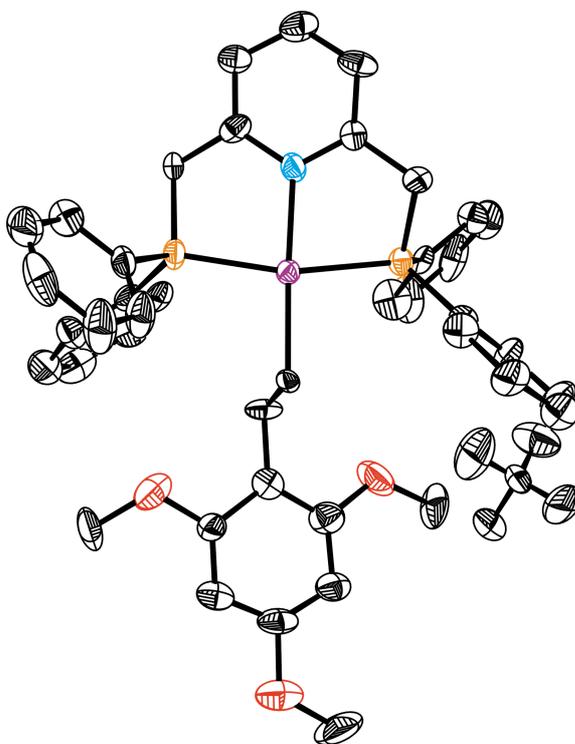




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"  
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE (XX CICLO)  
2004-2007

ATTIVAZIONE DI SUBSTRATI INSATURI  
IN COMPLESSI CATIONICI DI PLATINO E PALLADIO



CANDIDATA	DOTT.SSA	ANGELA D'AMORA
TUTORE	CH.MO PROF.	ALDO VITAGLIANO
RELATORE	CH.MO PROF.	VINCENZO BUSICO
COORDINATORE	CH.MO PROF.	ALDO VITAGLIANO

## INDICE

ABSTRACT	PAG. 4	
CAP. I	INTRODUZIONE	
I.1	PREFAZIONE	PAG. 6
I.2	REATTIVITÀ DI OLEFINE COORDINATE AL Pt(II) ED AL Pd(II): UN LUNGO PERCORSO NELLA CHIMICA METALLORGANICA	PAG. 9
CAP. II	REATTIVITÀ DEI COMPLESSI DICATIONICI CON OLEFINE RICCHE DI ELETTRONI	
II.1	INTRODUZIONE	PAG. 15
II.2	REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pd(PNP)(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PAG. 16
II.3	VARIAZIONE DELLA SFERA DI COORDINAZIONE DEL METALLO	PAG. 23
	II.3.1 <i>SISTEMA LEGANTE</i>	PAG. 23
	II.3.2 <i>EFFETTO DEL CONTROIONE</i>	PAG. 27
II.4	CONCLUSIONI	PAG. 28
CAP. III	REATTIVITÀ DEI COMPLESSI DICATIONICI CON ANELLI AROMATICI ATTIVATI	
III.1	INTRODUZIONE	PAG. 29
III.2	REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pt(PNP)(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	PAG. 31
III.3	STRUTTURA MOLECOLARE DEL COMPLESSO [(PNP)PtCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OMe) <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>	PAG. 39
III.4	REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pt(PNP)(CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> )](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	PAG. 41
III.5	REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pd(PNP)(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	PAG. 45
III.6	CONCLUSIONI	PAG. 47
CAP. IV	REATTIVITÀ DEI COMPLESSI DICATIONICI CON SUBSTRATI 1,3-DICARBONILICI	
IV.1	INTRODUZIONE	PAG. 48
IV.2	REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pt(PNP)(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	PAG. 51
	IV.2.1 <i>DERIVATI Pt-ALCHILICI</i>	PAG. 55
IV.3	REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pd(PNP)(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	PAG. 58
	IV.3.1 <i>DERIVATI Pd-ALCHILICI</i>	PAG. 60
IV.4	REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pt(PNP)(CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> )](SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	PAG. 62

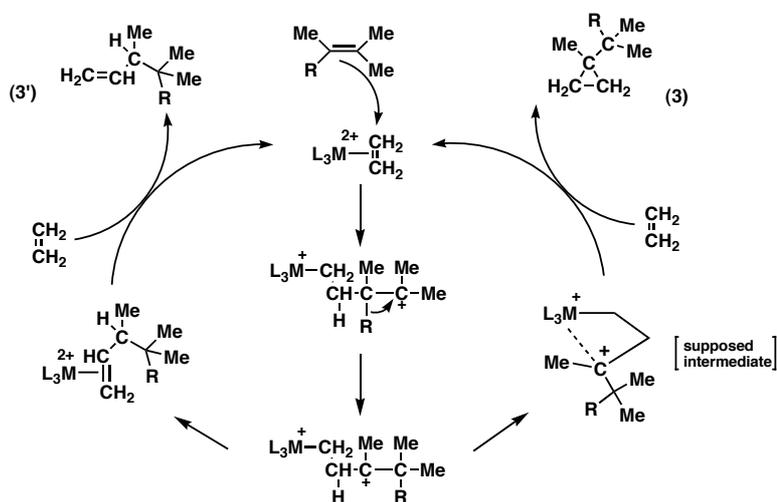
CAP. V	CONCLUSIONI	PAG. 63
	APPENDICE	PAG. 64
	PARTE SPERIMENTALE	PAG. 70
	ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTA PRESSO IL KTH DI STOCCOLMA (SVEZIA): BOROSILILAZIONE DELL'1,3-CICLOPENTADIENE	PAG. 79

## ABSTRACT

The electrophilic activation of unsaturated substrates by coordination to a transition-metal ion is a very remarkable phenomenon, which is found at the core of most relevant metal-catalyzed processes. As could be intuitively anticipated, there is also wide experiment and theoretical evidence that the electrophilicity of the coordinated alkene can be enhanced by increasing the positive charge on the metal ion. For example, dicationic Pt<sup>(II)</sup> and Pd<sup>(II)</sup> olefin complexes [M(PNP)(olefin)]<sup>2+</sup> (PNP = 2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)pyridine) easily undergo the nucleophilic attack of aromatic amines such as chloroaniline, while neutral species need more basic aliphatic amines to react.

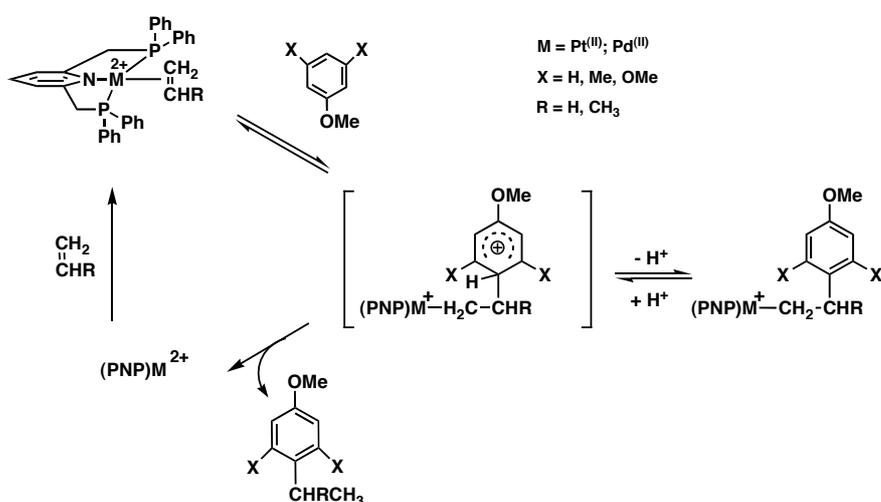
Recently, the dicationic platinum-ethylene complex [Pt(PNP)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> was found to react with tri- and tetra-substituted alkenes, giving rise to an unprecedented catalytic hydrovinylation process.

As a natural extension of this study, we began to examine the analogous Pd<sup>(II)</sup> system, and to our surprise we observed that the same reaction between ethylene and tri- and tetra-substituted alkenes leads, in addition to the hydrovinylation reaction, to a competitive formation of a cyclopropane derivative. Deuterium labelling experiments and the identification of some catalyst degradation products suggest the overall reaction mechanism given in the picture. The hydrovinylation product **3'** was selectively obtained in the case of M = Pt and L<sub>3</sub> = PNP. The cyclopropane derivative **3** was obtained in up to 75% relative abundance in the case of M = Pd and L<sub>3</sub> = PNP. In both cases better than 300 *t.o.n.* were achieved. Switching to the PPP complex [(triphos)Pt(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> gave the cyclopropane product **3** exclusively but less efficiently (32 *t.o.n.*).



Carrying on our studies we explored the reactivity of the dicationic Pt<sup>(II)</sup> and Pd<sup>(II)</sup> monoalkene complexes [M(PNP)(olefin)]<sup>2+</sup> (olefin = ethylene, propylene) towards other classes of C-nucleophiles as the aromatic rings activated by electron-donor groups and the 1,3-dicarbonylic substrates.

The activated aromatic rings can react via a  $\pi$ -bonding pair and the reconstitution of the aromaticity from the primary intermediate releases a proton acidic enough to cleave the M-C  $\sigma$ -bond, thereby starting a catalytic cycle, and giving an overall reaction quite similar to Friedel-Crafts alkylations. We report an investigation of the stoichiometric and catalytic coupling of ethylene and propylene with arenes activated by methoxy-substituents, including the X-Ray characterization of a  $\sigma$ -bonded intermediate. The factors affecting the mechanism and the rates of the catalytic reaction have been qualitatively investigated and rationalized, showing that the rates of C-C bond formation and M-C bond cleavage are inversely correlated. The protolytic cleavage of the M-C bond appears to control the overall rate of the catalytic reaction, and the best results are obtained with moderately activated substrates such as anisole.



Finally, we have also explored the reactivity of dicationic complexes towards 1,3-dicarbonylic substrates. We found that these nucleophiles readily react with the olefins, ethylene and propylene, coordinated to the metal, without the assistance of a base. The reaction proceeds catalytically because the proton released from the alkylic ion intermediate can cleave the M-C  $\sigma$  bond. The stoichiometric and catalytic coupling of olefins with 1,3-dicarbonylic substrates are investigated, including the characterization of  $\sigma$ -bonded intermediates.

## CAP I. INTRODUZIONE

### I.1 PRAFAZIONE

Lo sviluppo di processi efficienti che rispettino il principio dell'*atom economy*<sup>1</sup> ed utilizzino le abbondanti sorgenti di carbonio per la produzione di *fine chemicals* rappresenta una importante sfida nella sintesi organica e nella catalisi omogenea.<sup>2</sup>

Sebbene le maggiori fonti di carbonio siano etilene ed  $\alpha$ -olefine, utilizzate in larga scala nella produzione di polimeri,<sup>3</sup> il loro diretto impiego nella sintesi chimica costituisce un problema a causa della mancanza di reazioni efficienti applicabili in condizioni blande a semplici olefine per la formazione di nuovi legami C-C.<sup>4</sup>

A tal proposito, la chimica metallorganica offre vari esempi di reazioni utili allo scopo, come l'idroformilazione e l'idrocarbossilazione catalizzate da cobalto o rodio,<sup>5</sup> l'arilazione promossa da palladio,<sup>6</sup> ed anche l'idrocianazione,<sup>7</sup> la dimerizzazione<sup>8</sup> e l'eterodimerizzazione<sup>2,9</sup> promosse da nichel.

Tra i numerosi tipi di reazioni organometalliche, l'addizione nucleofila su un'olefina coordinata ad un centro metallico di transizione (FIG. 1) rappresenta uno strumento importante in quanto da essa derivano numerose possibilità per la trasformazione o la funzionalizzazione di idrocarburi.<sup>10</sup>

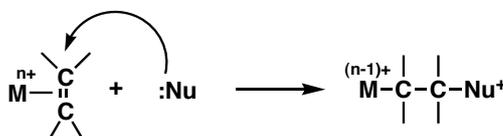


FIG. 1

<sup>1</sup> B. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471-1477.

<sup>2</sup> T. V. Rajanbabu, N. Nomura, J. Jin, B. Radetich, H. Park, M. Nandi, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1963.

<sup>3</sup> P. A. Arjunan, J. E. McGrath, T.L. Hanlon, Eds., *Olefin Polymerization: Emerging Frontiers*, Oxford University Press, New York, **2000**.

<sup>4</sup> G. W. Parshall and S.D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley and Sons, New York, **1992**.

<sup>5</sup> H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation*, Plenum Press NY, **1991**.

<sup>6</sup> R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345.

<sup>7</sup> C. A. Tolman, R. J. McKinney, W. C. Seidel, J. D. Druliner, W. R. Stevens, *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 1.

<sup>8</sup> Y. Chauvin, H. Olivier, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1, B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds., VCH NY, **1996**.

<sup>9</sup> La funzionalizzazione di olefine semplici catalizzata da metalli di transizione mediante l'attivazione del legame C-H è stata riportata: a) F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826; b) M. Lail, B. N. Arrowood, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7506; c) K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13964.

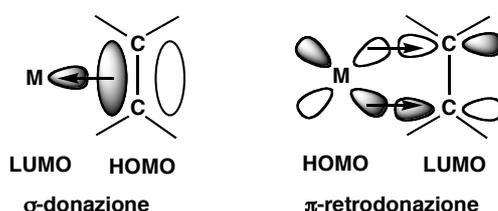
<sup>10</sup> J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, pp. 410-415.

Gli alcheni "liberi" sono in genere suscettibili di attacco elettrofilo; la coordinazione ad un centro metallico ne modifica il comportamento fino ad invertirlo, un fenomeno noto come *umpolung*.

Quindi, a seconda del sistema coinvolto, il metallo può essere visto come un gruppo attivante in quanto promuove l'attacco nucleofilo, o può essere considerato come un gruppo protettore che inibisce l'attacco elettrofilo al C olefinico.

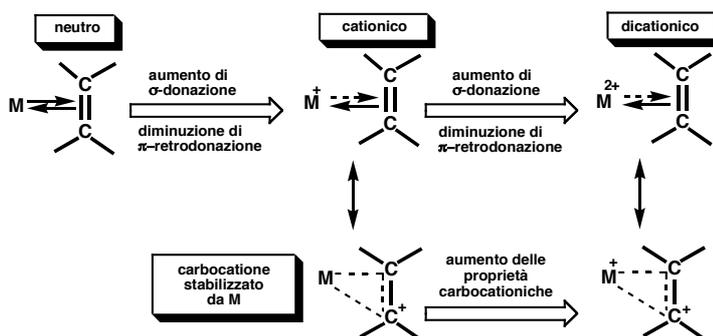
Il tipo di legame metallo-alchene spiega ragionevolmente il principio di attivazione elettrofila dell'alchene.

Questa tipologia di legame coinvolge una  $\sigma$ -donazione da parte dell'orbitale  $\pi$  legante dell'olefina ad un orbitale  $\sigma$  del metallo, accompagnata da una  $\pi$ -retrodonazione da parte di un orbitale d del metallo di adatta simmetria all'orbitale  $\pi^*$  antilegante dell'olefina.



Come conseguenza di questa interazione, si ha un impoverimento della densità elettronica  $\pi$  ed un maggiore carattere elettrofilo dell'olefina che la rendono quindi attivata nei confronti di specie nucleofile.

Inoltre, un interessante fattore che influenza considerevolmente l'attivazione del substrato e l'attività catalitica in genere è la carica positiva sul centro metallico. Infatti, quando il metallo è carico positivamente, l'impoverimento risulta più rilevante poichè contemporaneamente si ha l'aumento della forza della  $\sigma$ -donazione e la diminuzione della  $\pi$ -retrodonazione, e questo effetto diviene ancora più marcato quando il centro metallico presenta una doppia carica positiva.



Nel caso in cui il centro metallico ha un carica (+2), l'alchene coordinato può essere visto come un carbocatione stabilizzato da un metallo attraverso lo slipping da una coordinazione  $\eta^2$  a  $\eta^1$ .<sup>11</sup>

<sup>11</sup> O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4308-4320.

Queste considerazioni trovano conferma in studi teorici e sperimentali<sup>12</sup> che hanno dimostrato che l'olefina coordinata in specie monocationiche è più reattiva nei confronti dell'attacco nucleofilo di quanto non lo sia nei complessi neutri dello stesso metallo.

Un aumento della carica positiva dovrebbe ulteriormente esaltare la reattività dell'olefina coordinata. In effetti, nel gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto questo lavoro di tesi, studi recenti condotti su complessi dicationici olefinici di Pt<sup>(II)</sup><sup>13</sup> e Pd<sup>(II)</sup><sup>14</sup> di formula generale [M(PNP)(olefina)]<sup>2+</sup> hanno evidenziato una reattività particolarmente elevata dell'olefina nei confronti di specie nucleofile deboli.

In particolare, le olefine ricche di elettroni sono in grado di reagire con l'etilene coordinato al centro metallico, dando luogo ad un interessante processo catalitico di idrovinilazione.<sup>15</sup>

Questa tesi di dottorato si inserisce in questa linea di ricerca indagando ulteriormente le possibilità offerte dalla coordinazione di substrati insaturi a siti con doppia carica positiva relativamente ai punti di seguito riportati:

1. il miglioramento dell'efficienza e della specificità delle reazioni catalitiche già scoperte;
2. l'estensione delle ricerche a substrati diversi dalle olefine, quali anelli aromatici attivati e substrati 1,3-dicarbonilici;

tentando così di mettere a punto ulteriori processi catalitici volti alla formazione di nuovi legami C-C a partire da semplici olefine.

---

<sup>12</sup> vedi paragrafo successivo (I.2);

<sup>13</sup> C. Hahn, P. Morvillo, E. Herdtweck, A. Vitagliano, *Organometallics* **2002**, *21*, 1807-1818.

<sup>14</sup> a) C. Hahn, A. Vitagliano, F. Giordano, R. Taube, *Organometallics* **1998**, *17*, 2060-2066; b) C. Hahn, P. Morvillo, A. Vitagliano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 419-429.

<sup>15</sup> C. Hahn, M. E. Cucciolito, A. Vitagliano *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9038-9039.

I.2 REATTIVITÀ DI OLEFINE COORDINATE AL Pt<sup>(II)</sup> ED AL Pd<sup>(II)</sup>: UN LUNGO PERCORSO NELLA CHIMICA METALLORGANICA

I primi esempi (riconosciuti) di addizione nucleofila ad alcheni coordinati in complessi di Pt<sup>(II)</sup> e Pd<sup>(II)</sup> risalgono al 1957; Chatt *et al.*<sup>16</sup> per primi osservarono che complessi contenenti dieni non coniugati reagivano con il gruppo alcossido per dare derivati metalloalchile binucleari. (FIG. 2)

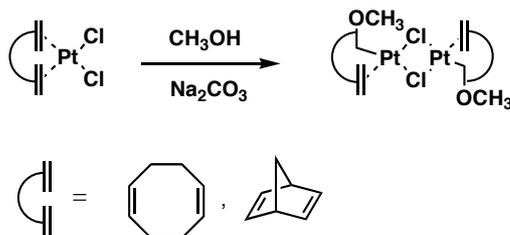


FIG. 2

Più tardi, fu osservato che gli stessi complessi erano suscettibili di addizione anche da parte di altri nucleofili come ammine alifatiche,<sup>17</sup> azidi<sup>18</sup> e carboanioni stabilizzati.<sup>19</sup> (FIG. 3)

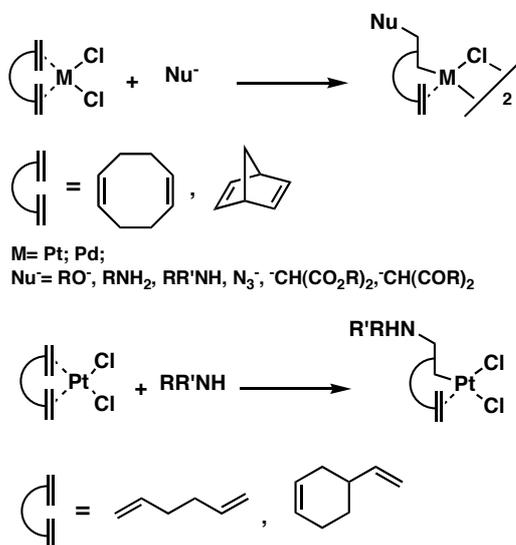


FIG. 3

<sup>16</sup> a) J. Chatt, L. M. Vallarino and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2496; b) J. Chatt, L. M. Vallarino and L. M. Venanzi, *ibid.* **1957**, 3413.

<sup>17</sup> R. Palumbo, A. De Renzi, A. Panunzi, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3874-3879.

<sup>18</sup> M. Tada, Y. Kuroda, T. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2871.

<sup>19</sup> J. Tsuji, H. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3275.

Tra i primi esempi di trasformazioni coinvolgenti complessi monoolefinici di Pd<sup>(II)</sup> va a collocarsi il processo Wacker,<sup>20</sup> ancora oggi utilizzato a livello industriale per la produzione di acetaldeide da etilene. Uno dei passaggi cruciali del processo è l'aggiunta nucleofila di H<sub>2</sub>O che conduce alla formazione di un intermedio σ-alchilico (non isolabile) che evolve, a seguito di β-eliminazione di idrogeno, nella formazione del corrispondente prodotto organico. (FIG. 4)

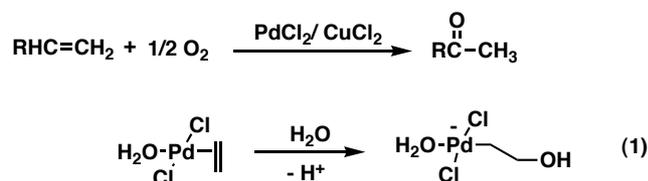


FIG. 4: Processo Wacker, (1) step intermedio di addizione nucleofila.

I complessi monoolefinici di Pd<sup>(II)</sup> sono anche importanti intermedi nei processi di funzionalizzazione di semplici olefine;<sup>10,21</sup> tra questi basti ricordare l'amminazione proposta da Åkermark,<sup>22</sup> già nota dagli anni '70, recentemente oggetto di rinnovato interesse.<sup>23</sup>

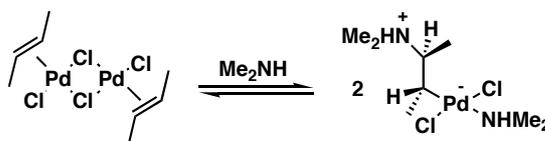


FIG. 5

Sebbene il Pt<sup>(II)</sup> formi complessi simili a quelli di Pd<sup>(II)</sup> e anche queste specie attivino l'olefina verso l'attacco nucleofilo, sistemi catalitici basati su complessi olefinici di Pt<sup>(II)</sup> sono abbastanza rari perché, rispetto agli analoghi del Pd<sup>(II)</sup>, alcuni stadi di reazione sono più lenti rendendo tali processi non utili a livello industriale.<sup>10</sup>

D'altra parte, i fattori che li rendono inutilizzabili nelle sintesi come la maggiore inerzia cinetica o la maggiore stabilità degli intermedi dei cicli catalitici, permettono di effettuare

<sup>20</sup> R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4<sup>th</sup> edition, Wiley-Interscience, NY, **2005**, pp. 217-221.

<sup>21</sup> a) B. Åkermark, J. E. Bäckvall, K. Zetterberg, *Acta Chem. Scand.* **1982**, B36, 577-585; b) J. E. Bäckvall, E. E. Björhmarn, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2893-2898; c) J. E. Bäckvall, S. Byström, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1126-1128; d) N. Oshima, Y. Hamatani, H. Fukui, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, C21-C24; e) K. F. McDaniel, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, (Eds.: E. W. Abel, A. Stone, G. Wilkinson) Pergamon Press, London, **1995**, vol. 12, pp. 601-622.

<sup>22</sup> a) B. Åkermark, J. E. Bäckvall, L. S. Hegedus, K. Siirala-Hansen, K. Sjöberg, K. Zetterberg, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 127; b) L. S. Hegedus, B. Åkermark, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7122; c) B. Åkermark, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5560-5561.

<sup>23</sup> a) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675-703; b) R. Taube, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, vol. 1, pp. 507-520; c) H. M. Senn, P. E. Blöchl, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4098-4107.

studi meccanicistici basati su reazioni stechiometriche poiché, in molti casi, è possibile isolare e caratterizzare gli intermedi di reazione. Infatti, i complessi monoolefinici di Pt<sup>(II)</sup>, esibendo una maggiore stabilità rispetto agli analoghi di Pd<sup>(II)</sup>, furono principalmente usati come complessi modello per compiere studi meccanicistici e stereochimici sulle reazioni catalizzate da palladio.<sup>11,24</sup> (FIG. 6)

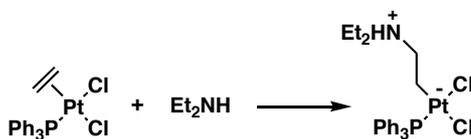


FIG. 6

Tali studi rivelarono cruciali ed interessanti dettagli meccanicistici riguardanti la competizione tra l'addizione nucleofila e la reazione di sostituzione,<sup>25</sup> o la reversibilità dell'addizione nucleofila rispetto alla rottura del legame Pt-C in ambiente acido.<sup>26</sup>

Sebbene la tipologia di legame olefina-metallo<sup>(II)</sup> conferisca all'olefina un carattere elettrofilo, esiste una competizione tra la reazione di addizione e la sostituzione dell'olefina, in quanto sia il centro metallico che l'olefina sono potenziali siti di attacco da parte di nucleofili.

Nel caso di specie cationiche, Natile *et al.* osservarono sperimentalmente che un'olefina coordinata in una specie cationica era più reattiva di quanto non lo fosse in specie neutre dello stesso metallo.

Per esempio, l'etilene coordinato nel complesso cationico  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}(\text{tmen})]^+$  (tmen = N,N,N',N'-tetrametiletilendiammina) era suscettibile di attacco nucleofilo non solo da parte di acqua, alcool ed acetato in condizioni basiche ma anche di anioni inorganici<sup>26,27</sup> come  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_3^-$  e  $\text{NCO}^-$  (FIG. 7), che in complessi olefinici neutri di Pt<sup>(II)</sup> danno reazioni di sostituzione di leganti anzichè attacco all'olefina.<sup>27d</sup>

<sup>24</sup> P. Ganis, I. Orabona, F. Ruffo, A. Vitagliano, *Organometallics* **1998**, *12*, 991-998.

<sup>25</sup> a) F. R. Hartly, J. J. Pericè, *Nature (London)* **1975**, *256*, 636-638; b) M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 991-998; c) I. M. Al-Najjar, M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1651-1656.

<sup>26</sup> a) L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1903-1906; b) F. P. Fanizzi, F. P. Intini, L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1019-1022.

<sup>27</sup> a) L. Maresca, G. Natile, G. Rizzardi, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *38*, 53-57; b) L. Maresca, G. Natile, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 95-112. c) G. Annibale, L. Maresca, G. Natile, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1857-1591; d) L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 40-41.

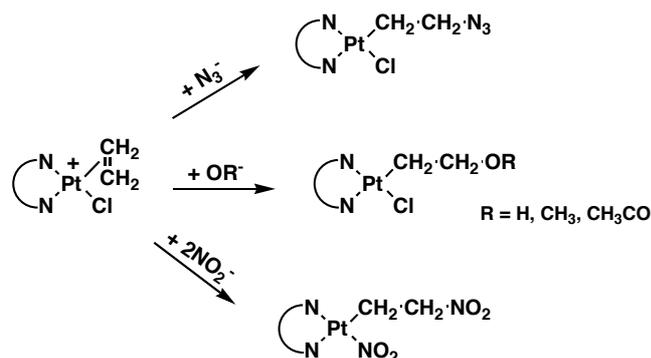


FIG. 7

Una semplice spiegazione termodinamica è che la presenza della carica positiva rende il legame  $\sigma$  metallo-carbonio più forte, il prodotto alchilico più stabile e “nuovi” nucleofili sono capaci di dare l’attacco.

Anche la barriera di attivazione dell’attacco nucleofilo è fortemente influenzata dalla presenza della carica positiva. Infatti, studi teorici,<sup>28</sup> condotti sull’addizione nucleofila dell’ammoniaca a complessi etilenici di Pd<sup>(II)</sup>, avevano mostrato che per le specie cationiche la barriera di attivazione era relativamente bassa, mentre per i complessi anionici e neutri si aveva addirittura un monotono aumento di energia lungo la coordinata di reazione. (FIG. 8)

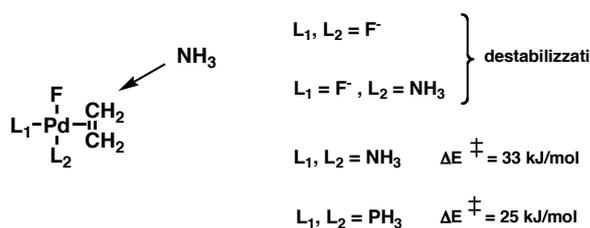


FIG. 8

Una facile interpretazione da un punto di vista cinetico è che la carica positiva sul metallo rende l’olefina più elettrofilo quindi l’attacco diventa più “facile”.

Sulla base di questi studi si può affermare che il carattere elettrofilo di un’olefina  $\pi$ -coordinata aumenta al crescere della carica positiva sul centro metallico, e ragionevolmente, ci si può aspettare che questa attivazione diventi ancora più marcata nel caso di specie con doppia carica positiva.

D’altro canto, una carica (+2) sul centro metallico aumenterebbe sia il carattere elettrofilo dell’olefina coordinata ma anche quello del metallo, facendo sì che leganti olefinici possano essere facilmente sostituiti da leganti deboli e/o da nucleofili presenti nell’ambiente di reazione, rendendo difficoltoso l’isolamento di tali specie.

<sup>28</sup> S. Sasaki, K. Maruta, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2499-2505.

