
SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica Industriale
Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi di leganti ciclopentadienonici e
piridilimidazolici per complessi metallici.
Metodo classico e microonde a confronto

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Valentina Fiorini

RELATORE

Prof.ssa Rita Mazzoni

CORRELATORE

Prof.ssa Letizia Sambri

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

ABSTRACT

In this thesis a simple, environmentally friendly, expeditious microwave-assisted procedure for the synthesis of substituted tetraarylcyclopentadienones through a bis-aldol condensation of 1,3 diphenylacetone with various functionalized aromatic diketones has been developed. This new methodology allows for the preparation of a variety of tetraarylcyclopentadienones with fair to good yields and purities within 25 min at 70°C. This microwave-assisted procedure was also tested to obtain pyridyl-imidazole ligands, using NH₄OAc as ammonia source. Low yields and several byproduct formation led us to tread a classical method for the synthesis of these systems. Pyridyl-imidazole ligands were used to synthesize Zn(II) complexes with luminescent properties which were fully photophysical characterized.

In questo elaborato è stata messa a punto una procedura sintetica, semplice e veloce che sfrutta la tecnica microonde per la sintesi di tetraarilciclopentadienoni variamente sostituiti mediante una condensazione bis-aldolica tra 1,3 difenilacetone con diketoni aromatici variamente sostituiti. Questa nuova tecnica consente di ottenere tetraarilciclopentadienoni con rese da basse a buone in 25 minuti a 70°C. La stessa procedura sintetica è stata valutata per ottenere leganti piridilimidazolici, usando come fonte di azoto NH₄OAc. Basse rese e la formazione di svariati sottoprodotti ha diretto lo studio verso un approccio classico per la sintesi di questi sistemi. I leganti piridilimidazolici sono stati poi impiegati per la sintesi di complessi di Zn(II) luminescenti, i quali sono stati caratterizzati anche da un punto di vista fotofisico.

INDICE

1 INTRODUZIONE	1
<i>1.1 Tetraarilciclopentadienoni</i>	<i>1</i>
<i>1.2 Leganti piridilimidazolici</i>	<i>3</i>
<i>1.3 Zinco (II)</i>	<i>4</i>
<i>1.4 Vie di sintesi di ciclopentadienoni riportate in letteratura</i>	<i>6</i>
<i>1.5 Vie di sintesi di imidazoli riportate in letteratura</i>	<i>8</i>
<i>1.6 Ciclizzazione di derivati dichetonici mediata dalle microonde</i>	<i>9</i>
<i>1.7 MAOS: microwave assisted organic synthesis</i>	<i>10</i>
<i>1.8 Teoria microonde</i>	<i>10</i>
<i>1.9 Luminescenza</i>	<i>14</i>
<i>1.10 Scopo del lavoro</i>	<i>18</i>
2 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	22
<i>2.1 Sintesi dei dioni (1d-i): Coupling di Sonogashira</i>	<i>22</i>

2.1.1 Sintesi di 1,2-bis(4-(cicloesiletinil)fenil)etan-1,2-dione (1f)	23
2.1.2 Sintesi e caratterizzazione dei dioni (1d-e), (1g-i)	25
2.2 Sintesi dei ciclopentadienoni (2a-f, 2i)	29
2.2.1 Sintesi di 3,4-bis(4-(cicloesiletinil)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2f)	30
2.2.2 Sintesi di 1,3-difenil-2H-ciclopenta[1]fenantren-2-one (2l)	32
2.3 Confronto fra sintesi classica e sintesi mediata dalle microonde	33
2.4 Sintesi dei leganti piridilimidazolici (3a-b)	36
2.4.1 Sintesi di 2-(4,5-difenil-1H-imidazol-2-il)piridina (3a)	37
2.4.2 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo (3b)	39
2.5 Tentativi di sintesi di altri leganti piridilimidazolici	41
2.5.1 Reazioni tra anisile e 2-piridincarbossaldeide	41

2.5.2 Reazione tra 4,4' dibromobenzile e 2-piridincarbossaldeide	42
2.6 Sintesi dei complessi di Zinco (4), (5)	43
2.6.1 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco perclorato (4)	43
2.6.2 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco trifluorometansulfonato (5)	45
3 CONCLUSIONI	50
4 PARTE SPERIMENTALE	51
4.1 Procedura generale	51
4.2 Sintesi di 1,2-bis(4-(p-toliletinil)fenil)etan-1,2-dione (1g)	53
4.3 Sintesi di 1,2-bis(4-(cicloesiletinil)fenil)etan-1,2-dione (1f)	54
4.4 Sintesi di 1,2-bis(4-(cicloesil-1-en-1iletinil)fenil)etan-1,2-dione (1h)	55

4.5 Sintesi di 2,2'-((ossalilbis(4,1-fenilene))bis(but-3-ine-4,1-dil))bis(isoindolin-1,3-dione) (1i)	56
4.6 Sintesi di 1,2-bis(4-(3-idrossi-3,3-difenilprop-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (1e)	57
4.7 Sintesi di 1,2-bis(4-(3-idrossi-3-metilbut-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (1d)	58
4.8 Sintesi di 3,4-bis(4-(cicloesiletinil)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2f)	59
4.9 Sintesi di 3,4-bis(4-(3-idrossi-3,3-difenilprop-1-in-1-il)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2e)	60
4.10 Sintesi di 3,4-bis(4-(3-idrossi-3-metilbut-1-in-1-il)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2d)	61
4.11 Sintesi di 1,3-difenil-2H-ciclopenta[1]fenantren-2-one (2l)	62
4.12 Sintesi di 3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2c)	63
4.13 Sintesi di 3,4-bis(4-bromofenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2b)	64
4.14 Sintesi di 3,4-di([1,1'-bifenil]-4-il)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2a)	65

<i>4.15 Reazione tra 1,2-bis(4-(p-toliletinil)fenil)etan-1,2-dione (1a) e 1,3 difenilacetone</i>	66
<i>4.16 Reazione tra 1,2-bis(4-(cicloesil-1-en-1iletinil)fenil)etan-1,2-dione (1c) e 1,3 difenilacetone</i>	67
<i>4.17 Reazione tra 2,2'-((ossalilbis(4,1-fenilene))bis(but-3-ine-4,1-dil))bis(isoindolin-1,3-dione) (1d) e 1,3 difenilacetone</i>	68
<i>4.18 Sintesi di 2-(4,5-difenil-1H-imidazol-2-il)piridina (3a)</i>	69
<i>4.19 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo (3b)</i>	70
<i>4.20 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo (3b)</i>	71
<i>4.21 Reazione tra benzile e 2 piridincarbossaldeide</i>	72
<i>4.22 Reazione tra anisile e 2 piridincarbossaldeide</i>	73
<i>4.23 Reazione tra 4,4' dibromobenzile e 2 piridincarbossaldeide</i>	76
<i>4.24 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco perclorato (4)</i>	78

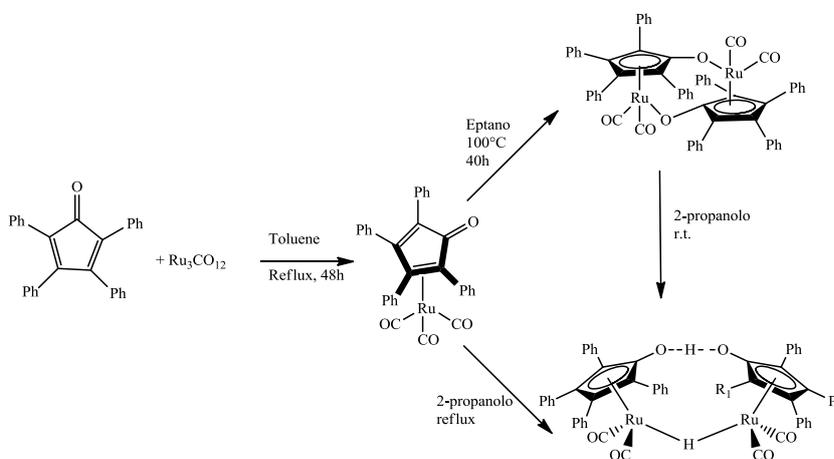
<i>4.25 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco trifluorometansulfonato (5)</i>	79
5 BIBLIOGRAFIA	80
6 RINGRAZIAMENTI	83

1 – INTRODUZIONE

1.1 Tetraarilciclopentadienoni

I tetraarilciclopentadienoni variamente sostituiti, sono sistemi organici ampiamente utilizzati per la sintesi di polifenilen derivati¹. Inoltre, queste strutture, contengono sistemi π -coniugati molto estesi, che li rendono buoni cromofori in quanto aumentano le loro proprietà di assorbitori di luce, rendendoli interessanti per il loro impiego come “metalli organici”, semiconduttori e componenti principali dello strato emittivo o assorbitore di dispositivi OLED o in pannelli fotovoltaici².

Questi composti vengono inoltre utilizzati come leganti nella sintesi di complessi di rutenio che trovano impiego come catalizzatori in reazioni in catalisi omogenea con meccanismo bifunzionale metallo/legante³. In questo caso la versatilità di questi leganti consiste nella possibilità di sfruttare la struttura del legante ciclopentadienonico che può passare dalla coordinazione η^4 (ciclopentadienone) alla coordinazione η^5 (idrossiciclopentadienile) sfruttando la basicità dell'ossigeno chetonico. Lo stesso ossigeno è inoltre disponibile per la coordinazione ad un secondo centro metallico. Queste peculiarità consentono di ottenere prodotti differenti a seconda delle condizioni di reazione impiegate. Dallo Schema 1.1 è possibile notare che, se la reazione è svolta in toluene si ha la formazione di un complesso di rutenio tris carbonilico, se la reazione è svolta in eptano si ottiene, per perdita di un carbonile, la formazione di un complesso dimerico il quale, in presenza di un solvente donatore di idrogeno come l'isopropanolo si stabilizza in una diversa forma dimerica tenuta insieme da un legame idrurico a ponte e da un legame ad idrogeno.



Schema 1.1

Sotto questa forma il complesso idrossiciclopentadienilico idrurico di rutenio riportato in basso a destra nello Schema 1.1 trova largo impiego come catalizzatore in reazioni come la riduzione di carbonili ed immine.

Allo scopo di ottenere la funzionalizzazione di complessi di questo tipo, con l'iniziale intento di eterogeneizzare il complesso, è stato recentemente avviato uno studio volto all'inserimento di sostituenti contenenti gruppi ossidrilici sul legante tetrafenilciclopentadienonico (Figura 1.1).

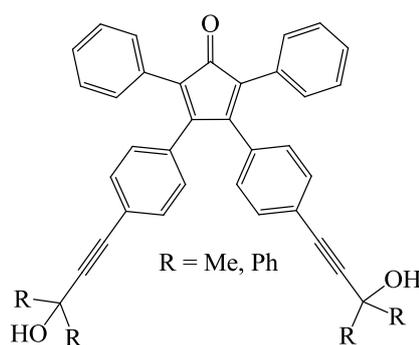
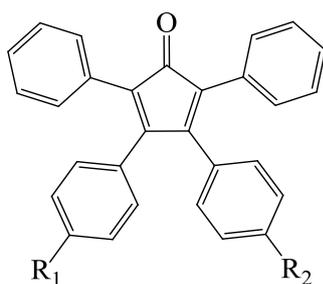


Figura 1.1

Questo studio ha portato all'identificazione, nel caso di $\text{R} = \text{Me}$, di un composto organico a basso peso molecolare in grado di promuovere la formazione di gel⁴. Sulla base di questo risultato lo studio è stato esteso ad altri sostituenti allo scopo di indagare ulteriormente le eventuali proprietà gelificanti⁴ (Figura 1.2).



- a) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Et}$
- b) $\text{R}_1 = \text{Et}; \text{R}_2 = \text{Me}$
- c) $\text{R}_1 = \text{H}; \text{R}_2 = \text{Me}$

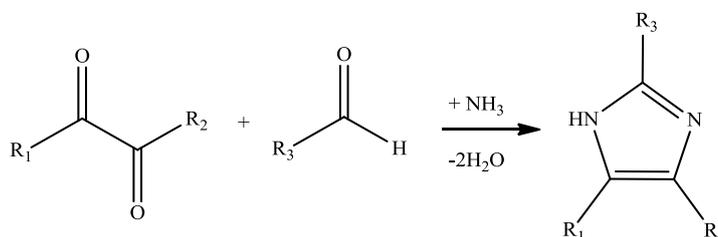
Figura 1.2

Nonostante i composti riportati in Figura 1.2 non abbiano dimostrato proprietà gelificanti, l'interesse verso l'identificazione dei parametri che possono influenzare questo tipo di reattività ha indirizzato la ricerca verso lo sviluppo di un metodo sintetico

più veloce, sfruttando l'irraggiamento a microonde, per ottenere una libreria di composti da testare per questo impiego e per la preparazione di nuovi complessi del tipo riportato in Schema 1.1. In generale la sintesi di tetraarilciclopentadienoni coinvolge una condensazione bis-aldolica tra 1,3-diarilacetone ed 1,2-dichetoni aromatici variamente sostituiti.

1.2 Leganti piridilimidazolic

Un'altra classe di leganti versatili ottenibili a partire da precursori 1,2-dichetonici è quella degli imidazoli. Nel 1858, Debus⁵ riportò la reazione tra acetato di ammonio e gliossale, sintesi che divenne ben presto la più utilizzata per ottenere imidazoli (Schema 1.2).



Schema 1.2

Durante il secolo scorso, l'interesse e la ricerca sui sistemi imidazolic è aumentata notevolmente, grazie alle loro caratteristiche proprietà chimiche e biochimiche. Anche la ricerca scientifica moderna ha continuato a focalizzare l'attenzione sugli imidazoli ed i vari sistemi ciclici a cui esso prende parte, grazie alle svariate applicazioni che si possono avere, soprattutto nell'ambito della chimica organometallica.

Numerosi fluorofori organici, soprattutto se contenenti sistemi N-eterociclici, hanno attirato negli ultimi tempi notevole attenzione in quanto si sono dimostrati essere buoni emettitori con elevate efficienze. La ricerca si è quindi focalizzata sul capire come l'emissione vari al variare dei sostituenti presenti su queste strutture base. Sistemi contenenti frammenti planari aromatici, come pirene, antracene, fenantrene etc, hanno dimostrato di avere notevoli proprietà fotoluminescenti, che possono essere modulate andando ad agire sulle interazioni intra ed intermolecolari.

In particolare, vari imidazoli aril-sostituiti sono stati utilizzati in quanto buoni emettitori, in numerosi campi di ricerca⁶. Recentemente sono stati pubblicati alcuni lavori⁷ sulla sintesi di complessi di Zn(II) a cui vengono associati leganti piridin-imidazolic, anche se sono ancora rari gli esempi presenti in letteratura. Per questo motivo, l'interesse si è

recentemente rivolto alle sintesi di questo tipo di leganti, sistemi che sembrano essere promettenti e versatili per molti ambiti di ricerca.

1.3 Zinco (II)

Lo zinco è uno dei metalli che svolge più funzioni all'interno dell'organismo⁸. In una delle prime reviews su questo metallo apparse in letteratura, Vallee⁹ sottolineò come lo zinco sia presente in tutti e sei i gruppi di enzimi della IUBMB (*International union of biochemistry and molecular biology*). Il numero di enzimi conosciuti a base di zinco supera infatti le mille unità¹⁰ ed inoltre circa il 3% del genoma umano contiene proteine adibite alla trascrizione note con il nome di “zinc finger”¹¹.

Lo ione zinco è incolore, non ha proprietà magnetiche nè proprietà redox in quanto come unico stato di ossidazione stabile possiede 2+. Queste caratteristiche hanno reso lo zinco un metallo scarsamente considerato ai fini della ricerca scientifica, nonostante la sua importanza dal punto di vista biochimico. Le peculiarità di questo elemento sono sì celate, ma allo stesso tempo sono il segreto del suo successo. Lo zinco, con i suoi orbitali d pieni (d^{10}), non è da considerarsi a pieno un metallo di transizione, ma ciò che è certo è che questa caratteristica risulta essenziale per la sua biodisponibilità. Infatti, la natura intermedia dello zinco, non classificabile né come acido hard, né come base hard (teoria HASAB – *Hard And Soft Acid-Bases*), lo rende perfetto per moltissimi sistemi biologici ed organismi viventi.

Recentemente, l'interesse nei confronti di questo metallo è cresciuto, soprattutto in ambito fotochimico, per quanto riguarda la sintesi di nuovi complessi di Zn(II)¹². In particolare, i complessi di Zn(II) con leganti N-eterociclici hanno mostrato avere proprietà ottiche considerevoli sia per quanto riguarda la costruzione di dispositivi LED che per quanto riguarda l'applicazione in tecniche di imaging¹³⁻¹⁵. Essendo uno ione privo di colore e con configurazione elettronica d^{10} , lo Zn(II) può assumere geometrie diverse (Figura 1.3): tetraedrica, bipiramide trigonale, piramide a base quadrata ed ottaedrica: un aspetto che lo rende adatto all'impiego in complessi di coordinazione luminescenti.

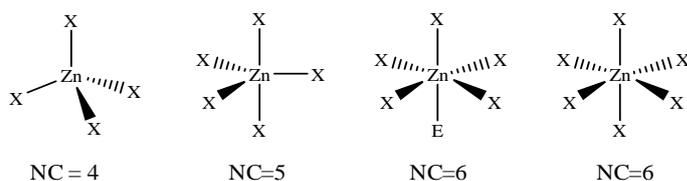


Figura 1.3

Alcuni complessi, sia mono che dinucleari, vengono usati come materiali elettroluminescenti impiegati in dispositivi OLEDs. In letteratura sono riportati alcuni esempi di questi complessi: ad esempio, il complesso $Zn_4O(\text{prp})_6$ ((prp)= 1*H*-pirrolo[2,3-*b*]piridina)¹⁶ mostrato in Figura 1.4 è uno dei più promettenti materiali elettroluminescenti di colore bianco per la produzione di nuovi OLEDs.

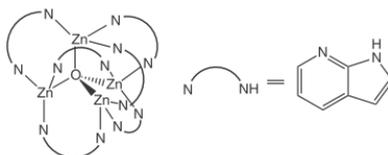


Figura 1.4

Un altro esempio di legante che viene associato a centri metallici di zinco viene riportato in Figura 1.5, dove troviamo sistemi del tipo 1,3,5-tris(*p*-(2,2'-dipiridilamino)fenil)benzene (TPDPB).

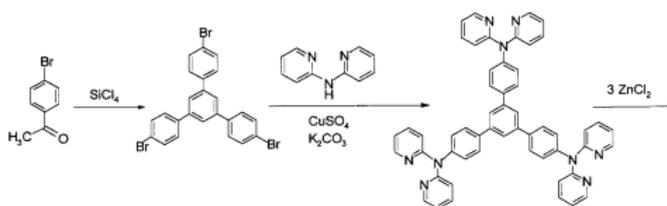


Figura 1.5

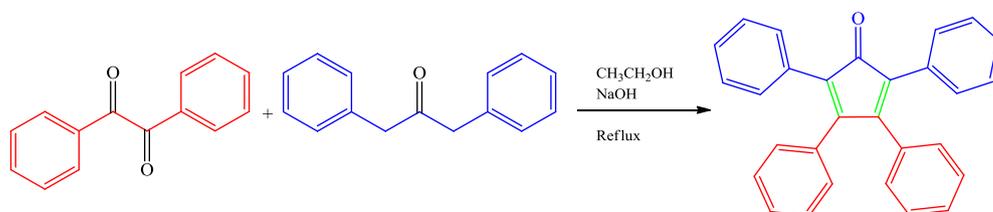
La ricerca nel campo della sintesi di complessi di Zn(II) con proprietà luminescenti è notevolmente aumentata nel corso degli ultimi anni¹⁷ in quanto questo metallo presenta caratteristiche sicuramente più vantaggiose sia da un punto di vista economico che ambientale rispetto ai metalli di transizione più “tradizionali” che vengono impiegati per questi scopi. Ad esempio 1g di $IrCl_3$ 99.8%, ha un costo di 203.50€ contro 96.80€ di 10g di $ZnCl_2$ 99.9% (Fonte: *Sigma Aldrich*.)

In letteratura sono già riportati alcuni esempi di complessi di zinco con elevata fotoluminescenza, alte rese quantiche e considerevole elettroluminescenza¹⁸. La capacità di accrescere l'emissione dei leganti ad esso associati ha reso lo Zn(II) uno degli ioni metallici più promettenti per la sintesi di nuovi complessi luminescenti: a causa della sua particolare configurazione elettronica d^{10} , i processi di tipo MLCT non possono avvenire¹⁹, e si osservano quindi solamente trasferimenti del tipo ILCT. Dopo la coordinazione del legante allo ione Zn(II), il massimo di assorbimento alla lunghezza d'onda più alta, a causa della perturbazione del LUMO (*lowest unoccupied molecular*

orbital), subisce un effetto batocromico (noto anche come *redshift*), rispetto al legante libero. Siccome i processi di tipo MLCT sono da escludere per gli ioni Zn(II), questo spostamento di assorbimento può essere spiegato mediante processi ILCT¹³. Inoltre, dopo la complessazione del legante con lo Zn(II), anche l'emissione subisce uno spostamento verso le lunghezze d'onda del rosso ed aumenta in intensità²⁰.

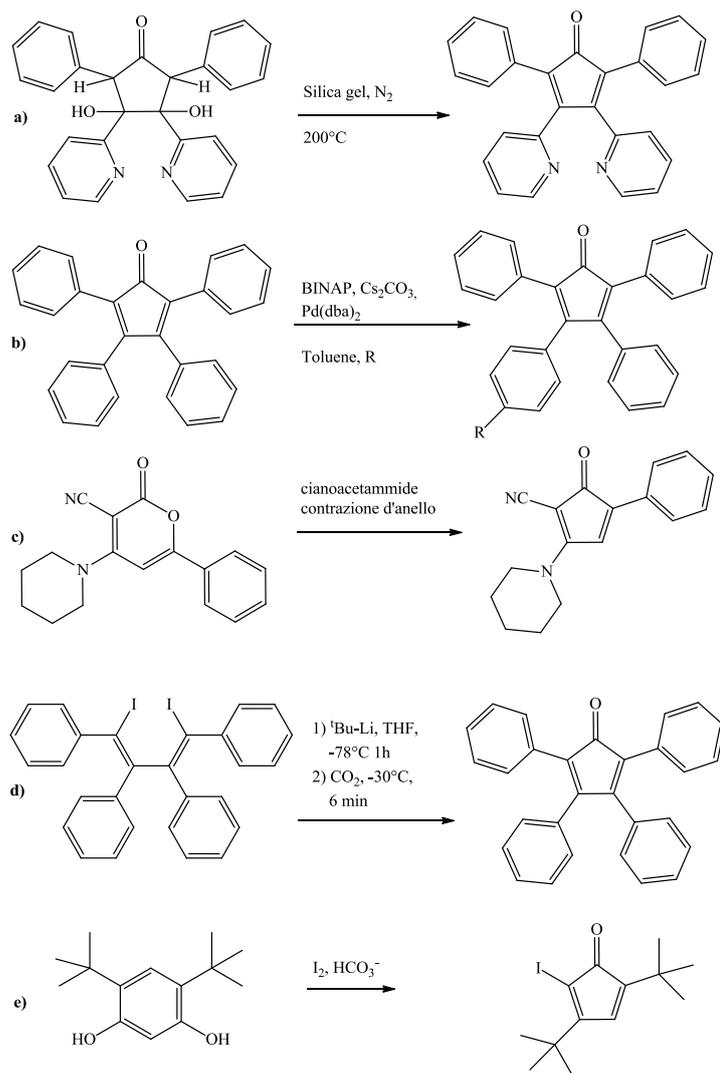
1.4 Vie di sintesi di ciclopentadienoni riportate in letteratura

La metodologia classica per la sintesi di tetraarilciclopentadienoni (Schema 1.3) prevede la reazione tra difenilacetone e 1,2-dichetoni aromatici variamente in presenza di KOH o NaOH, usando come solvente CH₃CH₂OH a refluxo, per tempi di reazione piuttosto lunghi²¹.



