

# Università della Calabria

Dipartimento di Chimica

Settore Disciplinare CHIM/03-Chimica Generale ed Inorganica

---

Dottorato di Ricerca in

Scienze e Tecnologie delle Mesofasi e dei Materiali Molecolari

XXII Ciclo

**Sintesi e studio di nuovi complessi contenenti  
Zn(II) e Pd(II) con potenziali proprietà  
elettroottiche**

**Supervisore**

**Dr. Iolinda Aiello**  


**Coordinatore**

**Prof. Carlo Versace**



**Candidata**

**Tania Spataro**  


---

Anno Accademico 2008-2009

# INDICE

Sommario	4
<b>Capitolo I:</b> complessi di zinco con proprietà mesomorfiche	6
I.1 Sintesi	8
I.2 Complessi di zinco: struttura molecolare e mesomorfismo	10
Conclusioni	15
Parte Sperimentale	16
Bibliografia	21
<b>Capitolo II:</b> Complessi ciclonichelati, sintesi e proprietà	23
II.1 Complessi ciclopalladati con proprietà di fotoconduzione	24
II.2 Complessi ciclometallati di nichel	26
II.3 Sintesi	28
Conclusioni	30
Parte Sperimentale	31
Bibliografia	32
<b>Capitolo III:</b> Complessi contenenti 2,2'-bipiridine sostituite e catecoli sostituiti	33
III.1 Sintesi e caratterizzazione	35
III.2 Conclusioni	43
Parte Sperimentale	44
Bibliografia	51
<b>Capitolo IV:</b> Complessi ciclopalladati del piridilpirrolo	52
IV.1 Sintesi	53
IV.2 Complessi metallici del piridilpirrolo	55
IV.3 Sintesi e caratterizzazione dei leganti piridilpirrolici 3,5-disostituiti	57
IV.4 Sintesi e caratterizzazione dei complessi binucleari	59
IV.5 Sintesi e caratterizzazione dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N)	62

VI.6 Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N): fotoconduzione	65
VI.7 Conclusioni	68
Parte Sperimentale	71
Bibliografia	77
<b>Conclusioni</b>	<b>78</b>

# Sommario

Il presente lavoro ha interessato due campi di ricerca; il primo ha portato alla progettazione, sintesi e studio di nuovi composti di coordinazione con proprietà liquido cristalline, ottenuti dalla reazione tra acetato di zinco (II) ed una serie di basi di Schiff non mesogeniche tetradentate contenenti differenti diammine, quali la 1,2-diamminoetano, la 1,3-diamminopropano e la 1,3-diammina-2,2-dimetilpropano. I nuovi metallomesogeni sintetizzati presentano delle fasi nematiche e smettiche stabili in un ampio range di temperatura. L'andamento del mesomorfismo, per questi complessi, è strettamente correlato con la forma della molecola e con le conseguenti forze intermolecolari.

Una seconda parte di questo lavoro ha riguardato la progettazione e la sintesi di nuovi materiali con potenziali proprietà fotoconduttive. Studi precedenti hanno evidenziato che complessi ciclopalladati, contenenti quali leganti in grado di dare reazione di ciclometallazione l'azobenzene, la 2-fenilpiridina e la benzo[h]chinolina, e come legante ancillare una base di Schiff funzionalizzata, sono dei buoni fotoconduttori al pari dei materiali organici finora conosciuti. Tale proprietà è strettamente dipendente dalla localizzazione degli orbitali HOMO e LUMO su i due diversi leganti che, quindi, si trovano ad essere fisicamente separati dal centro metallico. In particolare, il LUMO è localizzato sul frammento ciclometallato, mentre l'HOMO è sulla base di Schiff. Quindi date queste premesse, è stata progettata una strategia di sintesi per la preparazione di complessi ciclometallati, simili a quelli precedentemente investigati, nei quali però l'atomo metallico è il nickel, metallo questo più economico rispetto al palladio. Inoltre, la sostituzione del palladio con il nichel è stata effettuata per valutare il ruolo esercitato dall'atomo metallico. Nonostante però siano state usate differenti condizioni reazioni per sintetizzare i desiderati complessi di nickel, in tutti i casi sono state ottenute delle miscele di prodotti di difficile purificazione.

Dal momento che complessi metallici di palladio e platino nei quali sono presenti due leganti differenti come la 2,2'-bipiridina ed il catecolo, presentano anche questi una separazione degli orbitali HOMO e LUMO su i diversi frammenti della molecola, sono stati sintetizzati dei complessi metallici di nichel,

palladio e platino, contenenti sempre delle unità 2,2'-bipiridine e e catecoliche che sono variamente sostituite, con lo scopo di valutare come un diverso intorno chimico possa influenzare le proprietà di fotoconduzione. I composti sintetizzati, però, mostrano una scarsa solubilità e degli alti punti di fusione, che ne rendono difficile la caratterizzazione come materiali fotoconduttori.

Infine, nell'ultima parte del presente lavoro, i leganti in grado dare reazione di ciclopalladazione sono stati sostituiti con 2,2'-piridilpirroli-3,5-disostituiti. Questi leganti sono in grado di coordinare un centro metallico quale il palladio, mentre per completare la sfera di coordinazione del metallo è stata utilizzata la stessa base di Schiff funzionalizzata, presente nei composti modello. Questo allo scopo di comprendere se vengono modificate le proprietà di fotoconduzione al variare dei leganti che si coordinano al centro metallico. Sono stati quindi sintetizzati tre diversi 2,2'-piridilpirroli-3,5-disostituiti ed i rispettivi complessi di palladio. La loro fotoconduzione è stata misurata e risulta essere di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella dei complessi modello.

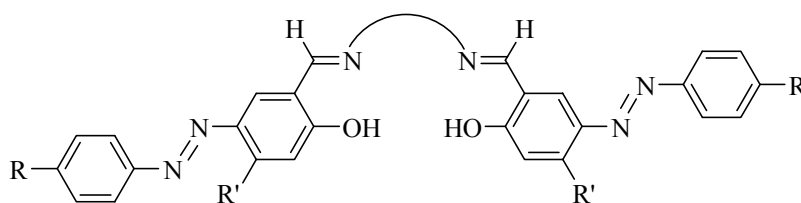
# Capitolo I

## COMPLESSI DI ZINCO CON PROPRIETA' MESOMORFICHE

### Introduzione

I complessi metallici tipo salen costituiscono una classe di composti di coordinazione utilizzati nella catalisi<sup>1</sup> e nella chimica dei materiali<sup>2</sup>, tuttavia, pochi sono i dati sui complessi di zinco tetradentati che prevedono l'utilizzo delle basi di Schiff, sebbene i complessi contenenti lo zinco presentino tutti i requisiti per un loro possibile impiego nel campo dell'optoelettronica.<sup>3</sup> L'introduzione in tali sistemi di un'ulteriore proprietà, quale la liquido cristallinità, potrebbe costituire un'opportunità vantaggiosa per l'ottenimento di nuovi materiali funzionali nanostrutturati, in cui la combinazione dell'ordine molecolare e la mobilità contribuisce alla variazione dell'organizzazione molecolare in risposta a eventuali stimoli esterni.

In un precedente lavoro sono stati studiati leganti la cui struttura molecolare combina differenti funzionalità, come un frammento fotoisomerizzabile (un gruppo azobenzenico) e una cavità bis-salicilaldeidica  $H_2(salen-n)$ , capace di ospitare uno ione metallico (*figura 1.1*).<sup>4</sup>



*figura 1.1*

Per questa classe di leganti la coordinazione di ioni quali Cu(II), VO(IV) e Ni(II), ha determinato mesomorfismo (fasi smettiche e nematiche) confermando il ruolo dei centri metallici nella sintesi di strutture la cui architettura molecolare può essere controllata mediante la variazione di sintoni differenti e modulabili.

Ad oggi, sono pochi gli esempi di complessi mesomorfici di Zn(II) e si basano su leganti quali ditiobenzoiati,<sup>5</sup> terpiridine,<sup>6</sup> o 2,6-bis-[3',4',5'-tri(alcossi)fenilimminometil]piridina,<sup>7</sup> o porfirina e ftalocianina in cui il centro metallico, quando viene incorporato nel sistema, mostra una geometria bipyramidale o pianoquadrata.<sup>5,8</sup> (figura 1.2). Solo recentemente sono stati sintetizzati due complessi di Zn(II) a struttura tetraedrica, la quale solitamente dovrebbe inibire la formazione di mesofasi.<sup>9-11</sup>

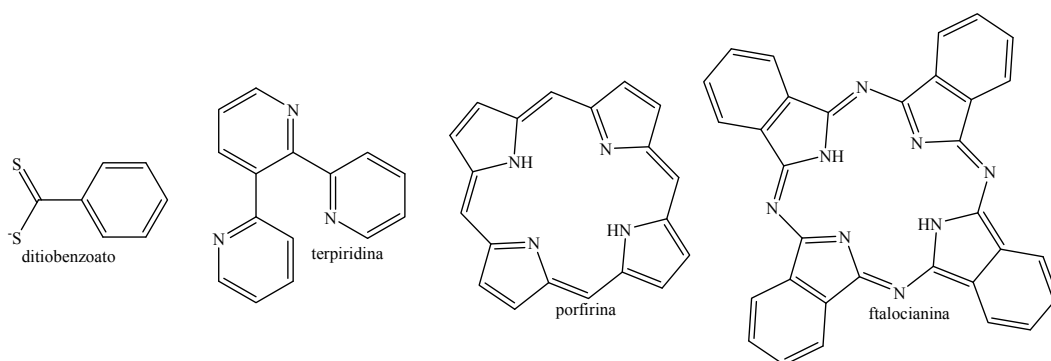
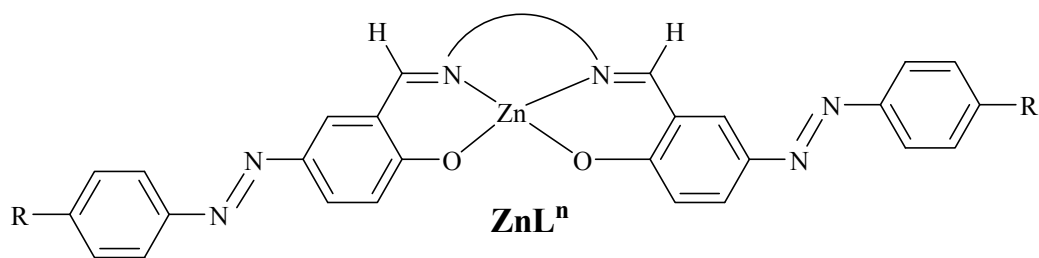


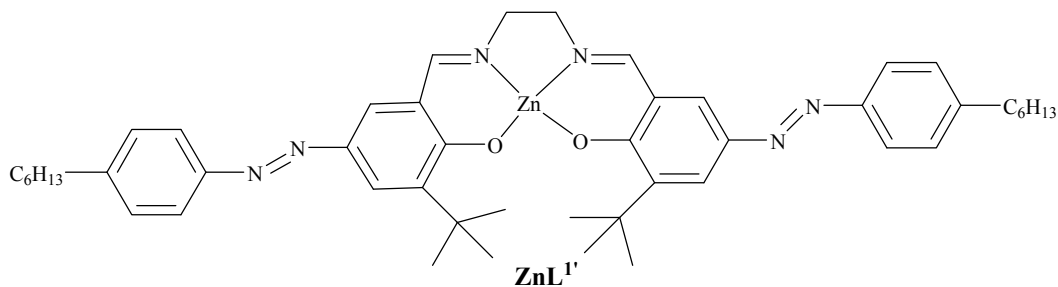
figura 1.2

Sulla base di tali dati, sono stati sintetizzati nuovi complessi di zinco con leganti non mesogenici, quali bis-(alchilfenilazo)-N,N'-dialchilsalicilidendiammina,  $\mathbf{H}_2\mathbf{L}^{1-6}$ , contenenti differenti diammine, ovvero la 1,2-diamminoetano, 1,3-diamminopropano, 1,3-diammina-2,2-dimetilpropano (figura 1.3). Allo scopo di esaminare l'abilità delle basi di Schiff tetradentate tipo salen nell'indurre mesomorfismo termotropico in seguito a complessazione con Zn(II), i complessi sintetizzati,  $\mathbf{ZnL}^n$ , sono stati sottoposti a caratterizzazione termica.



*figura 1.3*

Inoltre, è stato sintetizzato un complesso modello, **ZnL<sup>1'</sup>**, (*figura 1.4*) ottenuto dal legante **H<sub>2</sub>L<sup>1'</sup>** contenente gruppi tert-butilici in posizione adiacente ai gruppi idrossilici, in modo da studiare la struttura molecolare di questa classe di composti.

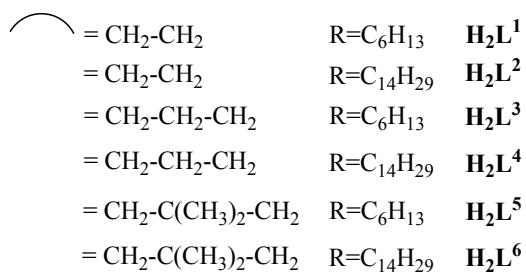
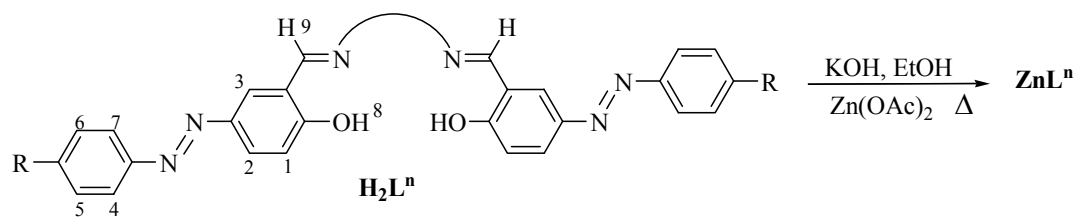


*figura 1.4*

## I.1 Sintesi

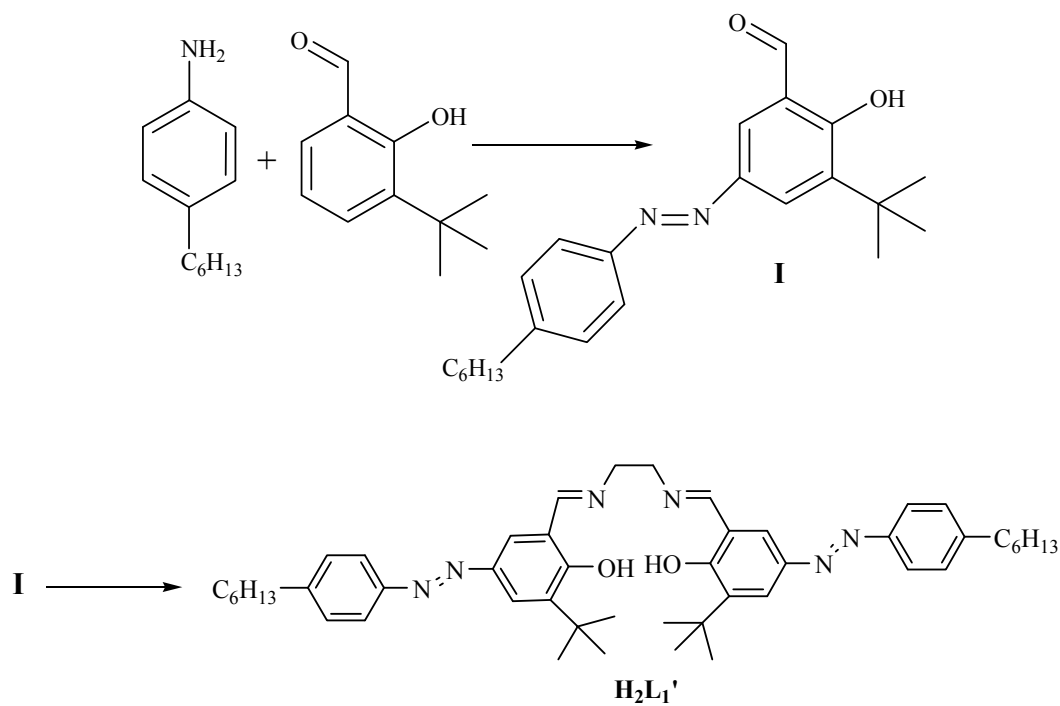
La reazione tra i corrispondenti leganti **H<sub>2</sub>L<sup>n</sup>**, la cui sintesi è riportata in letteratura,<sup>4</sup> e acetato di zinco in quantità stechiometrica in soluzione etanolica di KOH ha portato alla realizzazione di nuovi complessi mononucleari di zinco **ZnL<sup>n</sup>**, con rese comprese tra il 70 e l'83% (*schema 1.1*). I prodotti di reazione, di colore giallo e giallo arancio, sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR e microanalisi. Gli spettri IR mostrano a 1603 cm<sup>-1</sup> il segnale relativo allo stretching dei gruppi C=N del legante complessato, mentre gli spettri <sup>1</sup>H-NMR evidenziano la scomparsa del segnale relativo al protone fenolico che nei leganti cade nella regione tra 12 e 14 ppm.





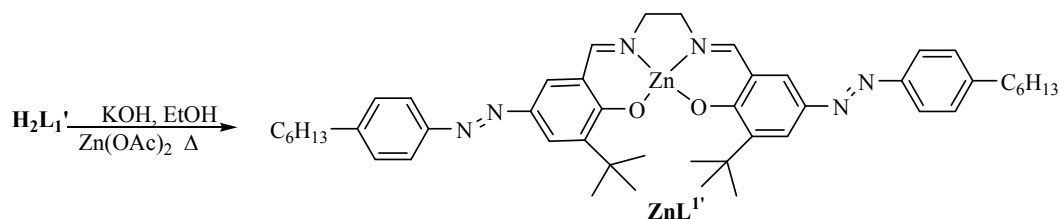
*schema 1.1*

La preparazione del nuovo legante **H<sub>2</sub>L<sup>1'</sup>** (*schema 1.2*) prevede la condensazione dell'1,2-diamminoetano con l'intermedio **I**, ottenuto a sua volta dal coupling tra la 3-tert-butil-2-idrossibenzaldeide e il cloruro di diazonio della 4-esilanilina.



*schema 1.2*

Lo spettro IR dell'intermedio **I** mostra a 14213 cm<sup>-1</sup> il segnale relativo allo stretching del gruppo N=N, mentre lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del nuovo legante **H<sub>2</sub>L<sup>1'</sup>** evidenzia, a 8.52ppm, la comparsa del segnale del protone imminico e lo shift dei protoni ossidrilici da 12.11 ppm dell'intermedio **I** a 14.43 ppm del legante **H<sub>2</sub>L<sup>1'</sup>**. Il legante viene complessato con acetato di Zn(II) biidrato per dare il corrispondente prodotto **ZnL<sup>1'</sup>** (schema 1.3).



schema 1.3

Il prodotto di reazione è stato caratterizzato mediante analisi elementare, spettroscopia IR e <sup>1</sup>H-NMR che mostra la scomparsa del segnale del protone ossidrilico e lo shift del singoletto del protone H<sup>9</sup> a valori più bassi di ppm, rispetto all'analogo segnale nel legante non complessato.

## I.2 Complessi di zinco: struttura molecolare e mesomorfismo

Nella struttura molecolare di **ZnL<sup>1'</sup>·CH<sub>3</sub>OH**, lo ione Zn(II) presenta una penta coordinazione con una geometria piramidale a base quadrata, dovuta alla coordinazione di una molecola di metanolo nella posizione assiale (figura 1.5). In tabella 1.1 sono riportati valori selezionati di angoli e distanze di legame.

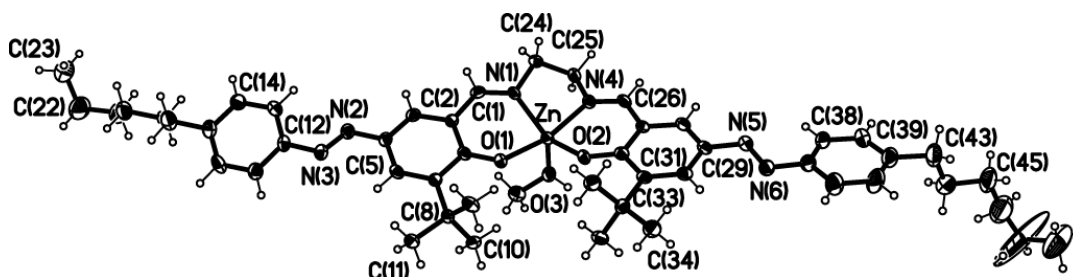


figura 1.5

Zn-O(2)	1.965(3)	Zn-O(1)	1.969(3)
Zn-N(4)	2.062(3)	Zn-N(1)	2.070(3)
Zn-O(3)	2.081(3)		
O(2)-Zn-O(1)	96.0(1)	O(2)-Zn-N(4)	89.2(1)
O(1)-Zn-N(4)	165.0(1)	O(2)-Zn-N(1)	146.6(1)
O(1)-Zn-N(1)	88.3(1)	N(4)-Zn-N(1)	79.7(1)
O(2)-Zn-O(3)	109.3(1)	O(1)-Zn-O(3)	95.9(19)
N(4)-Zn-O(3)	95.7(1)	N(1)-Zn-O(3)	103.2(1)

*tabella 1.1*

I valori degli angoli e delle distanze di legame sono confrontabili con quelli misurati in complessi di Zn(II) salen pentacoordinati,<sup>14</sup> confermando il tilt dello zinco dal piano e la distorsione della geometria da quella ideale.