In effetti, in letteratura non erano noti esempi di complessi dicationici di Pt<sup>(II)</sup> e Pd<sup>(II)</sup> monoolefinici ma solo qualche esempio con dieni non coniugati,<sup>29</sup> in cui la maggiore attivazione del substrato insaturo veniva confermata dal fatto che il metanolo riusciva ad addizionarsi al C=C senza l'aggiunta di una base esterna. (FIG. 9)

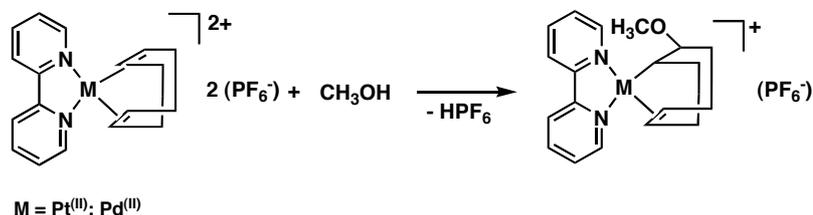


FIG. 9

Solo di recente, Vitagliano *et al.* hanno riportato la prima classe di complessi dicationici monoolefinici di Pt<sup>(II)</sup><sup>13</sup> e Pd<sup>(II)</sup><sup>14</sup> di formula generale [M(PNP)(olefina)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. (FIG. 10)

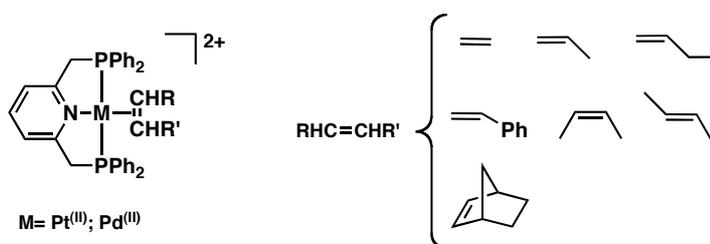


FIG. 10

La sintesi di queste specie è stata possibile grazie all'uso del legante tridentato PNP<sup>30</sup> (2,6-bis(difenilfosfinometil)piridina) (FIG. 11) che lega saldamente il centro metallico con tutti e tre gli atomi donatori e probabilmente offre una protezione sterica verso le reazioni di sostituzione.

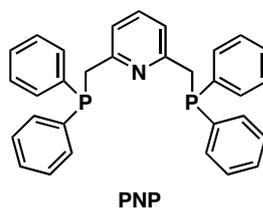


FIG. 11

Tutti questi complessi sono risultati fortemente attivati verso l'addizione nucleofila (più di quanto avviene nelle specie neutre),<sup>22a</sup> sia cineticamente che termodinamicamente.

<sup>29</sup> R. Pietropaolo, F. Cusumano, E. Rotondo, A. Spadaro, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, 117-122.

<sup>30</sup> W. V. Dahlhoff, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 2184-2190.

L'olefina coordinata subisce facilmente attacco da parte di nucleofili come H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH e ammine alifatiche e aromatiche (anche poco basiche) all'atomo di C più sostituito (addizione Markovnikov) portando nella quasi totalità dei casi alla formazione di derivati β-funzionalizzati contenenti un legame σ M-C, fortemente stabilizzati dalla carica positiva residua sul centro metallico.<sup>13,14</sup> (FIG. 12)

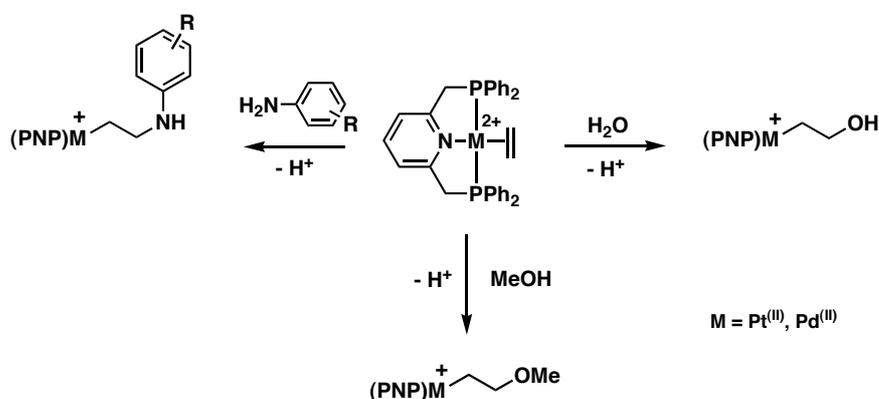


FIG. 12

Il doppio legame coordinato, dunque, si comporta come un forte elettrofilo agendo da “superacido” come esemplificato dalla reazione con metanolo che, usato come solvente, funge sia da nucleofilo che da base (con formazione dello ione MeOH<sub>2</sub><sup>+</sup>).<sup>14b</sup>

Un'ulteriore conferma della straordinaria attivazione dell'olefina coordinata nei complessi dicationici è che l'alchene π-legato subisce attacco anche da nucleofili deboli come le olefine ricche di elettroni. Infatti, è stato osservato che il complesso etilenico di Pt<sup>(II)</sup> reagisce con olefine tri- e tetra-sostituite, dando luogo ad un processo catalitico di idrovinilazione<sup>15</sup> senza precedenti.<sup>31</sup> (FIG. 13)

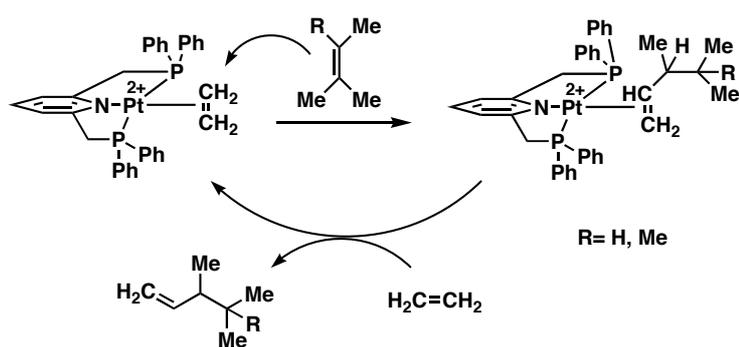


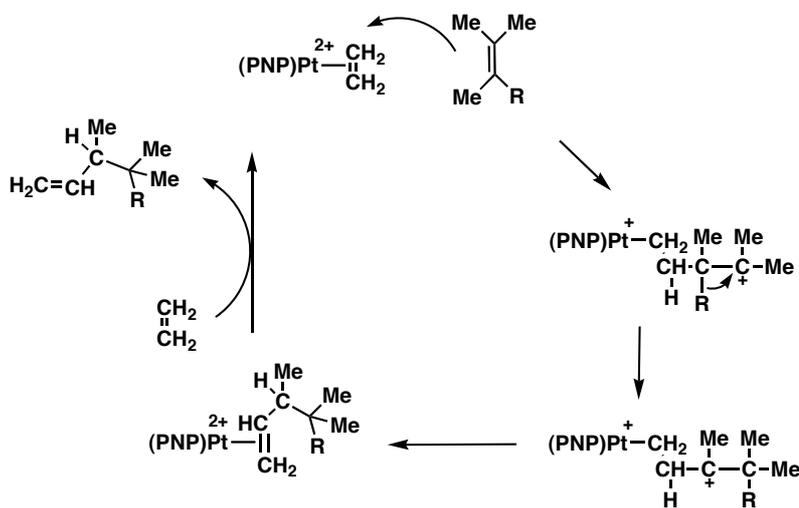
FIG. 13

<sup>31</sup> Sebbene l'idrovinilazione di olefine catalizzata da metalli sia conosciuta (vedi: P. W. Jolly, G. Wilke, In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH: NY, 1996, Vol. 2, 1024-1048.) i casi noti sembrano coinvolgere steps di inserzione-eliminazione nel legame M-H piuttosto che dirigere l'attacco di un olefina esterna su un doppio legame coordinato. (Vedi anche: N. Nomura, J. Jin, H. Park, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 459 e i riferimenti ivi riportati).

II.1 INTRODUZIONE

La reattività del complesso  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$  (**1A**), come riportato nel PAR. I.2, era stata studiata nei confronti di nucleofili deboli capaci di dare attacco attraverso un atomo di carbonio, quali le olefine tri- e tetra-sostituite.<sup>15</sup>

Per questa classe di substrati era stato osservato non solo che l'attivazione dell'etilene da parte del  $\text{Pt}^{2+}$  era tale da renderlo suscettibile di attacco nucleofilo, ma anche che in presenza di un eccesso di nucleofilo e di etilene era possibile ottenere una reazione catalitica. Il decorso della reazione aveva rivelato il ruolo fondamentale del metallo nello stabilizzare intermedi carbocationici, attraverso cui procedeva il ciclo (SCHEMA I).



SCHEMA I

Anche se l'efficienza del processo è moderata (200-300 *t.o.n.*), questa nuova reazione di idrovinilazione può risultare di pratica utilità per l'ottenimento, semplice e selettivo, di  $\alpha$ -olefine aventi lo scheletro  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{Me})-\text{R}$ .

Come naturale estensione di questo studio, si è deciso di esplorare il comportamento dell'analogo sistema di  $\text{Pd}^{(II)}$  e di modificare il *design* del catalizzatore al fine di migliorarne le prestazioni.

II. 2 REATTIVITÀ DEL COMPLESSO  $[\text{Pd}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$

Il complesso  $[\text{Pd}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$  (**1B**) è stato trattato con olefine di formula  $\text{RC}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})\text{R}'$ . Quando la reazione è stata condotta a temperatura ambiente con la quantità stechiometrica di olefina sostituita ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ), non è stato ottenuto un composto “pulito” ed isolabile. Tuttavia, facendo reagire il complesso **1B** a 20 °C con 4 equivalenti di metil-2-butene, in  $\text{MeNO}_2$  ed in presenza di un eccesso di etilene, si è ottenuto il complesso (**B**) (FIG. 14), che è stato recuperato quantitativamente dopo una distillazione flash del solvente.

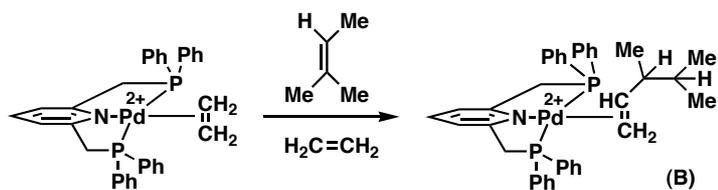


FIG. 14

Il prodotto (**B**) è stato caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Lo spettro evidenzia che il prodotto è presente come una miscela di diastereoisomeri nel rapporto di 30/70, che differiscono per la configurazione relativa dell'atomo di carbonio C(3) e per la diastereofaccia dell'olefina che risulta coordinata. Nello spettro sono assenti i segnali dell'etilene coordinato che si troverebbero ad un valore di  $\delta = 4.49$ , ma compaiono dei segnali caratteristici di un gruppo vinile coordinato al metallo (per il diastereoisomero più abbondante un multipletto relativo ai protoni del  $-\text{CH}_2$  a  $\delta = 4.95$  e un multipletto relativo al protone del  $-\text{CH}$  a  $\delta = 5.90$ ; per l'altro due doppietti relativi ai protoni del  $-\text{CH}_2$  a  $\delta = 4.19$  e  $\delta = 4.75$  e un multipletto relativo al protone del  $-\text{CH}$  a  $\delta = 5.68$ ).

Anche il distillato è stato caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$ , e come già osservato nello studio condotto su complessi analoghi di  $\text{Pt}^{(\text{II})}$ ,<sup>15</sup> ha mostrato contenere un derivato vinilico (**V**), tracce di decene (**D**) (derivanti dalla dimerizzazione del metil-2-butene) e, cosa nuova e sorprendente, un ciclopropano disostituito (**C**) (FIG. 15).

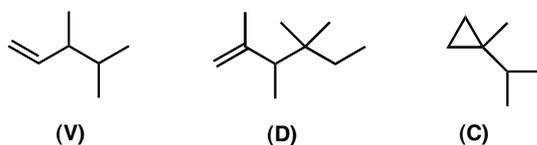


FIG. 15

Se la reazione viene condotta in atmosfera di etilene ed in presenza di un largo eccesso di metil-2-butene, si osserva la reazione catalitica di cross-coupling (FIG. 16).

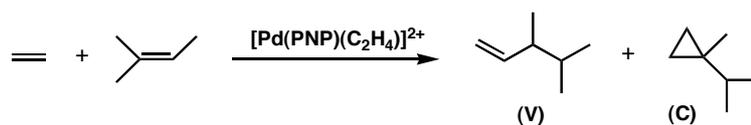


FIG. 16

Sono state utilizzate anche altre olefine con i risultati mostrati in FIG. 17.

Vi è da sottolineare che la formazione di dimeri dell'olefina usata come substrato probabilmente non coinvolge una coordinazione al metallo, ma è dovuta ad una catalisi acida ad opera di protoni generati dall'idrolisi del catione metallico. Infatti, ad esempio la dimerizzazione del metil-2-butene a formare il decene (D) avviene anche in assenza del complesso **1B** per aggiunta di tracce di  $HBF_4$  eterato alla miscela di reazione.

	OLEFINE	PRODOTTI DI COUPLING	SOTTOPRODOTTI
1)		nessuna reazione	
2)			
3)			
4)		nessun prodotto	
5)			
6)			
7)			
8)		nessuna reazione	

FIG. 17

La formazione dell'anello a tre termini rappresenta un fenomeno molto interessante, perchè normalmente i ciclopropani vengono ottenuti attraverso un processo completamente diverso, il più comune dei quali coinvolge intermedi carbenici.<sup>32</sup>

La reazione catalitica è stata pertanto realizzata in diverse condizioni per cercare di migliorarne la selettività, intesa in termini di formazione di derivato ciclopropanico.

In maggior dettaglio è stata indagata la reazione con il metil-2-butene. Le prime condizioni utilizzate sono state le seguenti: 1.0 mL di una soluzione 0.1 M di complesso etilenico in MeNO<sub>2</sub> (esente da nitrili) è stata posta a temperatura ambiente in atmosfera di etilene (p = 1 atm). Ad essa sono stati aggiunti 300 eq. di olefina e la miscela posta sotto agitazione.

In queste condizioni si ha il vantaggio di avere un sistema a due fasi, il catalizzatore lavora nella fase nitrometanica e i prodotti sono estratti dalla fase idrocarburica supernatante.

La reazione è stata seguita mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR prelevando frazioni di 10 µL della fase idrocarburica supernatante a 4 ore e a 24 ore dall'inizio della reazione.

Dopo 4 ore dal mescolamento la miscela è risultata costituita dal metil-2-butene residuo, dai prodotti 3,4-dimetil-1-pentene (V) e 1-metil-1-isopropilciclopropano (C) (prodotti di coupling etilene/metil-2-butene) in rapporto di 37/63 e 2,3,4,4-tetrametil-1-esene (D) (prodotto di dimerizzazione del metil-2-butene). Il numero di turnover (*t.o.n.\**)<sup>33</sup> realizzato è pari a 36 e la frazione molare del sottoprodotto (D) [D/(V+D+C)] è pari al 14%. Dopo 24 ore il valore dei *t.o.n.\** è passato a 120, mentre la distribuzione dei prodotti è rimasta invariata.

Lasciando inalterate tutte le condizioni di reazione, è stato valutato l'effetto della concentrazione del complesso di Pd<sup>(II)</sup> sul *t.o.n.\** e sulla distribuzione dei prodotti. Diminuendo la concentrazione ([Pd<sup>(II)</sup>] = 0.02 M), dopo 4 ore si osserva un minor *t.o.n.\** (25) e un maggior contenuto di decene (dimero/prodotti di reazione pari a 50%), mentre il rapporto tra i prodotti di coupling sembra non essere influenzato dalla variazione di concentrazione.

Come già detto, si voleva osservare in che modo la distribuzione dei prodotti poteva essere influenzata dalle condizioni di reazione, pertanto, si è cambiato il sistema solvente, abbassandone la polarità. E' stata utilizzata una miscela di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeNO<sub>2</sub> in rapporto 4/1, una concentrazione di catalizzatore pari a 0.02 M e 100 eq. di olefina.

In queste condizioni la reazione è risultata più lenta, osservazione consistente con il coinvolgimento di specie carbocationiche (mostrate in seguito nel meccanismo).

Difatti, dopo 4 ore sono solo 7 i *t.o.n.\** osservati, e la miscela dei prodotti di coupling è composta dal 60% di derivato vinilico e dal 40% di ciclopropano; la percentuale di decene presente è trascurabile. Dopo 24 ore i *t.o.n.\** registrati sono 16 e la percentuale di decene presente è del 6%.

Sebbene in diclorometano la percentuale di deceni risulti inferiore, contemporaneamente diminuisce sensibilmente anche l'attività del complesso, pertanto le prove successive sono state condotte usando il nitrometano come unico solvente.

---

<sup>32</sup> M. Ohkita, S. Nishida, T. Tsuji, In *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*; Z. Rappoport, Ed.; Wiley: NY, 1987, pp. 308-373.

<sup>33</sup> *t.o.n.\** = numero di turnover riferiti ai soli prodotti utili (V) e (C).

Dopo 24 ore ad una temperatura pari a 0 °C sono stati ottenuti 20 *t.o.n.*\*, con un rapporto vinile/ciclopropano pari a 26/74, ed una percentuale di deceni del 6%. L'abbassamento della temperatura, se da un lato comporta la riduzione della velocità di reazione, dall'altro ha un effetto "positivo" sulla formazione del derivato ciclopropanico.

Un aumento della pressione a questa stessa temperatura fa sì che aumenti l'attività del processo (dopo 4 ore si registrano 45 *t.o.n.*\*), senza nessuna variazione sulla distribuzione dei prodotti utili. Un notevole incremento dell'attività si osserva ad una pressione di 7 atm ed a 25 °C: dopo 4 ore si registrano 160 *t.o.n.*\* con un leggero aumento della percentuale di derivato ciclopropanico rispetto a quella ottenuta nella reazione a temperatura ambiente ed alla pressione di 1 atm (67% vs 63%).

Dai risultati ottenuti abbiamo constatato che un aumento di pressione favorisce la formazione dei prodotti di cross-coupling rispetto alla produzione dei sottoprodotti, effetto attribuibile ad un aumento della solubilità dell'etilene nell'ambiente di reazione.

Nella seguente TABELLA I sono riassunti i risultati ottenuti utilizzando il metil-2-butene in diverse condizioni di reazione.

TABELLA I: resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e metil-2-butene in varie condizioni<sup>a</sup>

solvente	T (°C)	t (h)	p (atm)	substrato reagito (%)	(C+V)/catalizzatore <i>t.o.n.</i> *	deceni (%)	C/(C+V) (mol %)	V/(C+V) (mol %)
MeNO <sub>2</sub>	25	4	1	16	36	14	63	37
	25	24	1	52	120	15	63	37
	0	24	1	8	20	6	74	26
	25	4	7	60	160	6	67	33
	25	24	7	97	282	6	67	33
MeNO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0	4	7	16	45	3	74	26
	25	4	1	16	25	50	65	35
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	25	4	1	7	7	0	40	60
	25	24	1	18	16	6	39	61

<sup>a</sup> [1B] = 0.1 M prima dell'aggiunta del substrato (0.33 mol % di substrato aggiunto).

<sup>b</sup> [1B] = 0.02 M prima dell'aggiunta del substrato (0.1 mol % di substrato aggiunto).

<sup>c</sup> Il solvente contiene il 20% di MeNO<sub>2</sub>; [1B] = 0.02 M prima dell'aggiunta del substrato (0.1 mol % del substrato aggiunto).

Altre prove, ma in numero notevolmente inferiore, sono state condotte con le altre olefine riportate in FIG. 17. In particolare, la reazione tra il 2,3-dimetil-2-butene e l'etilene è stata condotta a temperatura ambiente e pressione atmosferica variando soltanto il sistema solvente. I prodotti e le rese sono riportati rispettivamente in FIG. 18 e TABELLA II.

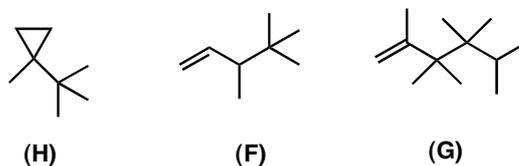


FIG. 18

TABELLA II: resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e 2,3-dimetil-2-butene in varie condizioni<sup>a</sup>

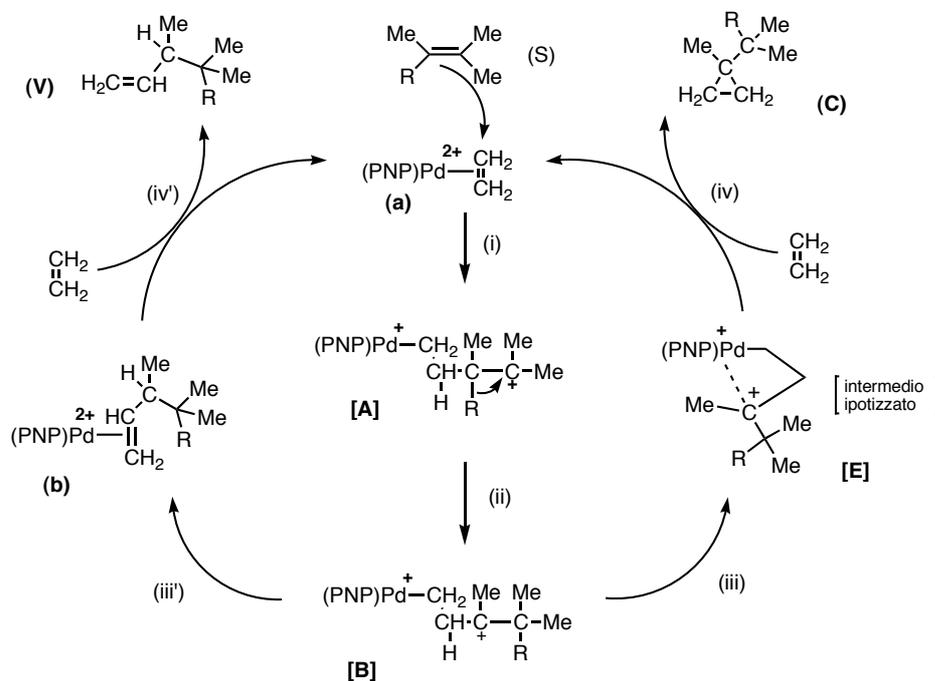
solvente	T (°C)	t (h)	p (atm)	substrato reagito (%)	(H+F)/ catalizzatore <i>t.o.n.</i> *	G (%)	H/(F+H) (mol %)	F/(F+H) (mol %)
MeNO <sub>2</sub>	25	4	1	13	20	33	50	50
	25	24	1	30	43	36	53	47
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>b</sup>	25	4	1	2	2	10	33	67
	25	24	1	4	3	10	36	64

<sup>a</sup> [1B] = 0.1 M prima dell'aggiunta del substrato (0.33 mol % di substrato aggiunto).

<sup>b</sup> Il solvente contiene il 20% di MeNO<sub>2</sub>; [1B] = 0.02 M prima dell'aggiunta del substrato (0.1 mol % del substrato aggiunto).

Nel caso delle olefine **6** e **7** la reazione catalitica è stata condotta ancora in nitrometano, ma è stato utilizzato il complesso in concentrazione 0.02 M ed un rapporto complesso/olefina di 1/100. C'è da sottolineare che con il metilciclopentene, dopo 4 ore, è stato ottenuto solo il vinil-derivato (come coppia di diastereoisomeri 70/30) e un valore di *t.o.n.*\* pari a 43. La reazione con il metilcicloesene è più lenta: dopo 4 ore sono solo 11 i *t.o.n.*\* osservati e la miscela dei prodotti di reazione risulta essere costituita per il 43% dal derivato vinilico (coppia di diastereoisomeri 50/50) e per il 57% dal derivato ciclopropanico.

Alla luce degli andamenti osservati e dei prodotti ottenuti è stato proposto un meccanismo per la reazione di coupling, illustrato nello SCHEMA II:



SCHEMA II

L'attacco dell'olefina nucleofila all'etilene coordinato al metallo, porta alla formazione del carbocatione terziario (**A**). Lo shift del gruppo R vicinale, che sposta la carica dal C(4) al carbonio C(3), porta alla formazione di un carbocatione (**B**) anch'esso terziario e quindi stabile quanto (**A**). A questo punto il carbocatione (**B**) può evolvere in due modi:

- ✓ percorso **iii'**: con lo shift dell'idruo vicinale porta ad una specie in cui è presente una carica positiva sul metallo e una sull'atomo di carbonio C(2), che subito evolve nella specie (**b**) andando a rigenerare il doppio legame. Il successivo spostamento del prodotto di coupling da parte dell'etilene chiude, poi, il ciclo catalitico;
- ✓ percorso **iii**: si ha la chiusura del ciclo, presumibilmente attraverso la formazione (per addizione ossidativa) di un intermedio (**E**), da cui si ottiene (per eliminazione riduttiva) il derivato ciclopropanico.

Alla luce del meccanismo proposto si spiega la diminuzione del *t.o.n.* registrata per l'olefina **3** in paragone alla **2**. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che l'evoluzione del carbocatione (**A**) al carbocatione (**B**) evolve per migrazione di un metile anziché di un idruo. Quando l'olefina utilizzata è *Z*-2-butene (**1**), non si ottiene alcuna reazione. Ragionevolmente ciò può essere imputato all'osservazione che l'attacco di questa olefina sul complesso etilenico dovrebbe portare alla formazione di un carbocatione secondario e non terziario come accade sia con **2** che con **3**.

Facendo riferimento al meccanismo proposto è possibile interpretare anche il risultato ottenuto con l'isobutilene (olefina **4**): la reazione di codimerizzazione dovrebbe prevedere la formazione di un carbocatione terziario che successivamente dovrebbe evolvere a secondario, trasformazione sicuramente sfavorita. Ed, in effetti, non si ha formazione di  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHMe}_2$  ma si riscontra solo la dimerizzazione dell'isobutilene.

Quando il substrato utilizzato è stato il 2-metil-1-butene (**5**) si sono ottenuti gli stessi prodotti dell'olefina **2**, in conseguenza di una previa isomerizzazione del 2-metil-1-butene (**5**) a metil-2-butene (**2**) e successiva reazione di coupling, come evidenziato monitorando il decorso della reazione mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . In  $\text{MeNO}_2$  dopo quattro ore il valore di *t.o.n.*\* è stato 30 con un rapporto vinile/ciclopropano pari a 45/55 e un contenuto di deceni del 38%.

Il meccanismo proposto nello SCHEMA II è in accordo con i risultati ottenuti effettuando la reazione in atmosfera di etilene deuterato (FIG. 19).

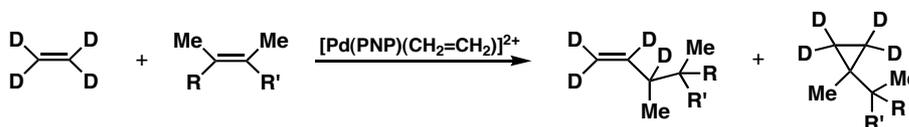


FIG. 19

Infatti, nel prodotto ciclopropanico i quattro atomi di deuterio sono stati trovati sull'anello, mentre nel prodotto vinilico un atomo di deuterio è stato selettivamente trasferito all'atomo di carbonio adiacente al gruppo vinilico dove ritroviamo gli altri tre atomi di deuterio. Inoltre è stato osservato un incremento dal 65 al 77% dell'abbondanza relativa al derivato ciclopropanico, riconducibile alla minore velocità dello shift del deuterio (strada *iii'*, SCHEMA II) nel processo che conduce al derivato vinilico.

I nostri studi sono stati estesi ad olefine diverse dall'etilene coordinate sempre al frammento  $[\text{Pd}(\text{PNP})]^{2+}$ . Per i complessi contenenti propilene ed olefine superiori è stato osservato che non presentano reattività nei confronti delle olefine nucleofile.

La ragione della mancanza di reattività dei complessi con olefine più ingombrate dell'etilene non è chiara, ma potrebbe essere dovuta al maggior ingombro sterico, che potrebbe innalzare la barriera all'approccio del nucleofilo. Inoltre, un secondo fattore da considerare è che l'attacco di olefine ricche di elettroni al propilene dovrebbe generare un'olefina di formula  $\text{CH}_2=\text{CHRR}'$  con una conseguente minore stabilità dell'intermedio (**b**) nel meccanismo.

## II.3 VARIAZIONE DELLA SFERA DI COORDINAZIONE DEL METALLO

### II.3.1 SISTEMA LEGANTE

La reattività dei complessi dicationici di  $\text{Pt}^{(II)}$  e  $\text{Pd}^{(II)}$  è stata indagata variando la natura del sistema legante. A tal fine sono stati impiegati leganti, sia tridentati che bidentati, contenenti atomi di P e/o di N donatori.

Come leganti tridentati, sono stati utilizzati la bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina (*triphos*) (**PPP**), la 2,2',6',2''-terpiridina (**NNN**), entrambi prodotti commerciali, e la N-(2-(difenilfosfino)benzilidene)-(2-piridin)metilammina) (**PNN**) che è stata ottenuta per condensazione della 2-(difenilfosfino)benzaldehyde con la 2-(amminometil)-piridina.<sup>34</sup> (FIG. 20)

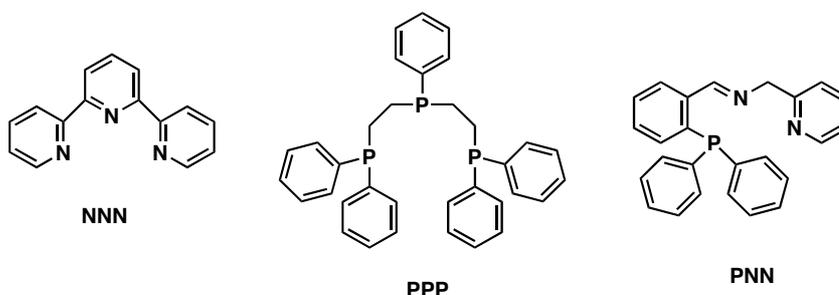


FIG. 20

La sintesi del complesso dicationico di  $\text{Pt}^{(II)}$  di formula  $[\text{Pt}(\text{PPP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$  (**1C**) è stata realizzata con una reazione analoga a quella utilizzata per la sintesi di  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$ ,<sup>13,14</sup> l'unica differenza consiste nel fatto che è stato isolato per precipitazione con pentano. L'etere etilico non può essere utilizzato in quanto l'etilene è tanto debolmente coordinato al metallo da essere spostato perfino da questo "debole" legante. Il complesso  $[\text{Pt}(\text{PPP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$  (**1C**) ha mostrato un comportamento totalmente diverso dal complesso analogo in cui è presente il legante **PNP**. In questo caso l'attacco del metil-2-butene all'etilene coordinato ha condotto sorprendentemente al solo derivato ciclopropanico. (FIG. 21)

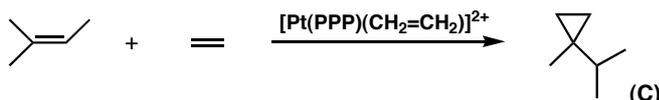


FIG. 21

<sup>34</sup> J. P. Masson, A. A. Bahsoin, M. T. Youina, J. A. Osborn, *C. R. Chemie* **2002**, 303.

