, indicando anche che il processo non è interessato da decoordinazioni dei leganti spettatori prima dell'eliminazione del sistema alchilil-carbenico,<sup>47</sup> come si evince dall'esempio riportato nello schema di seguito riportato.

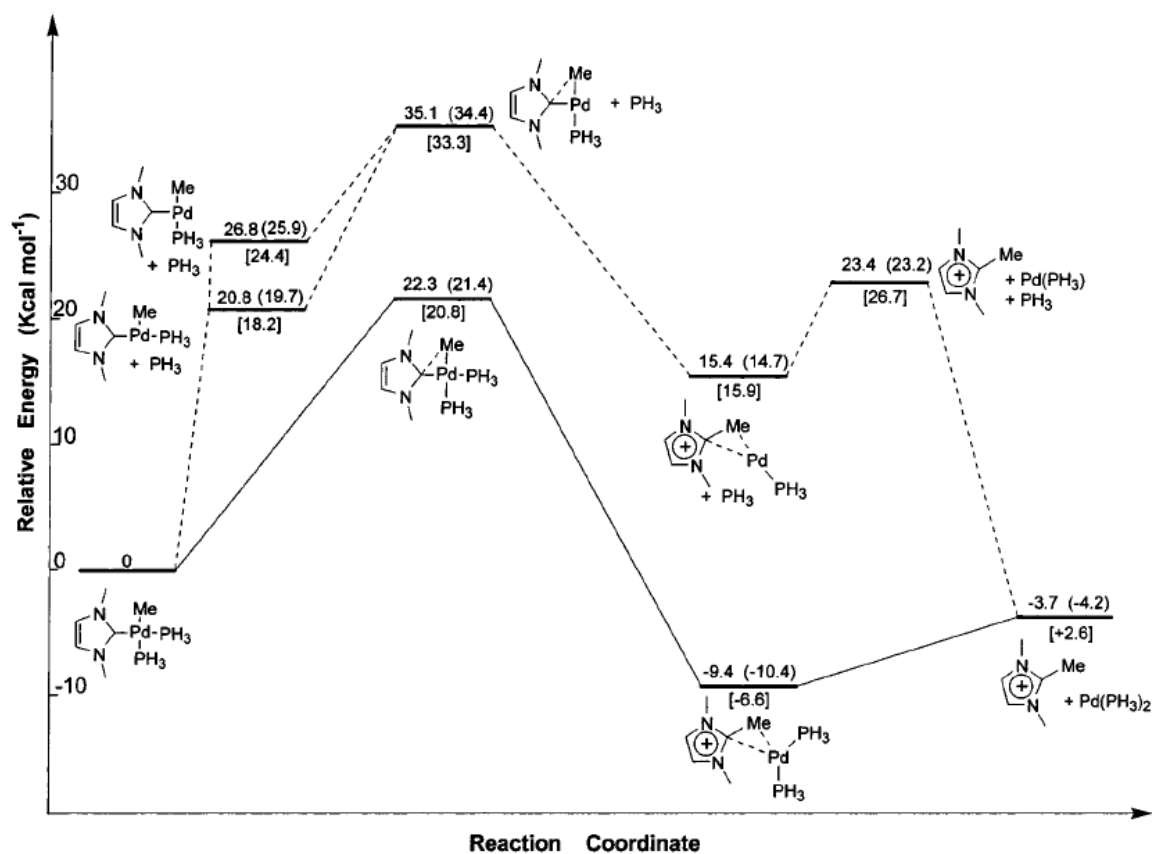


Figura 20

Lo schema confronta i profili di energia potenziale per la reazione di eliminazione riduttiva tra un complesso a 4 leganti (rappresentato dalla linea continua) ed un complesso con una dissociazione preventiva di uno dei leganti spettatori (rappresentato dalla linea tratteggiata). Come espresso poc'anzi, il primo meccanismo prevede il percorso a minore energia.

Inoltre la cinetica di reazione è influenzata anche dalle caratteristiche dei leganti spettatori. Impiegare un legante chelante rispetto a 2 monodentati provoca un innalzamento del valore di energia di attivazione, facendo sì che i primi sfavoriscano l'eliminazione riduttiva. Addirittura, impiegando leganti bis-carbenici chelati su complessi idrocarbilo di Palladio(II), l'eliminazione riduttiva non avviene.<sup>48</sup> Il motivo riguarda il cosiddetto "bite angle"; i leganti spettatori monodentati, essendo meno vincolati, tenderanno a posizionarsi il più distante possibile l'uno dall'altro, facendo in modo che il legante carbenico ed il legante alchilico riducano il loro angolo avvicinandosi. In questo modo essi favoriscono la sovrapposizione orbitale, con conseguente incremento della velocità di reazione (abbassamento energia di attivazione a parità di altre condizioni di reazione).<sup>47</sup>

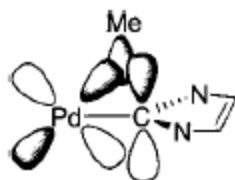


Figura 21

Le conclusioni che si ricavano anche da studi teorico-computazionali sono in accordo con quanto affermato poc'anzi. Infatti la presenza di leganti chelanti comporta un'eliminazione riduttiva più endotermica.<sup>49,50,51</sup>

Proprio come la rottura dei legami P-C nei catalizzatori a base fosfinica può disattivare il catalizzatore stesso, le reazioni di eliminazione riduttiva rappresentano un potenziale punto debole per le catalisi basate sui carbeni,<sup>52</sup> lo studio della stabilità di composti di questo tipo è perciò strategica e preliminare per valutarne la possibilità di impiegarli come catalizzatori.

Di grande importanza risultano essere le interazioni delle specie organopalladio con composti insaturi e/o polinsaturi in condizioni catalitiche che coinvolgono l'assemblaggio polimolecolare di alleni, monossido di carbonio ed un ampio range di nucleofili.<sup>53</sup> I prodotti di queste tipologie di reazioni includono allilammine, metacrilati, eterocicli e carbocicli.<sup>54,55,56</sup>

In questo caso può quindi essere interessante valutare se la stabilità è mantenuta quando si inseriscono piccole molecole insature (come i già citati alcheni, alchini, isonitrili) tra il legame Pd-CH<sub>3</sub>.

Queste tipologie di reazioni hanno un'importanza di primo piano, soprattutto per quanto concerne la formazione di legami C-C<sup>57,58,59,60,61</sup> e per reazioni di copolimerizzazione<sup>62</sup>.

In particolar modo reazioni di mono e bi-inserzione di substrati olefinici ed alchinnici su complessi metil derivati di palladio (II) vengono studiate fin dagli anni '70,<sup>63,64,65</sup> ed in letteratura sono rinvenibili un gran numero di pubblicazioni.<sup>66,67,68</sup>

Di grande interesse risulta essere il meccanismo di reazione proposto per questa tipologia di reazione (in particolare quando si impiegano leganti ancillari chelanti) che rispecchia il classico meccanismo di sostituzione nucleofila in complessi quadrato-planari. Il meccanismo prevede un intermedio penta-coordinato, senza quindi la preventiva dissociazione di uno dei leganti spettatori (carbene o alogeno).<sup>44</sup>

A questo proposito il nostro gruppo di ricerca ha recentemente messo a punto un protocollo di sintesi per la preparazione di complessi vinilici di Pd(II),<sup>69</sup> substrati potenzialmente utili per la sintesi di prodotti polienici, impiegando piridiltoeteri come leganti spettatori:

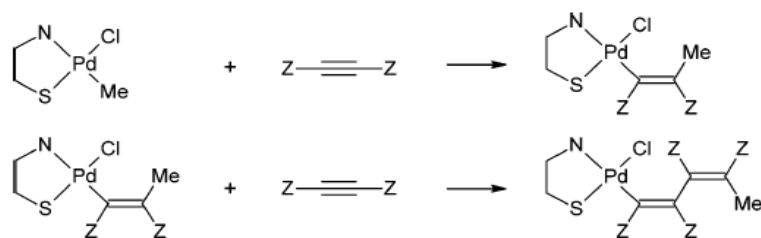


Figura 22

Dalla determinazione delle costanti cinetiche è emerso che i substrati palladio-metile sono notevolmente più reattivi dei corrispettivi derivati vinilici. Ulteriori differenziazioni nella velocità di reazione sono dovute alla diversa modulazione perpetrata nei confronti dei leganti ancillari, in particolar modo il sostituito in 6 alla piridina e dal gruppo legato allo zolfo. A fronte di studi cinetici e termodinamici, il meccanismo di reazione, come precedentemente affermato, può essere schematizzato nel seguente modo:<sup>69</sup>

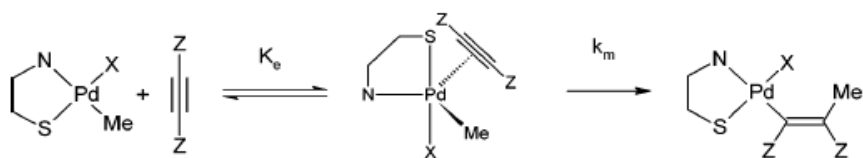


Figura 23

Come si può notare dallo schema soprastante l'intermedio pentacoordinato presenta il gruppo alchidico posizionato in uno dei tre angoli del piano trigonale; i restanti due sono occupati dal gruppo metilico e dall'azoto piridinico.

Fattore basilare è la distorsione imposta dalla particolare tipologia di leganti ancillari impiegati. Nello specifico, essa fa sì che il substrato iniziale abbia una geometria simile all'intermedio pentacoordinato, aumentando di fatto la velocità di reazione;<sup>69</sup> motivo per cui l'impiego, per esempio un gruppo metilico, in 6 all'azoto piridinico (Figura 19) ha un'influenza enormemente marcata sulla costante cinetica.

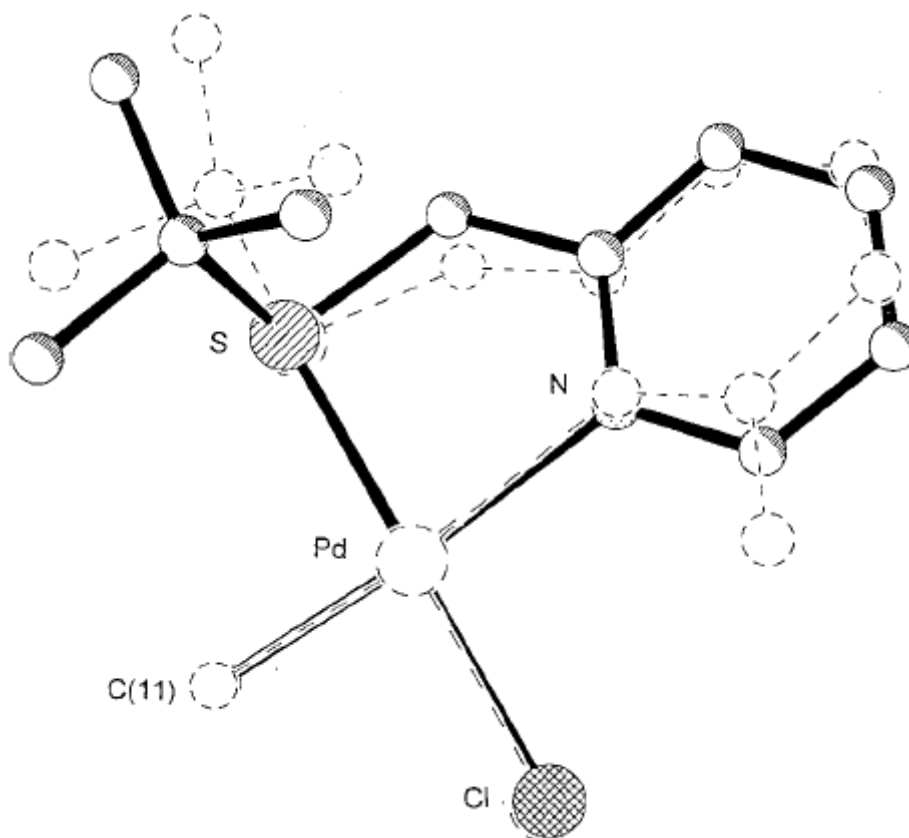


Figura 24

La figura rappresenta la sovrapposizione fra due strutture ottenute mediante spettroscopia ai raggi X in cui viene messa in evidenza l'influenza sterica del sostituente in 6 alla piridina.

## 1.4 Obiettivi

In questo lavoro di tesi si è voluto verificare le possibilità di sintetizzare derivati stabili di complessi vinilici di Pd(II) con leganti spettatori NHC-piridinici al fine di valutarne la loro reattività.

Altro problema che è stato vagliato è la reattività dei complessi NHC-Pd-Cl-Me con substrati isonitrilici, cercando di valutare se sono possibili reazioni di inserzione e se a queste fanno seguito processi decompositivi .

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1.1 Solventi e reagenti

Il diclorometano e l'acetonitrile sono stati preventivamente anidrificati per distillazione su calcio idruro. L'etere etilico è stato anidrificato per riscaldamento a reflusso e successiva distillazione su benzofenone e sodio metallico.

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

La resina a scambio ionico (DOWEX 21K Cl<sup>-</sup>), per la clorurazione dei sali di imidazolio prima di essere utilizzata viene lasciata in metanolo per 24 ore sotto agitazione (20 mL di solvente per 5 grammi di resina). Dopo filtrazione su gooch, viene lavata con 3-4 aliquote da 5 mL ciascuna di metanolo. Tale procedimento si rende necessario per ripulire la resina da eventuali residui di lavorazione.

I sali di imidazolio [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr, [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr e [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr, utilizzati erano già stati preparati presso il gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il lavoro di tesi.<sup>70</sup>

23

### 2.1.2 Strumentazione

Gli spettri <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C-NMR sono stati ottenuti con uno spettrometro NMR Bruker® Advance 300.

I calcoli computazionali sono stati effettuati con il pacchetto software Material Studio utilizzando il metodo PBE<sup>84</sup> (pure DFT) impiegando un basis set a basi numeriche double- $\zeta$  polarizzate.<sup>85</sup>

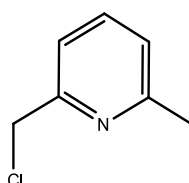
L'elaborazione finale è stata svolta tramite il calcolatore IBM SP6/5376 presso il consorzio interuniversitario Cineca di Bologna.



## 2.2 SINTESI DEI LEGANTI

### 2.2.1 Sintesi dei sali di imidazolio

#### 2.2.1.1 2-clorometil 6-metil piridina



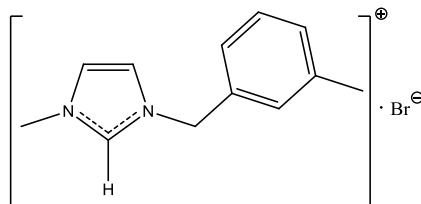
In un pallone a 2 colli da 250 mL vengono sciolti in atmosfera inerte (Argon) 5.000 g (40.6 mmol) di 2-idrossimetil 6-metil piridina; vengono successivamente aggiunti 9.05 mL (6.5733 g, 64.9 mmol) di trietil-ammina sciolti in 120 mL di diclorometano anidro ed il sistema è raffreddato con un bagno a ghiaccio. Alla soluzione così predisposta vengono addizionati lentamente 4.71 mL (6.9758 g, 60.9 mmol) di metan-solfonil-cloruro. Dopo qualche minuto si nota un deciso intorbidimento della soluzione. Si lascia sotto agitazione per 30 minuti a 0°C, per 2 ore a temperatura ambiente ed infine a riflusso per 14 ore. Alla fine si aggiungono 25 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 50 mL di NaHCO<sub>3</sub> e la fase organica viene separata mentre la fase acquosa viene estratta 2 volte con aliquote di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 20 mL). Le fasi organiche vengono combinate e lavate con 25 mL di H<sub>2</sub>O ed infine anidificate con MgSO<sub>4</sub>. Una volta filtrato e tirato a secco, il prodotto si presenta come un olio denso di color marrone.

24

Si sono ottenuti 5.0236 g di prodotto, pari ad una resa del 87.4 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 2.57 (s, 3H, Py-CH<sub>3</sub>), 4.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 7.11 (d, 1H, J = 7.7, H<sup>5</sup>), 7.29 (d, 1H, J = 7.7, H<sup>3</sup>), (d, 1H, J = 7.7, H<sup>4</sup>).

### 2.2.1.2 [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]HBr



In un pallone da 100 mL si sono aggiunti in atmosfera inerte (Argon) 2.2188 g (15.4 mmol) di 2-clorometil 6-metil piridina, 1.38 mL (1.4180 g, 17.27 mmol) di 1-metil imidazolio e 2.80 g (23.55 mmol) di KBr in 45 mL di acetonitrile anidro; il sistema è lasciato sotto vigorosa agitazione per 48 ore a temperatura ambiente.

Trascorso questo periodo la miscela di reazione è portata a secco, ripresa con diclorometano e filtrata su celite. La soluzione limpida risultante viene ridotta di volume e per aggiunta di dietil etere si ottiene la precipitazione del prodotto, sotto forma di liquido denso e viscoso, di colore marrone scuro che solidifica se lasciato a tirare per qualche con una pompa da vuoto.

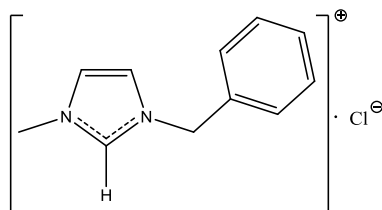
25

Si sono ottenuti 3.8985 g di prodotto, pari ad una resa del 94.4%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 2.52 (s, 3H, Py-CH<sub>3</sub>), 4.08 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.67 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.15 (d, 1H, J = 7.2, H<sup>3</sup>), 7.32 (bt, 1H, H<sub>im</sub>), 7.56-7.66 (m, 3H, H<sup>5</sup>, H<sup>4</sup>, H<sub>im</sub>), 10.7 (s, 1H, NCHN).

I bromuri di imidazolio [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr, [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr e [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr, sono stati sintetizzati in maniera del tutto analoga, e la loro caratterizzazione si accorda con quella già riportata in letteratura.<sup>71</sup>

### 2.2.1.3 [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HCl



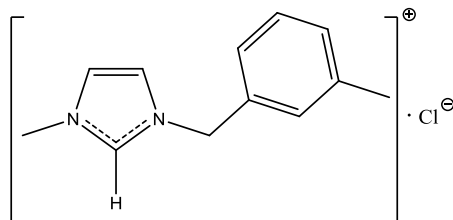
In una beuta da 100 mL vengono sospesi 5 g di resina a scambio ionico (DOWEX 21K Cl<sup>-</sup>) in 15 mL di metanolo. Si aggiungono quindi 0.2899 g (1.14 mmol) di [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr sciolti in altri 5 mL di metanolo. Si lascia sotto vigorosa agitazione per 24 ore, avvalendosi di un agitatore ad oscillazione per non frammentare la resina. Trascorso questo periodo di tempo la soluzione surnatante viene separata dalla resina per filtrazione su millipore. La resina è quindi lavata con due aliquote di metanolo ( 2x10 mL). Riunite tutte le frazioni si tira a secco e si riprende con circa 5 mL di diclorometano. La precipitazione del prodotto come liquido denso di colorazione marrone viene indotta per aggiunta di una miscela *n*-esano/dietil etere (3:1). Lasciando a tirare in pompa da vuoto per circa 10 ore si ottiene la solidificazione del cloruro di imidazolio , che assume una colorazione marrone chiara.

26

Si sono ottenuti 0,1978 g di prodotto, pari ad una resa del 82.7%.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 4.06 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.78 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.26 (bt, 1H, H<sub>im</sub>), 7.29 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 7.61 (bt, 1H, H<sub>im</sub>), 7.75 (td, 1H, J = 7.6, 1.7 Hz, H<sup>4</sup>), 7.83 (d, 1H, J = 7.6 Hz, H<sup>3</sup>), 8.55 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H<sup>6</sup>), 11.0 (s, 1H, NCHN).

#### 2.2.1.4 [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]HCl



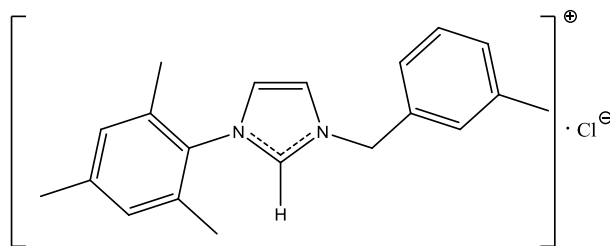
In una beuta da 100 mL vengono sospesi 5 g di resina a scambio ionico (DOWEX 21K Cl<sup>-</sup>) in 15 mL di metanolo. Si aggiungono quindi 0.3050 g (1.14 mmol) di [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]HBr sciolti in altri 5 mL di metanolo. Si lascia sotto vigorosa agitazione per 24 ore, utilizzando un agitatore ad oscillazione ed evitando così di polverizzare la resina. La resina è quindi lavata con due porzioni di metanolo (2x10 mL). Riunite tutte le frazioni si tira a secco e si riprende con circa 5 mL di diclorometano. Il prodotto è precipitato per aggiunta di una miscela *n*-esano/dietil etere (3:1) ed ha una consistenza di olio viscoso. Se ne ottiene la solidificazione lasciandolo a tirare in pompa da vuoto per qualche ora.

27

Si sono ottenuti 0,1800 g di prodotto, pari ad una resa del 70.6%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ : 2.52 (s, 3H, Py-CH<sub>3</sub>), 4.07 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.69 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.15 (d, 1H, J = 7.5, H<sup>5</sup>), 7.56-7.67 (m, 3H, H<sup>5</sup>, H<sup>4</sup>, H<sub>im</sub>), 11.0 (s, 1H, NCHN).

### 2.2.1.5 [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HCl



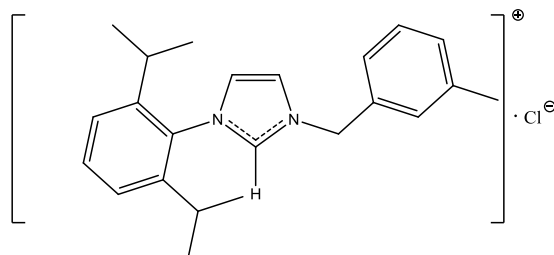
In una beuta da 100 mL vengono sospesi 5 g di resina a scambio ionico (DOWEX 21K Cl<sup>-</sup>) in 15 mL di metanolo. Si aggiungono quindi 0.4084 g (1.14 mmol) di [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr sciolti in altri 5 mL di metanolo. Si lascia sotto vigorosa agitazione per 24 ore, avvalendosi di un agitatore ad oscillazione per non frammentare eccessivamente la resina. Trascorso questo periodo di tempo la soluzione è separata dalla resina per filtrazione su millipore. La resina è quindi lavata con due aliquote di metanolo (2x10 mL). A questo punto tutte le frazioni vengono riunite e portate a secco. Il residuo viene estratto con acetone, e la soluzione risultante tirata a secco ottenendo un olio viscoso. Trattando etere-dietilico si ha la solidificazione del prodotto che assume una colorazione marrone chiaro.

28

Si sono ottenuti 0,3010 g di prodotto, pari ad una resa del 83.1%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 2.07 (s, 6H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3H, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 6.19 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.02 (bs, 2H, *m*-mesityl-H), 7.08 (bt, 1H, H<sub>im</sub>), 7.31 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 7.79 (td, 1H, J = 7.7, 1.8 Hz, H<sup>4</sup>), 8.00 (bt, 1H, H<sub>im</sub>), 8.05 (d, 1H, J = 7.7 Hz, H<sup>3</sup>), 8.56 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H<sup>6</sup>), 10.7 (s, 1H, NCHN).

### 2.2.1.6 [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HCl



In una beuta da 100 mL vengono sospesi 5 g di resina a scambio ionico (DOWEX 21K Cl<sup>-</sup>) in 15 mL di metanolo. Si aggiungono quindi 0.456 g (1.14 mmol) di [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr sciolti in altri 5 mL di metanolo. Si lascia sotto vigorosa agitazione per 24 ore, avvalendosi di un agitatore ad oscillazione per non frammentare la resina. Trascorso questo periodo di tempo la soluzione surnatante viene separata dalla resina per filtrazione su millipore. La resina è quindi lavata con due aliquote di metanolo ( 2x10 mL). A questo punto tutte le frazioni vengono riunite e portate a secco. Il residuo viene estratto con acetone, e la soluzione risultante tirata a secco ottenendo un olio viscoso. Trattando etere-dietilico si ha la solidificazione del prodotto che assume una colorazione marrone chiaro.

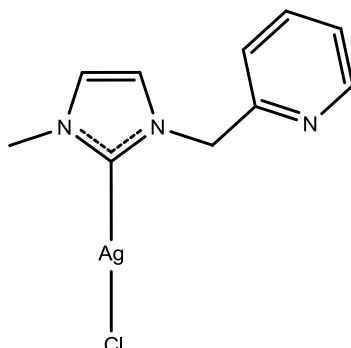
29

Si sono ottenuti 0,3883 g di prodotto, pari ad una resa del 95.7%.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 1.15 (s, 6H, J = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 6H, J = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 2.31 (septet, 2H, J = 6.8 Hz), 6.28 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.12 (bt, 1H, H<sub>im</sub>), 7.30 (m, 1H, H<sup>5</sup>), 7.32 (d, 2H, J = 7.9 Hz, *m*-aryl-H), 7.55 (t, H, J = 7.9 Hz, *p*-aryl-H), 7.79 (td, 1H, J = 7.7, 1.8 Hz, H<sup>4</sup>), 8.06 (d, 1H, J = 7.7 Hz, H<sup>3</sup>), 8.26 (bt, 1H, H<sub>im</sub>), 8.54 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H<sup>6</sup>), 10.7 (bt, 1H, NCHN).