È noto che lo Zn(II), nei complessi che forma con la *N,N'*-bis-salicilidene etilenediammina, a differenza degli analoghi composti di Cu(II) e Ni(II), mostra nello stato solido pentacoordinazione, dando origine a sistemi con formula generica [Zn(salen)L], dove L è un solvente di coordinazione<sup>14</sup> oppure un legante quale la piridina.<sup>15</sup> In alcuni casi, quando il solvente non prende parte alla sfera di coordinazione, vengono proposte strutture dimeriche: una corrispondente alla formazione di unità dimeriche pentacoordinate, [Zn(salen)]<sub>2</sub>, connesse mediante interazioni tra lo ione metallico e gli atomi di ossigeno (*figura 1.6, A*),<sup>16</sup> ed un'altra struttura presente solo nella versione dove il legante reca il sostituito tert-butilico, [Zn<sub>2</sub>(salen-<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>], in cui si osserva una struttura elicoidale con geometria di coordinazione intorno agli ioni Zn(II) tetraedrica distorta (*figura 1.6, B*).<sup>17</sup>

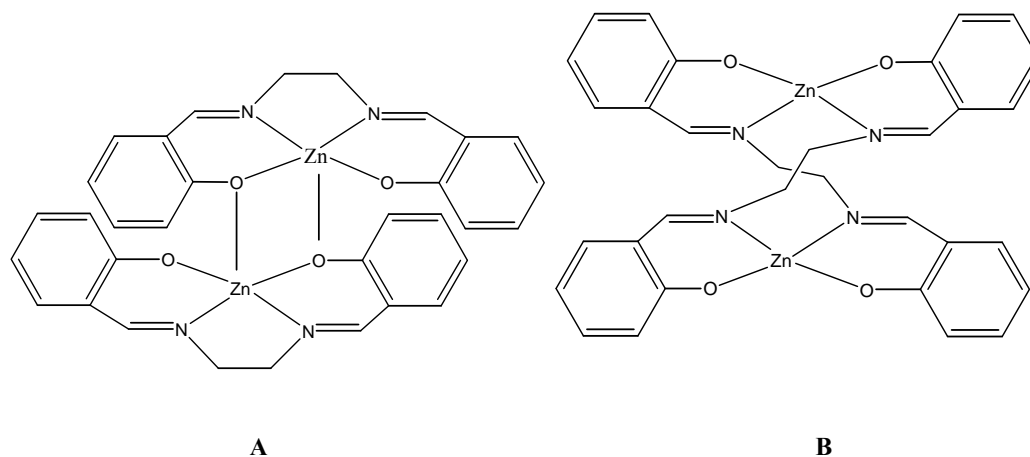


figura 1.6

È interessante notare che quando la catena alchilica tra i due frammenti imminici aumenta in lunghezza ( $n \geq 3$ ), si osserva una maggiore propensione a formare sistemi bimetallici mediante gli atomi di ossigeno a ponte, mentre in presenza di gruppi con maggiore ingombro sterico in posizione 3,3' viene preferita una geometria monometrica attorno al centro metallico pentacoordinato.<sup>15,18</sup>

La presenza di gruppi funzionali N=N nella struttura molecolare non permette di identificare, mediante una tecnica spettroscopica quale l'UV-Vis,<sup>19</sup> la geometria conformazionale intorno allo zinco, ma gli studi relativi agli spettri di risonanza magnetica protonica, insieme ai risultati strutturali ottenuti per il complesso modello  $ZnL^1$ , permettono di stabilire le preferenze da un punto di vista strutturale dello Zn(II) nei confronti dei leganti  $HL^n$ . Gli spettri  $^1H$  NMR dei complessi  $ZnL^1$ ,  $ZnL^2$ ,  $ZnL^1$ , tutti coerenti con una struttura simmetrica monometrica in soluzione, mostrano un unico segnale per i protoni imminici  $H^9$ , mentre per i protoni del ponte etilenico  $NCH_2$ , mostrano due segnali distinti. Tuttavia, tali spettri registrati in DMSO mostrano un unico segnale, relativo ai medesimi protoni e ciò ne evidenzia l'equivalenza magnetica, sulla scala dell'NMR. Gli spettri IR suggeriscono la presenza di molecole di solvente nel quinto sito di coordinazione del centro metallico.

L'utilizzo di tre diverse diammine in corrispondenza dell'anello chelante, ovvero la 1,2-diamminoetano, la 1,3-diamminopropano e la 1,3-diammina-2,2-dimetilpropano, determina una notevole variazione nella struttura dei corrispondenti composti metallici. Gli spettri  $^1H$  NMR dei complessi  $ZnL^3$ - $ZnL^6$

hanno corrispondenza con strutture dimeriche asimmetriche a ponte ossigeno (come **A** e **B** in *figura 1.6*), a motivo della presenza di due singoletti sia per i sostituenti imminici, sia per i protoni in posizione orto rispetto agli atomi di ossigeno fenolici.

Il comportamento termico dei complessi **ZnL<sup>n</sup>** è stato studiato mediante calorimetria a scansione differenziale e microscopia ottica, i risultati sono illustrati in *tabella 1.2*.

<b>Complesso</b>	<b>Transizione<sup>a</sup></b>	<b>T [°C]</b>	<b>ΔH [kJmol<sup>-1</sup>]</b>
<b>ZnL<sup>1</sup></b>	C-I	>350 <sup>b</sup>	
<b>ZnL<sup>1'</sup></b>	C-I	256 <sup>b</sup>	
<b>ZnL<sup>2</sup></b>	C-I	>350 <sup>b</sup>	
<b>ZnL<sup>3</sup></b>	C-C'	164.5	34.9
	C'-SmC	207.2	7.8
	SmC-N	285.7	11.2
	N-I <sub>dec</sub>	309	
<b>ZnL<sup>4</sup></b>	C-C'	120.2	29
	C'-C''	172.3	1.7
	C''-SmC	192.1	1.3
	SmC-I <sub>dec</sub>	247.7	
<b>ZnL<sup>5</sup></b>	C-C'	130.3	19.2
	C'-SmC	258.6	10
	SmC-I <sub>dec</sub>	305	
<b>ZnL<sup>6</sup></b>	C-C'	50.32	3.47
	C'-C''	90.56	1.22
	C''-SmC	118.07	26.25
	SmC-I <sub>dec</sub>	227 <sup>b</sup>	

*tabella 1.2*

Nessuno dei legati mostra mesomorfismo termotropico ed, in seguito a riscaldamento, tutti fondono a temperature progressivamente inferiori all'aumentare sia della lunghezza del ponte (N=da 1 a 3), sia della catena alchilica

terminale (da  $n=6$  a  $n=14$ ), passando da  $211^\circ\text{C}$  per  $\text{H}_2\text{L}^1$  a  $120^\circ\text{C}$  per  $\text{H}_2\text{L}^6$ .<sup>4a</sup> La mesofase viene determinata in seguito a complessazione con  $\text{Zn(II)}$ , ad eccezione per i leganti  $\text{HL}^{1-2}$ , i cui complessi non mostrano proprietà mesomorfe. Le differenti mesofasi sono state individuate mediante osservazione al microscopio ottico, sebbene il colore scuro delle textures e le alte temperature di fusione hanno reso difficoltosa questa operazione.

In particolare è stata osservata per tutti i complessi una schlieren texture, indicativa di una fase smettica C, seguita, solo nel caso del complesso  $\text{ZnL}^3$ , da una fase nematica che si osserva solo poco prima della temperatura di fusione. Inoltre, in prossimità della transizione verso la fase liquida isotropa, si rileva per tutti i complessi una notevole quantità di materiale decomposto, evidenziata anche da tracce di picchi esotermici nell'analisi mediante calorimetria a scansione differenziale. Di conseguenza, le misure di diffrazione a RX su polveri (PXRD), sono state eseguite soltanto su quei complessi mesogenici recanti una maggiore stabilità termica (per quanto riguarda la decomposizione) e una minore temperatura di fusione. I complessi con  $\text{N}=1,3$ -diamminopropano ed  $\text{N}=1,3$ -diammino-2,2-dimetilpropano, mostrano la fase smettica C (SmC) con la tipica schlieren texture, come nel caso di  $\text{ZnL}^4$  e  $\text{ZnL}^6$ , confermato da misure PXRD. Gli spettri, registrati a  $170$  e a  $185^\circ\text{C}$ , mostrano entrambi soltanto tre picchi sottili nella regione a basso angolo con un rapporto di spazio reciproco di  $1:2:3$ . I massimi possono essere assegnati alle riflessioni (001), (002) e (003) di una disposizione lamellare. Il layer spacing della fase SmC è, in entrambi i casi, pari a  $42 \text{ \AA}$ , in accordo con quanto riportato in precedenza per i complessi analoghi di  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ , in cui la lunghezza molecolare calcolata per la conformazione full extended pari a  $56 \text{ \AA}$ , aveva confermato la natura tilted della mesofase.<sup>4a</sup> Per tutti i complessi sintetizzati, la lunghezza della catena alchilica terminale influenza il tipo di mesofase e il comportamento termico. Infatti, la tendenza generalmente osservata evidenzia che una catena laterale più corta ( $\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) determina una fase nematica, mentre quella più lunga ( $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ) ne induce una maggiormente ordinata (SmC), inoltre le temperature di fusione diminuiscono con l'aumentare della lunghezza della catena alchilica terminale

## Conclusioni

Una serie di basi di Schiff non mesogeniche, quali le bis-(alchilfenilazo)-N,N'-dialchilsalicilidendiammine, contenenti differenti diammine, ovvero la 1,2-diamminoetano, la 1,3-diamminopropano e la 1,3-diammina-2,2-dimetilpropano, sono state complessate con quantità stechiometriche di acetato di zinco. Tutti i complessi mostrano mesomorfismo termotropico, stabile in un ampio intervallo di temperature, mentre le temperature di fusione diminuiscono con l'aumentare della lunghezza della catena alchilica terminale. L'andamento del mesomorfismo, per questi complessi, è strettamente correlato con la forma della molecola e con le conseguenti forze intermolecolari che potrebbero essere facilmente modulate mediante l'opportuna scelta delle dimensioni dell'anello chelante diamminico. In realtà, per i complessi di Zn(II) contenente un core a struttura tipo salen, la preferenza marcata verso una geometria pentacoordinata piramidale in seguito alla coordinazione di una molecola di solvente, osservata anche in presenza di sostituenti ingombranti sia in posizione 3 sia in 3' della base di Schiff, determina una struttura complessivamente rigida la cui rottura necessita di un contributo termico notevolmente alto che porta a temperature di fusione decisamente elevate. La flessibilità conformazionale indotta dalla presenza di un'ulteriore unità metilenica, sia per il ponte  $N-(CH_2)_3-N$  sia per quello  $N-CH_2-C(Me)_2CH_2-N$ , permette l'aggregazione a livello supramolecolare di due o più molecole, correlate mediante interazioni intermolecolari Zn-O, determinanti nell'indurre proprietà mesomorfiche nei corrispondenti complessi metallici.

## PARTE SPERIMENTALE

### Condizioni generali

Tutti i reagenti chimici disponibili in commercio (Sigma Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. I leganti  $\text{H}_2\text{L}^{1-6}$  sono stati sintetizzati secondo quanto riportato in letteratura.<sup>4</sup> per il complesso  $\text{ZnL}^6$  non è stato possibile registrare lo spettro  $^1\text{H}$  NMR a causa della sua scarsa solubilità nei comuni solventi organici.

Le analisi elementari sono state eseguite con un analizzatore CHNS/O Perkin-Elmer 2400. Gli spettri infrarossi sono stati registrati in riflettanza, su campioni dispersi in KBr, con uno spettrofotometro Perkin-Elmer 2000 FT-IR. Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR sono stati registrati con un Bruker WM-300 (soluzioni di  $\text{CDCl}_3$ , standard interno  $\text{Me}_4\text{Si}$ ). Le osservazioni ottiche sono state fatte con un microscopio in luce polarizzata Zeiss Axioscop dotato di elemento riscaldante Linkam CO 600. Le temperature di transizione e le entalpie sono state misurate con un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer Pyris 1 DSC. Sui campioni sono stati effettuati due o più cicli di riscaldamento/raffreddamento.

I dati di diffrazione di raggi X su cristallo singolo sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro di nuova generazione Bruker-Nonius X8 Apex CCD area detector equipaggiato con un monocromatore a grafite a radiazione  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). I dati di riduzione sono stati ottenuti utilizzando il programma SAINT, le correzioni per assorbimento basate sul multiscan, sono state ottenute utilizzando il programma SADABS.<sup>12,13</sup> Gli spettri di diffrazione di raggi X su polveri sono stati ottenuti con un diffrattometro Bruker AXS General Area Detector Diffraction System (D8 Discover con GADDS) a radiazione  $\text{Cu K}\alpha$ . Tutti i patterns di diffrazione sono stati registrati usando un collimatore da 0.2 mm. I campioni sono stati posti ad una distanza dal detector di 20 cm e sono stati riscaldati utilizzando un sistema di riscaldamento CalcTec. Le misure sono state effettuate sistemando i campioni in capillari di Lindman dal diametro di 0.5 mm.

### Sintesi dell'intermedio, I

La 4-esilanilina (1.24 g, 7 mmol), viene solubilizzata in una soluzione (15ml) di  $\text{H}_2\text{O}$  contenente HCl (12 M, 1.41 mL, 16.92 mmol). A tale miscela, mantenuta sotto agitazione e raffreddata a  $0^\circ\text{C}$ , viene aggiunta, goccia a goccia, una soluzione acquosa (6 ml) di  $\text{NaNO}_2$  (0.42 g, 6.09 mmol). Al cloruro di



diazonio così ottenuto viene aggiunta la 3-tert-butil-2-idrossibenzaldeide (0.96 mL, 5.61 mmol), solubilizzata in 6.5 ml di una soluzione acquosa di NaOH 2N (0.52 g, 12.97 mmol). La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione a 0°C per un'ora, quindi portata lentamente a temperatura ambiente. Il precipitato marrone che si ottiene, viene filtrato, lavato diverse volte con H<sub>2</sub>O, solubilizzato in CHCl<sub>3</sub> e anidrificato su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Il prodotto grezzo, **I**, ottenuto in seguito a rimozione del solvente a pressione ridotta, viene purificato mediante cromatografia su colonna (SiO<sub>2</sub>, etere etilico/n-esano, 1/9 v/v). Solido marrone. Resa: 27%. P.f. 60-64 °C. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 1685 (stretching C=O), 1421 (stretching N=N). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 12.11 (s, 1H, OH), 10.00 (s, 1H, H<sup>α</sup>), 8.20 (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.02 (d, 1H, H<sup>3</sup>), 7.82 (d, 2H, H<sup>4,7</sup>), 7.32 (d, 2H, H<sup>5,6</sup>), 2.68 (t, 2H, H<sup>α</sup>), 0.89 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Analisi elementare calcolata per C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 75.37 H 8.25 N 7.64; sperimentale C 74.99 H 8.12 N 7.35%.

### Sintesi di H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>

**I** (500 mg, 1.34 mmol) e l'1,2-diamminoetano (0.04 mL, 0.68 mmol) vengono miscelati in etanolo (50 ml) e lasciati sotto agitazione e a riflusso per quattro ore. Il precipitato giallo-arancio che immediatamente si forma, viene filtrato, lavato con etanolo freddo ed essiccato sotto vuoto. Resa: 75%. P.f. 163-166 °C. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 2956-2854 (stretching C-H alifatico), 1601 (stretching C=N), 1463 (stretching N=N). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 14.43 (s, 1H, H<sup>8</sup>), 8.52 (s, 2H, H<sup>9</sup>), 8.00 (d, 2H, H<sup>2</sup>), 7.77 (d, 4H, H<sup>4,7</sup>), 7.75 (d, 2H, H<sup>3</sup>), 7.29 (d, 4H, H<sup>5,6</sup>), 4.01 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>), 2.66 (t, 4H, H<sup>α</sup>), 0.88 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Analisi elementare calcolata per C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C 76.15 H 8.52 N 11.10; sperimentale C 75.50 H 8.19 N 11.63%.

### Sintesi di ZnL<sup>1</sup>

NEt<sub>3</sub> (0.22 mL, 0.16 mmol) e Zn(II) acetato biidrato (35.0 mg, 0.16 mmol) vengono aggiunti, sotto agitazione, ad una sospensione di H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (100 mg, 0.16 mmol) in etanolo (15 mL). La miscela di reazione ottenuta viene portata a riflusso e il precipitato rosso, che si forma immediatamente, viene mantenuto a riflusso e sotto agitazione per quattro ore, quindi viene raffreddato a temperatura ambiente, filtrato e ricristallizzato da cloroformio/metanolo. Resa: 67%. P.f. 256 °C. FT-IR

(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2956-2854 (stretching C-H alifatico), 1598 (stretching C=N), 1439 (stretching N=N).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.10 (s, 2H,  $\text{H}^9$ ), 8.05 (d, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.60 (d, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ), 7.29 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.14 (d, 4H,  $\text{H}^{5,6}$ ), 4.08 (d, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.94 (d, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.64 (t, 4H,  $\text{H}^\alpha$ ), 0.91 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

### Sintesi di $\text{ZnL}^1$

KOH (17 mg, 0.31 mmol) e Zn(II) acetato biidrato (38.0 mg, 0.15 mmol) vengono aggiunti, sotto agitazione, ad una sospensione di  $\text{H}_2\text{L}^1$  (100 mg, 0.15 mmol) in etanolo (15 mL). La miscela di reazione viene portata a riflusso e il precipitato giallo, che si forma immediatamente, viene mantenuto a riflusso e sotto agitazione per quattro ore, quindi viene raffreddato a temperatura ambiente, filtrato e ricristallizzato da cloroformio/metanolo. Resa: 70%. P.f. > 350°C. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2956-2853 (stretching C-H alifatico), 1603 (stretching C=N), 1470 (stretching N=N).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ , ppm):  $\delta$  8.65 (s, 2H,  $\text{H}^9$ ), 7.89 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.80 (dd, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.68 (d, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ), 7.33 (d, 4H,  $\text{H}^{5,6}$ ), 6.76 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 3.82 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.63 (t, 4H,  $\text{H}^\alpha$ ), 0.85 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ : C 67.84 H 6.55 N 11.87; sperimentale C 67.45 H 6.66 N 11.57%.

### Sintesi di $\text{ZnL}^2$

La procedura utilizzata per la sintesi di  $\text{ZnL}^2$  è analoga a quella di  $\text{ZnL}^1$ , per cui si riportano solo i dati analitici.

Solido giallo. Resa: 72%. P.f. > 350 °C. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2956-2850 (stretching C-H alifatico), 1606 (stretching C=N), 1426 (stretching N=N).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\nu$  8.14 (s, 2H,  $\text{H}^9$ ), 7.99 (dd, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.56 (d, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ), 7.39 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.11 (d, 4H,  $\text{H}^{5,6}$ ), 6.90 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 4.20 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.06 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.62 (t, 4H,  $\text{H}^\alpha$ ), 0.87 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{56}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ : C 72.12 H 8.43 N 9.01; sperimentale C 72.25 H 8.48 N 8.84%.

### Sintesi di $\text{ZnL}^3$

La procedura utilizzata per la sintesi di  $\text{ZnL}^3$  è analoga a quella di  $\text{ZnL}^1$ , per cui si riportano solo i dati analitici.

Solido giallo. Resa: 80%. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2956-2853 (stretching C-H alifatico), 1604 (stretching C=N), 1424 (stretching N=N).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  8.45 (s, 2H,  $\text{H}^9$ ), 7.85 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.78 (dd, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.67 (d, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ), 7.32 (d, 4H,  $\text{H}^{5,6}$ ), 6.71 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 3.81 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.63 (t, 4H,  $\text{H}^\alpha$ ), 2.03 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 0.85 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8.29 (s, 2H,  $\text{H}^\alpha$ ), 8.07 (s, 2H,  $\text{H}^\alpha$ ), 7.87 (dd, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.73 (m, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ), 7.64 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.20 (d, 4H,  $\text{H}^{5,6}$ ), 7.04 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 6.88 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 4.45 (m, 1H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.81 (m, 1H, N- $\text{CH}_2$ ). Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ : C 68.18 H 6.70 N 11.64; sperimentale C 68.53 H 6.61 N 11.90%.

#### Sintesi di $\text{ZnL}^4$

La procedura utilizzata per la sintesi di  $\text{ZnL}^3$  è analoga a quella di  $\text{ZnL}^1$ , per cui si riportano solo i dati analitici.

Solido arancione. Resa: 83%. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2921-2851 (stretching C-H alifatico), 1604 (stretching C=N), 1425 (stretching N=N).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  8.45 (s, 2H,  $\text{H}^9$ ), 7.84 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.78 (dd, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.66 (d, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ), 7.31 (d, 4H,  $\text{H}^{5,6}$ ), 6.70 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 3.82 (t, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.62 (t, 4H,  $\text{H}^\alpha$ ), 2.03 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ) 0.85 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{57}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ : C 72.32 H 8.52 N 8.88; sperimentale C 72.71 H 8.19 N 8.91%.

#### Sintesi di $\text{ZnL}^5$

La procedura utilizzata per la sintesi di  $\text{ZnL}^5$  è analoga a quella di  $\text{ZnL}^1$ , per cui si riportano solo i dati analitici.

Solido arancione. Resa: 80%. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2921-2851 (stretching C-H alifatico), 1604 (stretching C=N), 1425 (stretching N=N).  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  8.38 (s, 2H,  $\text{H}^9$ ), 7.86 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.79 (dd, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.67 (d, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ), 7.33 (d, 4H,  $\text{H}^{5,6}$ ), 6.70 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 3.63 (s, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.63 (t, 4H,  $\text{H}^\alpha$ ).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8.19 (s, 2H,  $\text{H}^\alpha$ ), 7.98 (s, 1H,  $\text{H}^\alpha$ ), 7.86 (dd, 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.69 (m, 6H,  $\text{H}^3, \text{H}^{4,7}$ ), 7.22 (d, 4H,  $\text{H}^{5,6}$ ), 6.85 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 7.05 (d, 2H,  $\text{H}^1$ ), 4.48 (d, 1H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.31 (d, 1H, N- $\text{CH}_2$ ), 2.62 (t, 4H,  $\text{H}^\alpha$ ). Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ : C 68.83 H 6.99 N 11.20; sperimentale C 68.54 H 6.82 N 11.37%.

### Sintesi di **ZnL<sup>6</sup>**

La procedura utilizzata per la sintesi di **ZnL<sup>6</sup>** è analoga a quella di **ZnL<sup>1</sup>**, per cui si riportano solo i dati analitici.

Solido arancione. Resa: 75%. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2921-2851 (stretching C-H alifatico), 1604 (stretching C=N), 1425 (stretching N=N). Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{59}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ : C 72.70 H 8.69 N 8.62; sperimentale C 72.36 H 8.35 N 8.28%.

## Bibliografia

1. a) Cozzi, P. G. (2004). *Chem. Soc. Rev.*, 33, 410. b) Venkataramanan, N. S., Kuppuraj, G., & Rajagopal, S. (2005). *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1249.
2. Cozzi, P.G., Dolci, L.S., Garelli, A., Montalti, M., Prodi, L., & Zaccheroni, N. (2003). *New J. Chem.*, 27, 692.
3. a) Di Bella, S., Leonardi, N., Consiglio, G., Sortino, S., & Fragalà, I. (2004). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4561. b) Kwok, C., Yu, S., Sham, I. H., & Che, C. (2004). *Chem. Commun.*, 2758. c) Sano, T., Nishio, Y., Hamada, Y., Takahashi, H., Usuki, T., & Shibata, K. (2000). *J. Mater. Chem.*, 10, 157. d) Mizukami, S., Houjou, H., Sugaya, K., Koyama, E., Tokuhisa, H., Sasaki, T., & Kanosato, M. (2005). *Chem. Mater.*, 17, 50.
4. a) Aiello, I., Ghedini, M., Neve, F., & Pucci, D. (1997). *Chem. Mater.*, 9, 2107. b) Aiello, I., Ghedini, M., La Deda, M., Pucci, D., & Francescangeli, O. (1999). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1367.
5. Serrano, J. L. (1996) *Metallomesogens*, VCH, Weinheim.
6. Terazzi, E., Bénech, J.-M., Rivera, J.-P., Bernardinelli, G., Donnio, B., Guillon, D., & Piguet, C. (2003). *Dalton Trans.*, 769.
7. Morale, F., Date, R. W., Guillon, D., Bruce, D. W., Finn, R. L., Wilson, C., Blake, A. J., Schroder, M., & Donnio, B. (2003). *Chem. Eur. J.*, 9, 2484.
8. Cammidge, A. N., & Gopee, H. (2002). *Chem. Commun.*, 966.
9. Pageant, A., Hegmann, T., Tschierske, C., & Diele, S. (1999). *Chem. Eur. J.*, 5, 1643.
10. Barberio, G., Bellusci, A., Crispini, A., Ghedini, M., Golemme, A., Pruss, P., & Pucci, D. (2005). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 181.
11. Giménez, R., Manrique, A. B., Uriel, S., Barberá, J., & Serrano, J. L. (2004). *Chem. Commun.*, 2064.
12. SMART, SAINT and SADABS; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 1997.
13. SHELXTL-NT Crystal Structure Analysis Package, Version 5.1, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 1999.
14. Hall, D., & Moore, F.H. (1966). *J. Chem. Soc. A*, 1822.
15. Reglinski, J., Morris, S., & Stevenson, D.E. (2002). *Polyhedron*, 2175.