La reazione catalitica è stata realizzata nelle seguenti condizioni: 1.0 mL di una soluzione 0.1 M di complesso etilenico in MeNO<sub>2</sub> è stata posta a temperatura ambiente in presenza di etilene. Ad essa sono stati aggiunti 300 eq. di olefina e la miscela posta sotto agitazione. Ad una pressione di 1 atm, dopo 4 ore, abbiamo ottenuto solo 5 *t.o.n.*\*, mentre ad una pressione di 7 atm, dopo 48 ore, *i t.o.n.*\* registrati sono 32, in entrambi i casi è stato ottenuto il solo prodotto ciclopropanico e non vi sono tracce di decene. Infine, la reazione catalitica è stata condotta anche ad una temperatura di 60 °C, osservando un incremento della produttività ma una lieve perdita di selettività (TABELLA III).

Tabella III: resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e metil-2-butene in varie condizioni<sup>a</sup>

solvente	T (°C)	t (h)	p (atm)	substrato reagito (%)	(C+V)/catalizzatore <i>t.o.n.</i> *	deceni (%)	C/(C+D) (mol %)	V/(V+C) (mol %)
	25	4	1	2	5	0	100	0
MeNO <sub>2</sub>	25	48	7	11	32	0	100	0
	60	48	7	28	84	3	90	7

<sup>a</sup> [1C] = 0.1 M prima dell'aggiunta del substrato (0.33 mol % del substrato aggiunto).

L'assenza del derivato vinilico potrebbe essere ricondotta alla minore forza del legame Pt-olefina nei complessi con il **PPP** rispetto a quelli con il **PNP**, dovuta alla ben nota trans-influenza del P rispetto all'atomo di N, che fa sì che la strada *iii'*, proposta nel meccanismo (SCHEMA II), potrebbe essere meno favorita.

Per verificare se questa "selettività" fosse mantenuta nel caso del palladio, che peraltro già con il legante **PNP** aveva condotto all'ottenimento del derivato ciclopropanico (FIG. 16), si è cercato di isolare, senza successo, il complesso [Pd(PPP)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> per poi utilizzarlo nella reazione catalitica. Il tentativo successivo è stato quello di condurre la reazione catalitica senza cercare di isolare il suddetto complesso cationico ma generandolo *in situ* mescolando 0.1 mmol di Pd(PPP)Cl<sub>2</sub>, 2 eq. di AgBF<sub>4</sub>, 20 eq. di metil-2-butene in un 1 mL di MeNO<sub>2</sub>, in atmosfera di etilene. Tutti i tentativi si sono rivelati infruttuosi.

Con la terpiridina (**NNN**) la reazione catalitica sia nel caso del Pt<sup>(II)</sup> che del Pd<sup>(II)</sup> è stata condotta *in situ*. Nel caso del Pt, la reazione è risultata molto lenta, difatti dopo 24 ore è stato ottenuto un valore di *t.o.n.*\* pari a 7, e la miscela dei prodotti è risultata costituita per il 10% dal derivato vinilico (unico prodotto di coupling) e per il 90% da deceni; mentre nel caso del Pd dopo 24 ore non è stata ottenuta alcuna reazione catalitica di coupling ma solo dimerizzazione.

Infine è stato testato con il solo Pt<sup>(II)</sup> il legante N-(2-difenilfosfino)benzilidene)-(2-piridin)metilammina (**PNN**). Si è cercato di sintetizzare il complesso etilenico [Pt(PNN)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, senza tuttavia ottenere un prodotto puro. La miscela è stata caratterizzata tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e lo spettro mostra la presenza di un segnale attribuibile all'etilene coordinato a δ = 4.92 accoppiato al Pt con J = 58 Hz. Tale assegnazione è stata confermata aggiungendo progressivamente etilene nel tubo NMR e registrando di nuovo lo spettro: si osserva l'allargamento progressivo del segnale dell'etilene coordinato fino alla sua totale scomparsa. Per condurre la prova di catalisi è stata comunque utilizzata la miscela isolata che è stata sciolta in MeNO<sub>2</sub> in presenza di etilene a temperatura ambiente. Ad essa è stata aggiunta l'olefina (metil-2-butene) e posta sotto agitazione. Dopo 5 ore dal mescolamento non è stata osservata alcuna reazione. La reattività dei complessi dicationici di Pt<sup>(II)</sup> e Pd<sup>(II)</sup> è stata indagata anche sostituendo il legante **PNP** con leganti bidentati; in particolare sono stati impiegati leganti **NN**, quali la N-(2-piridinilmetilene)-metanamina ottenuta per condensazione della picolinaldeide con la metilammina e la N,N'-(1,2-dimetil-1,2-etandiilidene)bis[2,6-bis(1-metiletil)-benzenammina (*daprof*),<sup>35</sup> un legante **PN**, in particolare la N-(2-difenilfosfino)(fenilmetilene)-2,6-bis(1-metiletil)-benzenammina, ottenuta per condensazione della 2-(difenilfosfino)benzaldeide con la 2,6-diisopropilanilina, ed infine, leganti **PP**, quali la bis(1,2)-bisdifenilfosfinoetano (*diphos*), prodotto commerciale, e la 1,2,3,4-tetraidro-1,4-difenil-1,4-benzodifosforino (*bedip*).<sup>36</sup> (FIG. 22)

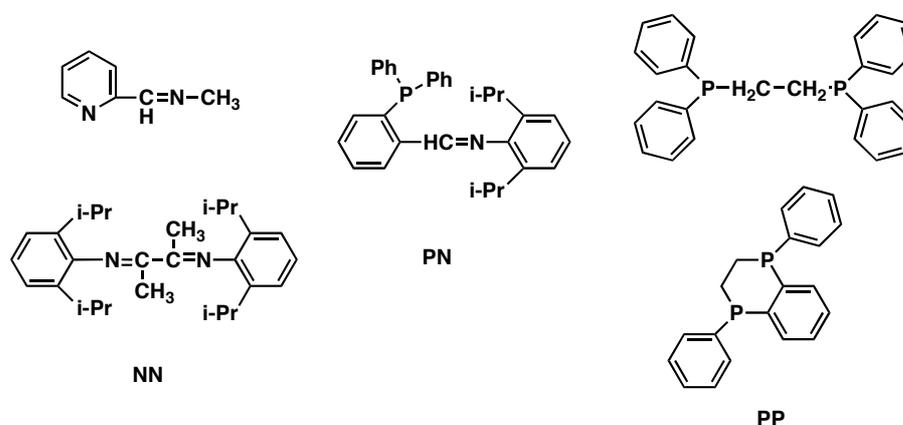


FIG 22

La reazione di cross-coupling è stata condotta a temperatura ambiente generando i catalizzatori *in situ*: al complesso M(LL)X<sub>2</sub> in nitrometano/diclorometano nel rapporto di 10:1 sono stati aggiunti 2 eq. di sale di Ag<sup>+</sup> e 150 eq. di metil-2-butene, in atmosfera di etilene. I risultati relativi al palladio sono stati negativi, nel senso che con nessun legante si osserva reattività.

<sup>35</sup> H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Z. Greiser, *Naturforsch* **1981**, 36B, 823-832.

<sup>36</sup> V. De Felice, N. Fraldi, G. Roviello, F. Ruffo, A. Tuzi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5211-5220.

Per quanto riguarda il platino invece, in presenza dei leganti **NN** e **PN** si è osservata solo la dimerizzazione del metil-2-butene, mentre l'uso delle difosfine ha condotto a risultati degni di attenzione. Infatti, l'attività del processo catalitico in presenza dei leganti **PP** (dopo 4 ore sono stati registrati 5 *t.o.n.*\*) è paragonabile a quella registrata usando il complesso  $[\text{Pt}(\text{PPP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$ .

Inoltre, si riscontra un'analogia anche nella selettività: l'attacco del metil-2-butene all'etilene coordinato conduce al solo derivato ciclopropanico (FIG. 23).

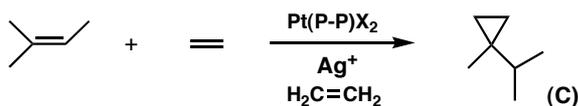


FIG. 23

Questo risultato rafforza l'ipotesi che la formazione del derivato ciclopropanico, come unico prodotto di coupling, sia riconducibile alla minore stabilità (forza) del legame Pt-olefina nei complessi in cui l'atomo di P è in posizione trans all'olefina coordinata.

Questa posizione del fosforo favorirebbe la strada *iii* del meccanismo (SCHEMA II, PAG. 21) che conduce alla formazione del ciclopropano disostituito rispetto alla strada *iii'* che porta al derivato vinilico e che coinvolgerebbe la formazione di un complesso olefinico instabile.

### II.3.2 EFFETTO DEL CONTROIONE

Nel tentativo di migliorare le prestazioni del catalizzatore nella reazione di cross-coupling tra l'etilene ed il metil-2-butene, è stato esplorato anche l'effetto del controione.

In particolare, si è deciso di variare la natura del controione passando dal tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ) all'anione esafluoroantimoniato ( $\text{SbF}_6^-$ ).

È stato quindi sintetizzato il complesso di  $\text{Pt}^{(II)}$   $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{SbF}_6)_2$  (**1A-SbF<sub>6</sub>**) e successivamente ne è stata provata la reattività nei confronti dell'olefina sostituita.

I risultati ottenuti sono riportati in TABELLA IV.

TABELLA IV: resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e metil-2-butene in varie condizioni<sup>a</sup>

complesso	p (atm)	n° eq.	substrato reagito (%)	V/ catalizzatore <i>t.o.n.</i> *	V/(V+D) (mol %)	deceni (%)
<b>1A-SbF<sub>6</sub></b>	1	300	50	76	25	32
	7	500	89	340	68	11
<b>1A-BF<sub>4</sub></b>	1	300	12	27	9	14
	7	500	42	178	35	9

<sup>a</sup> Concentrazione del complesso  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^{2+}$  prima dell'aggiunta del substrato: 0.1 M in  $\text{MeNO}_2$ ; t = 1h; T = 25 °C.

Dai risultati ottenuti si osserva che il complesso **1A-SbF<sub>6</sub>** mostra una reattività maggiore rispetto all'analogo complesso **1A-BF<sub>4</sub>**. Presumibilmente questo effetto è legato alla minore capacità coordinante dell'anione  $\text{SbF}_6^-$  e ciò si traduce in un aumento del numero di turnover relativi al prodotto di coupling (V). Tuttavia tale complesso è igroscopico e questo implica una maggiore contaminazione da  $\text{H}_2\text{O}$  nell'ambiente di reazione e quindi un aumento della produzione di deceni.

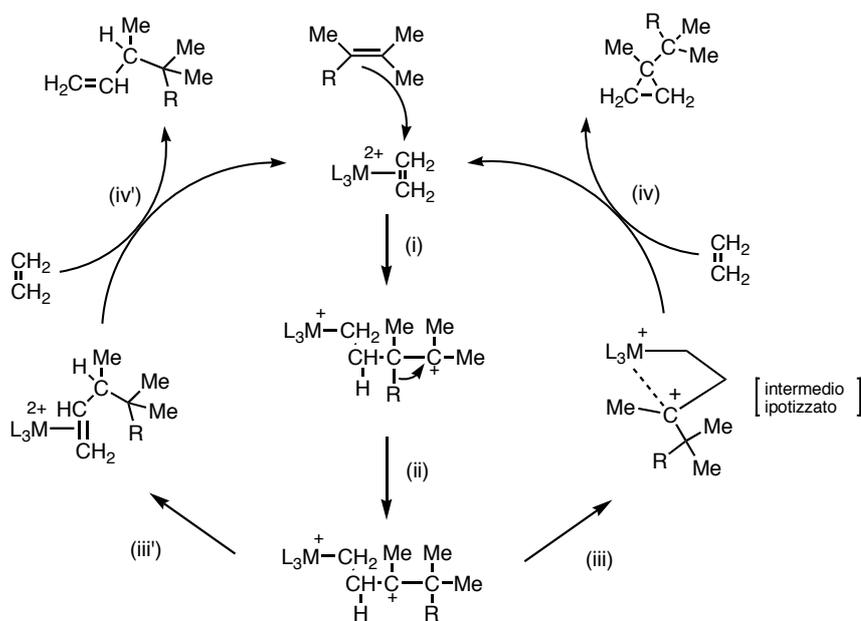
I complessi etilenici dicationici  $[M(L_3)(CH_2=CH_2)]^{2+}$  hanno mostrato una reattività particolarmente elevata nei confronti di olefine ricche di elettroni, conducendo a nuove ed inattese reazioni, come la codimerizzazione catalitica di etilene ed olefine tri- e tetra-sostituite che può dare, a seconda dei casi, prodotti vinilici e/o ciclopropanazione.<sup>37</sup>

Queste reazioni sono specifiche dell'etilene in quanto il complesso  $\alpha$ -olefinico, generato dalla codimerizzazione, non reagendo con l'olefina nucleofila può dare solo reazione di scambio con l'etilene presente nell'ambiente di reazione.

Anche se l'efficienza del sistema catalitico è moderata, degna di particolare attenzione è la reazione che porta alla formazione di anelli a tre termini. Generalmente la sintesi di ciclopropani viene realizzata attraverso processi completamente diversi,<sup>32</sup> che coinvolgono intermedi carbenici, pertanto la reazione descritta può rappresentare una potenziale via di sintesi alternativa per l'ottenimento di questi importanti derivati.

La drastica differenza nella chemoselettività della reazione (SCHEMA III) osservata al variare del metallo ( $Pt^{(II)}$ ,  $Pd^{(II)}$ ) e del legante (**PNP**, **PPP**), che al momento appare spiegabile solo a livello speculativo, è un esempio di quanto possono essere modulabili le proprietà di un catalizzatore anche in intorni chimici abbastanza simili.

Infine, è possibile osservare una correlazione tra la stabilità dei complessi olefinici e la natura del prodotto di coupling: quando il legame M-olefina è più forte la reazione è orientata verso la formazione del derivato vinilico, quando è più debole la reazione porta alla formazione del derivato ciclopropanico.



M=Pt,  $L_3$ =PNP: i-ii-iii'-iv'

M=Pd,  $L_3$ =PNP: entrambi i percorsi

M=Pt,  $L_3$ =PPP: i-ii-iii-iv

SCHEMA III

<sup>37</sup> M. E. Cucciolito, A. D'Amora, A. Vitagliano *Organometallics* **2005**, *24*, 3359-3361.

## III.1 INTRODUZIONE

L'addizione di un nucleofilo ad un'olefina coordinata ad un centro metallico genera una specie con un legame  $\sigma$  M-C, il cui destino dipende dal tipo di nucleofilo utilizzato.

Quando l'attacco viene condotto da una coppia solitaria di non-legame appartenente ad un eteroatomo, questo si carica positivamente. Se l'eteroatomo presenta un protone, questo diventa acido e può in linea di principio rompere il legame  $\sigma$  M-C dando inizio ad un ciclo catalitico. Tuttavia, i fattori che favoriscono l'attacco nucleofilo, come ad esempio la carica positiva sullo ione metallico e la conseguente alta stabilità del  $\sigma$  derivato, sfavoriscono la rottura protolitica del legame  $\sigma$  M-C. Infatti, la protonolisi si ritiene avvenga mediante un meccanismo concertato a tre centri o mediante addizione ossidativa al metallo,<sup>38</sup> ed in entrambi i casi implica un'interazione tra il protone ed il metallo. Quando il complesso è cationico, ci si aspetta che tale interazione non sia favorita perché è presente una carica positiva sul metallo. A prova di ciò, mentre per gli zwitterioni e per gli alchil-derivati neutri ottenuti dall'attacco nucleofilo di ammine condotto a complessi olefinici di platino si ha facilmente la rottura con HCl del legame M-C,<sup>17</sup> con i derivati cationici si ha l'inversione dell'attacco.<sup>13</sup> Tuttavia in nessuno di questi casi si è realizzato un ciclo catalitico.<sup>13,14</sup> Recentemente, ciò è stato possibile coinvolgendo nucleofili all'N quali ammidi piuttosto che ammine:<sup>39</sup> la loro scarsa capacità coordinante e la loro minore basicità fanno sì che non si abbia competizione con l'olefina nella coordinazione al metallo e, contemporaneamente, che il protone legato all'eteroatomo diventi particolarmente acido e quindi sia in grado di rompere il legame metallo-carbonio.

Se l'attacco nucleofilo avviene ad opera di una coppia di elettroni  $\pi$  leganti, come nel caso delle olefine ricche di elettroni, si crea una vacanza elettronica sull'atomo di carbonio adiacente con la formazione di un intermedio carbocationico. Come mostrato precedentemente (SCHEMA III, PAG. 28), il successivo riarrangiamento del carbocatione può produrre la rottura del legame  $\sigma$  M-C con la formazione di un sito disponibile all'ulteriore coordinazione di una molecola di olefina e quindi alla realizzazione di un ciclo catalitico.

Un'altra classe di nucleofili che almeno in linea di principio potrebbe reagire mediante una coppia di elettroni  $\pi$  leganti sono gli anelli aromatici, dando una reazione simile all'alchilazione di Friedel-Crafts (FIG. 24).

---

<sup>38</sup> R. Romeo, G. D'Amico, *Organometallics* **2006**, *25*, 3435.

<sup>39</sup> a) D. Karshtedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12640; b) X. Wang, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2004**, *23*, 1649; c) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070; d) F. E. Michael, B. M. Cochran, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4246.

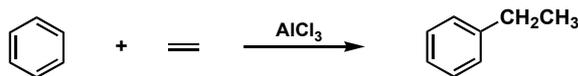


FIG. 24

In questi casi, il ripristino dell'aromaticità dell'intermedio dovrebbe rilasciare un protone, acido abbastanza da rompere il legame  $\sigma$  M-C, realizzando così un ciclo catalitico.

Recentemente, è stato ottenuto il coupling di Friedel-Crafts tra olefine e anelli aromatici utilizzando il dimero di Zeise e fluoroborato di argento come catalizzatore,<sup>40</sup> (FIG. 25), ma non è stata isolata alcuna specie attiva né alcun intermedio di reazione

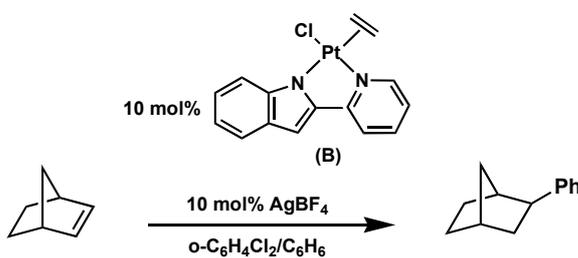


FIG. 25

Proseguendo i nostri studi abbiamo quindi deciso di indagare sul coupling di Friedel-Crafts tra olefine coordinate al  $\text{Pt}^{\text{II}}$  e  $\text{Pd}^{\text{II}}$  ed anelli aromatici attivati da gruppi elettron-donatori, e sul meccanismo della suddetta reazione.

In particolare, sono state studiate le reazioni stechiometriche e catalitiche dell'etilene e del propilene con areni attivati da gruppi metossilici. La scelta dei metossili è stata dettata dalla necessità di evitare sostituenti attivanti come gruppi idrossilici o amminici che potrebbero essere dei buoni nucleofili per l'olefina coordinata.

<sup>40</sup> D. Karstedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Organometallics* **2004**, 23, 4169.

### III.2 REATTIVITÀ DEL COMPLESSO $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{SbF}_6)_2$

Gli anelli aromatici attivati usati come nucleofili sono stati l'1,3,5-trimetossibenzene, 1,3-dimetossibenzene, 3-metilanisolo ed anisolo. (FIG. 26)

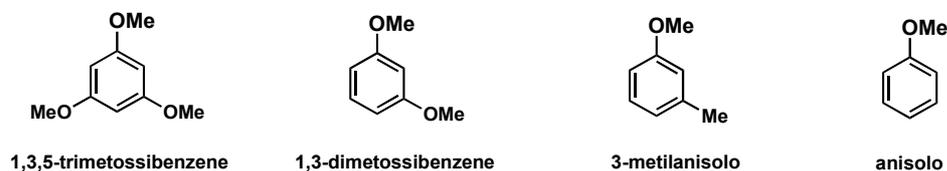


FIG. 26

In un primo test il complesso  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{SbF}_6)_2$  (**1A**) è stato fatto reagire in presenza di etilene con un leggero eccesso di arene in una soluzione di  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{NO}_2$  9:1 e la reazione è stata monitorata mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ .

Immediatamente dopo l'aggiunta dei reagenti, per l'1,3,5-trimetossibenzene (TMB) e l'1,3-dimetossibenzene (DMB), si osservano dei multipletti di piccola intensità (meno del 1% dei reagenti), che indicano la presenza di un frammento  $\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar}$ . Questi segnali restano pressoché costanti nel tempo, mentre emergono nuovi segnali che aumentano lentamente dovuti alla formazione dei rispettivi prodotti etilati (FIG. 27).

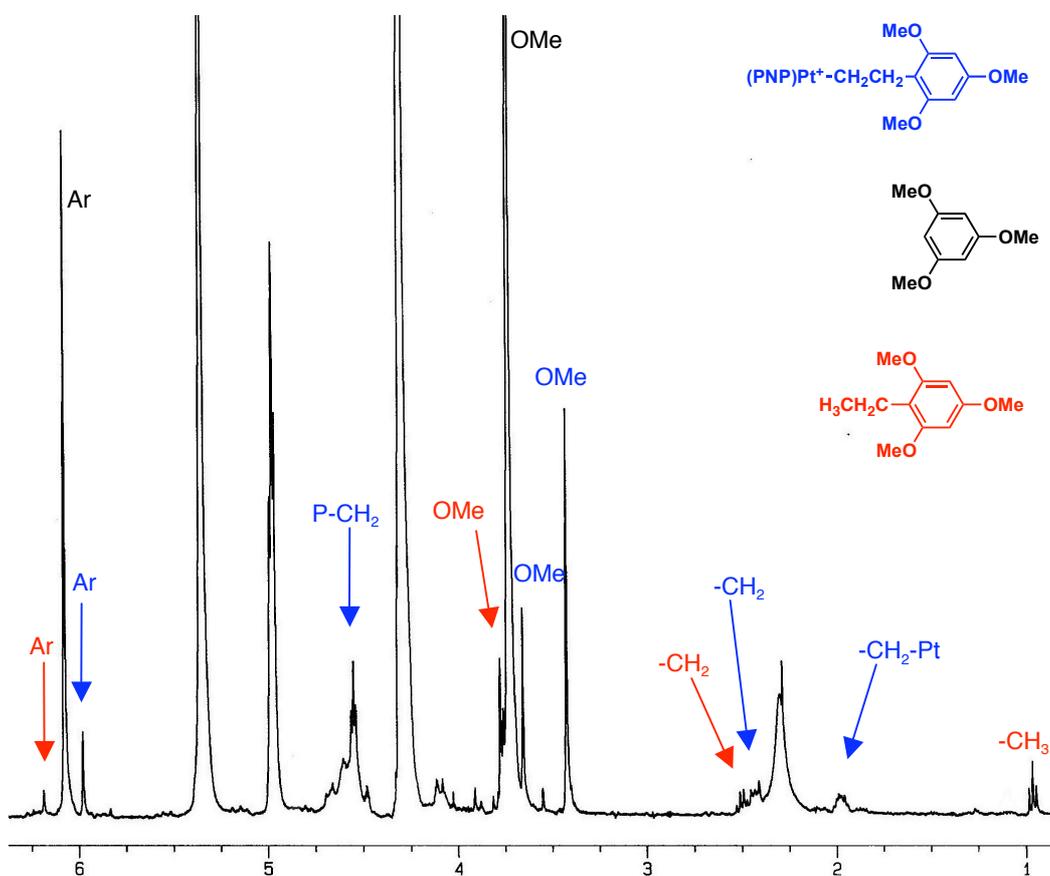


FIG. 27: sezione dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  della reazione tra il TMB ed il complesso **1A**, dopo 20 min dal mescolamento dei reagenti.

Dopo 4 ore il 20% del TMB si è trasformato nel prodotto etilato (**2**) (FIG. 28), mentre si osserva una conversione del 50% del DMB nei rispettivi prodotti alchilati (**3**, **4**, **5**) (FIG. 28).

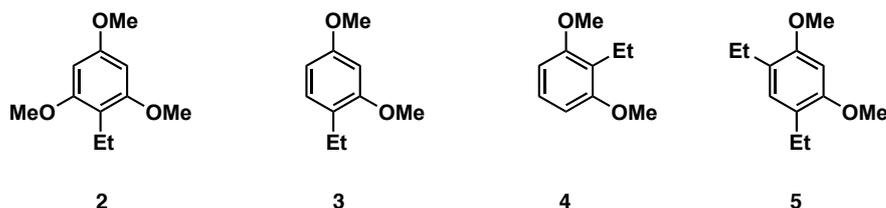


FIG. 28

La rottura spontanea del legame  $\sigma$  Pt-C ad opera del protone rilasciato dall'anello aromatico rende il metallo nuovamente disponibile alla coordinazione dell'etilene e quindi alla realizzazione di un ciclo catalitico.

In effetti, facendo reagire il complesso etilenico **1A** con 30 equivalenti di TMB in presenza di etilene (1 atm), si osserva una modesta attività catalitica (dopo 72 ore a temperatura ambiente, si registrano 2 *t.o.n.* di prodotto alchilato). Mentre, conducendo la reazione nelle stesse condizioni con il DMB, dopo 24 ore, si registrano 5 *t.o.n.* (miscela di prodotti **3** e **4**, nel rapporto 86/14).

Lasciando inalterate le condizioni di reazione, l'attività catalitica aumenta utilizzando come solvente nitrometano puro, osservando 4 *t.o.n.* (dopo 72 ore) per il TMB e 15 *t.o.n.* (prodotti **3**, **4** e **5**) per il DMB, dopo 24 ore.

Anche la reattività degli anelli aromatici meno attivati, 3-metilanisolo (MeAN) ed anisolo (AN), è stata esaminata trattando una soluzione in MeNO<sub>2</sub> del complesso **1A** con un eccesso di arene (Ar/Pt=10/1), in atmosfera di etilene (1 atm) ed a temperatura ambiente. In questi casi si è osservata una bassa attività, nel senso che per il MeAN sono stati registrati 2 *t.o.n.* dopo 96 ore con formazione di una miscela di prodotti alchilati (**6** e **7**) (FIG. 29), mentre per l'AN non è stata osservata alcuna reazione catalitica.

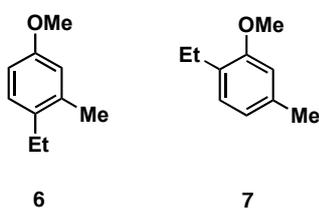


FIG. 29

Da queste prove è emerso che l'anello aromatico più reattivo è il DMB, e quindi, nel tentativo di migliorare l'efficienza del processo, si è deciso di utilizzarlo come substrato per realizzare la reazione catalitica in diverse condizioni. Le reazioni sono state effettuate in una piccola autoclave di vetro usando 0.3 mL di una soluzione 0.1 M di complesso **1A** in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> a cui è stato aggiunto un eccesso di DMB. La soluzione è stata lasciata sotto

agitazione in atmosfera di etilene per 24 ore. La reazione catalitica è stata eseguita variando la temperatura, la pressione ed il numero di equivalenti del substrato organico. I risultati ottenuti sono riportati in TABELLA V.

TABELLA V: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e 1,3-dimetossibenzene in varie condizioni catalitiche<sup>a</sup>

solvente	n° eq	T (°C)	p (atm)	substrato reagito (%)	<i>t. o.n.</i>	distribuzione prodotti (mol %) <sup>b</sup>		
						3	4	5
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	30	25	1	16	5	86	14	0 <sup>d</sup>
	30	25	1	50	19	57	15	28
	30	25	7	83	35	40	21	39
MeNO <sub>2</sub>	30	70	7	100	50	35	0	65
	50	70	7	100	81	31	8	61
	75	70	7	80	71	68	13	19

<sup>a</sup> [1A] = 0.1M prima dell'aggiunta del substrato; t = 24 h.

<sup>b</sup> le abbondanze calcolate sono relative ai prodotti maggiori: gli altri prodotti insieme non superano il 5% del totale.

<sup>c</sup> il solvente contiene il 10% di MeNO<sub>2</sub>.

<sup>d</sup> trovato in tracce (< 0.4%).

Dai risultati riportati in tabella si osserva un rilevante effetto positivo sull'attività del complesso all'aumentare della temperatura, della pressione e della concentrazione di substrato. Si è quindi deciso di condurre la reazione catalitica nelle migliori condizioni osservate (T = 70 °C e p = 7 atm) anche per gli altri substrati organici; i risultati sono riportati in TABELLA VI. (FIG. 30)

TABELLA VI: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e differenti areni<sup>a</sup>

solvente	arene	n° eq	substrato reagito (%)	<i>t.o.n.</i>	distribuzione prodotti (mol %)
	TMB	30	20	7	100 (2)
MeNO <sub>2</sub>	MeAN	50	100	100	100 (8)
	AN	50	100	100	100 (9)

<sup>a</sup> [1A] = 0.1M prima dell'aggiunta del substrato; T = 70 °C; p = 7 atm; t = 24 h.

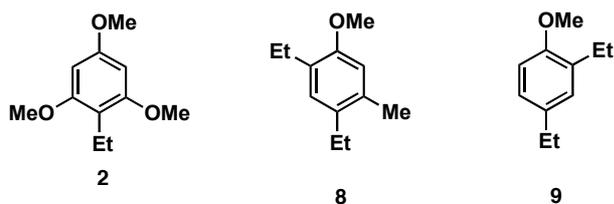


FIG. 30

I risultati ottenuti mostrano, come ci si aspettava, un aumento dell'attività, ma sorprendentemente si è anche riscontrato che gli anelli aromatici meno attivati (MeAN ed AN) in queste condizioni risultano addirittura più reattivi del DMB e del TMB (conversione totale nei rispettivi prodotti dietilati **8** e **9**).

Allo scopo di chiarire il meccanismo con cui procede il ciclo catalitico, alla miscela contenente il complesso etilenico di Pt<sup>(II)</sup> ed un leggero eccesso di arene, sono stati aggiunti 20 mL di H<sub>2</sub>O. Nel caso del TMB si è osservata l'immediata formazione di un complesso alchilico di Pt<sup>(II)</sup> che, isolato e caratterizzato tramite spettroscopia NMR, è risultato essere la specie [(PNP)PtCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OMe)<sub>3</sub>](SbF<sub>6</sub>) (**2A**) (FIG. 31). Con un procedimento analogo si è isolato il complesso contenente fluoroborato come controione, che è stato possibile cristallizzare e caratterizzare mediante diffrazione ai Raggi X (l'analisi strutturale è riportata nel PAR. III.3).

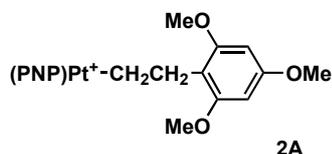


FIG. 31

Questo complesso alchilico è stato trattato con un eccesso di acido forte nel tentativo di avere la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C. In particolare, ad una soluzione del complesso **2A** in diclorometano è stato aggiunto HCl (g) in un primo esperimento, e HBF<sub>4</sub> eterato in un secondo esperimento. In entrambi i casi, non si ha la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C ma la reazione retrograda (FIG. 32) formando 1,3,5-trimetossibenzene e i complessi [Pt(PNP)Cl]Cl nel primo caso e [Pt(PNP)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nel secondo caso.