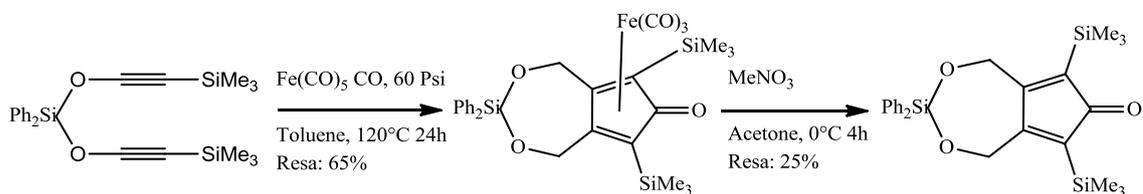
Schema 1.3

Altre vie sintetiche, come ad esempio la disidratazione dei derivati ciclopentadiolonici²² (**a**, Schema 1.4), o la loro post-funzionalizzazione²³ (**b**, Schema 1.4) sono state sperimentate. Sistemi meno ingombrati e più reattivi, con sostituenti laterali di natura non aromatica possono essere ottenuti mediante diverse vie sintetiche, tra cui contrazione d'anello di 2H-piran-2-oni²⁴ (**c**, Schema 1.4), reazione di CO₂ con 1,4-diltio-1,3-dieni²⁵ (**d**, Schema 1.4), oppure mediante contrazione d'anello mediata da I₂²⁶ (**e**, Schema 1.4).



Schema 1.4

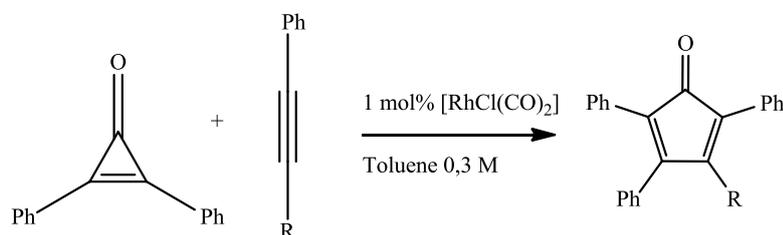
Sono noti anche esempi di sintesi mediate da metalli, che sfruttano complessi carbonilici di ferro e cobalto per la cicloaddizione di due alchini e CO, seguita da de-metallazione²⁷ (Schema 1.5)



Schema 1.5

Infine, è noto anche che $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ catalizza la formazione di ciclopropenon-chetali, che subiscono successivamente una reazione di cicloaddizione con sistemi π di vario tipo a

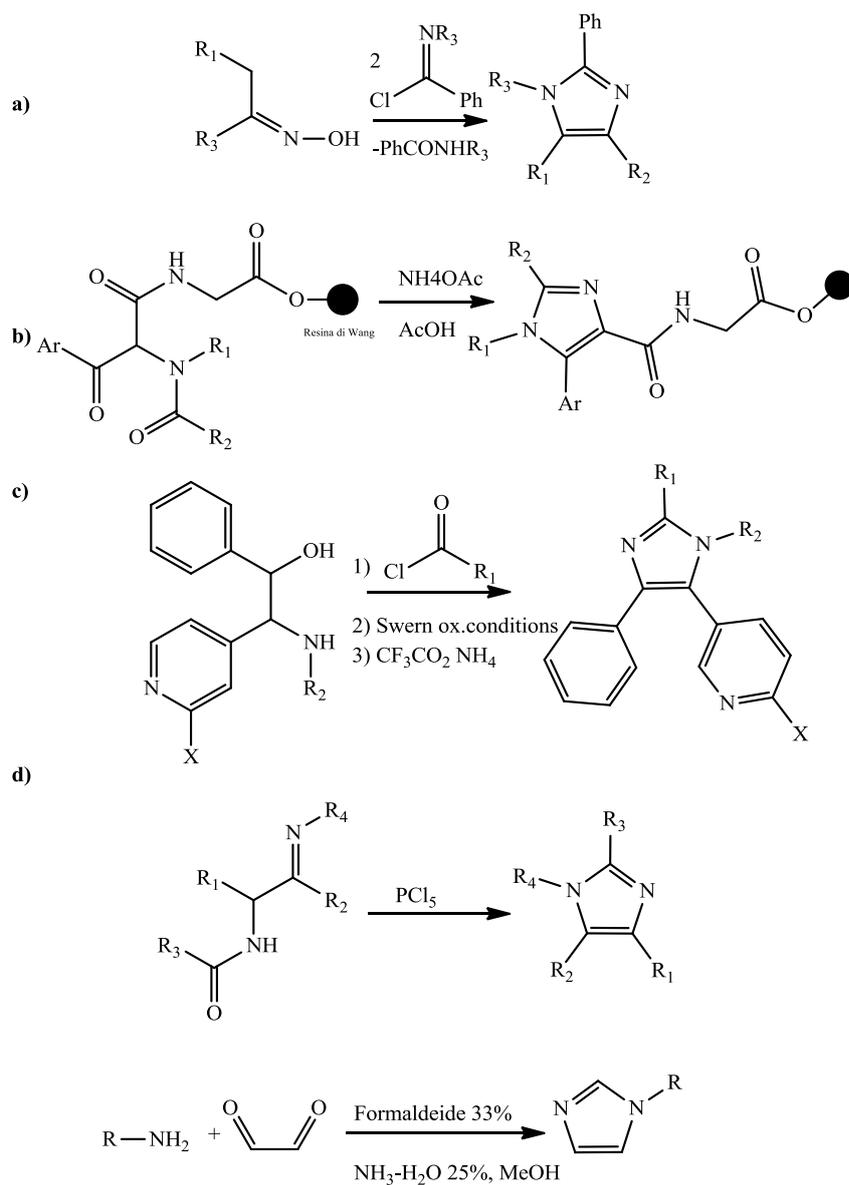
dare i corrispondenti ciclopentadienoni, in seguito all'idrolisi del chetale stesso²⁸. Anche $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ catalizza la sintesi di ciclopentadienoni, che avviene mediante una ciclo addizione [3+2] di un ciclopropenone ed un alchino²⁹ (Schema 1.6).



Schema 1.6

1.5 Vie di sintesi di imidazoli riportate in letteratura

In letteratura sono riportati numerosi metodi per la sintesi di imidazoli, come ad esempio il riarrangiamento etero-Cope (**a**, Schema 1.7)³⁰ da ossime, la condensazione a 4 componenti di aril-gliossali, ammine primarie, acidi carbossilici ed isocianici su resina di Wang³¹ (**b**, Schema 1.7), la reazione tra 1,2-amminoalcoli con ammonio trifluoroacetato (**c**, Schema 1.7)³², la ciclizzazione di immينو-ammidi in presenza di PCl_5 (**d**, Schema 1.7)³³, la reazione tra 1,2-dichetoni, aldeidi, ammine ed ammonio acetato in acido fosforico³⁴ (**e**, Schema 1.7).



Schema 1.7

1.6 Ciclizzazione di derivati dichetonici mediata dalle microonde

Come precedentemente anticipato, il mio progetto di tesi è stato inizialmente rivolto allo sviluppo di una procedura sintetica più rapida ed economica di quelle precedentemente elencate per ottenere tetraarilciclopentadienoni variamente sostituiti, utilizzabili successivamente in vari ambiti, ad esempio come organo gelificanti⁴ oppure come leganti per complessi di metalli di transizione aventi applicazioni catalitiche^{3b}.

L'uso delle microonde è sembrato essere una delle più promettenti vie di sintesi, anche se ancora scarsamente investigata in questo senso: in letteratura infatti, è presente una sola pubblicazione in merito all'utilizzo di questa tecnica per sintetizzare

tetraarilciclopentadienoni, la quale prevede l'uso di benzile, 1,3-difenilacetone in presenza di trietilenglicole, Triton B e metanolo³⁵.

Inoltre in questi ultimi anni l'impiego delle microonde è stato applicato anche nella sintesi di librerie di composti eterociclici³⁶ compresa quella di derivati imidazolici sostituiti. Per questo motivo è stato deciso di tentare lo stesso approccio sintetico per la sintesi di imidazoli sostituiti, in particolare con un anello piridinico, in modo da ottenere leganti piridilimidazolici da impiegare poi nella sintesi di complessi di Zn(II).

1.7 MAOS: microwave assisted organic synthesis

La sintesi organica mediata da microonde, ha attirato negli ultimi anni le attenzioni della comunità scientifica: basti pensare che a partire dal primo report di Gedye e Giguere³⁷ sono stati pubblicati oltre 2000 articoli riguardanti tecniche MAOS (*microwave assisted organic synthesis*). Il lento sviluppo iniziale di questa tecnica è da attribuire essenzialmente alla mancanza di riproducibilità e controllo delle reazioni, associata ad una complessiva carenza nella comprensione del meccanismo di funzionamento di questi sistemi, in particolare il riscaldamento dielettrico esercitato dalle microonde. Anche se i primi esperimenti riguardanti le MAOS venivano svolti in comuni forni domestici, ad oggi sono presenti sul mercato strumentazioni dedicate, dotate di sensori di temperatura e pressione, che rendono così sicure, riproducibili e controllabili le reazioni che vengono condotte al loro interno. L'evoluzione tecnologica della strumentazione ha quindi ulteriormente incrementato le attenzioni rivolte a questa tecnica, a differenza di quanto accadeva durante i primi anni di impiego, dove l'uso di solventi organici, molto spesso infiammabili, ne frenava l'utilizzo per la sintesi organica. Oltre alla riproducibilità, anche la drastica riduzione di sottoprodotti di reazione, nonché l'aumento delle rese, ha portato al rapido sviluppo delle tecniche MAOS, sia a livello laboratoriale che industriale: sono numerosi infatti i gruppi di ricerca industriali che utilizzano tecniche MAOS per una rapida ottimizzazione dei processi produttivi³⁷.

1.8 Teoria microonde

L'irradiazione a microonde è una irradiazione elettromagnetica con frequenza compresa nel range 0.3 – 300 GHz (Figura 1.6).

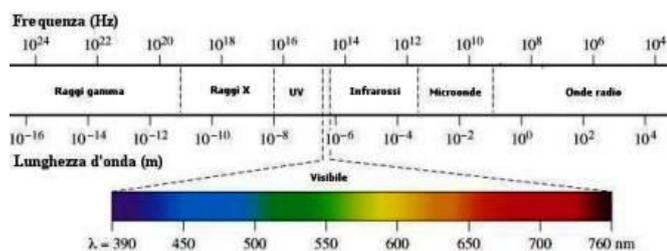


Figura 1.6

Tutti i forni a microonde, sia quelli per uso domestico che per uso chimico, lavorano alla frequenza di 2.45 GHz (che corrispondono ad una lunghezza d'onda di 12,24 cm), in modo da evitare interferenze con altre strumentazioni elettroniche. L'energia dei fotoni microonde in questa banda di frequenze (0,0016 eV) è troppo bassa per rompere, ad esempio, legami chimici: è evidente quindi che le microonde non possono indurre nessun tipo di reazione chimica³⁷.

La maggior parte della chimica che viene effettuata utilizzando le microonde si basa infatti su materiali che sviluppano un riscaldamento efficiente in seguito all'esposizione alle microonde, fenomeno noto con il nome di “*microwave dielectric heating*”. Questo fenomeno dipende dalla capacità dei materiali (solventi o reagenti) di assorbire microonde e convertirle in calore.

La componente elettrica³⁷ di un campo elettromagnetico provoca riscaldamento mediante due meccanismi principali:

- Polarizzazione dipolare;
- Conduzione ionica.

L'irradiazione del campione alle frequenze delle microonde si traduce in un allineamento dei dipoli o degli ioni con il campo elettrico applicato. Se il campo applicato oscilla, conseguentemente i dipoli o gli ioni tenderanno a riallinearsi per seguire i cambiamenti del campo elettrico indotto. Durante questo processo, l'energia viene dissipata sotto forma di calore in seguito a fenomeni di attrito molecolare. La quantità di calore generata è correlata all'abilità della matrice in questione di allinearsi con la frequenza del campo elettrico applicato: se il dipolo non ha tempo a sufficienza per riallinearsi o si ri-orienta troppo velocemente, non viene prodotto calore.

La frequenza di 2.45 GHz a cui operano sia i comuni microonde da cucina che quelli utilizzati in sintesi chimica è il giusto compromesso tra le due situazioni limite appena

descritte: concede al dipolo il tempo di allinearsi con il campo applicato, ma contemporaneamente non gli consente di seguirlo con precisione in ogni oscillazione³⁷.

Le caratteristiche di riscaldamento di un materiale, ad esempio un solvente, sottoposto a radiazioni microonde dipendono essenzialmente dalle sue caratteristiche dielettriche. La capacità di una sostanza di convertire energia elettromagnetica in calore ad una data frequenza e temperatura è determinata mediante un fattore di perdita noto come “ $\tan \delta$ ”, calcolato mediante la relazione:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Dove:

- ε'' rappresenta la perdita dielettrica, indice dell'efficienza con cui la radiazione elettromagnetica viene convertita in calore;
- ε' è la costante dielettrica che descrive la capacità delle molecole di essere polarizzate dal campo elettrico applicato.

Un mezzo di reazione che abbia valori di $\tan \delta$ elevati è necessario per un assorbimento della radiazione elettromagnetica efficace e quindi un rapido riscaldamento. I fattori di perdita di alcuni dei più comuni solventi organici vengono riportati di seguito in Tabella 1.1

Tabella 1.1: Confronto solvente/ $\tan \delta$

Solvente	$\tan \delta$
Glicole etilenico	1.350
Etanolo	0.941
DMSO	0.825
Acido acetico	0.174
Acqua	0.123

In generale è possibile classificare i solventi in:

- High microwave absorbing $\tan \delta > 0.5$;
- Medium microwave absorbing $0.1 < \tan \delta < 0.5$;
- Low microwave absorbing $\tan \delta < 0.1$.

E' necessario però sottolineare che un solvente anche con un basso valore di $\tan \delta$ può comunque essere impiegato per una reazione al microonde.

Tradizionalmente le sintesi organiche vengono condotte utilizzando sistemi di riscaldamento esterni, come un bagno di silicone. Confrontando le due tecniche, quella più classica è sicuramente più lenta e meno efficace di quella con microonde, perché il riscaldamento, che dipende dalla conducibilità termica dei materiali facenti parte del sistema, risulta non omogeneo, e il recipiente entro cui avviene la reazione è più caldo della miscela di reazione stessa. L'irradiazione con microonde, al contrario, produce un riscaldamento interno al sistema (solventi, reagenti, catalizzatori) molto efficiente e più omogeneo.

I materiali che vengono utilizzati per i recipienti di reazione, solitamente vetro borosilicato, quarzo o teflon, presentano inoltre un profilo di riscaldamento inverso rispetto ai recipienti più tradizionali impiegati nelle tecniche di sintesi classiche. Ciò è rappresentato nella Figura 1.7: sulla destra si vede il gradiente di temperatura di un vial per reazioni dopo 1 min di riscaldamento in bagno di olio, mentre sulla sinistra è rappresentato il profilo di temperatura dello stesso recipiente, ma dopo 1 minuto di riscaldamento microonde. L'efficienza termica è nettamente migliore nell'ultimo caso, dove non si osservano fenomeni di riscaldamento superficiale del mezzo di reazione.

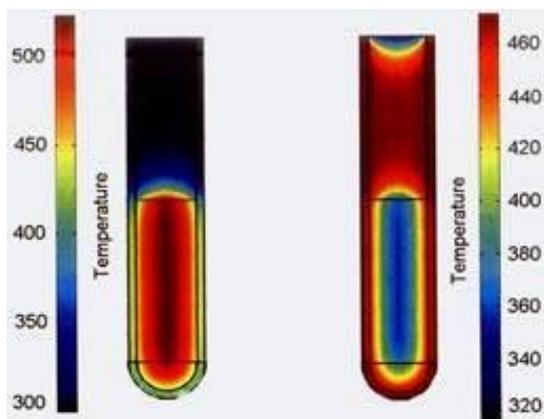


Figura 1.7

1.9 Luminescenza

La luminescenza è quel fenomeno fisico che coinvolge l'emissione spontanea di radiazione elettromagnetica da atomi o molecole eccitate elettronicamente che non sono in equilibrio con l'ambiente, nel momento in cui queste decadono agli stati elettronici inferiori. Al variare del modo in cui si formano gli stati elettronici eccitati, la luminescenza assume nomi diversi, come indicato in Tabella 1.2.

Tabella 1.2: Diverse tipologie di luminescenza.

Nome	Stimolo esterno
Bioluminescenza	Reazioni enzimatiche
Chemiluminescenza	Reazioni chimiche
Elettroluminescenza	Reazioni chimiche elettro-indotte
Fotoluminescenza	Fotoni
Radioluminescenza	Raggi X, γ
Sonoluminescenza	Onde sonore
Termoluminescenza	Energia termica
Triboluminescenza	Energia meccanica

Il fenomeno più conosciuto è la fotoluminescenza, e la sostanza in grado di emettere luce in seguito all'assorbimento della radiazione luminosa viene chiamato fluoroforo.

In accordo con la distribuzione di Boltzmann, a temperatura ambiente la popolazione dei livelli elettronici più alti è trascurabile rispetto a quella dello stato ad energia inferiore, lo stato fondamentale. Per questo motivo, si assume che la maggior parte delle molecole siano normalmente nello stato fondamentale, con orbitali occupati da coppie di elettroni aventi spin accoppiati, in modo da avere spin totale uguale a zero e molteplicità uguale ad uno (*singlet ground state* S_0).

Quando queste molecole vengono eccitate, passano dallo stato S_0 allo stato eccitato S_n . A prescindere dal tipo di energia fornita, lo stato eccitato non è stabile, quindi le molecole torneranno spontaneamente allo stato fondamentale attraverso processi di decadimento radiativo o non radiativo. Il processo non radiativo avviene senza l'emissione di fotoni, e consiste principalmente in uno dei seguenti processi:

- *Vibrational relaxation*: la molecola eccitata trasferisce energia vibrazionale mediante collisione con le molecole di solvente circostanti ($\approx 10^{-12}$ s);

- *Internal conversion*: transizione mediante due stati elettronici aventi la stessa molteplicità ($\approx 10^{-13}$ s);
- *Conversion between systems (intersystemcrossing, ISC)*: transizione mediante due stati elettronici aventi differenti molteplicità ($\approx 10^{-8}$ s).

Per quanto riguarda i processi radiativi, che coinvolgono quindi l'emissione di fotoni, essi vengono classificati come:

- *Fluorescenza*: transizioni dallo stato di singoletto eccitato ad energia inferiore S_1 allo stato fondamentale S_0 ($\approx 10^{-9}$ s);
- *Fosforescenza*: transizioni dallo stato di tripletto eccitato ad energia inferiore T_1 allo stato fondamentale di singoletto S_0 ($\approx 10^{-6}$ s);
- *Radiazione di risonanza*: emissione con una frequenza uguale a quella assorbita, che avviene solo per gas a basse pressioni ($\approx 10^{-8}$ s).

Osservando i tempi di vita dei singoli processi, è subito evidente come quelli non radiativi siano sempre in concorrenza con quelli radiativi, ed è a causa di ciò che a volte questi ultimi non sono osservabili. Ciò è dovuto a vari fattori, come ad esempio l'elevata flessibilità della struttura della molecola considerata, le alte temperature che favoriscono le collisioni o la presenza di un solvente in grado di assorbire l'energia della molecola eccitata³⁸. Per questo motivo quindi, i fenomeni di fluorescenza o fosforescenza sono rari da osservare.

Il diagramma di Perrin-Jablonski mostrato in Figura 1.8, riassume tutte le casistiche appena elencate:

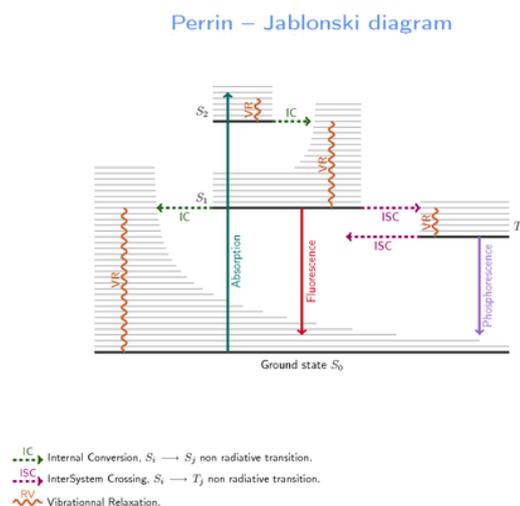


Figura 1.8

In generale, una molecola eccitata ad uno stato S_n decade ad uno stato eccitato ad energia inferiore S_1 mediante conversione interna³⁹. La fluorescenza quindi può essere osservata solo per i decadimenti da S_1 ad S_0 ⁴⁰, ma rimane comunque in competizione con il fenomeno della conversione interna.

La fosforescenza invece è osservabile solamente quando l'*intersystem-crossing* è sufficientemente efficiente da competere con gli altri meccanismi elencati in precedenza, consentendo agli stati di tripletto di essere popolati, in quanto una transizione con cambiamento di spin non sarebbe permessa dalle regole di selezione di Laporte. Inoltre, sulla base del principio di massima molteplicità, gli stati di tripletto hanno energia inferiore rispetto ai corrispondenti stati di singoletto. Per questo motivo l'emissione fosforescente è osservabile a lunghezze d'onda più alte dell'emissione fluorescente.

Un ulteriore meccanismo che può portare alla disattivazione dello stato eccitato è noto come quenching, e può essere di varie tipologie:

- *Collisional quenching*: processo bimolecolare che avviene quando un fluoroforo ed una sostanza, chiamata *quencher*, in grado di ricevere l'eccesso di energia posseduta dalla molecola eccitata, si scontrano;
- *Static quenching*: formazione di un complesso tra fluoroforo non fluorescente e *quencher*;
- *Self-quenching*: fenomeno che avviene quando molecole appartenenti al fluoroforo fungono da *quencher*, oppure se in presenza di sostanze che assorbono alla stessa lunghezza d'onda di emissione del fluoroforo.

La capacità di una sostanza di emettere è quantificata con una grandezza nota come resa quantica, calcolabile mediante la relazione:

$$\Phi = \frac{K_r}{K_r + K_{NR} + K_Q[Q]}$$

dove K_r , K_{NR} e K_Q sono rispettivamente le costanti di velocità dei processi radiativi, non radiativi e di quenching. Un altro parametro importante negli studi fotofisici è il tempo di vita (*decay time*, τ), che corrisponde al tempo medio che la molecola trascorre nello stato eccitato prima di decadere mediante un processo radiativo.

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{NR} + K_Q[Q]}$$

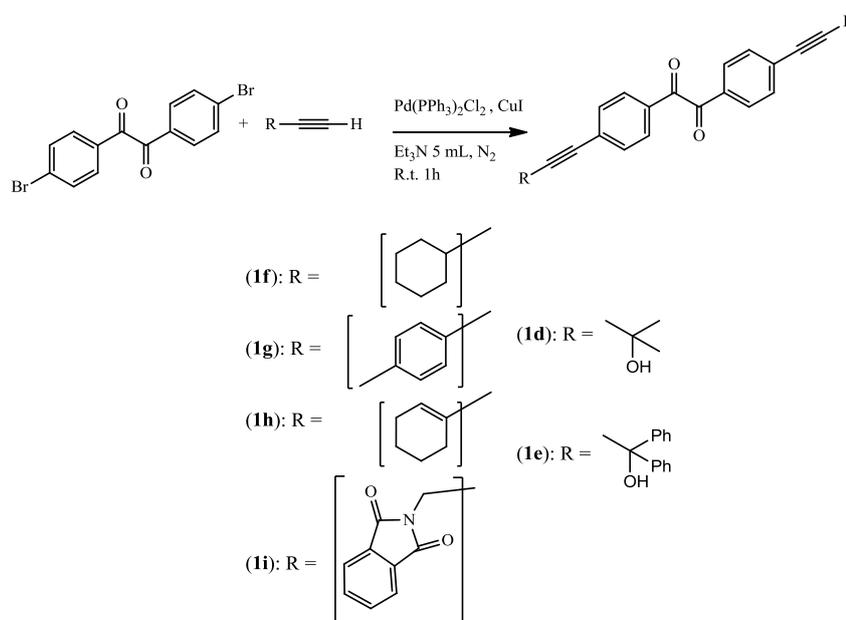
La fluorescenza e la fosforescenza sono distinte inoltre anche dal tempo di vita: la prima ha un tempo di vita medio nell'ordine dei nanosecondi, mentre la seconda è nell'ordine dei microsecondi.