16. Odoko, M., Tsuchida N. & Okabe, N. *Acta Cryst.* (2006). E62, m708-m709.
17. Mizukami, S., Houjou, H., Nagawa, Y., & Kanosato, M. (2003). *Chem. Commun.*, 1148.
18. (a) Singer, A.L., & Atwood, D.A. (1998). *Inorg.Chim. Acta*, 277, 157;  
(b) Kleij, A.W., Kuil, M., Lutz, M., Tooke, D.M., Spek, A.L., Kamer, P.C.J., van Leeuwen, P.W.N.M., & Reek, J.N.H. (2006). *Inorg.Chim. Acta*, 359, 1807; (c) Matalobos, J.S., Garcia-Deibe A.M., Fondo, M., Navarro, D., Bermejo, M.R.; *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, 7, 311.
19. Batley, G.E., & Graddon, D.P. (1967). *Aust. J. Chem.*, 20, 885.

# Capitolo II

## COMPLESSI CICLONICHELATI, SINTESI E PROPRIETA'

### Introduzione

Il recente interesse verso la realizzazione di materiali fotoconduttori, sviluppo dei materiali fotoconduttori coinvolge, di pari passo, quello tecnologico. Per questo motivo, si è cercato di ottenere materiali ad alte prestazioni, chimicamente e fisicamente stabili, adeguatamente lavorabili su vasta scala, poco costosi e facilmente ottimizzabili in funzione di specifiche applicazioni.

Per lo studio della fotoconduzione, è necessario che il materiale sia in grado di assorbire luce sotto forma di film amorfo. La fotoconduzione è la risultante di due processi fondamentali. Il primo è che l'assorbimento di luce deve essere seguito da un processo in cui vengono generati un elettrone ed una "buca" liberi, dove "libero" significa che essi sono separati da una distanza sufficientemente ampia da far sì che l'attrazione colombiana sia più piccola dell'energia termica. La seconda proprietà è che le cariche generate devono essere in grado di diffondere attraverso il materiale<sup>1,2</sup>. Quanto bene conduca una sostanza dipende dai coefficienti di assorbimento, dall'efficienza quantica della generazione dei trasportatori di carica e dalla mobilità di questi trasportatori. In generale si ha che la generazione di cariche è assistita dal campo, con una crescita dell'efficienza quantica con il campo elettrico applicato, mentre la mobilità mostra una dipendenza dal campo più complessa. I modelli per descrivere sia la fotogenerazione, sia la mobilità sono stati sviluppati per materiali inorganici cristallini. Questi modelli sono stati spesso utilizzati per descrivere le stesse proprietà in materiali molecolari amorfi, dove gli stati elettronici sono localizzati.

La mobilità dei trasportatori di carica in un materiale molecolare è invece attribuita ad un meccanismo di “hopping” tra due stati molecolari localizzati, corrispondenti ad una serie di ossidazioni o riduzioni della molecola neutra per la conduzione di buche o elettroni<sup>3,4</sup> rispettivamente. La fotoconduzione viene misurata monitorando la caduta di potenziale lungo un resistore (che deve essere molto più piccola della caduta di potenziale lungo il campione) in serie con il campione. La corrente che passa lungo il circuito viene quindi misurata con e senza illuminazione e la differenza è considerata fotocorrente. Per paragonare molti campioni differenti, la fotoconduzione viene normalizzata rispetto all'intensità della luce ed al coefficiente di assorbimento<sup>5</sup>. Le misure di fotoconduzione vengono condotte misurando la differenza nella conduttività elettrica del campione sottoposto ad una radiazione di lunghezza d'onda prossima al suo massimo di assorbimento. La fotoconducibilità  $\sigma$  viene normalizzata rispetto ad  $I$  (intensità della luce) e ad  $\alpha$  (coefficiente di assorbimento del campione). Si osserva una fotoconduzione dipendente dal campo elettrico applicato, tale comportamento è in genere tipico per i fotoconduttori organici e viene attribuito solitamente all'aumento della fotogenerazione in relazione al campo applicato a causa della bassa costante dielettrica tipica dei materiali organici.<sup>5</sup>

## II.1 Complessi ciclopalladati con proprietà di fotoconduzione

Dati di letteratura riportano esempi di complessi ciclopalladati che mostrano interessanti proprietà di fotoconduzione. Ad esempio, il complesso mostrato in *figura 2.1*, riportato come AZPON, è composto da un frammento ciclopalladato contenente un gruppo N=N, e da un legante ancillare corrispondente ad una base di Schiff derivata dall'aldeide salicilica, funzionalizzata nelle posizioni 4 e 4' con gruppi alchilici.<sup>6</sup> Questa molecola mostra interessanti caratteristiche fotoconduttive.



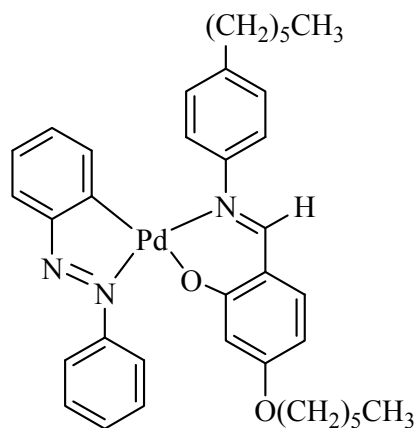


figura 2.1

Successive modifiche strutturali dell'AZPON, hanno portato alla sintesi di un complesso ciclopalladato in cui il frammento contenente l'unità N-N è stato sostituito con una struttura benzochinolinica, mantenendo inalterato il legante ancillare. Il complesso così ottenuto, riportato come BEPON (figura 2.2), ha mostrato buone proprietà di fotoconduzione,<sup>5,6</sup> confermando che tali caratteristiche sono imputabili alla struttura chimica di questa classe di composti piuttosto che alla natura specifica della singola specie molecolare.

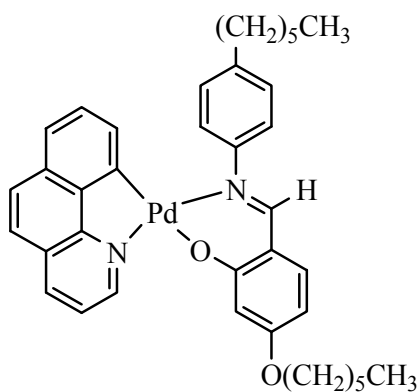


figura 2.2

Infine, in seguito alla sostituzione del frammento benzochinolinico ciclometallato, con una struttura 2-fenilpiridinica, sempre mantenendo costante il legante ancillare, è stato sintetizzato un complesso ciclopalladato chiamato PYPON (figura 2.3). Questo sistema ha mostrato, in seguito a dati preliminari non pubblicati, eccellenti proprietà di fotoconduzione come film vetrosi amorfi.

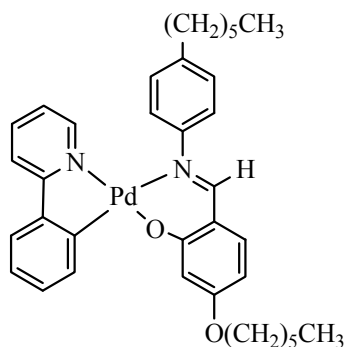
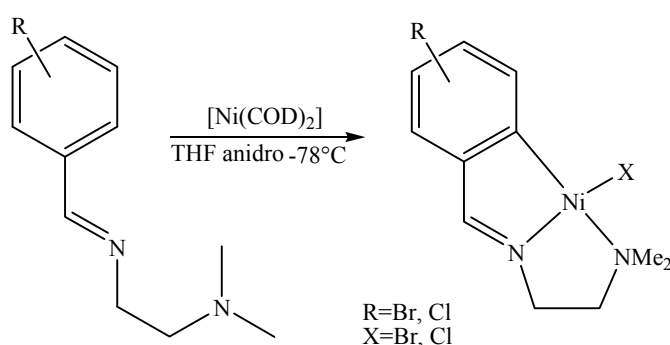


figura 2.3

In analogia con tali complessi, questa parte di lavoro ha affrontato la sostituzione del metallo centrale, il palladio, con un metallo più economico, il nichel, mantenendo sostanzialmente costante la struttura del legante, al fine di studiare sia la reattività del nichel verso le reazioni di ciclometallazione, sia le proprietà impresse dal differente centro metallico.

## II.2 Complessi ciclometallati di nichel

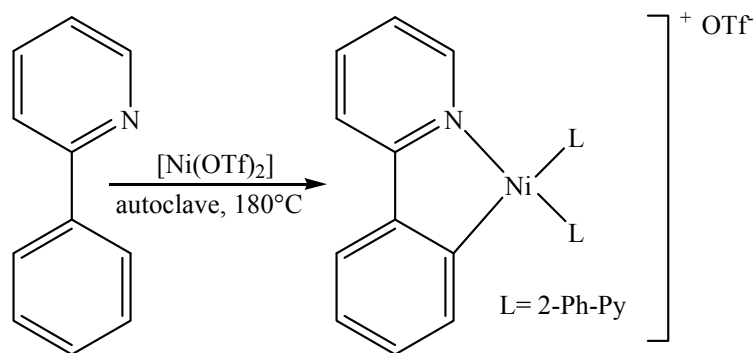
Sebbene in letteratura siano presenti numerosi esempi di sistemi ciclometallati di palladio e platino,<sup>7</sup> pochi sono quelli relativi a complessi ciclometallati e comunque le strategie di sintesi prevedono tutte l'utilizzo di drastiche condizioni di reazione.<sup>8-11</sup> Ad esempio, alcune reazioni sono condotte a basse temperature<sup>8</sup> e prevedono l'utilizzo di solventi e reagenti anidri<sup>9</sup>, come riportato nello *schema 2.1*.



schema 2.1

Altre tipologie di prodotti ciclometallati sono ottenute tramite reazioni condotte in corrente d'azoto,<sup>10</sup> oppure utilizzando basi forti come NaH<sup>11</sup>. Inoltre, sono

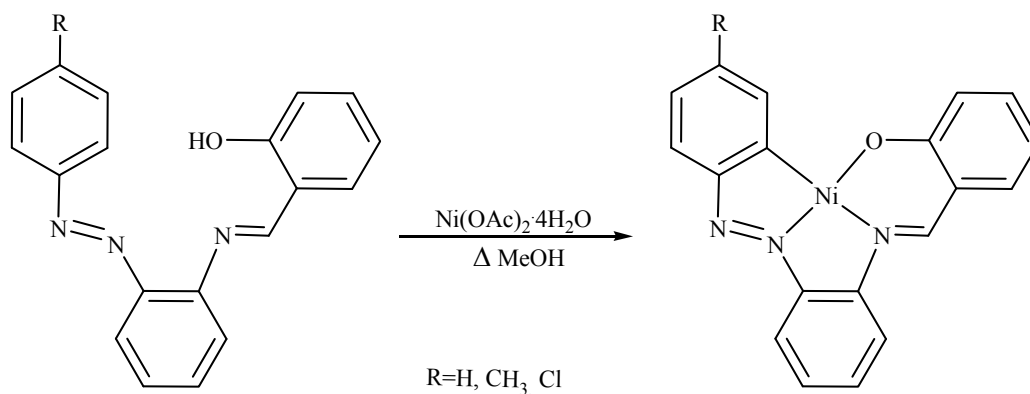
presenti in letteratura esempi di reazioni di ciclometalazione condotte in autoclave, al fine di ottenere un controllo sia sulle temperature che sulla pressione (*schema 2.2*).<sup>12</sup>



*schema 2.2*

Nella maggior parte dei casi, le reazioni procedono attraverso un meccanismo di addizione ossidativa<sup>9</sup> ed i prodotti ottenuti sono suscettibili di degradazione se lasciati all'aria.<sup>13</sup>

Recentemente, è stata messa a punto una strategia sintetica che permette la realizzazione di complessi ciclometallati di nichel senza l'utilizzo delle drastiche condizioni di reazione appena descritte. Infatti, l'opportuno legante reagisce con acetato di nichel(II), in etanolo, a riflusso per 12 ore (*schema 2.3*) per fornire il prodotto ciclometalato.<sup>14</sup>



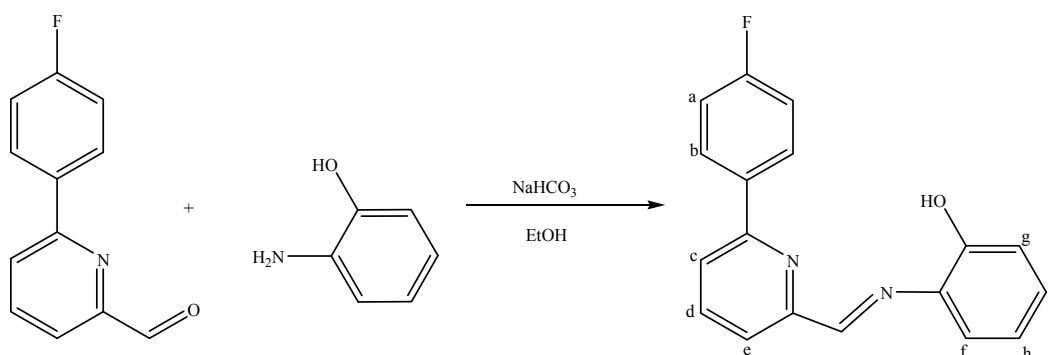
*schema 2.3*

Quest'ultima strategia sintetica è stata la base di questa parte di lavoro al fine di sintetizzare complessi ciclometallati di  $\text{Ni}(\text{II})$ , utilizzando una procedura più

semplice. In particolare, il legante utilizzato è stato sintetizzato a partire da una 2-fenilpiridina sostituita, in modo da poter confrontare le proprietà del nuovo complesso sintetizzato, con quelle della già noto PYPON.

### II.3 Sintesi

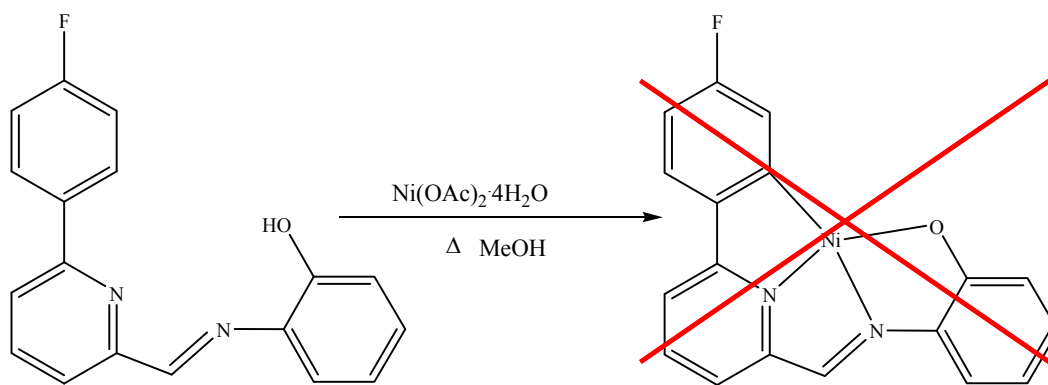
Il legante utilizzato in questo lavoro è stato sintetizzato mediante addizione della 6-(4-fluorofenil)-2-piridincarbossaldeide al 2-amminofenolo, precedentemente trattato con una soluzione acquosa di  $\text{NaHCO}_3$ . Si ottiene un prodotto rosso con una resa del 50% (*schema 2.4*).



*schema 2.4*

Il prodotto di reazione è stato caratterizzato per spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$  ed analisi elementare. Lo spettro IR mostra a  $1625\text{ cm}^{-1}$  la tipica banda relativa allo stretching  $\text{C=N}$ , mentre il singoletto a  $8.92\text{ ppm}$  nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  corrisponde al segnale del protone  $\text{HC=N}$ .

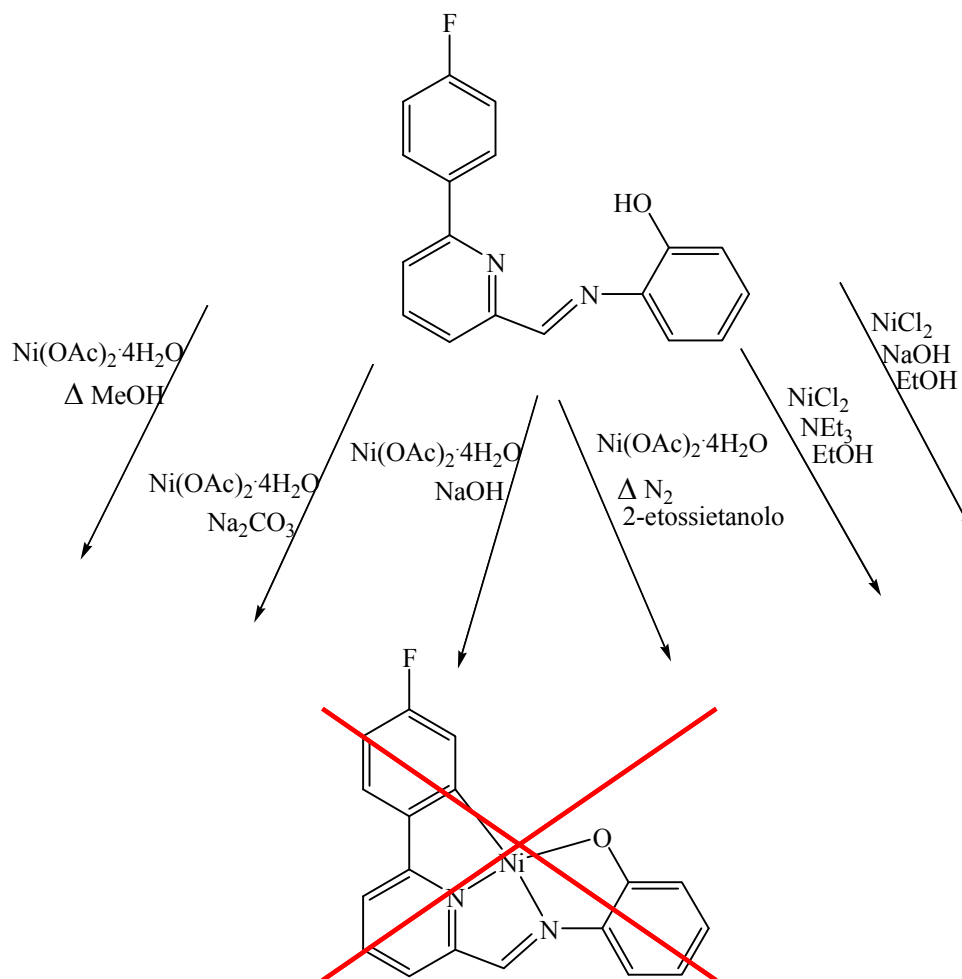
In seguito, il legante sintetizzato è stato sottoposto a reazione di ciclometallazione con acetato di nichel(II), in etanolo, a riflusso per 12 ore (*schema 2.5*).<sup>14</sup>



schema 2.5

Si ottiene un solido rosso con una resa pari all'88%. Il prodotto è stato caratterizzato per mezzo di spettroscopia IR e analisi elementare, mentre la sua scarsa solubilità nei comuni solventi organici, ne ha impedito la caratterizzazione mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Lo spettro IR del prodotto di sintesi mostra la scomparsa della banda a  $1625\text{ cm}^{-1}$  corrispondente allo stretching  $\text{C}=\text{N}$  del legante, e la comparsa di una banda molto intensa a  $1468\text{ cm}^{-1}$ , non presente nel reagente di partenza. I valori sperimentali delle analisi elementari non corrispondono a quelli teorici, pertanto si è pensato che il prodotto sintetizzato non corrispondesse al complesso desiderato.

Successive modifiche del procedimento di reazione hanno previsto sia la sostituzione dell'acetato di nichel con il cloruro, sia l'utilizzo di basi per facilitare lo svolgimento della reazione, inoltre, sono stati impiegati differenti solventi organici. Queste variazioni, insieme all'utilizzo di corrente d'azoto o riscaldamento della miscela di reazione, non hanno prodotto i risultati sperati, come mostrato nello *schema 4.10*.



*schema 4.10*

## Conclusioni

L'unica procedura di sintesi presente in letteratura, relativa alla messa a punto di sistemi ciclonichelati mediante l'utilizzo di semplici condizioni di reazione, non ha portato alla realizzazione dei composti progettati che prevedevano l'impiego di un nuovo legante sintetizzato e caratterizzato mediante le comuni tecniche di laboratorio.

Per tale motivo, si è pensato di utilizzare differenti substrati di partenza. Nei prossimi capitoli verrà affrontato la progettazione, la sintesi e la caratterizzazione di nuovi complessi metallici della 2,2'-bipiridina. Dati di letteratura, infatti, mostrano sistemi analoghi aventi peculiari caratteristiche, quali la separazione nello spazio degli orbitali di frontiera, coniugata a proprietà mesomorfiche.

L'ultimo capitolo affronterà nuovamente le reazioni di ciclometallazione utilizzando leganti piridilpirrolici, studiandone la chimica e valutando come questi possano collocarsi nel panorama dei materiali fotoconduttori.

## PARTE SPERIMENTALE

### Condizioni generali

Tutti i reagenti chimici disponibili in commercio (Sigma Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Le analisi elementari sono state eseguite con un analizzatore CHNS/O Perkin-Elmer 2400. Gli spettri infrarossi sono stati registrati in riflettanza, su campioni dispersi in KBr, con uno spettrofotometro Perkin-Elmer 2000 FT-IR. Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR sono stati registrati con un Bruker WM-300 (soluzioni di  $\text{CDCl}_3$ , standard interno  $\text{Me}_4\text{Si}$ ). Le osservazioni ottiche sono state fatte con un microscopio in luce polarizzata Zeiss Axioscop dotato di elemento riscaldante Linkam CO 600.

### Sintesi del legante

La 6-(4-fluorofenil)-2-piridincarbossaldeide (0.5 g, 4.6 mmol), solubilizzata in etanolo (5 ml), viene aggiunta al 2-amminofenolo (0.620 g, 4.6 mmol), precedentemente trattato con una soluzione satura (10 ml) di  $\text{NaHCO}_3$ .

La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione, a temperatura ambiente, per un'ora. Il grezzo di reazione, ottenuto allontanando il solvente a pressione ridotta, viene lavato con acqua, estratto in cloroformio e anidrificato su sodio solfato. Il prodotto viene ricristallizzato da  $\text{CHCl}_3/\text{n-esano}$ . Solido rosso. Resa: 50%. P.f.  $130\text{-}132^\circ\text{C}$ . FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  1625 (stretching C=N).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8.92 (s, 1H, HC=N), 8.17 (dd, 1H, H<sup>c</sup>), 8.06 (m, 1H, H<sup>b</sup>), 7.86 (t, 1H, H<sup>d</sup>), 7.76 (dd, 1H, H<sup>e</sup>), 7.44 (dd, 1H, H<sup>f</sup>), 7.23 (m, 2H, H<sup>a,i</sup>), 7.05 (dd, 1H, H<sup>g</sup>), 6.94 (dd, 1H, H<sup>h</sup>). Analisi elementare calcolata (%) per  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{FN}_2\text{O}$ : C 73.96, H 4.48, N 9.58; sperimentale (%) C 73.79, H 4.51, N 9.5.