## 2.3 Sintesi dei complessi carbenici di Argento

### 2.3.1 [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl



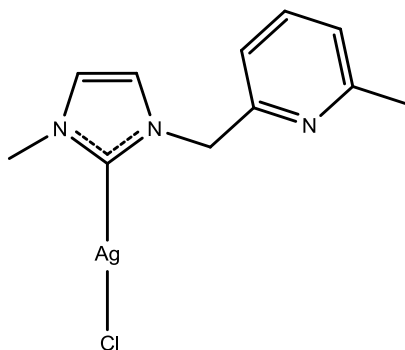
In un pallone codato da 50 mL vengono introdotti in atmosfera inerte (Argon) 0.1748 g (0.833 mmol) del sale [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HCl e 20 mL di diclorometano anidro. Alla soluzione si aggiungono in solido 0.1063 g (0.4583 mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si lascia in agitazione sostenuta per 18 ore a temperatura ambiente e al buio per evitare decomposizioni fotochimiche.

Trascorso questo periodo gran parte dell'ossido di argento si è dissolto. La miscela di reazione viene trattata con carbone attivo e filtrata su celite. La soluzione limpida ottenuta è ridotta a piccolo volume sotto vuoto, infine, la precipitazione del prodotto viene indotta dall'aggiunta di etere etilico. Il complesso di argento, che si presenta come un solido biancastro, viene separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.2183 g di prodotto pari ad una resa del 82.7 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$ : 3.87 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.41 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.05 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.20 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.26-7.32 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>3</sup>), 7.75 (td, 1H, J = 7.7, 1.8 Hz, H<sup>4</sup>), 8.59 (dd, 1H, J = 5.7, 1.7 Hz, H<sup>6</sup>).

### 2.3.2 [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]AgCl



In un pallone codato da 50 mL vengono introdotti in atmosfera inerte (Argon) 0.176 g (0.787 mmol) del sale [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]HCl e 20 mL di diclorometano anidro. Alla soluzione si aggiungono in solido 0.1004 g (0.433 mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si lascia in agitazione vigorosa per 18 ore a temperatura ambiente, mantenendo il sistema al buio per evitare decomposizioni fotochimiche.

Trascorso questo periodo la miscela di reazione viene trattata con carbone attivo e filtrata su celite.

La soluzione limpida ottenuta è ridotta a piccolo volume sotto vuoto, infine, la precipitazione del prodotto viene indotta dall'aggiunta di etere etilico. Il complesso di argento, che si presenta come un solido bianco, viene filtrato su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

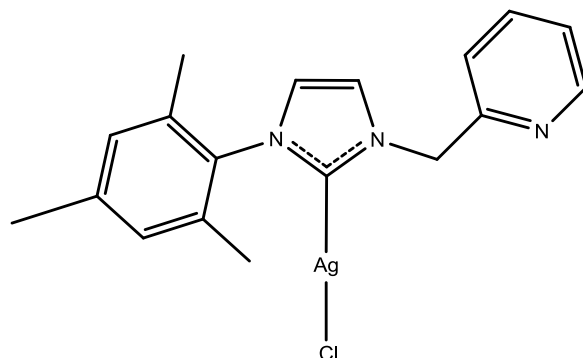
31

Si sono ottenuti 0.2106 g di prodotto pari ad una resa del 80.9%.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ : 2.55 (s, 3H, Py-CH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.34 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.04 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.05 (d, 1H, J = 7.5, H<sup>5</sup>), 7.15 (d, 1H, J = 7.5, H<sup>3</sup>), 7.20 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.61 (t, 1H, J = 7.7 Hz, H<sup>4</sup>).



### 2.3.3 [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl



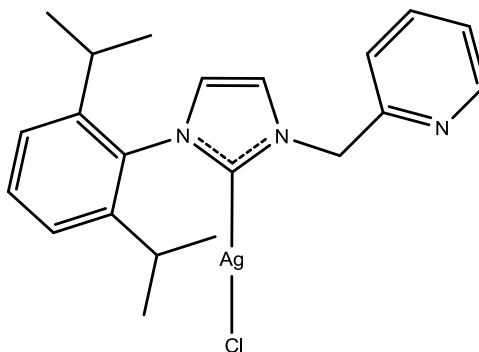
In un pallone codato da 50 mL vengono introdotti in atmosfera inerte (Argon) 0.270 g (0.912 mmol) del sale [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HCl e 20 mL di diclorometano anidro. Alla soluzione si aggiungono in solido 0.1063 g (0.503 mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si lascia quindi sotto agitazione per 18 ore a temperatura ambiente e al buio onde derive fotochimiche.

Trascorso questo periodo gran parte dell'ossido di argento si è dissolto. La miscela di reazione viene trattata con carbone attivo e filtrata su celite. La soluzione limpida ottenuta è ridotta a piccolo volume sotto vuoto, infine, la precipitazione del prodotto viene indotta dall'aggiunta di etere etilico. Il complesso di argento, che si presenta come un solido biancastro, viene separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.3427g di prodotto pari ad una resa del 89.1%.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 1.99 (s, 6H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3H, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 5.51 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 6.97 (bs, 3H, *m*-mesityl-H,H<sub>im</sub>), 7.28-7.34 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>3</sup>), 7.38 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.75 (td, 1H, J = 7.7, 1.8 Hz, H<sup>4</sup>), 8.63 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H<sup>6</sup>).

### 2.3.4 [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl



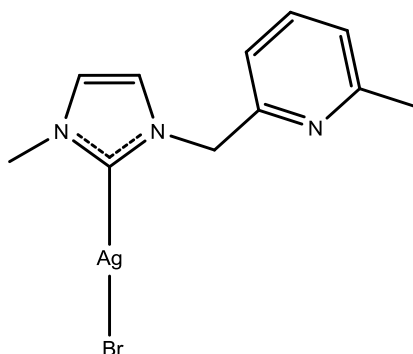
In un pallone codato da 50 mL ed in atmosfera inerte (Argon) vengono introdotti 0.303 g (0.844 mmol) del sale [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HCl e 20 mL di diclorometano anidro. Alla soluzione si aggiungono in solido 0.1050 g (0.4583 mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si lascia in agitazione vigorosa per 18 ore a temperatura ambiente e al buio per evitare decomposizioni fotochimiche.

Trascorso questo periodo gran parte dell'ossido di argento si è dissolto. La miscela di reazione viene trattata con carbone attivo e filtrata su celite. La soluzione limpida ottenuta è ridotta a piccolo volume ed infine, la precipitazione del prodotto viene indotta dall'aggiunta di etere etilico. Il complesso di argento, che si presenta come un solido biancastro, viene separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0,2773 g di prodotto pari ad una resa del 73.2%.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$ : 1.16 (s, 6H, J = 6.9 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 6H, J = 6.8 Hz, <sup>i</sup>Pr-CH<sub>3</sub>), 2.46 (septet, 2H, J = 6.8 Hz), 5.55 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.09 (d, 1H, J=1.7 Hz, H<sub>im</sub>), 7.32-7.35 (m, 4H, H<sup>5</sup>,H<sup>3</sup> *m*-aryl-H), 7.41 (d, 1H, J=1.7 Hz, H<sub>im</sub>), 7.54 (t, H, J = 7.8 Hz, *p*-aryl-H), 7.79 (td, 1H, J = 7.6, 1.8 Hz, H<sup>4</sup>), 8.65 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H<sup>6</sup>).

### 2.3.5 [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]AgBr



In un pallone codato da 50 mL vengono introdotti in atmosfera inerte (Argon) 0.4003 g (1.574 mmol) del sale [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr e 20 mL di diclorometano anidro. Alla soluzione si aggiungono in solido 0.2107 g (0.901 mmol) di Ag<sub>2</sub>O e si lascia in agitazione sostenuta per 16 ore a temperatura ambiente e al buio per evitare decomposizioni fotochimiche.

Trascorso questo periodo gran parte dell'ossido di argento si è dissolto. La miscela di reazione viene trattata con carbone attivo e filtrata su celite. La soluzione limpida ottenuta è ridotta a piccolo volume sotto vuoto, infine, la precipitazione del prodotto viene indotta dall'aggiunta di etere etilico. Il complesso di argento, che si presenta come un solido biancastro, viene separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

34

Si sono ottenuti 0.3527 g di prodotto pari ad una resa del 62.05 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$ : 2.55 (s, 3H, Py-CH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.34 (s, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 7.04 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.07 (d, 1H, J = 7.5, H<sup>5</sup>), 7.15 (d, 1H, J = 7.5, H<sup>3</sup>), 7.20 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.61 (t, 1H, J = 7.7 Hz, H<sup>4</sup>).

I bromuri di imidazolio [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgBr, [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgBr e [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgBr, sono stati sintetizzati in maniera del tutto analoga, e la loro caratterizzazione si accorda con quella già riportata in letteratura.<sup>71</sup>

## 2.4 Sintesi precursori Pd(II) con COD

### 2.4.1 CODPdCl<sub>2</sub>

In un pallone da 500 mL vengono sciolti 1,3191 g (22.76 mmol) di NaCl in 150 mL di metanolo. Si aggiungono quindi 2.0056 g (11.28 mmol) di PdCl<sub>2</sub> e la sospensione risultante viene lasciata sotto agitazione per 12 ore ottenendo alla fine una soluzione giallo-arancione di Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. Si filtra per eliminare eventuali tracce di residui insolubili ed alla soluzione così trattata sono aggiunti 4.13 mL (3.6427 g, 33.7 mmol) di 1.5 ciclottadiene (COD). La soluzione schiarisce e quasi simultaneamente si osserva la precipitazione di un solido giallo. Si lascia sotto agitazione ancora per 1 ora. Il prodotto viene quindi separato per filtrazione su gooch, lavato più volte con piccole aliquote di metanolo e lasciato seccare in pompa da vuoto

Si sono ottenuti 3.121 g di prodotto pari ad una resa del 91.5 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 2.54-2.63 m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.91-2.95 m, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.29-6.37 m, 4H, CH).

35

### 2.4.2 CODPdMeCl

In un pallone codato da 100 mL ed in atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) vengono sciolti 1.1999 g (4.21 mmol) di CODPdCl<sub>2</sub> in 60 mL di diclorometano anidro, accertandosi che la dissoluzione sia completa. Alla soluzione vengono aggiunti 0.92 mL di Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.1877 g, 6.67 mmol). La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione per 48 ore a 25 °C. Si ottiene infine una soluzione quasi incolore con qualche traccia di palladio metallico. Si aggiunge carbone attivo e si filtra su celite. La soluzione filtrata, dopo essere stata raffreddata in un bagno a ghiaccio e portata a secco in linea da vuoto. Il solido bianco ottenuto viene trasferito in un gooch e lavato più volte con piccole aliquote di etere etilico per eliminare lo Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl formatosi.

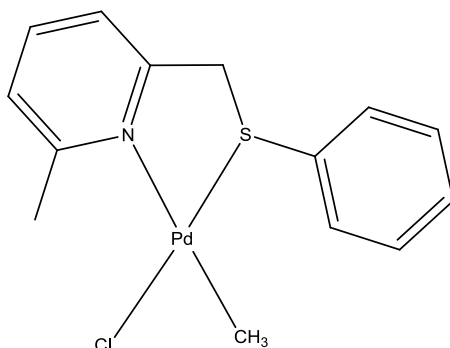
Il complesso finale così ottenuto viene seccato sotto-vuoto.

Si sono ottenuti 1.0577 g di prodotto finale pari a il 94.7 % di resa.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 1.20, (s,3H, CH<sub>3</sub>), 2.45-2.72 m, 8H, CH<sub>2</sub>), 5.13-5.21 m, 2H, CH), 5.89-5.98 m, 2H, CH).<sup>72</sup>

## 2.5 Sintesi complessi precursori di Pd(II) con NS

### 2.5.1 Metil Cloro (2-fenil tiometil-6-metil piridina) Palladio(II) – [PdCl(Me)(MeN-SPh)]



Ad una soluzione di 0.800 g, (3.02 mmol) di [PdCl(Me)(COD)] in 50 mL di toluene anidro, vengono aggiunti 0,710 g (3.30 mmol) di MeN-SPh mantenendo il sistema in atmosfera inerte a temperatura ambiente. Dopo 15 minuti si inizia ad osservare la precipitazione di un solido giallo. Dopo 3 ore la miscela di reazione viene portata a secco ed il residuo ottenuto viene ripreso con diclorometano anidro, trattato con carbone attivo e filtrato su celite. Dopo aver ridotto a piccolo volume la soluzione risultante, la precipitazione del complesso finale è ottenuta per aggiunta di etere di etilico. Il prodotto giallo viene separato per filtrazione su gooch, lavato con dietil etere e *n*-pentano ed infine posto in essiccatore sotto vuoto.

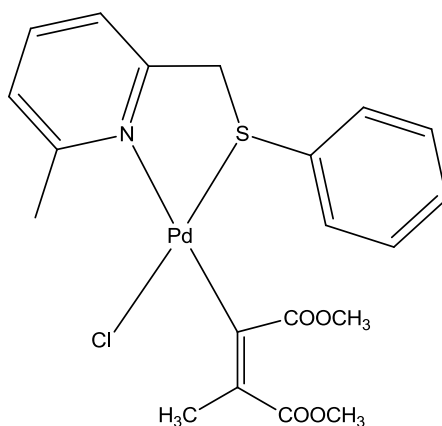
36

Si sono ottenuti 1.0429 g, pari ad una resa del 94.4%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 298\text{ K}$ , ppm)  $\delta$ : 1.14 (s, 3H, Pd- $\text{CH}_3$ ), 3.13 (s, 3H, py- $\text{CH}_3$ ), 4.63 (broad AB system, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 7.02 (d, 1H,  $J = 7.7\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^5$ ), 7.13 (d, 1H,  $J = 7.7\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ), 7.30-7.38 (m, 3H, SPh), 7.13 (t, 1H,  $J = 7.7\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^4$ ), 7.72-7.75 (m, 3H, SPh).

## 2.6 Sintesi dei complessi vinilici di Pd(II)

### 2.6.1 Sintesi del complesso [PdCl(ZC=CZMe)Me(MeN-SPh) (Z=COOCH<sub>3</sub>)



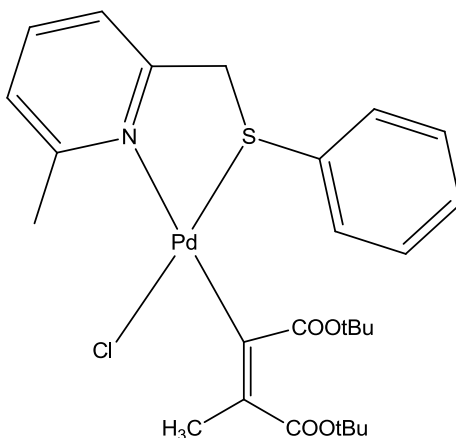
Ad una soluzione ottenuta sciogliendo (0.300 g, 0.81 mmol) di [PdCl(Me)(MeN-SPh)] in 20 mL di diclorometano anidro, vengono aggiunti 109  $\mu$ L (0.129 g, 0.89 mmol) di dimetil acetilendicarbossilato (DMAD) mantenendo il sistema in atmosfera inerte di argon. La miscela di reazione è lasciata sotto vigorosa agitazione per quattro ore a temperatura ambiente (25 °C). Trascorso questo periodo la soluzione viene concentrata a piccolo volume (circa 5 mL). Aggiungendo *n*-esano si ottiene la precipitazione di un solido giallo chiaro che viene separato per filtrazione su gooch (G4), lavato con *n*-esano e pentano ed infine posto in essiccatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.3945 g, pari ad una resa del 94.7%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$ : 2.49 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 3.15 (s, 3H, py-CH<sub>3</sub>), 3.66 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub> $\beta$ ), 3.81 (bs, 3H, COOCH<sub>3</sub> $\alpha$ ), 4.34 (d, 1H, J = 16 Hz, CH<sub>2</sub>S); 4.99 (d, 1H, J = 16 Hz, CH<sub>2</sub>S); 7.07 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H<sup>5</sup>), 7.15 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H<sup>3</sup>), 7.28-7.38 (m, 3H, SPh), 7.56 (t, 1H, J = 7.5 Hz, H<sup>4</sup>), 7.67 (bd, 2H, SPh).

## 2.6.2

## Sintesi del complesso [PdCl(Z=CZMe)Me(MeN-SPh) (Z=COOt-Bu)



Ad una soluzione ottenuta sciogliendo (0.300 g, 0.81 mmol) di [PdCl(Me)(MeN-SPh)] in 20 mL di diclorometano anidro, vengono aggiunti 0.201 g, (0.89 mmol) di di-*t*-butil acetilendicarbossilato (*t*-BuMA) solido, mantenendo il sistema sotto atmosfera di argon. La miscela di reazione è lasciata sotto agitazione per cinque ore a temperatura ambiente (25 °C). Trascorso questo periodo la soluzione viene concentrata a piccolo volume (circa 5 mL). Aggiungendo *n*-esano si ottiene la precipitazione di un solido giallo chiaro che viene separato per filtrazione su gooch (G4), lavato con *n*-esano e pentano ed infine posto in essiccatore sotto vuoto.

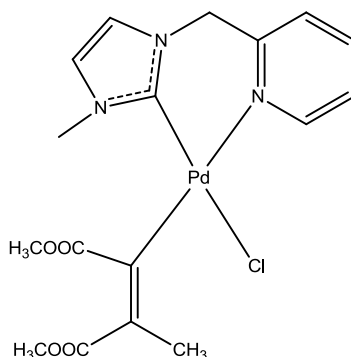
38

Si sono ottenuti 0.3969 g, pari ad una resa del 84.3%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T = 328 K, ppm)  $\delta$ : 1.46 (s, 9H, *t*-Bu $\beta$ ), 1.55 (bs, 9H, *t*-Bu $\alpha$ ), 2.39 (bs, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 3.16 (s, 3H, *py*-CH<sub>3</sub>), 4.37 (bs, 1H, CH<sub>2</sub>S); 4.97 (bs, 1H, CH<sub>2</sub>S); 7.01 (d, 1H, J = 7.7 Hz, H<sup>5</sup>), 7.12 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H<sup>3</sup>), 7.24-7.35 (m, 3H, SPh), 7.53 (t, 1H, J = 7.7 Hz, H<sup>4</sup>), 7.68 (bd, 2H, SPh).

## 2.7 Sintesi complessi carbenici

### 2.7.1 Sintesi [PdCl(ZC=CZMe)(Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py)] Z=COOMe



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.1244 g (0.244 mmol) del complesso [PdCl(ZC=CZMe)(MeN-SPh)] (Z=COOMe). A questa soluzione se ne aggiunge un'altra ottenuta sciogliendo 0.0880 g (0.244 mmol) di [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl in altri 10 mL di diclorometano. Tutte queste operazioni vengono svolte precauzionalmente in atmosfera inerte ( Argon ). Si può osservare il quasi istantaneo intorbidirsi della miscela di reazione (precipitazione di AgCl). Si lascia sotto agitazione per 30 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo aver aggiunto alla miscela di reazione del carbone attivo si filtra su millipore.

La soluzione limpida risultante è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico.

Il prodotto, che si presenta come un solido biancastro, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.1132 g di complesso pari ad una resa del 98.8 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 2.28 (bs, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 3.63 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>β), 3.82 (bs, 3H, COOCH<sub>3</sub>α), 4.04 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.44 (bd, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 6.80 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.05 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.36 (dd, 1H, J = 7.7, 5.7 Hz, 5-py), 7.50 ( d, 1H, J = 7.7 Hz , 3-py ), 7.84 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 9.52 (bs, 1H, 6-py).



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 233\text{ K}$ , ppm, segnali significativi)

Isomer A (60%)  $\delta$ : 2.12 (bs, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 3.60 (s, 3H,  $\text{COOCH}_3\beta$ ), 3.94 (s, 3H,  $\text{COOCH}_3\alpha$ ), 3.99 (s, 2H, N- $\text{CH}_3$ ), 5.08 (d, H,  $J = 14.8\text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2$ ), 5.79 (d, H,  $J = 14.8\text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2$ ), 6.83 (d, 1H,  $J = 1.7\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{im}}$ ), 7.09 (d, 1H,  $J = 1.8\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{im}}$ ), 9.57 (d, 1H,  $J = 5.6\text{ Hz}$ , 6-py).

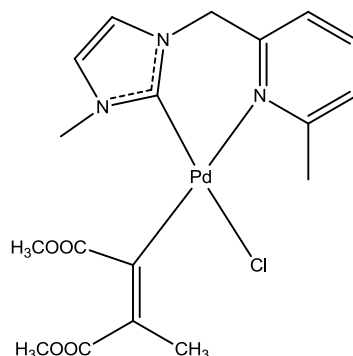
Isomer B (40%)  $\delta$ : 2.71 (bs, 3H, C- $\text{CH}_3$ ), 3.65 (s, 3H,  $\text{COOCH}_3\beta$ ), 3.71 (s, 3H,  $\text{COOCH}_3\alpha$ ), 4.06 (s, 2H, N- $\text{CH}_3$ ), 4.98 (d, H,  $J = 14.8\text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2$ ), 5.77 (d, H,  $J = 14.8\text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2$ ), 6.84 (d, 1H,  $J = 1.7\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{im}}$ ), 7.07 (d, 1H,  $J = 1.8\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{im}}$ ), 8.73 (d, 1H,  $J = 5.6\text{ Hz}$ , 6-py).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 253\text{ K}$ , ppm):

Isomer A (60%)  $\delta$ : 20.9 ( $\text{CH}_3$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 37.7 ( $\text{CH}_3$ , N- $\text{CH}_3$ ), 51.8 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 51.94 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 55.6 ( $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ ), 120.4 (CH,  $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 122.4 (CH,  $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 124.4 (CH, 5-py), 125.5 (CH, 3-py), 125.8 (C, Pd-C), 138.9 (CH, 4-py), 152.9 (C, 2-py), 157.2 (CH, 6-py), 164.6 (C,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 172.4 (C, CO), 173.0 (C, NCN), 177.3 (C, CO).

Isomer B (60%)  $\delta$ : 21.1 ( $\text{CH}_3$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 37.7 ( $\text{CH}_3$ , N- $\text{CH}_3$ ), 51.7 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 51.88 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ ), 120.4 (CH,  $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 122.4 (CH,  $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 124.4 (CH, 5-py), 125.1 (CH, 3-py), 125.2 (C, Pd-C), 139.1 (CH, 4-py), 152.9 (C, 2-py), 155.1 (CH, 6-py), 164.8 (C,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 173.6 (C, NCN), 176.1 (C, CO), 176.7 (C, CO).

Bande caratteristiche IR:  $\nu_{\text{CO}} 1709\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CN}} 1609\text{ cm}^{-1}$ ; pastiglia in Kbr.



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.1200 g (0.235 mmol) del complesso [PdCl(ZC=CZMe)(MeN-SPh)] (Z=COOMe). A questa soluzione se ne aggiunge un'altra ottenuta sciogliendo 0.0771 g (0.235 mmol) di [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]AgCl in altri 10 mL di diclorometano. Tutte queste operazioni vengono effettuate precauzionalmente in atmosfera inerte ( Argon ). Si può osservare la miscela di reazione intorbidirsi quasi immediatamente (precipitazione di AgCl). Si lascia sotto agitazione per 30 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo trattato la miscela di reazione con carbone attivo si filtra su millipore.

41

La soluzione limpida risultante è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale è ottenuta per aggiunta di un'opportuna quantità di etere dietilico.

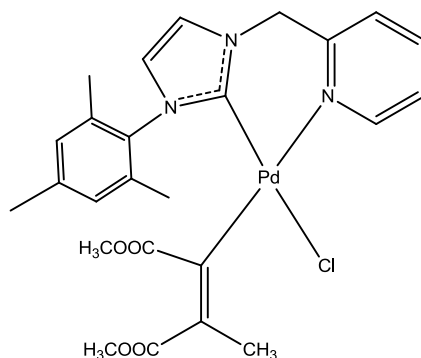
Il prodotto, che si presenta come un solido biancastro, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0979 g di prodotto pari ad una resa del 85.7 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 2.39 (bs, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 2.96 (s, 3H, py-CH<sub>3</sub>), 3.34 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>β), 3.58 (bs, 3H, COOCH<sub>3</sub>α), 3.98 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.03 (d, 1H, J =14.7 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.03 (d, 1H, J =14.7 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.83 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.09 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.29 (d, 1H, J = 7.7, Hz, 5-py), 7.38 ( d, 1H, J = 7.7 Hz , 3-py ), 7.75 (t, 1H, J = 7.7 Hz, 4-py).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 21.7 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 28.8 (CH<sub>3</sub>, py-CH<sub>3</sub>), 37.0 (CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>3</sub>), 50.8 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 51.1 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 56.4 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 120.3 (CH, CH<sub>im</sub>), 121.6 (CH, 3-py), 121.8 (CH, CH<sub>im</sub>), 127.6 (CH, 5-py), 127.6 (C, Pd-C), 138.1 (CH, 4-py), 153.2 (C, 2-py), 163.0 (C, C-CH<sub>3</sub>), 163.4 (CH, 6-py), 164.7 (C, CO), 175.5 (C, CO), 174.8 (C, NCN).

Bande caratteristiche IR: ν<sub>CO</sub> 1689 cm<sup>-1</sup> , ν<sub>CN</sub> 1608 cm<sup>-1</sup>; pastiglia in Kbr.



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.0996 g (0.195 mmol) del complesso [PdCl(ZC=CZMe)(MeN-SPh)] (Z=COOMe). A questa soluzione se ne aggiunge un'altra ottenuta sciogliendo 0.0821 g (0.195 mmol) di [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl in altri 10 mL di diclorometano. Tutte queste operazioni vengono svolte precauzionalmente in atmosfera inerte ( Argon ). Si può osservare il quasi istantaneo intorbidirsi della miscela di reazione (precipitazione di AgCl). Si lascia sotto agitazione per ulteriori 90 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo aver aggiunto alla miscela di reazione del carbone attivo si filtra su millipore.