1.10 Scopo del lavoro

Con l'intento di ottenere nuovi tetraarilciclopentadienoni variamente sostituiti, durante il mio lavoro di tesi mi sono occupata di sviluppare una nuova metodologia sintetica che sfrutta la tecnica MAOS.

In particolare, sono stati sintetizzati, mediante coupling di Sonogashira, quattro precursori dichetonici (Schema 1.8) contenenti varie funzionalità:

- 1,2-bis(4-(cicloesiletil)fenil)etan-1,2-dione (**1f**);
- 1,2-bis(4-(p-toliletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1g**);
- 1,2-bis(4-(cicloesil-1-en-1iletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1h**);
- 2,2'-((ossalilbis(4,1-fenilene))bis(but-3-ine-4,1-dil))bis(isoindolin-1,3-dione) (**1i**)



Schema 1.8

Sono stati inoltre impiegati come precursori alcuni dichetoni precedentemente sintetizzati dal gruppo di ricerca (Schema 1.8):

- 1,2-bis(4-(3-idrossi-3-metilbut-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (**1d**);
- 1,2-bis(4-(3-idrossi-3,3-difenilprop-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (**1e**);

ed alcuni dioni commerciali:

- Benzile (**1a**);

- 4,4'-dibromobenzile (**1b**);
- Anisile (**1c**);
- 9,10 fenantrenechinone (**1l**).

Una volta caratterizzati i dichetoni, i corrispondenti tetraarilciclopentadienoni (Figura 1.9) sono stati preparati attraverso una reazione di ciclizzazione mediata dalle microonde.

- 3,4-di([1,1'-bifenil]-4-il)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**2a**)
- 3,4-bis(4-bromofenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**2b**)
- 3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**2c**)
- 3,4-bis(4-(3-idrossi-3-metilbut-1-in-1-il)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**2d**)
- 3,4-bis(4-(3-idrossi-3,3-difenilprop-1-in-1-il)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**2e**)
- 3,4-bis(4-(cicloesilfenil)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**2f**)
- 1,3-difenil-2H-ciclopenta[1]fenantren-2-one (**2l**)

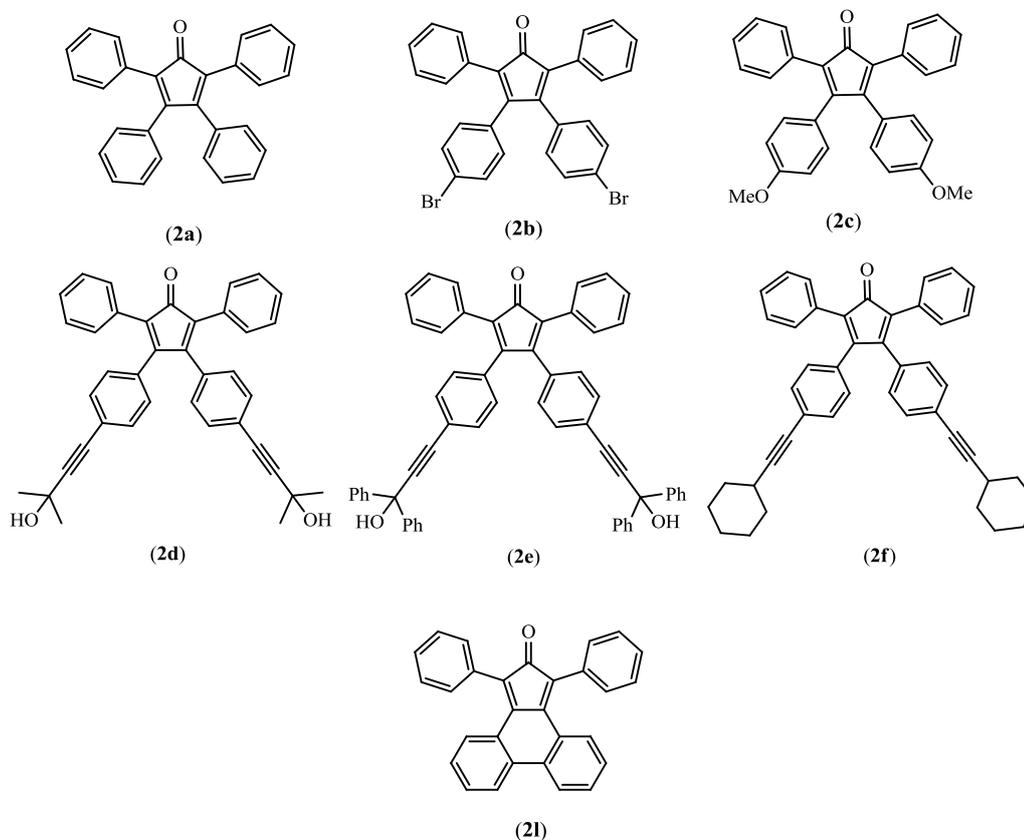


Figura 1.9

Si è quindi pensato di sfruttare la tecnica MAOS per promuovere anche la reazione di ciclizzazione tra i dichetoni sopradescritti e la 2-piridincarbossaldeide allo scopo di sintetizzare leganti piridilimidazolici.

Siccome la reazione al microonde per questi sistemi non risulta essere selettiva si è deciso di procedere utilizzando il metodo “classico” a refluxo per la sintesi di questi leganti. In particolare sono stati preparati, modificando procedure riportate in letteratura, due leganti piridilimidazolici (Figura 1.10):

- 2-(4,5-difenil-1H-imidazol-2-il)piridina (**3a**)
- 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo (**3b**)

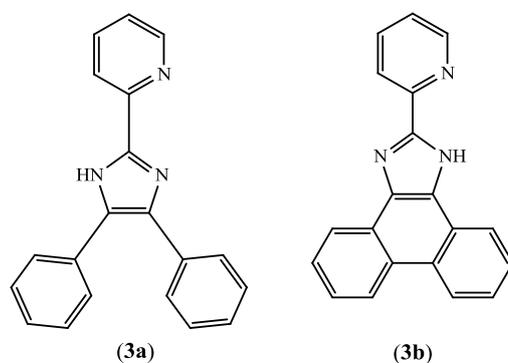


Figura 1.10

Il legante (**3b**) è stato quindi impiegato per la sintesi di complessi metallici di Zn(II) (Figura 1.11) in quanto promettenti dal punto di vista della ricerca di materiali luminescenti a costo più contenuto rispetto a quelli più classici:

- 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco perclorato (**4**)
- 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco trifluorometansulfonato (**5**)

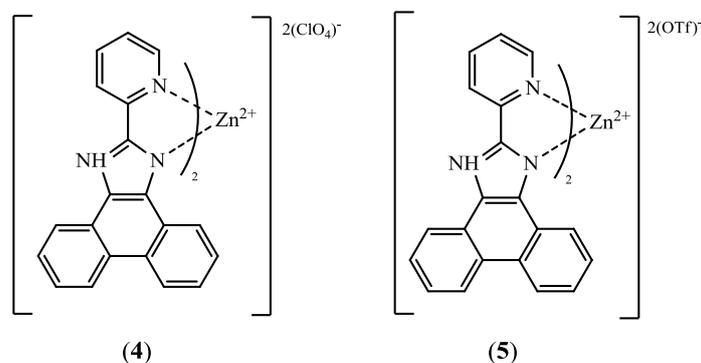


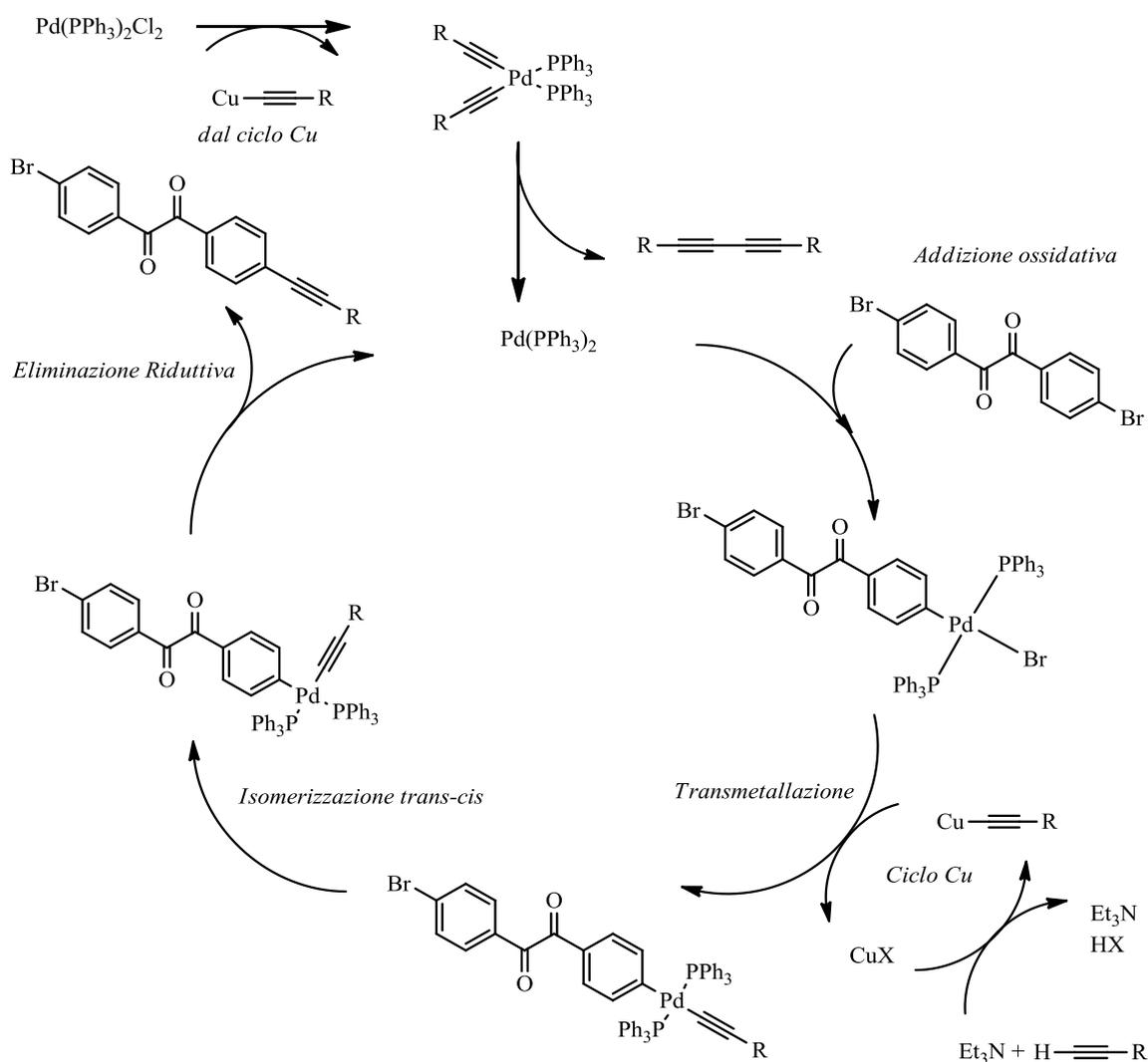
Figura 1.11

Sia il legante piridilimidazolico (**3b**) che il complesso di Zn(II) (**5**) sono stati infine caratterizzati da un punto di vista fotofisico per valutare il cambiamento nell'emissione passando dal legante libero al sistema legante-metallo.

2 - DISCUSSIONE DEI RISULTATI

2.1 Sintesi dei dioni (**1d-i**): coupling di Sonogashira

Con l'intento di sintetizzare tetraarilciclopentadienoni variamente sostituiti, uno dei primi obiettivi è stato quello di sintetizzare i dioni (**1d-i**) sfruttando il coupling di Sonogashira fra alogenuri arilici (in particolare 4,4' dibromobenzile, substrato attivato grazie alla presenza di due gruppi C=O elettronattrattori in para all'alogenuro) ed alchini terminali, il cui ciclo è riportato in Schema 2.1.

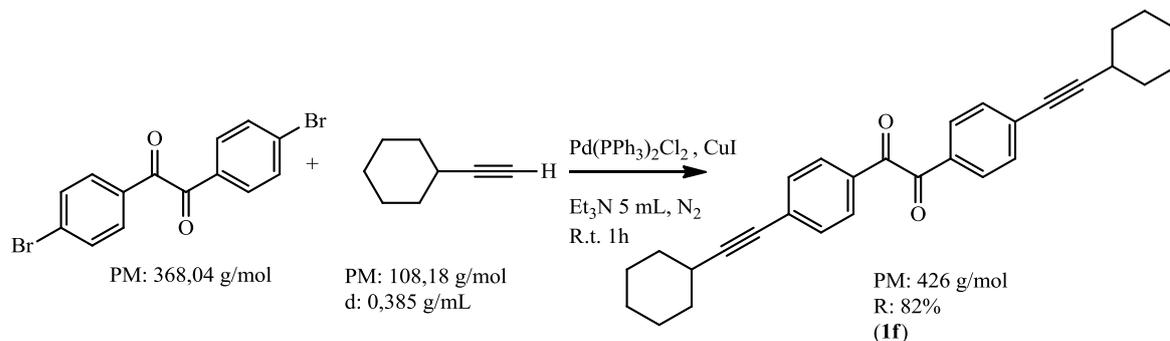


Schema 2.1

Questo approccio sintetico consente di ottenere i prodotti (**1d-i**) con rese dal 33 all'82% a seconda dei substrati, come di seguito descritto nel dettaglio delle sintesi.

2.1.1 Sintesi di 1,2-bis(4-(cicloesilietinil)fenil)etan-1,2-dione (**1f**)

La reazione di coupling fra 4,4'-dibromobenzile (0,500 g) e cicloesilacetilene (0.323g, 0.385 mL, $d = 0.849$ g/mL) in presenza di una quantità catalitica di $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0,168g) e CuI (0,0473g) e di un eccesso di Et_3N (5mL) porta alla formazione di 1,2-bis(4-(cicloesilietinil)fenil)etan-1,2-dione (**1f**) con resa elevata ($R=82\%$) (Schema 2.2).



Schema 2.2

Il composto (**1f**), che si presenta come un solido cristallino di colore giallo pallido, è stato purificato mediante cromatografia flash su silice eluita con una miscela EP/ Et_2O 95:5. Il composto è stato caratterizzato mediante tecniche spettroscopiche in soluzione quali IR ed NMR.

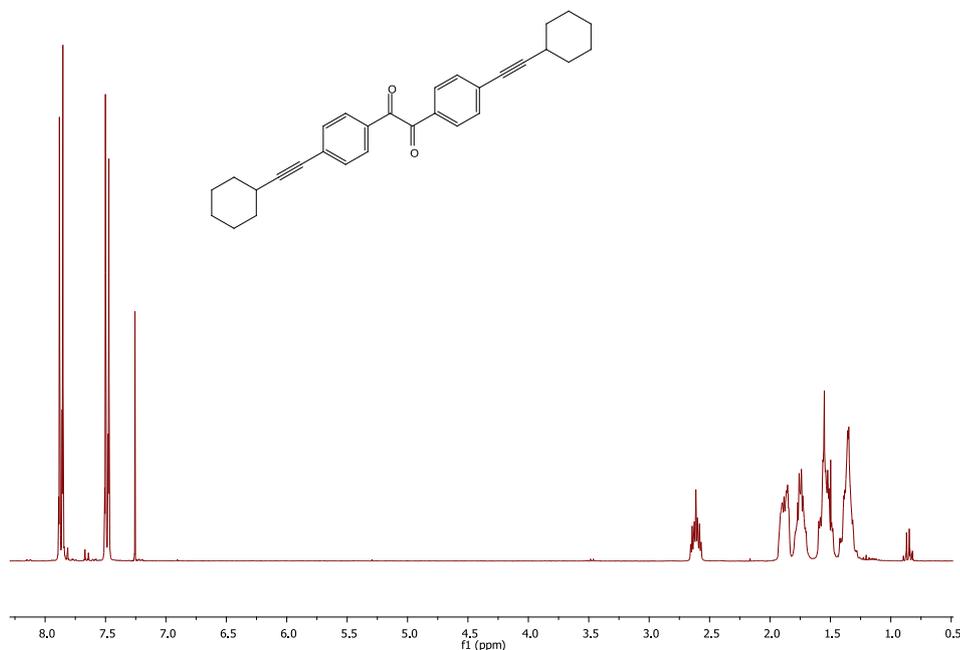


Figura 2.1

La caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$ (Figura 2.1) mostra i segnali tipici dei CH aromatici come due doppietti a 7.79 e 7.40 ppm ($J_{\text{H,H}}=8.7\text{Hz}$). Il pattern di questi segnali è paragonabile a

quello di composti analoghi riportati in letteratura come il precursore 4,4'-dibromobenzile ($J_{H,H}=8.8\text{Hz}$, 7.83 ppm e 7.67 ppm). Si nota inoltre, in seguito a confronto con lo spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'alchino libero, che segnali relativi al gruppo 4-($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-C}\equiv\text{C}$)- C_6H_4 subiscono una lieve variazione di chemical shift, mantenendo lo stesso pattern di segnali, in particolare si notano tre multipletti rispettivamente a 2.60-2.45ppm, 1.85-1.55 ppm e 1.55-1.15 ppm.

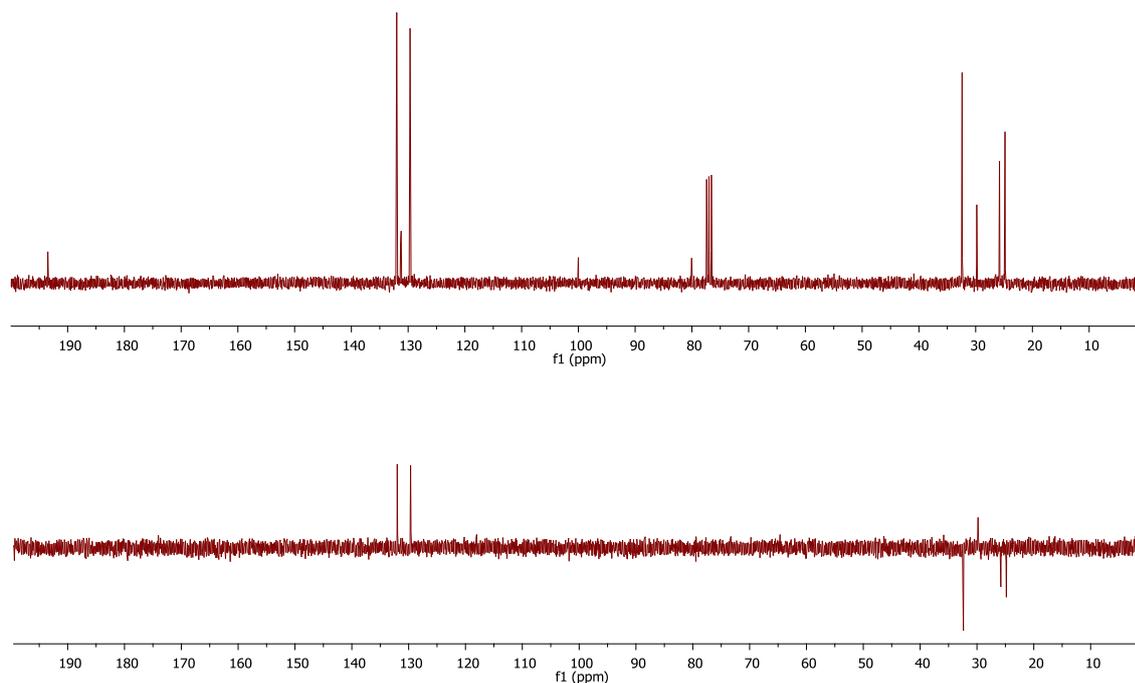


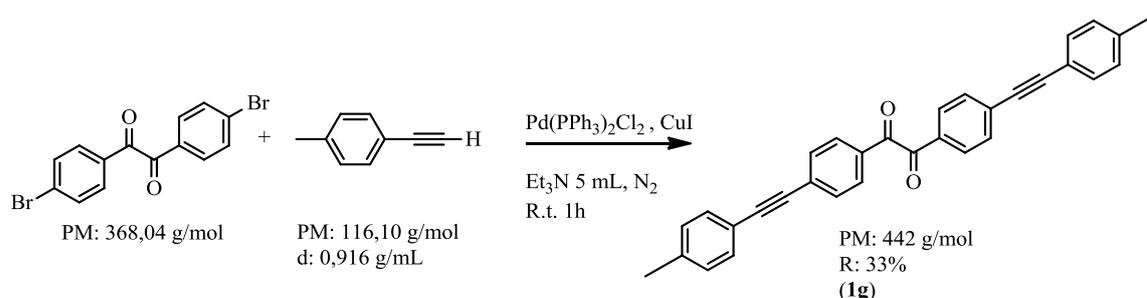
Figura 2.2

Dallo spettro $^{13}\text{C-NMR}$ (Figura 2.2, alto) e DEPT (Figura 2.2, basso) si identifica nella zona tipica dei carbonili il chemical shift relativo ai due gruppi C=O a 193.8 ppm (confronto con 4,4'-dibromobenzile: 192.53 ppm). Di particolare interesse sono i segnali relativi ai carboni quaternari dell'alchino, che cadono rispettivamente a: 100,0 ed 80,1 ppm. Grazie allo spettro DEPT è possibile discriminare i CH_2 relativi al gruppo $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-C}\equiv\text{C}$ dai CH dello stesso (acquisizione $\text{CH}_2\text{down CH up}$): 132.0 (CH), 129.7 (CH), 32.4 (CH_2), 29.8 (CH), 25.8 (CH_2), 24.8 (CH_2). Infine lo spettro IR in CH_2Cl_2 presenta una banda intensa a 1673 cm^{-1} attribuibile allo stretching dei due doppi legami C=O .

2.1.2 Sintesi e caratterizzazione dei dioni (**1d-e**) e (**1g-i**)

In modo analogo a quanto appena illustrato per il dione (**1f**), i dioni (**1d-e**) e (**1g-i**) sono stati sintetizzati mediante coupling di Sonogashira ed in seguito caratterizzati mediante spettroscopia NMR ed IR

Sintesi di 1,2-bis(4-(*p*-toliletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1g**)



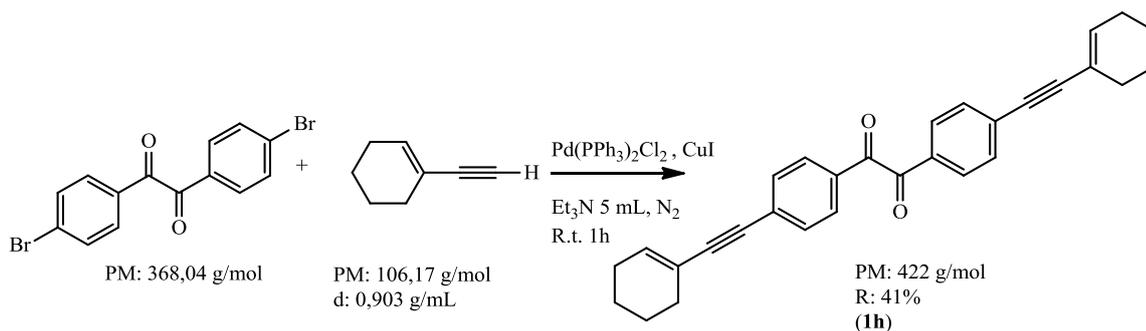
Schema 2.3

La reazione di coupling fra 4,4'-dibromobenzile (0,500 g) di 4-etiniltoluene (0.348g, 0.379 mL, $d = 0.916$ g/mL) in presenza di una quantità catalitica di Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,168g) e CuI (0,0473g) e di un eccesso di Et₃N (5mL) porta alla formazione di 1,2-bis(4-(*p*-toliletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1g**) (Schema 2.3) con resa soddisfacente ($R=33\%$). Il composto (**1g**), che si presenta come un solido cristallino di colore giallo pallido, è stato purificato mediante cromatografia flash su silice eluita con una miscela CH₂Cl₂/EP 8:2 e poi CH₂Cl₂/EP 1:1.