## Bibliografia

1. O. Ostroverkhova, W. E. Moerner, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 3267.
2. M. Ghedini *et al.*, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 723.
3. Yeh, P. *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*; John Wiley: New York, **1993**.
4. P. Gunter, J. P. Huignard, *Photorefractive Effects and Materials*; Springer-Verlag: New York, **1988**; Vol. 61-62.
5. I. Aiello, D. Dattilo, M. Ghedini, A. Bruno, R. Termine, A. Golemme, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1233.
6. I. Aiello, D. Dattilo, M. Ghedini, A. Golemme, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5598.
7. (a) M. I. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1977**, *16*, 73; (b) G. R. Newkome, W. E. Puckett, W. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.*, **1986**, *86*, 451; (c) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *83*, 137; (d) V. V. Dunina, O. A. Zalevskaya, V. M. Potatov, *Russ. Chem. Rev.*, **1988**, *57*, 250.
8. R. M. Ceder, G. Muller, M. Ordinas, M. Font-Bardia, X. Solans, *Dalton Trans.*, **2003**, 3052.
9. R. M. Ceder, J. Granell, G. Muller, *Organometallics*, **1996**, *15*, 4618.
10. C. Liao, K. Chan, Y. Chang, C. Chen, C. Tu, C. Hu, H. Lee, *Organometallics*, **2007**, *26*, 5826.
11. D. Zhang, G. Jin, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*, 1322.
12. E. C. Volpe, A. R. Chadeayne, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 4774.
13. B. Patzke, A. Stanger, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2633.
14. P. Pattanayak, J. L. Pratihar, D. Patra, A. Burrows, M. Mohan, S. Chattopadhyay, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4263

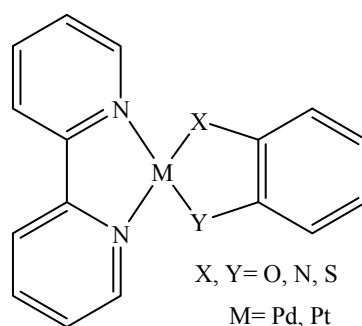


# Capitolo III

## COMPLESSI CONTENENTI LEGANTI 2,2'-BIPIRIDINICI

### Introduzione

In precedenza, è stato detto che le proprietà di fotoconduzione sono strettamente dipendenti dalla localizzazione degli orbitali di frontiera su diversi frammenti della molecola. Dati di letteratura presentano complessi metallici di palladio e platino contenenti unità 2,2'-bipiridiniche in cui l'HOMO è localizzato sul sistema fenilico, mentre il LUMO è sull'unità 2,2'-bipiridinica (*figura 5.1*).<sup>(1)</sup>



*figura 5.1*

Particolare interesse hanno, quindi, suscitato i complessi metallici della 2,2'-bipiridina (*figura 5.2*) a motivo della chimica di coordinazione di questo legante nei confronti di differenti metalli, nonché per le sue proprietà chimico fisiche che possono essere modulate in base alla scelta del centro metallico e dei sostituenti laterali.

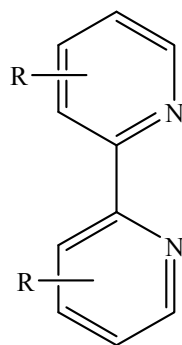


Figura 5.2

Inoltre, è stato recentemente riportato l'esempio di una struttura metallomesogenica che presenta gruppi redox-attivi (figura 5.3).<sup>(2)</sup>

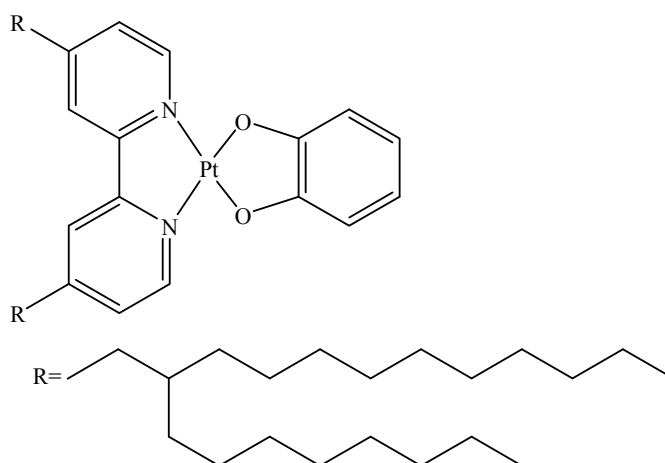
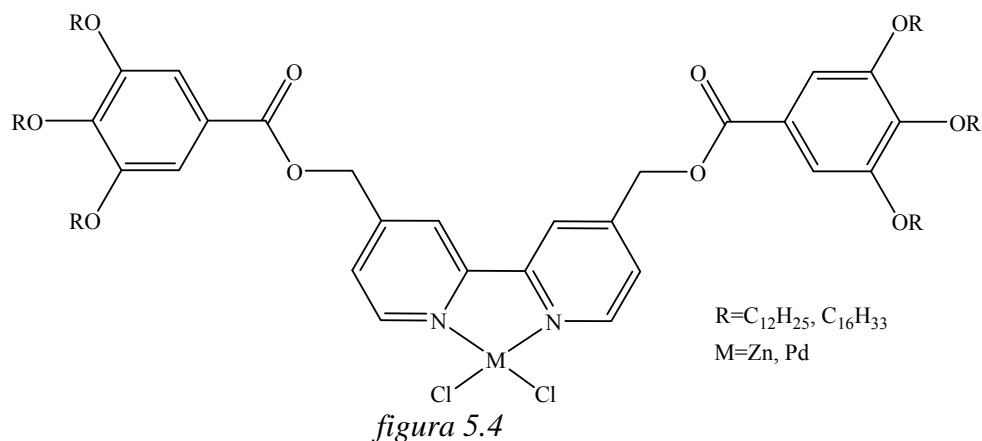


figura 5.3

Questi sistemi evidenziano la possibilità di progettare e realizzare materiali elettrochimicamente attivi e che siano, in aggiunta, liquido-cristallini. Sono stati precedentemente sintetizzati complessi di Pd(II) e Zn(II) con sostituenti esterei nelle posizioni 4,4' dell'anello bipyridinico (figura 5.4).<sup>(3)</sup>



Questi complessi hanno evidenziato eccellenti proprietà di fotoconduzione, aprendo la strada per un loro futuro utilizzo nell'ambito della realizzazione di sistemi fotoconduttori ed inoltre mostrano comportamento mesogenico.

Sulla base di tali dati, sono stati sintetizzati nuovi complessi metallici di nichel, palladio e platino mediante reazione tra leganti 2,2'-bipiridinici variamente sostituiti e il 3,4,5,6-tetrabromobenzene-1,2-diolo al fine di ottenere materiali con possibili proprietà fotoconduttive coniugate ad eventuali caratteristiche liquido cristalline.

### III.1 Sintesi e caratterizzazione

La sintesi dei nuovi complessi 2,2'-bipiridinici è stata condotta in due step, come illustrato in *figura 5.5*, ed ha portato alla realizzazione del prodotto finale. Sono stati utilizzati tre diversi leganti, di cui due a struttura 2,2'-bipiridinica che si differenziano per la lunghezza della catena alchilica in posizione 4,4'. Infatti i complessi sintetizzati a partire dalla 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina sono insolubili nei comuni solventi organici. Di conseguenza, al fine di migliorare questa scarsissima solubilità, si è pensato di far reagire con l'opportuno sale metallico, una 2,2'-bipiridina che recasse un sostituente alchilico più lungo, nel nostro caso una catena lineare a nove atomi di carbonio. Il prodotto ottenuto in seguito a questa scelta, però, non evidenzia significative differenze in solubilità rispetto all'analogo recante soltanto un'unità metilenica nella medesima posizione. Il terzo legante utilizzato presenta una struttura fenantrolinica sostituita, che potrebbe essere considerata come una bipiridina con un maggiore grado di aromaticità. Questa selezione è stata fatta allo scopo di studiare le

eventuali variazioni delle proprietà del materiale finale impresse da un legante contenente tre anelli aromatici in più, di cui uno fuso con il core 2,2'-bipiridinico. Ciascuno dei leganti appena descritti è stato fatto reagire con tre differenti metalli, il nichel, il palladio e il platino in modo da valutare il ruolo del metallo nei complessi sintetizzati, mentre è stato mantenuto costante il legante catecolico.

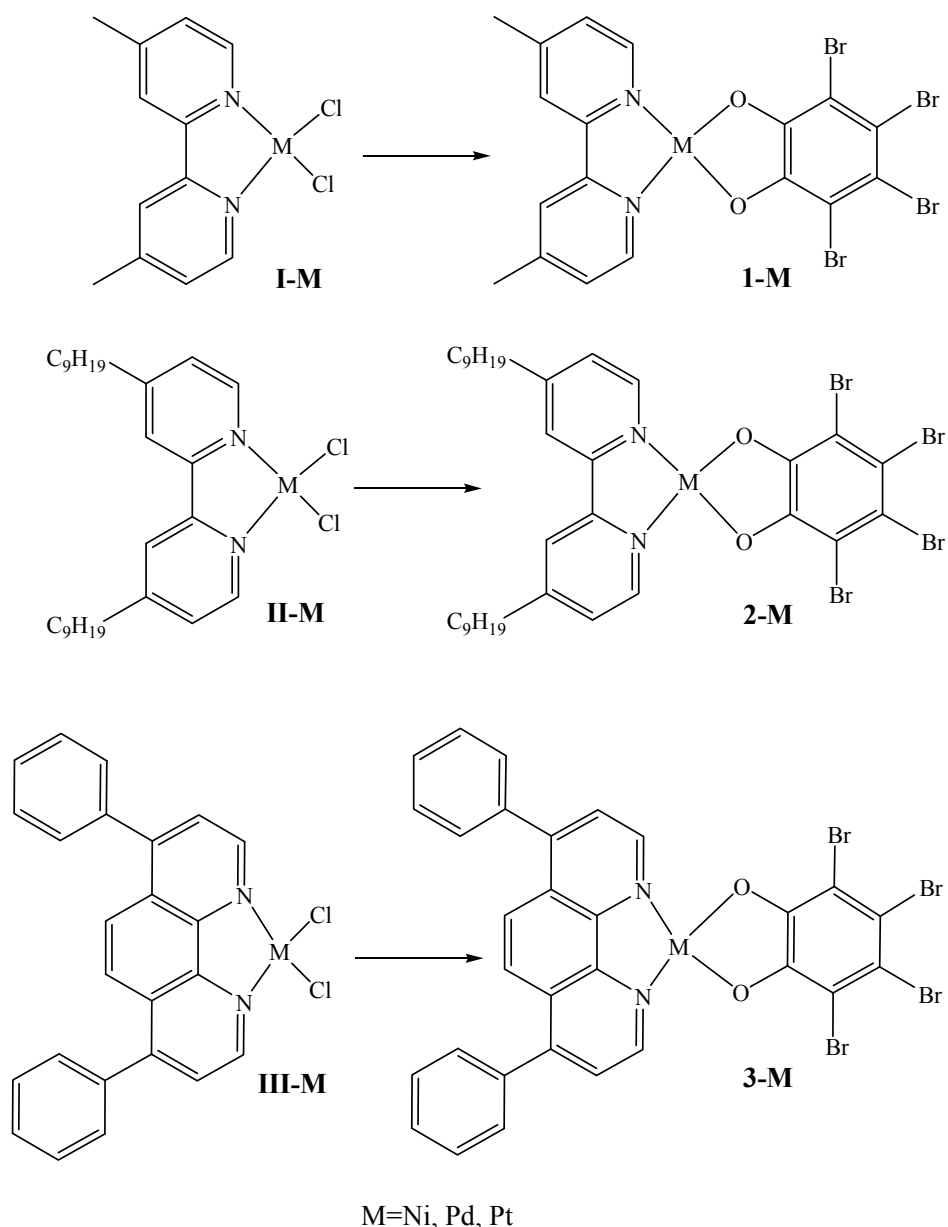
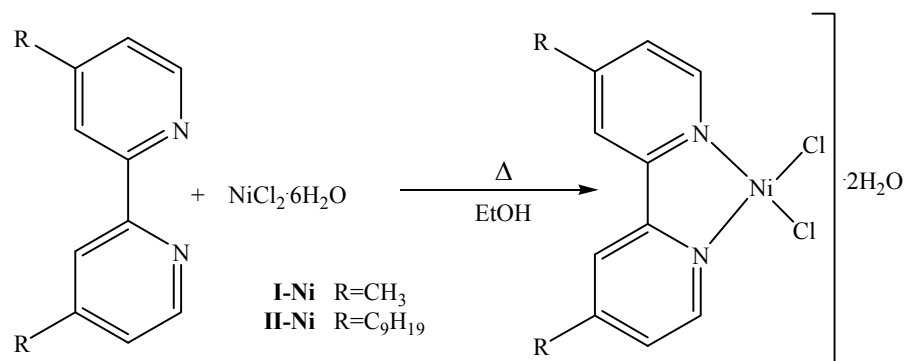


figura 5.5

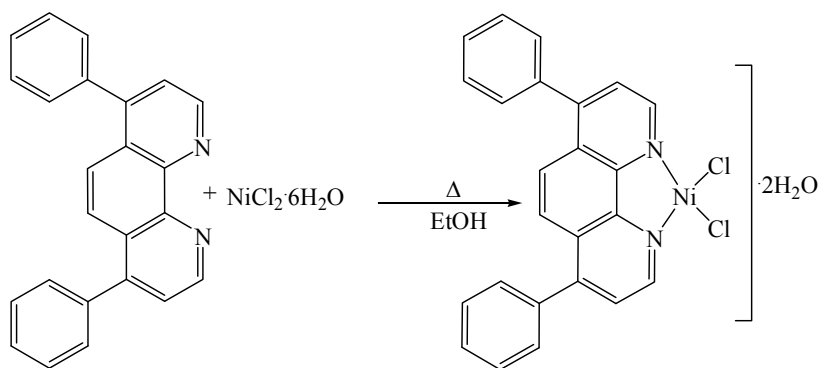
I complessi intermedi di nichel **I-Ni** e **II-Ni** sono stati sintetizzati facendo reagire il legante opportuno con il cloruro di nichel esaidrato in etanolo a refluxo per 24 ore (schema 5.1).



*schema 5.1*

In entrambi i casi, si ottiene un solido verde con rese pari al 55% nel caso del legante metilato, e al 92% per il complesso a catena alchilica più lunga. I due prodotti sono stati caratterizzati per mezzo di spettroscopia IR e analisi elementare, mentre la loro scarsa solubilità ne ha impedito la caratterizzazione mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. Gli spettri IR dei prodotti di sintesi mostrano lo shift delle bande relative allo stretching dei C-C e C-N aromatici da valori compresi tra 1600 e 1430 cm<sup>-1</sup> a valori che cadono tra 1670 e 1614 cm<sup>-1</sup>.

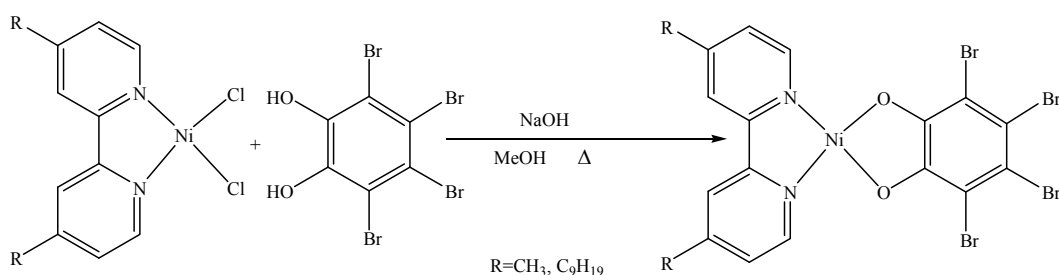
Il complesso intermedio a struttura fenantrolinica (**III-Ni**) è stato preparato in seguito a reazione tra la 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e il medesimo sale di nichel utilizzato nei precedenti due casi. La reazione, condotta in etanolo, a riflusso per 24 ore, ha prodotto un solido verde con una resa pari al 69% (*schema 5.2*).



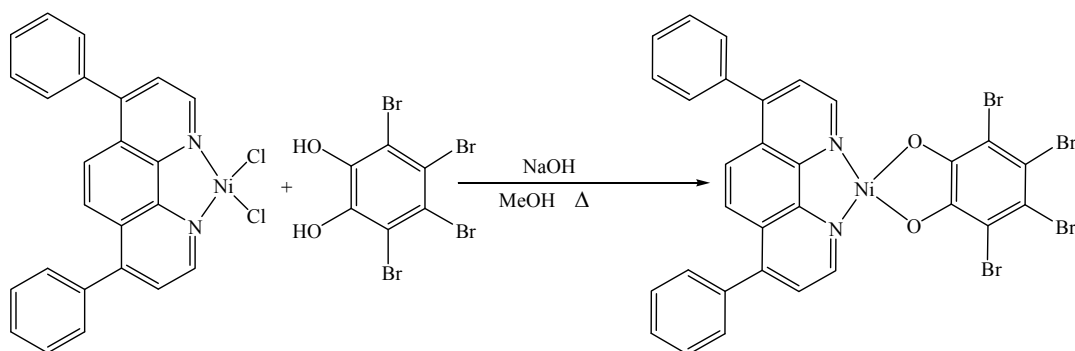
*schema 5.2*

Il prodotto è stato caratterizzato mediante analisi elementare e spettroscopia IR, la quale evidenzia uno shift delle bande relative allo stretching dei C-C e C-N aromatici del tutto analogo ai due composti precedenti.

Successivamente, i tre complessi intermedi sono stati utilizzati per sintetizzare i prodotti finali in seguito a reazione con il 3,4,5,6-tetrabromobenzene-1,2-diolo, in presenza di un eccesso di idrossido di sodio. La reazione è stata condotta in metanolo a riflusso per 24 ore, e fornisce un prodotto giallo con una resa che varia dal 43% nel caso di **1-Ni**, al 46% per il complesso a catena alchilica più lunga **2-Ni** (*schema 5.3*), mentre il complesso intermedio **III** fornisce un prodotto rosso, **3-Ni**, con una resa del 36% (*schema 5.4*).



*schema 5.3*

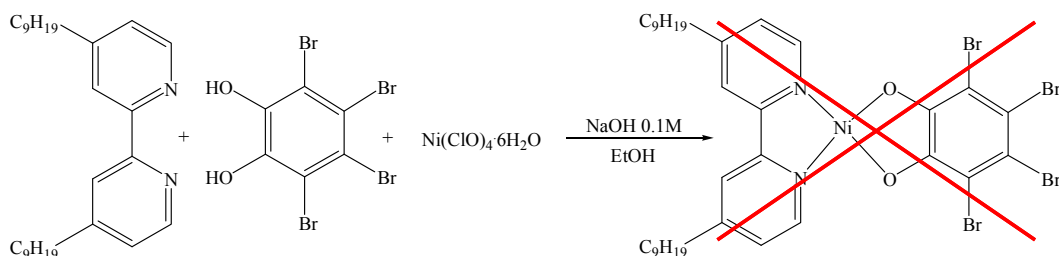


*schema 5.4*

I prodotti sono stati caratterizzati mediante analisi elementare e spettroscopia IR, la quale evidenzia l'assenza delle bande di stretching dei gruppi OH del catecolo di partenza che cadono tra 3500 e 3100 cm<sup>-1</sup> e di quelle a 1373 cm<sup>-1</sup> relative al bending dell'OH nel piano.

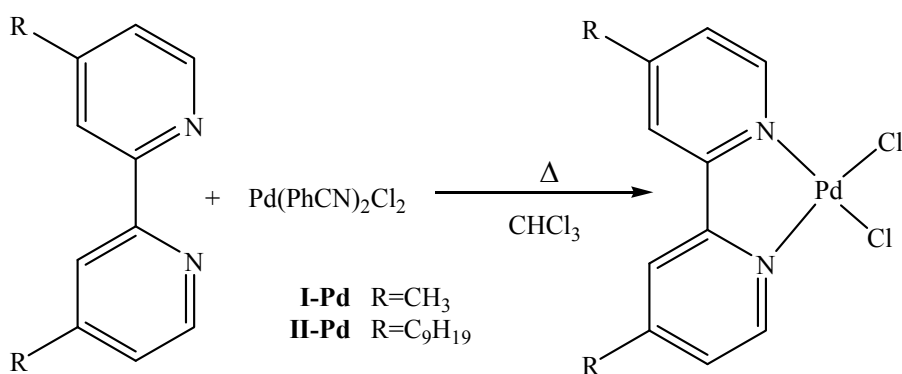
Adattando a questa tipologia di reagenti, una strategia sintetica riportata in letteratura, è stato effettuato, inoltre, un tentativo di sintesi one-pot, utilizzando

direttamente i substrati di partenza per ottenere in un unico step il prodotto finale, ottimizzando procedure e rese.<sup>(4)</sup> La reazione tra a 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina, il legante catecolico e il  $\text{Ni}(\text{ClO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in presenza di una soluzione 0.1M di NaOH, ha fornito i reagenti di partenza (*schema 5.5*).



*schema 5.5*

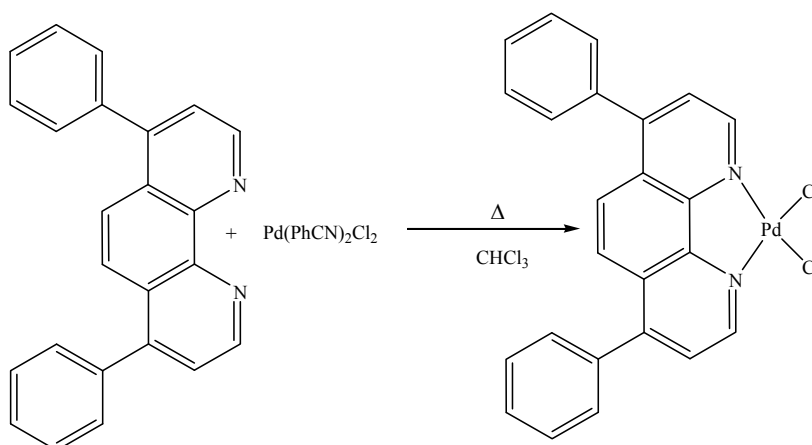
Analogamente a quanto fatto per il nichel, sono stati sintetizzati i corrispondenti complessi di palladio(II). In particolare, i complessi intermedi **I-Pd** e **II-Pd** sono stati sintetizzati facendo reagire il legante opportuno con il  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$  in cloroformio a riflusso per 7 ore (*schema 5.6*).