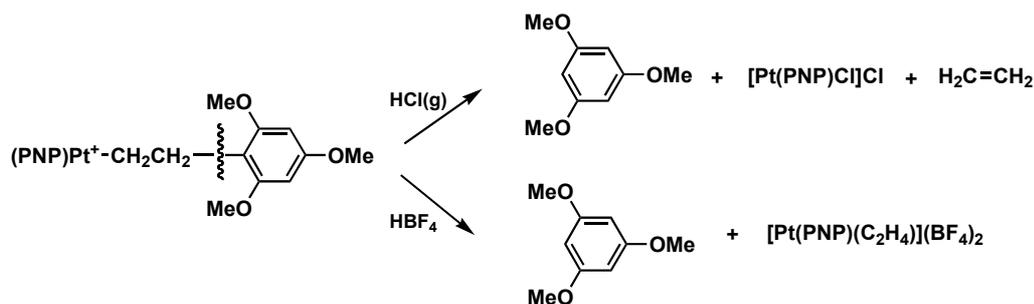
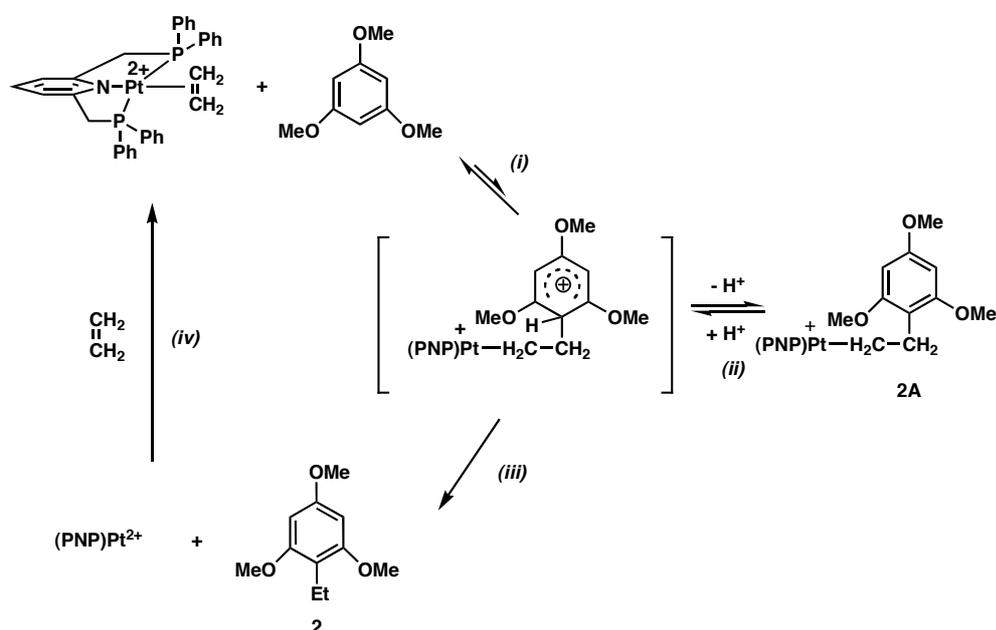


FIG. 32

Alla luce dei risultati e delle considerazioni fatte finora è ragionevole ipotizzare che il processo catalitico proceda attraverso il meccanismo riportato nello SCHEMA IV:



SCHEMA IV

Nel primo stadio del ciclo catalitico (i), l'etilene attivato dalla coordinazione al metallo conduce l'attacco elettrofilo all'anello aromatico attivato, formando uno ione arenio transiente come di solito avviene nelle alchilazioni di Friedel-Crafts. Tale equilibrio è fortemente spostato verso i reagenti e, probabilmente, in soluzione è presente solo una piccolissima quantità della specie transiente. Infatti, i segnali del complesso contenente il frammento  $\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar}$ , che si osservano all'NMR immediatamente dopo il mescolamento dei reagenti, non appartengono allo ione arenio ma al prodotto deprotonato dall'acqua presente nell'ambiente di reazione, come confermato dal fatto che essi coincidono con quelli appartenenti al complesso alchilico **2A** sintetizzato come precedentemente descritto. L'immediata formazione di tali segnali indica che gli stadi *i* ed *ii* sono molto veloci; inoltre l'osservazione che la reazione di attacco retrograda in seguito all'aggiunta di un acido forte al complesso **2A** indica che questi stadi sono anche

reversibili. Invece l'anello aromatico alchilato (**2**) ottenuto nello stadio *iii*, coinvolgente la rottura protolitica del legame  $\sigma$  Pt-C, deriva da una reazione irreversibile ma molto lenta. La protonolisi del legame  $\sigma$  Pt-C crea un sito di coordinazione disponibile sul metallo, al quale può coordinarsi una molecola di etilene, realizzando così la chiusura del ciclo catalitico (*iv*). La lentezza dello stadio *iii* non è sorprendente, in quanto ci si aspetta che la protonolisi del legame  $\sigma$  Pt-C presenti un'alta barriera energetica in conseguenza della carica positiva presente sul metallo. Non è ben chiaro se la protonolisi avvenga direttamente ad opera del protone rilasciato dallo ione arenio (intramolecolare), o se il protone venga prima trasferito ad una molecola d'acqua presente nell'ambiente di reazione o al solvente stesso e poi "tagli" il legame Pt-C (intermolecolare). Per rispondere a tale domanda la reazione di attacco nucleofilo è stata condotta utilizzando 1,3,5-trimetossibenzene deuterato, ma purtroppo non si è giunti ad alcuna conclusione in quanto nella miscela di reazione gli atomi di deuterio presenti sull'anello aromatico attivato sono comunque velocemente scambiati con specie protiche presenti nell'ambiente acido. Ciononostante la nostra ipotesi è quella che si abbia la rottura intramolecolare, in quanto l'aggiunta di un acido forte non provoca la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C, ma causa invece la retrogradazione dell'attacco etilenico sull'anello aromatico (FIG. 32).

La reazione assistita da una base ( $H_2O$ ) è stata realizzata anche nel caso del DMB. L'aggiunta di acqua alla miscela contenente il complesso **1A** ed un leggero eccesso di arene provoca, analogamente a quanto osservato per il TMB, l'immediata e quantitativa formazione di una miscela di alchil-derivati **3A-5A** (FIG. 33), che sono stati isolati senza essere separati.

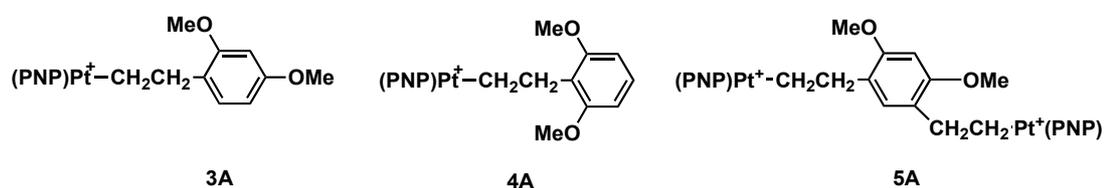


FIG. 33

La caratterizzazione è stata effettuata tramite spettroscopia  $^1H$  e  $^{13}C$ -NMR. L'assegnazione dei segnali dei prodotti **3A-5A** è stata effettuata confrontando le caratterizzazioni spettroscopiche di miscele contenenti i prodotti  $\sigma$ -alchilici in diversa abbondanza, ottenuti utilizzando differenti quantità di substrato aromatico. Infatti, con un piccolo eccesso di 1,3-dimetossibenzene si ottengono i prodotti **3A**, **4A** e **5A** in abbondanza molare rispettivamente del 47%, 15% e 38%. L'uso di un più largo eccesso del substrato organico ( $Ar/Pt=10/1$ ) conduce ad una miscela con le seguenti abbondanze relative: 85% (**3A**), 10% (**4A**) e 5% (**5A**).

Ad ulteriore conferma della natura dei complessi alchilici **3A-5A**, la miscela di questi ultimi è stata trattata con  $NaBH_4$ . L'indagine spettroscopica sugli anelli aromatici alchilati formati nella degradazione riduttiva ha confermato che si trattava rispettivamente dei

composti **3**, **4** e **5** (FIG. 28), ottenuti nelle stesse proporzioni in cui erano presenti i complessi **3A**, **4A** e **5A** nella miscela di reazione. (Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  della miscela dei prodotti organici e dei  $\sigma$ -derivati sono riportati in APPENDICE, PAG. 65-67)

La formazione immediata dei complessi **3A-5A** in presenza di una base ( $\text{H}_2\text{O}$ ) suggerisce che, anche per il substrato DMB, lo stadio di addizione sia veloce, mentre la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C è lo stadio lento, ossia quello che determina la velocità del processo catalitico (come già visto nel caso dell' 1,3,5-trimetossibenzene).

La reversibilità dello stadio di addizione è stata provata dissolvendo la miscela dei complessi **3A**, **4A** e **5A** (rispettivamente in percentuale 47%, 15% e 38%) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , in presenza di 4 equivalenti di 1,3-dimetossibenzene e 0.5 equivalenti di  $\text{HBF}_4$  eterato. La soluzione raggiunge l'equilibrio dopo qualche minuto, dando luogo ad una miscela contenente il 90% di **3A**, il 10% di **4A** e tracce di **5A** (FIG. 33).

Anche con gli anelli aromatici meno attivati (MeAN ed AN) è stata effettuata la reazione stechiometrica assistita da una base, e questa è stata monitorata mediante spettroscopia NMR. L'aggiunta di acqua alla soluzione contenente il complesso **1A** e 2 equivalenti del substrato organico, non provoca l'immediata conversione nei  $\sigma$ -alchil derivati. Infatti, per il 3-metilanisolo dopo circa 50 minuti, solo metà del complesso etilenico di partenza si è convertito nei corrispondenti  $\sigma$ -derivati (**6A** e **7A**) (FIG. 34), raggiungendo il 100% dopo circa 3 ore. Nel caso dell'anisolo, l'addizione assistita da una base è stata molto lenta e non si è ottenuto un prodotto "pulito" ed identificabile.

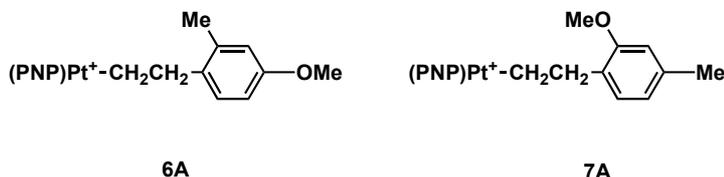


FIG. 34

I derivati  $\sigma$ -alchilici (**3A-7A**) mostrano un differente comportamento rispetto al  $\sigma$ -alchil derivato dal TMB (**2A**), per quanto riguarda la reattività con  $\text{HCl}$  (g). Infatti in nessun caso si osserva la retrogradazione della reazione di coupling, bensì si verifica la rapida rottura del legame  $\sigma$  Pt-C con la formazione dei corrispondenti areni alchilati (**3-7**) (FIG. 35).

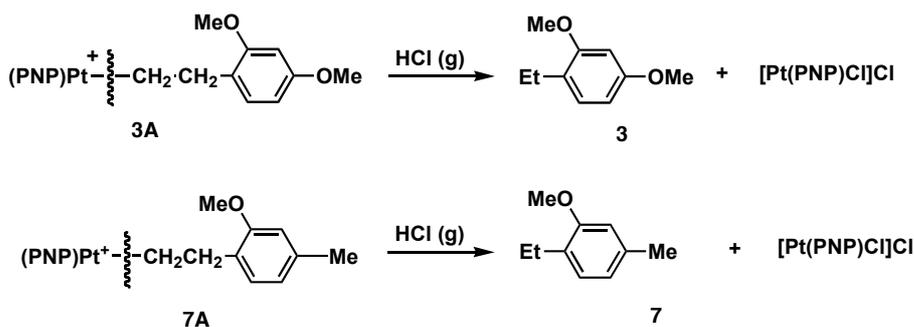


FIG. 35

Tale differenza potrebbe essere spiegata invocando la più alta stabilità dello ione arenio transiente per il complesso **2A** rispetto a quello dei derivati **3A-7A**, che dirige l'attacco del protone sull'anello aromatico piuttosto che sul legame  $\sigma$  Pt-C.

Questo può anche spiegare la più bassa reattività dell'1,3,5-trimetossibenzene nella catalisi, poiché l'alta stabilità (corrispondente ad una minore acidità) dello ione arenio può rallentare la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C (SCHEMA IV, PAG. 35).

Alla luce di ciò si può anche razionalizzare quello che era sembrato un comportamento sorprendente dei substrati meno attivati (MeAN ed AN). La loro più alta reattività può essere giustificata considerando che alla riduzione dell'attivazione dell'anello aromatico corrisponde una diminuzione della velocità e della costante di equilibrio dello stadio di addizione, mentre la velocità di rottura del legame  $\sigma$  Pt-C aumenta a causa dell'aumentata acidità dello ione arenio. Probabilmente per il 3-metilanisolo e per l'anisolo la velocità della reazione di addizione e della reazione di taglio diventano confrontabili.

In conclusione, il numero di sostituenti sull'anello ha un ruolo fondamentale nel determinare le velocità dei due stadi cruciali del processo catalitico (l'attacco nucleofilo dell'anello aromatico all'olefina coordinata nello stadio *i* e la rottura protolitica, molto probabilmente intramolecolare, del legame  $\sigma$  M-C nello stadio *iii*) (SCHEMA IV, PAG. 35).

Al diminuire dell'attivazione dell'anello aromatico diminuisce la velocità dell'attacco nucleofilo ma, contemporaneamente, aumenta la velocità della rottura protolitica; così, nel delicato equilibrio tra i due effetti un anello aromatico meno attivato nelle reazioni stechiometriche può essere più reattivo nel processo catalitico, come nel caso dell'anisolo e del 3-metilanisolo rispetto all'1,3-dimetossibenzene e all'1,3,5-trimetossibenzene.

III.3      STRUTTURA MOLECOLARE DEL COMPLESSO [(PNP)PtCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OMe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
(2A-BF<sub>4</sub>)

I cristalli singoli del complesso sono stati ottenuti mediante ricristallizzazione da una soluzione di cloruro di metilene/etere etilico e caratterizzati mediante diffrazione di Raggi-X. La struttura del catione è riportata in FIG. 36 ed il valore delle lunghezze e degli angoli di legame sono riportati in TABELLA VII.

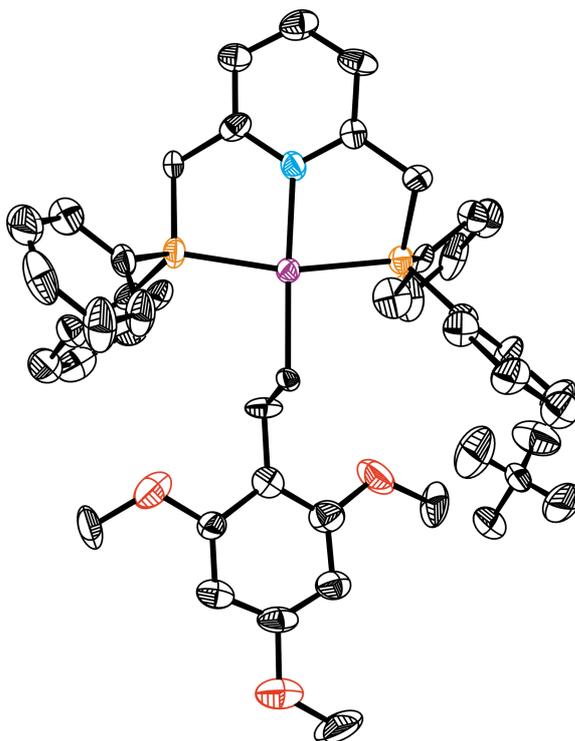


FIG. 36: Rappresentazione ORTEP del complesso cationico [(PNP)Pt-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OMe)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup> (gli ellissoidi termici sono riportati al 30% e gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza).

Il composto (monoclino, gruppo spaziale P2<sub>1</sub>/c ) cristallizza sotto forma di complesso cationico quadrato planare di Pt avente come controione l'anione BF<sub>4</sub><sup>-</sup> nell'unità asimmetrica. Il legante tridentato PNP presenta una simmetria locale di tipo C<sub>2</sub> intorno agli assi passanti per il legame Pt-N ed il gruppo trimetossifeniletalico è legato al metallo mediante legame σ.

TABELLA VII: Lunghezze di legame (Å), Angoli di legame (deg) e Angoli di torsione (deg) per **2A-BF<sub>4</sub>**.

Pt1-P1	2.263(3)
Pt2-P2	2.282(3)
Pt1-N1	2.098(9)
Pt1-C1	2.157(9)
P1-C12	1.798(9)
P2-C13	1.844(11)
C1-C2	1.421(16)
C2-C3	1.150(17)
P1-Pt1-P2	164.9(1)
P1-Pt1-P2	82.2(3)
P1-Pt1-C1	95.5(3)
P2-Pt1-N1	83.9(3)
P2-Pt1-C1	98.7(3)
N1-Pt1-C1	176.6(4)
Pt1-C1-C2	116.3(7)
C1-C2-C3	109.7(9)
Pt1-C1-C2-C3	179.2(8)
P1-C12-C18-N1	25.7(13)
P2-C13-C14-N1	24.7(15)
C1-C2-C3-C4	94.2(15)

La geometria di coordinazione quadrato planare intorno all'atomo di Pt è leggermente distorta, a causa del legante chelante PNP (gli angoli di *bite* N-Pt-P sono rispettivamente di 82.2(3)° e di 83.9(3)°, e l'angolo P-N-P è di 164.9(1)°). La distanza di legame Pt-C1 (2.257(9) Å) è leggermente più lunga di quella che ci si aspetta per un legame Pt-C in *trans* all'azoto<sup>24,41</sup> e, al contrario, la distanza del legame Pt-N (2.098(9) Å) è leggermente più corta di quella che ci si aspetta per un legame Pt-N in *trans* ad un atomo di carbonio.<sup>24,42</sup>

Ciò è verosimilmente dovuto alla rigidità del PNP coordinato e alle sue caratteristiche strutturali che restano invariabili cambiando il metallo o un legante.<sup>14a,42</sup> Il gruppo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> derivante dall'attacco all'etilene coordinato è disposto in conformazione *trans*, infatti il valore dell'angolo di torsione Pt-C1-C2-C3 è di 179.2(8)°. Il gruppo trimetossifenile è planare e parallelo al piano di coordinazione (l'angolo tra i due piani è di 17.1(1)°), esso viene stabilizzato in tale conformazione grazie all'interazione di Van der Waals con un anello piridinico appartenente ad una molecola adiacente (la distanza tra i centri dei due anelli è di 3.825(3) Å).

I dati cristallografici e di raffinamento strutturale sono riportati in TABELLA VIII a PAG. 78.

<sup>41</sup> (a) S-B. Zhao, G. Wu, S. Wang, *Organometallics* **2005**, *25*, 5979; (b) B. M. Wile, R. J. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *Organometallics* **2006**, *25*, 1028.

<sup>42</sup> (a) B.D. Steffey, A. Miedaner, M. L. Maciejewski-Farmer, P. R. Bernatis, A. M. Herring, V. S. Allured, V. Carperos, D. L. DuBois, *Organometallics* **1994**, *13*, 4844; (b) L. Barloy, S. Ramdhull, J. A. Osborn, C. Carlotti, F. Taulelle, A. De Cian, Fisher, *J. Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2523; (c) C. Hahn, J. Sieler, R. Taube, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 393.

III.4 REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pt(PNP)(CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**10A**)

Lavori precedenti condotti dal gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il lavoro di tesi, avevano mostrato che complessi propilenici dicationici [M(PNP)(CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> subiscono attacco da parte di nucleofili con eteroatomi (acqua, metanolo e ammine aromatiche),<sup>13,14</sup> ma nessuna reattività è stata riscontrata utilizzando come nucleofili olefine ricche di elettroni<sup>13</sup> (vedi anche PAR. II.2).

Nelle reazioni di coupling con anelli aromatici attivati il propilene si è però mostrato reattivo anche se meno dell'etilene nelle stesse condizioni catalitiche.

A temperatura ambiente, utilizzando un piccolo eccesso di substrato, non si osserva nessuna reazione con 1,3,5-trimetossibenzene, mentre con l'1,3-dimetossibenzene si osserva una scarsa reattività (reagisce solo 1 eq. dopo 4 giorni).

A 70 °C ed utilizzando un eccesso (30 eq.) di 1,3-dimetossibenzene in atmosfera di propilene alla pressione di 2 atm, viene osservata una conversione del 40% del substrato nei prodotti alchilati **13**, **14** e **15** (FIG. 37), la cui abbondanza molare è, rispettivamente 70%, 15% e 15%. (TABELLA IX)

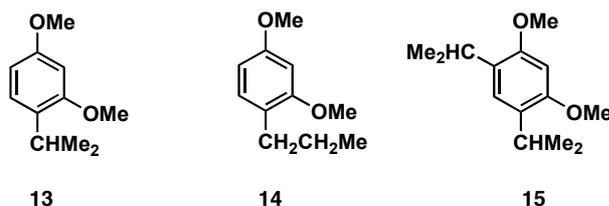


FIG. 37

TABELLA IX: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra propilene e 1,3-dimetossibenzene.<sup>a</sup>

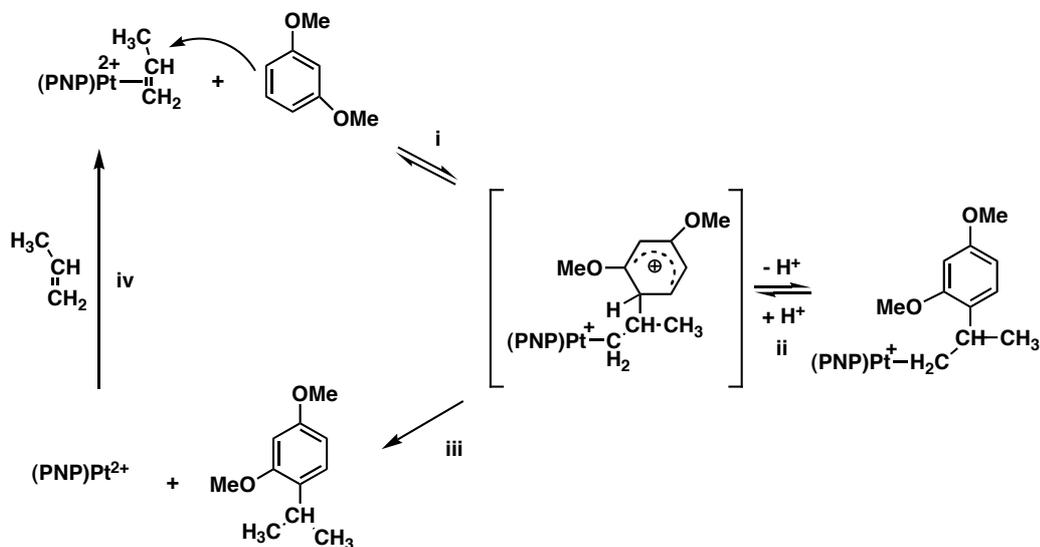
solvente	arene	n° eq	substrato reagito (%)	<i>t. o.n.</i>	distribuzione prodotti (mol %)		
					<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
MeNO <sub>2</sub>	DMB	30	40	14	70	15	15

<sup>a</sup> [**10A**] = 0.1M prima dell'aggiunta del substrato; t = 24 h; T = 70 °C; p = 2 atm.

L'identificazione dei prodotti, in miscela tra loro, è stata effettuata tramite spettroscopia 1H-NMR.

È risultata prevalente la formazione dei derivati isopropilici (85% del totale), corrispondenti ad attacco secondo Markovnikov, ovvero alla formazione intermedia del

complesso s-alchilato meno stericamente impedito sull'atomo di carbonio legato al metallo. (SCHEMA V)



SCHEMA V

Un risultato piuttosto interessante si è osservato nelle reazioni assistite da una base dell'1,3,5-trimetossibenzene e dell'1,3-dimetossibenzene. Queste reazioni sono state effettuate aggiungendo 2.5 eq. di substrato aromatico, 5 eq. di propilene e 10  $\mu\text{L}$  di acqua ad una soluzione del complesso  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)](\text{SbF}_6)_2$  (**10A**) in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ .

Tale reazione è stata monitorata mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  ed è stato osservato che, contrariamente a ciò che accadeva con il complesso etilenico  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{SbF}_6)_2$  (**1A**), le reazioni non sono immediate.

La reazione dell'1,3,5-trimetossibenzene, con una semi-vita di circa 10 min, raggiunge l'equilibrio dopo circa 30 min portando alla formazione di una miscela contenente il 40% del complesso di partenza (**10A**), il 35% del prodotto di addizione anti-Markovnikov (**11A**) e il 25% del prodotto di addizione secondo Markovnikov (**12A**) (FIG. 38). L'equilibrio viene completamente spostato verso la formazione dei complessi  $\sigma$ -alchilici aggiungendo altra acqua alla miscela di reazione.

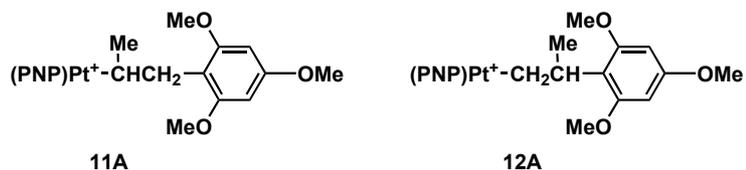


FIG. 38

La reazione con l'1,3-dimetossibenzene è più lenta, con una semi-vita di 3 ore, ma la reazione va a completezza, dando una miscela costituita essenzialmente dai prodotti

secondo Markovnikov (**13A** e **15A**) in rapporto 90:10, (FIG. 39), una quantità trascurabile di prodotto monoalchilato di tipo anti-Markovnikov, mentre non si osserva la presenza del complesso di partenza **10A**.

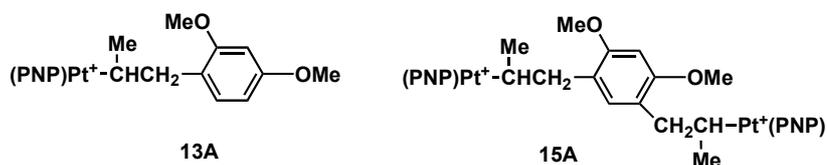


FIG. 39

Alcune considerazioni possono essere fatte sulla base dei risultati ottenuti. Se si considera l'addizione stechiometrica che porta alla formazione del complesso  $\sigma$ -alchilico, questa è data da un primo stadio che porta alla formazione dello ione arenio (stadio *i* SCHEMA V), seguito da uno stadio veloce di trasferimento protonico (stadio *ii* SCHEMA V) dallo ione arenio ad una base esterna (nel nostro caso H<sub>2</sub>O). Entrambe sono reazioni di equilibrio e la costante termodinamica  $K$  dell'intero processo è data dalla relazione  $K = K_i \cdot K_{ii}$ , mentre la velocità della reazione complessiva è determinata dalla costante cinetica  $k_i$  del primo stadio, potendosi ragionevolmente assumere che la reazione di scambio protonico *ii* sia molto veloce.

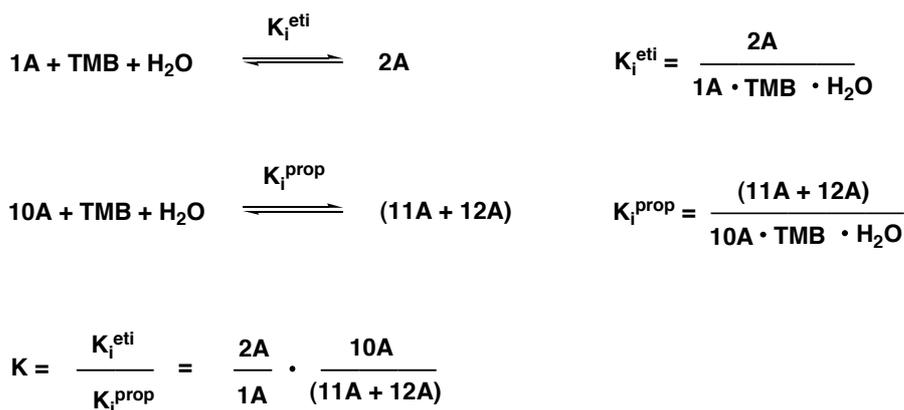
Il primo stadio di reazione sembra essere controllato dalla stabilità dello ione arenio, e sia la costante cinetica  $k_i$  che quella termodinamica  $K_i$  aumentano con l'aumentare del numero dei sostituenti metossilici. Anche la costante  $K_{ii}$  dello stadio di trasferimento protonico è controllata dalla stabilità dello ione arenio, ma in modo inverso, infatti un aumento del numero dei sostituenti metossilici diminuisce l'acidità dello ione arenio sfavorendo il trasferimento protonico. Comunque, gli esperimenti fatti mostrano che andando dall'1,3-dimetossibenzene all'1,3,5-trimetossibenzene la costante cinetica aumenta. Invece, la costante di equilibrio globale  $K$  diminuisce, e ciò è ragionevolmente attribuibile all'ingombro sterico tra la catena alchilica e i due sostituenti in *orto* sull'anello aromatico nei complessi **11A** e **12A**. Questo ingombro sterico è anche responsabile delle percentuali elevate di prodotto anti-Markovnikov (60%, **11A**) nella reazione di addizione dell'1,3,5-trimetossibenzene e del prodotto di addizione secondo Markovnikov (95%) nel caso dell'1,3-dimetossibenzene (**13A** e **15A**).

Per quanto riguarda la reazione catalitica, ricordando che si osserva reattività solo con l'1,3-dimetossibenzene, è interessante notare che la quantità di prodotto anti-Markovnikov **14** (FIG. 37, PAG. 41) è sostanzialmente maggiore della quantità ottenuta nella reazione di addizione stechiometrica. Molto probabilmente per ragioni steriche lo ione arenio  $\sigma$ -alchilato contenente il frammento Pt-CH(Me)-CH<sub>2</sub>-Ar è meno stabile e pertanto si ottiene una piccola quantità di prodotto nella reazione stechiometrica, ma per la stessa ragione la sua rottura protolitica è più favorita, dando quindi luogo ad una maggior percentuale di prodotto anti-Markovnikov nella reazione catalitica rispetto alla stechiometrica.

La minore reattività del composto propilenico rispetto a quello etilenico (nelle stesse condizioni di reazione) può essere attribuita alla bassa concentrazione dello ione arenio, dovuta al più basso valore della costante di equilibrio di addizione  $K_i$ .