Il composto è stato caratterizzato mediante tecniche spettroscopiche in soluzione quali IR ed NMR.

La caratterizzazione ¹H-NMR mostra i segnali tipici dei CH aromatici come due multipletti a 7.79 e 7.64 ppm. Si nota inoltre, in seguito a confronto con lo spettro ¹H-NMR dell'alchino libero, che segnali relativi al gruppo 4-(C₆H₁₁-C≡C)-CH₃subiscono una lieve variazione di chemical shift, mantenendo lo stesso pattern di segnali, in particolare si nota un multipletto a 1.55 ppm. La formazione del dione è confermata anche mediante spettroscopia IR, dalla quale si nota una banda a 1670 cm⁻¹ relativa ai C=O.

Sintesi di 1,2-bis(4-(cicloesil-1-en-1-iletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1h**)



Schema 2.4

La reazione di coupling fra 4,4'-dibromobenzile (0,500 g) ed etinilcicloesene (0,317g, 0,352 mL, d = 0,903 g/mL) in presenza di una quantità catalitica di Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,168g) e CuI (0,0473g) e di un eccesso di Et₃N (5mL) porta alla formazione di 1,2-bis(4-(cicloesil-1-en-1-iletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1h**) (Schema 2.4) con buona resa (R= 41%). Il composto (**1h**), che si presenta come un solido cristallino di colore giallo pallido, è stato purificato mediante cromatografia flash su silice eluita con una miscela EP/Et₂O 95:5.

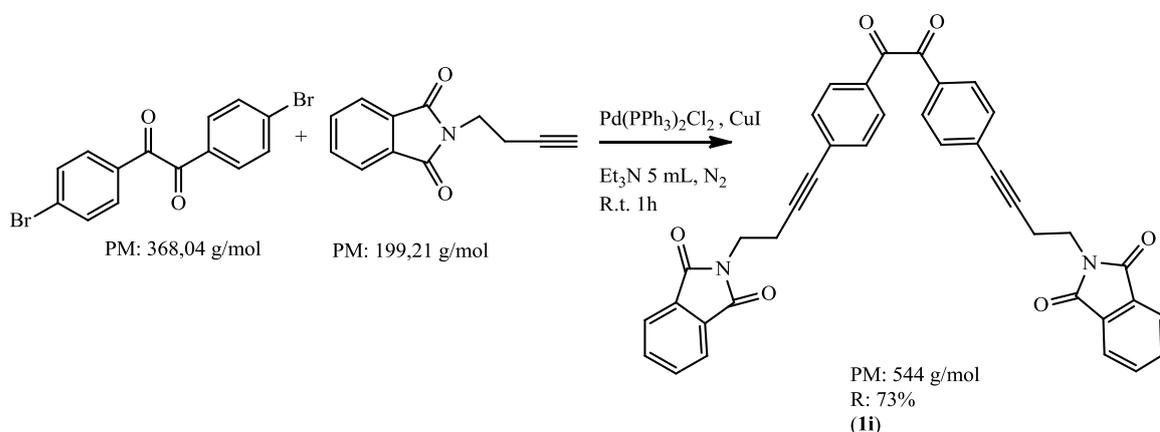
Il composto è stato caratterizzato mediante tecniche spettroscopiche in soluzione quali IR ed NMR.

La caratterizzazione ¹H-NMR mostra i segnali tipici dei CH aromatici come due multipletti a 7,90 e 7,53 ppm. Si attribuiscono, in seguito a confronto con lo spettro ¹H-NMR dell'alchino libero, i multipletti a 2,22, 2,16, 1,63 ppm (8H) ai CH₂ del cicloesene ed il multipletto a 6,29 ppm (1H) al CH del cicloesene.

Dallo spettro ¹³C-NMR si identifica nella zona tipica dei carbonili il chemical shift relativo ai due gruppi C=O a 193,4 ppm (confronto con 4,4'-dibromobenzile: 192,53 ppm). Di particolare interesse sono i segnali relativi ai carboni quaternari dell'alchino, che cadono rispettivamente a: 96,3 ed 86,14ppm, ed i segnali relativi ai CH₂ del cicloesene che cadono a 28,95, 25,87, 22,20 e 21,37 ppm.

Sintesi di 2,2'-((ossalilbis(4,1-fenilene))bis(but-3-ine-4,1-dil))bis(isoindolin-1,3-dione) (Ii)

La reazione di coupling fra 4,4'-dibromobenzile (0,500 g) e N-(3-butinil)-ftalimmide (0,596g) in presenza di una quantità catalitica di Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,168g) e CuI (0,0473g) e di un eccesso di Et₃N (5mL) porta alla formazione di 2,2'-((ossalilbis(4,1-fenilene))bis(but-3-ine-4,1-dil))bis(isoindolin-1,3-dione) (**Ii**) (Schema 2.5) con resa elevata (R= 73%). Il composto (**Ii**), che si presenta come un solido cristallino di colore giallo scuro, è stato purificato mediante cromatografia flash su silice eluita con una miscela EP/Et₂O 95:5.



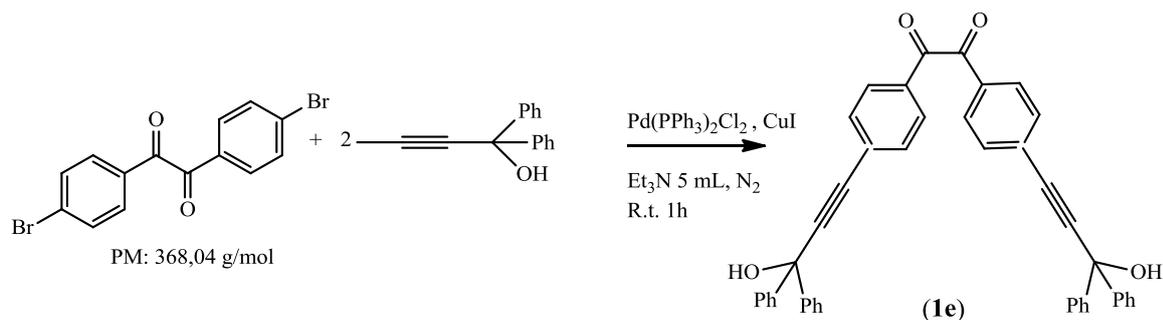
Schema 2.5

La caratterizzazione ¹H-NMR mostra i segnali tipici dei CH aromatici come due multipletti a 7.80 e 7.30ppm. Si attribuiscono, in seguito a confronto con lo spettro ¹H-NMR dell'alchino libero, i tripletti a 3.91 e 2.79 ppm (2H) ai CH₂ di N-(3-butinil)-ftalimmide.

Dallo spettro ¹³C-NMR si identifica nella zona tipica dei carbonili il chemical shift relativo ai due gruppi C=O a 193.52ppm (confronto con 4,4'-dibromobenzile: 192.53 ppm). Di particolare interesse sono i segnali relativi ai carboni quaternari dell'alchino, che cadono rispettivamente a 91.20 ed 81.65ppm, ed i segnali relativi ai CH₂ di N-(3-butinil)-ftalimmide che cadono a 36.45 e 19.59 ppm.

Sintesi di 1,2-bis(4-(3-idrossi-3,3-difenilprop-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (**1e**)

La reazione di coupling fra 4,4'-dibromobenzile e 1,1-difenil-2-propin-2-olo (**3,39g**) in presenza di una quantità catalitica di $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0,62g) e CuI (0,28g) e di un eccesso di Et_3N (5mL) porta alla formazione di 1,2-bis(4-(3-idrossi-3,3-difenilprop-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (**1e**) (Schema 2.6) con resa elevata ($R=77\%$).

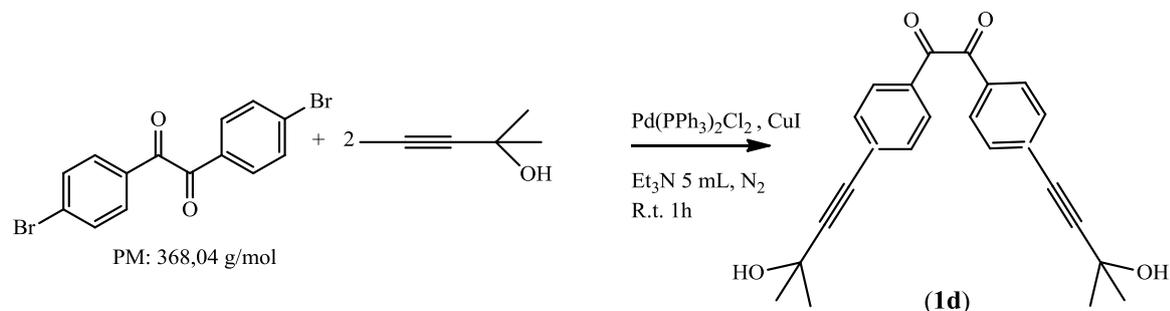


Schema 2.6

Il composto (**1e**), che si presenta come un solido cristallino di colore giallo, è stato purificato mediante cromatografia flash su silice eluita con CH_2Cl_2 ed in seguito caratterizzato mediante IR ed NMR. L'avvenuta formazione del prodotto è stata verificata per confronto con la caratterizzazione riportata in letteratura⁴.

Sintesi di 1,2-bis(4-(3-idrossi-3-metilbut-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (**1d**)

La reazione di coupling fra 4,4'-dibromobenzile e 2-metil-3-butin-2-olo in presenza di una quantità catalitica di $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (6%) e CuI (10%) e di un eccesso di Et_3N porta alla formazione del 1,2-bis(4-(3-idrossi-3-metilbut-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (**1d**) con elevata resa ($R=78\%$) (Schema 2.7). Il composto (**1d**), che si presenta come un solido cristallino incolore, è stato purificato per cromatografia su colonna di silice eluendo con una miscela CH_2Cl_2 /etil acetato (10:1).

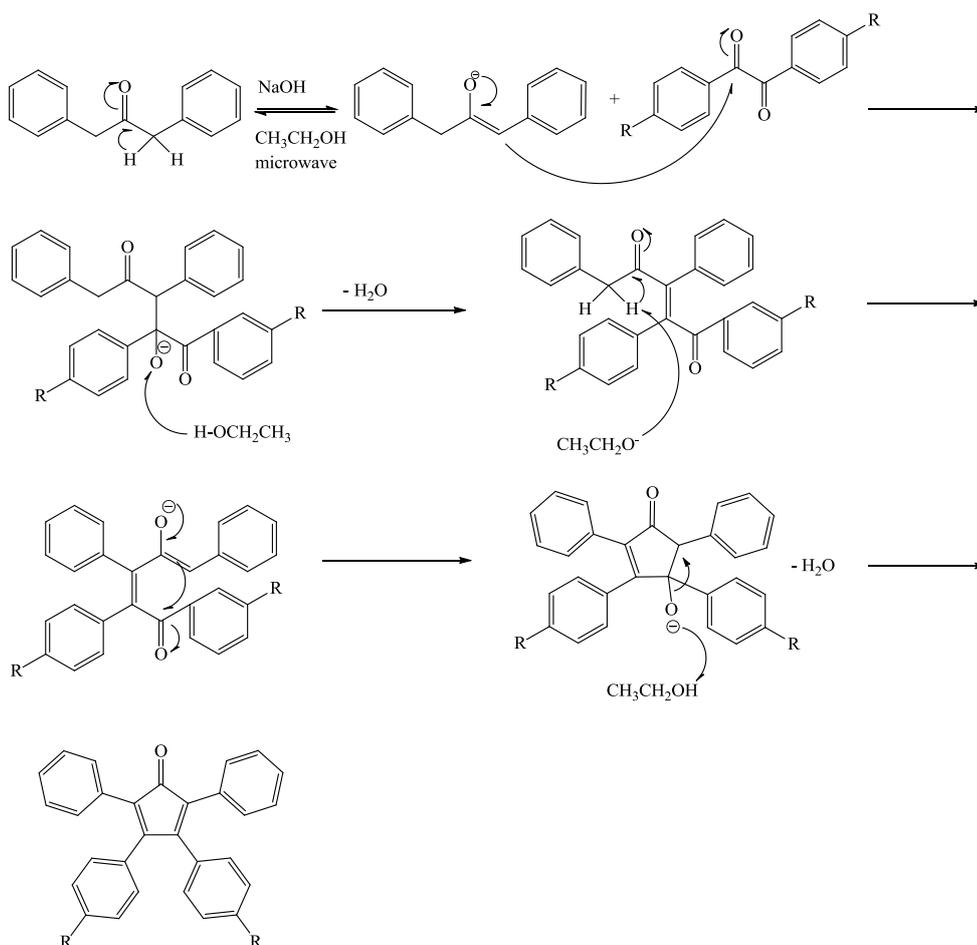


Schema 2.7

Il composto è stato caratterizzato mediante tecniche spettroscopiche in soluzione quali IR ed NMR e gli spettri confrontati con la letteratura⁴.

2.2 Sintesi dei ciclopentadienoni (2a-f, 2l)

La reazione di ciclizzazione per dare i ciclopentadienoni (2a-f) e (2l) è una condensazione bis aldolica base-catalizzata tra 1,3-difenilacetone ed un dichetone, il cui meccanismo è illustrato di seguito nello Schema 2.8.



Schema 2.8

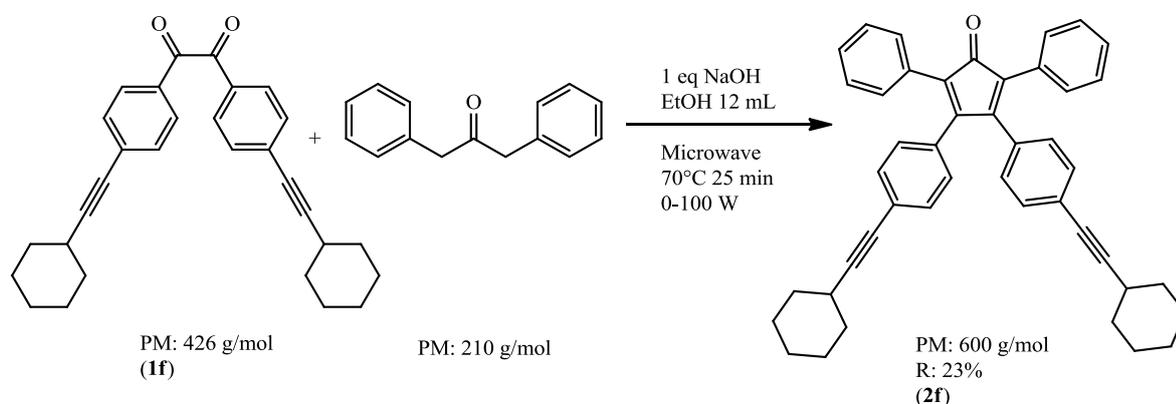
La reazione, coinvolgendo di fatto due differenti chetoni, può essere considerata “incrociata”, ed inoltre, portando alla formazione di due gruppi α,β -insaturi, avviene due volte. Il primo enolato si viene a formare dal dibenzil chetone, e attacca un gruppo carbonilico del derivato benzilico, eliminando poi acqua. Il meccanismo si ripete con il protone in posizione α' portando così alla chiusura dell'anello a cinque atomi di carbonio.

La sintesi dei derivati ciclopentadienonici (**2a-f**) e (**2i**) è stata quindi messa a punto a partire dai corrispondenti dichetoni (**1a-f**) e (**1l**). Di tutti i nuovi dichetoni precedentemente descritti (**1f-i**), solamente (**1f**) ha portato alla formazione del prodotto desiderato, mentre (**1g-i**) vengono recuperati tal quali sia effettuando la reazione a microonde che impiegando le condizioni classiche a refluxo, anche per tempi prolungati.

Di seguito si riportano a titolo di esempio la reazione di ciclizzazione del dichetone (**1f**) ed (**1l**) che portano alla sintesi mediata dalla microonde dei ciclopentadienoni (**2f** e **2l**).

2.2.1 Sintesi di 3,4-bis(4-(cicloesilietinil)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**2f**)

Il legante 3,4-bis(4-(cicloesilietinil)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (**2f**) è stato preparato facendo reagire 1,2-bis(4-(cicloesilietinil)fenil)etan-1,2-dione (**1f**), 1,3-difenilacetone ed NaOH (Schema 2.9) in un vial per microonde contenente 12 mL di etanolo, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Si ottiene un solido cristallino viola (**2f**) purificato mediante filtrazione e lavaggio con etanolo, con una resa del 23%.



Schema 2.9

Il composto (**2f**) è stato quindi caratterizzato mediante spettroscopia NMR ed IR. La caratterizzazione ¹H-NMR (Figura 2.3) mostra i segnali tipici dei CH aromatici come un multipletto a 7.20-7.10 (14H) ed un doppietto a 6.76 (d, $J_{H,H}=8.7$, 4H). I segnali attribuibili al gruppo 4-(C₆H₁₁-C≡C)-C₆H₄ cadono a 2.55-2.45 (m, 2H), 1.85-1.60 (m, 8H), 1.55-1.20 (m, 12H) leggermente più schermati rispetto ai segnali corrispondenti di (**1f**).

Lo spettro ¹³C-NMR (Figura 2.4) conferma la presenza del doppio legame C=O nella zona tipica dei carbonili (199.83 ppm). Le risonanze degne di nota sono inoltre quelle relative ai carboni quaternari del gruppo alchilico (96.1 e 80.3 ppm). Nella zona

caratteristica degli aromatici si identificano i chemical shift dei CH a 131.33, 130.1, 129.3, 128.1, 127.6 ppm e dei carboni quaternari a 130.5, 125.5, 124.3 ppm.

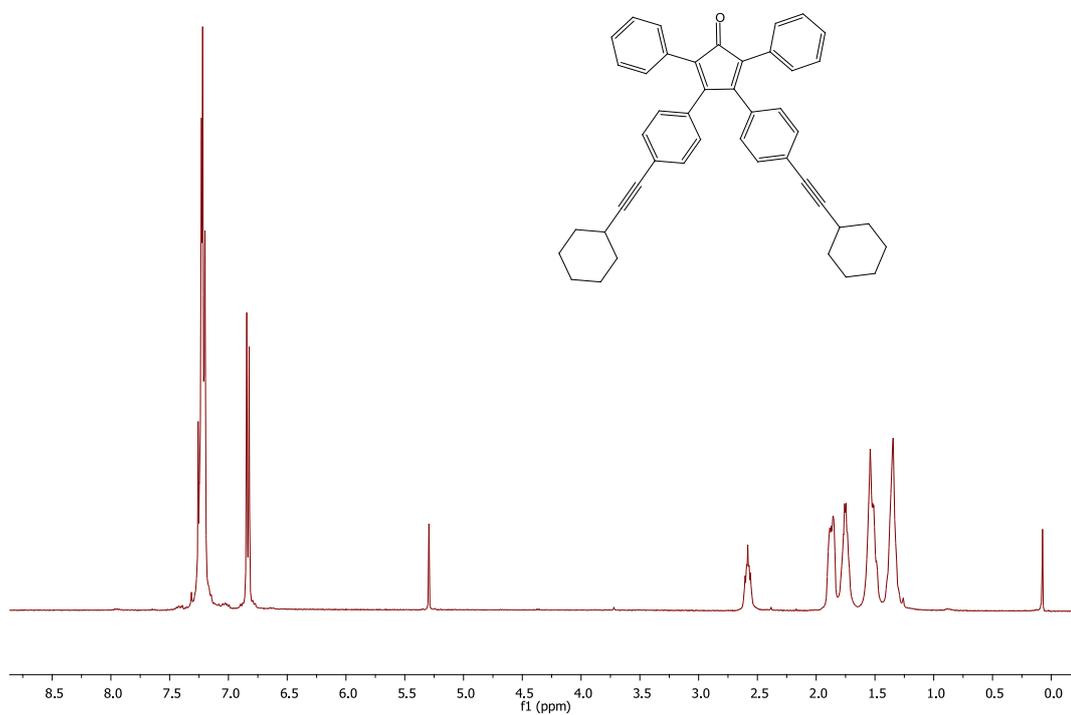


Figura 2.3

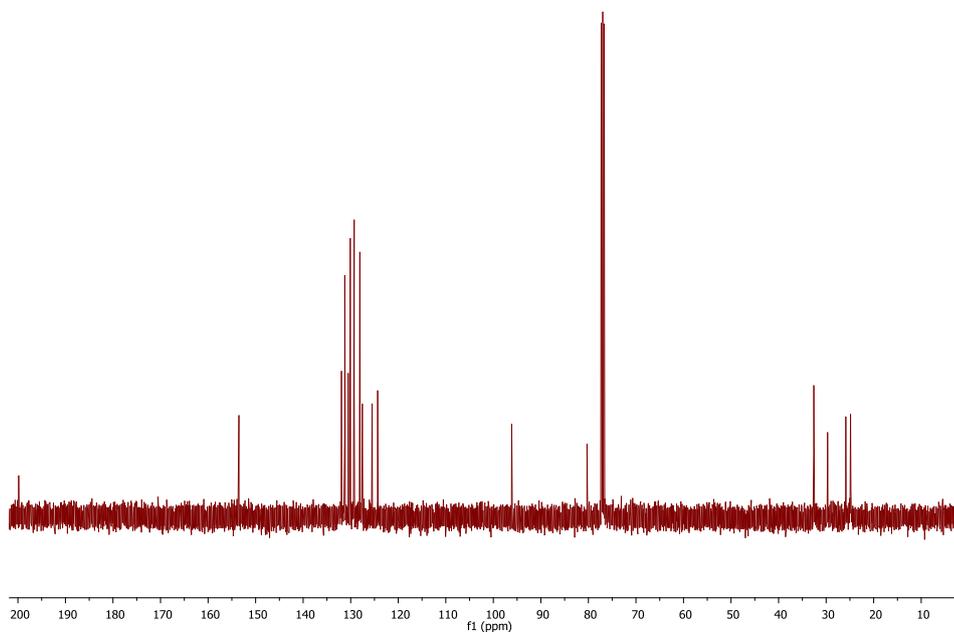


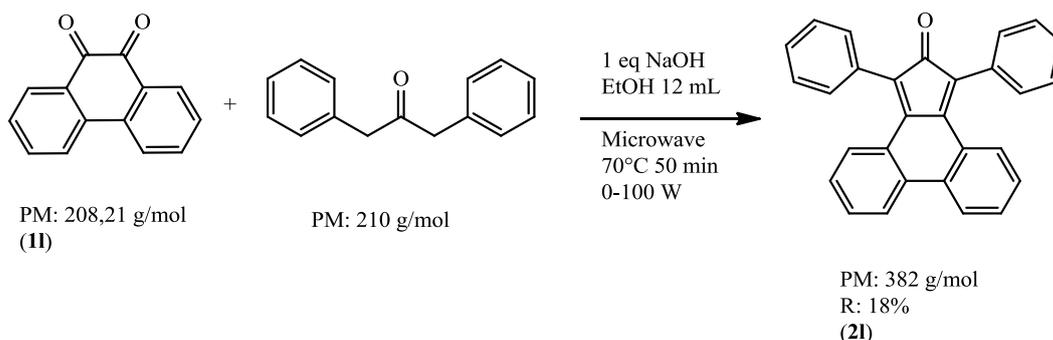
Figura 2.4

La caratterizzazione spettroscopica IR consente di riconoscere la banda del C=O a 1712 cm^{-1} .

La caratterizzazione è paragonabile a quella di tetraarilciclopentadienoni precedentemente riportati⁴ a conferma dell'avvenuta formazione del prodotto desiderato.

2.2.2 Sintesi di 1,3-difenil-2H-ciclopenta[1]fenantren-2-one (2l)

Il legante 1,3-difenil-2H-ciclopenta[1]fenantren-2-one (**2l**), è stato sintetizzato impiegando la stessa metodica microonde utilizzata per il prodotto (**2f**).