*schema 5.6*

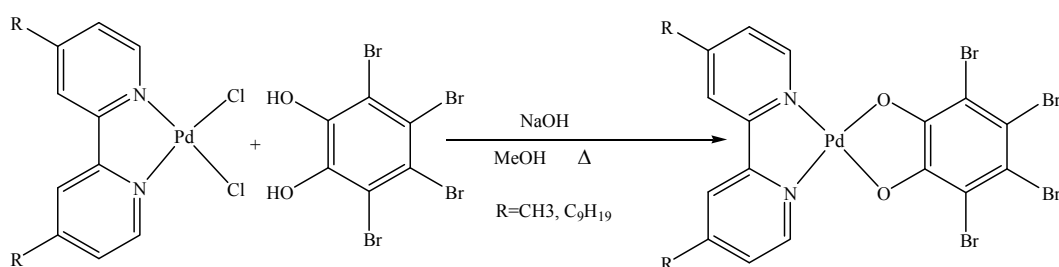
In entrambi i casi, si ottiene un solido giallo con rese pari al 98%. I due prodotti sono stati caratterizzati per mezzo di spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$  e analisi elementare. Lo spettro protonico mostra lo shift dei segnali dei protoni aromatici verso valori di ppm più alti nel complesso rispetto al legante libero, mentre lo spettro IR dei prodotti evidenzia le bande a  $1617$  e a  $1420\text{ cm}^{-1}$  relative rispettivamente allo stretching del doppio legame  $\text{C}=\text{C}$  e del  $\text{C}=\text{N}$ .

Il complesso intermedio a struttura fenantrolinica (**III-Pd**) è stato preparato in seguito a reazione tra la 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e il medesimo sale di palladio utilizzato nei precedenti due casi. La reazione, condotta in cloroformio, a riflusso per 7 ore e successivamente a temperatura ambiente per altre 12 ore, ha prodotto un solido giallo con una resa pari al 90% (*schema 5.7*).



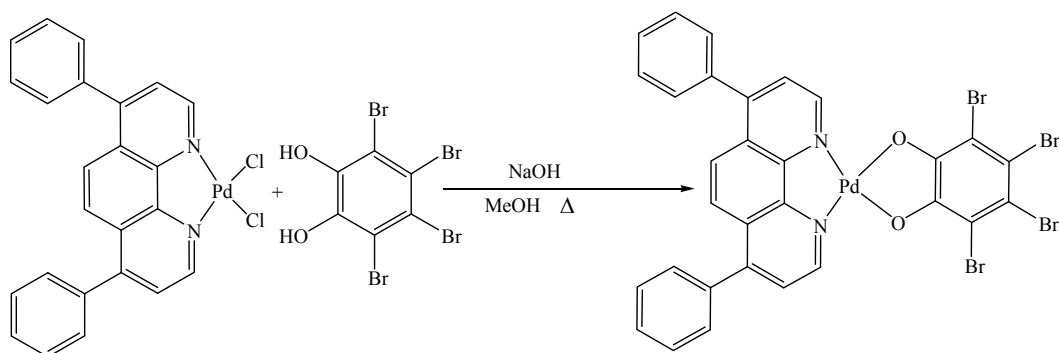
*schema 5.7*

Anche in questo caso, lo spettro protonico mostra lo shift dei segnali dei protoni aromatici verso valori di ppm più alti nel complesso rispetto al legante libero. Successivamente, i tre complessi intermedi sono stati utilizzati per sintetizzare i prodotti finali in seguito a reazione con il 3,4,5,6-tetrabromobenzene-1,2-diolo, in presenza di un eccesso di idrossido di sodio. La reazione è stata condotta in metanolo a riflusso per 24 ore, e fornisce un prodotto rosso con una resa che varia dal 77% nel caso di **1-Pd**, al 69% per il complesso a catena alchilica più lunga **2-Pd** (*schema 5.8*), mentre il complesso intermedio **III-Pd** fornisce un prodotto rosso, **3-Pd**, con una resa del 54% (*schema 5.9*).



*schema 5.8*

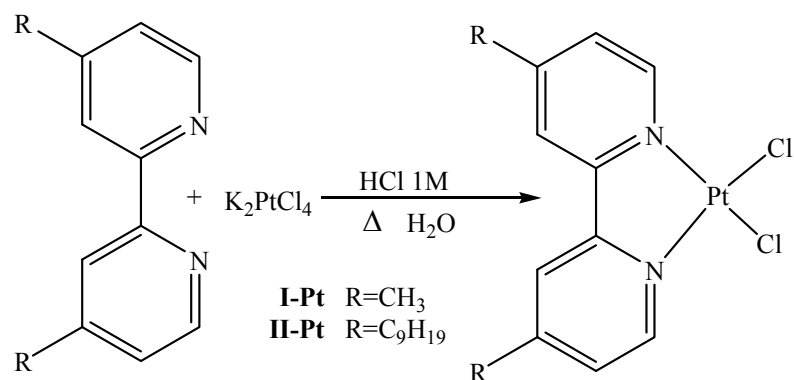




schema 5.9

I complessi **1-Pd** e **3-Pd** sono scarsamente solubili nei comuni solventi organici e sono stati caratterizzati soltanto mediante microanalisi e spettroscopia IR. Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso **2-Pd** mostra lo shift dei protoni aromatici a valori di ppm più bassi, mentre risulta assente il segnale del protone del gruppo OH del catecolo che cade a 10.24 ppm nel legante libero.

Infine, complessi analoghi sono stati sintetizzati utilizzando il platino. In particolare, i complessi intermedi **I-Pt** e **II-Pt** sono stati sintetizzati facendo reagire il legante opportuno con il  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in soluzione di HCl 1M a  $95^\circ\text{C}$  per 41 ore (schema 5.10).

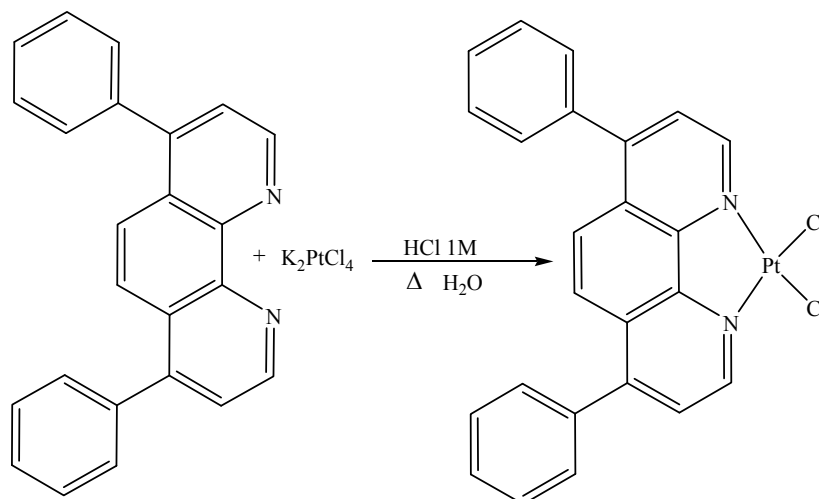


schema 5.10

In entrambi i casi, si ottiene un solido giallo con rese quasi quantitative. I due prodotti sono stati caratterizzati per mezzo di spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$  e analisi elementare. Gli spettri protonici, in analogia a quanto detto nei casi precedenti,

evidenziano differenti valori di ppm a cui cadono i segnali relativi ai protoni dei leganti rispetto a quelli dei complessi corrispondenti.

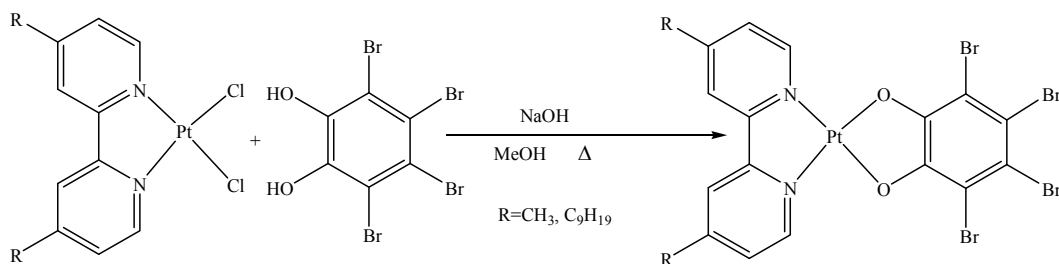
Il complesso intermedio a struttura fenantrolinica (**III-Pt**) è stato preparato in seguito a reazione tra la 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, il medesimo sale di platino utilizzato nei precedenti due casi e la stessa strategia sintetica. La reazione, ha prodotto un solido giallo con una resa pari al 45% (*schema 5.11*).



*schema 5.11*

Anche in questo caso, gli spettri protonici mostrano differenti valori di ppm a cui cadono i segnali relativi ai protoni del legante fenantrolinico rispetto a quelli del complesso.

Infine, i tre complessi intermedi sono stati utilizzati per sintetizzare i prodotti finali in seguito a reazione con il 3,4,5,6-tetrabromobenzene-1,2-diolo, in presenza di un eccesso di idrossido di sodio. La reazione è stata condotta in metanolo a riflusso per 24 ore, e fornisce un prodotto rosso con una resa molto più bassa degli analoghi sistemi di palladio. Infatti, si ottengono valori che variano dal 48% nel caso di **1-Pt**, al 24% per **2-Pt** (*schema 5.12*).



*schema 5.12*

I due prodotti sono stati caratterizzati per mezzo di spettroscopia IR,  $^1\text{H-NMR}$  e analisi elementare. Lo spettro protonico, registrato soltanto per il complesso **2-Pt** a motivo della sua maggiore solubilità nei solventi deuterati, contrariamente all'analogo complesso di palladio, evidenzia uno shift verso valori di ppm più bassi rispetto al precursore **II-Pt**.

### III.2 Conclusioni

Sono stati preparati nuovi complessi metallici di nichel, palladio e platino, al fine di ottenere materiali con possibili proprietà di fotoconduzione, in riferimento a sistemi analoghi presenti in letteratura. I composti sintetizzati, però, mostrano scarsa solubilità nei comuni solventi organici e alti punti di fusione che ne rendono difficile la caratterizzazione come materiali fotoconduttori. Studi successivi potrebbero puntare verso la sintesi di complessi con leganti 2,2'-bipiridinici recanti catene alchiliche più lunghe o ramificate, oppure inserendo opportuni sostituenti anche sul frammento catecolico in modo da migliorarne la solubilità ed eventualmente abbassare le temperature di fusione.

## PARTE SPERIMENTALE

### Condizioni generali

Tutti i reagenti chimici disponibili in commercio (Sigma Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Per i complessi **I-Ni**, **II-Ni**, **III-Ni**, e **1-Ni**, **2-Ni**, **3-Ni**, **1-Pd** e **3-Pd**, **1-Pt** non è stato possibile registrare lo spettro  $^1\text{H}$  NMR a motivo della loro scarsa solubilità.

Le analisi elementari sono state eseguite con un analizzatore CHNS/O Perkin-Elmer 2400. Gli spettri infrarossi sono stati registrati in riflettanza, su campioni dispersi in KBr, con uno spettrofotometro Perkin-Elmer 2000 FT-IR. Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR sono stati registrati con un Bruker WM-300 usando soluzioni di  $\text{CDCl}_3$  o DMSO con TMS come standard interno. Le osservazioni ottiche sono state fatte con un microscopio in luce polarizzata Zeiss Axioscop dotato di elemento riscaldante Linkam CO 600.

### Sintesi dei complessi di nichel

#### Sintesi di $[\text{Ni}(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})\text{Cl}_2]$ , **I-Ni**

Dopo aver solubilizzato il cloruro di nichel(II) esaidrato (0.258 g, 1.09 mmol) in 15 ml di etanolo, si aggiunge la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina in quantità stechiometrica (0.2 g, 1.09 mmol). La soluzione verde risultante viene lasciata sotto agitazione a refluxo per 24 ore, al termine delle quali, per filtrazione, viene recuperato un solido verde chiaro. Il prodotto, insolubile nei comuni solventi organici, viene lavato con acqua distillata, etanolo ed etere etilico, infine viene asciugato sotto vuoto. Resa: 55%. P.f.  $>300^\circ\text{C}$ . Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$  (P.M. 349.87): C, 41.20; H, 4.61; N, 8.01 %, sperimentale: C, 41.25; H, 4.55; N, 8.05 %. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{max}}$ : 1671, 1653, 1614.

#### Sintesi di $[\text{Ni}(4,4'\text{-dinonil-2,2'}\text{-bipiridina})\text{Cl}_2]$ , **II-Ni**

La procedura utilizzata per la sintesi di **II-Ni** è analoga a quella di **I-Ni**, per cui si riportano solo i dati analitici. Solido verde chiaro. Resa: 92%. P.f.  $235^\circ\text{C}$ . Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$  (P.M. 574.29): C, 58.56; H, 8.42; N, 4.88 %, sperimentale: C, 58.39; H, 8.35; N, 4.83 %. FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{max}}$ : 1669, 1614, 1659.

#### Sintesi di $[\text{Ni}(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolina})\text{Cl}_2]$ , **III-Ni**

La procedura utilizzata per la sintesi di **III-Ni** è analoga a quella di **I-Ni** e **II-Ni** per cui si riportano solo i dati analitici. Solido verde chiaro. Resa: 69%. P.f. 280°C. Analisi elementare calcolata per  $C_{24}H_{16}Cl_2N_2Ni$  (P.M. 461.997): C, 62.39; H, 3.49; N, 6.06 %, sperimentale: C, 61.91; H, 3.29; N, 5.92 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1675, 1620, 1598, 1561, 1521.

### **Sintesi del complesso 1-Ni**

Dopo aver solubilizzato il 3,4,5,6-tetrabromobenzene-1,2-diolo (0.136 g, 0.32 mmol) in 10 ml di metanolo, precedentemente degassato in corrente d'azoto, in presenza di un eccesso di NaOH, si aggiunge il complesso **I-Ni** in quantità stechiometrica (0.1 g, 0.32 mmol). La soluzione arancione risultante viene lasciata sotto agitazione a riflusso per 24 ore, al termine delle quali, per filtrazione, viene recuperato un solido giallo. Il prodotto, insolubile nei comuni solventi organici, viene lavato con acqua distillata, metanolo, cloroformio ed etere etilico, infine viene asciugato sotto vuoto. Resa: 43%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per  $C_{18}H_{12}Br_4N_2O_2Ni$  (P.M. 666.609): C, 32.43; H, 1.81; N, 4.20 %, sperimentale: C, 31.90; H, 1.78; N, 4.18 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1617, 1559, 1459.

### **Sintesi del complesso 2-Ni**

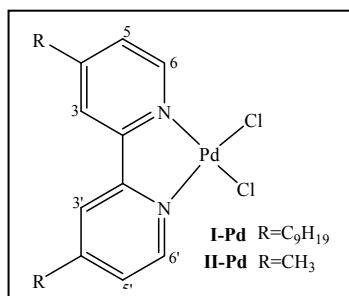
La procedura utilizzata per la sintesi di **2-Ni** è analoga a quella di **1-Ni** per cui si riportano solo i dati analitici. Solido giallo. Resa: 46%. P.f. 273°C. Analisi elementare calcolata per  $C_{34}H_{44}Br_4N_2O_2Ni$  (P.M. 891.035): C, 45.83; H, 4.98; N, 3.14 %, sperimentale: C, 45.66; H, 5.01; N, 3.10 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1614, 1557, 1451.

### **Sintesi del complesso 3-Ni**

La procedura utilizzata per la sintesi di **2-Ni** è analoga a quella di **1-Ni** e di **2-Ni** per cui si riportano solo i dati analitici. Solido rosso. Resa: 36%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per  $C_{30}H_{16}Br_4N_2O_2Ni$  (P.M. 814.770): C, 44.22; H, 1.98; N, 3.44 %, sperimentale: C, 44.26; H, 2.01; N, 3.56 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1562, 1494, 1439.

### **Sintesi dei complessi di palladio**

### Sintesi di [Pd(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)Cl<sub>2</sub>], I-Pd



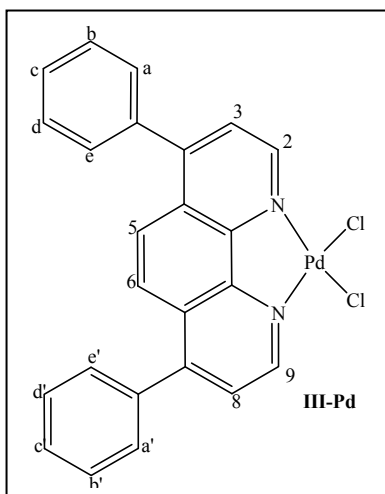
Dopo aver solubilizzato il Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1 g, 0.26 mmol) in 15 ml di cloroformio, si aggiunge la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.067 g, 0.36 mmol). La soluzione risultante viene lasciata sotto agitazione a riflusso per 7 ore, al termine delle quali, per filtrazione, viene recuperato un solido

giallo. Il prodotto, insolubile nei comuni solventi organici, viene lavato con cloroformio, metanolo, acetone ed etere etilico, infine viene asciugato sotto vuoto. Resa: 98%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd (P.M. 361.563): C, 39.86; H, 3.35; N, 7.75 %, sperimentale: C, 39.95; H, 3.31; N, 7.79 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) v<sub>max</sub>: 1617, 1420. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 8.85 (d, 2H, H<sup>6,6'</sup>), 8.41 (s, 2H, H<sup>3,3'</sup>), 7.59 (d, 2H, H<sup>5,5'</sup>).

### Sintesi di [Pd(4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina)Cl<sub>2</sub>], II-Pd

La procedura utilizzata per la sintesi di **II-Pd** è analoga a quella di **I-Pd**, per cui si riportano solo i dati analitici. Solido giallo. Resa: 98%. P.f. 135°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd (P.M. 585.988): C, 57.39; H, 7.57; N, 4.78 %, sperimentale: C, 57.44; H, 7.66; N, 4.79 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) v<sub>max</sub>: 1616, 1423. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.96 (d, 2H, H<sup>6,6'</sup>), 7.92 (s, 2H, H<sup>3,3'</sup>), 7.22 (d, 2H, H<sup>5,5'</sup>), 2.84 (t, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>).

### Sintesi di [Pd(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)Cl<sub>2</sub>], III-Pd



La procedura utilizzata per la sintesi di **III-Pd** è analoga a quella di **I-Pd** e di **II-Pd**, per cui si riportano solo i dati analitici. Solido giallo. Resa: 90%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pd (P.M. 509.723): C, 56.55; H, 3.16; N, 5.50 %, sperimentale: C, 56.10; H, 3.10; N, 5.39 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) v<sub>max</sub>: 1625. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 9.35 (d, 2H, H<sup>2,9</sup>), 8.11 (m, 4H, H<sup>3,5,6,8</sup>), 7.68 (m, 10H, H<sup>a,a',b,b',c,c',d,d',e,e'</sup>).

### Sintesi del complesso 1-Pd

La procedura utilizzata per la sintesi di **1-Pd** è analoga a quella di **1-Ni** per cui si riportano solo i dati analitici. Solido rosso. Resa: 77%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd (P.M. 714.336): C, 30.26; H, 1.69; N, 3.92 %, sperimentale: C, 30.32; H, 1.60; N, 4.03 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\max}$ : 1616, 1495, 1429.

### Sintesi del complesso 2-Pd

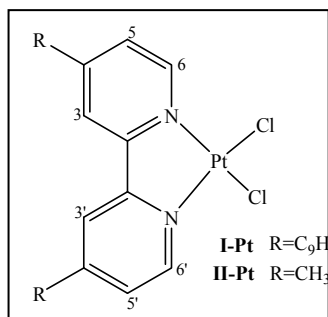
La procedura utilizzata per la sintesi di **2-Pd** è analoga a quella di **1-Ni** per cui si riportano solo i dati analitici. Solido rosso. Resa: 69%. P.f. 269°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd (P.M. 938.761): C, 43.50; H, 4.72; N, 2.98 %, sperimentale: C, 43.39; H, 4.70; N, 3.10 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\max}$ : 1619, 1556, 1484, 1430. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.88 (d, 2H, H<sup>6,6'</sup>), 7.33 (s, 2H, H<sup>3,3'</sup>), 6.88 (d, 2H, H<sup>5,5'</sup>), 2,64 (t, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>).

### Sintesi del complesso 3-Pd

La procedura utilizzata per la sintesi di **3-Pd** è analoga a quella di **1-Ni** per cui si riportano solo i dati analitici. Solido rosso. Resa: 54%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd (P.M. 862.496): C, 41.78; H, 1.87; N, 3.25 %, sperimentale: C, 41.65; H, 1.77; N, 3.14 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\max}$ : 1601, 1561, 1495, 1427.

### Sintesi dei complessi di platino

#### Sintesi di [Pt(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)Cl<sub>2</sub>], I-Pt



K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (0.115g, 0.28 mmol) viene trattato con una soluzione acquosa (2 ml) di HCl 1M. alla miscela viene aggiunta la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.051 g, 0.28 mmol). La soluzione risultante viene lasciata sotto agitazione a 95°C per 41 ore, al termine delle quali, per filtrazione, viene recuperato un solido giallo. Il prodotto, insolubile nei comuni solventi

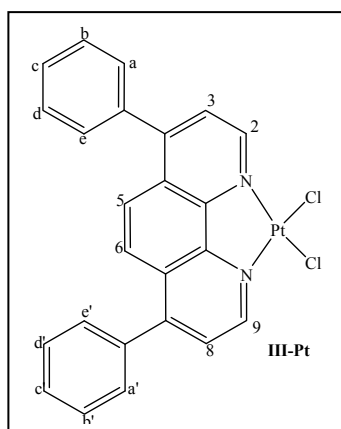
organici, viene lavato con acqua distillata, etanolo, ed etere etilico, infine viene asciugato sotto vuoto. Resa: 99%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per

$C_{12}H_{12}Cl_2N_2Pt$  (P.M. 450.221): C, 32.01; H, 2.69; N, 6.22 %, sperimentale: C, 32.12; H, 2.71; N, 6.32 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1619, 1554.  $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 9.22$  (d, 2H,  $H^{6,6'}$ ), 8.42 (s, 2H,  $H^{3,3'}$ ), 7.64 (d, 2H,  $H^{5,5'}$ ).

### Sintesi di [Pt(4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina)Cl<sub>2</sub>], II-Pt

La procedura utilizzata per la sintesi di **II-Pt** è analoga a quella di **I-Pt**, per cui si riportano solo i dati analitici. Solido giallo. Resa: 90%. P.f. 133°C. Analisi elementare calcolata per  $C_{28}H_{44}Cl_2N_2Pt$  (P.M. 674.646): C, 49.85; H, 6.57; N, 4.15 %, sperimentale: C, 49.98; H, 6.52; N, 4.22 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1618, 1550, 1466, 1427.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 9.27$  (d, 2H,  $H^{6,6'}$ ), 7.87 (s, 2H,  $H^{3,3'}$ ), 7.22 (d, 2H,  $H^{5,5'}$ ), 2,80 (t, 4H, Ph- $CH_2$ ).