Quanto detto sarebbe in accordo con i risultati ottenuti nel caso dell'attacco nucleofilo di ammine, dove si è visto che la costante di addizione è 1-2 ordini di grandezza più piccola per il propilene rispetto all'etilene.<sup>13,14</sup>

Per confermare tale ipotesi è stato eseguito un esperimento di reazione competitiva, che è stato monitorato all'NMR. È stato preparato un campione NMR contenente quantità equimolari (10  $\mu\text{mol}$ ) di complesso etilenico **1A** e complesso propilenico **10A**, un piccolo eccesso di 1,3,5-trimetossibenzene e 3  $\mu\text{L}$  di acqua in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ . In queste condizioni il 75% del complesso etilenico viene trasformato nel derivato  $\sigma$ -alchilico **2A**, mentre solo l'1% del complesso propilenico si trasforma nelle specie corrispondenti **11A** e **12A**. Questo ha consentito di valutare la costante  $K = K_i^{\text{eti}} / K_i^{\text{prop}}$  indicando che l'addizione al complesso propilenico è davvero termodinamicamente meno favorita con una costante  $K_i^{\text{prop}}$  di almeno due ordini di grandezza inferiore a quella relativa alla reazione di addizione dell'etilene,  $K_i^{\text{eti}}$ .



Il complesso del palladio [Pd(PNP)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**1B**) risulta essere meno reattivo dell'analogo del platino (**1A**) nelle reazioni catalitiche.

A temperatura ambiente, con l'1,3,5-trimetossibenzene non si osserva reazione; mentre, con l'1,3-dimetossibenzene dopo 48 ore, si osservano solo tracce del prodotto di coupling **3**. A 70 °C, dopo 24 ore ed utilizzando 30 eq. di 1,3-dimetossibenzene in pressione di etilene a 7 atm, si osserva una modesta attività catalitica con la conversione del 35% del substrato organico a dare una miscela composta dai prodotti di coupling **3**, **4** e **5** (la loro abbondanza molare è, rispettivamente, 85%, 10% e 5%) (FIG. 40 / TABELLA X).

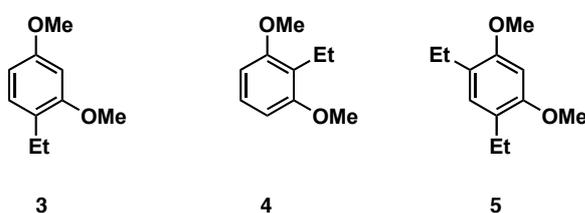


FIG. 40

 TABELLA X: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e 1,3-dimetossibenzene.<sup>a</sup>

solvente	arene	n° eq	substrato reagito (%)	<i>t. o.n.</i>	distribuzione prodotti (mol %)		
					<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
MeNO <sub>2</sub>	DMB	30	35	11	85	10	5

<sup>a</sup> [**1B**] = 0.1M prima dell'aggiunta del substrato; t = 24 h; T = 70 °C; p = 7 atm.

Anche nel caso del complesso **1B** la reazione di coupling è stata condotta in presenza di una base. La reazione è veloce, dopo un paio di minuti si osserva la completa formazione dei  $\sigma$ -alchil derivati **2B** (per l'1,3,5-trimetossibenzene) e **3B-4B** (per l'1,3-dimetossibenzene) (FIG. 41).

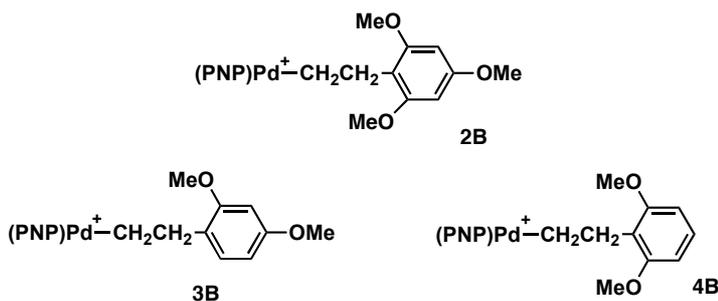


FIG. 41

Questi risultati suggeriscono che, anche nel caso del palladio, la rottura protolitica del legame  $\sigma$  M-C sia lo stadio determinante la velocità dell'intero processo catalitico (SCHEMA IV, PAG. 35).

Per verificare se la più bassa reattività del complesso di palladio rispetto all'analogo del platino sia dovuta ad una minore costante di equilibrio di addizione  $K_i$  o ad una più alta barriera energetica nello stadio di rottura protolitica, è stato effettuato un esperimento in cui è stata monitorata all'NMR la reazione tra una quantità equimolare (10  $\mu$ mol) del complesso etilenico del platino **1A** e del palladio **1B** in presenza di un piccolo eccesso di 1,3,5-trimetossibenzene con 4  $\mu$ L di acqua.

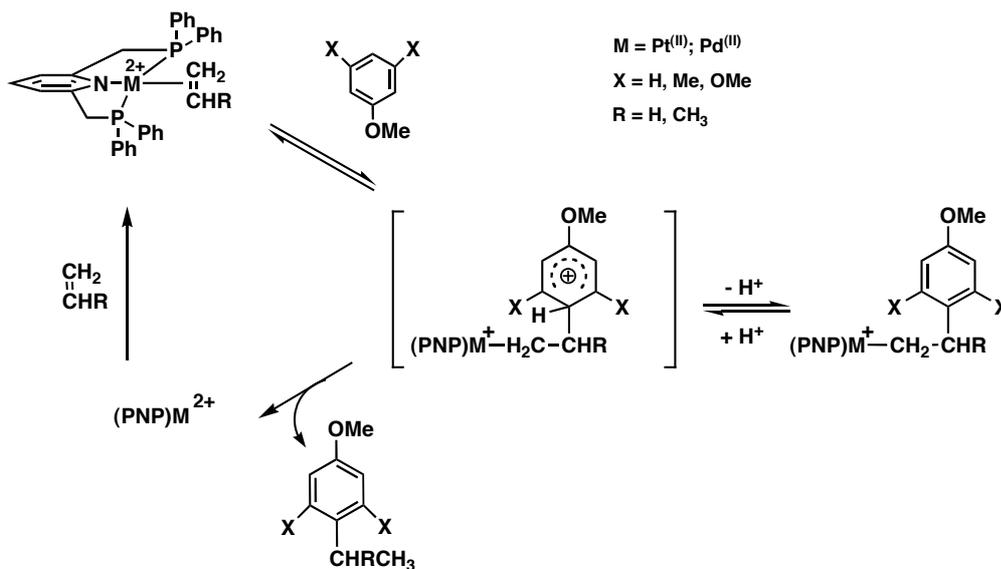
La soluzione ha raggiunto l'equilibrio in pochi minuti e sono state osservate in soluzione le quattro specie (**1A**, **1B**, **2A**, **2B**) le cui abbondanze relative sono state determinate mediante l'integrazione dei segnali corrispondenti nella miscela di equilibrio.

Queste integrazioni conducono ad una stima per il rapporto tra le costanti  $K_i^{(Pt)}/K_i^{(Pd)}$  di circa 8. Tale valore non è grande abbastanza da far attribuire la maggiore reattività delle specie di platino nelle reazioni catalitiche soltanto ad una reazione di addizione più favorevole, ma deve avere influenza anche la velocità della reazione di rottura protolitica.

In sostanza deve essere più alta anche la costante di velocità della rottura protolitica per i complessi  $\sigma$ -alchilici del platino rispetto alle specie corrispondenti del palladio.

Quanto affermato non ci sorprende, considerando il meccanismo di protonolisi. Sia che la rottura avvenga tramite addizione ossidativa del protone al metallo sia che avvenga attraverso un'interazione tra il protone stesso, il metallo e gli atomi di carbonio con la formazione di uno stato di transizione con un anello a cinque centri, in entrambi i casi il metallo subisce una totale o parziale addizione ossidativa, che risulta essere più favorevole per il platino che per il palladio, data la minore stabilità per quest'ultimo dello stato di ossidazione (+4).

I risultati riportati dimostrano che la coordinazione a specie dicationiche di Pt<sup>(II)</sup> e di Pd<sup>(II)</sup> aumenta l'elettrofilicità dell'olefina al punto da renderla reattiva nei confronti dell'attacco di anelli aromatici attivati da sostituenti elettron-donatori come i gruppi metossilici.<sup>43</sup> La reazione procede cataliticamente in quanto il protone rilasciato dallo ione arenio intermedio è in grado di rompere il legame  $\sigma$  M-C. (SCHEMA VI)



SCHEMA VI

Quello che si deduce dai risultati mostrati è l'influenza dei sostituenti sull'anello nel determinare le velocità dei due stadi cruciali del processo catalitico (l'attacco nucleofilo dell'anello aromatico all'olefina coordinata e la rottura protolitica, molto probabilmente intramolecolare, del legame  $\sigma$  M-C).

Al diminuire dell'attivazione dell'anello aromatico diminuisce la velocità dell'attacco nucleofilo ma, contemporaneamente, aumenta la velocità della rottura protolitica; così, nel delicato equilibrio tra i due effetti un anello aromatico meno attivato nelle reazioni stechiometriche può essere più reattivo nel processo catalitico, come nel caso dell'anisolo e del 3-metilanisolo rispetto all'1,3-dimetossibenzene e all'1,3,5-trimetossibenzene.

Per quanto riguarda la natura dell'olefina e del metallo, si è osservato che passando dall'etilene al propilene l'attacco nucleofilo è considerevolmente meno favorito, senza che si abbiano effetti sulla velocità della rottura protolitica; mentre, passando dal Pt<sup>(II)</sup> al Pd<sup>(II)</sup>, l'attacco risulta essere meno favorito, ma anche la reazione di rottura protolitica risulta essere più lenta.

<sup>43</sup> M. E. Cucciolito, A. D'Amora, A. Tuzi, A. Vitagliano *Organometallics* **2007**, *26*, 5216-5223.

## IV.1 INTRODUZIONE

Uno dei più importanti metodi usati in sintesi organica per la formazione di nuovi legami C-C è la reazione di Michael,<sup>44</sup> che prevede l'utilizzo di olefine attivate da gruppi elettron-attrattori. (FIG. 42)

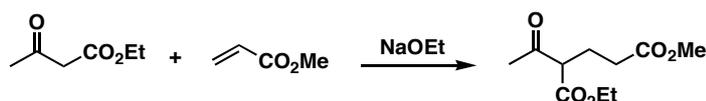


FIG. 42

L'alchilazione di olefine non attivate richiede invece l'uso di nucleofili al C, quali carboanioni fortemente basici<sup>45</sup> e di quantità stechiometriche di un complesso di un metallo di transizione.<sup>46</sup> (FIG. 43)

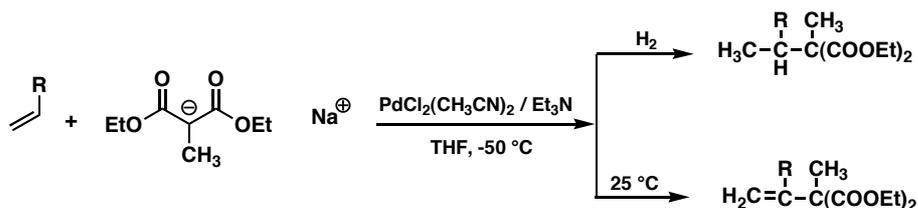


FIG. 43

Solo recentemente sono stati riportati in letteratura i primi esempi di addizione, a semplici olefine, di nucleofili al C stabilizzati, promosse da Pd<sup>(II)</sup> e Pt<sup>(II)</sup>.<sup>47</sup> (FIG. 44)

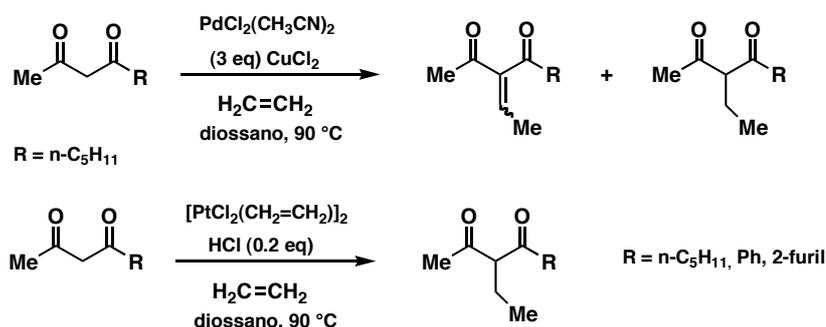


FIG. 44

<sup>44</sup> M. E. Jung, *In Comprehensive Organic Synthesis*; B. M. Trost, L. Fleming, M. F. Semmelhack, Eds.; Pergamon Press: Oxford **1991**, Vol. 4, Cap. 1.1, pp: 1-67.

<sup>45</sup> a) H. Pines, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 155; b) U. M. Dzhemilev, O. S. Vostrikova, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 43; c) A. H. Hoveyda, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5079.

<sup>46</sup> T. Hayashi, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7093.

<sup>47</sup> X. Wang, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2004**, 660-661 ed i riferimenti ivi riportati.

Come naturale estensione dei nostri studi, abbiamo deciso di indagare ulteriormente le possibilità offerte dalla coordinazione di substrati insaturi a siti con doppia carica positiva relativamente all'esplorazione della reattività dei complessi nei confronti di nucleofili al carbonio stabilizzati, quali substrati 1,3-dicarbonilici, tentando così di mettere a punto un ulteriore processo volto alla formazione di nuovi legami C-C a partire da olefine semplici, che operi in condizioni blande.

In effetti, è già stato provato che tali substrati reagiscono con complessi etilenici monocationici di Pt<sup>(II)</sup> in presenza di una base, portando alla formazione dei corrispondenti complessi  $\sigma$ -alchilici (FIG. 45). La successiva rottura del legame  $\sigma$  Pt-C, ad opera di acidi, conduceva alla formazione del prodotto etilato desiderato.<sup>48</sup>

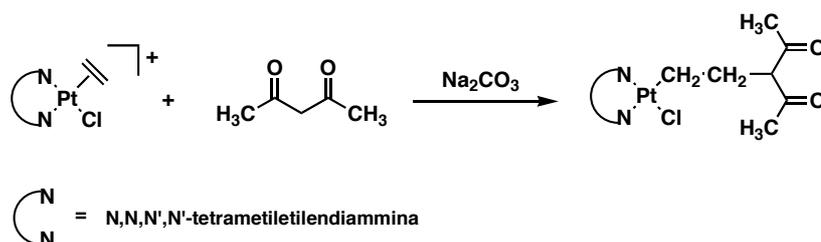


FIG. 45

Nei complessi olefinici dicationici, invece, data la straordinaria attivazione dell'olefina coordinata, il nucleofilo potrebbe attaccare l'alchene senza l'ausilio di una base esterna e quindi liberare un protone abbastanza acido da rompere il legame  $\sigma$  M-C, lasciando il metallo disponibile ad una nuova coordinazione e quindi alla realizzazione di un ciclo catalitico.

In particolare, sono state studiate le reazioni stechiometriche e catalitiche dell'etilene e del propilene con substrati 1,3-dicarbonilici, quali acetilacetone, metilacetoacetato e dimetilmalonato (FIG. 46).

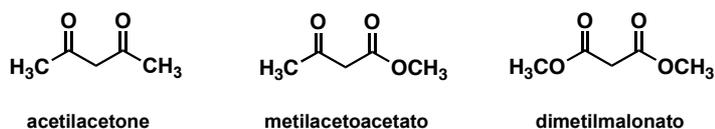


FIG. 46

Tali substrati hanno la comune caratteristica di presentare tautomeria cheto-enolica, dove l'abbondanza relativa delle varie forme cambia a seconda della natura dei gruppi R e R'. (FIG. 47)

48 F. P. Fanizzi, F. P. Intini, L. Maresca, G. Natile *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 309.

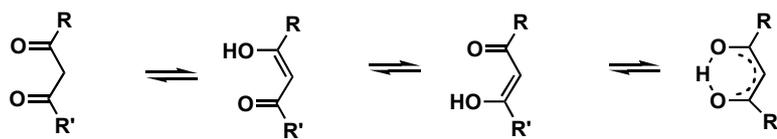


FIG. 47

In particolare, si osserva che l'abbondanza della forma enolica è minore per il metilacetoacetato rispetto all'acetilacetone, mentre per il dimetilmalonato risulta praticamente nulla.

Il complesso [Pt(PNP)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**1A**) è stato fatto reagire con un eccesso dei substrati 1,3-dicarbonilici in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, in presenza di etilene, monitorando la reazione a diversi intervalli di tempo mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR, al fine di verificare l'effettiva reattività di questi nucleofili.

Questa prova preliminare condotta in presenza del dimetilmalonato ha dato esito negativo; infatti dopo 48 ore dal mescolamento dei reagenti, non si è osservata alcuna reattività.

Un comportamento del tutto diverso è stato riscontrato per gli altri due substrati. Dopo pochi minuti dal mescolamento dei reagenti, sia per l'acetilacetone che per il metilacetoacetato, comparivano dei segnali di piccola intensità, la quale restava pressoché costante nel tempo. Questi segnali sono attribuibili ad un frammento alchilico del tipo Pt-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R come confermato dal confronto con i dati di caratterizzazione del complesso alchilico isolato, di cui si discuterà in seguito. Dopo circa 40 minuti, cominciavano ad emergere nuovi segnali attribuibili ai corrispondenti prodotti di coupling, la cui intensità aumentava lentamente nel tempo; infine, dopo 48 ore, per entrambi i substrati si è raggiunta una conversione quasi totale nei derivati monoalchilati (**1E/1E-en** e **1F**) e dialchilati (**2E** e **2F**). (FIG. 48)

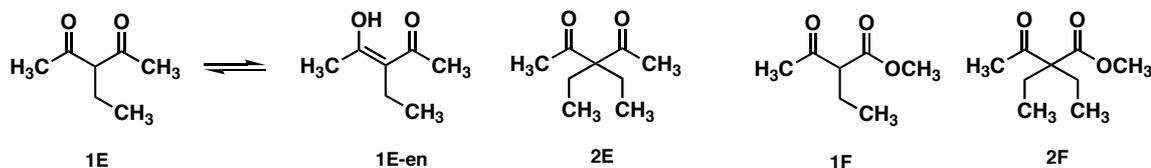


FIG. 48

La rottura spontanea del legame  $\sigma$  Pt-C ad opera del protone rilasciato dal substrato dicarbonilico indica che la reazione può, di fatto, essere catalitica.

Alla luce di queste considerazioni, è stata realizzata la reazione di coupling usando una soluzione 0.1 M del complesso **1A** in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, a temperatura ambiente, in presenza di etilene (1 atm) e di 15 equivalenti di substrato. Dopo 24 ore, è stata ottenuta una conversione nei prodotti di coupling dell'85% per l'acetilacetone e dell'87% per il metilacetoacetato.

Dato che i risultati ottenuti sono stati soddisfacenti, si è deciso di cambiare le condizioni di reazione (temperatura, pressione di etilene e concentrazione di substrato) al fine di migliorare l'efficienza del processo catalitico.

I risultati sono riassunti in TABELLA XI e TABELLA XII.

TABELLA XI: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene ed acetilacetone in varie condizioni<sup>a</sup>

voce n°	n° di eq.	p (atm)	T (°C)	<i>t.o.n.</i>	substrato reagito (%)	distribuzione dei prodotti (%)	
						1E	2E
1	15	1	25	15	85	86	14
2	30	1	25	4	13	100	0
3	15	7	25	15	85	86	14
4	30	7	25	16	50	96	4
5	50	1	70	89	100	22	78
6	50	7	70	95	100	10	90
7	100	1	70	13	13	100	0
8	100	7	70	35	34	98	2

<sup>a</sup> [1A] = 0.10 M in nitrometano prima dell'aggiunta del substrato; t = 24 h.

TABELLA XII: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e metilacetoacetato in varie condizioni catalitiche<sup>a</sup>

voce n°	n° di eq.	p (atm)	T (°C)	<i>t.o.n.</i>	substrato reagito (%)	distribuzione dei prodotti (%)	
						1F	2F
1'	15	1	25	15	87	82	18
2'	30	1	25	29	87	88	12
3'	15	7	25	15	87	85	15
4'	30	7	25	30	90	88	12
5'	75	1	70	140	100	13	87
6'	75	7	70	144	100	8	92
7'	100	7	70	142	100	58	42

<sup>a</sup> [1A] = 0.10 M in nitrometano prima dell'aggiunta del substrato; t = 24 h.

Dai risultati riportati nelle TABELLE XI e XII, si osserva un rilevante incremento dell'attività del complesso etilenico all'aumentare della temperatura (voci 3-6, 2'-5'). Per quanto riguarda l'aumento della concentrazione di substrato, si osserva un diverso effetto: nel caso del metilacetoacetato si registra un considerevole aumento di attività (voci 3'-4'), mentre per l'acetilacetone, si riscontra un notevole effetto inibente sull'attività del complesso (voci 1-2, 5-7, 6-8). Presumibilmente, questa diminuzione potrebbe essere attribuita al fatto che l'acetilacetone compete con l'etilene nella coordinazione al centro metallico. In questa ottica, si era ipotizzato che la forma enolica dell'acetilacetone potesse sostituire l'etilene coordinato al platino e formare il complesso  $[\text{Pt}(\text{PNP})((\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}=\text{CHCOCH}_3)]^{2+}$ , riducendo così la concentrazione in soluzione della specie attiva del processo. Si è tentato, quindi, di sintetizzare il complesso ipotizzato, sia attraverso una reazione di scambio dell'etilene coordinato al complesso 1A con un eccesso di acetilacetone, sia mediante una reazione di sostituzione dell'alogenuro nel complesso  $[\text{Pt}(\text{PNP})\text{I}]$  con l'acetilacetone in presenza di un sale di argento. In entrambi i casi è stata però ottenuta una miscela di prodotti di cui non è stato possibile identificare la natura. È anche possibile che l'acetilacetone sposti l'etilene coordinandosi in forma anionica a dare una specie contenente un legame  $\sigma$  Pt-C,<sup>49</sup> cedendo il protone ad una molecola di acetilacetone libera in soluzione. Questo spiegherebbe l'effetto inibente pressoché quadratico dell'eccesso di acetilacetone sulla resa della reazione catalitica, perché l'eccesso di acetilacetone favorirebbe la produzione di ioni  $\text{acac}^-$  attraverso la sottrazione di protoni.

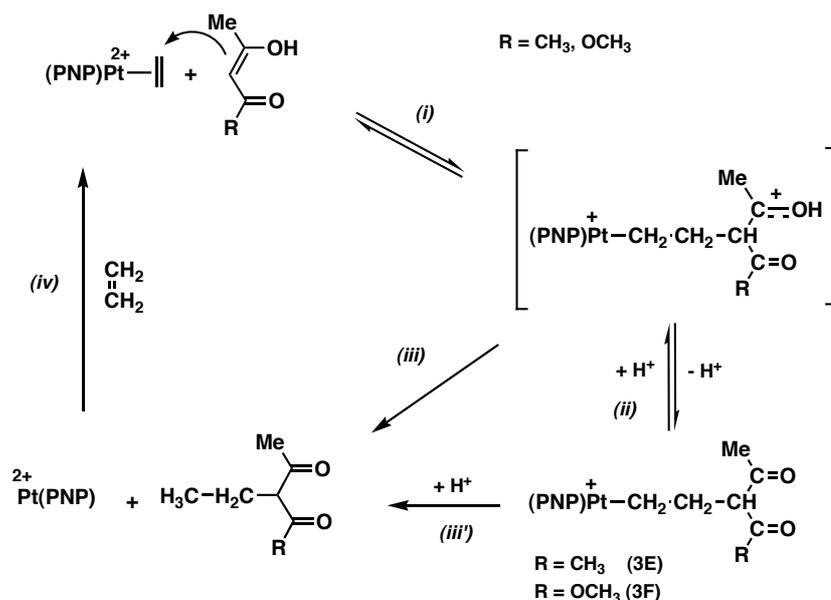


Infine, l'aumento della pressione di etilene non ha avuto alcun effetto sull'attività nel caso del metilacetoacetato (voci 1'-3', 5'-6'), mentre si è riscontrato un lieve effetto positivo nelle prove condotte con un'alta concentrazione di acetilacetone (voci 2-4, 7-8). Molto probabilmente, la maggiore pressione di etilene sfavorisce l'interazione tra l'acetilacetone ed il platino.

In linea con queste osservazioni, alla luce degli studi effettuati sugli anelli aromatici (CAP. III) e di studi riportati in letteratura,<sup>50</sup> il meccanismo ipotizzato per il ciclo catalitico è il seguente (SCHEMA VII):

<sup>49</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson *Chimica Inorganica* 3<sup>a</sup> Ed., 1984, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, pp. 173.

<sup>50</sup> H. Qian, R. A. Widenhofer, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2056-2057.



SCHEMA VII

Nel primo stadio (i) del ciclo catalitico, il composto carbonilico si addiziona all'etilene coordinato, formando un complesso alchilico transiente. Questo stadio di addizione nucleofila è veloce; infatti, come precedentemente descritto, immediatamente dopo il mescolamento dei reagenti si osservano, all'NMR, i segnali del complesso (3E/3F); tali segnali non appartengono al complesso alchilico transiente, ma al prodotto deprotonato dall'acqua presente nell'ambiente di reazione.

Infine, la rottura protolitica del legame  $\sigma$  Pt-C (iii), conduce, mediante uno step irreversibile e lento, alla formazione del prodotto alchilato e lascia un sito di coordinazione disponibile sul metallo, al quale può coordinarsi una nuova molecola di etilene, rendendo possibile così la chiusura del ciclo catalitico (iv).

Non è ben chiaro se la protonolisi sia di tipo intramolecolare (con formazione di uno stato di transizione contenente un anello a sette termini), o se avvenga ad opera di un protone che sia prima trasferito ad una molecola d'acqua presente nell'ambiente di reazione o al solvente stesso e poi tagli il legame Pt-C (intermolecolare). In quest'ultimo caso, il più probabile, la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C può avvenire direttamente sul complesso alchilico (iii'), senza ripassare per la specie transiente.

Infine, il prodotto di coupling ha ancora un protone sul C centrale, e quindi può a sua volta subire l'attacco elettrofilo dall'etilene coordinato al centro metallico, portando così alla formazione di un prodotto di coupling dietilato.

#### IV.2.1 DERIVATI Pt-ALCHILICI

I complessi Pt-alchilici sono stati preparati seguendo una procedura simile a quella usata per la sintesi di analoghi complessi derivati da anelli aromatici attivati.

In particolare, la reazione tra il complesso  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{SbF}_6)_2$  (**1A**) con un leggero eccesso dei substrati 1,3-dicarbonilici in presenza di una base ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ha condotto alla formazione dei corrispondenti derivati  $\sigma$ -alchilici.

In queste condizioni, la reazione di formazione del  $\sigma$ -derivato dall'acetilacetone è risultata completa dopo soli 30 minuti, mentre nel caso del metilacetacetato la totale trasformazione nel corrispondente complesso alchilico ha necessitato di almeno 12 ore.

La stessa reazione è risultata considerevolmente più veloce (10 min) facendo reagire il complesso etilenico **1A** direttamente con i sali sodici sia dell'acetilacetone che del metilacetacetato. I complessi alchilici  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COMe})_2)](\text{SbF}_6)$  (**3E**) e  $[\text{Pt}(\text{PNP})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COMe})(\text{COOMe}))](\text{SbF}_6)$  (**3F**), (FIG. 49), sono stati isolati e caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -NMR.

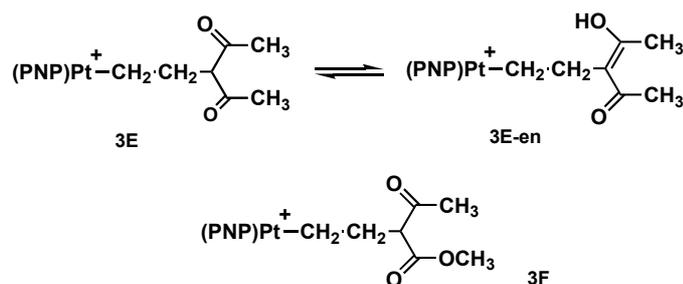


FIG. 49

Allo scopo di rompere il legame  $\sigma$  Pt-C, i complessi **3E** e **3F** sono stati trattati con un eccesso di acido forte,  $\text{HCl}$  (g). Nel caso del complesso alchilico **3E** si è osservato solo per il 15% la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C con conseguente formazione del prodotto etilato, mentre per la maggior parte (85%) è stata verificata la retrogradazione dell'attacco nucleofilo con formazione di etilene, acetilacetone e  $[\text{Pt}(\text{PNP})\text{Cl}]\text{Cl}$ . (FIG. 50)

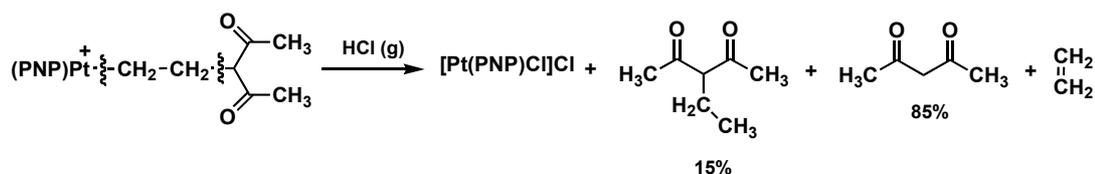


FIG. 50

Il  $\sigma$ -derivato dal metilacetoacetato (**3F**) ha privilegiato, invece, la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C, conducendo ad una maggiore percentuale del prodotto etilato (67%), mentre solo il 33% del complesso di partenza ha subito la rottura del legame C-C, con formazione del metilacetoacetato, etilene ed il complesso [Pt(PNP)Cl]Cl. (FIG. 51)

Ad ulteriore conferma della natura del complesso **3F**, una soluzione in diclorometano e metanolo di quest'ultimo è stata trattata con NaBH<sub>4</sub>, che ha causato la rottura del legame  $\sigma$  Pt-C, portando alla formazione del prodotto alcolico etilato. (FIG. 51)

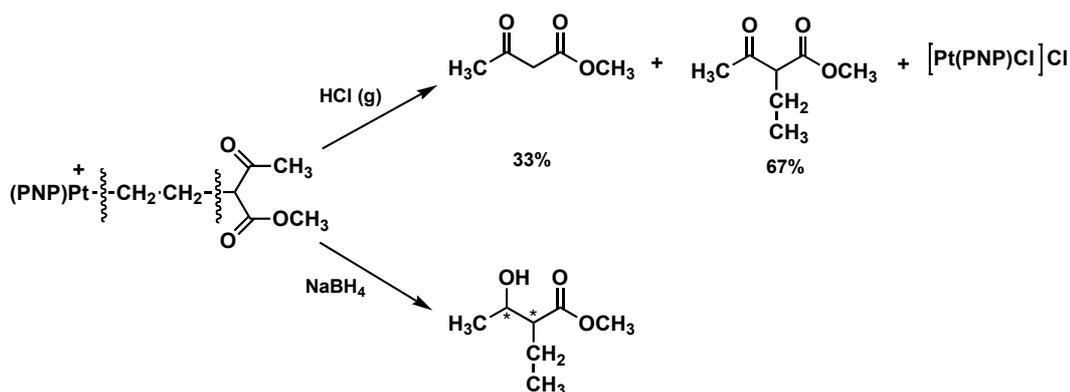


FIG. 51

I risultati riscontrati nella reazione con HCl, suggeriscono che oltre allo stadio *ii* anche lo stadio *i* del ciclo catalitico (SCHEMA VII, PAG. 54) sia reversibile, in quanto la reazione dei complessi **3E** e **3F** con acido provoca, almeno in parte, la rottura del legame C-C, con formazione del substrato di partenza, realizzando dunque la retrogradazione della reazione di attacco nucleofilo.