Schema 2.12

La reazione viene effettuata facendo reagire il dione 9,10 fenantrenchinone (**1**) con 1,3 difenilacetone, in presenza di NaOH, all'interno di un vial contenente 12 mL di etanolo, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W (Schema 2.12). Si ottiene un solido cristallino nero (**2l**) purificato mediante filtrazione e lavaggio con etanolo, con una resa del 18%. Il composto (**2l**) è stato quindi caratterizzato mediante spettroscopia NMR (¹H-NMR in Figura 2.5), e la sua formazione è stata verificata per confronto con la caratterizzazione riportata in letteratura (*vide infra* - Tabella 2.2 per riferimento).

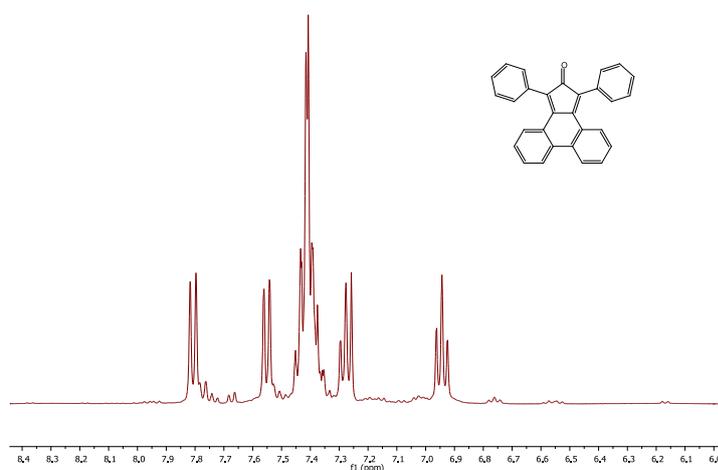


Figura 2.5

Tutti gli altri tetraarilciclopentadienoni (riassunti in Figura 2.6) sono stati sintetizzati usando le stesse condizioni. Le caratterizzazioni IR ed NMR dei prodotti ottenuti sono state confrontate con quelle precedentemente riportate in letteratura (*vide infra* -Tabella 2.2 per riferimenti).

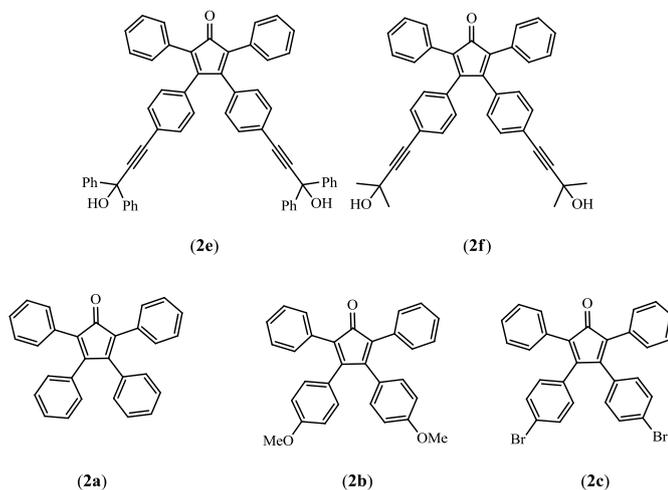


Figura 2.6

2.3 Confronto fra sintesi classica e sintesi mediata dalle microonde

Inizialmente è stato scelto il reagente commerciale benzile (**1a**), da utilizzare come substrato modello, per la reazione di condensazione con un equivalente di 1,3 difenilacetone ed NaOH, utilizzando come solvente etanolo. L'ottimizzazione dei parametri di reazione viene di seguito riportata in Tabella 2.1

Tabella 2.1: Ottimizzazione dei parametri di reazione.

Prova	T (°C)	Tempo (min)	Resa (%)
1	30	25	27
2	50	25	40
3	70	15	55
4	70	25	78
5	70	50	77
6	120	25	32

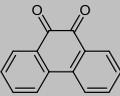
La miscela di reazione viene posta sotto agitazione magnetica e riscaldata mediante irraggiamento microonde all'interno di un contenitore per reazioni in teflon per tempi di reazione e temperature variabili. In seguito a questo screening si è visto come le migliori condizioni siano 70°C, 25 min, (Tabella 2.1, prova 4), dove notiamo che il substrato benzile viene convertito quasi completamente (Resa: 78%) nel tetrafenilciclopentadienone (**2a**). Non sono stati osservati cambiamenti degni di nota lasciando reagire la miscela di reazione per tempi più prolungati (Tabella 2.1, prova 5).

Si nota anche che per tempi di reazione più brevi (15 min) la reazione avviene ma con rese basse (Tabella 2.1, prova 3). La stessa considerazione vale nel caso in cui si abbassi la temperatura di reazione (Tabella 2.1, prova 1, 2) o la si alzi sopra i 120°C (Tabella 2.1, prova 6) a causa di una probabile decomposizione del prodotto. Una volta stabilito che la temperatura ottimale per la reazione del substrato modello è di 70°C per un tempo di 25 minuti, la metodica è stata estesa a dicetoni variamente sostituiti, come descritto nel precedente paragrafo. In tutti i casi testati sono stati ottenuti risultati soddisfacenti.

L'irradiazione microonde, di fatto, consente di ottenere rese paragonabili a quelle ottenute con metodo classico pur lavorando a temperature inferiori e tempi di reazione più brevi (Tabella 2.2). Il confronto è stato effettuato con rese di reazione riportate in letteratura (valori tra parentesi).

Tabella 2.2: Confronto sintesi microonde/sintesi classica.

Prova	Startingmaterial	Ar'	Ar''	Prodotto	Resa (%)
1	1a	Ph	Ph	2a	78 (91) ⁴¹
2	1b	4-Br-C ₆ H ₄	4-Br-C ₆ H ₄	2b	70 (85) ⁴²
3	1c	4-MeO-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄	2c	75 (86) ⁴³
4	1d	4-(HOMe ₂ C-C≡C)-C ₆ H ₄	4-(HOMe ₂ C-C≡C)-C ₆ H ₄	2d	58 (60) ⁴
5	1e	4-(HOPh ₂ C-C≡C)-C ₆ H ₄	4-(HOPh ₂ C-C≡C)-C ₆ H ₄	2e	33 (32) ⁴
6	1f	4-(C ₆ H ₁₁ -C≡C)-C ₆ H ₄	4-(C ₆ H ₁₁ -C≡C)-C ₆ H ₄	2f	23
8	1l			2l	20 (48) ⁴⁴



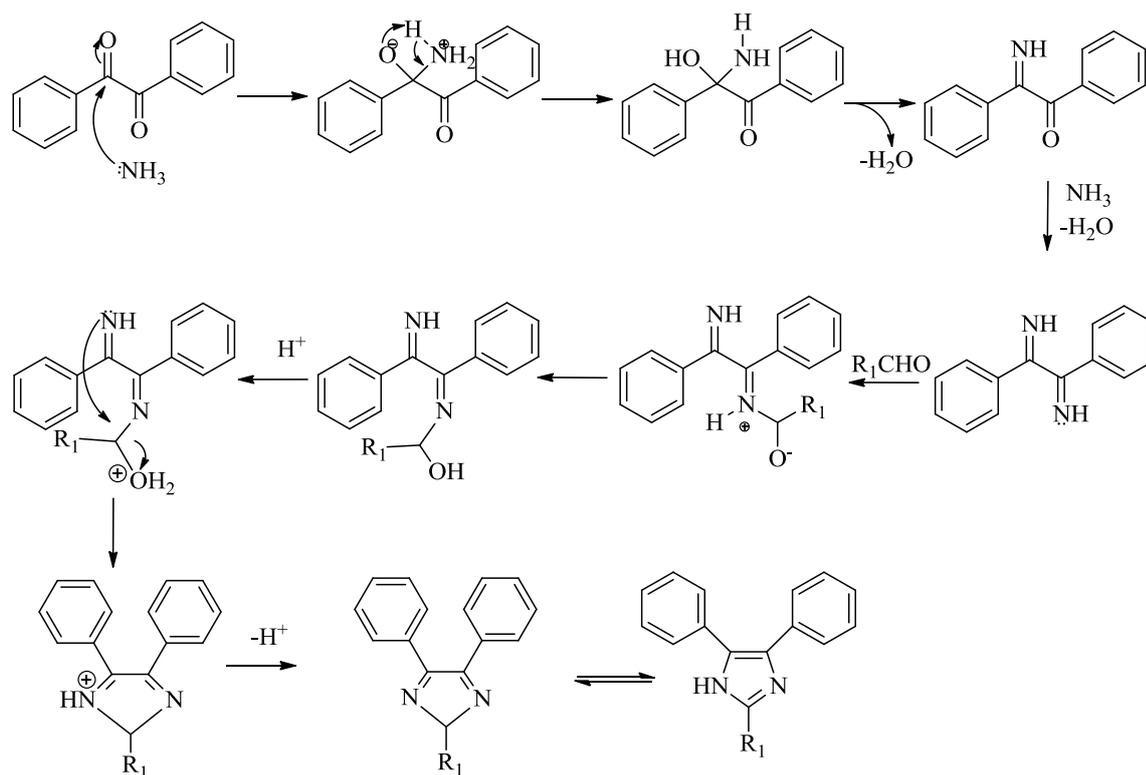
Il paragone tra tempi di reazione con metodica MAOS e metodo classico viene di seguito illustrato in Tabella 2.3, dove si nota che l'irradiazione microonde promuove un'accelerazione significativa dei tempi di reazione. Infatti, i tempi di reazione, compresi tra 1 e 16 ore utilizzando il metodo classico, si riducono a 25 minuti per tutte le sintesi effettuate con irradiazione microonde.

Tabella 2.3: Tempi di reazione: metodo classico e microonde a confronto.

Prova	Prodotto	t(riflusso)	t(MW)
1	2c	60 min	25 min
2	2b	120 min	25 min
3	2d	120 min	25 min
4	2e	16 h	25 min

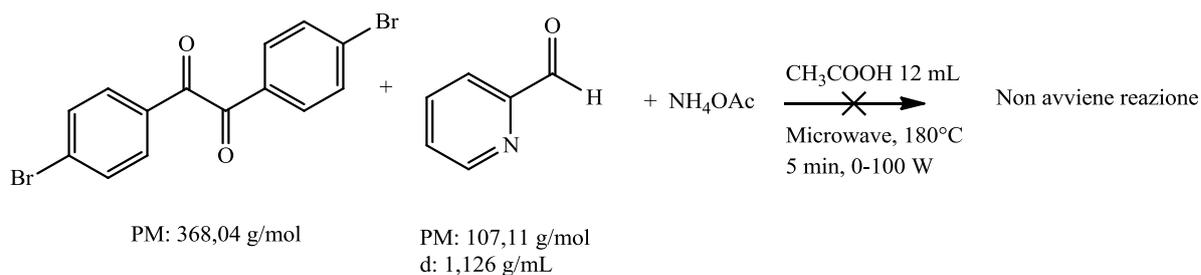
2.4 Sintesi dei leganti piridilimidazolici (3a-b)

Anche se in letteratura non viene citato un meccanismo generale per questa reazione, la ciclizzazione a dare imidazoli, inizialmente proposta da Debus ed in seguito rivisitata da Radziszewski, prevede una fonte di azoto, nello specifico NH_4OAc , che reagisce con un composto α -dicarbonico a dare un' α -diammina, che condensa poi con un'aldeide come viene illustrato nello Schema 2.16.



Schema 2.16

Si è quindi pensato di sfruttare la stessa tecnica MAOS utilizzata per la sintesi dei ciclopentadienoni per sintetizzare leganti piridilimidazolici, utilizzando come fonte di azoto NH_4OAc , 2-piridincarbossaldeide ed un dichetone. In seguito ad alcune prove preliminari (una delle quali è illustrata di seguito nello Schema 2.17) si è osservato che la reazione al microonde per questi sistemi non risulta essere selettiva poiché porta alla formazione di una miscela di prodotti non identificabile e comunque non riconducibile al prodotto desiderato, oppure restituisce al termine i reagenti di partenza tal quali.

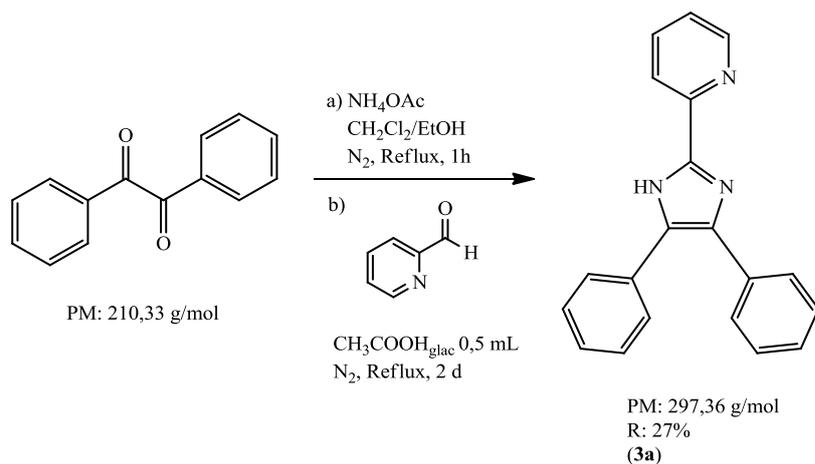


Schema 2.17

Per questo motivo si è quindi deciso di procedere utilizzando il metodo “classico” a riflusso per la sintesi di questi leganti. In particolare sono stati sintetizzati, modificando procedure riportate in letteratura, due leganti piridilimidazolici (**3a**) e (**3b**).

2.4.1 Sintesi di 2-(4,5-difenil-1H-imidazol-2-il)piridina (**3a**)

Il legante 2-(4,5-difenil-1H-imidazol-2-il)piridina (**3a**) è stato sintetizzato modificando una procedura sintetica riportata in letteratura⁴⁵, facendo reagire benzile, ammonio acetato e 2-piridincarbossaldeide in etanolo/diclorometano, a riflusso per 2 giorni. Al termine, la miscela di reazione è stata estratta con H₂O/CH₂Cl₂ ed il grezzo di reazione è stato quindi purificato mediante cromatografia su gel di silice eluita con EP/CH₂Cl₂/EtOAc 10:1:1 a dare (**3a**), solido di colore giallo pallido, con una resa del 27% (Schema 2.18).



Schema 2.18

Il composto (**3a**) è stato quindi caratterizzato mediante spettroscopia NMR ed ESI-MS. La caratterizzazione ¹H-NMR (Figura 2.7) mostra a 8.61, 8.13 e 7.90-7.85 ppm, tre multipletti che per confronto con lo spettro ¹H-NMR del reagente 2-piridincarbossaldeide,

sono stati attribuiti a tre dei quattro protoni dell'anello piridinico. A 7.49-7.46 ppm è possibile notare invece un multipletto relativo ai CH aromatici (4H). Infine a 7.35-7.29 ppm troviamo un ultimo multipletto relativo sia al protone rimanente dell'anello piridinico che ai CH aromatici dei sostituenti l'anello imidazolico (7H).

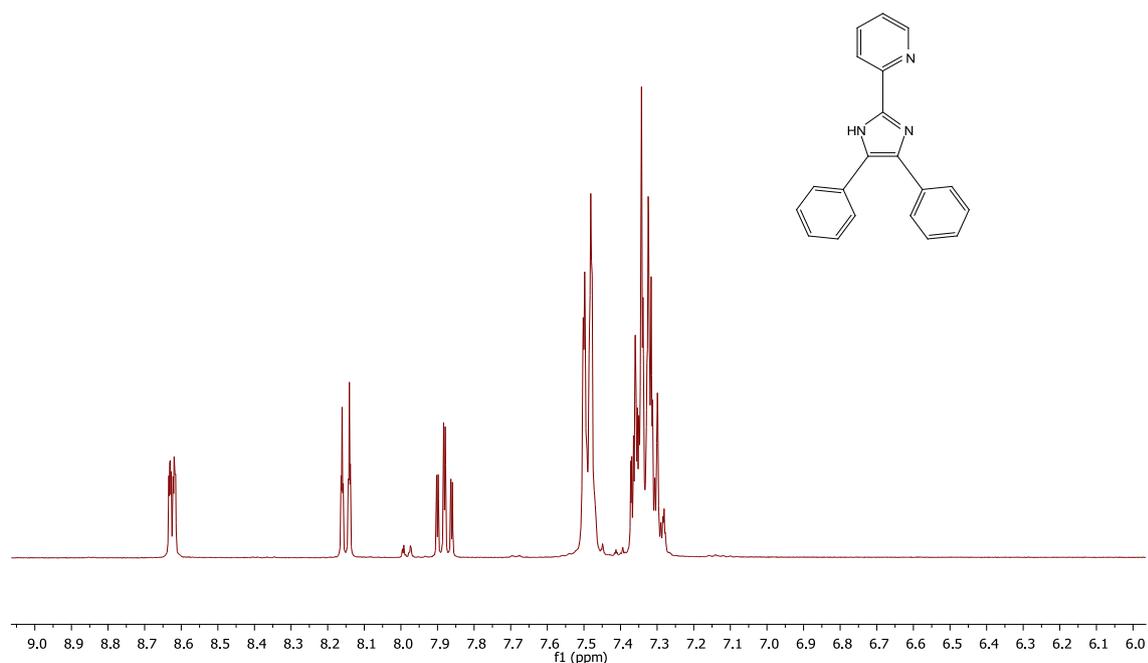


Figura 2.7

Dalla caratterizzazione ¹³C-NMR (Figura 2.8) si notano i segnali diagnostici che confermano l'avvenuta reazione di ciclizzazione, in particolare a 148.14 ppm (C_{q, NCN}) il segnale relativo al carbonio quaternario compreso tra i due atomi di azoto dell'imidazolo, e a 145.71 ppm (C_{qCCN}) il segnale del carbonio dell'anello piridinico impegnato nel legame C-C con l'anello imidazolico.

A 137.05, 128.13, 123.17 e 119.91 ppm troviamo invece i segnali relativi ai CH piridinici (per confronto con lo spettro ¹³C-NMR del reagente 2-piridincarbossaldeide).

Il legante (**3a**) è stato inoltre caratterizzato mediante spettrometria di massa ESI-MS mediante un'iniezione in metanolo, che mostra lo ione molecolare a 298 [M]⁺.

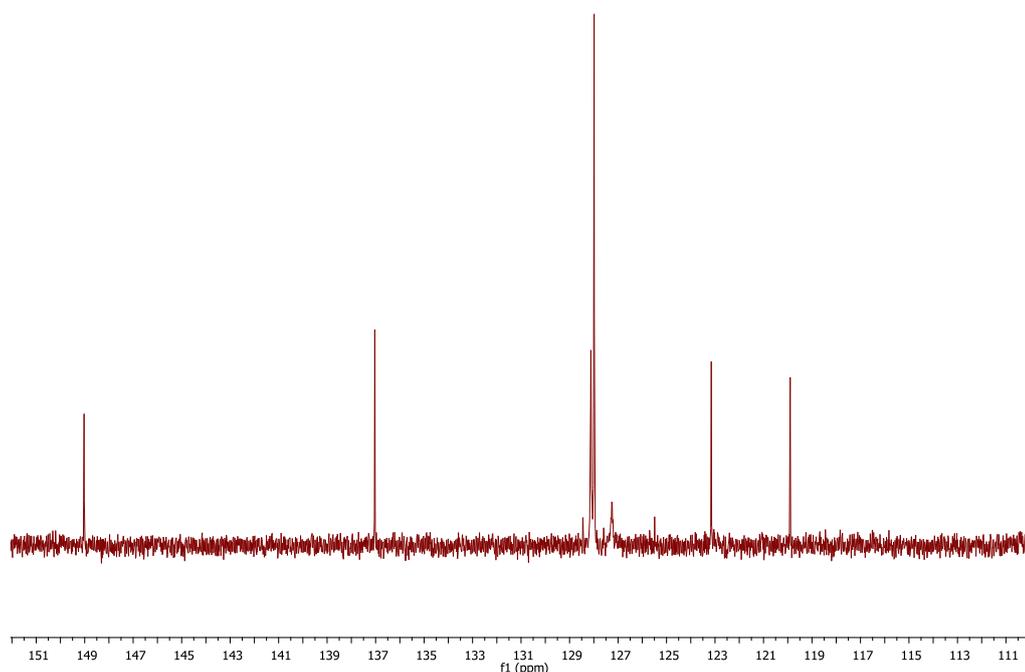
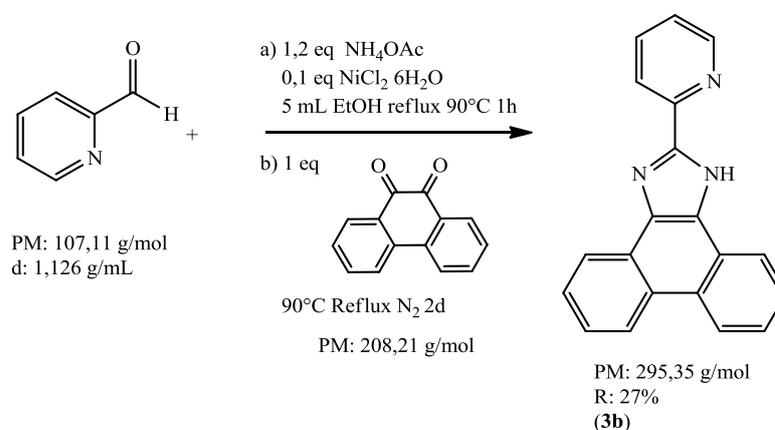


Figura 2.8

2.4.2 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo (**3b**)



Schema 2.19

Il legante 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo (**3b**) è stato sintetizzato modificando una procedura sintetica riportata in letteratura⁴⁶, facendo reagire 9,10-fenantrenchinone, ammonio acetato e 2-piridincarbossaldeide in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. E' presente inoltre una quantità catalitica di $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Schema 2.19). Al termine il grezzo di reazione viene estratto e purificato mediante cromatografia su gel di silice eluita con EP/ CH_2Cl_2 1:4 a dare il legante (**3b**), solido di colore giallo pallido con resa del 27%.

Il legante (**3b**) è stato caratterizzato mediante spettroscopia NMR. In Figura 2.9 viene riportato lo spettro ^1H -NMR.

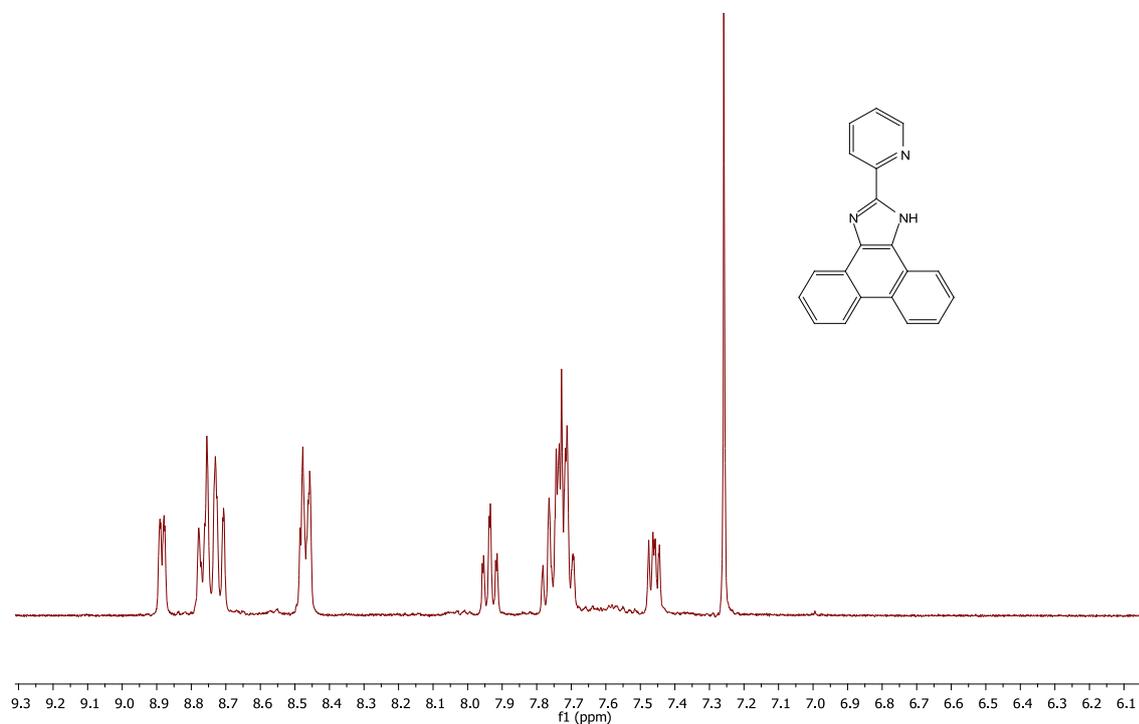


Figura 2.9

A 8.89, 8.73, 8.47 e 7,94 troviamo 4 multipletti relativi alla risonanza dei protoni del legante, mentre non è stato possibile osservare il segnale relativo al protone imidazolico.