### Sintesi di [Pt(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)Cl<sub>2</sub>], III-Pt



La procedura utilizzata per la sintesi di **III-Pt** è analoga a quella di **I-Pt** e di **II-Pt**, per cui si riportano solo i dati analitici. Solido giallo. Resa: 45%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per  $C_{24}H_{16}Cl_2N_2Pt$  (P.M. 598.381): C, 48.17; H, 2.70; N, 4.68 %, sperimentale: C, 48.22; H, 2.83; N, 4.66 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1627, 1600, 1560, 1424.  $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 9.64$  (d, 2H,  $H^{2,9}$ ), 8.12 (m,

4H,  $H^{3,5,6,8}$ ), 7.70 (m, 10H,  $H^{a,a',b,b',c,c',d,d',e,e'}$ ).

### Sintesi del complesso 1-Pt

La procedura utilizzata per la sintesi di **1-Pt** è analoga a quella di **1-Ni** per cui si riportano solo i dati analitici. Solido rosso. Resa: 48%. P.f. >300°C. Analisi elementare calcolata per  $C_{18}H_{12}Br_4N_2O_2Pt$  (P.M. 802.994): C, 26.92; H, 1.51; N, 3.49 %, sperimentale: C, 26.86; H, 1.45 N, 3.23 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1622, 1480, 1432.

### Sintesi del complesso 2-Pt

La procedura utilizzata per la sintesi di **2-Pt** è analoga a quella di **1-Ni** per cui si riportano solo i dati analitici. Solido rosso. Resa: 24%. P.f. 265°C. Analisi



elementare calcolata per  $C_{34}H_{44}Br_4N_2O_2Pt$  (P.M. 1027.419): C, 39.75; H, 4.32; N, 2.73 %, sperimentale: C, 39.68; H, 4.28; N, 2.59 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1625, 1545, 1458, 1440.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8.16 (d, 2H,  $H^{6,6'}$ ), 7.23 (s, 2H,  $H^{3,3'}$ ), 6.80 (d, 2H,  $H^{5,5'}$ ), 2.56 (t, 4H, Ph- $CH_2$ ).

## Bibliografia

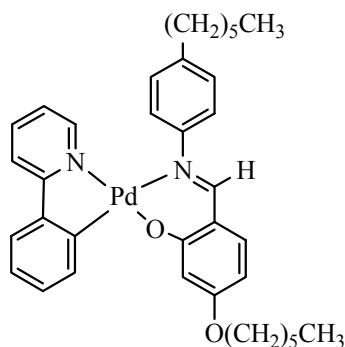
1. P. Ghosh, A. Begum, D. Herebian, E. Bothe, K. Hildenbrand, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 563.
2. H. Chang, T. Shiozaki, A. Kamata, K. Kishida, T. Ohmori, D. Kiriya, T. Yamauchi, H. Furukawa, S. Kitagawa, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 4136.
3. (a) G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus, D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 181; (b) D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, O. Francescangeli, M. Ghedini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2003**, *395*, 325; (c) D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, O. Francescangeli, M. Ghedini, M. La Deda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3649.
4. J. D. Johi, S. Sharma, G. Patel, J. J. Vora, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **2002**, *32*, 1729.

# Capitolo IV

## COMPLESSI CICLOPALLADATI DEL PIRIDILPIRROLO

### Introduzione

Il notevole interesse nei confronti dei derivati ciclopalladati della 2-fenilpiridina con basi di Schiff è da ricondurre alle eccellenti proprietà di fotoconduzione come film vetrosi amorfi. Sono stati effettuati anche studi elettrochimici mediante ciclovoltammetria del PYPON (*figura 6.1*) di cui abbiamo discusso in precedenza, e ne sono stati calcolati i livelli energetici teorici correlati.



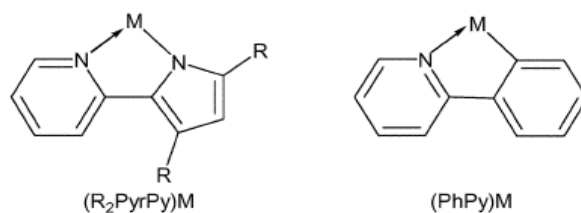
*figura 6.1*

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

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

distribuzione della densità di carica potrebbe essere all'origine delle proprietà fotoconduttive di questa classe di composti.

Allo scopo di allargare lo studio ad altri sistemi e valutarne le proprietà sono stati considerati i leganti 2,2'-piridilpirrolici. I piridilpirroli mostrano lo stesso modo di coordinazione, monoanionico e bidentato, e lo stesso profilo sterico dei leganti fenilpiridinici. Inoltre, i piridilpirroli hanno il vantaggio di avere l'idrogeno dell'N-H più acido di quello del C-H di una fenilpiridina, caratteristica che dovrebbe consentire una più facile coordinazione del legante a vari centri metallici (*figura 6.2*).



*figura 6.2*

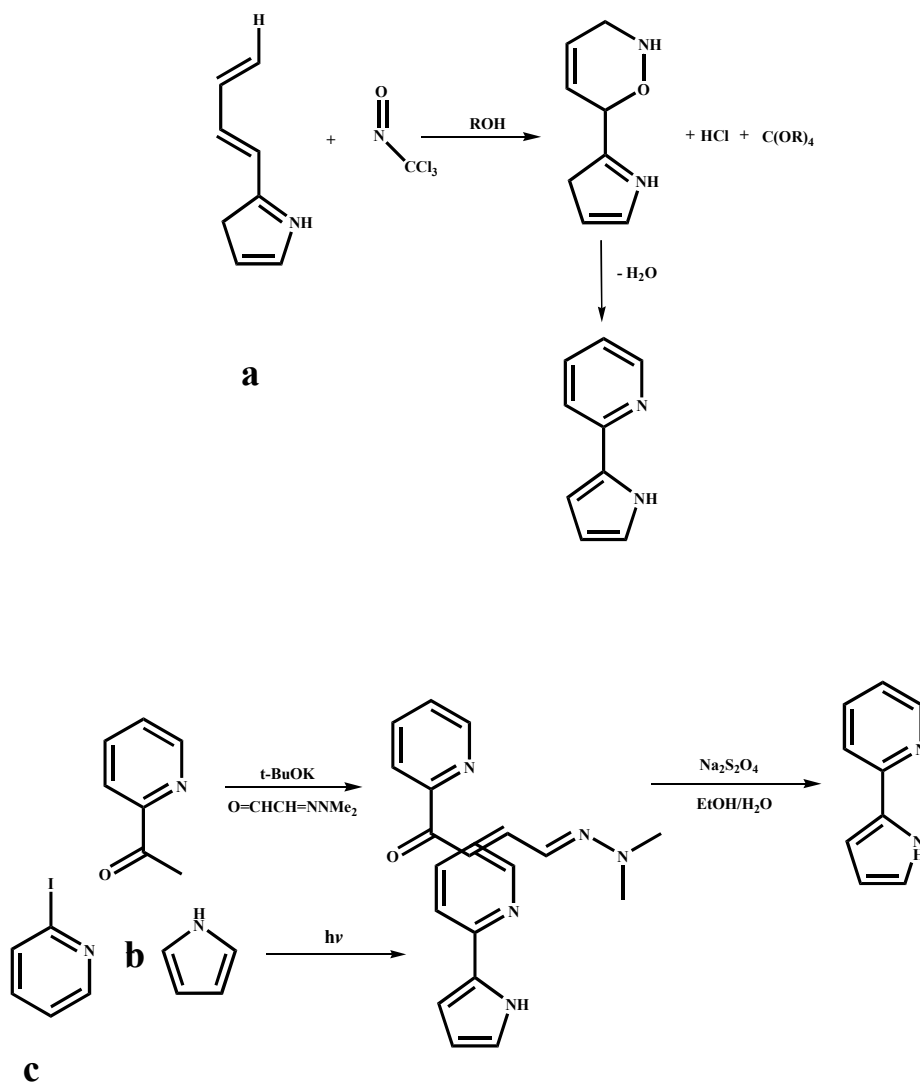
Non si hanno molti esempi in letteratura dell'utilizzo dei piridilpirroli, probabilmente tale mancanza è dovuta alla difficoltà di sintesi spesso associata ad una scarsa resa.<sup>1-3</sup> Solo di recente è stata messa a punto una strategia che prevede un solo step e rese sufficientemente alte.<sup>3</sup>

Nel contesto di questo lavoro di tesi, verrà riportata la sintesi di tre differenti 2,2'-piridilpirroli-3,5-disostituiti, le reazioni di ciclopalladazione a cui questi leganti sono stati sottoposti e le proprietà dei complessi sintetizzati.

#### IV.1 Sintesi

Da un punto di vista sintetico, le preparazioni del 2,2'-piridilpirrolo e dei suoi derivati 3,5-disostituiti seguono percorsi diversi. Nel caso del legante privo di sostituenti, la sintesi usualmente necessita di drastiche condizioni di reazione,<sup>1-3</sup> spesso non giustificate da buone rese. Ad esempio, come illustrato nello *schema 6.1*, si può procedere mediante una condensazione Dies Alder<sup>2</sup> con la formazione di un'ossazina intermedia (**a**, resa di circa il 60%). Si può procedere anche mediante una sintesi di Knorr modificata, con formazione di un 1-aril-4-(N,N-dimetilidrazon)-2-buten-1-one intermedio ed un successivo step di ciclizzazione

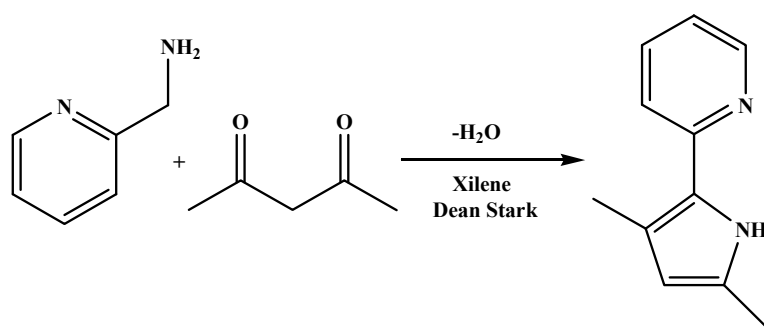
(**b**, resa del 17%);<sup>3</sup> oppure mediante una sintesi condotta sotto irraggiamento di UV<sup>1</sup>, usando come reagenti la 2-iodopiridina ed il pirrolo, in forte eccesso (1:30) in presenza di carbonato di potassio (**c**, resa del 40%).



schema 6.1

Questo lavoro si occupa dei piridilpirroli disostituiti, che hanno una procedura di sintesi piuttosto differente, ma sicuramente più semplice, realizzabile in condizioni meno drastiche e con rese soddisfacenti. La reazione per ottenere i piridilpirroli 3,5-disostituiti avviene fra un β-dichetone (dal tipo di dichetone dipenderanno i sostituenti sull'anello pirrolico) e la picolilammina (schema 6.2). il meccanismo di sintesi passa attraverso la formazione di un intermedio isolabile,

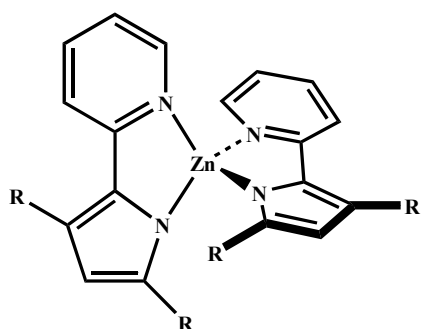
un  $\beta$ -immino chetone (enamminone), che si ottiene facilmente già in condizioni blande, seguito da una condensazione acido-catalizzata che porta alla ciclizzazione con la conseguente formazione dell'anello pirrolico. La resa della reazione, che può raggiungere anche valori del 70%, dipende dalla reattività del  $\beta$ -dichetone di partenza, ovvero dagli effetti elettronici e sterici esercitati dai sostituenti. Partendo da  $\beta$ -dichetoni asimmetrici si ottiene una certa regioselettività, parzialmente controllabile agendo sulla termodinamica del sistema di reazione.<sup>4</sup>



schema 6.2

#### IV.2 Complessi metallici del piridilpirrolo

In letteratura sono noti complessi metallici del piridilpirrolo con boro, zinco, oro e iridio.<sup>5-7</sup> I complessi di boro<sup>5</sup> non presentano caratteristiche di rilievo e in letteratura ne viene riportata la sintesi e la caratterizzazione strutturale mediante misure di diffrazione a RX. Questi complessi sembrano non essere molto stabili all'aria.<sup>5</sup> I complessi di Zn sono stabili in atmosfera inerte e mostrano luminescenza nella zona del blu-verde, con rese di emissione che vanno dallo 0.19 allo 0.57 %, a seconda dei sostituenti sull'anello pirrolico (*figura 6.3*).<sup>6</sup>



R=CH<sub>3</sub>(1), Et(2), i-Pr(3), t-Bu(4), Ph(5)

figura 6.3

Nei complessi con l'iridio, che mostrano buone proprietà emissive, viene utilizzato il 3,5-ditrifluorometil-2,2'-piridilpirrolo come legante ancillare e la 3',5'-difluoro-2-fenilpiridina ciclometallata (figura 6.4).<sup>7</sup>

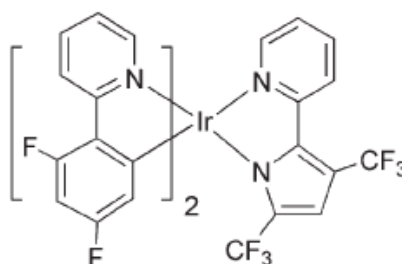


figura 6.4

I complessi di oro, come quelli di boro, non presentano caratteristiche di rilievo, in letteratura ne viene riportata la sintesi e la caratterizzazione strutturale mediante misure di diffrazione a RX.<sup>6</sup>

Quest'ultima parte della tesi ha lo scopo di paragonare la reattività dei piridilpirroli nella reazione di ciclopalladazione, rispetto alla fenilpiridina. Al contempo, si propone anche un confronto delle proprietà dei complessi di ciascun legante, per poter capire se e come queste si modificano a seconda che l'anello ciclometallato sia derivante dal piridilpirrolo (*N,N*)Pd oppure dalla 2-fenilpiridina (*C,N*)Pd, pur mantenendo un simile intorno chimico. Si è preferito prendere in considerazione come leganti solo i piridilpirroli simmetricamente 3,5-disostituiti e ciò sostanzialmente per due motivi. Innanzitutto questa scelta si basa su motivi strettamente sintetici, in quanto si è già visto che ottenere il piridilpirrolo "nudo" necessita di drastiche condizioni di reazione<sup>1-3</sup>, inoltre nell'ambito di questo lavoro risulta funzionale la possibilità di poter variare il tipo di sostituenti in modo da stabilire le eventuali correlazioni tra le variazioni delle proprietà dei singoli complessi in funzione dei diversi sostituenti. In particolare, in quei complessi potenzialmente fotoconduttori, la presenza di sostituenti, soprattutto alifatici, può essere utile per indurre la formazione di film amorfi.

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

per la natura dei sostituenti sull'anello pirrolico. Di questi sono stati sintetizzati i corrispondenti complessi di Pd(II), utilizzando come legante ancillare la medesima base di Schiff presente nel PYPON.

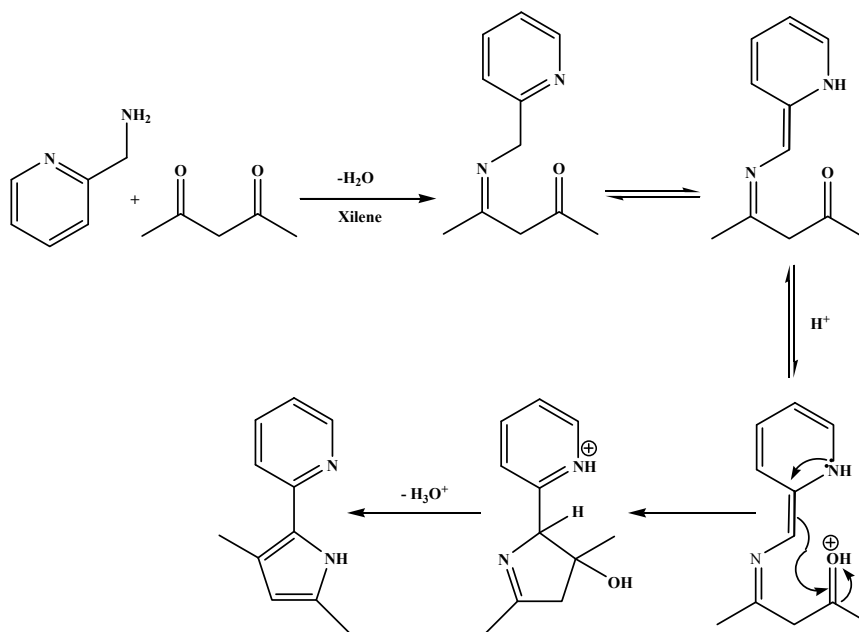
Per i complessi di cui sono stati ottenuti i cristalli, oltre alla usuale caratterizzazione, sono state effettuate analisi strutturali mediante misure di diffrazione a RX su cristallo singolo. Infine, sui complessi per i quali si potevano ipotizzare proprietà funzionali, sono state effettuate misure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

### IV.3 Sintesi e caratterizzazione dei leganti piridilpirrolici 3,5-disostituiti

I leganti scelti per essere testati in reazioni di ciclopalladazione sono i 2,2'-piridilpirroli disostituiti in posizione 3 e 5. In questi sistemi, costituiti da un anello piridinico e da un anello pirrolico, la ciclopalladazione avviene attraverso la coordinazione del palladio all'azoto piridinico e la formazione del legame fra Pd e l'azoto pirrolico deprotonato. I piridilpirroli si comportano quindi come leganti monoanionici che formano con il metallo cicli a cinque termini di tipo  $(N,N)Pd$ . Come riportato in precedenza, i leganti sono stati sintetizzati a partire dalla picolilamina da un dichetone simmetrico, in modo da ottenere un unico prodotto finale recante due sostituenti identici.<sup>6</sup> Sono stati sintetizzati tre differenti piridilpirroli che presentano in posizione 3,5 un gruppo metilico (**HL**<sub>1</sub>), un gruppo trifluorometilico (**HL**<sub>2</sub>) o un anello fenilico (**HL**<sub>3</sub>). Il meccanismo di reazione passa attraverso la formazione di un intermedio isolabile, un  $\beta$ -imminochetone (enammine), come confermato da osservazioni mediante analisi GC-MS. La ciclizzazione, con la formazione dell'anello pirrolico, prevede una reazione di condensazione acido-catalizzata in cui viene utilizzato un Dean-Stark, che consente l'eliminazione dell'H<sub>2</sub>O formatasi durante la reazione con conseguente spostamento dell'equilibrio verso la formazione dei prodotti, permettendo di ottenere rese apprezzabili (70%) (*schema 6.3*). La procedura di sintesi è del tutto analoga per il 3,5-dimetile ed il 3,5-difenile, mentre differisce leggermente per il 3,5-ditrifluorometile. In quest'ultimo caso, infatti, è necessario aggiungere acido solforico, in quantità stechiometrica, mentre per gli altri due è sufficiente la presenza di acido p-toluensolfonico in quantità catalitica. Il tempo di reazione necessario aumenta in base alla natura dei sostituenti, ovvero 3,5-



dimetile < 3,5-difenile < 3,5-ditrifluorometile. Il meccanismo di reazione è però comunque sempre lo stesso per tutti e tre i piridilpirroli.



schema 6.3

I tre leganti mostrano delle differenze nei rispettivi spettri  $^1\text{H}$  NMR. Il protone legato all'azoto dell'anello pirrolico mostra un singoletto allargato che si sposta a campi più alti passando dal 3,5-dimetile, al 3,5-difenile, al 3,5-ditrifluorometile piridilpirrolo. Anche nel caso dell'idrogeno in posizione 4, si ha lo stesso tipo di spostamento del segnale (singoletto). Il 3,5-ditrifluorometil-2,2'-piridilpirrolo è stato caratterizzato anche mediante  $^{19}\text{F}$  NMR e lo spettro mostra i due singoletti dovuti ai gruppi trifluorometilici la cui attribuzione risulta difficoltosa.

Per quanto riguarda la caratterizzazione spettroscopica UV-Vis (tabella 6.1), i tre leganti hanno spettri di assorbimento simili, mentre il legante fluorurato manifesta un leggero blu-shift ricollegabile all'effetto elettronattrattore dei gruppi trifluorometilici.

	Abs/nm ( $\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) per soluzioni $10^{-5}$ M in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
HL <sub>1</sub>	299(9820,8), 326(10983,1), 397(544,4)
HL <sub>2</sub>	265(10013,6), 293(18483,6), 350(sh)
HL <sub>3</sub>	275(7085), 300(sh), 347(10290), 416(1085)

tabella 6.1

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

La banda  $n-\pi^*$  del legante sostituito con i due fenili è più intensa rispetto alla stessa banda negli altri due leganti, probabilmente a motivo dei cambiamenti strutturali indotti dall'ingombro sterico dei due sostituenti fenilici.

Tutti i leganti sono luminescenti, **HL**<sub>1</sub> presenta un massimo di emissione a 410 nm, **HL**<sub>2</sub> a 415 nm ed **HL**<sub>3</sub> a 409 nm. In *figura 6.5* sono riportati lo spettro di eccitazione e di emissione di **HL**<sub>1</sub>.

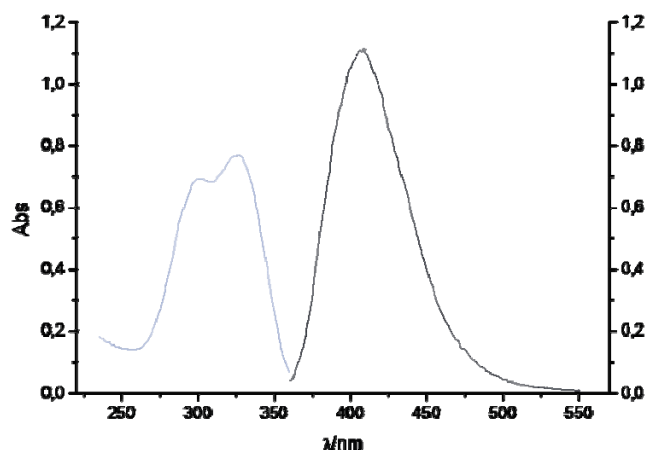
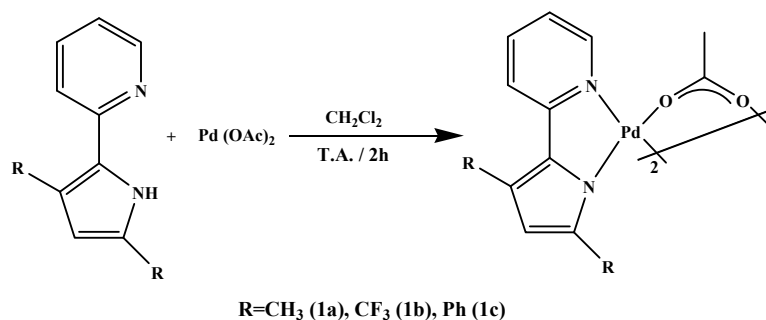


figura 6.5

#### IV.4 Sintesi e caratterizzazione dei complessi binucleari

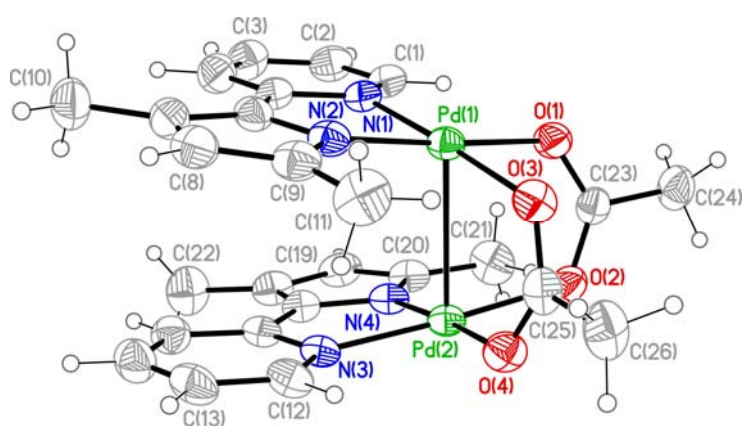
La procedura di sintesi di questi complessi è differente da quella normalmente usata per la sintesi degli analoghi della 2-fenilpiridina,<sup>8</sup> che avviene in acido acetico a 50°C. Nel caso dei piridilpirroli, la reazione si svolge in diclorometano a temperatura ambiente (*schema 6.4*). La resa è del 55% nel caso dei sostituenti metilici e del 60% nel caso dei sostituenti fenilici, mentre si abbassa al 25% nel caso dei sostituenti trifluorometilici.