Allo scopo di ottenere informazioni sulla velocità dell'attacco nucleofilo all'etilene coordinato al centro metallico, il complesso **1A** (0.008 mmol) è stato fatto reagire con 2 equivalenti di substrato 1,3-dicarbonilico, in una soluzione 9/1 di CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, a cui sono stati aggiunti 4  $\mu$ L di H<sub>2</sub>O. Tale reazione è stata seguita nel tempo tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. Dopo 20 minuti dal mescolamento dei reagenti, nel caso dell'acetilacetone, è stata osservata la completa conversione nel  $\sigma$ -derivato, mentre nel caso del metilacetoacetato si è ottenuta una conversione del 15%, che ha raggiunto il 50% dopo circa 3 ore e 30 minuti.

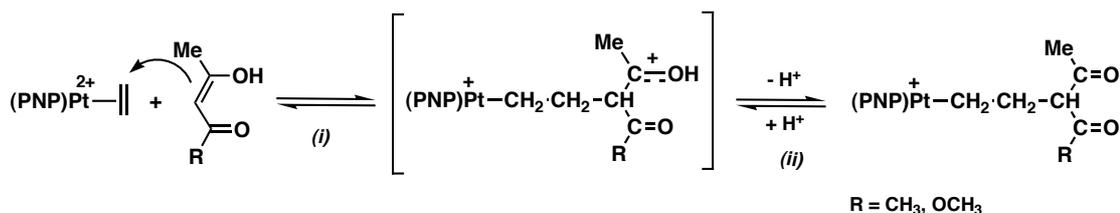


FIG. 52

Poiché la reazione di deprotonazione della specie transiente (*ii*) è veloce e favorita, ragionevolmente si può presumere che la differenza nella velocità di reazione di formazione del  $\sigma$  derivato sia attribuibile allo stadio di attacco nucleofilo (*i*), che risulta più veloce per l'acetilacetone rispetto al metilacetoacetato. (FIG.52)

IV.3 REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pd(PNP)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

La reattività dei due substrati 1,3-dicarbonilici è stata indagata anche nei confronti del complesso [Pd(PNP)(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**1B**) realizzando una prova analoga a quella precedentemente descritta per il complesso etilenico di Pt<sup>(II)</sup> (PAR. IV.2), ed osservando una reattività molto simile:

- ✓ formazione del frammento alchilico Pd-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R negli istanti successivi al mescolamento dei reagenti, i cui segnali sono stati confermati dal confronto con i dati di caratterizzazione del complesso alchilico isolato, di cui si discuterà in seguito;
- ✓ conversione quasi totale dei due substrati dopo 48 ore nei due possibili prodotti di coupling (**1E** e **2E** per l'acetilacetone; **1F** e **2F** per il metilacetacetato; (FIG. 48, PAG. 51).

Dunque, anche in questo caso è stata verificata la possibilità di ottenere un processo catalitico. I risultati ottenuti, conducendo la reazione di coupling in diverse condizioni, sono riportati nelle TABELLE XIII e XIV.

TABELLA XIII: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene ed acetilacetone in varie condizioni<sup>a</sup>

voce n°	n° di eq.	p (atm)	T (°C)	t.o.n.	substrato reagito (%)	distribuzione dei prodotti (%)	
						<b>1E</b>	<b>2E</b>
<b>1</b>	15	1	25	15	100	100	0
<b>2</b>	30	1	25	31	100	98	2
<b>3</b>	15	7	25	15	100	98	2
<b>4</b>	30	7	25	31	100	98	2
<b>5</b>	30	1	70	42	100	61	39
<b>6</b>	100	1	70	105	100	95	5
<b>7</b>	100	7	70	108	100	92	8

<sup>a</sup> [**1B**] = 0.10 M in nitrometano prima dell'aggiunta del substrato; t = 24 h.

TABELLA XIV: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra etilene e metilacetoacetato in varie condizioni catalitiche<sup>a</sup>

voce n°	n° di eq.	p (atm)	T (°C)	t.o.n.	substrato reagito (%)	distribuzione dei prodotti (%)	
						1F	2F
1'	15	1	25	7	46	100	0 <sup>b</sup>
2'	30	1	25	10	33	94	6
3'	15	7	25	6	40	100	0 <sup>b</sup>
4'	30	7	25	10	33	97	3
5'	75	1	70	85	100	87	13
6'	75	7	70	85	100	87	13

<sup>a</sup> [1B] = 0.10 M in nitrometano prima dell'aggiunta del substrato; t = 24 h.

<sup>b</sup> Trovato in tracce (< 0.4%).

Dai risultati ottenuti si è osservata una soddisfacente attività catalitica del complesso etilenico di Pd<sup>(II)</sup>; essa risulta essere indipendente dalla variazione della pressione di etilene (voci 1-3; 6-7; 2'-4'; 5'-6'), ma fortemente influenzata dall'aumento della temperatura, che ne determina infatti un netto incremento (voci 2-5; 2'-5'). Infine, l'aumento della concentrazione di substrato risulta avere un effetto positivo sull'attività del complesso specie nel caso dell'acetilacetone (voci 1-2; 3-4), mentre l'effetto sembra più modesto nel caso del metilacetoacetato (1'-2'; 3'-4'). È interessante notare che l'effetto di inibizione del catalizzatore da parte dell'eccesso di acetilacetone, che è molto evidente e marcato nel caso del complesso di platino 1A, è invece del tutto assente nel caso del complesso di palladio 1B. Se l'ipotesi esplicativa del fenomeno, formulata a PAG. 53, fosse corretta, potrebbe anche essere razionalizzata la mancata inibizione nel caso del palladio. Infatti, per questo metallo, un addotto contenente un legame  $\sigma$  M-C risulterebbe meno stabile.

IV.3.1 *DERIVATI Pd-ALCHILICI*

La reazione del complesso  $[\text{Pd}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{SbF}_6)_2$  (**1B**) con un leggero eccesso di substrato 1,3-dicarbonilico, in presenza di  $\text{H}_2\text{O}$ , ed in soluzione satura di etilene, ha condotto alla formazione dei corrispondenti  $\sigma$ -derivati di  $\text{Pd}^{\text{(II)}}$ , (**4E**) per l'acetilacetone e (**4F**) per il metilacetoacetato, (FIG. 53), che sono stati isolati e caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -NMR.

In questo caso, la presenza di etilene in soluzione è necessaria per evitare lo spostamento dell'etilene coordinato al palladio da parte dell'acqua.<sup>14b</sup>

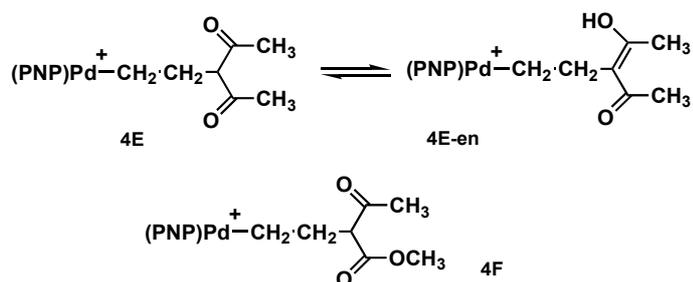


FIG. 53

Trattando il complesso **4E** con  $\text{HCl}$  (g) si osserva che solo il 28% ha subito la rottura del legame  $\sigma$  Pd-C, mentre per la maggior parte (72%) si è verificata la retrogradazione dell'attacco nucleofilo con formazione di etilene, acetilacetone e  $[\text{Pd}(\text{PNP})\text{Cl}]\text{Cl}$  (FIG. 54).

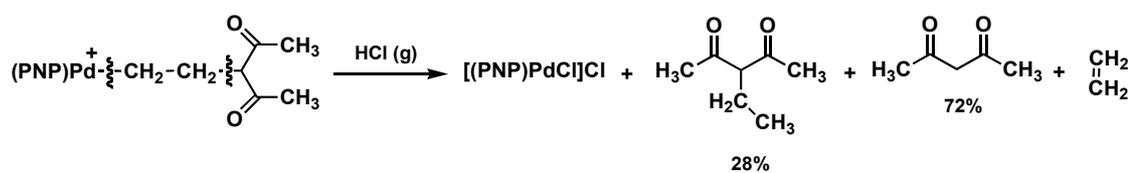


FIG. 54

Il complesso alchilico **4F** trattato sia con acido che con  $\text{NaBH}_4$  ha subito la completa rottura del legame  $\sigma$  Pd-C, con conseguente formazione rispettivamente del prodotto etilato e del derivato alcolico etilato. (FIG. 55)

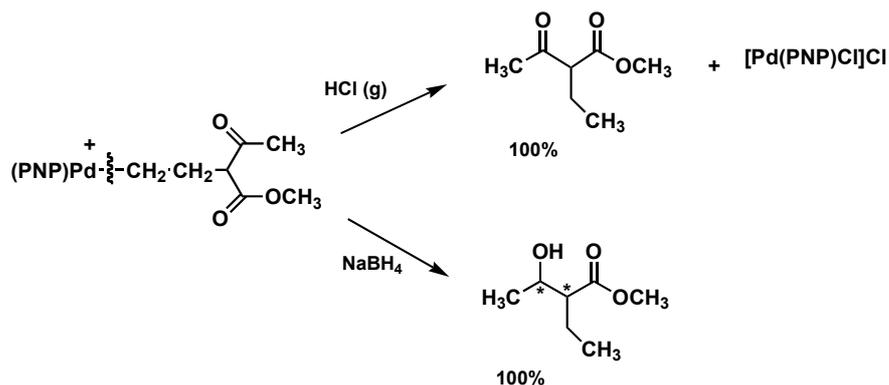


FIG. 55

La reattività nei confronti dell'acido cloridrico dei complessi alchilici di Pd<sup>(II)</sup> è risultata essenzialmente in linea con quanto osservato per gli analoghi  $\sigma$ -derivati di Pt<sup>(II)</sup>; ossia i complessi alchilici derivati dall'acetilacetone privilegiano la rottura del legame C-C, con conseguente retrogradazione della reazione di attacco nucleofilo, mentre quelli derivati dal metilacetoacetato favoriscono la rottura del legame  $\sigma$  M-C.

Tale differenza di reattività può essere dovuta alla maggiore basicità del  $\sigma$ -derivato dall'acetilacetone, che dirige l'attacco del protone sul carbonio centrale del substrato dicarbonilico piuttosto che sul legame  $\sigma$  M-C.

Anche in questo caso è stato effettuato un esperimento seguito nel tempo mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR per ottenere informazioni sulla velocità dell'attacco nucleofilo all'etilene coordinato al centro metallico.

Il complesso **1B** (0.009 mmol) è stato fatto reagire con 2 equivalenti di substrato 1,3-dicarbonilico, in una soluzione 9/1 di CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, a cui sono stati aggiunti 4  $\mu$ L di H<sub>2</sub>O. Dopo 1 ora dal mescolamento dei reagenti, nel caso dell'acetilacetone, è stata osservata la completa conversione nel  $\sigma$ -derivato; mentre nel caso del metilacetoacetato, dopo 1 ora dal mescolamento, è stata ottenuta una conversione del 70%. Questo esperimento ha confermato che lo stadio di attacco nucleofilo è più veloce per l'acetilacetone.

IV.4 REATTIVITÀ DEL COMPLESSO [Pt(PNP)(CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Un solo esperimento è stato infine condotto per verificare la reattività del complesso propilenico [Pt(PNP)(CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>)](SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**10A**) nei confronti dell'acetilacetone in una reazione catalitica.

La reazione condotta a 70 °C e ad una pressione di 2 atm ha dato risultati soddisfacenti: è stata registrata una conversione del 60 % nell'unico prodotto di coupling (**5E**). (FIG. 56 / TABELLA XV)

TABELLA XV: Resa e distribuzione dei prodotti nella reazione tra propilene e acetilacetone.<sup>a</sup>

solvente	n° eq	substrato reagito (%)	<i>t. o.n.</i>	distribuzione prodotti (mol %)
				<b>5E</b>
MeNO <sub>2</sub>	30	60	18	100

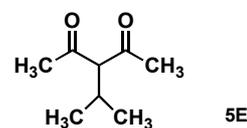


FIG. 56

<sup>a</sup> [**10A**] = 0.10 M in nitrometano prima dell'aggiunta del substrato; t = 24 h; T = 70 °C; p = 2 atm;

La reazione del complesso propilenico **10A** con 2 equivalenti di acetilacetone, in presenza di una base (H<sub>2</sub>O), in atmosfera di propilene, ha condotto alla formazione del complesso alchilico corrispondente [Pt(PNP)(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH(COMe)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>) (**6E**). Tale complesso è stato isolato e caratterizzato tramite spettroscopia <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C-NMR. (FIG. 57)

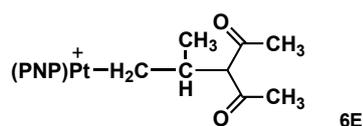


FIG. 57

Infine, il trattamento del σ-derivato con HCl (g) ha provocato la rottura del legame C-C, conducendo alla formazione dell'acetilacetone, propilene e [Pt(PNP)Cl]Cl. (FIG. 58)

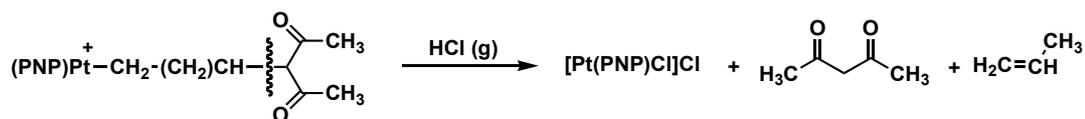


FIG. 58

I risultati riportati dimostrano che la coordinazione a specie dicationiche di Pt<sup>(II)</sup> e di Pd<sup>(II)</sup> aumenta l'elettrofilicità dell'olefina al punto da renderla reattiva nei confronti dell'attacco di nucleofili al carbonio deboli e poco basici, quali olefine ricche di elettroni, anelli aromatici attivati e substrati 1,3-dicarbonilici. In particolare, è stato osservato che questi deboli nucleofili sono capaci di attaccare l'alchene senza l'ausilio di una base esterna, liberando un protone abbastanza acido da rompere il legame  $\sigma$  M-C, e lasciando il metallo disponibile ad una nuova coordinazione e quindi alla realizzazione di un ciclo catalitico.

Questo lavoro di tesi ha quindi fornito ulteriori processi, che operano in condizioni blande, utili alla formazione di nuovi legami C-C a partire da semplici olefine, nel rispetto dell'importante principio dell'*atom economy*.<sup>1</sup> Infatti, l'alchilazione dei substrati studiati ha mostrato un'efficienza relativa all'atomo di carbonio del 100%.

Sebbene l'efficienza dei processi proposti sia moderata, vanno sottolineati alcuni aspetti interessanti.

La reazione di codimerizzazione catalitica di etilene ed olefine tri- e tetra-sostituite che può dare, a seconda dei casi, prodotti vinilici e/o ciclopropanazione può risultare, da un lato, di pratica utilità per l'ottenimento, semplice e selettivo, di  $\alpha$ -olefine aventi lo scheletro CH<sub>2</sub>=CH-CH(Me)-R, mentre dall'altro lato, può rappresentare una potenziale via di sintesi alternativa per la formazione di derivati ciclopropanici.

La reazione di idroarilazione di olefine, invece, presenta un notevole interesse concettuale in quanto rappresenta un esempio di alchilazione di Friedel-Crafts in cui l'attacco elettrofilo all'anello aromatico è condotto da un'olefina attivata dalla coordinazione ad un metallo di transizione e non dalla protonazione assistita da un acido di Lewis, presumibile via attraverso la quale hanno luogo le alchilazioni promosse ad esempio da AlCl<sub>3</sub>.

Infine, per quanto riguarda la natura del metallo, in tutte le reazioni studiate è stata osservata una leggera diminuzione di reattività<sup>51</sup> passando dal Pt<sup>(II)</sup> al Pd<sup>(II)</sup>, d'altro canto già riscontrata in studi precedenti coinvolgenti nucleofili con eteroatomi (acqua, metanolo, ammine aromatiche).<sup>13,14</sup> A prescindere dal tipo di nucleofilo utilizzato, l'attacco all'olefina coordinata genera un derivato  $\sigma$ -alchilico e probabilmente è la minore stabilità dei  $\sigma$ -derivati del palladio rispetto a quelli del platino<sup>52</sup> ad essere responsabile della diversa reattività.

Indipendentemente dai potenziali usi sintetici che le reazioni di alchilazione di areni e dei substrati 1,3-dicarbonilici possano avere, va sottolineato che in questo studio sono stati ampiamente analizzati i singoli passaggi del processo catalitico e sono stati razionalizzati i fattori che controllano i singoli stadi della reazione.

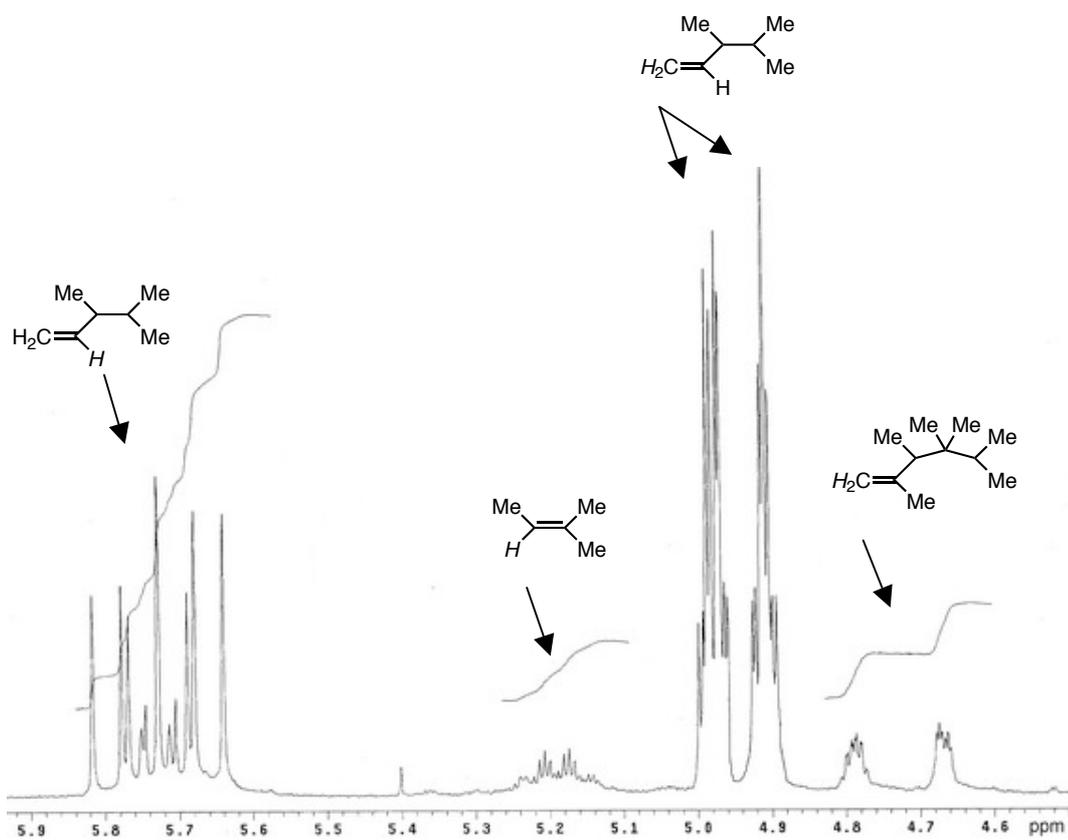
---

<sup>51</sup> Si intende reattività "al netto" degli effetti di inibizione riscontrati nella reazione con acetilacetone promossa dal complesso di platino **1A**.

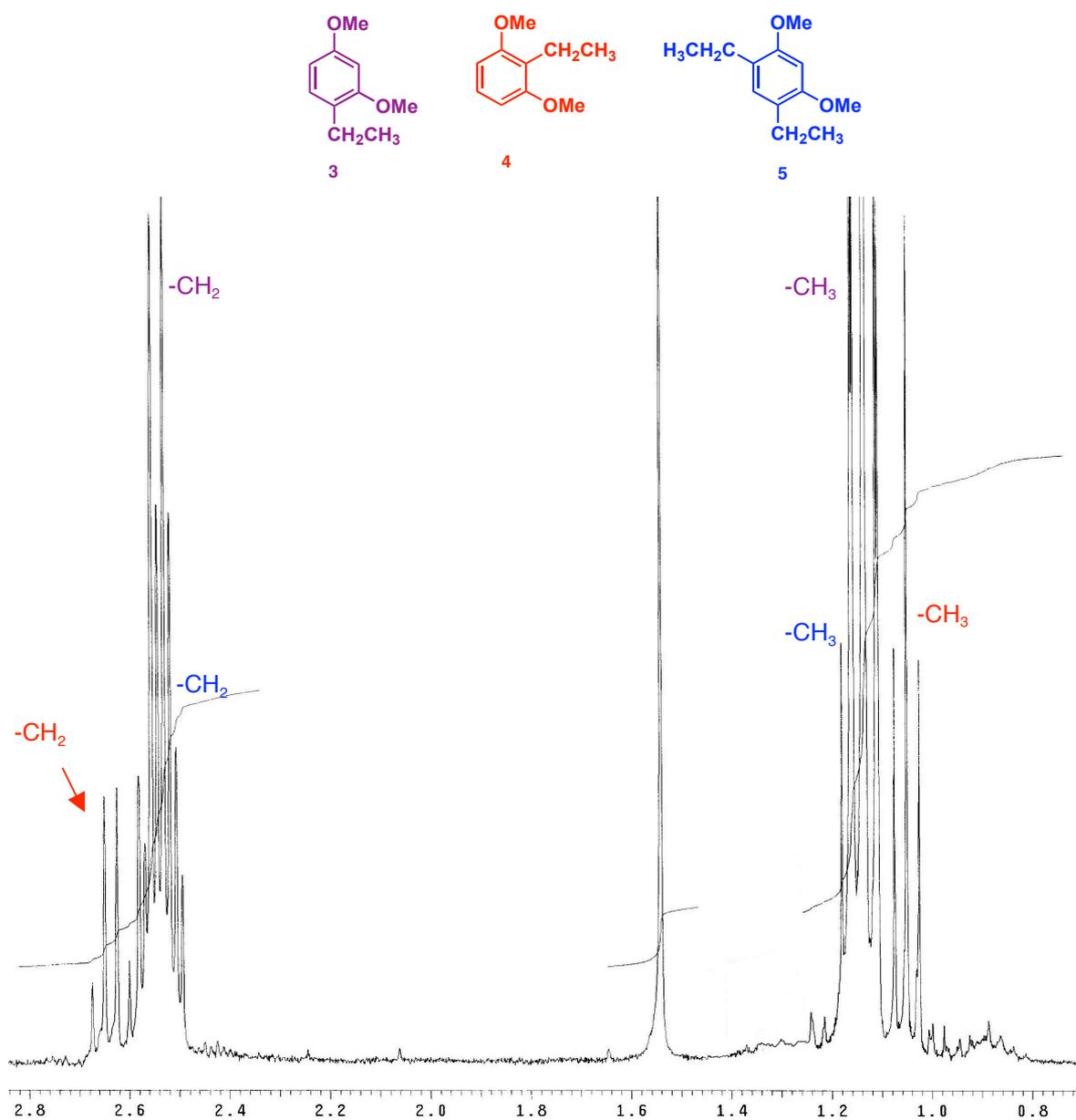
<sup>52</sup> S. A. Macgregor and G. W. Neave, *Organometallics* **2003**, *22*, 4547-4556.

## APPENDICE

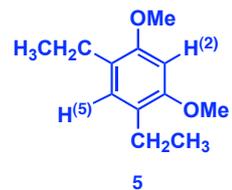
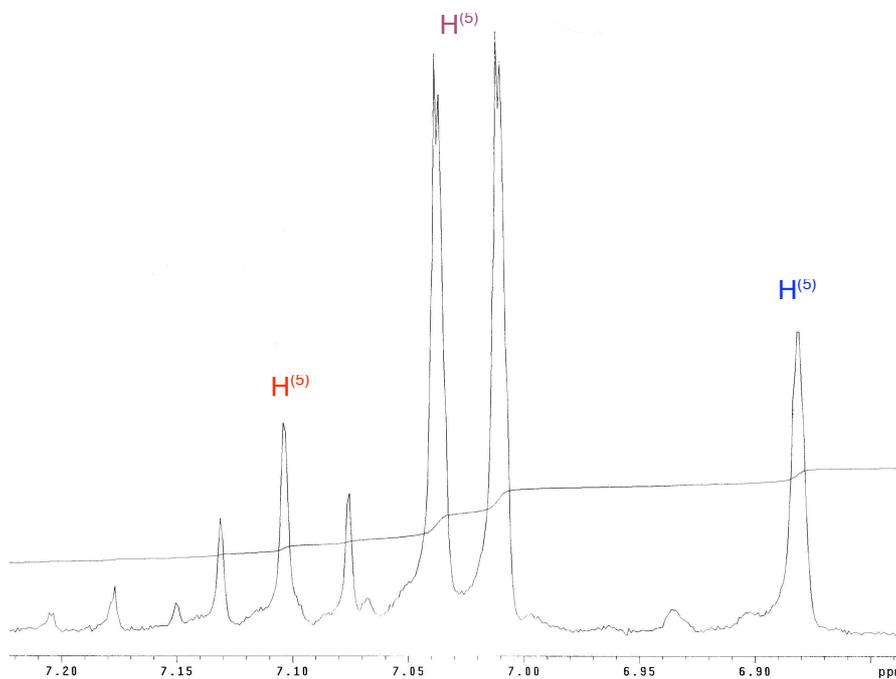
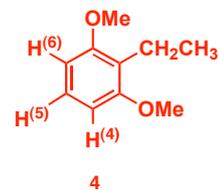
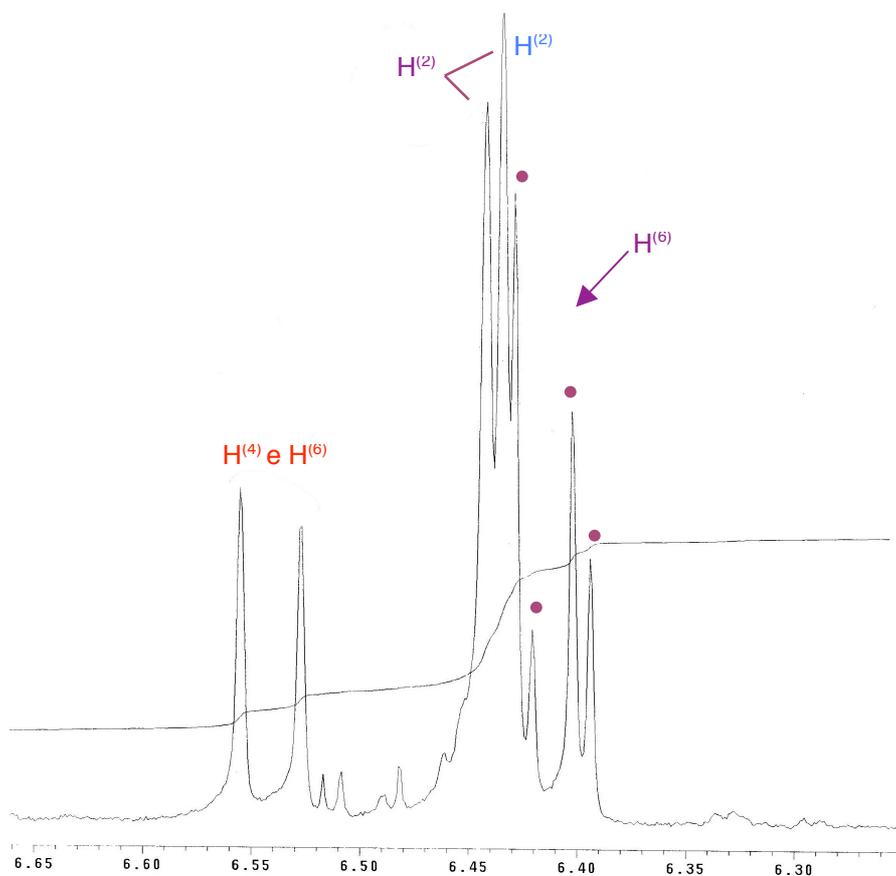
- I. A titolo di esempio si riporta la sezione dello spettro protonico  $^1\text{H-NMR}$  del prodotto di coupling del metil-2-butene. La miscela contiene il metil-2-butene, il derivato vinilico ed il decene.



II. A titolo di esempio si riporta lo spettro protonico  $^1\text{H-NMR}$  della miscela degli areni alchilati derivati dall'1,3-dimetossibenzene.