Dalla caratterizzazione ^{13}C -NMR (Figura 2.10) si notano i segnali diagnostici che confermano l'avvenuta reazione di ciclizzazione, in particolare a 145.56 ppm ($\text{C}_{\text{q, NCN}}$) il segnale relativo al carbonio quaternario compreso tra i due atomi di azoto dell'imidazolo, e a 146.20 ppm (C_{qCCN}) il segnale del carbonio dell'anello piridinico impegnato nel legame C-C con l'anello imidazolico.

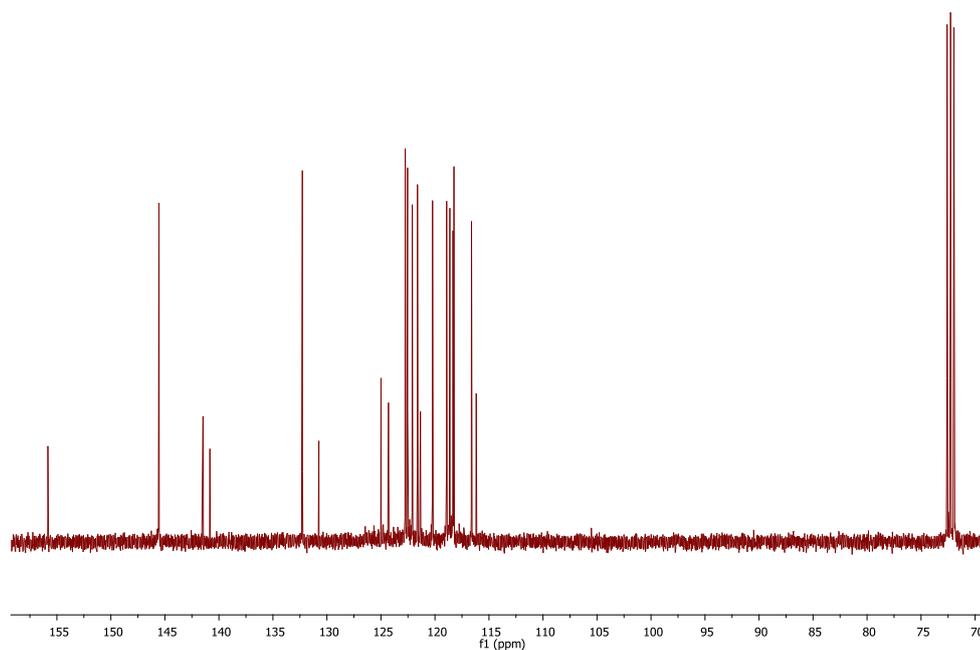


Figura 2.10

2.5 Tentativi di sintesi di altri leganti piridilimidazolici

Con l'intento di sintetizzare una libreria di leganti piridilimidazolici sostituiti con gruppi funzionali aventi differenti caratteristiche, sono state tentate varie sintesi, modificando procedure riportate in letteratura, che però hanno portato alla formazione di miscele di prodotti non identificabili o che restituiscono i reagenti di partenza tal quali.

2.5.1 Reazioni tra anisile e 2-piridincarbossaldeide

Tabella 2.4: Condizioni di reazione utilizzate per le reazioni tra anisile e 2-piridincarbossaldeide.

<i>Reagenti utilizzati</i>	<i>Condizioni di reazione</i>
Anisile, 2-piridincarbossaldeide, NH ₄ OAc, LiBF ₄ 10 mol%	Neat, 120°C
Anisile, 2-piridincarbossaldeide, NH ₄ OAc	CH ₃ COOH, 100°C, Riflusso, 2d
Anisile, 2-piridincarbossaldeide, NH ₄ OAc MgSO ₄ , Mg(ClO ₄) ₂ ,	CH ₂ Cl ₂ anidro, Riflusso, N ₂ ,
Anisile, 2-piridincarbossaldeide, NH ₄ OAc NiCl ₂ 6H ₂ O,	CH ₃ CH ₂ OH Riflusso 90°C N ₂
Anisile, 2-piridincarbossaldeide,	Neat 120°C

Le condizioni di reazione testate per la reazione tra anisile e 2-piridincarbossaldeide sono riportate in Tabella 2.4. Per le varie prove elencate, al termine è stato effettuato un controllo NMR del grezzo di reazione, che ha confermato di fatto la scarsa selettività della reazione, in quanto fornisce una miscela di prodotti non identificata.

2.5.2 Reazione tra 4,4' dibromobenzile e 2-piridincarbossaldeide

Tabella 2.5: condizioni di reazione utilizzate per le reazioni tra 4,4' dibromobenzile e 2-piridincarbossaldeide.

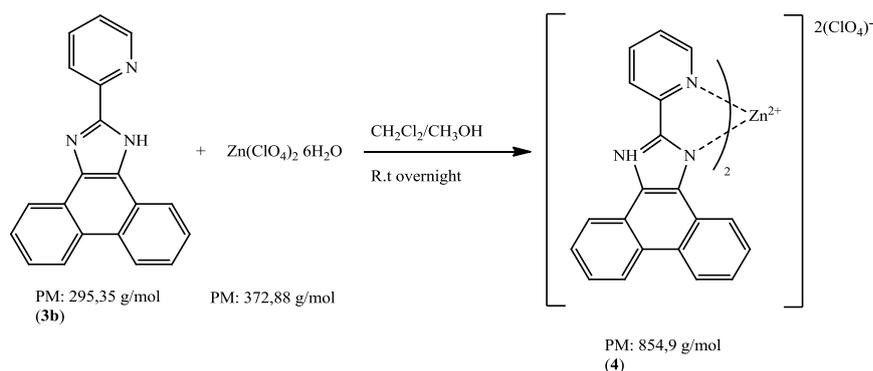
<i>Reagenti utilizzati</i>	<i>Condizioni di reazione</i>
4,4'-dibromobenzile, 2-piridincarbossaldeide, NH ₄ OAc NiCl ₂ 6H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH Riflusso 90°C N ₂
4,4'-dibromobenzile, 2-piridincarbossaldeide, NH ₄ OAc, LiBF ₄ 10 mol%	Neat, 120°C
4,4'-dibromobenzile, 2-piridincarbossaldeide, NH ₄ OAc	CH ₃ COOH, Microonde, 180°C, 0-100W

Le condizioni di reazione testate per la reazione tra 4,4'-dibromobenzile e 2-piridincarbossaldeide sono riportate in Tabella 2.5. Per le varie prove elencate, al termine è stato effettuato un controllo NMR del grezzo di reazione, che ha confermato di fatto la scarsa selettività della reazione, in quanto fornisce una miscela di prodotti non identificata e, nel caso della prova al microonde, restituisce i prodotti di partenza tal quali.

2.6 Sintesi dei complessi di Zinco (4), (5)

Il legante (**3b**) è stato quindi impiegato per la sintesi di tre complessi metallici di Zn(II) in quanto promettenti dal punto di vista della ricerca di materiali luminescenti a costo più contenuto rispetto a quelli più classici.

2.6.1 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco perclorato (4)



Schema 2.20

La reazione di sintesi del complesso (4) avviene in un unico stadio (Schema 2.20), e prevede la reazione tra il legante (3b) e $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in una miscela di metanolo e diclorometano. La reazione viene condotta a temperatura ambiente, all'interno di un pallone ad un collo, dove la miscela di reazione viene agitata magneticamente per una notte. Al momento dell'aggiunta di $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ si nota immediatamente la formazione di un precipitato, che viene poi isolato dal solvente di reazione e caratterizzato mediante spettroscopia NMR ed ESI-MS.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ di (4), riportato in Figura 2.11 è apprezzabilmente diverso dallo spettro del legante libero (Figura 2.8). A 8.80 (1H), 8.49 (3H), 8.36 (2H), 7.94 (1H), 7.76-7.60 (4H), 7.47 (1H) troviamo i multipletti relativi alla risonanza dei protoni del legante complessato con il centro metallico.

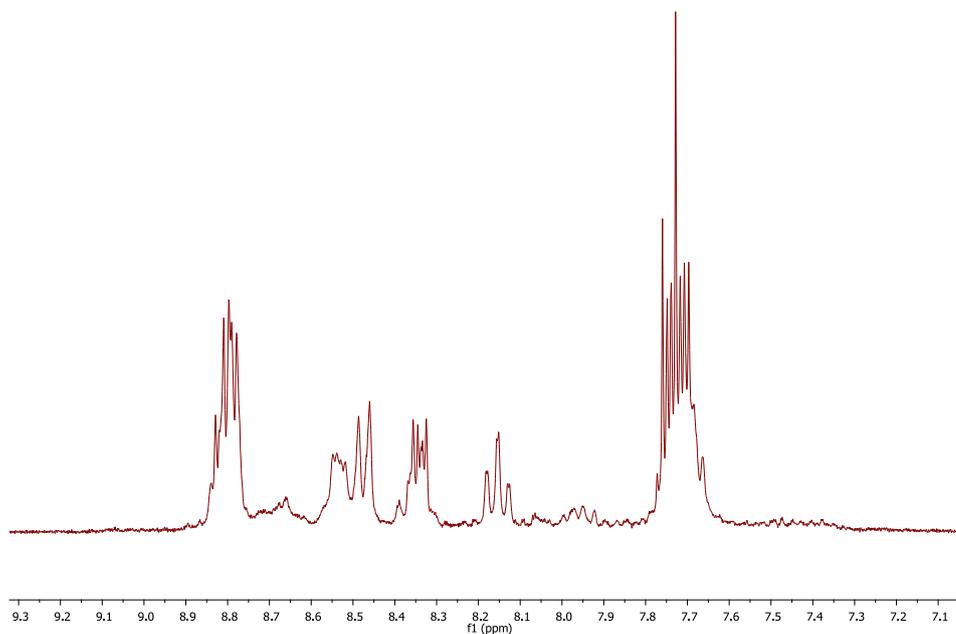


Figura 2.11

In Figura 2.12 è riportato lo spettro ESI-MS in acetonitrile del complesso (4), la cui formazione è confermata dalla presenza del picco 328 $[(L_2Zn^{2+})/2]$ associabile al centro metallico di zinco coordinato a due molecole di legante; l'esperimento in ioni negativi mostra la presenza dello ione $[ClO_4^-]$ (99).

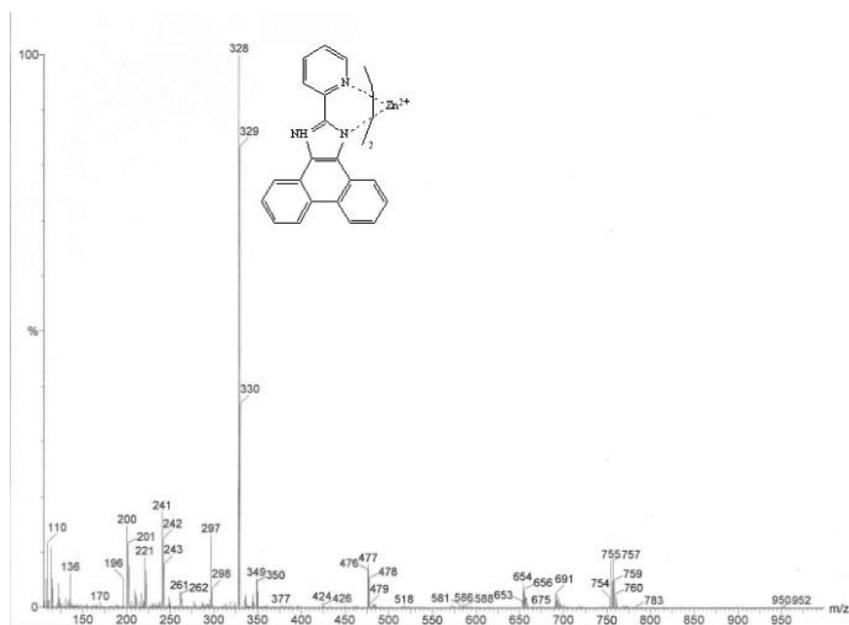
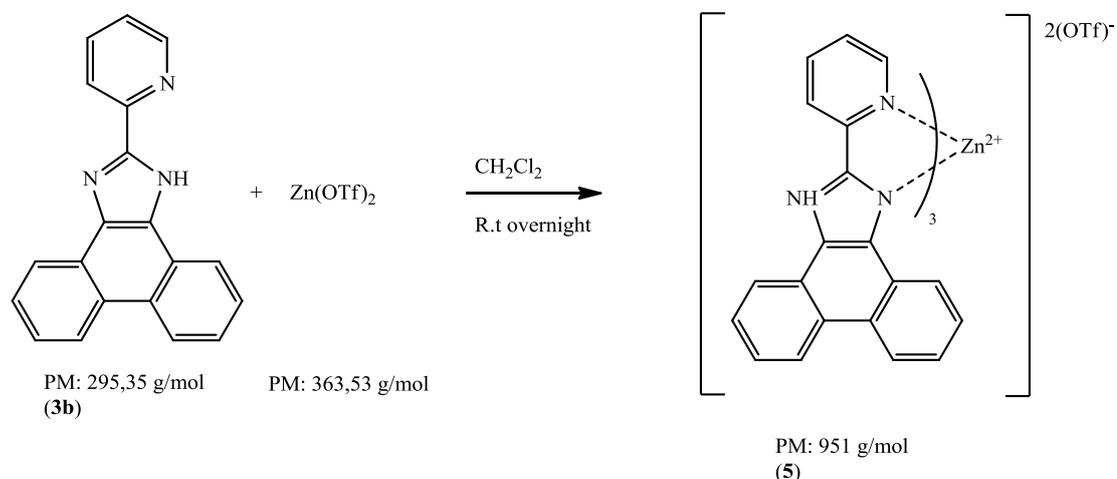


Figura 2.12

2.6.2 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco trifluorometansulfonato (5)



Schema 2.21

La reazione di sintesi del complesso (5) avviene in un unico stadio (Schema 2.21), e prevede la reazione tra il legante (3b) e $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in diclorometano. La reazione viene condotta a temperatura ambiente, all'interno di un pallone ad un collo, dove la miscela di reazione viene agitata magneticamente per una notte. Al momento dell'aggiunta di $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ si nota immediatamente la formazione di un precipitato, che viene poi isolato dal solvente di reazione e caratterizzato mediante spettroscopia NMR ed ESI-MS (Figura 2.13)

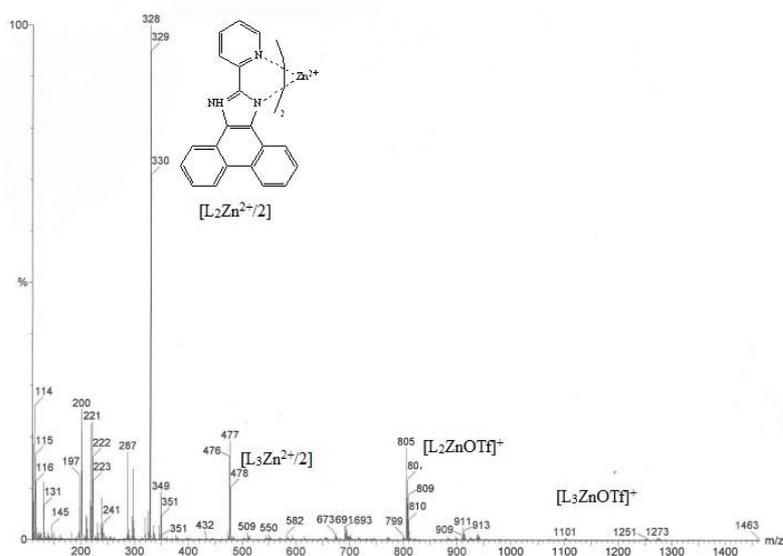


Figura 2.13

Lo spettro ESI-MS del complesso (**5**) (Figura 2.13) risulta particolarmente interessante. Essendo lo zinco un metallo avente configurazione elettronica d^{10} , stabilizzato fortemente dal suo guscio elettronico completo e non soggetto quindi alla distorsione di tipo Jahn Teller, sono noti numerosi complessi di questo metallo a cui vengono associati 3 leganti chelanti, che occupano 6 posizioni di coordinazione del centro metallico, stabilizzandolo. Da quanto emerge invece dallo spettro ESI, notiamo la presenza di almeno due forme: quella con due leganti, e quella con tre leganti. Inoltre è possibile osservare la presenza del complesso con due leganti ed uno ione OTf^- coordinato al centro metallico. Si esclude la possibilità di un'eventuale frammentazione del complesso in sorgente in quanto i segnali presenti (m/z) sono compatibili con il pattern isotopico dello $Zn(II)$, (64 66 68), pattern che non sarebbe mantenuto anche nei valori m/z riportati nello spettro se fossimo dinanzi ad una semplice perdita di legante (PM: 295 g/mol): infatti notiamo che si hanno i valori m/z che corrispondono a 2 leganti più la massa del centro metallico di Zn per ogni valore del pattern isotopico stesso (328, 329, 330 m/z [$L_2Zn^{2+}/2$]), tre segnali riconducibili alla forma [$L_3Zn^{2+}/2$] (476, 477, 478 m/z) e altri tre segnali relativi alla forma [L_2ZnOTf^+] (805, 807, 809 m/z). Ciò porta a pensare ad una reazione che abbia dato luogo a più forme del complesso stesso, che coordina due o tre leganti.

La formazione del complesso è stata confermata anche dallo spettro ^{13}C -NMR ove si osserva un netto spostamento dei segnali diagnostici rispetto a quanto visto per il solo legante libero. In particolare il segnale relativo al carbonio quaternario compreso tra i due atomi di azoto dell'imidazolo, ($C_{q, NCN}$), si sposta da 145.56 ppm nel legante a 147,55 ppm nel complesso. Il segnale del carbonio dell'anello piridinico impegnato nel legame C-C con l'anello imidazolico (C_{qCCN}) si sposta da 146.20 ppm nel legante libero a 140.70 ppm nel complesso.

Caratterizzazione fotofisica

In tabella 2.6 vengono riportati i dati relativi alla caratterizzazione fotofisica del legante (**3b**) e del complesso (**5**).

Tabella 2.6: Caratterizzazione fotofisica di (**3b**) e (**5**)

	Absorption	Emission 298K				Solid State		
	Abs $\lambda_{max}(nm)$ $10^4 \epsilon (M cm^{-1})$	$\lambda_{Ex}(nm)$	$\lambda_{Em}(nm)$	$\tau(ns)$	$\phi(\%)_{air}$	$\lambda_{Ex}(nm)$	$\lambda_{Em}(nm)$	$\tau(ns)$
Legante (3b)	259 (4,13)	332	400	2.17	60	368	408	0.57
mol/L=1,69*10 ⁻⁵	335 (1,43)	342				384	424	(46%)
	345 (1,29)	360					450	1.77
	367 (6,41)						496	(54%)
Complesso(5)	257 (147)	376	459	4.08	80	368	508	2.38
mol/L=5,24*10 ⁻⁷	340 (33,0)					434		(80%)
	352 (34,5)							7.75
	366 (40,9)							(20%)
	392 (30,0)							

Lo spettro di assorbimento del legante (**3b**) e del complesso (**5**) sono mostrati in Figura 2.14. Il legante piridilimidazolico (**3b**) mostra una banda di assorbimento centrata a 259 nm ($\epsilon = 4,13 \cdot 10^4$) seguita da altri 3 massimi rispettivamente a 335, 345 e 367 nm dovuti alla sua struttura altamente coniugata e ricca di gruppi cromofori. Il complesso (**5**) mostra la stessa banda di assorbimento centrata a 257 nm, mentre per quanto riguarda le successive si può notare una variazione di intensità ed uno spostamento verso il rosso. Inoltre è visibile una banda a 392 nm molto diversa dal legante (**3b**).

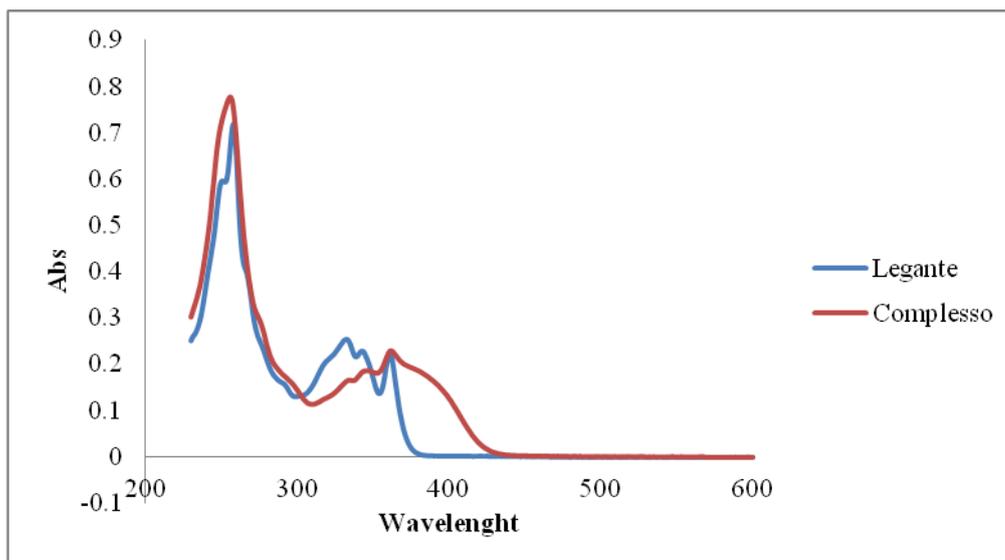


Figura 2.14

Con l'intento di comprendere le proprietà del legante (**3b**) e del complesso (**5**), è stata quindi eseguita la loro caratterizzazione fotofisica in soluzione (CH_2Cl_2) e allo stato solido. Per la determinazione della resa quantica di luminescenza, effettuata in soluzione a temperatura ambiente, è stata usata come standard di riferimento una soluzione di 9,10 difenilantracene in cicloesano.

Emissione (298K, aria)

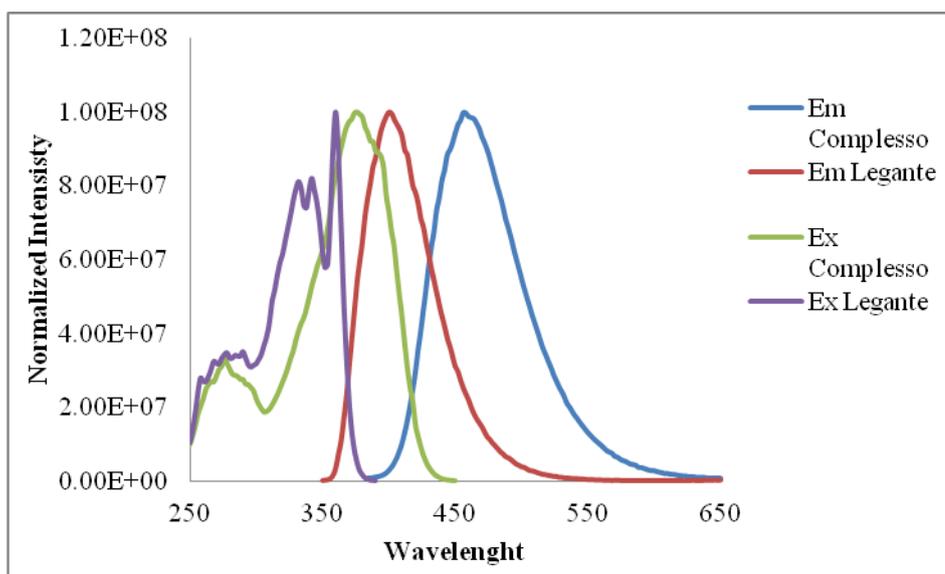


Figura 2.15

Il legante (**3b**) in soluzione mostra un massimo di emissione a 400 nm in seguito ad eccitazione a 332, 342 e 360 nm (Figura 2.15). Il tempo di vita registrato sul massimo di

emissione è di 2,17 ns. La resa quantica calcolata è del 60%. Per quanto riguarda il complesso (**5**) notiamo uno spostamento del massimo di emissione nella regione blu-verde a 459 nm in seguito ad eccitazione a 376 nm, in accordo con quanto riportato in letteratura per i complessi di Zn(II): a causa della sua configurazione elettronica d^{10} , i processi di tipo MLCT non possono avvenire, e si osservano quindi solamente trasferimenti ILCT. Il tempo di vita registrato in questo caso è di 4,08 ns, mentre la resa quantica calcolata è dell'80%. La formazione del complesso di zinco incrementa quindi le proprietà fotofisiche del legante andando ad aumentare il tempo di vita dello stato eccitato e la resa quantica di emissione.