42

La soluzione limpida risultante è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico.

Il prodotto, che si presenta come un solido biancastro, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0811 g di prodotto pari ad una resa del 72.3 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 2.09 (s, 6H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.27 (bs, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 3.58 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>β), 3.60 (bs, 3H, COOCH<sub>3</sub>α) 5.60 (bs, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 6.81 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.02 (s, 2H, *m*-mesityl-H), 7.25 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.40 (dd, 1H, J = 7.8, 5.7 Hz, 5-py), 7.59 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.92 (td, 1H, J = 7.7, 1.5 Hz, 4-py), 9.03 (bs, 1H, 6-py).

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 233 K, ppm)

Isomer A (35%) δ: 1.98 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 3H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3H, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>β), 3.69 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>α), 5.13 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-

CH<sub>2</sub>), 5.83 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.80 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.01 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.04 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.26 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.40 (m, 1H, J = 7.8, 5.7 Hz, 5-py), 7.60 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.91 (td, 1H, J = 7.7, 1.5 Hz, 4-py), 9.43 (d, 1H, J = 5.6 Hz, 6-py).

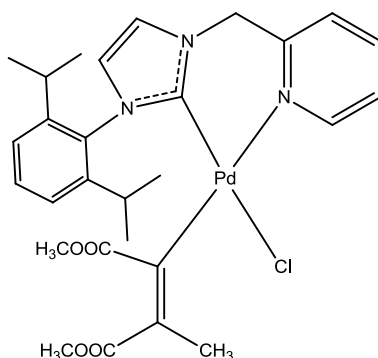
Isomer B (65%) δ: 2.05 (s, 3H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3H, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 3.48 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>β), 3.55 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>α), 5.21 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 5.90 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.81 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.01 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.04 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.28 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.40 (m, 1H, J = 7.8, 5.7 Hz, 5-py), 7.63 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.95 (td, 1H, J = 7.7, 1.5 Hz, 4-py), 8.60 (d, 1H, J = 5.6 Hz, 6-py).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 243 K, ppm):

Isomer A (45%) δ: 18.4 (CH<sub>3</sub>, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>3</sub>, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 18.7 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 51.8 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 51.9 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 55.6 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 120.8 (CH, CH<sub>im</sub>), 122.9 (CH, CH<sub>im</sub>), 125.4 (CH, 3-py), 125.5 (CH, 5-py), 128.7 (C, Pd-C), 128.8 (CH, *m*-mesityl-CH), 129.1 (CH, *m*-mesityl-CH), 134.4 (C, *i*-mesityl-C), 135.1 (C, *o*-mesityl-C), 135.2 (C, *o*-mesityl-C), 138.6 (C, *p*-mesityl-C), 139.2 (CH, 4-py), 153.1 (C, 2-py), 156.6 (CH, 6-py), 164.7 (C, C-CH<sub>3</sub>), 173.9 (C, CO), 175.3 (C, NCN), 177.2 (C, CO).

Isomer B (65%) δ: 18.4 (CH<sub>3</sub>, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 51.8 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 51.8 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 120.8 (CH, CH<sub>im</sub>), 123.0 (CH, CH<sub>im</sub>), 124.7 (C, Pd-C), 125.3 (CH, 3-py), 125.5 (CH, 5-py), 129.1 (CH, *m*-mesityl-CH), 129.1 (CH, *m*-mesityl-CH), 134.0 (C, *o*-mesityl-C), 135.1 (C, *o*-mesityl-C), 135.4 (C, *i*-mesityl-C), 138.7 (C, *p*-mesityl-C), 139.0 (CH, 4-py), 153.3 (C, 2-py), 154.8 (CH, 6-py), 164.8 (C, C-CH<sub>3</sub>), 175.4 (C, NCN), 176.5 (C, CO), 177.9 (C, CO).

Bande caratteristiche IR: ν<sub>CO</sub> 1692 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>CN</sub> 1605 cm<sup>-1</sup>; pastiglia in Kbr.



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.1198 g (0.235 mmol) del complesso [PdCl(ZC=CZMe)(MeN-SPh)] (Z=COOMe). A questa soluzione se ne aggiunge un'altra ottenuta sciogliendo 0.1085 g (0.235 mmol) di [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl in altri 10 mL di diclorometano. Tutte queste operazioni vengono svolte precauzionalmente in atmosfera inerte ( Argon ). Al mescolamento si può osservare la progressiva precipitazione di AgCl. Si lascia sotto agitazione per ulteriori 90 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo aver aggiunto alla miscela di reazione del carbone attivo si filtra su millipore.

La soluzione limpida risultante è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico.

Il prodotto, che si presenta come un solido biancastro, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.1353 g di prodotto pari ad una resa del 93.7 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 1.03 (bs, 6H, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.44 (bs, 3H, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.51 (bs, 3H, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 2.18 (bs, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 2.40 (bs, 2H, *i*-Pr-CH), 3.56 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>β), 3.59 (bs, 3H, COOCH<sub>3</sub>α), 5.56 (bs, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 6.85 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.27 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.29 (d, 2H, J = 7.8 Hz, *m*-aryl-H), 7.40 (dd, 1H, J = 7.7, 5.6 Hz, 5-py), 7.50 (t, 1H, J = 7.7 Hz, *p*-aryl-H), 7.61 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.93 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 9.19 (bs, 1H, 6-py).

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 233 K, ppm)

**Isomer A (60%)** δ: 0.90 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.14 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.30 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.63 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 2.54 (m, 2H, *i*-Pr-CH), 3.50 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>β), 3.61 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub>α), 5.24 (d, 1H, J = 14.9 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 5.94 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.85 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.24-7.30 (m, 3H, H<sub>im</sub>, *m*-aryl-H), 7.41 (dd, 1H, J = 7.7, 5.6 Hz, 5-

py), 7.49 (t, 1H, J = 7.7 Hz, *p*-aryl-H), 7.62 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.91 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 9.41 (bs, 1H, 6-py).

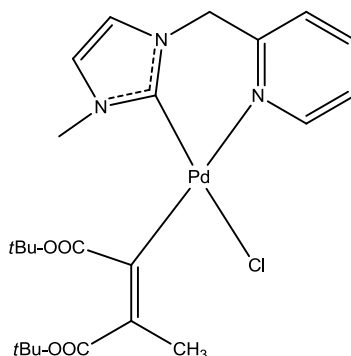
Isomer A (40%)  $\delta$ : 0.88 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.33 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.50 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 2.02 (m, 2H, *i*-Pr-CH), 2.54 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 3.48 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub> $\beta$ ), 3.53 (s, 3H, COOCH<sub>3</sub> $\alpha$ ), 5.16 (d, 1H, J = 14.9 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 5.87 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.85 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.24-7.30 (m, 3H, H<sub>im</sub>, *m*-aryl-H), 7.38 (dd, 1H, J = 7.7, 5.6 Hz, 5-py), 7.49 (t, 1H, J = 7.7 Hz, *p*-aryl-H), 7.64 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.95 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 8.53 (d, 1H, J = 4.6 Hz, 6-py).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 243 K, ppm):

Isomer A (60%)  $\delta$ : 20.7 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub> *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 24.1 (CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 24.6 (CH<sub>3</sub> *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 25.7 (CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 28.0 (CH, *i*-Pr-CH), 28.6 (CH, *i*-Pr-CH), 51.0 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 51.4 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 55.9 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 120.5 (CH, CH<sub>im</sub>), 123.6 (CH, *m*-aryl-CH), 123.7 (CH, *m*-aryl-CH), 124.2 (CH, CH<sub>im</sub>), 124.7 (CH, 3-py), 125.1 (C, Pd-C), 125.3 (CH, 5-py), 129.4 (CH, *p*-aryl-CH), 134.4 (C, *i*-aryl-C), 138.9 (CH, 4-py), 145.0 (C, *o*-aryl-C), 145.8 (C, *o*-aryl-C), 153.3 (C, 2-py), 156.2 (CH, 6-py), 164.4 (C, C-CH<sub>3</sub>), 172.9 (C, CO), 175.4 (C, CO), 175.6 (C, NCN).

Isomer B (40%)  $\delta$ : 20.7 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>3</sub> *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0 (CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 24.2 (CH<sub>3</sub> *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 28.3 (CH, *i*-Pr-CH), 28.6 (CH, *i*-Pr-CH), 50.9 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 51.4 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 56.0 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 120.5 (CH, CH<sub>im</sub>), 123.2 (CH, *m*-aryl-CH), 123.4 (CH, *m*-aryl-CH), 124.2 (CH, CH<sub>im</sub>), 124.6 (C, Pd-C), 124.6 (C, Pd-C), 124.8 (CH, 3-py), 125.0 (CH, 5-py), 129.5 (CH, *p*-aryl-CH), 134.7 (C, *i*-aryl-C), 139.1 (CH, 4-py), 145.0 (C, *o*-aryl-C), 146.3 (C, *o*-aryl-C), 153.2 (C, 2-py), 156.2 (CH, 6-py), 164.6 (C, C-CH<sub>3</sub>), 175.2 (C, CO), 175.8 (C, NCN), 176.4 (C, CO).

Bande caratteristiche IR:  $\nu_{\text{CO}}$  1706 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{CN}}$  1605 cm<sup>-1</sup>; pastiglia in Kbr.



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.1200 g (0.205 mmol) del complesso [PdCl(ZC=CZMe)(MeN-SPh)] (Z=COOtBu). A questa soluzione se ne aggiunge lentamente un'altra ottenuta sciogliendo 0.0741 g (0.205 mmol) di [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl in altri 10 mL di diclorometano. Tutte queste operazioni vengono svolte precauzionalmente in atmosfera inerte ( Argon ). Si può osservare il quasi istantaneo intorbidirsi della miscela di reazione (precipitazione di AgCl). Si lascia sotto agitazione per ulteriori 30 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo aver trattato la miscela di reazione con carbone attivo si filtra su millipore.

46

La soluzione limpida risultante, è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico.

Il prodotto, che si presenta come un solido biancastro, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0947 g di prodotto pari ad una resa del 85.0 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 1.42 (s, 9H, *t*-Bu β), 1.63 (bs, 9H, *t*-Bu α), 1.99 (bs, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 4.04 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.04 (bs, 1H, N-CH<sub>2</sub>), 5.73 (bs, 1H, N-CH<sub>2</sub>), 6.78 (d, 1H, J = 1.7 Hz, H<sub>im</sub>), 7.04 (d, 1H, J = 1.7 Hz, H<sub>im</sub>), 7.35 (dd, 1H, J = 7.7, 5.7 Hz, 5-py), 7.47 ( d, 1H, J = 7.7 Hz , 3-py ), 7.81 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 9.73 (bs, 1H, 6-py).

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 233 K, ppm,)

**Isomer A (50%)** δ: 1.38 (s, 9H, *t*-Bu β), 1.53 (s, 9H, *t*-Bu α), 1.92 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.03 (d, 1H, J =14.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 5.73 (d, 1H, J =14.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.85 (d, 1H, J = 1.7 Hz, H<sub>im</sub>), 7.09 (d, 1H, J = 1.7 Hz, H<sub>im</sub>), 7.38 (m, 1H, 5-py), 7.51 ( d, 1H, J = 7.7 Hz , 3-py ), 7.85 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 9.49 (d, 1H, J = 5.7, 6-py).

Isomer B (50%)  $\delta$ : 1.14 (s, 9H, *t*-Bu  $\beta$ ), 1.44 (s, 9H, *t*-Bu  $\alpha$ ), 2.53 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.05 (d, 1H, J = 14.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 5.64 (d, 1H, J = 14.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.85 (d, 1H, J = 1.7 Hz, H<sub>im</sub>), 7.09 (d, 1H, J = 1.7 Hz, H<sub>im</sub>), 7.40 (m, 1H, 5-py), 7.57 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.90 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 8.65 (d, 1H, J = 5.7, 6-py).

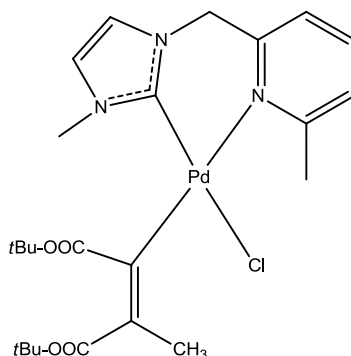
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 253 K, ppm):

Isomer A (85%)  $\delta$ : 20.8 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 28.2 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub>  $\beta$ ), 28.6 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub>  $\alpha$ ), 37.6 (CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>3</sub>), 55.6 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 79.2 (C, *t*-Bu-C  $\beta$ ), 79.8 (C, *t*-Bu-C  $\alpha$ ), 120.4 (CH, CH<sub>im</sub>), 122.2 (CH, CH<sub>im</sub>), 124.0 (CH, 5-py), 125.4 (CH, 3-py), 126.3 (C, Pd-C), 138.6 (CH, 4-py), 153.0 (C, 2-py), 157.6 (CH, 6-py), 163.7 (C, C-CH<sub>3</sub>), 170.4 (C, CO), 174.4 (C, NCN), 176.3 (C, CO).

Isomer B (15%) (Not detectable).

Bande caratteristiche IR:  $\nu_{\text{CO}}$  1692 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{CN}}$  1602 cm<sup>-1</sup>; pastiglia in Kbr.





In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.1007 g (0.172 mmol) del complesso [PdCl(ZC=CZMe)(MeN-SPh)] (Z=COOtBu). A questa soluzione se ne aggiunge lentamente un'altra ottenuta sciogliendo 0.0569 g (0.172 mmol) di [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]AgCl in 10 mL di diclorometano. Tutte queste operazioni vengono svolte precauzionalmente in atmosfera inerte ( Argon ). Si può osservare il quasi istantaneo intorbidimento della miscela di reazione per la precipitazione di AgCl. Dopo aver lasciato sotto agitazione per ulteriori 30 minuti a temperatura ambiente, ed aver trattato la miscela di reazione con carbone attivo si filtra su millipore.

La soluzione limpida risultante, è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene ottenuta aggiungendo un'opportuna quantità di etere dietilico.

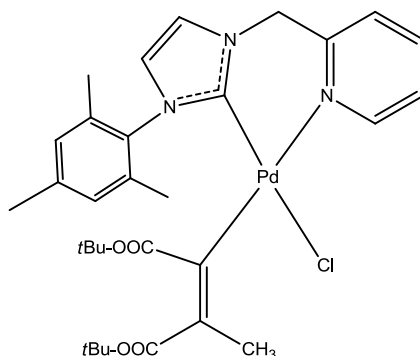
Il prodotto, che si presenta come un solido biancastro, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0837 g di prodotto pari ad una resa del 87.2 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 1.20 (s, 9H, *t*-Bu β), 1.45 (s, 9H, *t*-Bu α), 2.40 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 2.96 (s, 3H, py-CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 5.01 (d, 1H, J =14.5 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.09 (d, 1H, J =14.7 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.84 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.08 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.28 (d, 1H, J = 7.7, Hz, 5-py), 7.37 ( d, 1H, J = 7.7 Hz , 3-py ), 7.74 (t, 1H, J = 7.7 Hz, 4-py).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 21.9 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 28.1 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub> β), 28.2 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub> α), 28.4 (CH<sub>3</sub>, py-CH<sub>3</sub>), 37.0 (CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>3</sub>), 56.5 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 78.4 (C, *t*-Bu-C β), 78.5 (C, *t*-Bu-C α), 120.4 (CH, CH<sub>im</sub>), 121.6 (CH, 3-py), 121.9 (CH, CH<sub>im</sub>), 125.3 (CH, 5-py), 127.4 (C, Pd-C), 138.1 (CH, 4-py), 153.6 (C, 2-py), 163.0 (C, C-CH<sub>3</sub>), 163.4 (C, CO), 164.0 (CH, 6-py), 172.1 (C, CO), 176.9 (C, NCN).

Bande caratteristiche IR: ν<sub>CO</sub> 1697 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>CN</sub> 1605 cm<sup>-1</sup>; pastiglia in Kbr.



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.0865 g (0.148 mmol) del complesso [PdCl(ZC=CZMe)(MeN-SPh)] (Z=COOtBu). A questa soluzione se ne aggiunge lentamente un'altra ottenuta sciogliendo 0.0622 g (0.148 mmol) di [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl in altri 10 mL di diclorometano. Tutte queste operazioni vengono svolte in via precauzionale in atmosfera inerte ( Argon ). Dopo il mescolamento si inizia ad osservare il progressivo intorbidimento della miscela di reazione dovuto alla precipitazione di AgCl. Si lascia sotto agitazione per ulteriori 90 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo aver trattato la miscela di reazione con carbone attivo si filtra su millipore.

49

La soluzione limpida risultante, è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico.

Il prodotto, che si presenta come un solido biancastro, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0714 g di prodotto pari ad una resa del 74.6 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 1.37 (bs, 9H, *t*-Bu β), 1.43 (s, 9H, *t*-Bu α), 2.09 (bs, 9H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 5.55 (bs, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 6.82 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 6.97 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.01 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.25 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.39 (ddd, 1H, J = 7.7, 5.6, 1.5 Hz, 5-py), 7.57 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.90 (td, 1H, J = 7.7, 1.5 Hz, 4-py), 9.44 (bs, 1H, 6-py).

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 233 K, ppm)

Isomer A (45%) δ: 1.10 (bs, 9H, *t*-Bu β), 1.41 (s, 9H, *t*-Bu α), 1.79, (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3H, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 5.17 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>),

5.88 (d, 1H, J =14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.85 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 6.91 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 6.99 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.24 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.39 (ddd, 1H, J = 7.7, 5.6,1.5 Hz, 5-py), 7.57 ( d, 1H, J = 7.7 Hz , 3-py ), 7.88 (td, 1H, J = 7.7, 1.5 Hz, 4-py), 9.56 (d, 1H, J = 5.6 Hz 6-py).

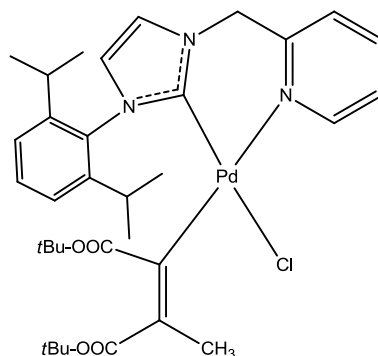
Isomer A (55%) δ:1.35 (bs, 9H, *t*-Bu β), 1.40 (s, 9H, *t*-Bu α), 2.02 (s, 3H, *o*- mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3H, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 2.31, (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 5.15 (d, 1H, J =14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 5.78 (d, 1H, J =14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.79 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.02 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.03 (s, 1H, *m*-mesityl-H), 7.26 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.43 (ddd, 1H, J = 7.7, 5.6,1.5 Hz, 5-py), 7.63 ( d, 1H, J = 7.7 Hz , 3-py ), 7.94 (td, 1H, J = 7.7, 1.5 Hz, 4-py), 8.62 (d, 1H, J = 5.6 Hz 6-py).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 243 K, ppm):

Isomer A (45%) δ: 18.3 (CH<sub>3</sub>, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 18.7 (CH<sub>3</sub>, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 20.7 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 28.0 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub> β), 28.1 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub> α), 55.8 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 77.6 (C, *t*-Bu-C β), 79.1 (C, *t*-Bu-C α), 120.3 (CH, CH<sub>im</sub>), 122.8 (CH, CH<sub>im</sub>), 124.9 (C, Pd-C), 125.0 (CH, 3-py), 125.2 (CH, 5-py), 128.2 (CH, *m*-mesityl-CH) , 128.5 (CH, *m*-mesityl-CH), 134.4 (C, *o*-mesityl-C), 135.5 (C, *i*-mesityl-C), 135.6 (C, *o*-mesityl-C), 138.4 (C, *p*-mesityl-C), 138.7 (CH, 4-py), 153.4 (C, 2-py), 156.6 (CH, 6-py), 164.0 (C, C-CH<sub>3</sub>), 172.1 (C, CO), 174.5 (C, CO), 176.3 (C, NCN).

Isomer B (45%) δ: 18.1 (CH<sub>3</sub>, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>, *o*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>, *p*-mesityl-CH<sub>3</sub>), 27.7 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub> β), 27.7 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub> α), 55.8 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 78.8 (C, *t*-Bu-C β), 78.9 (C, *t*-Bu-C α), 120.6 (CH, CH<sub>im</sub>), 122.7 (CH, CH<sub>im</sub>), 124.6 (CH, 3-py), 125.0 (CH, 5-py), 125.1 (C, Pd-C), 128.5 (CH, *m*-mesityl-CH) , 128.8 (CH, *m*-mesityl-CH), 134.1 (C, *o*-mesityl-C), 135.2 (C, *o*-mesityl-C), 135.6 (C, *i*-mesityl-C), 138.2 (C, *p*-mesityl-C), 139.1 (CH, 4-py), 153.3 (C, 2-py), 155.3 (CH, 6-py), 163.7 (C, C-CH<sub>3</sub>), 173.3 (C, CO), 174.1 (C, CO), 175.9 (C, NCN).

Bande caratteristiche IR: ν<sub>CO</sub> 1687 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>CN</sub> 1604 cm<sup>-1</sup>; pastiglia in Kbr.



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano 0.0584 g (0.099 mmol) del complesso [PdCl(ZC=CZMe)(MeN-SPh)] (Z=COOtBu). A questa soluzione se ne aggiunge un'altra ottenuta sciogliendo 0.0462 g (0.099 mmol) di [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl in altri 10 mL di diclorometano. Tutte queste operazioni vengono svolte precauzionalmente in atmosfera inerte ( Argon ). Si può osservare il progressivo intorbidirsi della miscela di reazione per la precipitazione di AgCl. Si lascia sotto agitazione per ulteriori 90 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo aver trattato la miscela di reazione con carbone attivo si filtra su millipore.

51

La soluzione limpida risultante, è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico.

Il prodotto, che si presenta come un solido biancastro, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0481 g di prodotto pari ad una resa del 70.0 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 1.01 (bs, 6H, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.33 (bs, 9H, *t*-Bu β), 1.42 (s, 12H, *t*-Bu α - *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.53 (bs, 3H, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 2.11 (bs, 5H, C-CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH), 2.37 (bs, 5H, C-CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH), 5.54 (bs, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 6.86 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.24 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.27 (d, 2H, J = 7.8 Hz, *m*-aryl-H), 7.40 (ddd, 1H, J = 7.7, 5.6, 1.5 Hz, 5-py), 7.47 (t, 1H, J = 7.8 Hz, *p*-aryl-H), 7.58 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.91 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 9.38 (bs, 1H, 6-py).

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 233 K, ppm)

**Isomer A (53%)** δ: 0.87 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.14 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.32 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 9H, *t*-Bu β), 1.38 (s, 9H, *t*-Bu α), 1.65 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.96 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 2.58 (m, 1H, *i*-Pr-CH), 5.19 (d, 1H, J = 14.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 5.91 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>),

6.86 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.21-7.25 (m, 3H, H<sub>im</sub>, *m*-aryl-H), 7.39 (m, 1H, Hz, 5-py), 7.49 (t, 1H, J = 7.7 Hz, *p*-aryl-H), 7.58 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.88 (td, 1H, J = 7.7, 1.5 Hz, 4-py), 9.66 (d, 1H, J = 5.7 Hz, 6-py).

Isomer B (47%)  $\delta$ : 0.85 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 9H, *t*-Bu  $\beta$ ), 1.34 (s, 9H, *t*-Bu  $\alpha$ ), 1.35 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.47 (d, 3H, J = 6.8 Hz, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 1.98 (m, 1H, *i*-Pr-CH), 2.21 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 5.18 (d, 1H, J = 14.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 5.83 (d, 1H, J = 14.8 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.84 (d, 1H, J = 1.8 Hz, H<sub>im</sub>), 7.21-7.25 (m, 3H, H<sub>im</sub>, *m*-aryl-H), 7.39 (m, 1H, Hz, 5-py), 7.47 (t, 1H, J = 7.7 Hz, *p*-aryl-H), 7.65 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.94 (td, 1H, J = 7.7, 1.5 Hz, 4-py), 8.56 (d, 1H, J = 5.7 Hz, 6-py).

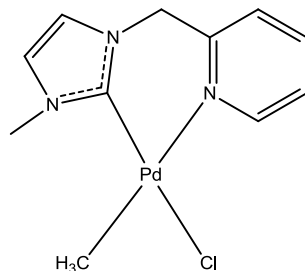
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 243 K, ppm):

Isomer A (53%)  $\delta$ : 20.8 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub> *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 24.1 (CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 24.9 (CH<sub>3</sub> *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 25.8 (CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 27.7 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub>  $\beta$ ), 27.9 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub>  $\alpha$ ), 28.1 (CH, *i*-Pr-CH), 28.7 (CH, *i*-Pr-CH), 55.8 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 77.6 (C, *t*-Bu-C  $\beta$ ), 78.4 (C, *t*-Bu-C  $\alpha$ ), 120.4 (CH, CH<sub>im</sub>), 123.4 (CH, CH<sub>im</sub>), 123.9 (CH, *m*-aryl-CH), 124.1 (CH, *m*-aryl-CH), 124.5 (CH, 3-py), 124.9 (CH, 5-py), 125.8 (C, Pd-C), 129.2 (CH, *p*-aryl-CH), 134.6 (C, *i*-aryl-C), 138.6 (CH, 4-py), 145.3 (C, *o*-aryl-C), 146.3 (C, *o*-aryl-C), 153.4 (C, 2-py), 156.9 (CH, 6-py), 163.7 (C, C-CH<sub>3</sub>), 170.0 (C, CO), 174.7 (C, CO), 176.8 (C, NCN).