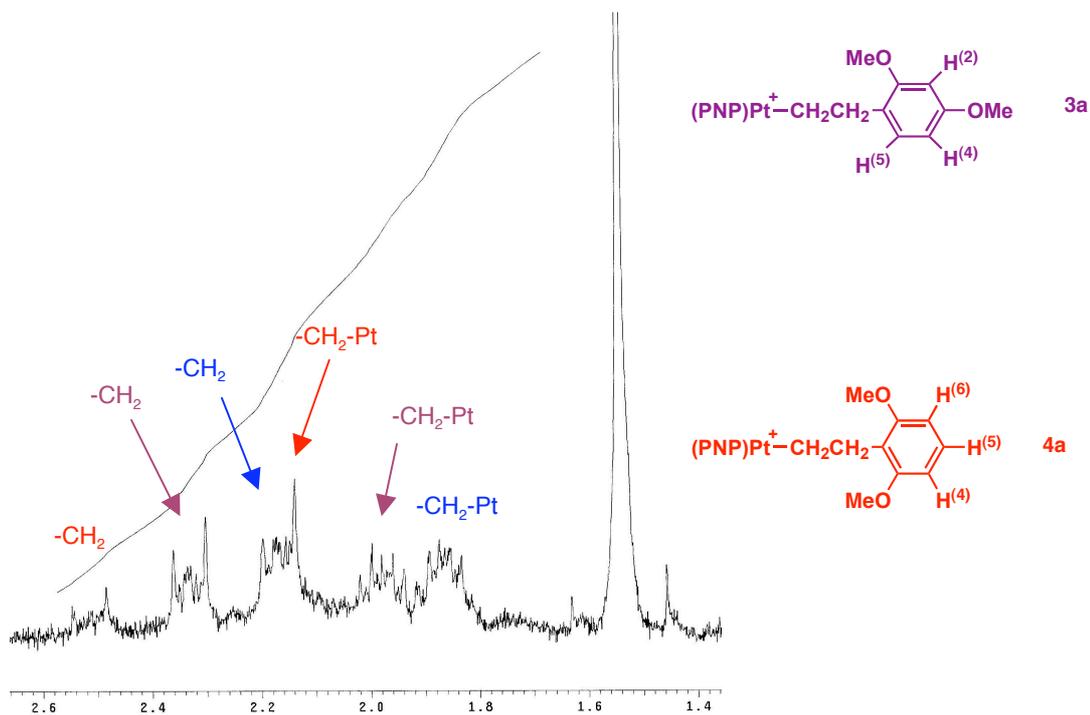


Zona alifatica dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  della miscela degli areni alchilati derivati dall'1,3-dimetossibenzene.

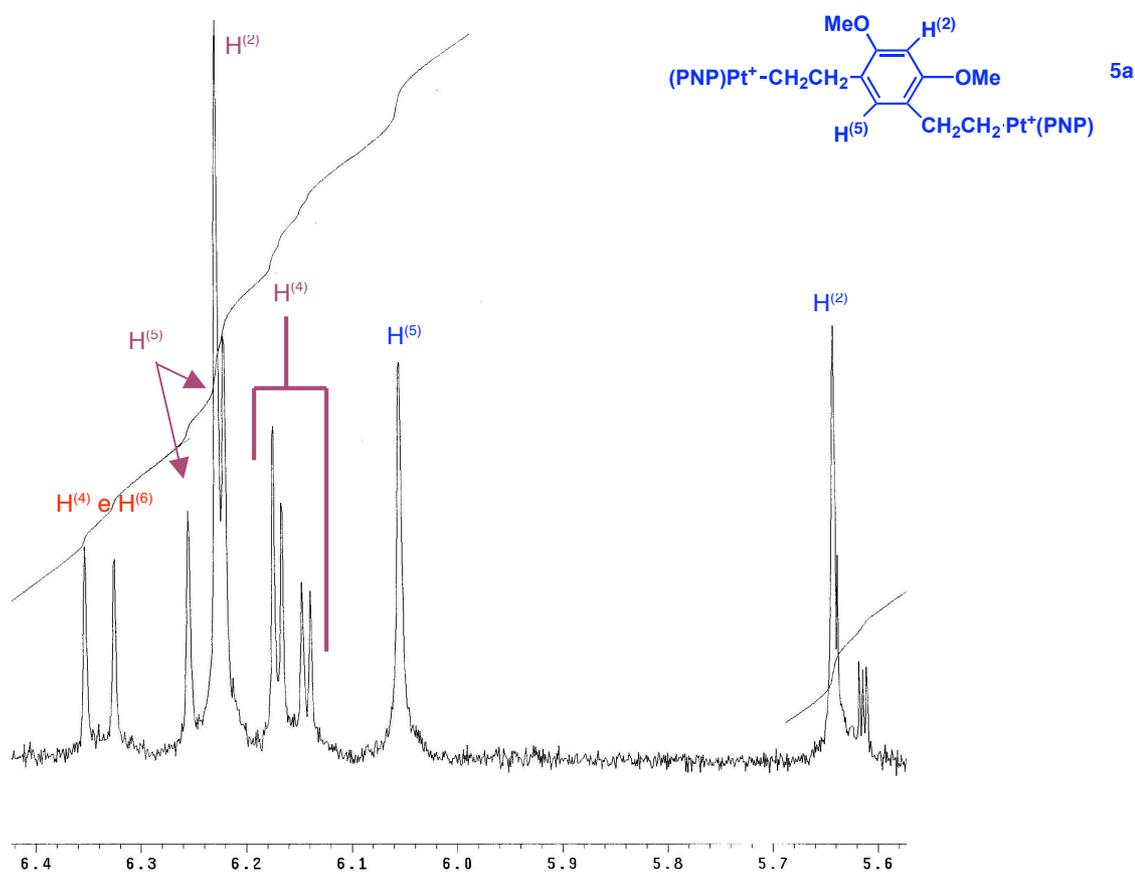


Zone aromatiche dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  della miscela di areni alchilati derivati dall'1,3-dimetossibenzene.

III. A titolo di esempio si riporta lo spettro protonico  $^1\text{H-NMR}$  della miscela dei  $\sigma$ -alchil derivati dall'1,3-dimetossibenzene.

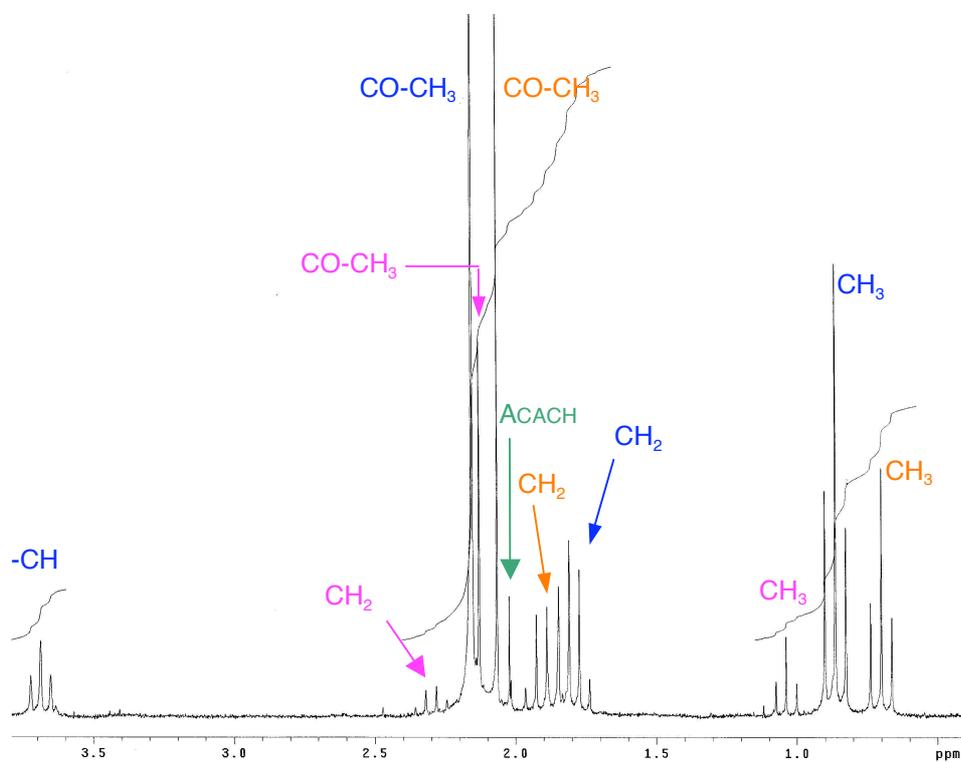
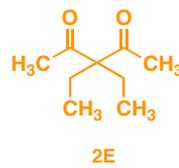
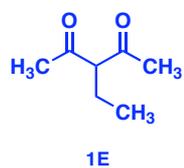


Zona alifatica dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  dei  $\sigma$ -alchil derivati dall'1,3-dimetossibenzene.

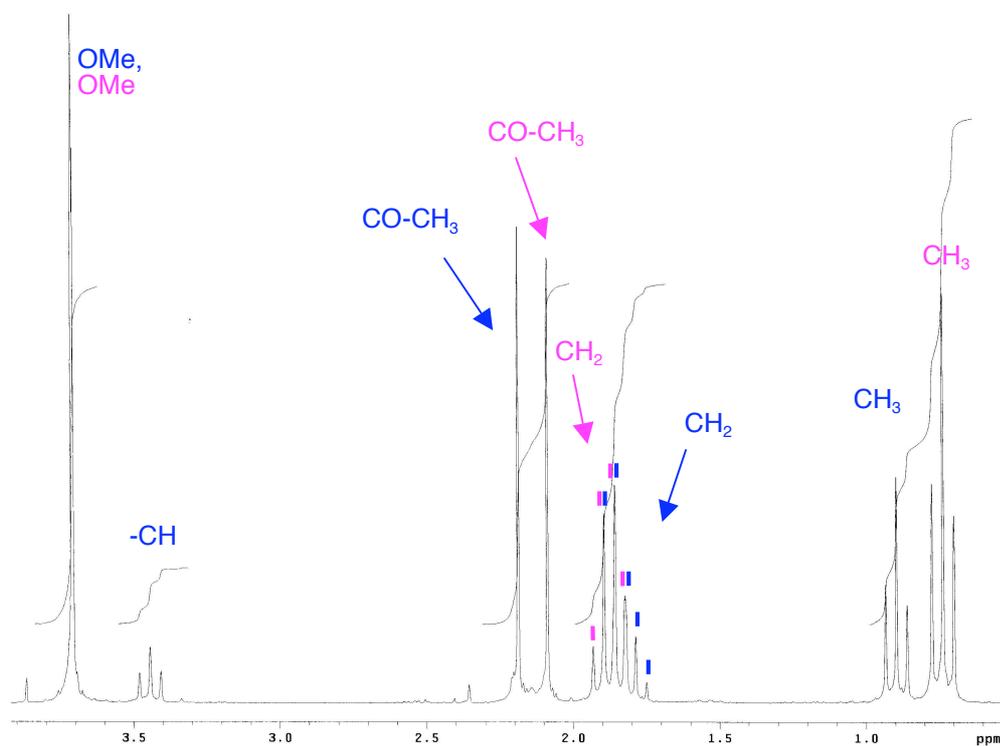


Zona aromatica dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  della miscela di  $\sigma$ -alchil derivati dall'1,3-dimetossibenzene.

IV. E' riportato, a titolo di esempio, la sezione dello spettro protonico  $^1\text{H-NMR}$  dei prodotti di coupling dell'acetilacetone. La miscela contiene acetilacetone (ACACH) e i prodotti alchilati **1E**, **1E-en**, **2E**.



- V. E' riportato, a titolo di esempio, la sezione dello spettro protonico  $^1\text{H-NMR}$  dei prodotti di coupling del metilacetoacetato: **1F**, **2F**.



## PARTE SPERIMENTALE

Le reazioni di sintesi dei complessi monoolefinici  $[M(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CHR})]^{2+}$  ( $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) sono state condotte in accordo alle procedure descritte in letteratura.<sup>13,14</sup> I solventi sono stati distillati prima dell'uso. Il cloruro di metilene è stato distillato su  $\text{CaH}_2$  e l'etere etilico su  $\text{Na}/\text{benzofenone}$ .  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  e  $\text{MeNO}_2$  (libero da nitrili) sono stati anidrificati con l'aggiunta di setacci molecolari della porosità 4 Å. Gli spettri NMR sono stati registrati sui seguenti strumenti: Varian VXR 200, Varian Gemini 300 e Bruker WH-400. I dati  $^1\text{H-NMR}$  sono stati riportati in  $\delta$  (ppm) e si riferiscono ai chemical shift dei protoni residui dei solventi ( $\delta = 5.32$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta = 4.33$ ,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ;  $\delta = 7.26$ ,  $\text{CDCl}_3$ ); i chemical shift degli spettri  $^{13}\text{C-NMR}$  si riferiscono alla risonanza del solvente ( $\delta = 53.8$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta = 62.8$ ,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ). Per descrivere le molteplicità dei segnali si utilizzano le seguenti abbreviazioni: s, singoletto; d, doppietto; dd, doppio doppietto; t, tripletto; m, multipletto; ps t, pseudo tripletto; d ps. t, doppio pseudo tripletto; vt, tripletto virtuale; br, segnale slargato.

Il legante 2,6-bis(difenilfosfinometil)piridina (**PNP**),<sup>30</sup> N-(2-(difenilfosfino)benzilidene)-(2-(2-piridin)metil)ammina (**PNN**),<sup>34</sup> i complessi  $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ ,<sup>53</sup>  $\text{Pt}(\text{NNN})\text{Cl}_2$ ,<sup>35</sup>  $[\text{Pt}(\text{PNP})\text{I}]\text{I}$ ,<sup>13</sup>  $[\text{Pd}(\text{PNP})\text{Cl}]\text{Cl}$ ,<sup>54</sup> i leganti **NN**, N-(2-piridinilmetilene)-metanamina<sup>55</sup> e N,N'-(1,2-dimetil-1,2-etandiilidene)bis[2,6-bis(1-metiletil)]-benzenammina (*dapprof*),<sup>36</sup> il legante **PN** N-(2-difenilfosfino)(fenilmetilene)-2,6-bis(1-metiletil)-benzenammina<sup>59</sup> e il legante **PP** 1,2,3,4-tetraidro-1,4-difenil-1,4-benzodifosforino (*bedip*),<sup>37</sup> l'1,3,5-trimetossibenzene deuterato ( $1,3,5\text{-(MeO)}_3\text{-C}_6\text{D}_3$ )<sup>56</sup> ed il sale sodico dell'acetilacetone<sup>57</sup> sono stati preparati utilizzando le procedure riportate in letteratura.

I substrati olefinici, arilici, 1,3-dicarbonilici, il legante bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina (*triphos*) (**PPP**) ed il legante bis(1,2)-bisdifenilfosfinoetano (*diphos*) (**PP**) sono stati forniti dall'ALDRICH® e sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione.

### SINTESI DI $[\text{Pd}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{Me})\text{CHMe}_2)](\text{BF}_4)_2$

0.08 g di  $[\text{Pd}(\text{PNP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$  (0.1 mmol) sono stati sciolti in 1 mL di  $\text{MeNO}_2$ . Alla soluzione sono stati aggiunti 4 equivalenti di metil-2-butene (0.043 mL) e si è lasciato il tutto in agitazione magnetica e a temperatura ambiente per 4 ore. Il prodotto è stato isolato dopo una distillazione flash del solvente.

<sup>53</sup> J. H. Price, J. P. Birk, B. B. Wouldan, *Inorg. Chem.* **1978**, 2245.

<sup>54</sup> G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Sacco, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 296, 435-441.

<sup>55</sup> V. G. Albano, D. Braga, V. De Felice, A. Panunzi, A. Vitagliano, *Organometallics* **1997**, 6, 517.

<sup>56</sup> E. Helgstrand, B. Lamm, Nobel Inst. Chem., Stockholm, *Arkiv foer Kemi* **1962**, 20, 193-203.

<sup>57</sup> G. Kuenstle, H. Siegl, *Ger. Offen*, **1975**, 5pp.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

diastereoisomero **1**  $\delta$  = 0.39 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.54 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 1H, CH), 2.01 (m, 1H, =CH), 4.39 (d ps t, 2H,  $\text{PCH}_a\text{H}_b$ ), 4.95 (m, 2H, = $\text{CH}_2$ ), 5.39 (d ps t, 2H,  $\text{PCH}_a\text{H}_b$ ), 5.90 (m, 1H, =CH), 7.6-8.0 (m, 23H, Ph, py).

diastereoisomero **2**  $\delta$  = 0.43 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.45 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.99 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.16 (m, 1H, CH), 1.96 (m, 1H, CH), 4.19 (d ps t, 1H, = $\text{CHH}$ ), 4.61 (d ps t, 2H,  $\text{PCH}_a\text{H}_b$ ), 4.75 (d, 1H, = $\text{CHH}$ ), 5.23 (d ps t, 2H,  $\text{PCH}_a\text{H}_b$ ), 5.68 (m, 1H, =CH), 7.6-8.0 (m, 23H, Ph, py).

#### SINTESI DI $[\text{Pt}(\text{PPP})\text{I}]\text{I}$

La sintesi è condotta in modo analogo a quella del complesso  $[\text{Pt}(\text{PNP})\text{I}]\text{I}$ . Ad una soluzione di 1.2 g (2.0 mmol) di  $\text{Pt}(\text{SMe}_2)_2\text{I}_2$  in 60 mL di cloruro di metilene è aggiunta una soluzione di 1.0 g (2.1 mmol) di PPP in 10 mL di cloruro di metilene. La soluzione è lasciata in agitazione per 1 ora a temperatura ambiente. Il volume della soluzione è ridotto a 15 mL. Il prodotto giallo è filtrato, lavato con etere etilico e asciugato sotto vuoto.

Resa: 1.9 g (2.3 mmol, 93%).

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.26 (m, 2H, P- $\text{CHH}$ ), 2.70 (m, 2H, P- $\text{CHH}$ ), 3-4 (m, 4H, P- $\text{CHH}$ , P- $\text{CHH}$ ), 7.4-7.8 (m, 23H, Ph), 8.25 (m, 2H, Ph).

#### SINTESI DI $[\text{Pt}(\text{PNN})\text{I}]\text{I}$ , $[\text{Pd}(\text{NNN})\text{Br}]\text{Br}$

Ad una sospensione di 0.50 mmol di complesso  $\text{M}(\text{SMe}_2)_2\text{X}_2$  in 10 mL di etere etilico è aggiunta una soluzione di 0.80 mmol di legante (PNN, NNN) in 5 mL di etere etilico. La soluzione è lasciata in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. Il precipitato giallo è stato filtrato, lavato con etere e asciugato sotto vuoto.

$[\text{Pt}(\text{PNN})\text{I}]\text{I}$

Resa: 0.390 g (0.47 mmol, 95%); solido giallo.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ ): 6.2 (s, 2H,  $\text{J}_3\text{Pt} = 25$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.3-8.7 (m, 17H, Ph, py-3,4,5), 9.8 (br, 1H, py-6), 10.4 (s, 1H,  $\text{J}_3\text{Pt} = 112$  Hz, =CH).

$[\text{Pd}(\text{NNN})\text{Br}]\text{Br}$

Resa: 0.233 g (0.46 mmol, 93%); solido giallo.

$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CDCl}_3$ ): 7.8 (m, 2H), 8.38 (m, 2H), 8.52 (m, 5H), 9.15 (br, 2H).

#### SINTESI DI $[\text{Pd}(\text{PPP})\text{Br}]\text{Br}$

Ad una sospensione di 0.120 g (0.31 mmol) di  $\text{Pd}(\text{SMe}_2)_2\text{Br}_2$  in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sono aggiunti 0.198 g (0.37 mmol) di PPP in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La soluzione è lasciata in agitazione per 1 ora a temperatura ambiente, e portato a secco sotto vuoto.

Resa: 0.21 g (0.25 mmol, 91%); solido giallo.

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.3 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ ), 2.7 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ ), 3.55 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ ), 4.25 (m, 2H, P- $\text{CH}_2$ ), 7.4-7.9 (m, 23H, Ph), 8.35 (m, 2H, Ph).

#### SINTESI DI $[\text{Pt}(\text{PPP})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)](\text{BF}_4)_2$

Ad una soluzione di 0.75 g (0.078 mmol) di  $[\text{Pt}(\text{PPP})\text{I}]\text{I}$  in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sono aggiunti 0.32 g di  $\text{AgBF}_4$  (0.16 mmol) in presenza di etilene. La soluzione satura di etilene è lasciata in agitazione per 1 ora a temperatura ambiente. Il precipitato  $\text{AgI}$  è filtrato. Alla soluzione è aggiunto goccia a goccia 50 mL di pentano. Allontanate le acque madri, il precipitato è stato asciugato sotto vuoto.

Resa: 0.68 g (0.07 mmol, 94%); solido bianco.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): 2.8-3.0 (m, 4H, P $\text{CH}_2$ ), 3.3-3.8 (m, 4H, P $\text{CH}_2$ ), 4.55 (s, 4H,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{H-Pt}} = 37$  Hz), 7.5-8.0 (m, 25H, Ph).

#### SINTESI DI 1,3,5-(MeO) $_3$ -C $_6$ D $_3$

5.0 g di  $\text{Ac}_2\text{O}$  (49.0 mmol) sono stati disciolti in 5 mL di  $\text{D}_2\text{O}$  e, la soluzione, sotto azoto, è stata lasciata sotto agitazione per 2 giorni. 1.2 g di 1,3,5-trimetossibenzene (7.1 mmol) sono stati trattati con 1/3 della miscela precedentemente preparata. La soluzione è stata riscaldata a 95 °C per 3h. Il successivo raffreddamento della miscela ha portato alla formazione di un solido bianco, che è stato separato per filtrazione e ritrattato per due volte con la rimanente soluzione. Infine il prodotto è stato portato a secco sotto vuoto ed è stato conservato sotto azoto.

Resa: 76% (0.923 g, 5.39 mmol); solido bianco.

#### SINTESI DEL SALE SODICO DEL METILACETOACETATO

Il sale sodico viene preparato aggiungendo 21.7 mmol di metilacetoacetato ad una soluzione ottenuta ponendo 21.7 mmol di sodio in 10 mL di metanolo anidro. Si lascia in agitazione per 30 minuti, si rimuove il solvente sotto vuoto ed il solido bianco così ottenuto si conserva a -30 °C in atmosfera inerte.

#### PREPARAZIONE DEI $\sigma$ -DERIVATI. PROCEDURA GENERALE.

Ad una soluzione di complesso olefinico (0.04 mmol) in 2 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sono stati aggiunti 1.5 eq. di substrato (areni sostituiti, acetilacetone, metilacetoacetato) e 20  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}$ . La miscela si lascia sotto agitazione per 12 ore (anche se il tempo di reazione varia a

seconda del substrato). La soluzione è stata anidrificata su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrata e concentrata sotto vuoto. Il prodotto viene precipitato mediante l'aggiunta di etere etilico, filtrato e portato a secco sotto vuoto. Si ottiene una miscela di alchil derivati.

**2A.** Resa: 97%; solido biancastro. Analisi elementare calcolata per C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>PtSb: C, 45.80; H, 3.84; N, 1.27. Trovata: C, 45.73; H, 3.89; N, 1.26.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 2.02 (m, 2 H, PtCH<sub>2</sub>, J<sub>Pt</sub> = 78 Hz), 2.45 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Ar), 3.36 (s, 6 H, OMe), 3.67 (s, 3 H, OMe), 4.37 (ps t, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 5.93 (s, 2 H, Ar), 7.50-7.90 (m, 22 H, PPh, py), 8.02 (t, 1 H, py).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.1 (<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 585 Hz, PtCH<sub>2</sub>), 27.9 (CH<sub>2</sub>Ar), 46.9 (ps t, <sup>1</sup>J<sub>P</sub> = 30 Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.5 (OMe), 90.7 (C-3 e C-5, Ar), 114.7 (C-1, Ar), 123.0 (py-3,5), 128.0 (ps t, <sup>1</sup>J<sub>P</sub> = 54 Hz, PPh<sub>j</sub>), 130.0 (PPh<sub>m</sub>), 132.5 (PPh<sub>p</sub>), 133.5 (PPh<sub>o</sub>), 140.2 (py-4), 158.3 (C-2 e C-6, Ar), 159.2 (C-4, Ar), 159.7 (ps t, <sup>2</sup>J<sub>Pt</sub> = 35 Hz, py-2,6).

**2B.** Resa: 94%. Solido bianco. Analisi elementare calcolata per C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>PdSb: C, 49.81; H, 4.18; N, 1.38. Trovata: C, 49.75; H, 4.27; N, 1.36.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 2.14 (m, 2 H, PdCH<sub>2</sub>), 2.64 (m 2 H, CH<sub>2</sub>Ar), 3.40 (s, 6 H, OMe), 3.70 (s, 3 H, OMe), 4.36 (ps t, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 5.96 (s, 2 H, Ar), 7.40-7.80 (m, 22 H, PPh, py), 7.93 (ps t, 1 H, py).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 17.2 (PdCH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>Ar), 45.5 (ps t, <sup>1</sup>J<sub>P</sub> = 26 Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.6 (OMe), 90.7 (C-3 e C-5, Ar), 112.8 (C-1, Ar), 123.0 (py-3,5), 128.9 (ps t, <sup>1</sup>J<sub>P</sub> = 45 Hz, PPh<sub>j</sub>), 130.0 (PPh<sub>m</sub>), 132.1 (PPh<sub>p</sub>), 133.3 (ps t, PPh<sub>o</sub>), 140.8 (py-4), 158.3 (C-2, C-4 e C-6, Ar), 159.2 (C-4, Ar), 159.4 (py-2,6).

**3A.** (in una miscela con **4A** e **5A**). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.98 (m, 2 H, PtCH<sub>2</sub>), 2.34 (m 2 H, CH<sub>2</sub>Ar), 3.41 (s, 3 H, OMe), 3.73 (s, 3 H, OMe), 4.40 (m, PCH<sub>2</sub>), 6.16 (dd, 1 H, Ar), 6.22 (s, 1 H, Ar), 6.42 (d, 1H, Ar), 7.44-8.06 (m, PPh, py).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 2.4 (PtCH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>Ar), 46.4 (ps t, <sup>1</sup>J<sub>P</sub> = 35 Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.5 (OMe), 98.3 (C-3, Ar), 104.2 (C-5, Ar), 123.0 (py-3,5), 127.0 (C-1, Ar), 127.8 (ps t, <sup>1</sup>J<sub>P</sub> = 54 Hz, PPh<sub>j</sub>), 129.5 (C-6, Ar), 130.0 (PPh<sub>m</sub>), 132.5 (PPh<sub>p</sub>), 133.5 (PPh<sub>o</sub>), 140.3 (py-4), 158.0 (C-2, Ar), 159.0 (C-4, Ar), 159.5 (ps t, <sup>2</sup>J<sub>Pt</sub> = 38 Hz, py-2,6).

**4A.** (in una miscela con **3A** e **5A**). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 2.18 (m, PtCH<sub>2</sub> coperto dai segnali del complesso **5A**), 2.52 (m 2 H, CH<sub>2</sub>Ar), 3.38 (s, 6 H, OMe), 4.40 (m, PCH<sub>2</sub>), 6.34 (d, 2 H, Ar), 6.96 (t, 1 H, Ar), 7.44-8.06 (m, PPh, py).

**5A.** (in una miscela con **3A** e **4A**). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.86 (m, 4 H, PtCH<sub>2</sub>), 2.18 (m, CH<sub>2</sub>Ar), 3.36 (s, 6 H, OMe), 4.40 (m, PCH<sub>2</sub>), 5.64 (s, 1 H, Ar), 6.06 (s, 1 H, Ar), 7.44-8.06 (m, PPh, py).

**3B.** (in una miscela con **4B**). Resa: 94%; solido bianco. Analisi elementare calcolata per  $C_{41}H_{40}F_6NO_2P_2PdSb$ : C, 50.11; H, 4.10; N, 1.43. Trovata: C, 49.89; H, 4.22; N, 1.41.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  2.10 (m, 2 H, PdCH<sub>2</sub>), 2.50 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>Ar), 3.45 (s, 3 H, OMe), 3.69 (s, 3 H, OMe), 4.41 (ps t, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 6.20 (dd, 1 H, Ar), 6.26 (d, 1 H, Ar), 6.33 (d, 1 H, Ar), 7.50-7.80 (m, PPh, py), 7.91 (t, 1 H, py).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  17.7 (PdCH<sub>2</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub>Ar), 45.0 (ps t,  $^1J_P = 28$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.5 (OMe), 98.7 (C-3, Ar), 104.3 (C-5, Ar), 123.3 (py-3,5 PPh<sub>j</sub>), 125.1 (C1, Ar), 128.7 (ps t,  $^1J_P = 43$  Hz, PPh<sub>j</sub>), 129.4 (C-6, Ar), 130.0 (PPh<sub>m</sub>), 132.0 (PPh<sub>p</sub>), 133.4 (PPh<sub>o</sub>), 140.9 (py-4), 158.0 (C-2, Ar), 158.3 (py-2,6), 159.4 (C-4, Ar).

**4B.** (in una miscela con **3B**).  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  2.36 (m, 2 H, PdCH<sub>2</sub>), 2.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Ar), 3.41 (s, 6 H, OMe), 4.38 (ps t, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 6.37 (d, 2 H, Ar), 6.99 (t, 1 H, Ar), 7.50-8.00 (m, PPh, py).

**6A.** (in una miscela con **7A**). Resa: 95%; solido bianco. Analisi elementare calcolata per  $C_{41}H_{40}F_6NOP_2PtSb$ : C, 46.66; H, 3.82; N, 1.33. Trovata: C, 47.00; H, 3.67; N, 1.32.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  1.54 (s, 3 H, Me-Ar), 1.90 (m, 2 H, PtCH<sub>2</sub>), 2.34 (m, CH<sub>2</sub>Ar), 3.62 (s, 3 H, OMe), 4.42 (ps t, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 6.26 (d, 1 H, Ar), 6.39 (dd, 1 H, Ar), 6.41 (d, 1 H, Ar), 7.50-7.90 (m, PPh, py), 8.00 (t, 1 H, py).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  2.70 ( $J_{Pt} = 637$  Hz, PtCH<sub>2</sub>), 19.0 (MeAr), 38.0 (CH<sub>2</sub>Ar), 46.6 (ps t,  $^1J_P = 31$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.4 (OMe), 111.1 (C-3, Ar), 115.6 (C-5, Ar), 123.1 (py-3,5), 127.3 (ps t,  $^1J_P = 50$  Hz, PPh<sub>j</sub>), 128.9 (C-1, Ar), 129.3 (C-6, Ar), 130.0 (PPh<sub>m</sub>), 132.7 (PPh<sub>p</sub>), 133.6 (PPh<sub>o</sub>), 136.4 (C-2, Ar), 104.2 (py-4), 157.6 (C-4, Ar), 159.6 (ps t,  $^2J_{Pt} = 33$  Hz, py-2,6).

**7A.** (in una miscela con **6A**).  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  1.98 (m, 2 H, PtCH<sub>2</sub>), 2.18 (s, 3 H, Me-Ar), 2.34 (m, CH<sub>2</sub>Ar coperto dai segnali del complesso **6A**), 3.42 (s, 3 H, OMe), 4.40 (ps t, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 6.22 (d, 1 H, Ar), 6.44 (d, 1 H, Ar), 6.47 (s, 1 H, Ar), 7.50-7.90 (m, PPh, py), 8.02 (t, 1 H, py).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  2.3 (PtCH<sub>2</sub>), 21.4 (MeAr), 35.2 (CH<sub>2</sub>Ar), 46.4 (ps t,  $^1J_P = 35$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.2 (OMe), 111.6 (C-3, Ar), 121.0 (C-5, Ar), 123.1 (py-3,5), 127.3 (ps t,  $^1J_P = 50$  Hz, PPh<sub>j</sub>), 130.0 (PPh<sub>m</sub>), 131.3 (C-6, Ar), 132.7 (PPh<sub>p</sub>), 133.6 (PPh<sub>o</sub>), 104.2 (py-4), 156.9 (C-2, Ar), 159.6 (py-2,6 coperto dai segnali del complesso **6A**).