*schema 6.4*

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

Del complesso binucleare ottenuto dal 3,5-dimetil-2,2'-piridilpirrolo (**1a**) è stata determinata la struttura molecolare mediante misure di diffrazione a raggi X su cristallo singolo (*figura 6.6*).



*figura 6.6*

Entrambi gli ioni Pd(II) risultano essere tetracoordinati in geometria planare quadrata, essendo legati ai due atomi di azoto dell'unità piridilpirrolica ed ai due atomi di ossigeno dell'acetato. In particolare, i due leganti piridilpirrolici, entrambi chelati, risultano essere reciprocamente disposti in *trans* l'uno rispetto all'altro, con i gruppi metilici degli anelli pirrolici orientati da parti opposte. Le distanze e gli angoli di legame relativi ai centri metallici ricadono nei valori già riportati per sistemi binucleari analoghi contenenti sia leganti ciclopalladati che ioni acetato a ponte.<sup>9,10</sup> Complessivamente, il derivato binucleare presenta geometria "open book", tipica per questo tipo di sistemi binucleari a ponte acetato,<sup>11</sup> con un'interazione intramolecolare Pd---Pd pari a 2.83 Å. In *tabella 6.2* sono raccolti valori selezionati di distanze (Å) e angoli di legame (°) in **1a**.

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

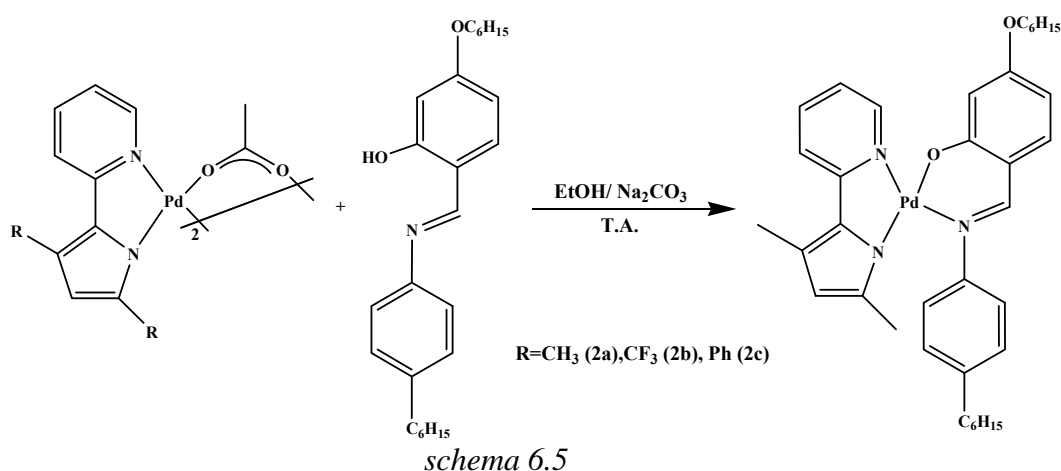
*tabella 6.2*

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

In merito alle proprietà emissive, la coordinazione col Pd(II) spegne l'emissione dei leganti. La formazione del metallaciclo influenza anche lo spettro di assorbimento, infatti si perde la banda relativa alla transizione  $n-\pi^*$ , poichè l'azoto pirrolico è coordinato al metallo, ed appare però, circa alla stessa lunghezza d'onda, una nuova banda  $\pi-\pi^*$ , con una maggiore intensità relativa, dovuta al parziale carattere aromatico dell'anello ciclometallato (metallo aromaticità).<sup>12</sup>

#### IV.5 Sintesi e caratterizzazione dei complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N)

I complessi sintetizzati sono ottenuti mediante reazione di bridge splitting dei corrispondenti complessi precursori, utilizzando come legante chelante la 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina (**HL<sub>4</sub>**). In particolare, facendo reagire i binucleari dei tre diversi piridilpirroli, **HL<sub>1</sub>-HL<sub>3</sub>**, con **HL<sub>4</sub>** in etanolo a temperatura ambiente, in presenza di un eccesso di carbonato di sodio, si ottengono i complessi mononucleari riportati nello *schema 6.5*.



La caratterizzazione mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR evidenzia lo spostamento dell'idrogeno in posizione 4 dell'anello pirrolico a campi via via più alti passando dal complesso **2a** al **2c** al **2b**, si ha inoltre la perdita del segnale dell'idrogeno del gruppo ossidrilico, che si coordina al palladio, e lo spostamento

del segnale dell'idrogeno in  $\alpha$  all'azoto del chelato **L<sub>4</sub>** verso campi più bassi rispetto allo spettro del legante non complessato.

Del complesso **2b** è stata ottenuta la struttura molecolare mediante misure di diffrazione a RX su cristallo singolo ed è stata confrontata con la struttura molecolare dell'analogo complesso di Pd(II), [(Phpy)Pd(BS)], **2d**, contenente 2-fenilpiridina<sup>13</sup> come legante ciclometallato (figura 6.7).

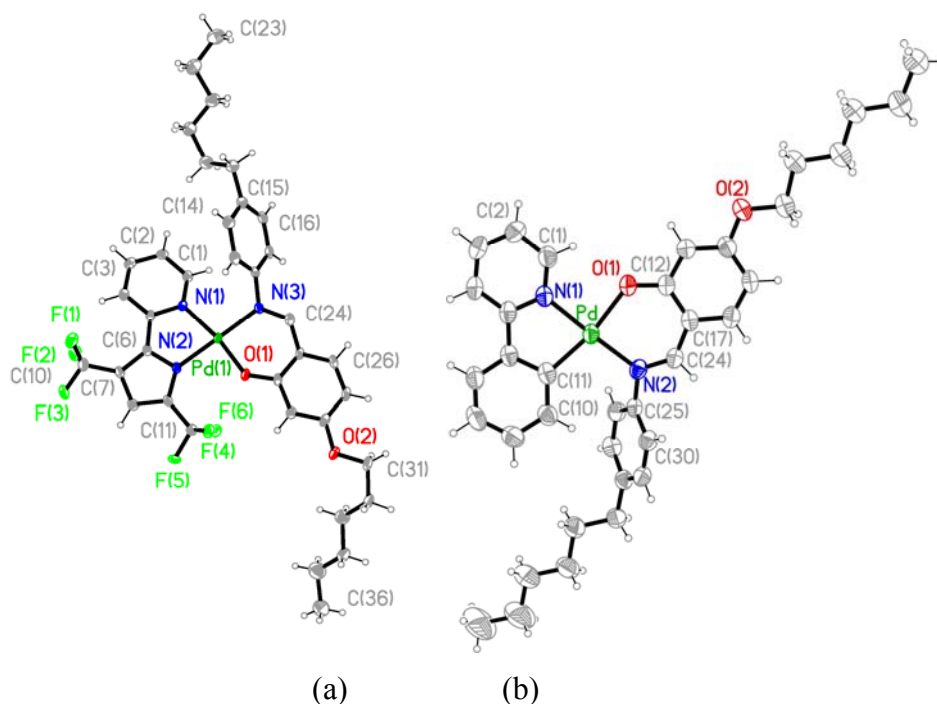


figura 6.7

In entrambi i complessi, il Pd(II) presenta coordinazione planare quadrata, con leggera distorsione dovuta alla presenza dei due leganti chelanti. Tuttavia, paragonando i due sistemi, si osserva una significativa differenza strutturale nella coordinazione del legante base di Schiff rispetto al sistema ciclometallato. Infatti, mentre l'atomo di ossigeno del chelato **L<sub>4</sub>** in **2b** è disposto in *cis* rispetto all'azoto pirrolico, nell'analogo complesso di 2-fenilpiridina<sup>13</sup>, **2d**, si osserva un arrangiamento *trans* rispetto al carbonio ciclometallato. La differente disposizione reciproca dei leganti chelanti nei due sistemi determina variazioni dei valori delle distanze di legame. Come ci si potrebbe aspettare, la distanza di legame Pd-O nel complesso **2d** risulta essere decisamente più lunga di quanto osservato in **2b**, a

causa dell'effetto *trans* esercitato dal carbonio aromatico coordinato al centro metallico.

In *tabella 6.3* sono raccolti valori selezionati di distanze (Å) e angoli di legame (°) in **2b**.

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

*tabella 6.3*

In *tabella 6.4* sono raccolti valori selezionati di distanze (Å) e angoli di legame (°) in **2d**.

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

*tabella 6.4*

Tutti i dati cristallografici relativi alla determinazione ed affinamento delle strutture, nonché i parametri geometrici, sono riportati nei files allegati alla sezione sperimentale (**2b.cif** e **2d.cif**).

Per quanto riguarda la caratterizzazione spettroscopica UV-Vis, di seguito vengono riportati i dati di assorbimento, messi a confronto con quelli dell'analogo complesso con la fenilpiridina<sup>13</sup>, **2d** (*tabella 6.5*).

Composti*	Abs/nm ( $\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$ )
2a	266(sh), 321 (30100), 395 (20234.4)
2b	260 (9349), 315 (6116), 359 (sh), 399(sh)
2c	250(sh), 304 (17166), 399 (12711)
2d	266, 308(sh), 318(sh), 348(sh), 369

\*Soluzioni  $10^{-5}$  M in  $CH_2Cl_2$

tabella 6.5

Le proprietà fotofisiche sono centrate sul legante e, nello spettro di assorbimento, si trovano i massimi riconducibili a quelli del legante libero. Si osserva la scomparsa della banda  $n-\pi^*$  dell' N-H pirrolico, mentre è invece presente la banda  $\pi-\pi^*$  relativa all'anello ciclometallato. Nessuno di questi complessi manifesta luminescenza a temperatura ambiente.

#### IV.6 Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(O,N): fotoconduzione

Analogamente al composto ciclopalladato della 2-fenilpiridina contenente la stessa base di Schiff, **HL**<sub>4</sub>, sono stati condotti studi di fotoconduzione sugli analoghi complessi del piridilpirrolo. Nel caso dei complessi della 2-fenilpiridina<sup>13</sup> si ha il comportamento illustrato dal grafico seguente (*figura 6.8*), in cui viene mostrata la fotoconduzione ( $\sigma/I$ ,  $ScmW^{-1}$ ) in dipendenza del campo applicato ( $E$ ,  $V/\mu m$ )<sup>13</sup>, mentre le misure sono state condotte a  $\lambda = 416$  nm



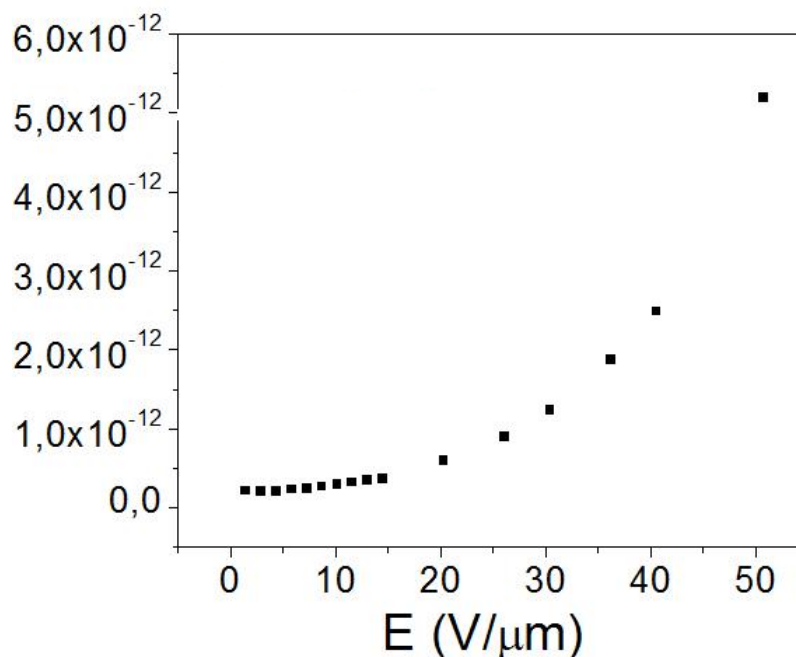


figura 6.8

Per quanto riguarda i complessi sintetizzati nell'ambito di questo lavoro di tesi, si è osservato che la fotoconduzione varia a seconda del tipo di sostituente sul piridilpirrolo. Nel caso dei sostituenti metilici, non si misura un valore apprezzabile mentre, nel caso degli altri due complessi, il derivato del 3,5-difenilpiridilpirrolo, **2c**, risulta essere un miglior fotoconduttore.

La *figura 6.9* mostra il comportamento dei complessi con 3,5-ditri fluorometile, **2b**, e 3,5-difenil 2,2'-piridilpirrolo, **2c**. Anche in questo caso, viene mostrata la fotoconduzione ( $\sigma/I$ ,  $\text{ScmW}^{-1}$ ) in dipendenza del campo applicato ( $E$ ,  $\text{V}/\mu\text{m}$ )<sup>13</sup>, mentre le misure sono state condotte a  $\lambda = 532 \text{ nm}$  (*tabella 6.6*).

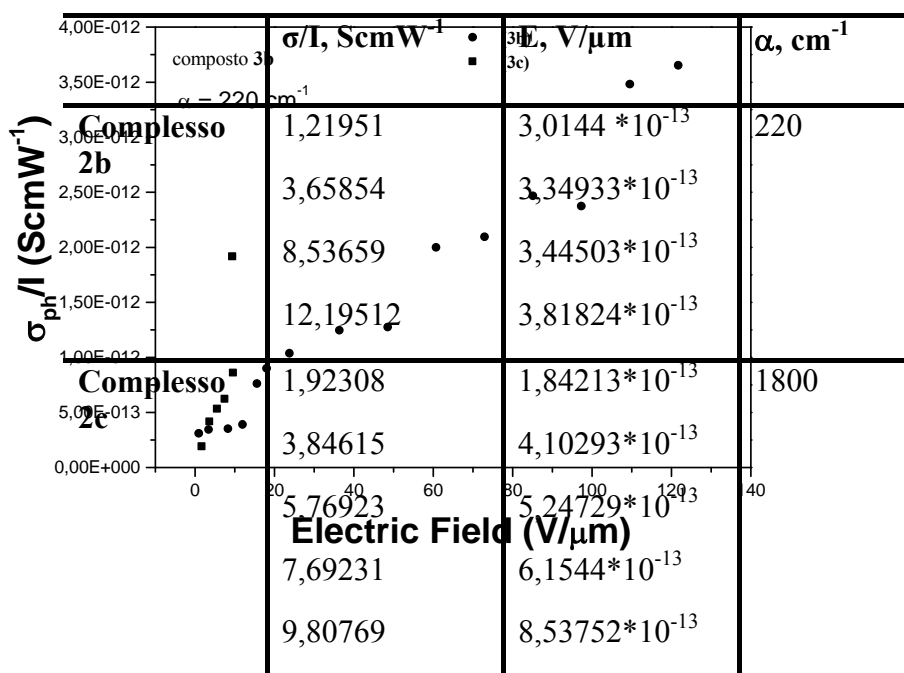


figura 6.9

tabella 6.6

Si può così osservare come la fotoconduzione di **2b** e **2c** sia dello stesso ordine di grandezza di quella del complesso con fenilpiridina. Sembra però che il complesso **2c** fotoconduca meglio in quanto, a parità di campo elettrico, mostra il più alto valore di fotoconduzione. È necessario notare però che il coefficiente di

assorbimento,  $\alpha$ , nel caso del complesso **2b** è  $220 \text{ cm}^{-1}$ , mentre nel caso del complesso **2c** è  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , dove  $\alpha$  è definito dall'espressione seguente:

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

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

#### IV.7 Conclusioni

Quest'ultima parte del lavoro di tesi si è occupata dello studio della reattività di nuovi leganti, i 2,2'-piridilpirroli, i quali, potenzialmente, possono formare un anello a cinque termini di tipo *N,N*. in seguito a reazione di ciclometallazione. In questo contesto, al fine di ottenere dati sia in merito alla reattività che alle proprietà eventualmente indotte nei complessi ciclometallati derivanti, è stato considerato il confronto diretto con la fenilpiridina, con cui il palladio forma un metallacido di tipo *C,N*. La fenilpiridina e i piridilpirroli presentano, infatti, una stretta analogia nel modo di coordinazione e nel profilo sterico.

Per questo studio sono stati sintetizzati i piridilpirroli recanti tre diversi sostituenti in posizione 3,5, ovvero un gruppo metilico, uno trifluorometilico ed un anello fenilico. Questa scelta è da attribuire ad una procedura di sintesi più semplice che porta alla realizzazione dei 2,2'-piridilpirroli disostituiti con buone rese in condizioni meno drastiche, rispetto a quelle necessarie per la preparazione del 2,2'-piridilpirrolo non sostituito. Inoltre, tali leganti offrono la possibilità di studiare l'eventuale dipendenza della reattività e delle proprietà indotte sui complessi, in relazione al tipo di sostituente.

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

Dalle reazioni dei 2,2'-piridilpirroli con acetato di palladio si ottengono i corrispondenti complessi binucleari a ponte acetato, simili a quelli descritti in letteratura per la fenilpiridina, ma in condizioni di reazione più blande. Le rese di reazione dei 2,2'-piridilpirroli dimetil e difenil-sostituiti sono soddisfacenti (circa

il 60%) e paragonabili, mentre il complesso derivante dal ditrifiuorometilpiridilpirrolo si ottiene con una resa inferiore (25%). I complessi binucleari sono precursori di composti mononucleari che si possono ottenere, analogamente a quanto avviene per la fenilpiridina ciclopalladata, mediante reazione di bridge splitting con un legante chelante monoanionico, nel nostro caso la 2-idrossi-4-(n-esilossibeniliden)-4'-n-esilanilina.

In generale, le rese per la sintesi dei complessi derivanti dal 3,5-ditrifiuorometile sono inferiori a quelle per i derivati degli altri due leganti, queste ultime sono reciprocamente paragonabili e raggiungono valori simili a quelle per complessi di fenilpiridina. Da un confronto di questi dati appare inoltre chiaro come la presenza dei gruppi  $CF_3$  sul piridilpirrolo ne deprima la reattività, ciò, probabilmente a causa degli effetti elettronici da essi indotti.

Su questi composti è stato condotto uno studio preliminare sulle proprietà di fotoconduzione. Essi, infatti, come avviene nel caso degli omologhi complessi della fenilpiridina, sono fotoconduttori, con performance interessanti nel caso dei complessi derivanti dal 3,5-difenile e 3,5-ditrifiuorometil piridilpirrolo.

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

È stato quindi dimostrato che i leganti 2,2'-piridilpirrolici offrono ottime prospettive sintetiche nell'ambito della chimica di coordinazione e che i

complessi derivanti possiedono rilevanti proprietà per applicazioni in nuovi materiali funzionali.

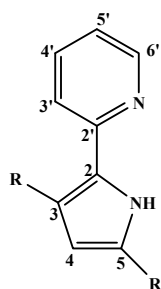
## PARTE SPERIMENTALE

### Condizioni generali

Tutti i reagenti chimici disponibili in commercio (Sigma Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Le analisi elementari sono state eseguite con un analizzatore CHNS/O Perkin-Elmer 2400. Gli spettri infrarossi sono stati registrati in riflettanza, su campioni dispersi in KBr, con uno spettrofotometro Perkin-Elmer 2000 FT-IR. Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR sono stati registrati con un Bruker WM-300 (soluzioni di  $\text{CDCl}_3$ , standard interno  $\text{Me}_4\text{Si}$ ). Le osservazioni ottiche sono state fatte con un microscopio in luce polarizzata Zeiss Axioscop dotato di elemento riscaldante Linkam CO 600. Le temperature di transizione e le entalpie sono state misurate con un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer Pyris 1 DSC. Sui campioni sono stati effettuati due o più cicli di riscaldamento/raffreddamento. Gli spettri di massa sono stati registrati mediante l'uso di uno strumento Saturn 2000 GC/MS Varian, costituito da un gas-cromatografo GC 3800 e da uno spettrometro di massa a trappola ionica Saturn 2000. Il gas-cromatografo è provvisto di colonna *Chrompack CP-Sil 8 CB low bleed/MS*, lunga 30 m, con un diametro interno di 0,25 mm ed uno spessore del film di 0,25  $\mu\text{m}$ , la cui fase stazionaria è costituita per il 95% da polidimetilsilossano e per il 5% da polidifenilsilossano. Gli spettri di diffrazione di raggi X su polveri sono stati ottenuti con un diffrattometro Bruker AXS General Area Detector Diffraction System (D8 Discover con GADDS) a radiazione  $\text{Cu K}\alpha$ . Tutti i patterns di diffrazione sono stati registrati usando un collimatore da 0.2 mm. I campioni sono stati posti ad una distanza dal detector di 20 cm e sono stati riscaldati utilizzando un sistema di riscaldamento CalcTec. Le misure sono state effettuate sistemando i campioni in capillari di Lindman dal diametro di 0.5 mm. I dati di diffrazione di raggi X su cristallo singolo sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro di nuova generazione Bruker-Nonius X8 Apex CCD area detector equipaggiato con un monocromatore a grafite a radiazione  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). I dati di riduzione sono stati ottenuti utilizzando il programma SAINT, le correzioni per assorbimento basate sul multiscan, sono state ottenute utilizzando il programma SADABS. Gli spettri di assorbimento sono stati registrati in soluzione (solventi per spettrofluorimetria Carlo Erba) a temperatura ambiente con un spettrometro Perkin-Elmer Lambda 900, munito di lampade al deuterio e al tungsteno. Gli spettri di emissione sono

stati registrati a temperatura ambiente utilizzando uno spettrofluorimetro Perkin-Elmer LS-50B. L'errore associato alle lunghezze d'onda degli spettri di assorbimento e di emissione è di 2 nm. L'incertezza sui coefficienti di estinzione molare è del 10%.