Isomer B (47%)  $\delta$ : 21.1 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 22.5 (CH<sub>3</sub> *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 24.0 (CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 24.4 (CH<sub>3</sub> *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>, *i*-Pr-CH<sub>3</sub>), 27.7 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub>  $\beta$ ), 28.0 (CH<sub>3</sub>, *t*-Bu-CH<sub>3</sub>  $\alpha$ ), 28.3 (CH, *i*-Pr-CH), 28.6 (CH, *i*-Pr-CH), 55.8 (CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 78.7 (C, *t*-Bu-C  $\beta$ ), 79.0 (C, *t*-Bu-C  $\alpha$ ), 120.4 (CH, CH<sub>im</sub>), 123.1 (CH, CH<sub>im</sub>), 123.2 (CH, *m*-aryl-CH), 124.4 (CH, *m*-aryl-CH), 124.9 (CH, 5-py), 125.1 (CH, 3-py), 125.7 (C, Pd-C), 129.4 (CH, *p*-aryl-CH), 134.8 (C, *i*-aryl-C), 139.0 (CH, 4-py), 145.0 (C, *o*-aryl-C), 145.7 (C, *o*-aryl-C), 153.4 (C, 2-py), 155.1 (CH, 6-py), 164.1 (C, C-CH<sub>3</sub>), 172.9 (C, CO), 173.5 (C, CO), 176.9 (C, NCN).

Bande caratteristiche IR:  $\nu_{\text{CO}}$  1689 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{CN}}$  1605 cm<sup>-1</sup>; pastiglia in Kbr.

## 2.7.9 Sintesi [PdClMe(Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py)]



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.0993 g (0.267 mmol) del complesso CODPdClMe questa soluzione se ne aggiunge lentamente un'altra ottenuta sciogliendo 0.0843 g (0.267 mmol) di [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]AgCl in 5 mL di diclorometano anidro. Tutte queste operazioni vengono svolte in via precauzionale in atmosfera inerte ( Argon ). Dopo il mescolamento si inizia ad osservare il progressivo intorbidimento della miscela di reazione dovuto alla precipitazione di AgCl. Si lascia sotto agitazione per ulteriori 30 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo aver trattato la miscela di reazione con carbone attivo si filtra su millipore.

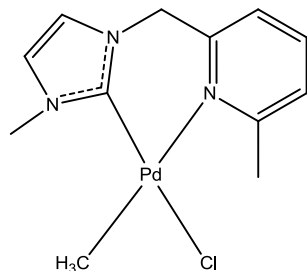
La soluzione limpida risultante, è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico.

Il prodotto, che si presenta come un solido bianco, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0774 g di prodotto pari ad una resa del 87.8 %.

<sup>1</sup>H-NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 0.81 (s, 3H, Pd-CH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 5.33 (bs, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 6.87 (d, 1H, J = 1.9 Hz, H<sub>im</sub>), 7.08 (d, 1H, J = 1.9 Hz, H<sub>im</sub>), 7.36 (ddd, 1H, J = 7.7, 5.3, 1.3 Hz, 5-py), 7.41 ( d, 1H, J = 7.7 Hz , 3-py ), 7.76 (td, 1H, J = 7.7, 1.6 Hz, 4-py), 9.23 (bs, 1H, 6-py).

### 2.7.10 Sintesi [PdClMe(Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me)]



In un pallone codato da 50 mL vengono sciolti in circa 10 mL di diclorometano anidro 0.0826 g (0.222 mmol) del complesso [PdCl(Me)(MeN-SPh)]. A questa soluzione se ne aggiunge lentamente un'altra ottenuta sciogliendo 0.0734 g (0.222 mmol) di [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]AgCl in 5 mL di diclorometano anidro. Tutte queste operazioni vengono svolte in via precauzionale in atmosfera inerte (Argon). Dopo il mescolamento si inizia ad osservare il progressivo intorbidimento della miscela di reazione dovuto alla precipitazione di AgCl. Si lascia sotto agitazione per ulteriori 30 minuti a temperatura ambiente, e quindi dopo aver trattato la miscela di reazione con carbone attivo si filtra su millipore.

La soluzione limpida risultante, è ridotta di volume e la precipitazione del complesso finale viene indotta dall'aggiunta di etere dietilico.

Il prodotto, che si presenta come un solido bianco, è separato per filtrazione su gooch e lasciato ad essiccare sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0673 g di prodotto pari ad una resa del 88.1 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ: 0.77 (s, 3H, Pd-CH<sub>3</sub>), 3.09 (s, 3H, py-CH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 2H, N-CH<sub>3</sub>), 4.93 (d, 1H, J = 14.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.08 (d, 1H, J = 14.6 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.83 (d, 1H, J = 1.9 Hz, H<sub>im</sub>), 7.05 (d, 1H, J = 1.9 Hz, H<sub>im</sub>), 7.19 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 5-py), 7.22 (d, 1H, J = 7.7 Hz, 3-py), 7.60 (t, 1H, J = 7.7 Hz, 4-py).

## 2.8 Studi di reattività

### 2.8.1 Studi di reattività dei derivati vinilici e confronto con substrati aventi differenti leganti ancillari

Gli studi di reattività dei tre complessi:  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py-Me})]$ ,  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})(\text{DPPQ-Me})]$  e  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})(\text{Me-N-CH}_2\text{-S-Ph})]$  con  $\text{Z} = \text{COOCH}_3$  sono stati condotti in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  realizzando in tubo NMR le seguenti concentrazioni:

- concentrazione complesso vinilico in esame:  $1.89 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- concentrazione tributil-feniletinil stannano:  $1.89 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- concentrazione fumaronitrile:  $3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Il tempo è stato conteggiato dall'aggiunta di tributil-feniletinil stannano e la reazione monitorata all'NMR mediante la registrazione degli spettri dell'  $^1\text{H}$  a 298 K.

55

### 2.8.2 Studi di reattività con substrato isonitrilico

Lo studio è stato condotto in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  realizzando in tubo NMR le seguenti concentrazioni:

- concentrazione complesso  $[\text{PdClMe}(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py})]$ :  $2.73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- concentrazione 2-6 dimetil-fenil isonitrile:  $2.73 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Una volta aggiunto l'isonitrile in tubo contenente la soluzione di complesso carbenico, venivano registrati gli spettri  $^1\text{H}$  dei prodotti di reazione a 298 K ed in seguito a 233 K.



### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1 Sintesi dei precursori e dei complessi piridil-carbenici

##### 3.1.1 Sintesi dei sali di imidazolio

Il sale di imidazolio [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]HBr è stato ottenuto utilizzando un protocollo di sintesi suddiviso in due fasi.

Primo stadio:

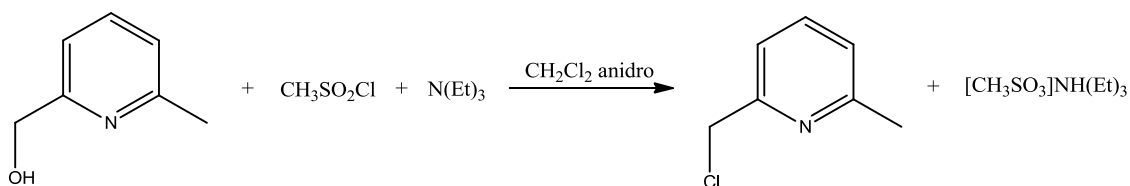


Figura 25

Secondo stadio:

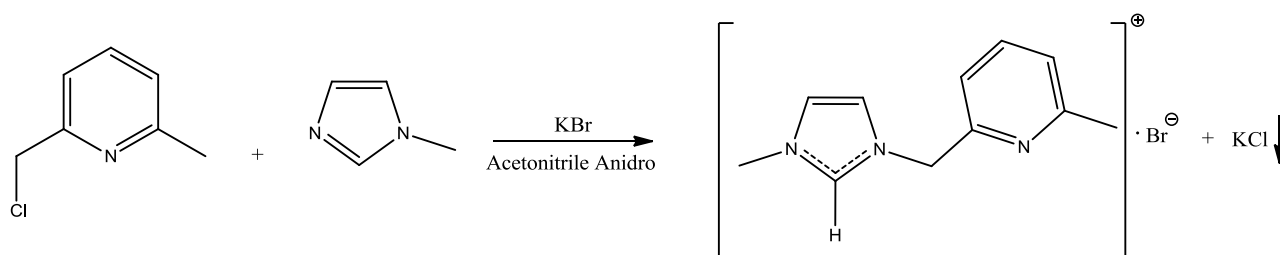


Figura 26

Il primo stadio consiste nella clorurazione della 2-idrossimetil-6-metilpiridina (prodotto commerciale) utilizzando come agente clorurante il cloruro di metansolfonile in presenza di trietilammina.

Il secondo stadio prevede l'attacco nucleofilo portato dall' 1-metilimidazolo sulla 2-bromo-6-metilpiridina, ottenuta in situ dalla meno reattiva 2-cloro-6-metilpiridina per aggiunta di un leggero eccesso di bromuro di potassio. La scelta dell'acetonitrile come solvente di reazione è di fondamentale importanza poiché la sua polarità favorisce sia la cinetica del processo che la stabilizzazione del prodotto ionico finale. Questo ha consentito ottime rese finali in tempi di reazioni relativamente contenuti.

I sali di imidazolio [Mesy-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr , [DIPP-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr e [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py]HBr invece sono stati sintetizzati precedentemente dal gruppo di ricerca presso cui ho svolto il tirocinio.

### 3.1.2 Sintesi complessi carbenici di Argento

Il metodo più diretto per sintetizzare un complesso con un legante carbenico-N-eterociclico è quello di deprotonare con una base forte ( NaH, KOt-Bu etc.. ) il corrispondente sale di imidazolio e farlo reagire in situ con l'opportuno precursore metallico. Questa strategia di sintesi, pur consentendo di ovviare in qualche modo alla relativa instabilità dei leganti carbenici che non sono sempre facilmente isolabili e conservabili, non è tuttavia applicabile nel nostro caso. Essa presenta infatti come implicita controindicazione, l'impossibilità di utilizzare substrati sensibili alle basi forti. Nello specifico tale sensibilità è riscontrabile sia nei sali di imidazolio utilizzati (localizzata nel frammento metilenico N-CH<sub>2</sub>-Py), sia nei precursori metallici prescelti che presentano dei gruppi funzionali esterei.

Diventa a questo punto obbligata la scelta di passare attraverso la sintesi intermedia dei complessi di argento. Essi possono essere agevolmente preparati, trattando i sali di imidazolio con Ag<sub>2</sub>O che funge, oltre che da agente complessante, anche da base tollerata dai gruppi sensibili presenti.<sup>73</sup>

57

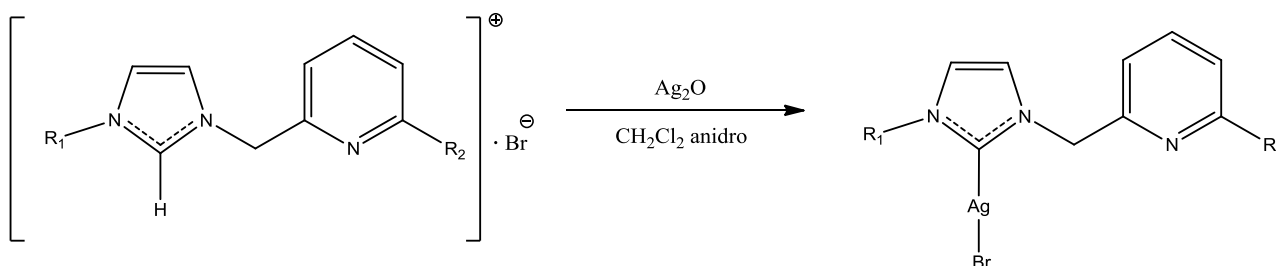


Figura 27

con:

R<sub>1</sub> = Me, Mesy, DIPP

R<sub>2</sub> = H, Me

L'evolversi della reazione è segnalato dalla progressiva dissoluzione dell'ossido di argento; i prodotti finali sono tutti facilmente isolabili e possono venir conservati allo stato solido ed in soluzione per un tempo indefinito.

Ai fini della loro caratterizzazione particolarmente diagnostiche risultano essere la scomparsa nello

spettro  $^1\text{H}$  NMR del segnale del protone acido del sale di imidazolio (singoletto allargato a circa 10 ppm), e comparsa nello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del carbonio carbenico coordinato a circa 180 ppm.

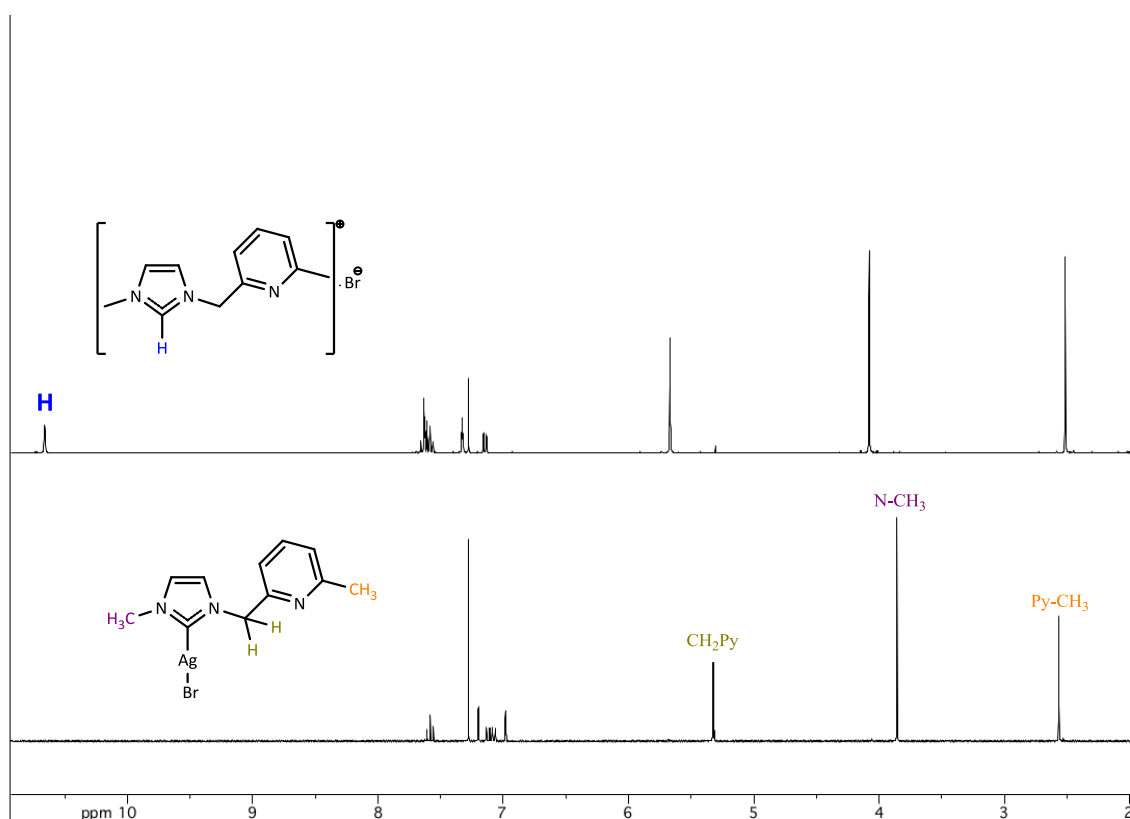


Figura 28 :  $^1\text{H}$ -NMR del sale d'imidazolio  $[(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py-Me})\text{HBr}]$  e del complesso  $[\text{AgCl}(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py-Me})]$  a 298 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

I leganti piridil-carbenici sono stati in questo modo “stoccati” sui complessi di argento e da essi possono venir facilmente trasferiti per transmetallazione sui precursori di palladio prescelti.

### 3.1.3 Sintesi dei complessi vinilici di Pd(II)

In sede di introduzione, si era sottolineata la capacità del legante spettatore 2-metil-6-(feniltiometil)piridina (MeN-SPh) di promuovere reazioni di inserzione su legame  $\text{Pd-CH}_3$  di diversi substrati insaturi, tra cui gli alchini.<sup>69</sup> Particolarmente importante risultava ai fini della buona riuscita del processo la presenza del sostituente metilico in *orto* all'azoto piridinico, il quale distorcendo significativamente l'anello chelato predisponeva maggiormente il complesso a preordinare la molecola insatura con formazione di un intermedio pentacoordinato che poi evolveva nel prodotto di inserzione.<sup>53</sup> Si è voluto pertanto in prima istanza verificare se questo effetto risultasse riproducibile anche utilizzando leganti 2-metil-piridilcarbenici; questo

consentirebbe la sintesi diretta dei complessi vinilici obiettivo del lavoro di tesi.

Si è così proceduto alla sintesi del complesso di palladio-metile, mettendo a reagire il complesso di argento [Me-IM-CH<sub>2</sub>-Py-Me]AgBr con il precursore metallico (COD)Pd(CH<sub>3</sub>)Cl.

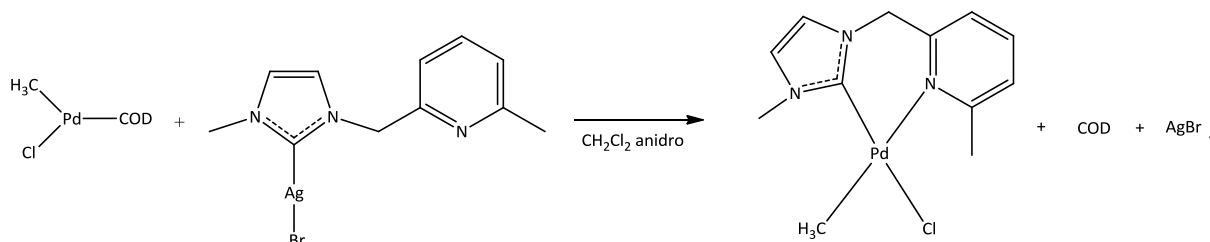


Figura 29

La transmetallazione, con il trasferimento del legante carbenico dall'argento al palladio, è esaustiva ed è segnalata dalla massiccia precipitazione di AgBr. Il complesso metilico di palladio è stato facilmente isolato ed è risultato agevolmente caratterizzabile. In particolare nello spettro <sup>1</sup>H NMR sono rintracciabili tutti i segnali attribuibili al legante spettatore piridil-carbenico (oltre al picco del gruppo Pd-CH<sub>3</sub> a circa 0.8 ppm).

Una volta a disposizione, questo substrato è stato posto a reagire con l'alchino potenzialmente più reattivo tra quelli a nostra disposizione, il dimetilacetilene-dicarbossilato (dma).

L'esito dell'esperimento è stato negativo, e anche alzando la temperatura della miscela di reazione non si è registrata formazione significativa del prodotto di inserzione.

E' probabile, che in questo caso, l'anello chelato a 6 membri (e non a 5 come nel legante MeN-SPh), risulti più flessibile e pertanto maggiormente in grado di ammortizzare l'eventuale distorsione imposta dal sostituente metilico dell'anello piridinico.

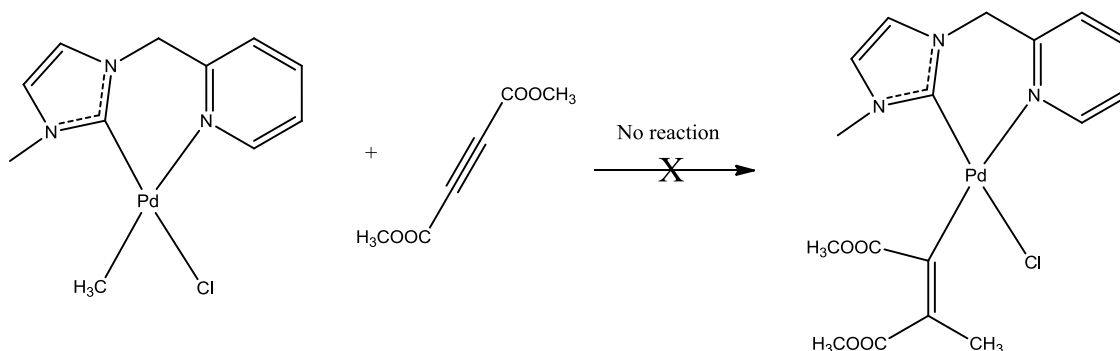


Figura 30

Questo responso ci ha indotto a tentare una strategia di sintesi diversa. Si sono ripreparati, secondo le metodiche già messe a punto,<sup>69</sup> i complessi vinilici di palladio dotati del legante spettatori tiopiridinico (MeN-SPh):

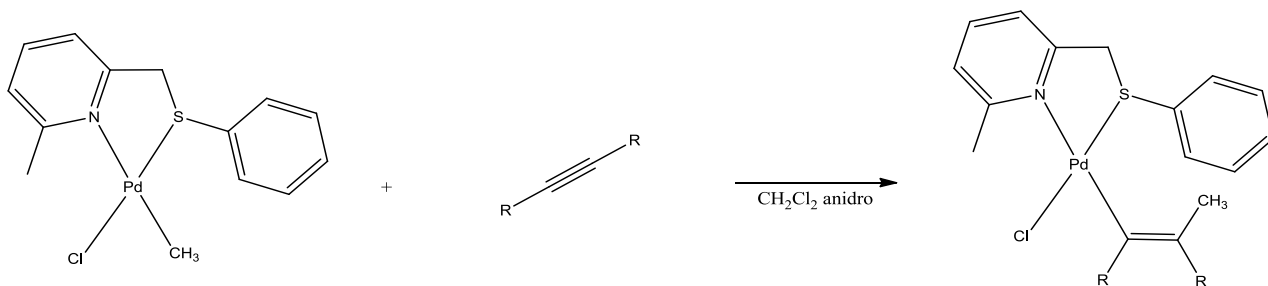


Figura 31

con:

R = COOMe, COOtBu

Si è pensato quindi di verificare se tale legante, oltre ad essere in grado di promuovere l'inserzione dell'alchino, risultasse anche sufficientemente labile da poter essere sostituito dai leganti piridil-carbenici mediante transmetallazione dai composti di argento. E' noto infatti che tale reazione, pur essendo in moltissimi casi termodinamicamente favorevole, (il legame metallo-carbene è particolarmente forte) può trovare nella cinetica del processo un ostacolo insormontabile.

Incoraggiati dai risultati positivi precedentemente ottenuti su substrati di palladio(0)<sup>70</sup> si sono perciò testate sistematicamente le seguenti reazioni:

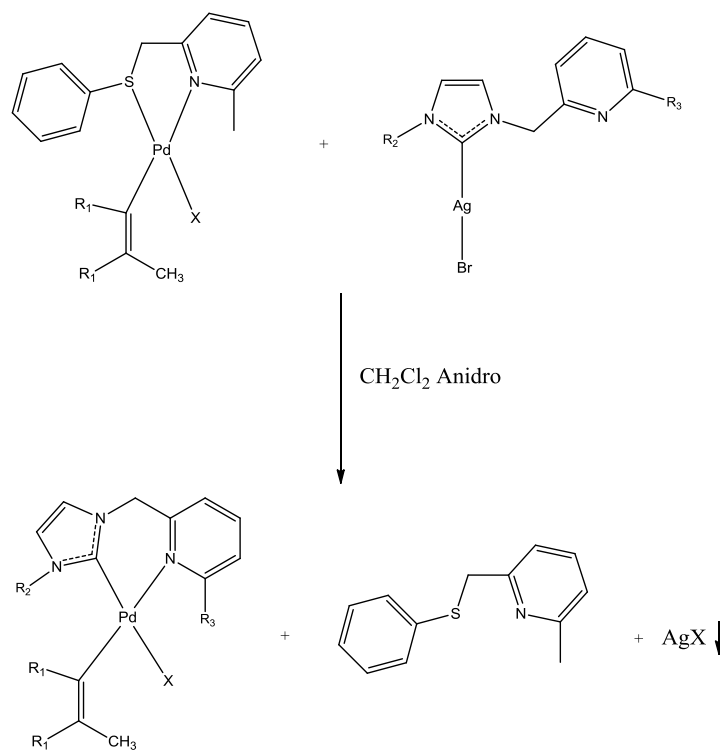


Figura 32

con:

- $R_1 = -COOCH_3, -COOtBu$
- $R_2 = -CH_3, -Mesy, -DIPP$
- $R_3 = H, CH_3$
- $X = Cl, Br$

Esse sono state tutte condotte in diclorometano, lavorando con un rapporto tra i due reagenti rigorosamente 1:1, per evitare le difficoltà da affrontare poi per separare il prodotto finale dall'eventuale reagente in eccesso.

In tutti i casi, le reazioni hanno avuto l'esito sperato, con il trasferimento integrale del legante carbenico dall'argento al palladio. I tempi di reazione tuttavia, aumentano leggermente in ragione dell'ingombro sterico sul legante carbenico, con i derivati con  $R_2 = -Mesy, -DIPP$ , che richiedono circa un'ora a temperatura ambiente per vedere completata la sostituzione. Un simile fenomeno, del resto, era già stato osservato e descritto in letteratura.<sup>74</sup>

La vera controindicazione di questo processo è però rappresentata dal fatto che contestualmente alla transmetallazione si verifica anche una parziale transalogenazione, con sostituzione del cloruro legato al palladio con il bromuro presente nel complesso di argento.