Stato solido

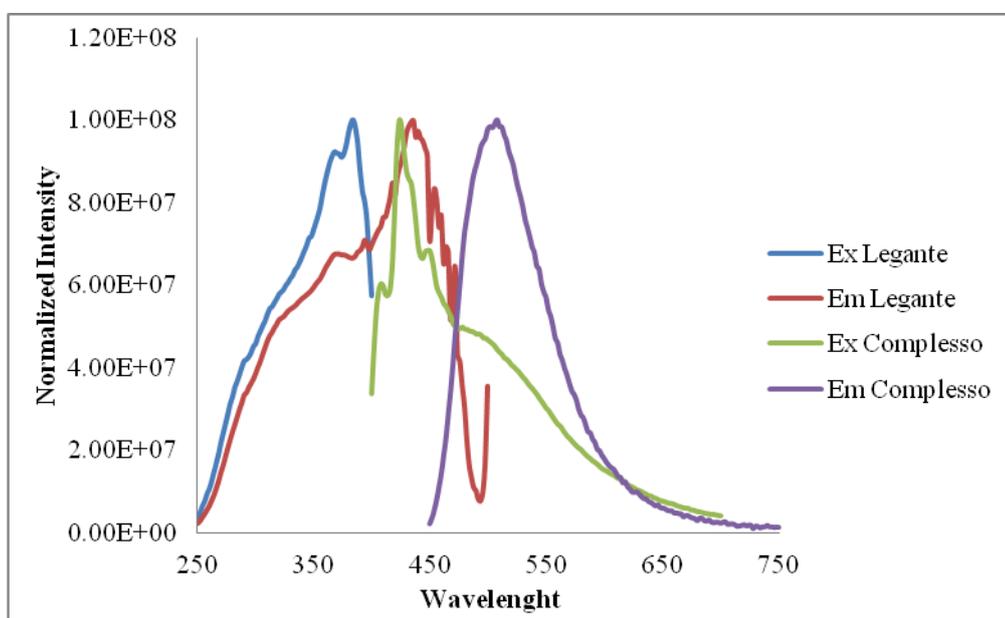


Figura 2.16

Le misurazioni effettuate allo stato solido per il legante (**3b**) eccitando a 368 e 384 nm, mostrano massimi di emissione a 408, 424, 450 e 496 nm. Per il complesso (**5**) si nota invece un massimo di emissione a 508 nm in seguito ad eccitazione a 368 e 434 nm (Figura 2.16). Il tempo di vita registrato per il legante (**3b**) mostra un andamento bi-esponenziale, in particolare 0,57 ns (46%) e 1,77 ns (54%). Anche per il complesso (**5**) il tempo di vita mostra lo stesso tipo di andamento con $\tau=2,38$ ns (80%) e $\tau=7,75$ ns (20%). I dati ottenuti allo stato solido confermano le differenze tra legante libero e complesso, andando a confermare l'avvenuta formazione di quest'ultimo.

3- CONCLUSIONI

Durante il mio lavoro di tesi sono stati sintetizzati mediante coupling di Sonogashira i dioni (**1d-i**), con rese da buone ad elevate.

I prodotti (**1d-i**) sono stati quindi impiegati, assieme ai dioni commerciali (**1a-c**) e (**1l**) per la sintesi dei corrispondenti tetraarilcilopentadienoni, mediante una procedura sintetica che prevede l'irraggiamento con microonde della miscela di reazione, ad una temperatura di 70°C per 25 minuti, riducendo sensibilmente i tempi di reazione necessari per la loro sintesi rispetto ai metodi classici riportati in letteratura. La metodica MAOS impiegata ha dato risultati soddisfacenti in quanto è stato possibile ottenere la reazione di ciclizzazione (condensazione bis-aldolica) a dare i tetraarilciclopentadienoni (**2a-f**) e (**2l**)

La medesima metodica MAOS è stata impiegata per la sintesi di leganti piridilimidazolici, ottenibili mediante una seconda reazione di ciclizzazione. La formazione, nella maggior parte dei casi, di una miscela di prodotti non identificata, ha diretto lo studio verso un approccio classico per la sintesi di questi sistemi, portando all'ottenimento dei leganti (**3a-b**).

Il legante piridilimidazolico (**3b**) è stato quindi impiegato per la sintesi di due complessi di Zn(II), (**4**) e (**5**), aventi proprietà luminescenti. Il complesso (**5**) è stato quindi caratterizzato anche da un punto di vista fotofisico, rispecchiando l'andamento riscontrabile in letteratura per complessi di questa tipologia.

4 - PARTE SPERIMENTALE

4.1 Procedura generale

Le reazioni ove necessario sono state condotte in atmosfera inerte utilizzando una linea vuoto-argon o flusso di azoto. I solventi utilizzati durante le sintesi: CH_2Cl_2 , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Et_2O , Etere di petrolio, CH_3COOH (Sigma Aldrich); THF anidro (Alfa Aesar); sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. I reagenti: 1,3 Difenilacetone, NaOH, 1-Etinlcicloesene, Cicloesilacetilene, 4-Etiniltoluene, N-(3-butinil)-ftalimmide, 1,1-difenil-2-propin-2-olo, 2-metil-3-butin-2-olo, 2-Piridincarbossaldeide, 4-4'Dibromobenzile, Benzile, Ammonio Acetato, CuI, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (Sigma Aldrich); Anisile, 9,10-Fenenantrenchinone, 4-4' Dimetossibenzile (Alfa Aesar); sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni; Il gel di silice utilizzato nelle cromatografie (40-63 μm , Merck) è stato utilizzato senza trattamenti ulteriori. Tutte le reazioni sono state seguite, ed i prodotti caratterizzati, attraverso spettroscopia IR ed NMR. Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum 2000 utilizzando una cella di NaCl (spessore: 1mm). Gli spettri NMR sono stati registrati a 298K impiegando gli strumenti Varian Gemini XL300 (^1H , 300 MHz, ^{13}C , 75,5 MHz), Varian Mercury Plus VX400 (^1H 399,9 MHz, ^{13}C , 100,6 MHz), VarianInova 600 (^1H , 599.7 MHz, ^{13}C , 150,8 MHz). Tutti i valori di chimica shift sono riportati in ppm (scala δ) ricorrendo, come standard interno, alla risonanza del residuo protonico non deuterato: CDCl_3 (7.26; 77.0) CD_3CN (1.93; 1.3) CD_3OD (3.35, 4.78; 49,3). I solventi deuterati utilizzati, CDCl_3 , CD_3CN , CD_3OD (Euriso-top) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Le analisi ESI-MS sono state eseguite per iniezione diretta di una soluzione di CH_3OH o CH_3CN dei composti impiegando uno spettrometro di massa WATERS ZQ 4000 Le reazioni condotte al microonde sono state effettuate con uno strumento Milestone PRO 16/24 "High throughputrotor" usando vials in teflon equipaggiati con sensori di temperatura e pressione. La potenza dello strumento è stata regolata a 600 W. La programmata di temperatura prevede una rampa della durata di 5 minuti sino al raggiungimento della temperatura di reazione desiderata. Al termine i campioni sono stati raffreddati a temperatura ambiente. Tutte le reazioni sono state monitorate mediante sensori di temperatura e pressione, mentre la potenza delle microonde è stata regolata automaticamente dallo strumento in modo da mantenere costante la temperatura di reazione, sempre restando all'interno di un range compreso tra 0 e 100 W. Gli spettri di

emissione sono stati registrati con uno spettrofluorimetro Edinburgh FLS920P dotato di una lampada ad arco di xeno, un monocromatore a doppia eccitazione e singola emissione, un tubo fotomoltiplicatore Hamamatsu R928P (185-850 nm) con raffreddamento Peltier. Gli spettri di eccitazione ed emissione sono stati corretti per intensità della sorgente (lampada e reticolo) e risposta spettrale di emissione (detector e reticolo) mediante una curva di calibrazione dello strumento. I tempi di vita sono stati determinati con lo stesso strumento mediante la tecnica Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC), usando come fonte di eccitazione dispositivi LED (EPLED EPLED 295 o 360, FWHM <800 ps, repetition rate compreso tra 10 kHz e 1 MHz) ed il tubo fotomoltiplicatore come detector. Le rese quantiche di emissione sono state determinate con soluzioni diluite, usando come riferimento una soluzione standard di 9,10 Difenilantracene in cicloesano.

$$\Phi = \Phi_r \frac{I A_r n^2}{I_r A n_r^2}$$

dove I è riferito all'area del picco di emissione del complesso e del riferimento, A alla loro emissione ed n è l'indice di rifrazione del solvente utilizzato.

Abbreviazioni utilizzate:

EP = Etere di petrolio;

Et₂O = Etere dietilico;

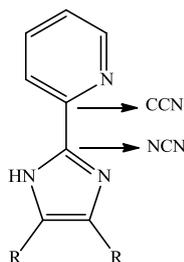
EtOAc = Etil acetato;

Cq = carbonio quaternario

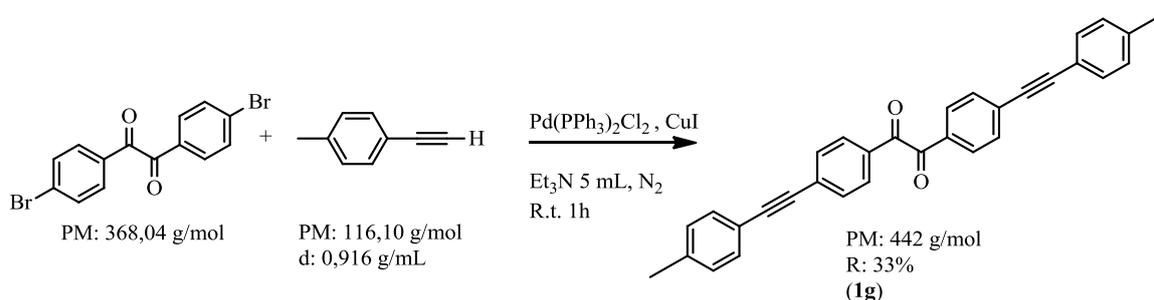
Arom. = aromatico;

Pyr = piridinico;

Alch = alchino;



4.2 Sintesi di 1,2-bis(4-(*p*-toliletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1g**)



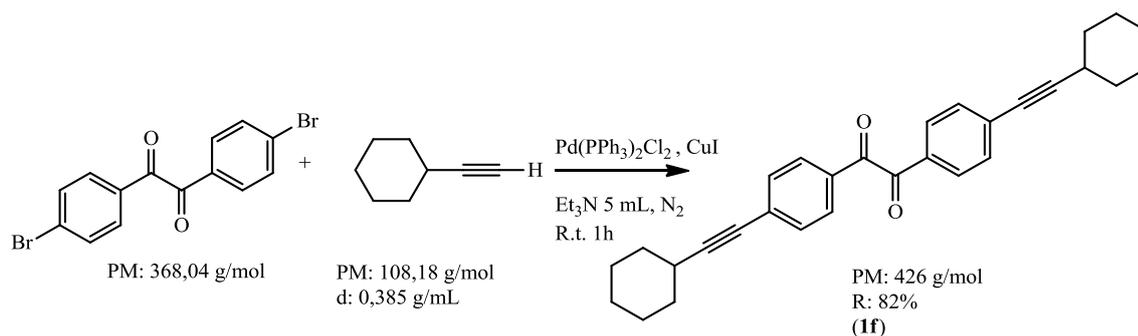
Schema 4.1

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica, in atmosfera inerte, vengono disciolti 0,348g,(0,379 mL; d = 0,916 g/mL) di 4-etiniltoluene, 0,500 g di 4,4' dibromobenzile in 50 mL di THF anidro. Si aggiungono poi 0,168 g di Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0,0473g di CuI, Et₃N (5mL) e si lascia reagire per 1h a temperatura ambiente. Al termine si rimuove il solvente sotto vuoto ed il grezzo di reazione viene prima estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) e poi purificato mediante cromatografia flash su silice, eluita con CH₂Cl₂/EP 8:2 e poi CH₂Cl₂/EP 1:1. Si ottengono 0,199 g di (**1g**), solido di colore giallo pallido (Resa:33%).

Caratterizzazione

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.97 (m 4H), 7.64 (m 4H), 7.46 (m, 4H), 7.21 (m, 4H) 1.55 (m, 8H), 1.55 (m, 6H);IR (CH₂Cl₂): ν(C=O): 1670 cm⁻¹.

4.3 Sintesi di 1,2-bis(4-(cicloesilietinil)fenil)etan-1,2-dione (**1f**)



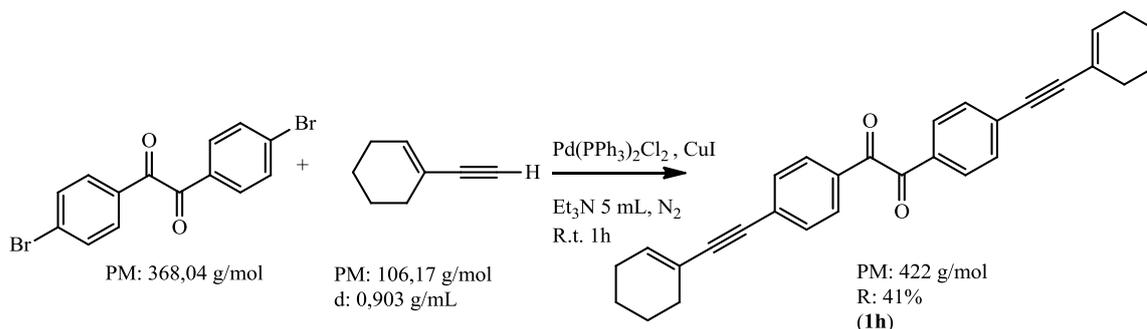
Schema 4.2

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica, in atmosfera inerte, vengono disciolti 0,323g, (0,385 mL, d = 0,849 g/mL) di cicloesilacetilene, 0,500 g di 4,4' dibromobenzile in 50 mL di THF anidro. Si aggiungono poi 0,168 g di Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0,0473g di CuI, Et₃N (5mL) e si lascia reagire per 1h a temperatura ambiente. Al termine si rimuove il solvente sotto vuoto ed il grezzo di reazione viene prima estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) e poi purificato mediante cromatografia flash su silice, eluita con EP/Et₂O 95:5. Si ottengono 0,478 g di (**1f**), solido di colore giallo pallido (Resa:82%).

Caratterizzazione

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.79 (d, J_{H,H}=8.7 Hz, 4H, CH_{arom}), 7.40 (d, J_{H,H}=8.7 Hz, 4H, CH_{arom}), 2.60-2.45 (m, 2H), 1.85-1.55 (m, 8H), 1.55-1.15 (m, 12H); ¹³C-¹H}NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 193.8 (C=O), 132.0 (CH), 131.4 (C), 131.2 (C), 129.7 (CH), 100.0 (C), 80.1 (C), 32.4 (CH₂), 29.8 (CH), 25.8 (CH₂), 24.8 (CH₂). IR (CH₂Cl₂): ν(C=O): 1673 cm⁻¹.

4.4 Sintesi di 1,2-bis(4-(cicloesil-1-en-1-iletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1h**)



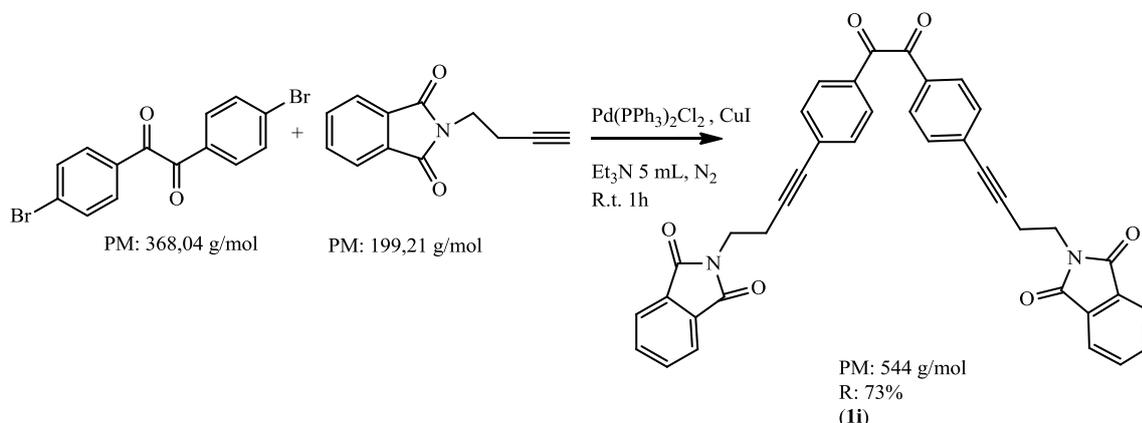
Schema 4.3

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica, in atmosfera inerte, vengono disciolti 0,317g, (0,352 mL, d=0,903g/mL) di etinilcicloesene, 0,500 g di 4,4' dibromobenzile in 50 mL di THF anidro. Si aggiungono poi 0,168 g di Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0,0473g di CuI, Et₃N (5mL) e si lascia reagire per 1h a temperatura ambiente. Al termine si rimuove il solvente sotto vuoto ed il grezzo di reazione viene prima estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) e poi purificato mediante cromatografia flash su silice, eluita con EP/Et₂O 95:5. Si ottengono 0,236 g di (**1h**) solido di colore giallo pallido (Resa:41%).

Caratterizzazione

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.90 (m,4H, CH_{aryl}), 7.53 (m, 4H, CH_{aryl}), 6.29 (m, 1H, CH_{cicloesene}), 2.22, 2.16, 1.63 (m, 8H, CH₂ cicloesene); ¹³C-¹H}NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 193.4 (C=O), 137.22 (CH_{cicloesene}), 132.42 (C_qarom), 131.80 (CH_{arom}), 131.25 (C_qarom), 130.81 (C_qarom), 129.74 (CH_{arom}), 96.34 (C_qalch), 86.14 (C_qalch), 28.95 (CH₂cicloesene), 25.87 (CH₂cicloesene), 22.20 (CH₂cicloesene), 21.37 (CH₂cicloesene);

4.5 Sintesi di 2,2'-((ossalilbis(4,1-fenilene))bis(but-3-ine-4,1-dil))bis(isoindolin-1,3-dione) (**1i**)



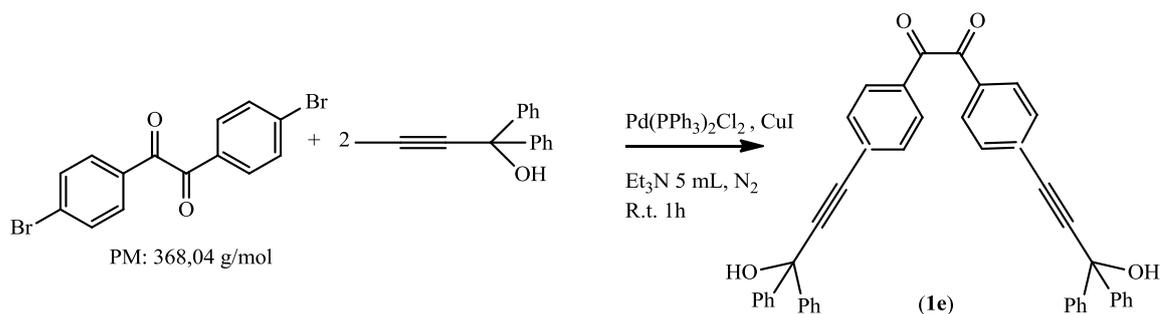
Schema 4.4

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica, in atmosfera inerte, vengono disciolti 0,596g, di N-(3-butinil)-ftalimmide, 0,500 g di 4,4' dibromobenzile in 50 mL di THF anidro. Si aggiungono poi 0,168 g di Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0,0473g di CuI, Et₃N (5mL) e si lascia reagire per 1h a temperatura ambiente. Al termine si rimuove il solvente sotto vuoto ed il grezzo di reazione viene prima estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) e poi purificato mediante cromatografia flash su silice, eluita con EP/Et₂O 95:5. Si ottengono 0,538 g di (**1i**), solido di colore giallo scuro (Resa:73%).

Caratterizzazione

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.80-7.30 (m, 16H, CH_{arom}), 3.91 (t, J_{H,H}=9 Hz, 2H, CH₂), 2.79 (t, J_{H,H}=) Hz, 2H, CH₂); ¹³C-{¹H}NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 193.52 (C=O), 167.99 (C=O), 134.1 (CH_{arom}), 132.00 (Cq), 131.92 (CH_{arom}), 131.65 (Cq), 131.21 (Cq), 130.18 (CH_{arom}), 129.64 (CH_{arom}), 123.34 (CH_{arom}), 91.20 (Cq_{alch}), 81.65 (Cq_{alch}), 36.45 (CH₂), 19.59 (CH₂);

4.6 Sintesi di 1,2-bis(4-(3-idrossi-3,3-difenilprop-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (**1e**)



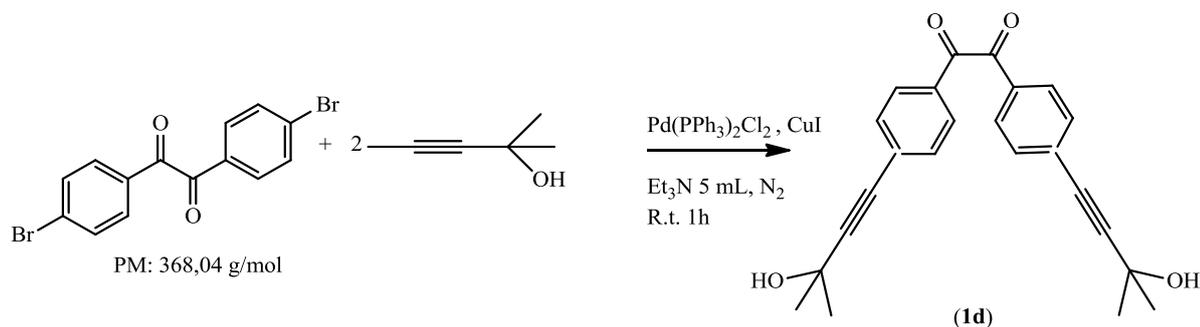
Schema 4.5

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica, in atmosfera inerte, vengono disciolti 3,39g di 1,1-difenil-2-propin-2-olo, 3,0g di 4,4' dibromobenzile in 50 mL di THF anidro. Si aggiungono poi 0,620 g di Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0,28g di CuI, Et₃N (5mL) e si lascia reagire per 1h a temperatura ambiente. Al termine si rimuove il solvente sotto vuoto ed il grezzo di reazione viene prima estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) e poi purificato mediante cromatografia flash su silice, eluita conCH₂Cl₂. Si ottengono 3,52 g di (**1e**), solido di colore giallo scuro (Resa:77%).

Caratterizzazione

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ7.95–7.28 (m, 28H,CH_{arom}), 3.01 (s, 2H, OH); ¹³C-
{¹H}NMR (100.6 MHz,CDCl₃) δ 192.98 (C=O), 144.38 (C), 132.25 (CH), 129.78 (CH),
129.24 (C), 128.40 (CH), 128.39 (C), 127.96 (CH),125.99 (CH), 96.38 (C), 86.02 (C),
74.85 (C). IR (CH₂Cl₂):ν(C=O): 1674 cm⁻¹; ν (C=C): 1600 cm⁻¹;ESI-MS (MeOH,*m/z*):
645 (100) [M + Na]⁺.