### Sintesi dei leganti piridilpirrolici, HL<sub>1-3</sub>



R= CH<sub>3</sub> HL<sub>1</sub>  
 R= CF<sub>3</sub> HL<sub>2</sub>  
 R= Ph HL<sub>3</sub>

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

#### Sintesi del 3,5-dimetil-2-(2'-piridil)pirrolo, HL<sub>1</sub>

Solido giallo. Resa: 60% (0.48 g). P.f. 93°C. MS: m/z 172. Analisi elementare calcolata per C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (P.M. 172.23): C, 76.74; H, 6.98; N, 16.28 %, sperimentale: C, 77.12; H, 6.63; N, 16.67 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) v<sub>max</sub>: 3199, 2863, 1664, 1590, 1505, 1275. <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 9.25 (1H, sb, NH), 8.46 (1H, d, H<sup>6'</sup>), 7.64 (1H, t, H<sup>5'</sup>), 7.46 (1H, d, H<sup>3'</sup>), 6.98 (1H, t, H<sup>4'</sup>), 5.82 (1H, s, H<sup>4</sup>), 2.34 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.28 (3H, s, CH<sub>3</sub>).

#### Sintesi del 3,5-di(trifluoro)metil-2-(2'-piridil)pirrolo, HL<sub>2</sub>

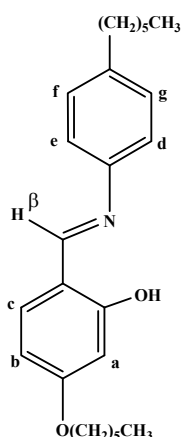
In un pallone a due colli, collegato ad un Dean Stark, in atmosfera di azoto, si aggiungono a 20 ml di xilene 500 mg (4.60 mmol) di picolilammina, 1 g (4.80 mmol) di esafluoroacetilacetone e 100 mg (0.50 mmol) di acido p-toluensolfonico. Si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per 1h a temperatura ambiente. Trascorso questo tempo, si porta la temperatura a 170 °C, inizia quindi il riflusso nel Dean Stark. A questo punto si procede con un'aggiunta graduale di acido solforico (450 mg, 4,6 mmol). La reazione, seguita mediante GC/MS, si può considerare conclusa dopo 72 ore. Dopo aver raffreddato la miscela di reazione si procede estraendo con una soluzione acquosa satura di cloruro d'ammonio, si recupera la fase organica e si elimina il solvente mediante evaporazione a pressione ridotta. Si ottiene un solido verde. Resa: 48% (0.62g). P.f. 90°C. MS: m/z 280. Analisi elementare calcolata per C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (P.M. 280.17): C, 47.14; H, 2.14; N, 10.00 %, sperimentale: C, 47.48; H, 2.34; N, 10.38 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) v<sub>max</sub>: 3139, 2315, 1605, 1227. <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)

$\delta$ : 10.58 (1H, sb, NH), 8.60 (1H, d, H<sup>6'</sup>), 7.84 (1H, m, H<sup>3', 5'</sup>), 7.30 (1H, d, H<sup>4'</sup>), 6.89 (1H, t, H<sup>4</sup>). <sup>19</sup>FNMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 57.79 (CF<sub>3</sub>, s), 62.00 (CF<sub>3</sub>, s).

### Sintesi del 3,5-difenil-2-(2'-piridil)pirrolo, HL<sub>3</sub>

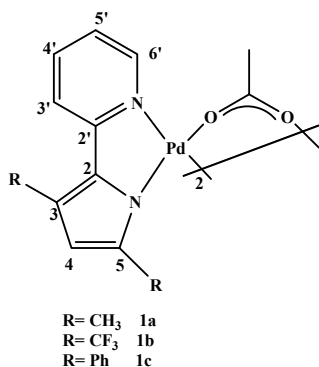
Solido giallo chiaro. Resa: 67% (0.92 g). P.f. 58°C. MS: m/z 296. Analisi elementare calcolata per C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (P.M. 296.37): C, 85.14; H, 5.4; N, 9.46 %, sperimentale: C, 85.48; H, 5.54; N, 9.11 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\max}$ : 3429, 3057, 1592, 1562, 1476, 1458, 758, 698. <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 9.94 (1H, sb, NH), 8.50 (1H, d, H<sup>6'</sup>), 7.65 (2H, d, H<sup>2'', 6''</sup>), 7.49 (2H, d, H<sup>2''', 6'''</sup>), 7.41 (6H, m, H<sup>3'', 4'', 5'', 3''', 4''', 5'''</sup>), 7.25 (1H, s, H<sup>4'</sup>), 7.02 (1H, t, H<sup>5'</sup>), 6.60 (1H, d, H<sup>3'</sup>), 5.80 (1H, s, H<sup>4</sup>).

### Sintesi della 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina, HL<sub>4</sub>



La 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina, **HL<sub>4</sub>**, è stata preparata secondo la procedura riportata in letteratura<sup>3</sup>. Quindi si riportano solo i dati analitici. Solido giallo. Resa 75% (0.65 g). P.f. 43°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub> (P.M.381.55): C, 78.70; H, 9.25; N, 3.67%, sperimentale: C, 78.69; H, 9.19; N, 3.78. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\max}$ : 2362, 2342 (OH), 1615 (C=N). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$  13.93 (1H, s, OH), 8.52 (1H, s, H<sup>beta</sup>), 7.20 (5H, m, H<sup>c, d, e, f, g</sup>), 6.47 (2H, m, H<sup>a, b</sup>), 3.99 (2H, t, O-CH<sub>2</sub>), 2.61 (2H, t, Ph-CH<sub>2</sub>).

### Sintesi dei complessi binucleari di Palladio(II), [(L<sub>1-3</sub>)Pd(μ-OAc)]<sub>2</sub>, (1a-1c)



#### Sintesi di [(L<sub>1</sub>)Pd(μ-OAc)]<sub>2</sub>, 1a

Dopo aver solubilizzato l'acetato di Palladio(II) (0.20 g, 0.89 mmol) in 15 ml di diclorometano, si aggiunge il legante **HL<sub>1</sub>** in quantità stechiometrica (0.15 g, 0.89 mmol). La soluzione rossa risultante viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 2 ore, al termine delle quali la soluzione si presenta di colore viola scuro. La miscela di reazione viene quindi evaporata sotto pressione ridotta, con l'ausilio dell'azeotropo cicloesano-metanolo per eliminare l'acido acetico. Il



prodotto viene purificato sciogliendolo nella minima quantità di cloroformio e facendolo precipitare con acetato di etile. Si ottiene un solido microcristallino, di color viola scuro, che viene raccolto mediante filtrazione e asciugato sotto vuoto. Resa: 55% (0.17 g). P.f. 213°C. Analisi elementare calcolata per  $C_{26}H_{28}N_4O_4Pd_2$  (P.M.672.90): C, 46.36; H, 4.16; N, 8.30 %, sperimentale: C, 46.17; H, 3.78; N, 8.62 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1608, 1564, 1490, 1417, 1355, 769.  $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ , ppm)  $\delta$ : 7.36 (1H, d,  $H^6$ ), 7.28 (1H, t,  $H^5$ ), 6.82 (1H, d,  $H^3$ ), 6.30 (1H, t,  $H^4$ ), 5.15 (1H, s,  $H^4$ ), 2.12 (3H, s,  $CH_3$ ), 2.06 (3H, s,  $CH_3$ ), 1.85 (3H, s,  $CH_3$ ).

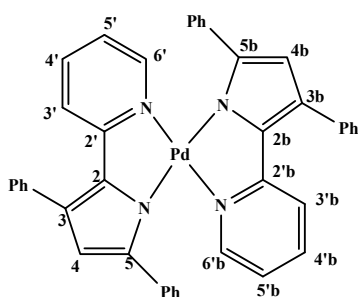
### Sintesi di $[(L_2)Pd(\mu-OAc)]_2$ , **1b**

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

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

Dopo aver solubilizzato l'acetato di Palladio(II) (0.20 g, 0.89 mmol) in 15 ml di diclorometano, si aggiunge il legante **HL<sub>2</sub>** in quantità stechiometrica (0.26 g, 0.89 mmol). La soluzione risultante viene lasciata sotto agitazione per due ore, al termine delle quali, per filtrazione, viene recuperato un solido giallo, che dalla caratterizzazione risulta essere il complesso con formula  $[(L_2)Pd(L_2)]$ , **1c'**. La restante soluzione viene evaporata sotto pressione ridotta con l'ausilio dell'azeotropo cicloesano-metanolo per eliminare l'acido acetico. Si ottiene un solido arancione, che dalla caratterizzazione si dimostra essere il prodotto desiderato, **1c**. Questo viene purificato sciogliendolo nella minima quantità di cloroformio e facendolo riprecipitare con acetato di etile. viene quindi raccolto mediante filtrazione e asciugato sotto vuoto. Solido arancione, **1c**. Resa: 60% (0.21 g). P.f. 280°C<sub>dec.</sub> Analisi elementare calcolata per  $C_{46}H_{38}N_4Pd_2$  (P.M.921.64) C, 59.82; H, 4.15; N, 6.07 %, sperimentale: C, 60.21; H, 4.37; N, 5.93 %. FT-IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu_{max}$ : 1602, 1561, 1491, 1466, 1431, 761, 697.  $^1H$ NMR

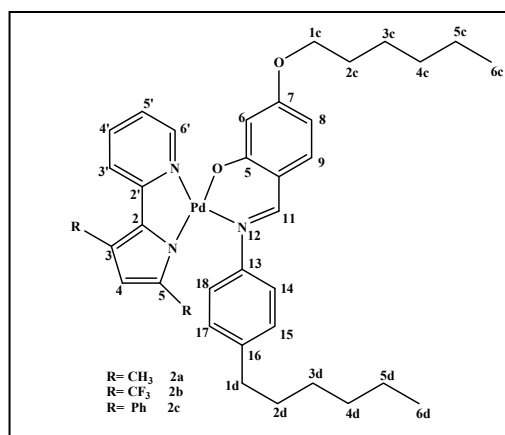
(CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 8.38 (1H, d, H<sup>6'</sup>), 8.23 (2H, d, Ar), 7.97 (2H, d, Ar), 7.58-7.05 (H arom.), 6.93 (1H, d, H<sup>3'</sup>), 6.76 (1H, t, H<sup>4'</sup>), 5.68 (1H, s, H<sup>4</sup>), 2.09 (3H, s, CH<sub>3</sub>).



Solido giallo, **1c'**. Resa: 52% (0.16g). P.f. 190 °C<sub>dec.</sub> Analisi elementare calcolata per C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Pd (P.M.697.13): C, 72.36; H, 4.34; N, 8.04 %, sperimentale: C, 72.30; H, 4.22; N, 8.40 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\max}$ : 1599, 1484, 1464, 1368, 1323, 765, 697. <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 7.97 (2H, d, H<sup>6'</sup>, <sup>3'</sup>), 7.57-7.05 (arom.), 6.52 (1H, s, H<sup>4</sup>), 5.90 (1H, s, H<sup>4b</sup>).

### Complessi mononucleari di tipo (N,N)Pd(L<sub>4</sub>), [(L<sub>1-3</sub>)Pd(L<sub>4</sub>)], 2a-2c

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



#### Sintesi di [(L<sub>1</sub>)Pd(L<sub>4</sub>)] , 2a

Ad una sospensione del complesso **1a** (0.10 g, 0.15 mmol) in etanolo viene aggiunto il legante **HL<sub>4</sub>** (0.11 g, 0.30 mmol). La miscela viene agitata a temperatura ambiente per 6 ore. Si ottiene un solido giallo-arancione che viene raccolto per filtrazione. Il prodotto

viene purificato sciogliendolo nella minima quantità di cloroformio e facendolo riprecipitare con etanolo. Resa: 76% (0.15 g). P.f. 146°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Pd (P.M.658.18): C, 65.69; H, 6.89; N, 6.38 %, sperimentale: C, 65.30; H, 6.83; N, 6.12 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\max}$ : 2927, 2855, 1603, 1544, 1491, 1465, 1354, 1202, 1122, 970, 814, 770, 735. <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$ : 8.50 (1H, d, H<sup>6'</sup>), 7.80 (3H, m, H<sup>11</sup>, H<sup>14</sup>, H<sup>18</sup>), 7.50 (1H, t, H<sup>5'</sup>), 7.20 (2H, d, H<sup>3'</sup>, <sup>8</sup>), 7.10 (2H, d, H<sup>15</sup>, <sup>17</sup>), 6.70 (1H, t, H<sup>4'</sup>), 6.50 (1H, s, H<sup>6</sup>), 6.30 (1H, d, H<sup>9</sup>), 5.39 (1H, s, H<sup>4</sup>), 4.00 (2H, t, H<sup>1c</sup>), 2.60 (2H, t, H<sup>1d</sup>), 2.30 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.70 (2H,

q, H<sup>2c</sup>), 1.50 (6H, m, H<sup>2d, 5c, 5d</sup>), 1.40 (8H, m, H<sup>3c, 4c, 3d, 4d</sup>), 1.10(3H, s, CH<sub>3</sub>), 0.90 (6H, m, H<sup>6c, 6d</sup>).

#### Sintesi di [(L<sub>2</sub>)Pd(L<sub>4</sub>)], 2b

Solido arancio. Resa: 21% (0.04 g). P.f. 170°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Pd (P.M.766.12): C, 56.44; H, 5.13; N, 5.48 %, sperimentale: C, 56.22; H, 4.84; N, 5.09 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) v<sub>max</sub>: 2928, 2857, 1611, 1591, 1503, 1465, 1295, 1135, 1100, 992, 776, 730. <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 7.70 (1H, d, H<sup>6</sup>), 7.60 (3H, m, H<sup>11, 14, 18</sup>), 7.50 (1H, t, H<sup>5</sup>), 7.10 (3H, d, H<sup>3, 15, 17</sup>), 6.90 (1H, s, H<sup>6</sup>), 6.85 (1H, d, H<sup>8</sup>), 6.60 (1H, s, H<sup>4</sup>), 6.40 (1H, t, H<sup>4</sup>), 6.30 (2H, dd, H<sup>9</sup>), 4.00 (2H, t, H<sup>1c</sup>), 2.60 (2H, t, H<sup>1d</sup>), 1.79 (2H, m, H<sup>2c</sup>), 1.40 (6H, m, H<sup>2d, 5c, 5d</sup>), 1.30 (8H, m, H<sup>3c, 4c, 3d, 4d</sup>), 0.80 (6H, m, H<sup>6c, 6d</sup>).

#### Sintesi di [(L<sub>3</sub>)Pd(L<sub>4</sub>)], 2c

Solido giallo-arancio. Resa: 79% (0.13 g). P.f. 163°C. Analisi elementare calcolata per C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Pd (P.M.782.32): C, 70.62; H, 6.31; N, 5.37 %, sperimentale: C, 70.53; H, 6.39; N, 5.08 %. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) v<sub>max</sub>: 2928, 2857, 1600, 1515, 1489, 1466, 1347, 1252, 1194, 1140, 776, 745, 700. <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ: 8.59 (1H, d, H<sup>6</sup>), 7.57-6.30 (arom.), 5.99 (1H, s, H<sup>4</sup>), 4.06 (2H, t, H<sup>1c</sup>), 2.47 (2H, t, H<sup>1d</sup>), 1.80 (2H, q, H<sup>2c</sup>), 1.50 (6H, m, H<sup>2d, 5c, 5d</sup>), 1.40 (8H, m, H<sup>3c, 3d, 4c, 4d</sup>), 0.90 (6H, m, H<sup>6c, 6d</sup>).

## Bibliografia

20. K. Seki et al., *Heterocycles*, **1984**, 22, 2347.
21. J. Firl, *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 218.
22. W.E. Noland et al., *Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Comm.*, **2003**, C59, o263.
23. J.J. Klappa, S. A. Geers, S. J. Schmidtke, L. A. MacManus-Spencer, K. McNeill, *Dalton Trans.*, **2004**, 883.
24. M.Kijak et al., *Chem.Phys.Lett.*, **2004**, 400, 279.
25. J.J.Klappa, A. E. Rich, K. McNeill, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 435.
26. S.Schouteeten et al., *J.Organom.Chem.*, **2006**, 691, 4975.
27. I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, F. Barigelletti, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 308, 121.
28. T. Pugliese, N. Godbert, M. La Deda, I. Aiello, M. Ghedini, *Chemical Physics Letters*, **2005**, 410, 201.
29. D. Pucci, M. Ghedini, A. Crispini et al., *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 10, 1013.
30. J. Selbin et al., *J.Organomet.chem.*, **1983**, 241, 259; b) D. J. Cerdas et al., *Organometallics*, **1999**, 18, 3337; c) P. G. Evans et al., *J.Organomet.Chem.*, **2006**, 691, 1251.
31. A. Crispini, M. Ghedini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 75.
32. M. Ghedini, A. Crispini, I. Aiello, M. La Deda, dati non pubblicati.

# Conclusioni

Una serie di basi di Schiff non mesogeniche, quali le bis-(alchilfenilazo)-N,N'-dialchilsalicilidendiammine, contenenti differenti diammine, ovvero la 1,2-diamminoetano, la 1,3-diamminopropano e la 1,3-diammina-2,2-dimetilpropano, sono state complessate con quantità stechiometriche di acetato di zinco. Tutti i complessi mostrano mesomorfismo termotropico, stabile in un ampio intervallo di temperature, mentre le temperature di fusione diminuiscono con l'aumentare della lunghezza della catena alchilica terminale. L'andamento del mesomorfismo, per questi complessi, è strettamente correlato con la forma della molecola e con le conseguenti forze intermolecolari che potrebbero essere facilmente modulate mediante l'opportuna scelta delle dimensioni dell'anello chelante diamminico. In realtà, per i complessi di Zn(II) contenente un core a struttura tipo salen, la preferenza marcata verso una geometria pentacoordinata piramidale in seguito alla coordinazione di una molecola di solvente, osservata anche in presenza di sostituenti ingombranti sia in posizione 3 sia in 3' della base di Schiff, determina una struttura complessivamente rigida la cui rottura necessita di un contributo termico notevolmente alto che porta a temperature di fusione decisamente elevate. La flessibilità conformazionale indotta dalla presenza di un'ulteriore unità metilenica, sia per il ponte  $N-(CH_2)_3-N$  sia per quello  $N-CH_2-C(Me)_2CH_2-N$ , permette l'aggregazione a livello supramolecolare di due o più molecole, correlate mediante interazioni intermolecolari Zn-O, determinanti nell'indurre proprietà mesomorfiche nei corrispondenti complessi metallici.

Sono stati preparati nuovi complessi metallici di nichel, palladio e platino, al fine di ottenere materiali con possibili proprietà di fotoconduzione, in riferimento a sistemi analoghi presenti in letteratura. I composti sintetizzati, però, mostrano scarsa solubilità nei comuni solventi organici e alti punti di fusione che

ne rendono difficile la caratterizzazione come materiali fotoconduttori. Studi successivi potrebbero puntare verso la sintesi di complessi con leganti 2,2'-bipiridinici recanti catene alchiliche più lunghe o ramificate, oppure inserendo opportuni sostituenti anche sul frammento catecolico in modo da migliorarne la solubilità ed eventualmente abbassare le temperature di fusione.

Quest'ultima parte del lavoro di tesi si è occupata dello studio della reattività di nuovi leganti, i 2,2'-piridilpirroli, i quali, potenzialmente, possono formare un anello a cinque termini di tipo *N,N*. in seguito a reazione di ciclometallazione. In questo contesto, al fine di ottenere dati sia in merito alla reattività che alle proprietà eventualmente indotte nei complessi ciclometallati derivanti, è stato considerato il confronto diretto con la fenilpiridina, con cui il palladio forma un metallaciclo di tipo *C,N*. La fenilpiridina e i piridilpirroli presentano, infatti, una stretta analogia nel modo di coordinazione e nel profilo sterico.

Per questo studio sono stati sintetizzati i piridilpirroli recanti tre diversi sostituenti in posizione 3,5, ovvero un gruppo metilico, uno trifluorometilico ed un anello fenilico. Questa scelta è da attribuire ad una procedura di sintesi più semplice che porta alla realizzazione dei 2,2'-piridilpirroli disostituiti con buone rese in condizioni meno drastiche, rispetto a quelle necessarie per la preparazione del 2,2'-piridilpirrolo non sostituito. Inoltre, tali leganti offrono la possibilità di studiare l'eventuale dipendenza della reattività e delle proprietà indotte sui complessi, in relazione al tipo di sostituito.

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

Dalle reazioni dei 2,2'-piridilpirroli con acetato di palladio si ottengono i corrispondenti complessi binucleari a ponte acetato, simili a quelli descritti in letteratura per la fenilpiridina, ma in condizioni di reazione più blande. Le rese di reazione dei 2,2'-piridilpirroli dimetil e difenil-sostituiti sono soddisfacenti (circa il 60%) e paragonabili, mentre il complesso derivante dal ditrifluorometilpiridilpirrolo si ottiene con una resa inferiore (25%). I complessi binucleari sono precursori di composti mononucleari che si possono ottenere, analogamente a quanto avviene per la fenilpiridina ciclopalladata, mediante reazione di bridge

splitting con un legante chelante monoanionico, nel nostro caso la 2-idrossi-4-(n-esilossibenziliden)-4'-n-esilanilina.

In generale, le rese per la sintesi dei complessi derivanti dal 3,5-ditrifluorometile sono inferiori a quelle per i derivati degli altri due leganti, queste ultime sono reciprocamente paragonabili e raggiungono valori simili a quelle per complessi di fenilpiridina. Da un confronto di questi dati appare inoltre chiaro come la presenza dei gruppi  $CF_3$  sul piridilpirrolo ne deprima la reattività, ciò, probabilmente a causa degli effetti elettronici da essi indotti.

Su questi composti è stato condotto uno studio preliminare sulle proprietà di fotoconduzione. Essi, infatti, come avviene nel caso degli omologhi complessi della fenilpiridina, sono fotoconduttori, con performance interessanti nel caso dei complessi derivanti dal 3,5-difenile e 3,5-ditrifluorometil piridilpirrolo.

È comunque necessario sottolineare che lo studio della fotoconduzione non è semplice, poiché questa dipende da diversi parametri e risente delle condizioni in cui si effettuano le misure. Sicuramente le misure devono essere condotte sottoponendo il campione ad una radiazione che si avvicini il più possibile al massimo di assorbimento della specie in esame, per poter avere una più alta possibilità di fotogenerazione. Tuttavia, non è detto che ad un grande assorbimento corrisponda un'elevata fotogenerazione, che può essere diminuita da eventuali processi di decadimento dello stato eccitato, come ad esempio l'emissione. Altra considerazione va fatta sulla mobilità delle cariche, che è strettamente correlata al tipo di composto che si sta studiando ed anche alla modalità di campionamento; un campione non omogeneo subirà una perdita della mobilità di cariche. In ogni caso, il comportamento dei composti oggetto di questa tesi è di notevole rilevanza, essendo ben pochi gli esempi di complessi organometallici in grado di fotocondurre. Dunque questo è un argomento su cui è aperta un'ampia possibilità di studio per una più completa spiegazione del fenomeno e per la progettazione di possibili future applicazioni. È stato quindi dimostrato che i leganti 2,2'-piridilpirrolici offrono ottime prospettive sintetiche nell'ambito della chimica di coordinazione e che i complessi derivanti possiedono rilevanti proprietà per applicazioni in nuovi materiali funzionali.