Il fenomeno che è facilmente ravvisabile osservando lo sdoppiamento negli spettri  $^1H$  NMR di gran parte dei segnali, non è generalizzabile e dipende in realtà molto dal tipo di substrato di palladio utilizzato; in un nostro lavoro precedente infatti sintetizzando dei complessi di  $Pd(\eta^3\text{-allile})$  mediante la medesima reazione di transmetallazione non si era osservato alcun trasferimento di bromuro dall'argento al palladio, che conservava perciò integralmente il suo legame originario con il cloruro.<sup>75</sup>

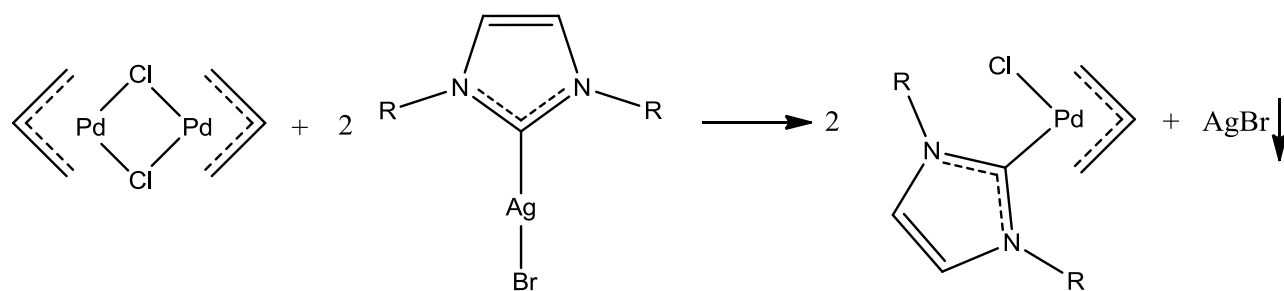


Figura 33

La percentuale di bromo specie **Q**, pur rimanendo sempre largamente minoritaria rispetto alla cloro specie **P**, aumenta tuttavia all'aumentare dei tempi di reazione, con i complessi con  $R_2$

=Mesy, -DIPP che ne contengono quindi la quantità maggiore.

Diversi tentativi di ricristallizzazione non hanno consentito una soddisfacente separazione delle due specie.

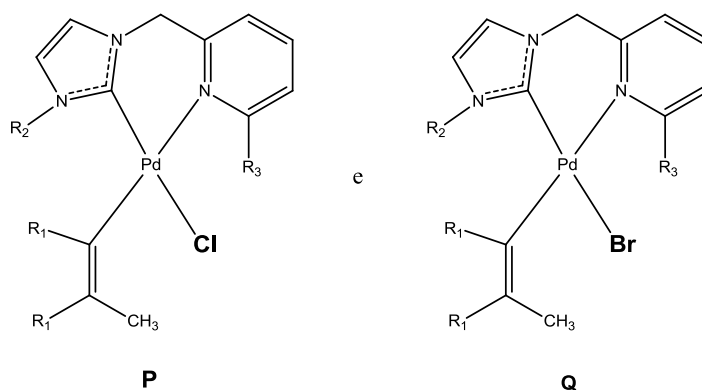


Figura 34

Infruttuosi sono risultati anche i tentativi di bromurare totalmente le miscele di reazione, ponendole a reagire in vari solventi con un eccesso di KBr. Rimanevano immancabilmente quantità significative della cloro specie, anche lasciando tempi di contatto lunghi. Stesso responso se si tenta di bromurare il cloro complesso di palladio iniziale, prima di sottoporlo alla transmetallazione.

62

L'unica strada da perseguire al fine ottenere un unico prodotto di reazione rimaneva perciò quello di trasformare i bromo-complessi di argento nei corrispondenti cloro-complessi.

Non potendolo però fare direttamente, si è risaliti a monte ai corrispondenti bromuri di imidazolio trasformandoli in cloruri con l'ausilio di un'adatta resina a scambio ionico (DOWEX 21 K Cl)<sup>76</sup>

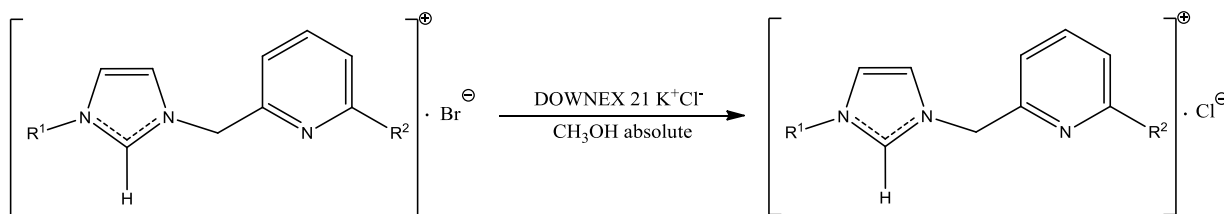


Figura 35

con:

- R<sub>1</sub> = Me, Mesy, DIPP
- R<sub>2</sub> = H, Me

Ottenuti con rese soddisfacenti i cloruri di imidazolio, li si è posti a reagire con Ag<sub>2</sub>O, per ricavarne i

corrispondenti complessi di argento. La reazione di transmetallazione successiva, ha consentito l'auspicata preparazione dei complessi vinilici di palladio puri, sotto forma di cloro-specie.

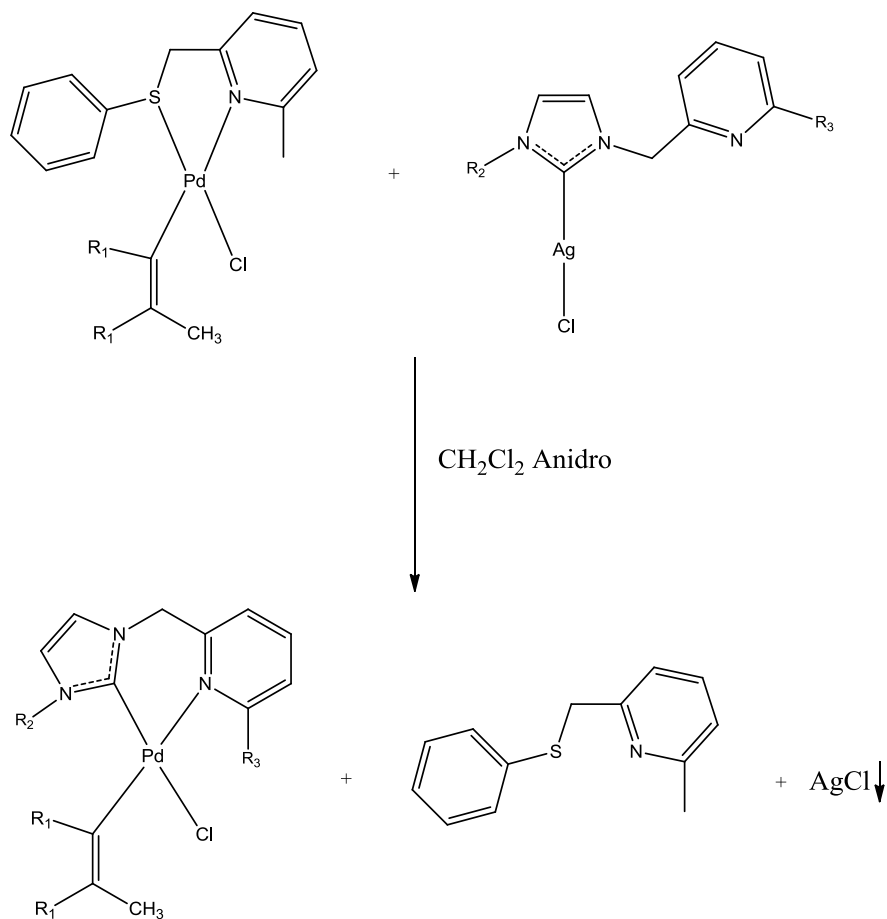


Figura 36

con:

- $R_1 = -COOCH_3, -COOtBu$
- $R_2 = -CH_3, -Mesy, -DIPP$
- $R_3 = H, CH_3$



## 3.2 Caratterizzazione e proprietà dei complessi vinilici

### 3.2.1 Caratterizzazione

La caratterizzazione ed il comportamento in soluzione dei complessi vinilici di palladio merita un capitolo a parte risultando non del tutto scontata.

E' soprattutto la spettroscopia NMR a chiarire molti aspetti strutturali di questi composti.

Partiamo con l'elencazione dei tratti distintivi degli spettri.

In generale, la presenza del frammento vinilico, che rimane inalterato dopo la sostituzione del legante piridil-tiofenilico con quello piridil-carbenico, è attestata da:

- a) la presenza negli spettri  $^1\text{H}$  NMR di due distinti segnali ( $\alpha$  e  $\beta$ ) per i protoni dei gruppi esterei  $\text{COOCH}_3$  o  $\text{COO}t\text{-Bu}$ ; il segnale del metile situato in posizione vinilica risuona invece in tutti i casi come un singoletto situato poco sopra i 2 ppm.
- b) la corrispondente presenza negli spettri  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR di due distinti segnali per i gruppi  $\text{OCH}_3$  (appena sopra i 50 ppm) o  $\text{O}t\text{-Bu}$  (appena sotto 30 ppm per i carbonio primari e attorno agli 80 ppm quello terziari); due e distinti sono anche i carboni carbonilici localizzati in un intervallo compreso generalmente tra i 165 e i 175 ppm). Il segnale del carbonio del metile in posizione vinilica è invece situato attorno ai 20 ppm.

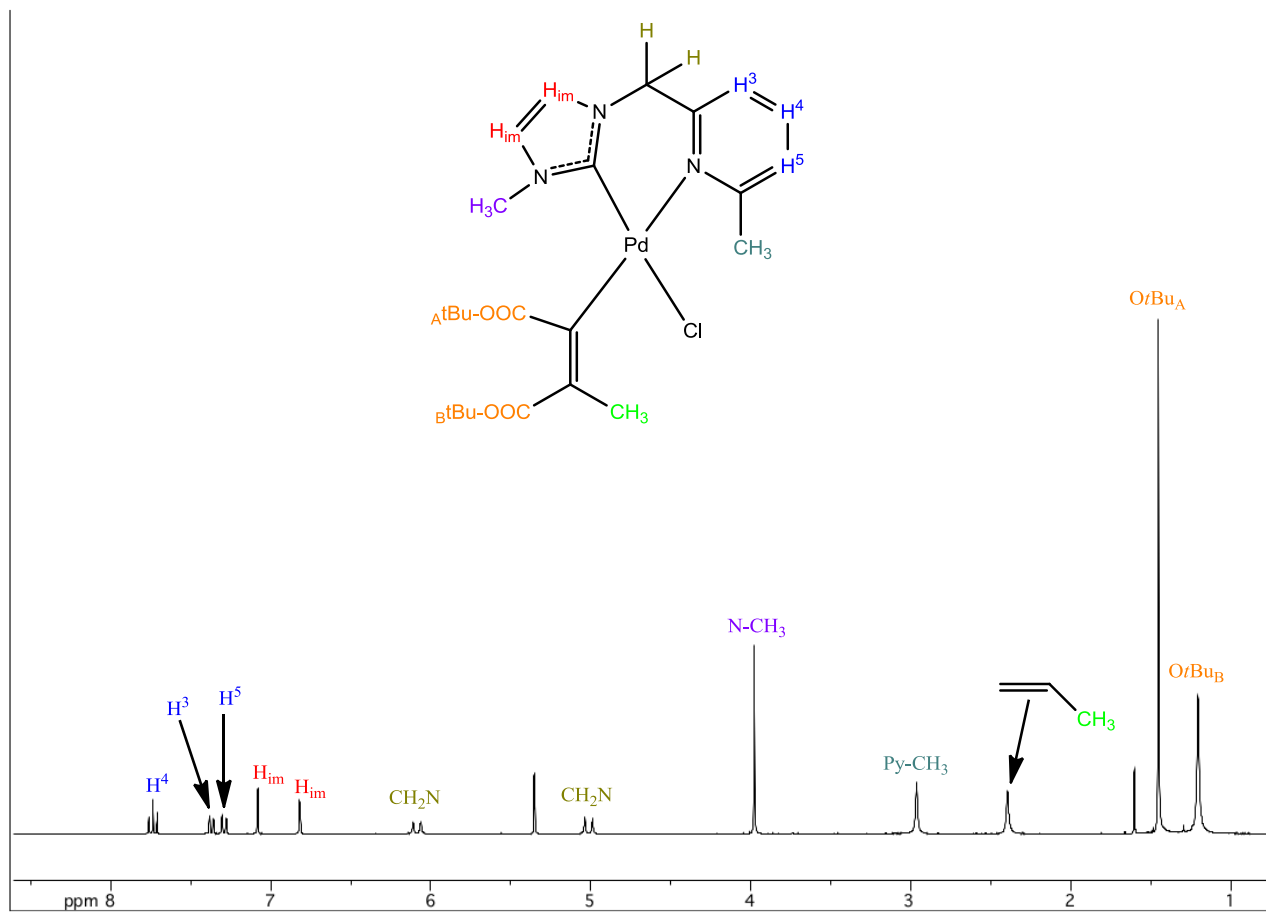
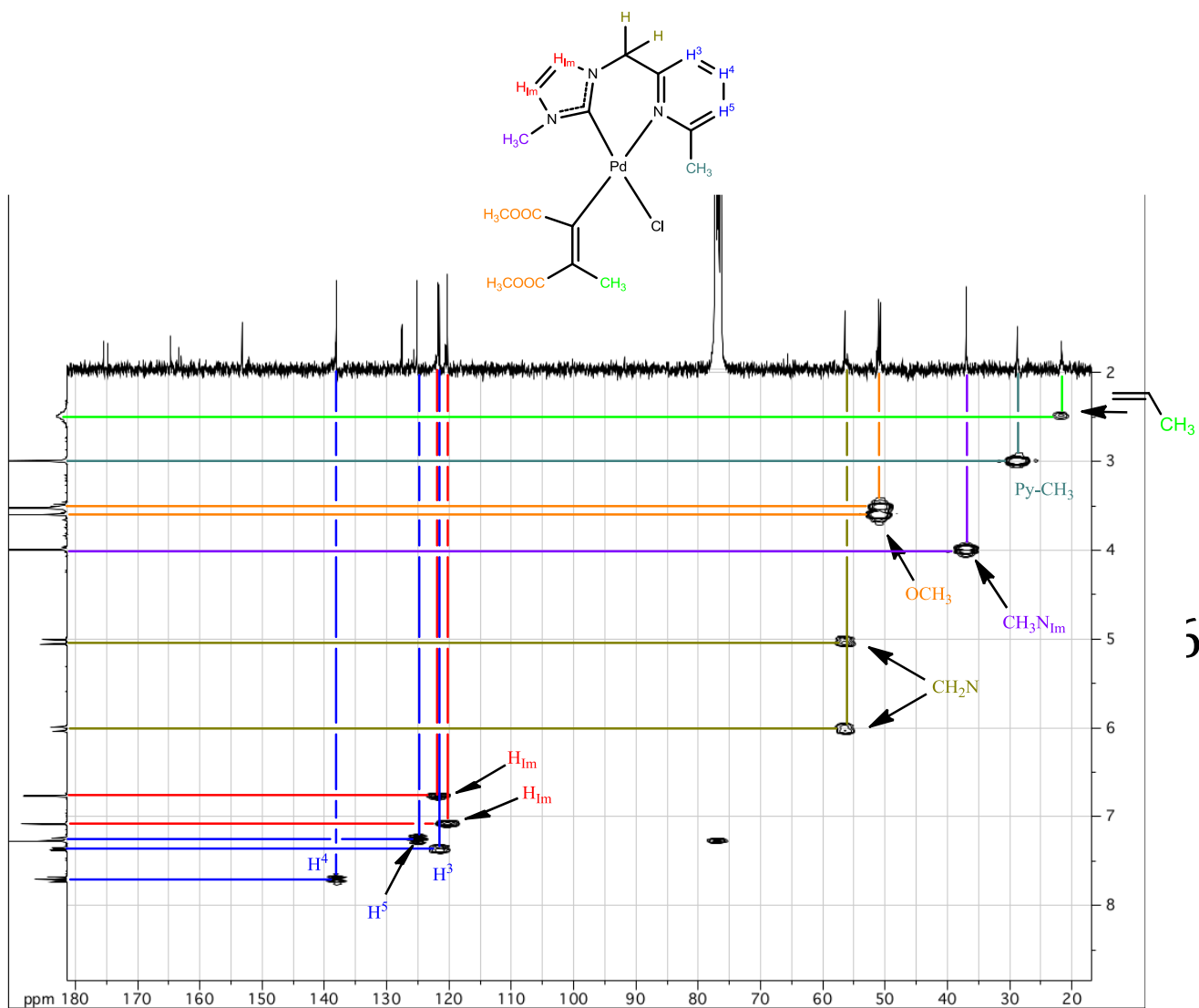


Figura 37:  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py-Me})$ ]  $\text{Z}=\text{COOtBu}$  a 298 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



56

Figura 38: HMQC del complesso  $[PdCl(ZC=CZMe)(Me-Im-CH_2-Py-Me)]$   $Z=COOCH_3$  a 298 K in  $CDCl_3$

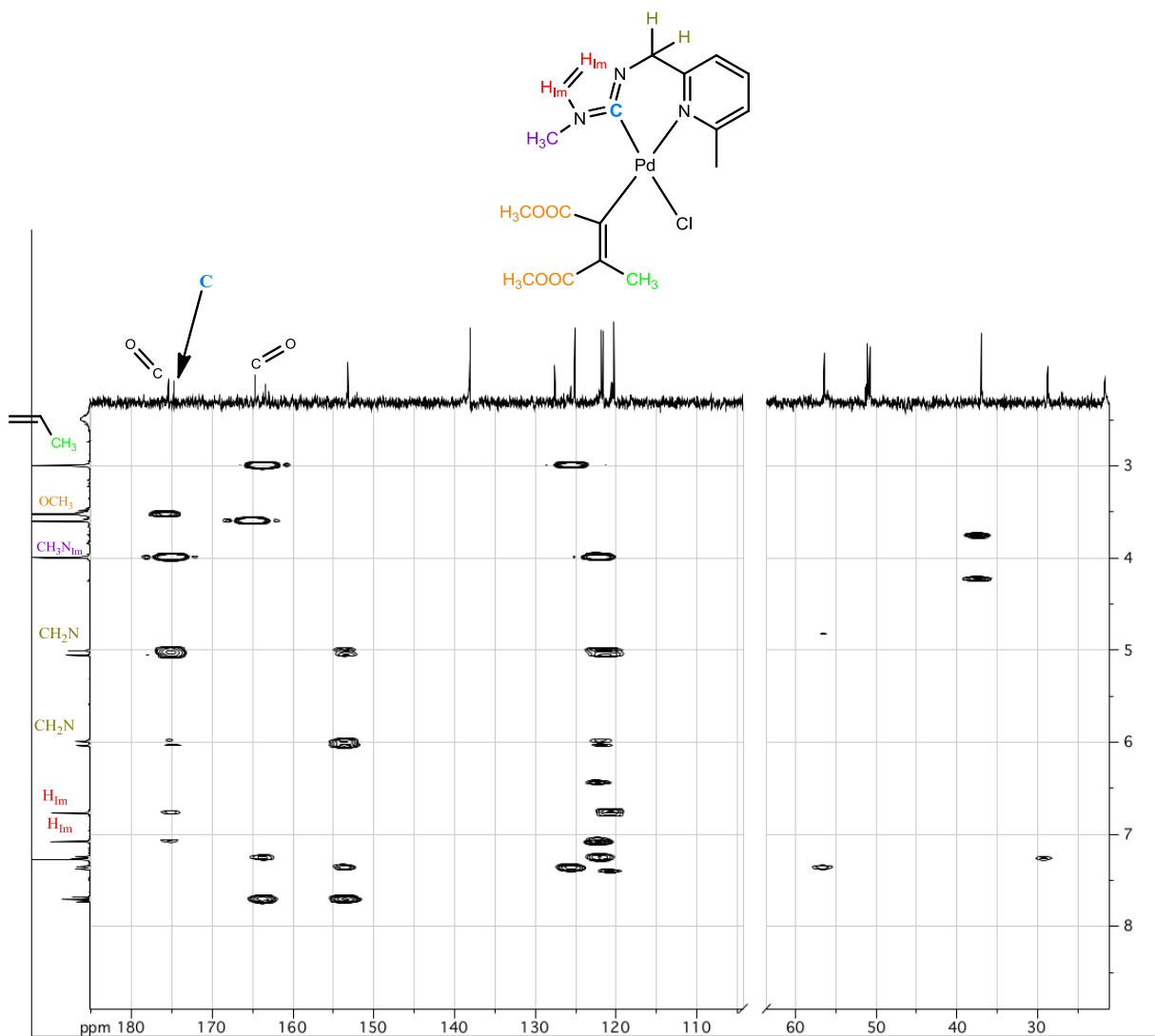


Figura 39: HMBC del complesso  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{ZMe})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py-Me})]$   $\text{Z}=\text{COOCH}_3$  a 298 K in  $\text{CDCl}_3$

- c) La presenza nello spettro IR dell'intenso segnale dello stretching CO nello spettro IR (attorno a  $1700\text{ cm}^{-1}$ ).

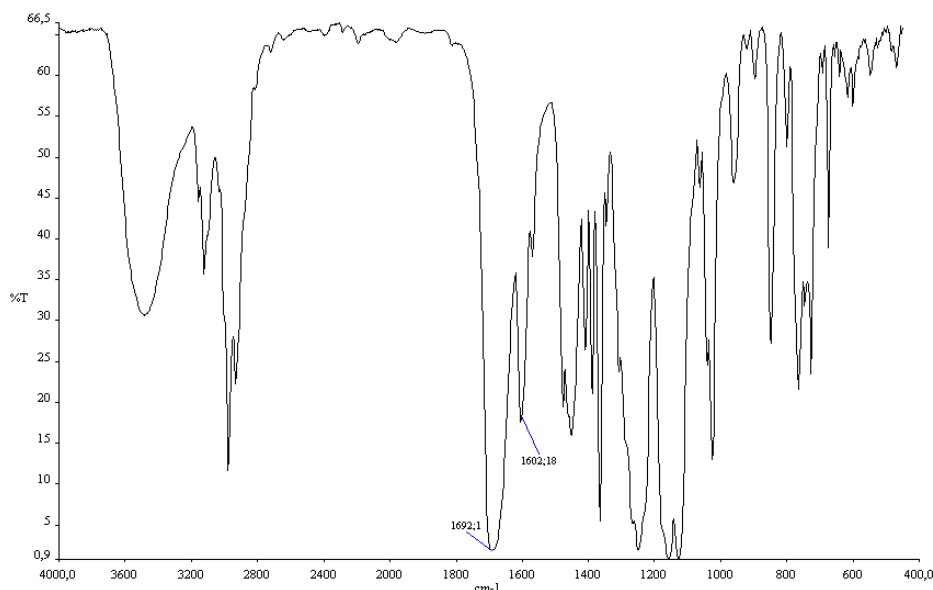


Figura 40: IR del complesso  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py})]$   $\text{Z}=\text{COtBu}$  in KBr

La coordinazione dei leganti piridil-carbenici come bidentati è testimoniata da:

- la presenza nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  dei segnali relativi alla componente piridinica (leggermente spostati rispetto del complesso di argento di partenza).
- la presenza di due distinti segnali dei protoni olefinici dell'anello imidazolico (appena sopra ed appena sotto i 7 ppm) con la loro tipica costante di accoppiamento  $J \approx 1.8\text{ Hz}$ .
- la diastereotopicità dei due protoni metilenici ( $\text{CH}_2\text{-Py}$ ) che risuonano come due doppietti con  $J_2 = 14\text{-}15\text{ Hz}$ . Questa evidenza costituisce una prova della chelazione del legante. Se infatti questi si comportasse da mono-chelato (come nei composti di Ag) i due protoni metilenici risulterebbero indistinguibili.<sup>77,78</sup>
- la presenza nello spettro  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  del picco del carbonio carbenico coordinato al palladio, facilmente individuabile dal suo caratteristico posizionamento (tra 170 e 180 ppm) e dagli intensi cross-peaks con i protoni olefinici dell'anello imidazolico nello spettro HMBC.

### 3.2.2 Flussionalità dei complessi vinilici

Tutti i complessi vinilici sintetizzati sono soggetti ad un comportamento dinamico in soluzione. Il fenomeno risulta particolarmente evidente analizzando gli spettri registrati a temperatura variabile delle specie non metilate sull'anello piridinico:

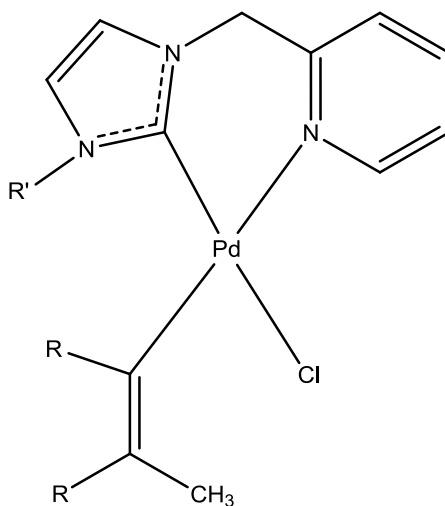


Figura 41

con:

- R = COOMe, COOtBu
- R' = CH<sub>3</sub>, Mesy, DIPP

Diversi segnali degli spettri <sup>1</sup>H NMR già allargati a 298 K, si sdoppiano quando la temperatura viene abbassata, evidenziando già a -20 °C (253 K) la presenza in soluzione di due specie isomeriche distinte. Lo stesso tipo di effetto è ovviamente rinvenibile nei corrispondenti spettri <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}NMR.