**11A.** (in una miscela con **12A**). Resa: 92%; solido bianco. Analisi elementare calcolata per  $C_{43}H_{44}F_6NO_3P_2PtSb$ : C, 46.30; H, 3.98; N, 1.26. Trovata: C, 46.26; H, 4.05; N, 1.25.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  0.87 (d, 3 H, Me,  $J_{Pt} = 53$  Hz), 2.27 (t, 1 H, CHH-Ar), 2.40 (m, 1 H, Pt-CH), 2.82 (dd, 1 H, CHH-Ar), 3.30 (s, 6 H, OMe), 3.66 (s, 3 H, OMe), 4.20-4.55 (m, PCH<sub>2</sub>), 5.88 (s, 2 H, Ar), 7.45-8.05 (m, PPh, py).

$^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  22.3 (PtCH), 24.5 (Me), 33.6 (CH<sub>2</sub>Ar), 46.6 (ps t,  $^1J_P = 36$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.3 (OMe), 90.4 (C-3 e C-5, Ar), 111.5 (C-1, Ar), 123.2 (py-3,5), 128.1 (ps t,

$^1J_P = 53$  Hz, PPh<sub>j</sub>), 129.7 (PPh<sub>m</sub>), 132.6 (PPh<sub>p</sub>), 133.2 (PPh<sub>o</sub>), 140.3 (py-4), 158.8 (ps t,  $^2J_{Pt} = 35$  Hz, py-2,6), 159.0 (C-2 e C-4, Ar), 159.7 (C-6, Ar).

**12A.** (in una miscela con **11A**).  $^1H$ -NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  0.72 (d, 3 H, Me), 2.42 (m, 1 H, Pt-CHH), 2.55 (m, 1 H, Pt-CHH), 3.17 (s, 6 H, OMe), 3.40 (m, 1 H, CH-Ar), 3.68 (s, 3 H, OMe), 4.20-4.55 (m, PCH<sub>2</sub>), 5.89 (s, 2 H, Ar), 7.45-8.05 (m, PPh, py).

$^{13}C$ -NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  1.1 (PtCH<sub>2</sub>), 13.4 (Me), 37.2 (CHAr), 47.0 (ps t,  $^1J_P = 36$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.5 (OMe), 90.4 (C-3 e C-5, Ar), 111.5 (C-1, Ar), 123.2 (py-3,5), 127.6 (ps t,  $^1J_P = 57$  Hz, PPh<sub>j</sub>), 130.0 (PPh<sub>m</sub>), 132.2 (PPh<sub>p</sub>), 134.4 (PPh<sub>o</sub>), 140.3 (py-4), 158.8 (ps t,  $^2J_{Pt} = 35$  Hz, py-2,6), 159.0 (C-2 e C-4, Ar), 159.7 (C-6, Ar).

**13A.** (in una miscela con **15A**).  $^1H$ -NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  0.60 (d, 3 H, Me), 1.85 (m, 1 H, Pt-CHH,  $J_{Pt} = 72$  Hz), 2.46 (m, 1 H, Pt-CHH,  $J_{Pt} = 78$  Hz), 3.02 (m, 1 H, CH-Ar), 3.30 (s, 3 H, OMe), 3.68 (s, 3 H, OMe), 4.45 (m, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 6.19 (d, 1 H, Ar), 6.22 (s, 1 H, Ar), 6.53 (d, 1 H, Ar), 7.45-7.90 (m, PPh, py), 8.02 (t, 1 H, py).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  11.6 ( $J_{Pt} = 646$  Hz, Pt-CH<sub>2</sub>), 24.7 (MeCH), 37.8 (CHMe), 46.8 (ps t,  $^1J_P = 34$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 55.0 (OMe), 55.5 (OMe), 98.3 (C-3, Ar), 104.2 (C-5, Ar), 123.1 (py-3,5), 126.2 (C-6, Ar), 127.5 (ps t,  $^1J_P = 57$  Hz, PPh<sub>j</sub>), 128.5 (ps t,  $^1J_P = 55$  Hz, PPh<sub>j</sub>), 129.7 (PPh<sub>m</sub>), 131.5 (C-1, Ar), 132.3 (PPh<sub>p</sub>), 132.5 (PPh<sub>p</sub>), 133.2 (PPh<sub>o</sub>), 133.6 (PPh<sub>o</sub>), 140.2 (py-4), 157.1 (C-2, Ar), 158.7 (C-4, Ar), 159.6 (ps t,  $^2J_{Pt} = 35$  Hz, py-2,6).

**15A.** (due diastereoisomeri in uguale quantità in una miscela con **13A**).  $^1H$ -NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  0.42 (d, Me), 0.48 (d, Me), 2.85 (m, CH), 3.21 (s, OMe), 3.34 (s, OMe), 5.99 (s, Ar), 6.01 (s, Ar), 6.02 (s, Ar), 6.03 (s, Ar), 7.45-7.90 (m, PPh, py).

**3E.** [(PNP)Pt-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(COMe)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub>. Resa: 91% (32 mg, 0.031 mmol).

$^1H$ -NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), forma chetonica:  $\delta$  1.55-1.65 (br, 4 H, PtCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.68 (s, 6 H, MeCO), 3.11 (t, 1 H, CH(COMe)<sub>2</sub>), 4.42 (ps t, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 7.50-7.80 (m, 22 H, PPh, py), 8.00 (t, 1 H, py).

$^1H$ -NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), forma enolica:  $\delta$  1.30 (s, 6 H, MeCO).

$^{13}C$ -NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  -2.0 (PtCH<sub>2</sub>,  $J_{Pt} = 646$  Hz), 29.3 (COMe), 33.8 (PtCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 46.2 (ps t,  $^1J_P = 35$  Hz, PCH<sub>2</sub>), 72.5 ( $^3J_{Pt} = 85$  Hz, CH), 123.5 (py-3,5), 127.5 (ps t,  $^1J_P = 52$  Hz, PPh<sub>j</sub>), 130.0 (PPh<sub>m</sub>), 133.0 (PPh<sub>p</sub>), 133.6 (PPh<sub>o</sub>), 141.3 (py-4), 159.8 (ps t,  $^2J_{Pt} = 38$  Hz, py-2,6), 204.0 (COMe).

$^{13}C$ -NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), forma enolica:  $\delta$  22.0 (COMe), 191.0 (COMe).

**3F.** [(PNP)Pt-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(COMe)(CO<sub>2</sub>Me)]SbF<sub>6</sub>. Resa: 94% (34 mg, 0.032 mmol).

$^1H$ -NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  1.5-1.7 (br, 4 H, PtCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.73 (s, 3 H, COMe), 2.92 (t, 1 H, CH(COMe)(CO<sub>2</sub>Me)), 3.42 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>Me), 4.40 (ps t, 4 H, PCH<sub>2</sub>), 7.50-7.80 (m, 22 H, PPh, py), 8.00 (t, 1 H, py).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  2.5 ( $\text{PtCH}_2$ ,  $J_{\text{Pt}} = 634$  Hz), 28.6 (COMe), 33.5 ( $\text{PtCH}_2\text{CH}_2$ ), 46.3 (ps t,  $^1J_{\text{P}} = 33$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 52.0 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 64.0 ( $^3J_{\text{Pt}} = 103$  Hz, CH), 123.3 (py-3,5), 127.3 (ps t,  $^1J_{\text{P}} = 55$  Hz,  $\text{PPh}_j$ ), 130.0 ( $\text{PPh}_m$ ), 132.7 ( $\text{PPh}_p$ ), 133.9 ( $\text{PPh}_o$ ), 140.4 (py-4), 159.9 (ps t,  $^2J_{\text{Pt}} = 33$  Hz, py-2,6), 170.1 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 202.9 (COMe).

**4E.** [(PNP)Pd- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COMe})_2$ ]SbF<sub>6</sub>. Resa: 97% (31 mg, 0.033 mmol).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), forma chetonica:  $\delta$  1.7-1.75 (br, 4 H,  $\text{PdCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.72 (s, 6 H, MeCO), 3.20 (br, 1 H,  $\text{CH}(\text{COMe})_2$ ), 4.42 (ps t, 4 H,  $\text{PCH}_2$ ), 7.50-7.80 (m, 22 H,  $\text{PPh}$ , py), 8.00 (t, 1 H, py).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), forma enolica:  $\delta$  1.36 (s, 6 H, MeCO).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), forma chetonica:  $\delta$  12.6 ( $\text{PdCH}_2$ ), 29.3 (COMe), 32.0 ( $\text{PdCH}_2\text{CH}_2$ ), 44.9 (ps t,  $^1J_{\text{P}} = 26$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 71.7 (CH), 123.3 (py-3,5), 128.2 (ps t,  $^1J_{\text{P}} = 45$  Hz,  $\text{PPh}_j$ ), 130.0 ( $\text{PPh}_m$ ), 132.3 ( $\text{PPh}_p$ ), 133.2 ( $\text{PPh}_o$ ), 141.0 (py-4), 158.4 (ps t, py-2,6), 203.8 (COMe).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), forma enolica:  $\delta$  10.8 ( $\text{PdCH}_2$ ), 22.2 (COMe), 45.7 (ps t,  $^1J_{\text{P}} = 26$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 112.9 ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ), 190.9 (CO).

**4F.** [(PNP)Pd- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COMe})(\text{CO}_2\text{Me})$ ]SbF<sub>6</sub>. Resa: 97% (32 mg, 0.033 mmol).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.65-1.85 (br, 4 H,  $\text{PdCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.78 (s, 3 H, COMe), 3.02 (t, 1 H,  $\text{CH}(\text{COMe})(\text{CO}_2\text{Me})$ ), 3.45 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 4.42 (ps t, 4 H,  $\text{PCH}_2$ ), 7.50-7.70 (m, 22 H,  $\text{PPh}$ , py), 7.90 (t, 1 H, py).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  12.3 ( $\text{PdCH}_2$ ), 28.6 (COMe), 31.9 ( $\text{PdCH}_2\text{CH}_2$ ), 44.9 (ps t,  $^1J_{\text{P}} = 26$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 52.2 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 63.1 (CH), 123.4 (py-3,5), 128.4 (ps t,  $^1J_{\text{P}} = 45$  Hz,  $\text{PPh}_j$ ), 130.0 ( $\text{PPh}_m$ ), 132.4 ( $\text{PPh}_p$ ), 133.4 ( $\text{PPh}_o$ ), 141.1 (py-4), 158.6 (py-2,6), 169.9 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 202.7 (COMe).

**5E.** [(PNP)Pt- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COMe})_2$ ]SbF<sub>6</sub>. Resa: 91% (32 mg, 0.031 mmol).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.33 (d, 3 H, Me), 1.34 (m, 1 H, PtCHH), 1.63 (s, 3 H, COMe), 1.76 (s, 3 H, COMe), 2.09 (m, 1 H, CHMe), 2.22 (m, 1 H, PtCHH), 3.02 (d, 1 H,  $\text{CH}(\text{COMe})_2$ ), 4.42 (ps t, 4 H,  $\text{PCH}_2$ ), 7.40-7.80 (m, 22 H,  $\text{PPh}$ , py), 8.03 (t, 1 H, py).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  9.5 ( $\text{PtCH}_2$ ), 25.0 (CHMe), 32.0 (COMe), 34.0 (COMe), 42.8 (CHMe), 49.3 (ps t,  $^1J_{\text{P}} = 35$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 82.0 (CH), 125.7 (py-3,5), 130.0 (br,  $\text{PPh}_j$ ), 132.5 ( $\text{PPh}_m$ ), 135.4 ( $\text{PPh}_p$ ), 135.9 ( $\text{PPh}_o$ ), 143.0 (py-4), 162.2 (ps t,  $^2J_{\text{Pt}} = 38$  Hz, py-2,6), 204.0 (COMe).

#### REAZIONI CATALITICHE.

Le reazioni catalitiche sono state realizzate in una piccola autoclave di vetro nelle condizioni di reazione riportate nelle TABELLE I-VI e IX-XIV. Il complesso olefinico (0.03 mmol) è stato disciolto in 0.3 mL di  $\text{MeNO}_2$  anidro (libero da nitrili), e sono stati aggiunti

15-300 eq. del substrato. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione in atmosfera di etilene o propilene per 24 h. Nel caso delle olefine ricche di elettroni, i prodotti di cross-coupling non sono solubili in nitrometano e costituiscono una fase supernatante, pertanto posso essere facilmente separati e caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Mentre per gli areni ed i substrati 1,3-dicarbonilici la miscela è stata portata a secco ed il residuo è stato estratto con dietil etere. La soluzione è stata separata, portata a secco ed il residuo è stato analizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ .

#### DEGRADAZIONE RIDUTTIVA CON $\text{NaBH}_4$ .

La riduzione è stata effettuata su tutti i  $\sigma$ -alchil derivati dagli areni e sul  $\sigma$ -alchil derivato dal metilacetoacetato. La miscela dei complessi alchilici proveniente dalla reazione di addizione assistita da una base (30-50 mg) è stata disciolta in 1.5 mL di una soluzione  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (5:2) ed è stato aggiunto un eccesso di  $\text{NaBH}_4$  (s). La miscela è stata lasciata sotto agitazione per 12 h e poi è stata trattata con 1.0 mL di una soluzione acquosa saturata con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La fase organica è stata separata e portata a secco. Il residuo è stato estratto con dietil etere, l'etere estratto è stato portato a secco e, per identificare i prodotti organici, il residuo è stato analizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ .

#### REAZIONE CON $\text{HCl}$ .

La degradazione protolitica è stata effettuata su tutti i  $\sigma$ -alchil derivati. I complessi (10 mg) sono stati disciolti in 0.6 mL di  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  e, all'interno della soluzione è stato fatto gorgogliare  $\text{HCl}$  (g). La soluzione contenente il complesso  $[\text{M}(\text{PNP})\text{Cl}]\text{Cl}$  ed i prodotti organici è stata caratterizzata mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ .

#### ANALISI CRISTALLOGRAFICA MEDIANTE DIFFRAZIONE AI RAGGI-X.

I dati relativi al cristallo per il complesso **2A-BF<sub>4</sub>** sono stati raccolti mediante Supporting Information. I valori più importanti delle distanze di legame e degli angoli di legame sono state riportate in TABELLA VII, PAG. 40. La raccolta dei dati è stata effettuata a 298 K utilizzando un diffrattometro Bruker-Nonius KappaCCD a cristallo singolo con radiazione monocromatica  $\text{K}\alpha$  del Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). I dati relativi alle intensità raccolte sono stati processati usando il software Bruker Nonius COLLECT,<sup>58</sup> e la correzione semiempirica per l'assorbimento è stata effettuata usando il programma a multiscansione SADABS.<sup>59</sup> La struttura è stata risolta mediante metodi diretti, successive trasformate di Fourier e

<sup>58</sup> *Collect*, software raccolta dati; Nonius BV: Amsterdam, **1997-2000**.

<sup>59</sup> SADABAS, programma per la correzione dell'assorbimento; Brucker AXS, **2000**.

raffinata con il metodo dei minimi quadrati (SHELX-97).<sup>60</sup> Tutti gli atomi diversi da quelli di idrogeno sono stati raffinati utilizzando parametri termici anisotropi. Gli atomi di idrogeno sono stati posizionati sulla base di considerazioni geometriche. Il raffinamento finale converge ad indice di raccordo  $R_1 = 0.0561$  ( $wR_2 = 0.1166$ ),  $I > 2\sigma(I)$ .

#### DATI CRISTALLOGRAFICI E DI RAFFINAMENTO STRUTTURALE

TABELLA VII: Dati relativi alla risoluzione della struttura del complesso [(PNP)PtCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OMe)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)

Formula empirica	C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> B F <sub>4</sub> N O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pt
Peso formula	952.61
Temperatura	296(2) K
Lunghezza d'onda	0.71073 Å
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	P2 <sub>1</sub> /c
Dimensioni della cella unitaria	a = 18.286(3) Å b = 11.617(3) Å c = 20.683(4) Å β = 114.38(1)
Volume	3992.3(1) Å <sup>3</sup>
Z, Densità calcolata	4, 1.585 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente di assorbimento	3.653 mm <sup>-1</sup>
Dimensioni del cristallo	0.40 x 0.10 x 0.03 mm
Range di θ (°)	2.06 a 27.50
Riflessi raccolti / unici	37576 / 9042 [R(int) = 0.1837]
Dati / parametri	9042 / 490
R [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0561, wR <sub>2</sub> = 0.1166
Densità elettronica residua	1.12 e Å <sup>-3</sup>

<sup>60</sup> Sheldrick, G. M. SHELX97 [include SHELXS97, SHELXL97], Programmi per l'analisi strutturale dei cristalli; Institut für Anorganische Chemie der Universität: Göttingen, Germany, **1998**.



ATTIVITÀ DI RICERCA (PROGETTO SOCRATES/ERASMUS) SVOLTA PRESSO IL ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (KTH), SCHOOL OF CHEMICAL SCIENCE AND ENGINEERING, ORGANIC CHEMISTRY, STOCOLMA (SVEZIA).

(MAR'06-GIU'06).

RELATORE: CH. MO PROF. CHRISTINA MOBERG

### BOROSILILAZIONE DELL'1,3-CICLOPENTADIENE

Le addizioni elemento-elemento (omo ed eteronucleari) a composti organici insaturi costituiscono processi sintetici altamente versatili in quanto danno accesso ad una varietà di specie funzionalizzate adattabili a molte trasformazioni sintetiche.<sup>61</sup> (FIG. 59)

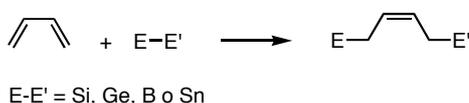


FIG. 59

In particolare, l'addizione stereoselettiva del legame Si-B dei borosilani ad 1,3-dieni è stata ampiamente studiata perché permette, in un solo step, di ottenere composti contenenti contemporaneamente allilsilani<sup>62</sup> e allilborani<sup>63</sup> funzionalizzati,<sup>64</sup> entrambi di interesse sintetico. Tali reazioni sono catalizzate da metalli di transizione generalmente appartenenti al gruppo 10. (FIG. 60)

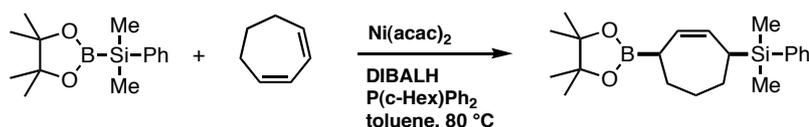


FIG. 60

Recentemente, il gruppo di ricerca della Prof.ssa Moberg ha rivolto l'attenzione verso la borosililazione dei 1,3-dieni ciclici ed in particolare alla possibilità di indurvi asimmetria. Dopo uno screening di varie combinazioni metallo-legante, hanno osservato che il Pt<sup>(0)</sup> in presenza di leganti fosforoammidici costituiva un utile precursore del catalizzatore per

<sup>61</sup> I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320.

<sup>62</sup> L. Chabaud, P. James, Y. Landais, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173-3199.

<sup>63</sup> J. W. J. Kennedy, D. G. Hall, D. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 4732-4739.

<sup>64</sup> a) M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221-3256; b) M. Suginome, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 43-50.

l'aggiunta enantioselettiva del legame Si-B all'1,3-cicloesadiene, ottenendo una conversione superiore all'84% ed un eccesso enantiomerico dell'82%.<sup>65</sup> (FIG. 61)

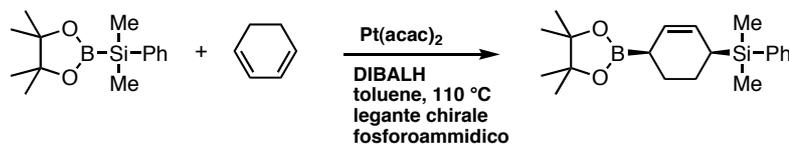


FIG. 61

La mia attività di ricerca si è inserita in questo contesto estendendo la ricerca ad anelli a cinque termini, in particolare all'1,3-ciclopentadiene.

Studi precedenti,<sup>54a</sup> avevano mostrato che l'1,3-ciclopentadiene non era adatto come substrato per le borosililazioni in quanto, in presenza del Ni(acac)<sub>2</sub> e del legante PPh<sub>2</sub>Cy ad 80 °C, non era stato osservato alcun prodotto.

È noto che la borosililazione di dieni ciclici è fortemente dipendente dal substrato utilizzato ed un'appropriata scelta delle condizioni di reazione è fondamentale affinché la reazione abbia luogo.

La mia ricerca è partita da uno screening di numerosi complessi M(acac)<sub>2</sub> (M = Ni<sup>(0)</sup>, Pt<sup>(0)</sup>, Pd<sup>(0)</sup>) combinati con varie fosfine e fosfiti (FIG. 62).

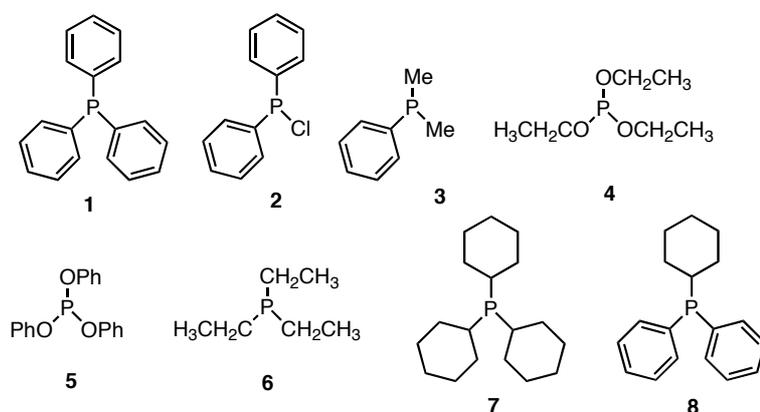


FIG. 62

La reazione veniva realizzata ponendo in un *vial* di vetro il complesso M(acac)<sub>2</sub> (0.1 mmol), toluene (250 μL), il legante (0.02 mmol), e 2-(dimetilfenilsilil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolano (0.1 mmol), operando all'interno di una glovebox, in atmosfera di azoto. Successivamente veniva aggiunta, ad una temperatura di -35 °C, una soluzione 1 M di DIBALH (diisobutilalluminioidruro) (0.02 mmol), ed infine, a temperatura ambiente, l'1,3-ciclopentadiene (2.5 mmol). La miscela veniva lasciata sotto agitazione, per 48 ore, a 110 °C e 80 °C. I migliori risultati sono stati osservati usando la combinazione

<sup>65</sup> M. Gerdin, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 749-753.

$\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{DIBALH}/\text{PEt}_3$  come precursore del catalizzatore, (FIG. 63) registrando una conversione nel prodotto A, del 3% a 110 °C e del 17% a 80 °C.

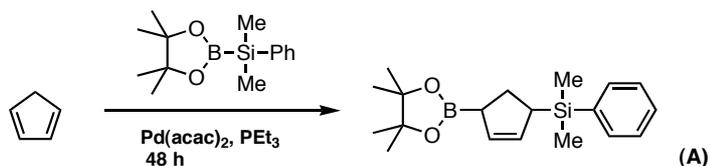


FIG. 63

Questo risultato è molto interessante in quanto, in precedenza, non era stata osservata alcuna reattività in presenza del  $\text{Pd}^{(0)}$  per gli anelli a sei e sette membri ed altrettanto curioso è stato notare la formazione del prodotto anche in presenza del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  e del legante  $\text{PEt}_3$ . Per migliorare la resa della reazione, sono state variate le condizioni di reazione, quali la temperatura ed il tempo di reazione. I risultati sono riportati in TABELLA XVI.

TABELLA XVI: resa della reazione di borosililazione dell'1,3-ciclopentadiene in varie condizioni<sup>a</sup>

T (°C)	t (h)	resa (%) <sup>b</sup>
25	24	24
25	48	28
40	24	28
40	48	76

<sup>a</sup> reazione realizzata in toluene, usando il 10% di  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , il 20% di DIBALH, il 20% di  $\text{PEt}_3$ ;

<sup>b</sup> la resa è stata determinata dall'integrazione dei segnali dello spettro  $^1\text{H-NMR}$ , usando l'1-metossinaftalene come standard interno;

Il migliore risultato si registra ad una temperatura pari a 40 °C e un tempo di reazione di 48 ore, con una resa del 76%. Si è cercato di purificare il prodotto a mediante cromatografia su colonna, ma ogni tentativo è stato inutile a causa dell'alta instabilità del borosilano di partenza e dei suoi prodotti di decomposizione. Si è quindi deciso di ossidare il prodotto nell'alcool allilico corrispondente,<sup>66</sup> osservando una resa totale del 73% (FIG. 64).

<sup>66</sup> L'ossidazione di organoborani in presenza di  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$  notoriamente procede con ritenzione di configurazione. (vedi: H. C. Brown, C. Snyder, B. C. S. Rao, G. Zweifel, *Tetrahedron* **1986**, 42, 5505-5510).

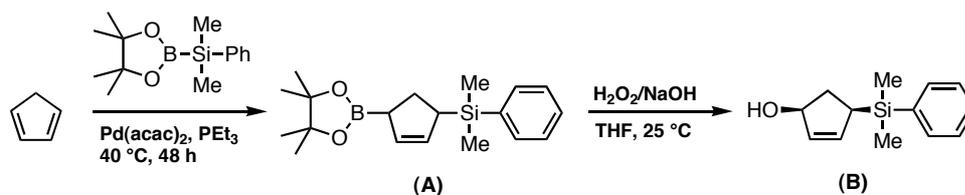


FIG. 64

Il derivato allilico (**B**) è stato purificato tramite cromatografia su colonna con silice deattivata, caratterizzato mediante spettroscopia NMR, dando l'indiretta evidenza della formazione del prodotto (**A**). Infine, i due enantiomeri del derivato allilico (**B**) sono stati facilmente separati mediante HPLC chirale.

Nel tentativo di mettere a punto una versione chirale, sono stati provati, nelle migliori condizioni di reazione osservate, due leganti chirali (**9** e **10**) (FIG. 65), ma non è stata riscontrata alcuna reattività.

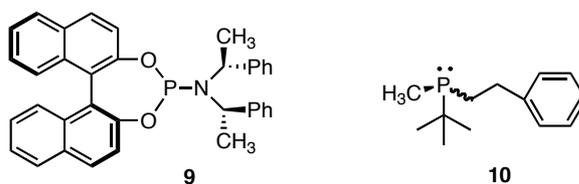


FIG. 65

Infine, abbiamo deciso di utilizzare borosilani chirali (**SB1**, **SB2** e **SB3**) come substrati, operando ad una temperatura di 40 °C per 48 ore, in presenza della combinazione Pd(acac)<sub>2</sub>/DIBALH/PEt<sub>3</sub> come precursore del catalizzatore. I risultati sono stati soddisfacenti, in quanto in tutti i casi si è avuta la borosililazione dell'1,3-ciclopentadiene (FIG. 66) e la successiva ossidazione al derivato allilico (**B**) ha permesso di ricavare i corrispondenti eccessi diastereoisomerici. I risultati ottenuti sono riportati in TABELLA XVII.

TABELLA XVII: resa della reazione di borosililazione dell'1,3-ciclopentadiene con borosilani chirali.<sup>a</sup>

substrato	resa (%) <sup>b</sup>	de (%) <sup>c</sup>
<b>SB1</b>	43	53
<b>SB2</b>	40	24
<b>SB3</b>	37	18

<sup>a</sup> reazione realizzata in toluene, usando il 10% di Pd(acac)<sub>2</sub>, il 20% di DIBALH, il 20% di PEt<sub>3</sub>;

<sup>b</sup> la resa è riferita al derivato allilico (**B**), è stata determinata dall'integrazione dei segnali dello spettro<sup>1</sup>H-NMR, usando l'1-metossinaftalene come standard interno;

<sup>c</sup> determinato mediante HPLC chirale;

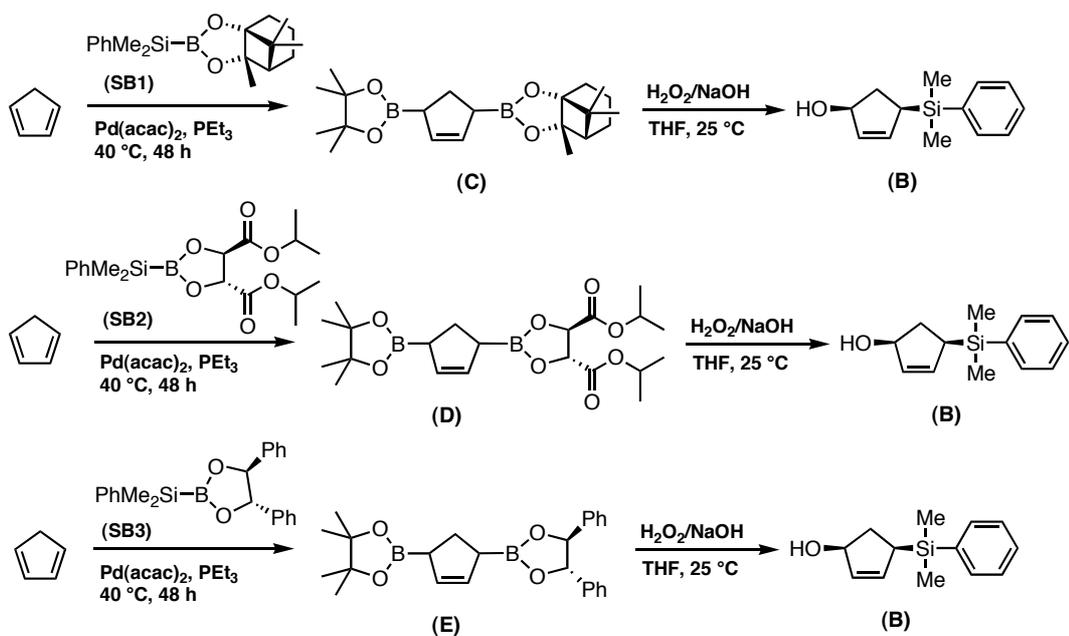


FIG. 66

In conclusione, mediante un'accurata scelta delle condizioni di reazione, siamo riusciti ad ottenere l'addizione del legame Si-B all'1,3-ciclopentadiene, con una conversione del 76%. Infine, nel tentativo di mettere a punto una versione chirale, abbiamo testato anche borosilani chirali, osservando moderati ma promettenti eccessi diastereoisomerici.