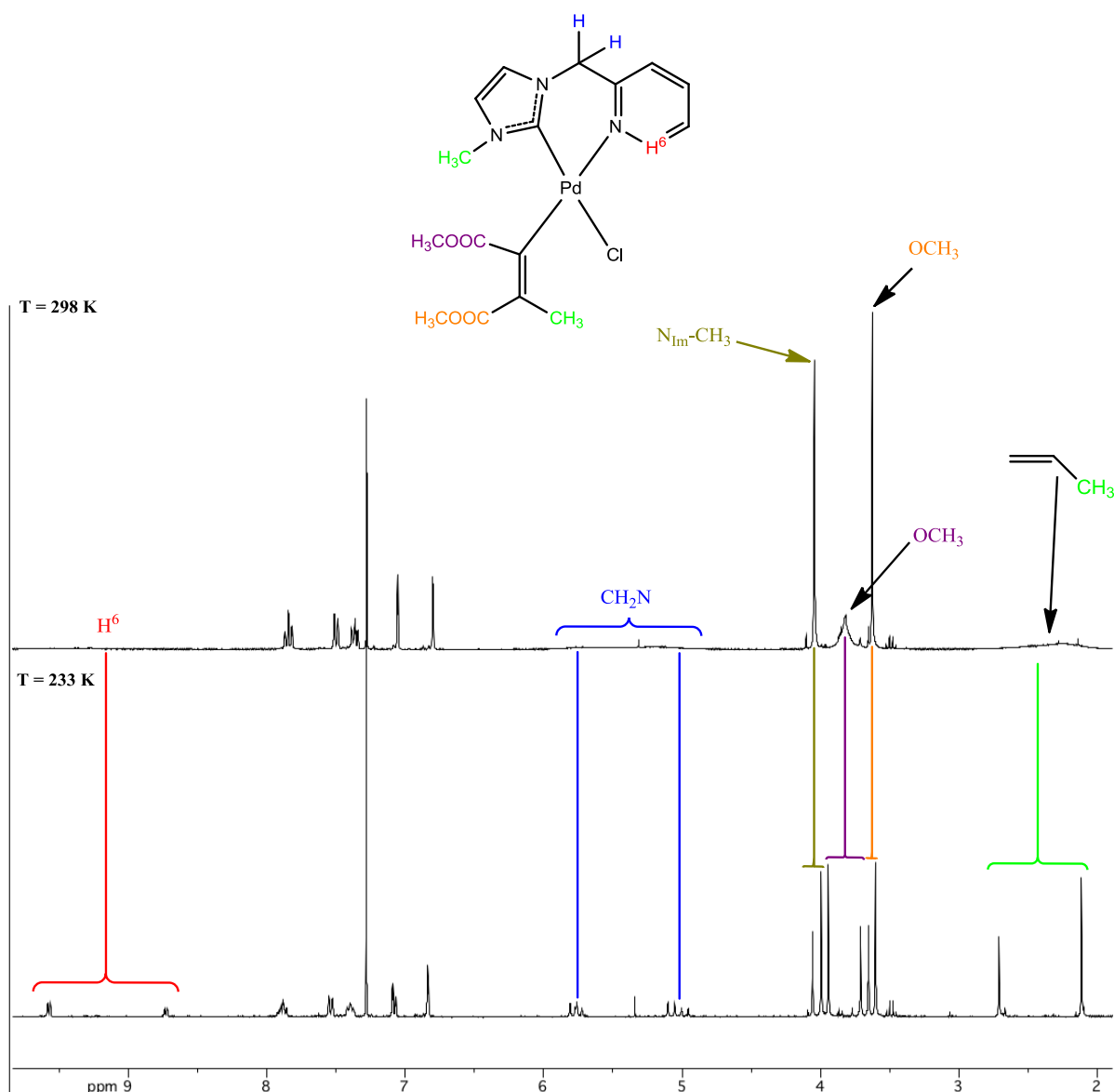


Figura 42:  $^1\text{H-NMR}$  del complesso  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})(\text{Me-Im-CH}_2\text{-Py})]$   $\text{Z}=\text{COOCH}_3$  a 298 K ed a 233 K in  $\text{CDCl}_3$

In ciascuno dei due isomeri è facilmente individuabile la presenza del frammento vinilico e del legante piridino-carbenico che agisce da bidentato

La distribuzione percentuale delle due specie isomeriche varia leggermente in dipendenza dei sostituenti del frammento vinilico ( $\text{COOCH}_3$  o  $\text{COOtBu}$ ), dei sostituenti dell'anello imidazolico ( $\text{CH}_3$ , Mesy, DIPP) ed anche del solvente in cui sono stati registrati gli spettri ( $\text{CDCl}_3$  o  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). Le informazioni a riguardo sono compendiate nella tabella sottostante.

Complesso	CDCl <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
[PdCl(ZC=CZMe)(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] Z=COOMe	1.7	1.5
[PdCl(ZC=CZMe)(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] Z=COOtBu	5	1
[PdCl(ZC=CZMe)(DIPP-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] Z=COOCH <sub>3</sub>	1.7	1.5
[PdCl(ZC=CZMe)(DIPP-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] Z=COOtBu	13	1.1
[PdCl(ZC=CZMe)(Mesy-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] Z=COOCH <sub>3</sub>	0.90	0.60
[PdCl(ZC=CZMe)(Me-IM-CH <sub>2</sub> -Py)] Z=COOtBu	13	1.1

Dalla tabella si evince che le coppie di isomeri sono sempre presenti in soluzione in quantità comparabili (con un significativo squilibrio solo nel caso dei complessi vinilici con sostituenti COOtBu quando questi vengono sciolti in cloroformio). Questa evidenza ci permette di concludere che anche le rispettive stabilità termodinamiche devono essere paragonabili. Il fatto poi che alzando di qualche decina di gradi la temperatura si ottenga una veloce (nella scala dei tempi NMR) interconversione dei due isomeri, denota pure una barriera di attivazione del processo piuttosto bassa.

Tutto questo ci porta tendenzialmente ad escludere che si tratti di due isomeri geometrici, distinguibili sulla base del mutuo posizionamento del frammento vinilico (o del cloruro) rispetto a ciascuno dei due differenti atomi coordinanti del legante spettatore.

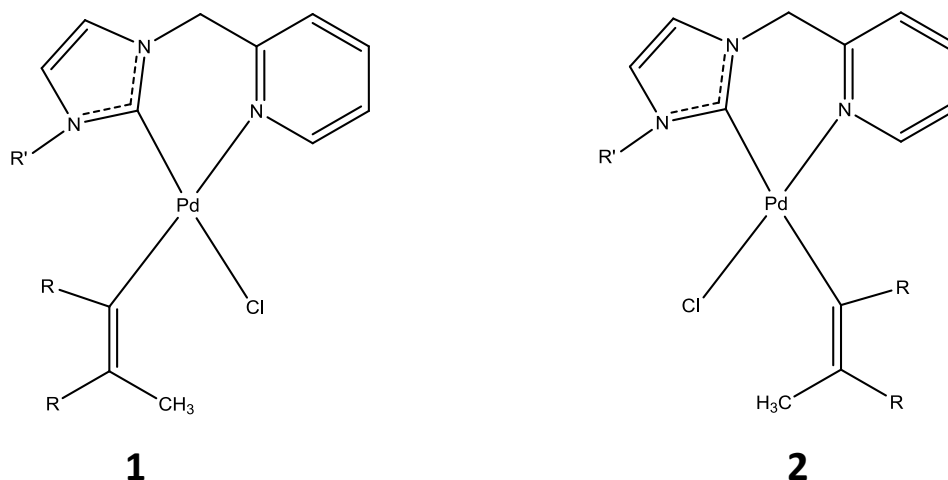


Figura 43



Questa nostra previsione trova puntuale conferma da un'analisi computazionale DFT che dimostra inequivocabilmente che l'isomero **1** è molto più stabile dell'isomero **2**.

Nel caso infatti della specie  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{ZMe})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py})]$   $\text{Z}=\text{COOCH}_3$  tale differenza di energia ammonta a  $6.8 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ; questo implicherebbe che in soluzioni dovrebbero essere osservabili solo complessi del tipo **1**, in disaccordo con l'evidenza sperimentale.

La maggior instabilità del potenziale isomero **2** era ampiamente preventivabile ed è da imputarsi sostanzialmente al fatto che in esso i due gruppi maggiormente *trans*-labilizzanti (il carbene ed il frammento vinilico) si trovino disposti in mutua posizione *trans*, configurazione questa estremamente sfavorevole.

Si deve perciò ragionevolmente ipotizzare che i due isomeri osservabili in soluzione siano di tipo conformazionale. Vediamo di chiarire i termini della questione.

L'anello chelato a sei membri non può essere completamente planare ed il gruppo metilenico che unisce l'anello imidazolico e quello piridinico deve giacere forzatamente fuori dal piano di coordinazione<sup>A</sup>. Tenendo poi in considerazione che, in questi tipo di complessi, il frammento vinilico giace su un piano quasi perpendicolare al piano di coordinazione,<sup>69</sup> si vengono a distinguere due differenti isomeri conformazionali a seconda che il gruppo metilenico e quello vinilico giacciono dalla stessa parte o da parti opposte rispetto al piano di coordinazione (una rappresentazione topologica enfatizzata delle due strutture è proposta in figura 44).

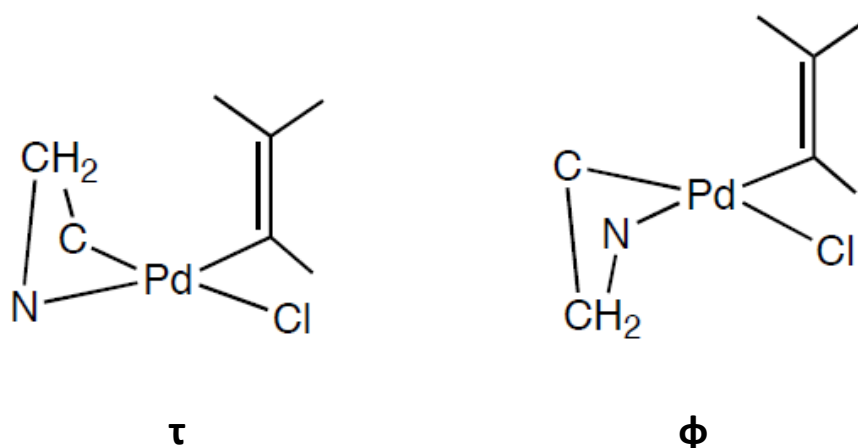


Figura 44

<sup>A</sup> Questo valore è riferito ad una coppia di conformeri; per l'altra è più alto ed ammonta a  $8.1 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

<sup>B</sup> Fuori dal piano giace probabilmente anche il sostituente metilico dell'anello carbenico essendo quest'ultimo generalmente inclinato rispetto al piano di coordinazione per favorire una migliore sovrapposizione orbitalica tra sistema carbenico e centro metallico.

E' prevedibile che la differenza di energia tra i due conformeri non sia molto elevata, come pure non lo dovrebbe essere la barriera di interconversione, il che si accorderebbe bene con le evidenze sperimentali.

Ancora una volta l'analisi computazionale DFT ci soccorre, dimostrando che effettivamente le due specie isomeriche sono praticamente isoenergetiche ( $\Delta E = 0.07 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ; figura 45).

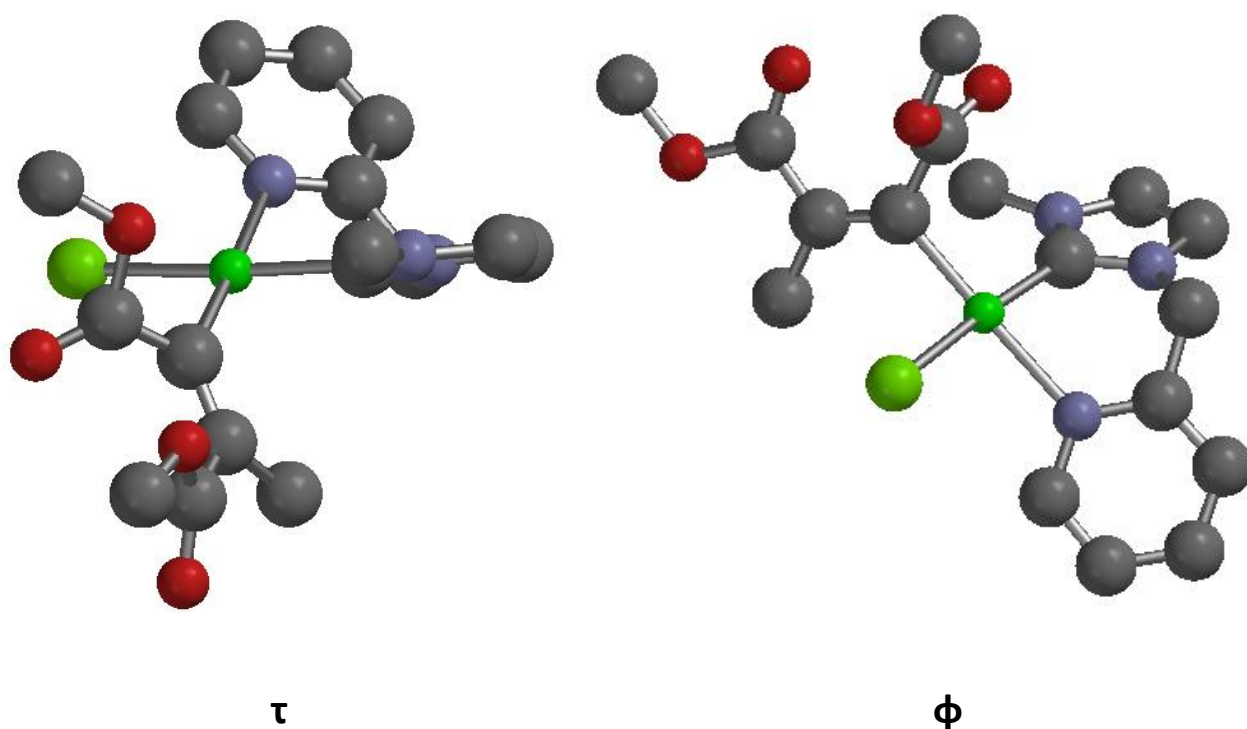
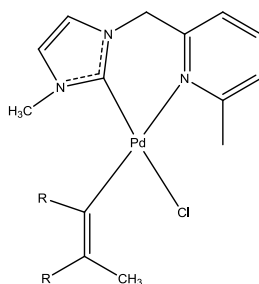


Figura 45

A dare ulteriore credibilità a questa ipotesi è il comportamento dei complessi *orto*-metilati sull'anello piridinico:



Come già asserito precedentemente, l'interferenza sterica del gruppo metilico in posizione 6 dell'anello piridinico ha come effetto quello di allentare il legame Pd-N. Questo probabilmente significa anche rendere più flessibile l'anello chelato, che può cambiare quindi conformazione più velocemente.

Il risultato pratico è che a tutte le temperature esperibili non si riesce mai a bloccare la trasformazione di un isomero nell'altro, e tutti gli spettri NMR che si registrano sembrano sottointendere un'unica specie, in realtà rappresentata dalla media dei due conformeri in rapida interconversione.

Un secondo fenomeno flussionale si sovrappone a quello appena descritto, quando si considerino i quattro complessi sotto rappresentati.

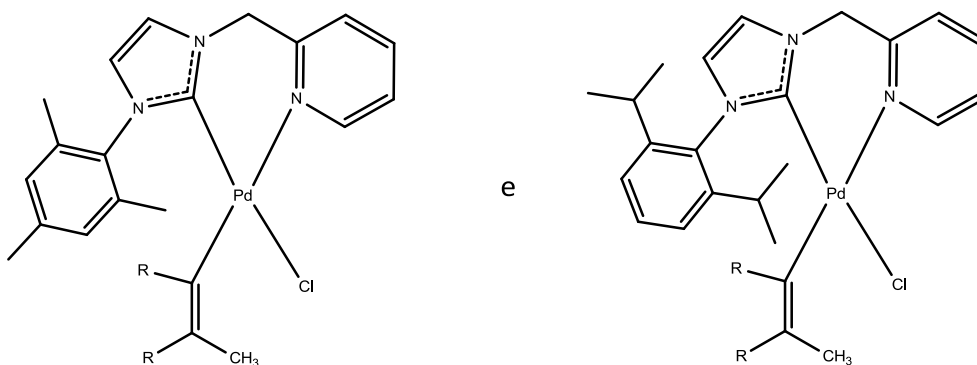


Figura 46

con:

- R = COOMe, COOtBu

In queste specie la presenza sull'anello imidazolico dei sostituenti aromatici ingombrati determina il blocco a bassa temperatura della loro rotazione attorno al legame C-N. Questo è desumibile dalla presenza negli spettri registrati a 233K di due distinti segnali, per i due sostituenti in *orto* (metile o diisopropile) e due per i protoni in *meta* degli anelli aromatici. Questo ovviamente avverrà in maniera distinta per ciascuno dei due isomeri conformazionali.

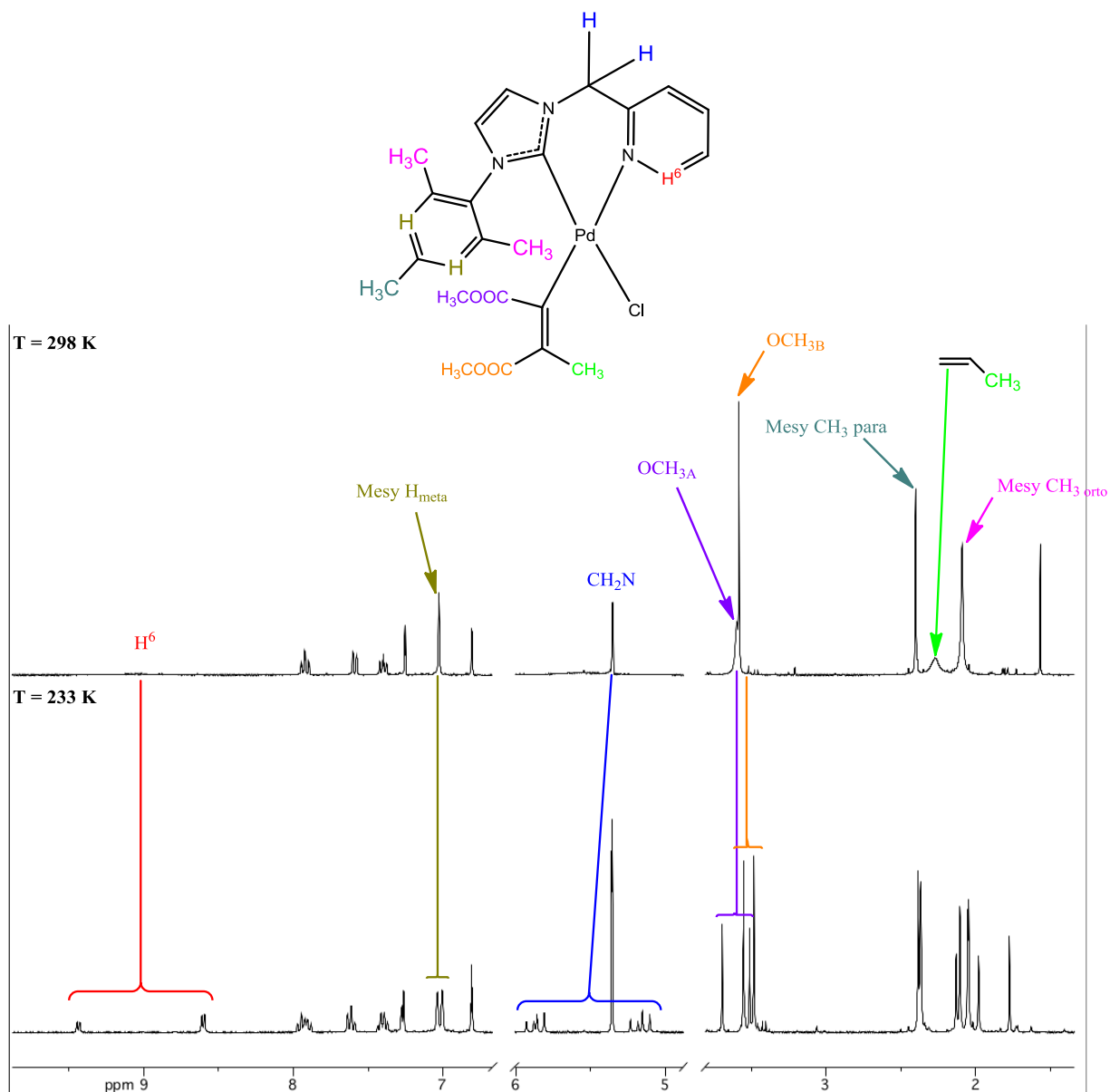


Figura 47:  $^1\text{H-NMR}$  del complesso  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{ZMe})(\text{Mesy-IM-CH}_2\text{-Py})]$   $\text{Z}=\text{COOCH}_3$  a 298 K ed a 233 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

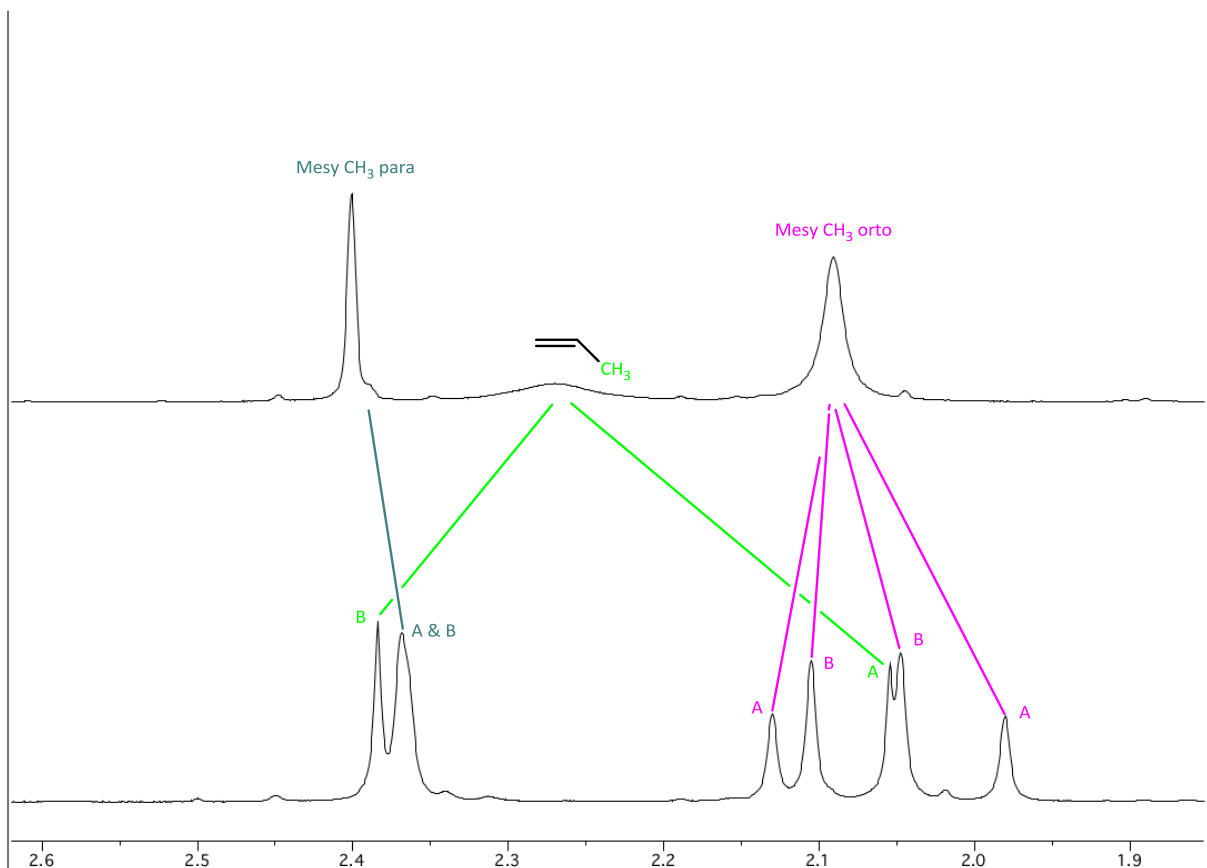


Figura 48:  $^1\text{H-NMR}$  del complesso  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{ZMe})(\text{Mesy-IM-CH}_2\text{-Py})]$   $\text{Z}=\text{COOCH}_3$  a 298 K ed a 233 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , particolare.

### 3.3 Studi di reattività

#### 3.3.1 Reattività substrati vinilici con alchini

Per definire meglio le caratteristiche dei nuovi complessi vinilici, e quindi l'influenza esercitata su di essi dai leganti spettatori, si è intrapreso uno di studio di reattività. La reazione che si è scelto di testare è quella di seguito riportata:

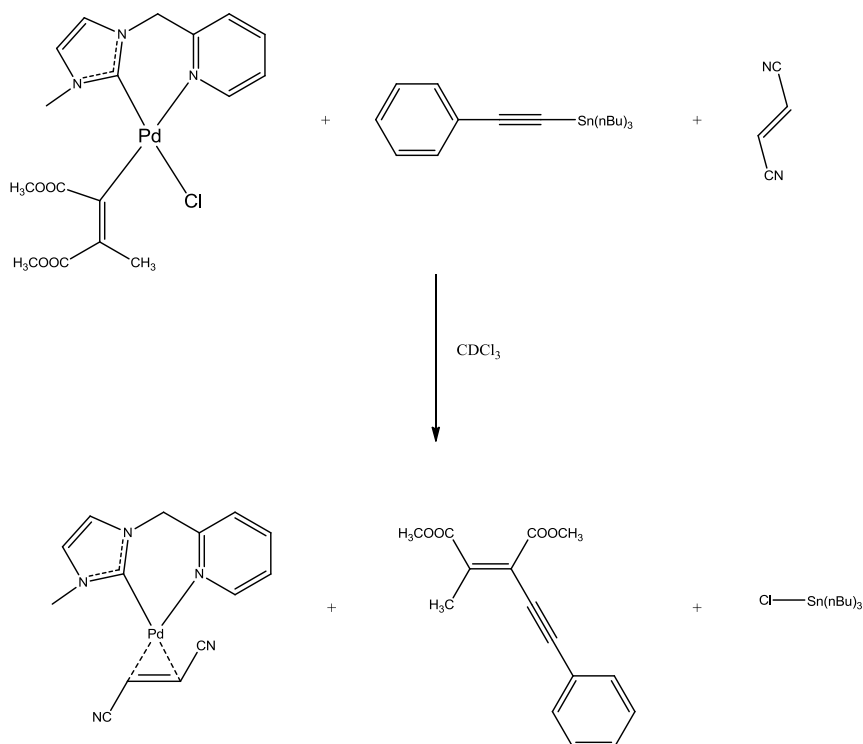


Figura 49

Da un punto di vista prettamente sintetico essa consente la formazione di un nuovo legame carbonio carbonio tra un residuo alchenilico ed uno alchinilico per generare un interessante prodotto finale estesamente coniugato. Inquadrata in questo modo e tenendo conto dei reagenti coinvolti, essa può pertanto essere considerata come la parte finale di un potenziale cross-coupling tipo Stille.<sup>79</sup>

E' ragionevole supporre che il processo si articoli in due fasi distinte.

La prima, che rappresenta sicuramente lo stadio determinante la velocità di reazione, è costituita da una reazione di transmetallazione che permette il trasferimento del residuo alchinilico dallo stagno al palladio con formazione della specie intermedia di Pd(II) I

Il secondo stadio, veloce ed irreversibile, è un' eliminazione riduttiva dei due residui insaturi in

mutua posizione *cis* con formazione del prodotto organico finale e con il residuo di Pd(0) che viene stabilizzato dal fumaronitrile, ovvero da un olefina fortemente  $\pi$ -accettrice. Questa stabilizzazione è necessaria per evitare processi decompositivi del frammento di metallico che potrebbero perturbare il monitoraggio e lo studio del processo.

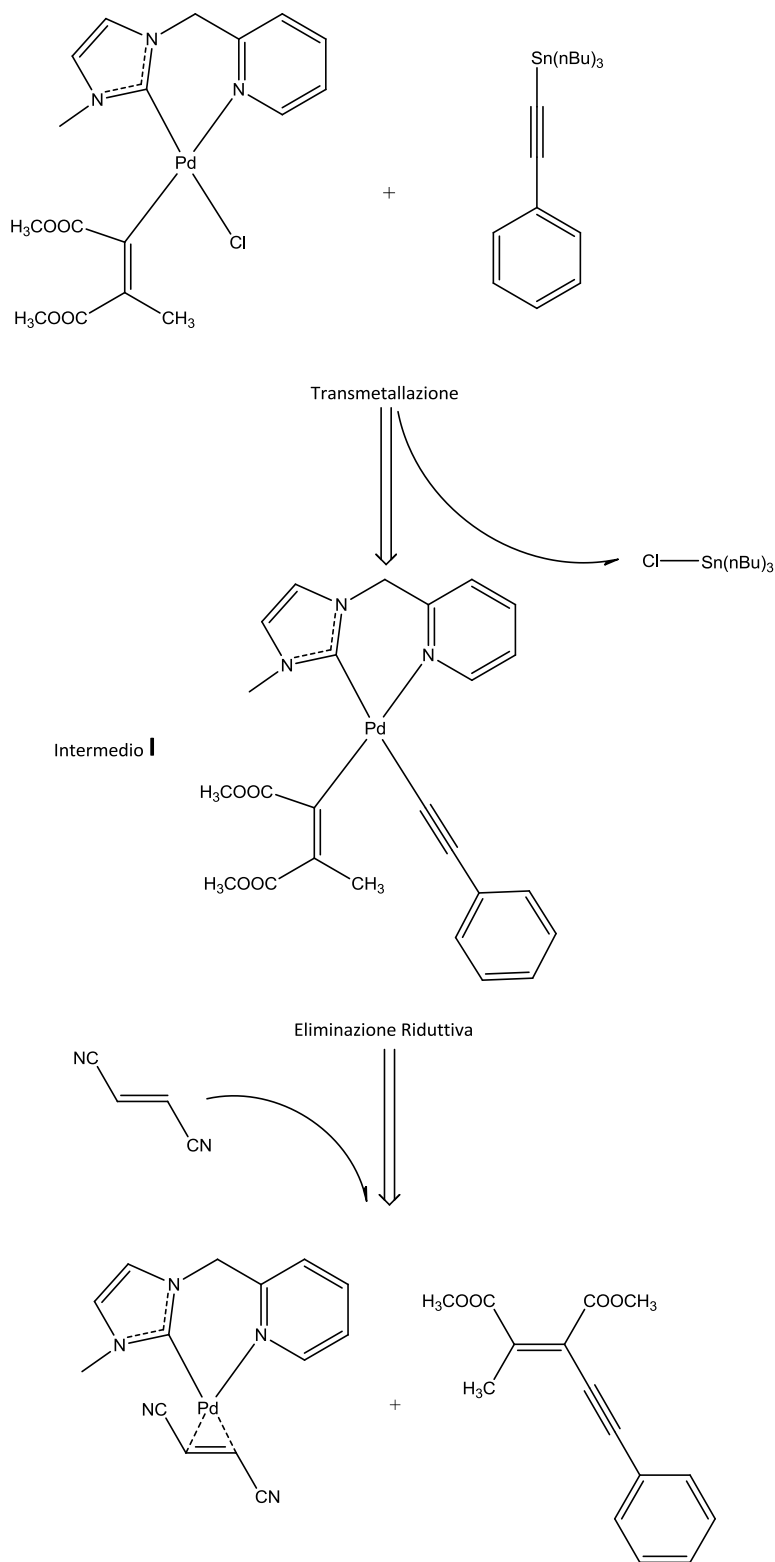
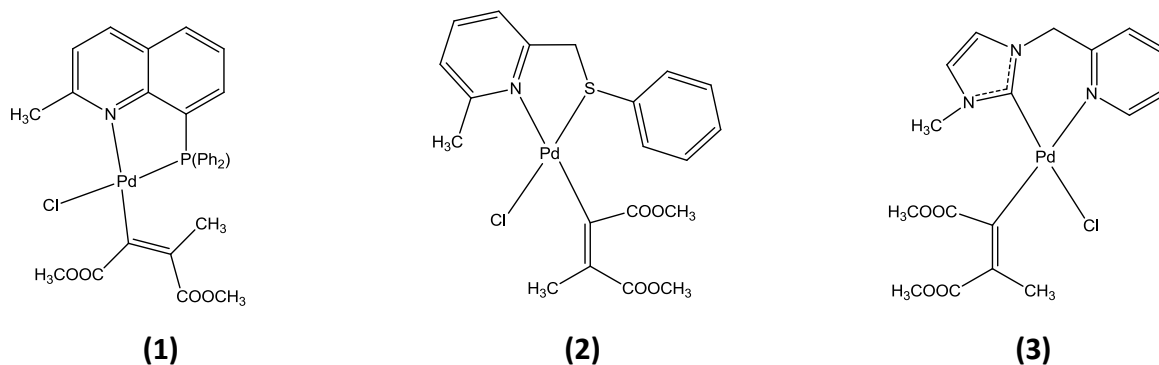


Figura 50

In uno studio recente pubblicato dal gruppo di ricerca presso cui è stato svolto questo lavoro di tesi, si è potuto verificare che in questo tipo di reazioni, l'olefina aggiunta alla miscela di reazione, oltre a consentire la stabilizzazione del complesso finale di Pd(0), interviene attivamente anche nello stadio di transmetallazione, incidendo, in definitiva, sulla velocità globale della reazione.<sup>80</sup> In quest'ottica la scelta del fumaronitrile, tra altre olefine elettroneattrattrici disponibili, è quella che garantisce la possibilità di discriminare meglio tra le diverse velocità ottenibili utilizzando differenti complessi vinilici di palladio. L'anidride maleica, altra potenziale candidata, tende ad esempio a rendere le reazioni troppo veloci e quindi difficilmente comparabili, oltre che a reagire parzialmente con lo stannano.

Una volta definito questo aspetto della questione è stato possibile mettere a confronto la reattività del complesso vinilico sintetizzato durante il periodo di tesi (3) con altri due substrati aventi differenti leganti spettatori (1 e 2):



79

La comparazione appare pertinente in quanto:

- Tutti i substrati considerati presentano in *trans* al frammento vinilico un dente azotato (piridinico o chinolinico metilato in posizione 6 con capacità coordinante ed ingombro sterico paragonabile).
- La diversa reattività può quindi venir imputata alle diverse caratteristiche del secondo dente (rispettivamente fosfinico, tioestereo e carbenico), e soprattutto alle sue capacità di trasferimento di densità elettronica sul centro metallico.

Le reazioni vengono condotte tutte a 298 K utilizzando ovviamente sempre le medesime concentrazioni dei reagenti (vedi parte sperimentale).



Il monitoraggio del processo è assicurato dalla registrazione nel tempo degli spettri  $^1\text{H-NMR}$  delle miscele di reazione.

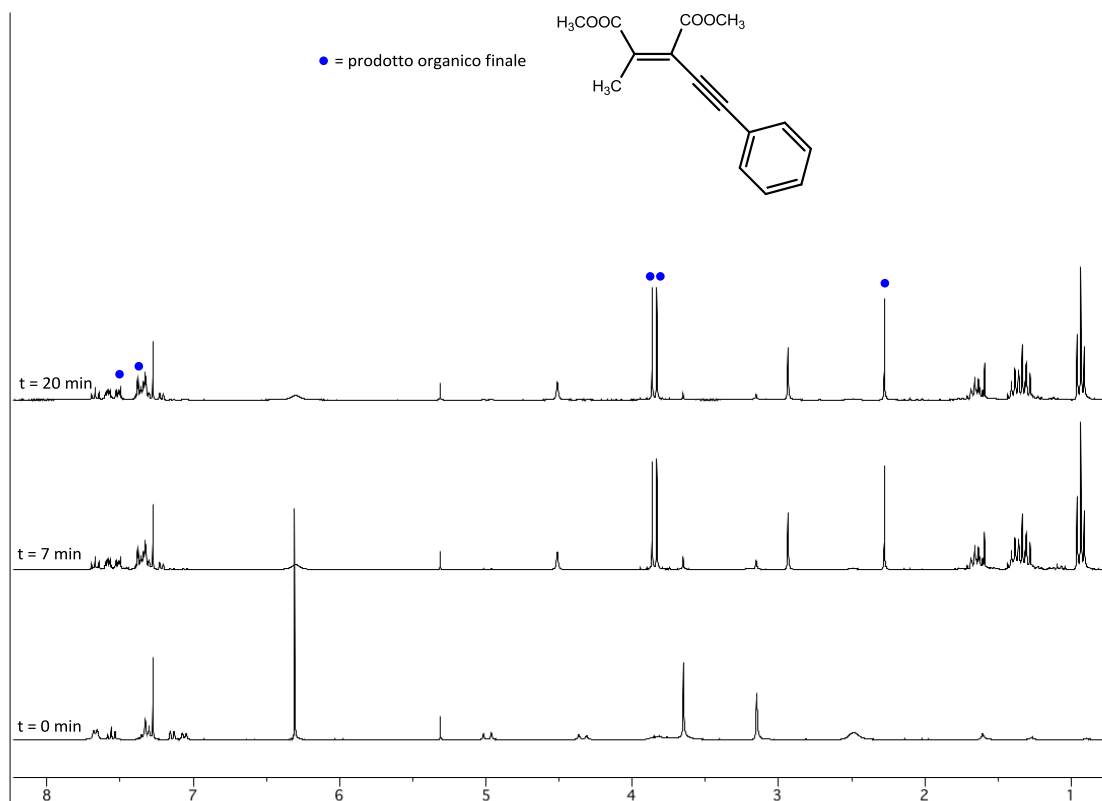


Figura 51:  $^1\text{H-NMR}$  del complesso  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})\text{Me}(\text{MeN-SPh})]$  ( $\text{Z}=\text{COOCH}_3$ ) a 298 K in  $\text{CDCl}_3$

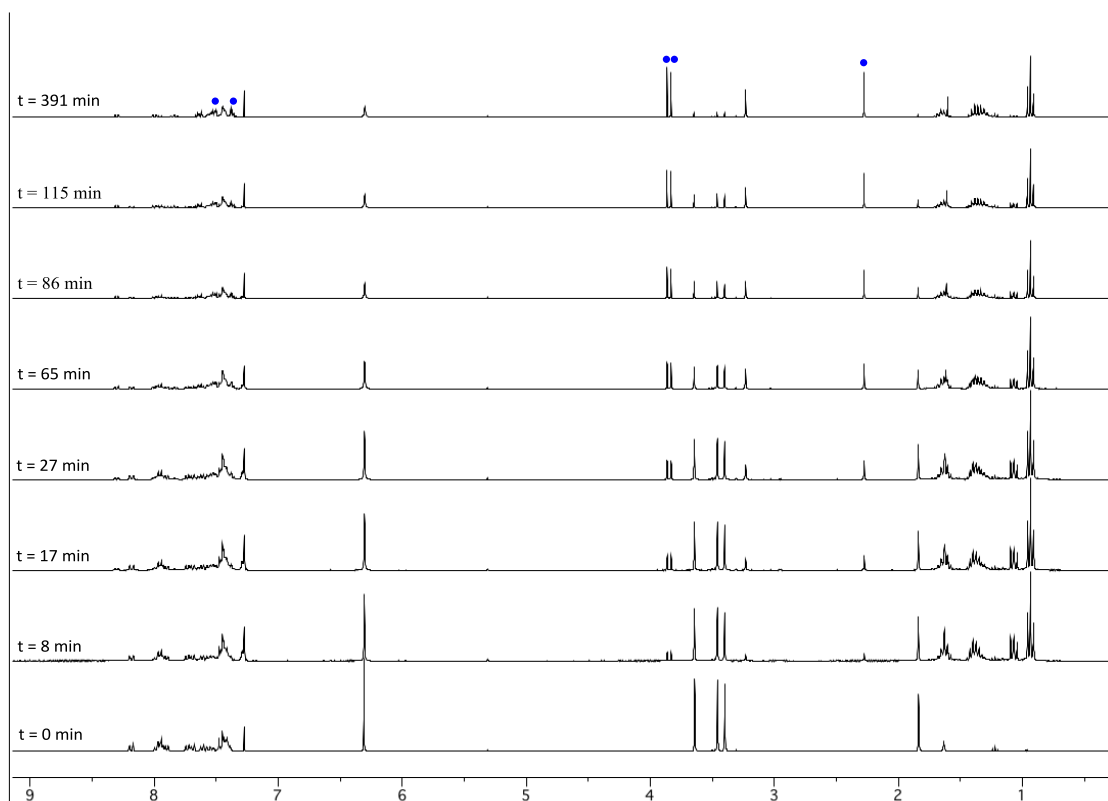


Figura 52:  $^1\text{H-NMR}$  del complesso  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})\text{Me}(\text{DPPQ-Me})]$  ( $\text{Z}=\text{COOCH}_3$ ) a 298 K in  $\text{CDCl}_3$

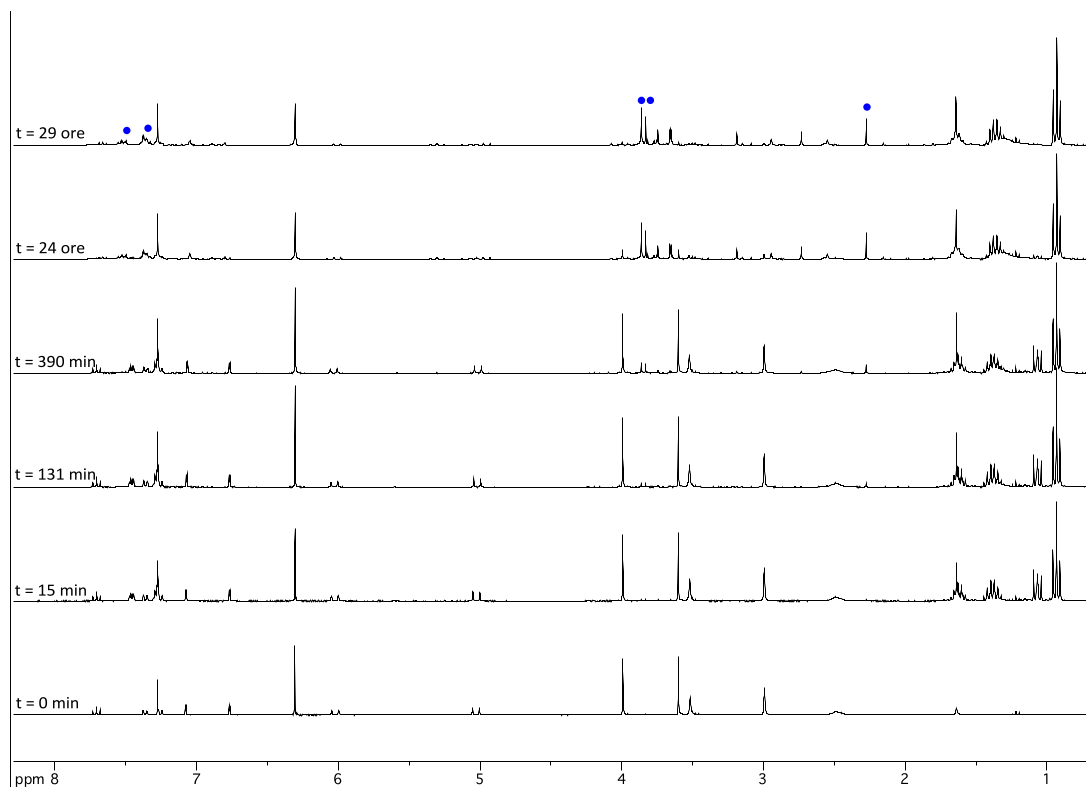


Figura 53:  $^1\text{H-NMR}$  del complesso  $[\text{PdCl}(\text{ZC}=\text{CZMe})\text{Me}(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py})]$  ( $\text{Z}=\text{COOCH}_3$ ) a 298 K in  $\text{CDCl}_3$

In essi ( vedi spettri 51,52 e 53 ) sono sempre facilmente individuabile i segnali attribuibili al prodotto organico finale (dimetil 2-metil-3-(fenilethinil)maleato. Quest' ultimo può essere facilmente separato dalla miscela di reazione tirata a secco, mediante una semplice estrazione con etere etilico.

La sequenza delle velocità di reazione, stabilito sulla base dei tempi richiesti al processo per completarsi è piuttosto eloquente:

$$(2) [\text{circa } 10 \text{ minuti}] > (1) [\text{circa } 7 \text{ ore}] > (3) [\text{oltre } 24 \text{ ore}]^{\text{B}}$$

e mette inequivocabilmente in evidenza che un aumento delle capacità elettron-donatrice del legante spettatore porta ad una diminuzione della velocità di reazione. Questo fatto è facilmente spiegabile considerando che un maggior trasferimento di densità elettronica sul centro metallico sfavorisce la formazione dell'intermedio chiave **I** (vedi figura 50) che richiede la sostituzione del cloruro con il gruppo alchenilico sicuramente meno elettron-attrattore.

<sup>B</sup> La reazione con il complesso avente il legante ancillare carbenico è talmente lenta che il derivato corrispondente di Pd(0) decompone parzialmente prima della fine di reazione. Si registra comunque anche in questo caso la trasformazione completa dei reagenti di partenza nel prodotto organico finale.

Anche in questo contesto quindi il legante carbenico si conferma un robusto  $\sigma$ -donatore<sup>30</sup> e la sua efficienza nel trasferire densità elettronica risulta maggiore di quella di una fosfina arilica ( che come è noto, è in grado di comportarsi anche da efficiente  $\pi$ -accettrice). Il legante fenil-tioetereo, d'altro canto, con la sua minor capacità elettron-donatrice si rivela in definitiva il più efficiente per questo tipo di processo che sembra governato fondamentalmente da fattori elettronici. I fattori sterici sembrano infatti giocare qui un ruolo di secondo piano; lo dimostra il fatto che il legante piridil-carbenico è di gran lunga il meno reattivo nonostante sia dei tre quello stericamente meno ingombrato.

### 3.3.2 Reattività con substrato isonitrilico

Si è voluto infine vagliare, in vista anche di ulteriori sviluppi, la possibilità di investigare sulle ragioni per cui complessi metallici con leganti ancillari piridil-carbenici non sono in grado di dare reazioni di inserzione.

Si è utilizzato a questo proposito una molecola insatura potenzialmente più reattiva dell'alchino inizialmente testato, vale a dire un isonitrile. Pur tenendo presente che si tratta in questo caso di un'inserzione 1,1, quindi differente nella sostanza da quella 1,2 degli alchini, tuttavia le modalità di preordinazione della molecola insatura al centro metallico, stadio necessario perché si realizzi poi l'inserzione migratoria, potrebbero essere le stesse, e potrebbero essere all'origine della mancata reattività dei nostri substrati.

Nello specifico la reazione studiata è stata quella tra il complesso  $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py})]$  e il 2-6 dimetil-fenil isonitrile (DIC), messi a reagire in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in rapporto stechiometrico.

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  della miscela di reazione registrato a 298 K subito dopo il mescolamento dei reagenti, non cambia significativamente nel tempo.

Da esso si può desumere la coordinazione dell' isonitrile sul centro metallico, con conseguente fuoriuscita del dente piridinico del legante ancillare. Il complesso quindi mantiene una geometria quadrato planare, con il DIC in posizione *trans* rispetto al metile.

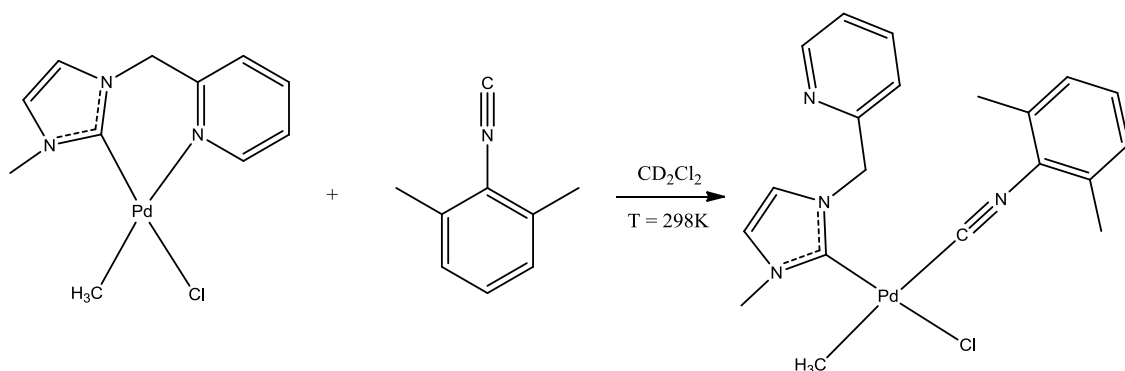


Figura 54

A questa conclusione si può giungere sulla base delle seguenti considerazioni:

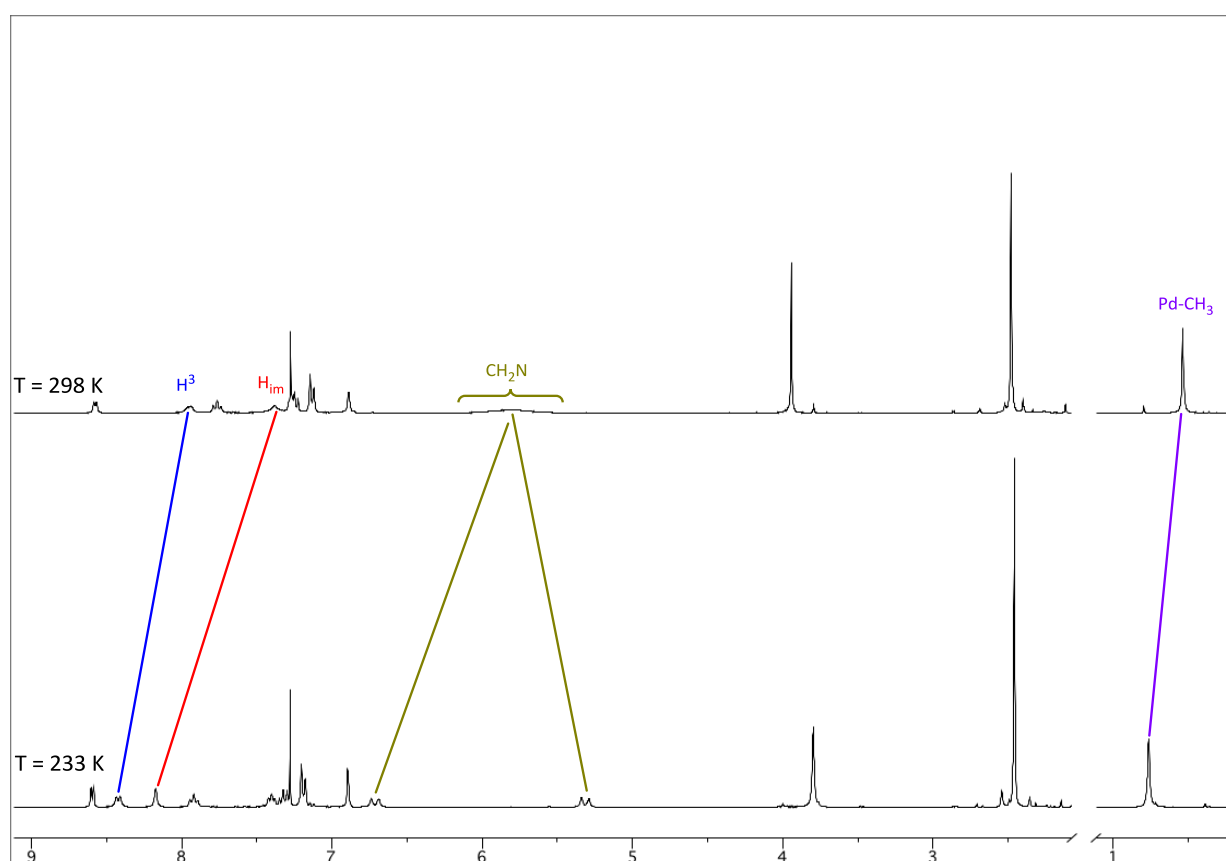


Figura 55:  $^1\text{H-NMR}$  del complesso  $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{DIC})]$  a  $298\text{ K}$  e a  $233\text{ K}$  in  $\text{CDCl}_3$

- la coordinazione del DIC è attestata dallo spostamento a chemical shift più alti dei segnali ad esso attribuibile rispetto a quando è libero.
- La permanenza nella sfera di coordinazione del gruppo metilico è dimostrata dalla presenza del picco registrato a  $\delta \approx 0.5\text{ ppm}$ . Se ci fosse stata inserzione tale segnale avrebbe dovuto

sparire per essere rimpiazzato da un altro con un chemical shift oltre i 2 ppm.<sup>81</sup>

- c) La coordinazione monodentata del legante è indirettamente dimostrabile con il confronto tra i segnali ad esso attribuibili in questo spettro e quelli corrispondenti rinvenibili nello spettro del complesso allilico sotto riportato, per il quale si era già accertato che lo stesso legante si comportava da monodentato.<sup>82</sup>

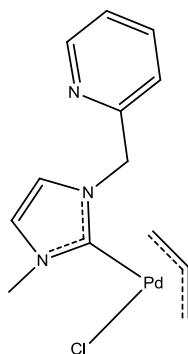


Figura 56

Particolarmente diagnostici risultano in questo senso la posizione e la vicinanza dei segnali CH imidazolici, (tra l'altro sono così vicini anche nei complessi mono-dentati di argento), il chemical shift del protone piridinico H<sup>3</sup> a circa 8 ppm, ed il fatto che i protoni metilenici risuonano come un singoletto (la cui larghezza fa però pensare ad un fenomeno flussionale in atto).

84

Abbassando la temperatura della soluzione della miscela di reazione a 233 K, si assiste ad una modifica sostanziale del suo spettro <sup>1</sup>H-NMR (vedi spettro in figura 55). Esso può ragionevolmente essere interpretato sulla base di un riarrangiamento che porta ad una nuova struttura del complesso in cui il legante spettatore agisce da bidentato ed il cloruro che funge da controione.

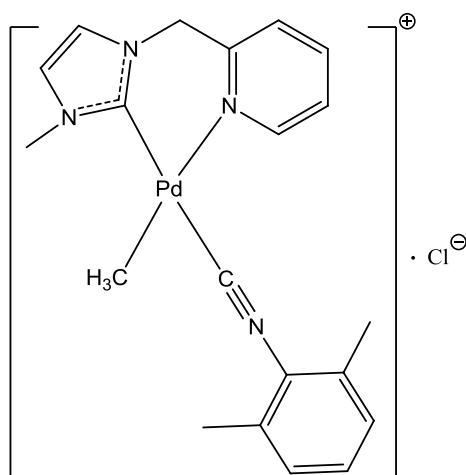


Figura 57

Questo tipo di ipotesi è suffragata dall'osservazione di alcuni dati spettrali particolarmente significativi :

- a) I protoni metilenici del gruppo  $\text{CH}_2\text{N}$  risuonano come due doppietti ( $J \approx 15 \text{ Hz}$ ) a conferma della loro diastereotopicità. Questo significa che il legante ancillare piridil-carbene è coordinato con entrambi i suoi denti sul centro metallico.
- b) A fronte di altri segnali del legante ancillare che rimangono quasi invariati, abbassando la temperatura aumentano drasticamente i chemical-shift di uno dei protoni olefinici CH dell'anello imidazolico ( $\Delta\delta \approx 1 \text{ ppm}$ ) e del protone  $\text{H}^3$  dell'anello piridinico ( $\Delta\delta \approx 0.5 \text{ ppm}$ ).
- c) Una più piccola ma comunque significativa variazione si registra anche per il segnale Pd- $\text{CH}_3$  ( $\Delta\delta \approx 0.2 \text{ ppm}$ ), e può probabilmente essere attribuita alla presenza in posizione *cis* del legante isonitrilico al posto del cloruro.

In conclusione si può supporre l'esistenza di un equilibrio del tipo:

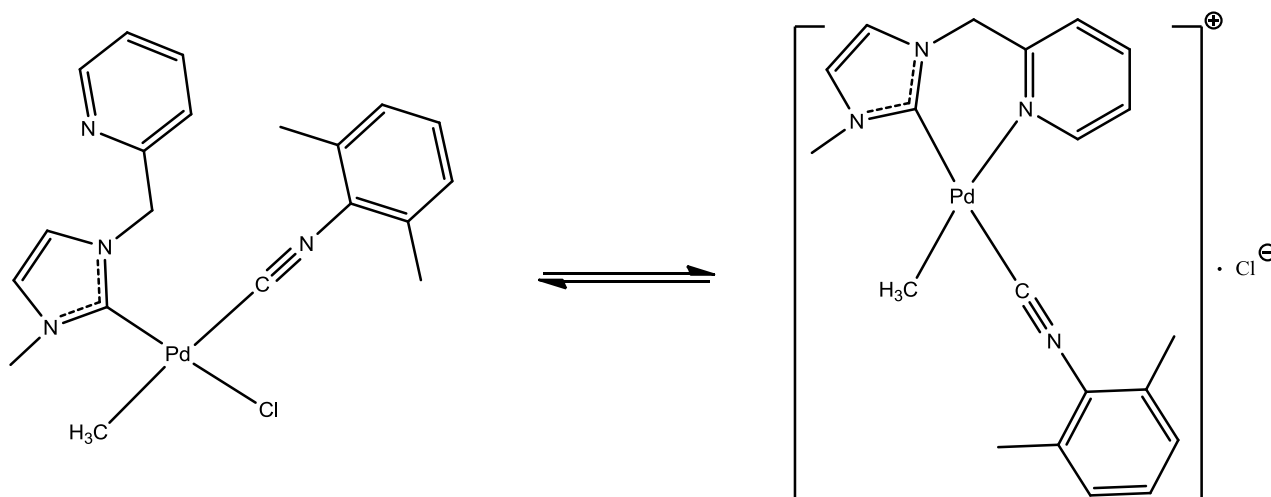


Figura 58

Tale equilibrio, a  $T = 298 \text{ K}$ , risulta essere decisamente spostato verso sinistra, mentre a  $233 \text{ K}$  è nettamente favorita la specie cationica.

Un comportamento per molti versi assimilabile è già stato osservato per il sistema:

86

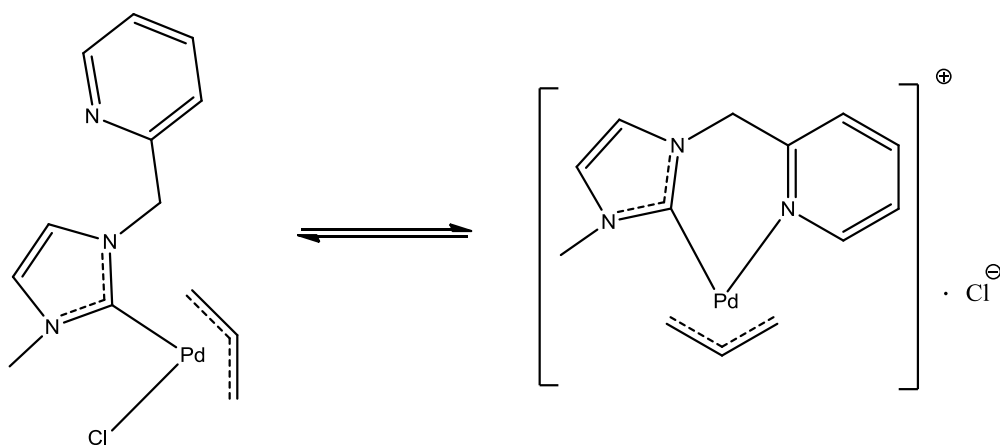


Figura 59

in cui la specie cationica risultava pure favorita dall'abbassamento di temperatura.

Del resto la somiglianza tra gli spettri dei due sistemi (relativamente a segnali del legante spettatore) già evidenziata a  $298 \text{ K}$ , persiste anche abbassando la temperatura a  $233 \text{ K}$  (vedi figura sotto), confermando un'analogia di comportamento.

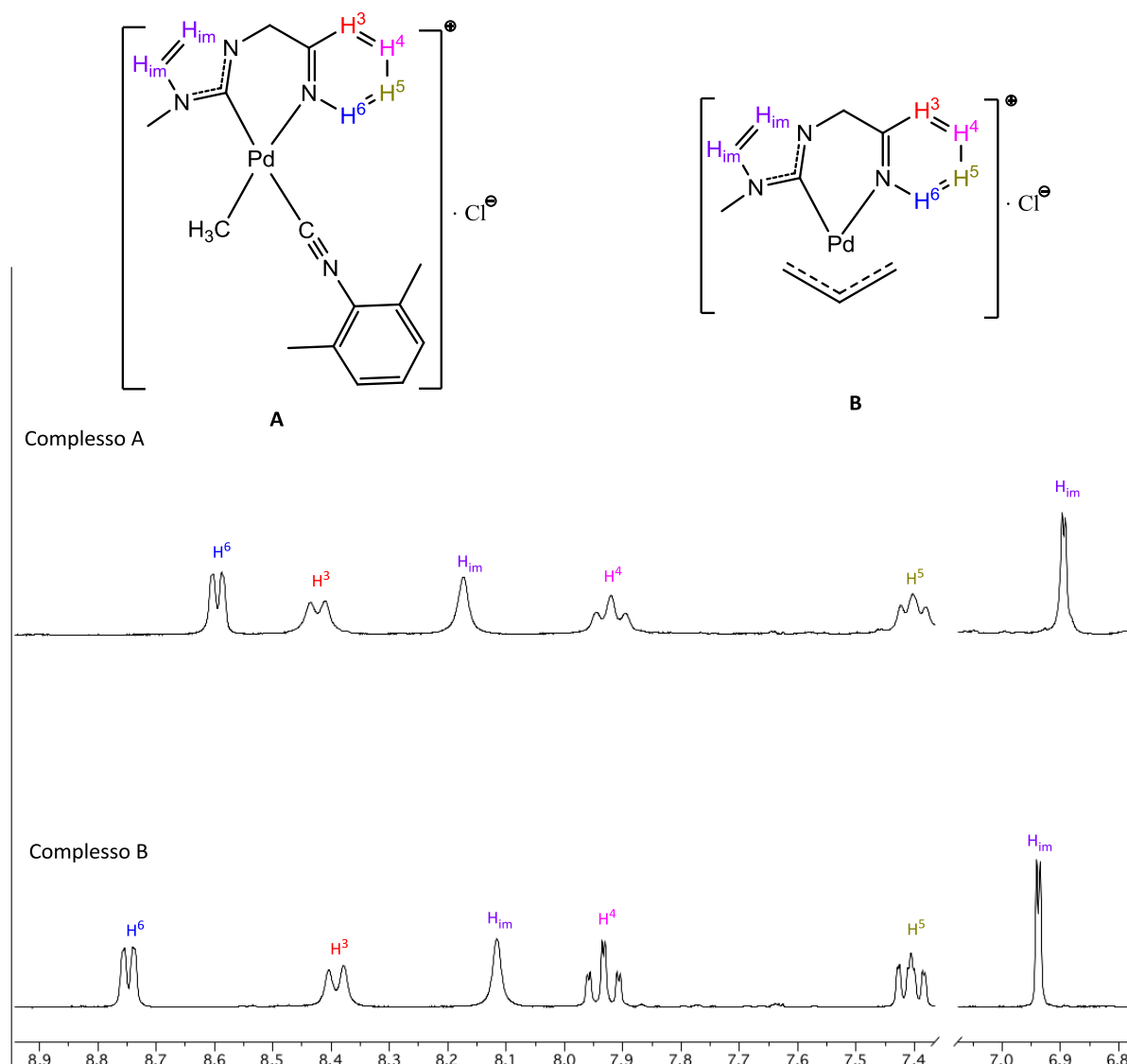


Figura 60:  $^1\text{H-NMR}$  dei complessi  $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{DIC})]$  e  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-allile})(\text{Me-IM-CH}_2\text{-Py})(\text{DIC})]$  a 233 K in  $\text{CDCl}_3$

Da un punto di vista squisitamente termodinamico questo significa che in entrambi i casi l'entalpia della reazione di equilibrio è positiva.

D'altro canto, in una precedente pubblicazione di questo gruppo di ricerca era già stato osservato, pur in un altro contesto, che reazioni di sostituzione di leganti coordinati (condotte in solventi clorurati mediamente polari) che trasformino un complesso di palladio neutro in uno monocationico sono termodinamicamente favorite dalla diminuzione di temperatura.<sup>83</sup>

L'esistenza di questo equilibrio ha profonde ripercussioni sulla reattività del complesso rispetto al processo di inserzione. Secondo lo schema da noi proposto infatti a temperatura ambiente la specie predominante è quella che reca il frammento metilico in *trans* al frammento isonitrilico; in questo modo i due leganti sono impossibilitati ad avviare lo stadio di migrazione del metile sul



sistema insaturo CN-R che richiede un mutuo posizionamento in *cis*. Tale favorevole configurazione è ottenibile abbassando la temperatura a -40 °C, ma evidentemente in queste condizioni il successivo processo di inserzione diventa talmente lento da non risultare praticabile.

## 4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata messa a punto la sintesi di una nuova classe di complessi vinilici di Pd(II), supportati da leganti spettatori piridil-carbenici.

Vagliata ed esclusa la possibilità di ottenerli per inserzione diretta dell'alchino sui corrispondenti derivati piridil-carbenici di Pd(II)-Me, la strategia di sintesi vincente è stata basata sull'utilizzo come precursori dei composti vinilici recanti come legante ancillare la 2-metil-6-(feniltiometil)piridina (MeN-SPh). Questo legante, oltre alla comprovata capacità di promuovere reazioni di inserzione di piccole molecole insature sul legame Pd-Me, si è anche rivelato sufficientemente labile da favorire in condizioni blande il processo di transmetallazione che consente il trasferimento dei leganti piridil-carbenici dai precursori da argento ai nuovi substrati di palladio. In questo contesto si è anche verificata la necessità di utilizzare i complessi clorurati di argento e non i più facilmente sintetizzabili bromuri, al fine di evitare contestuali reazioni di *trans*-alogenazione.

I nuovi complessi vinilici che risultano stabili e facilmente conservabili senza particolari precauzioni, sono stati esaustivamente caratterizzati.

Strutturalmente ciascuno di essi si presenta come una coppia di conformeri di energia paragonabile come dimostrato anche da calcoli DFT. In soluzione, i due isomeri, che si differenziano per il mutuo posizionamento del legante piridil-carbenico e del frammento vinilico, interconvertono con velocità dell'ordine di grandezza dei tempi NMR già a temperatura ambiente, denotando una barriera di attivazione del processo piuttosto bassa.

Un altro fenomeno flessionale registrato è legato alla rotazione dei sostituenti più ingombrati dell'anello imidazolico attorno al legame C-N.

La reattività dei nuovi complessi è stata verificata rispetto alla reazione di trasferimento di un gruppo alchilico da complessi di stagno ( stadio chiave di un potenziale processo di cross-coupling di Stille). La comparazione con substrati omologhi recanti differenti leganti ancillari, ha messo in evidenza la maggior attitudine del dente carbenico (rispetto a denti fenil-fosfinici o tiofenilici) a trasferire densità elettronica sul centro metallico.

Infine l'incapacità dei leganti piridil-carbenici di promuovere reazioni di inserzione è stata dimostrata anche con composti isonitrilici e sembra sostanzialmente riconducibile alla modalità con cui la molecola insatura si precoordina al centro metallico.

## 5. Bibliografia

- <sup>1</sup> A. Geuther, M. Hermann Liebigs Ann. Chem. 1855, 95 , 211
- <sup>2</sup> P. de Frémont, N. Marion , S.P. Nolan Coordination Chem. Rev. 2009, 253 , 862-892
- <sup>3</sup> D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Babai, G. Bertrand Chem. Rev. 2000, 100 , 39-91
- <sup>4</sup> R. Gleiter, R. Hoffmann J. Am. Chem. Soc. 1968, 90 , 1475
- <sup>5</sup> J. F. Harrison J. Am. Chem. Soc. 1971, 93 , 4112.
- <sup>6</sup> C. W. Jr. Bauschlicher, H. F. Schaefer, P. S. Bagus J. Am. Chem. Soc. 1977, 99 , 7106
- <sup>7</sup> J. F. Harrison, C. R. Liedtke, J. F. Liebman J. Am. Chem. Soc. 1979, 101 , 7162
- <sup>8</sup> R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine J. Am. Chem. Soc. 1968, 90 , 1485
- <sup>9</sup> B. C. Gilbert, D. Griller, A. S. Nazran J. Org. Chem. 1985, 50 , 4738
- <sup>10</sup> D. A. Moradelli, S. Morgan, M. S. Platz J. Am. Chem. Soc. 1992, 114 , 7034
- <sup>11</sup> D. R. Myers, V. P. Senthilnathan, M. S. Platz, J. Jr. Jones J. Am. Chem. Soc. 1986, 108 , 4232
- <sup>12</sup> P. S. Skell, A. Y. Garner J. Am. Chem. Soc. 1956, 78 , 3409
- <sup>13</sup> A. E. Keating, S. R. Merrigan, D. A. Singleton, K. N. Houk J. Am. Chem. Soc. 1999, 121 , 3933
- <sup>14</sup> L. Pauling J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 688
- <sup>15</sup> K. Ofele J. Organomet. Chem. 1968, 12 , 42
- <sup>16</sup> H. W. Wanzlick, H. J. Schonherr Angew. Chem. 1968, 80 ,154
- <sup>17</sup> H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner Angew. Chem. 1961, 73 ,493
- <sup>18</sup> A. J. Arduengo III, Acc. Chem. Res. 1999, 32 , 913
- <sup>19</sup> M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough J. Organomet. Chem. 2001, 242 ,617-618
- <sup>20</sup> R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 12 , 1267
- <sup>21</sup> C. Heinemann, T. Muller, Y. Apeloig, H. Schwarz J. Am. Chem.Soc. 1996, 118 ,2003
- <sup>22</sup> C. Boehme, G. Frenking J. Am. Chem. Soc. 1996, 118 ,2039
- <sup>23</sup> C. Heinemann, T. Muller, Y. Apeloig, H. Schwarz J. Am. Chem. Soc. 1996, 118 ,2023
- <sup>24</sup> M. J. Green, R. G. Scurr, P. L. Arnold, F. G. N. Cloke J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1997, 1963
- <sup>25</sup> K. Ofele, M. Elison, F. Kuhn, P. W. Roesky J. Organomet. Chem. 1994, 480 , C7
- <sup>26</sup> X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer Organometallics 2003, 22 ,612
- <sup>27</sup> D. Nemsok, K. Wichmann, G. Frenking Organometallics 2004, 23 ,3640
- <sup>28</sup> H. Nakai, X. Hu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingoldm, K. Meyer Inorg. Chem. 2004, 43 , 855
- <sup>29</sup> R. H. Crabtree J. Organomet. Chem. 2005, 690 ,5451
- <sup>30</sup> S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan Coord. Chem. Rev. 2007, 251 ,874-883
- <sup>31</sup> P. Frémont, N. Marion, S. P. Nolan Coord. Chem. Rev. 2009, 253 ,887

- <sup>32</sup> W. A. Herrman Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41 ,1290
- <sup>33</sup> M. C. Perry, K. Burgess Tetrahedron: Assymetry 2003, 14 ,951
- <sup>34</sup> E. Peris, R. H. Crabtree Coord. Chem. Rev. 2004, 248 ,2239
- <sup>35</sup> C. M. Crudden, D. P. Allen Coord. Chem. Rev. 2004, 248 ,2247
- <sup>36</sup> Herrmann et al. Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34 , 2371-2374
- <sup>37</sup> Herrmann et al. J. Organomet. Chem. 1999, 585 , 348-352
- <sup>38</sup> Buchwald et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43 , 1871-1876
- <sup>39</sup> Nolan et al. Org. Lett. 2003, 5 , 1479-1482
- <sup>40</sup> Nolan et al. Tetrahedron 2005, 61 , 9716-9722
- <sup>41</sup> H. W. Wanzlick, H. J. Schonherr Angew. Chem. 1968, 80 , 154
- <sup>42</sup> Yates et al. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123 , 8317-8328
- <sup>43</sup> H. M. J. Wang, I. J. B. Lin Organometallics 1998, 17 , 972
- <sup>44</sup> D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White Journal of Organomet. Chem. 1998, 166 , 565
- <sup>45</sup> J. K Stille The Chemistry of the metal carbon bond F. R. Hartley, S. Patai Eds. Wiley-interscience 1985, Vol. 2 , 742
- <sup>46</sup> J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Mill Valley, CA, 1987
- <sup>47</sup> D. S. McGuinness, N. Saedig, B. F. Yates, K. J. Cavell J. Organomet. Chem. 2001, 123 , 4029-4040
- <sup>48</sup> R. E Douthwaite, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes J. Chem. Soc., Dalton trans. 2002, 1386
- <sup>49</sup> S. Sakaki; B. Biswas; M. Sugimoto J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997, 803
- <sup>50</sup> S. Sakaki, B. Biswas, M. Sugimoto Organometallics 1998, 17 , 7 , 1278
- <sup>51</sup> M. D. Su, S. Y. Chu Inorg. Chem. 1998, 37 , 3400
- <sup>52</sup> K. J. Cavell, D. S. McGuinness Coord. Chem. Rev. 2004, 248 , 671-681
- <sup>53</sup> L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, G. Bandoli Organometallics 2000, 19 ,1461-1463
- <sup>54</sup> L. Besson, J. Gorè, B. Cazes Tetrahedron Lett 1995, 36 , 3853- 3857
- <sup>55</sup> R. Grigg, M. Monteith, V. Sridharan, C. Terrier Tetrahedron 1998, 54 ,3885
- <sup>56</sup> J. M. Zenner, R. C. Larock J. Orgomet. Chem. 1999, 64 , 7312
- <sup>57</sup> I. Shimuzu, J. Tsuji J. Chem. Lett. 1984, 203
- <sup>58</sup> M. Ahmar, B. Cazes, J. Gore Tetrahedron Lett. 1984, 25 ,4505
- <sup>59</sup> M. Ahmar, B. Cazes, J. J. Barieux, J. Gore Tetrahedron 1987, 43 ,513
- <sup>60</sup> B. Cazes Pure Appl. Chem. 1990, 62 ,1867
- <sup>61</sup> P. W. N. M. van Leeuwen, G. van koten Catalysis: An integrated approach to homogeneous,

heterogeneous and industrial catalysis

- <sup>62</sup> J. H. Groen, C. J. Elsevier, K. Vrieze, W. J. J. Smeets, A. L. Spek Organometallics 1996, 15 , 3445  
and references therein
- <sup>63</sup> P. M. Maitlis Acc. Chem. Res. 1976, 9 ,93
- <sup>64</sup> P. M. Maitlis J. Organomet. Chem. 1980, 200 ,161]
- <sup>65</sup> H. C. Clark, C. R. Milne, C. S. Wong J. Organomet. Chem. 1977, 136 ,265
- <sup>66</sup> E. G. Samsel, J. R. Norton J. Am. Chem. Soc. 1984, 106 ,5505
- <sup>67</sup> J. Dupont, M. Pfeffer, J. C. Daran, J. Gouteron J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988, 2421
- <sup>68</sup> J. Vincente, I. Saura-Llamas, M. C. Ramirez de Arellano J. Chem Soc. Dalton Trans. 1995, 2529
- <sup>69</sup> L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, C. Santo, A. Dolmella Organometallics 2005, 24 ,3297-3308
- <sup>70</sup> L. Canovese, F. Visentin, C. Levi, C. Santo , V. Bertolasi Inorg. Chim. Acta 2012, 390 , 105-118
- <sup>71</sup> A. Tulloch, S. Winston, A.A. Danopoulos, G. Eastham, M. B. Hursthouse Dalton Trans 2003, 699-708
- <sup>72</sup> Rulke et. altri Inorganic Ch. 1993, Vol.25 , 5770
- <sup>73</sup> I. J. B. Lin, C. S. Vasam Coordination Chem. Rev. 2007, 251 , 644
- <sup>74</sup> M. C. Perry, X. Cui, K. Burgess Tetrahedrom: Asymmetry 1969, 2002, 13
- <sup>75</sup> L. Canovese , F. Visentin, C. Levi, A. Dolmella Dalton Trans 2011, 40 ,966-981
- <sup>76</sup> R. H. Crabtree Organometallics 2004, Vol. 23 , Np. 10 , 2467
- <sup>77</sup> S. Warsink, R. H. Drost, M. Lutz, A. L. Spek, C. J. Elsevier Organometallics 2010, 29 , 3109-3116
- <sup>78</sup> S. Warsink, C. M. S. van Aubel, J. J. Weigand, S. Liu, C. J. Elsevier Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 5556-5562
- <sup>79</sup> M. Kosugi and K. Fugami in Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis JohnWiley & sons New-York 2002, vol. 1 , 263-238
- <sup>80</sup> L. Canovese, F. Visentin, C. Levi, C. Santo J. Organomet. Chem. 2008, 693 , 3324-3330
- <sup>81</sup> L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, C. Levi, A. Dolmella Organometallics 2007, 26 , 5590-5601
- <sup>82</sup> L. Canovese; F. Visentin; C. Santo; V. Bertolasi submitted for publications
- <sup>83</sup> L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, C. Levi Organometallics 2009, 28 , 6762-6770
- <sup>84</sup> J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 1996, 77 , 3865
- <sup>85</sup> B. Delley J. Chem. Phys. 1990, 92 ,508