4.7 Sintesi di 1,2-bis(4-(3-idrossi-3-metilbut-1-in-1-il)fenil)etan-1,2-dione (**1d**)



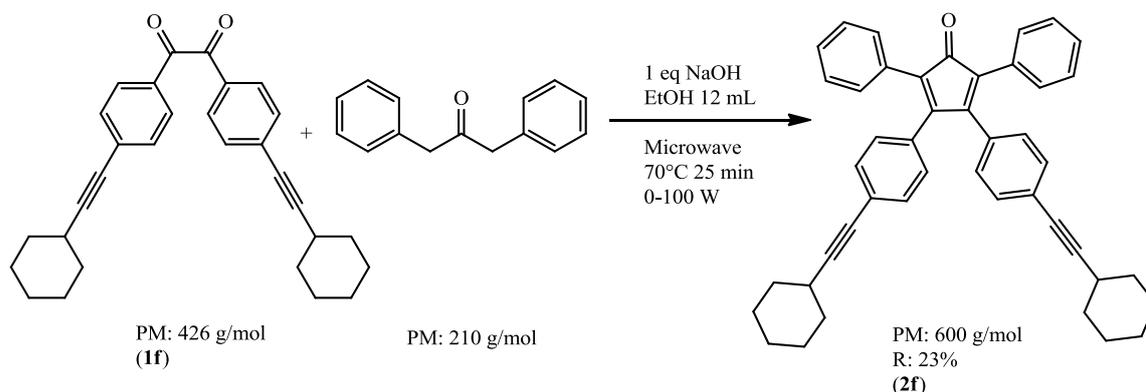
Schema 4.6

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica, in atmosfera inerte, vengono disciolti 1,43 mL 2-metil-3-butin-2-olo, 3,03 g di 4,4' dibromobenzile in 50 mL di THF anidro. Si aggiungono poi 0,620 g di Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0,28g di CuI, Et₃N (5mL) e si lascia reagire per 1h a temperatura ambiente. Al termine si rimuove il solvente sotto vuoto ed il grezzo di reazione viene prima estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) e poi purificato mediante cromatografia flash su silice, eluita con CH₂Cl₂/etil acetato 10:1. Si ottengono 2,39g di (**1d**), solido di colore marrone (Resa:78%).

Caratterizzazione

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,90 (d, *J*_{H,H}=8,4 Hz, 4H, CH_{arom}), 7,52 (d, *J*_{H,H}=8,4 Hz, 4H, CH_{arom}), 2,15 (s, 2H, OH), 1,63 (s, 12H, CH₃). ¹³C-¹H}NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ: 193,43 (C=O); 132,33-130,00 (CH_{arom}); 132,10-130,00 (C_{qarom}); 98,95 (C), 77,61 (C); 65,83 (C); 31,48 (CH₃). IR (CH₂Cl₂) ν(C=O): 1673 cm⁻¹ ν(C=C_{arom}): 1601 cm⁻¹ ESI-MS (*m/z*) (+) = 397 [M + Na]⁺

4.8 Sintesi di 3,4-bis(4-(cicloesilietinil)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2f)



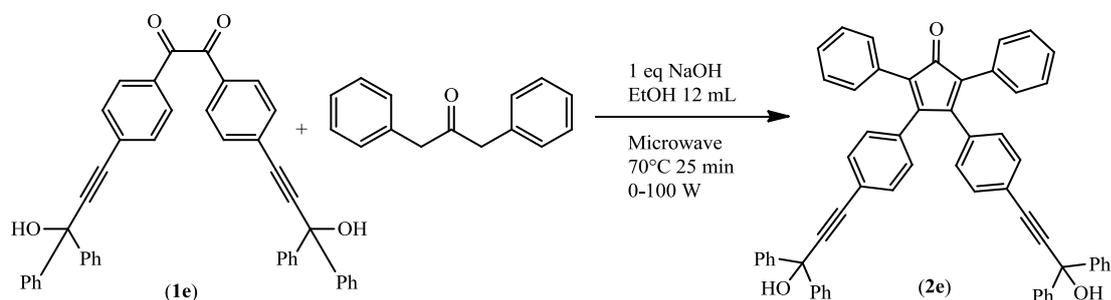
Schema 4.7

In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 0,100 g di (1f), 0,0494 g di 1,3 difenilacetone e 0,009 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino viola (2f) viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Resa: 23%)

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.20–7.20 (m, 14H, CH_{arom}), 6.76 (d, $J_{\text{H,H}}=8.7$, 4H, CH_{arom}), 2.55-2.45 (m, 2H), 1.85-1.60 (m, 8H), 1.55-1.20 (m, 12H); $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ 199.9 (C=O), 153.6 (C), 132.0 (C), 131.3 (CH), 130.5 (C), 130.1 (CH), 129.3 (CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 125.5 (C), 124.3 (C), 96.1 (C), 80.3 (C), 32.6 (CH₂), 29.7 (CH), 25.9 (CH₂), 24.9 (CH₂). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C=O})$: 1712 cm^{-1} .

4.9 Sintesi di 3,4-bis(4-(3-idrossi-3,3-difenilprop-1-in-1-il)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2e)



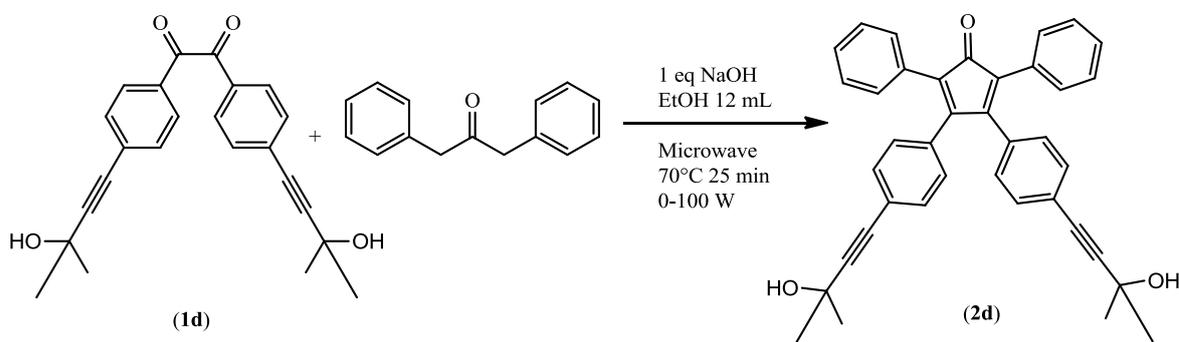
Schema 4.8

In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di CH₃CH₂OH, 0,761 g di **(1e)**, 0,262 g di 1,3 difenilacetone e 0,0490 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino viola **(2e)** viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di CH₃CH₂OH (Resa: 33%)

Caratterizzazione

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.67–6.89 (m, 38H, CH_{arom}), 2.88 (s, 2H, OH); ¹³C-¹H-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ 199.63 (C=O), 153.06 (C), 144.74 (C), 133.21 (C), 131.51 (CH), 130.27 (C), 130.10 (CH), 129.34 (CH), 128.33 (CH), 128.17 (CH), 127.81 (CH), 126.03 (CH), 125.91 (C), 122.68 (C), 93.10 (C), 86.79 (C), 74.83 (C). IR (CH₂Cl₂): ν (C=O): 1714 cm⁻¹.

4.10 Sintesi di 3,4-bis(4-(3-idrossi-3-metilbut-1-in-1-il)fenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2d)



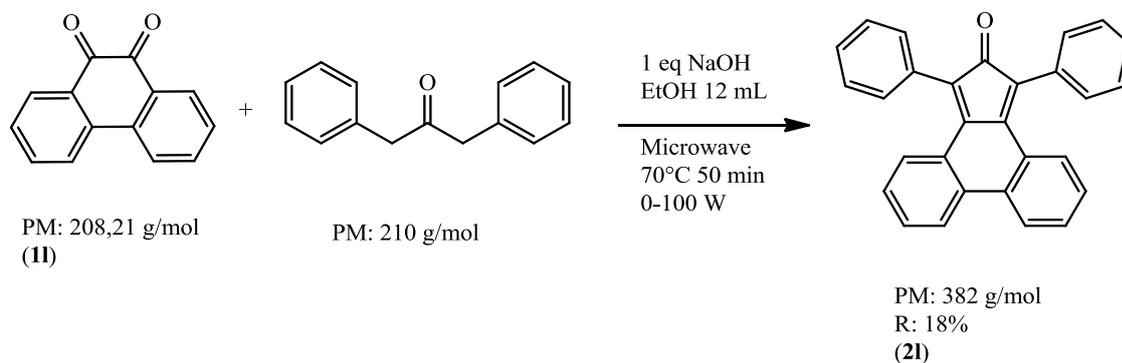
Schema 4.9

In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di CH₃CH₂OH, 0,307 g di **1d**, 0,172 g di 1,3 difenilacetone e 0,0328 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino viola (**2d**) viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di CH₃CH₂OH (Resa: 58%)

Caratterizzazione

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.20–6.70 (18H, CH_{arom}), 1.89(s, 2H, OH), 1.52 (s, 12H, CH₃); ¹³C-¹H}NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ 199.72 (C=O), 153.21 (C), 132.87 (C), 131.31 (CH), 130.33 (C), 130.09 (CH), 129.30 (CH), 128.15 (CH), 127.73 (CH), 125.95 (C), 122.95 (C), 95.21 (C), 81.79 (C), 65.63 (C), 31.41 (CH₃). IR (CH₂Cl₂): ν(C=O): 1713 cm⁻¹ ESI-MS (MeOH, m/z): 571 (100) [M+Na]

4.11 Sintesi di 1,3-difenil-2H-ciclopenta[1]fenantren-2-one (2I)



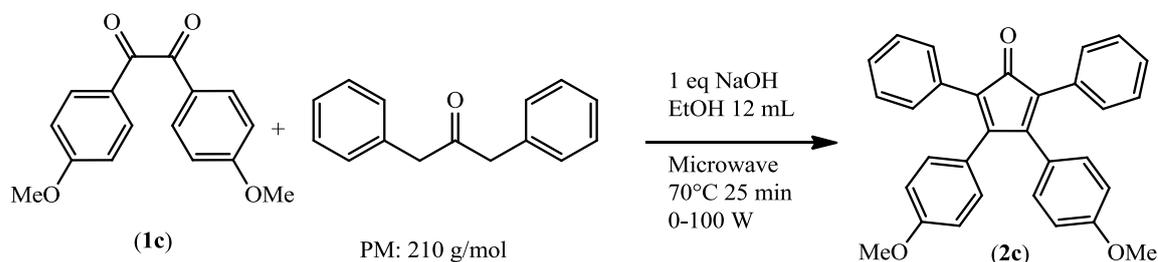
Schema 4.10

In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 0,100 g di 9,10 fenantrenchinone (1I), 0,101 g di 1,3 difenilacetone e 0,019 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 50 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino nero (2I) viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Resa: 18%)

Caratterizzazione

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.88-6.98 (m, 2H), 7.21-7.28 (m, 2H), 7.34-7.45 (m, 10H), 7.53 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, 2H); ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ 123.1 (s), 124.4 (d), 128.2 (d), 128.3 (d), 128.5 (s), 128.6 (d), 129.0 (d), 130.0 (d), 131.4 (d), 132.3 (s), 133.5 (s), 148.2 (s), 199.7 (s). IR (KBr) 3062 (w), 1697 (s), 1443 (m), 1100 (m), 750 (s), 729 (s), 695 cm^{-1} (s); Per la caratterizzazione si veda anche, Marchand, A. P., Srinivas, G., Watson, W. H. *Arkivoc*, III, 2003,8.

4.12 Sintesi di 3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2c)



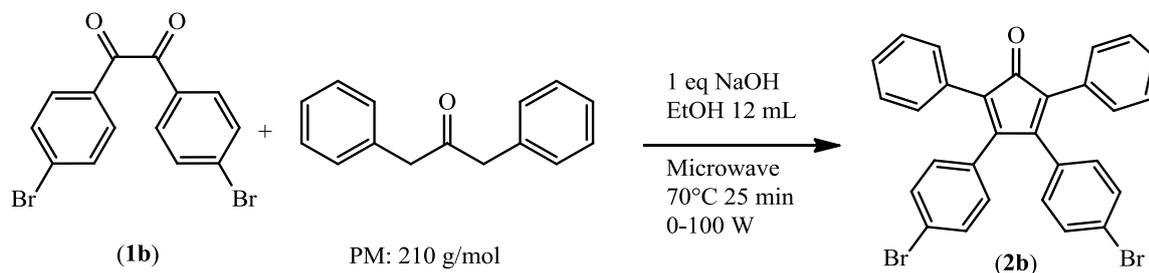
Schema 4.11

In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 0,490 g di anisile (**1c**) 0,380 g di 1,3 difenilacetone e 0,0724 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino rosso scuro (**2c**) viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Resa: 75%)

Caratterizzazione

Per la caratterizzazione si è fatto riferimento a Thomas, K. R. J.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Chuen, C. H.; Tao, Y. T. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4453.

4.13 Sintesi di 3,4-bis(4-bromofenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2b)



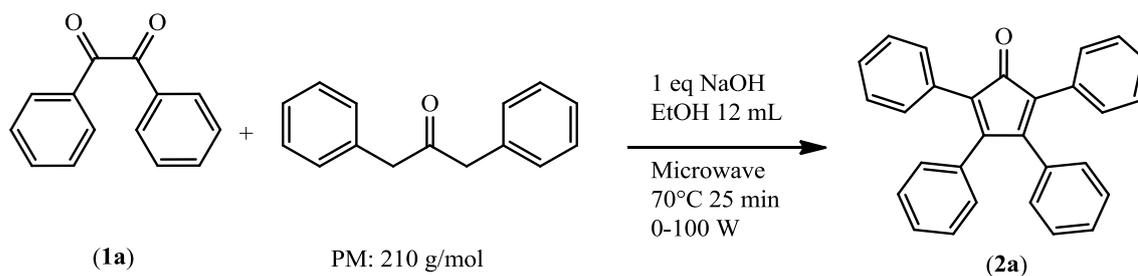
Schema 4.12

In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di CH₃CH₂OH, 0,452 g di 4,4' dibromobenzile (**1b**), 0,261 g di 1,3 difenilacetone e 0,0492 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino rosso scuro (**2b**) viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di CH₃CH₂OH (Resa: 70%)

Caratterizzazione

¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.36-7.12 (m, 14H, CH_{arom}), 6.80-6.70 (m, 4H, CH_{arom}); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ: 199.6 (C=O), 152.5; 123.1 (C_qciclopentadienone), 131.5; 130.9; 130.1; 128.2 (CH_{arom}), 131.6, 130.2, 125.9 (C_qarom); IR (CH₂Cl₂) ν(C=O): 1715 cm⁻¹. Per la caratterizzazione si veda inoltre: K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4306.

4.14 Sintesi di 3,4-di([1,1'-bifenil]-4-il)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone (2a)



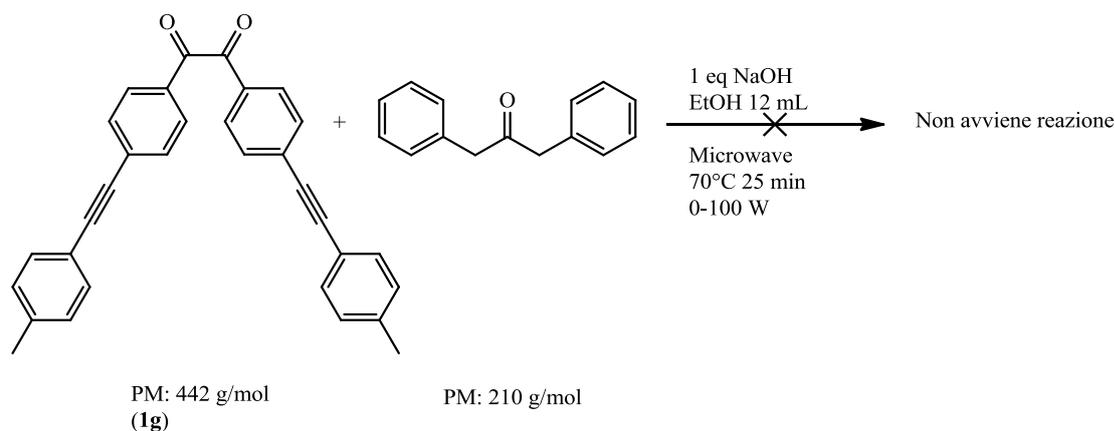
Schema 4.13

In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 0,250 g di benzile (**1a**), 0,250 g di 1,3 difenilacetone e 0,0479 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino rosso scuro (**2a**) viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Resa: 78%).

Caratterizzazione

Per la caratterizzazione si veda: J. R.; Grummitt, O. *Organic Syntheses Coll.* **1955**, 3, 806.

4.15 Reazione tra 1,2-bis(4-(*p*-toliletinil)fenil)etan-1,2-dione (**1g**) e 1,3 difenilacetone



Schema 4.14

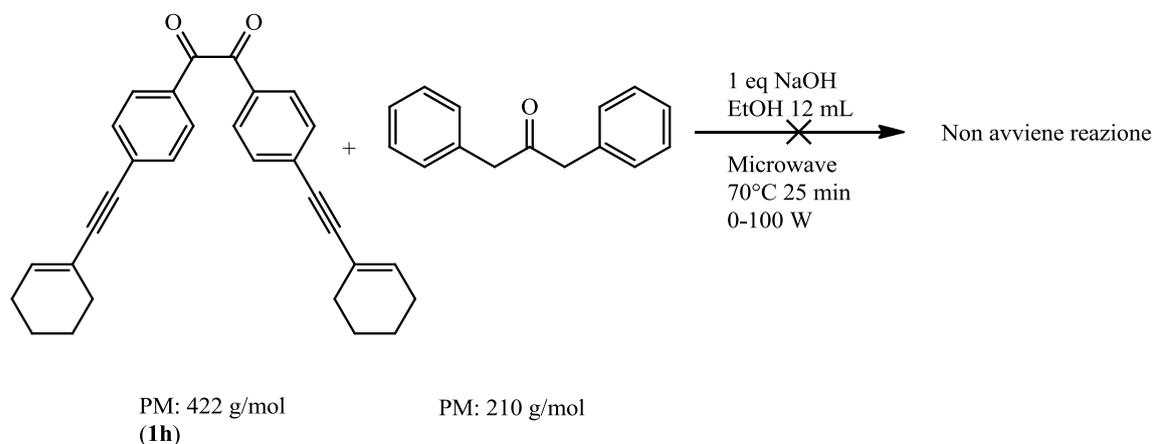
In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di EtOH, 0,100 g di (**1g**), 0,0475 g di 1,3 difenilacetone e 0,009 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino ottenuto viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di CH₃CH₂OH. Dopo controllo NMR non si osservano sostanziali cambiamenti rispetto ai segnali dei reagenti di partenza, si conclude quindi che la reazione non porta alla formazione del prodotto desiderato.

La reazione è stata condotta anche con le seguenti condizioni, lasciando inalterata la stechiometria:

- CH₃CH₂OH 12 mL, 70°C, 120 min, 0-100 W microonde;
- CH₃CH₂OH 10 mL, 80°C, riflusso, 6gg.

Anche in questi casi, in seguito a controllo NMR, non si osservano sostanziali cambiamenti rispetto ai segnali caratteristici dei reagenti di partenza, indice del fatto che la reazione non avviene.

4.16 Reazione tra 1,2-bis(4-(cicloesil-1-en-1-iletinil)fenil)etan-1,2-dione (1h**) e 1,3 difenilacetone**



Schema 4.15

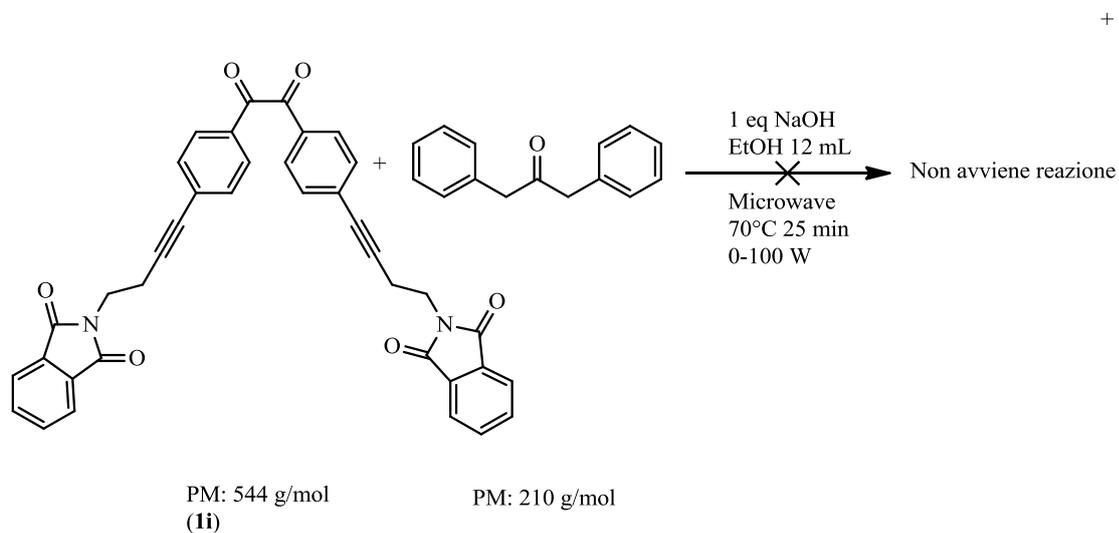
In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancoretta magnetica, si sciolgono in 12 mL di CH₃CH₂OH, 0,100 g di (**1h**), 0,0496 g di 1,3 difenilacetone e 0,009 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino ottenuto viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di CH₃CH₂OH. Dopo controllo NMR non si osservano sostanziali cambiamenti rispetto ai segnali dei reagenti di partenza, si conclude quindi che la reazione non porta alla formazione del prodotto desiderato.

La reazione è stata condotta anche con le seguenti condizioni:

- CH₃CH₂OH, 12 mL, 70°C, 50 min, 0-100 W, microonde.

Anche in questo caso, in seguito a controllo NMR, non si osservano sostanziali cambiamenti rispetto ai segnali caratteristici dei reagenti di partenza, indice del fatto che la reazione non avviene.

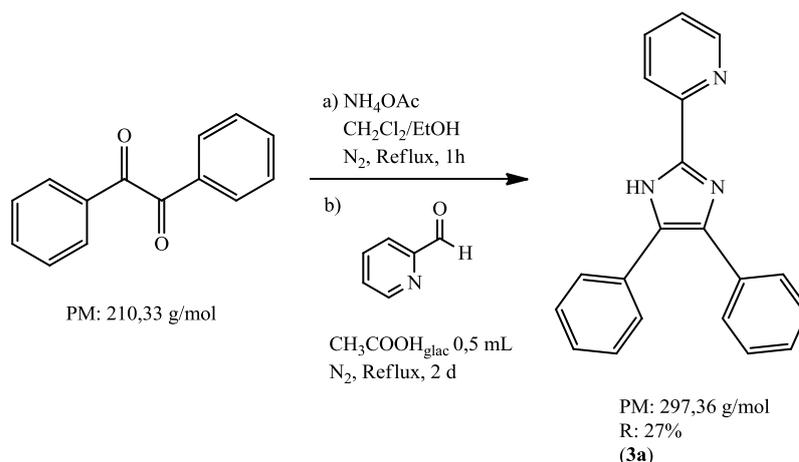
4.17 Reazione tra 2,2'-((ossalilbis(4,1-fenilene))bis(but-3-ine-4,1-dil))bis(isoindolin-1,3-dione) (1i**) e 1,3 difenilacetone**



Schema 4.16

In un vial da 75 mL in teflon, equipaggiato con ancorotta magnetica, si sciolgono in 12 mL di CH₃CH₂OH, 0,100 g di (**1i**), 0,0386 g di 1,3 difenilacetone e 0,008 g di NaOH. Il vial viene chiuso, dotato di sensore termico e quindi posto nel microonde, dove viene riscaldato a 70°C per 25 minuti ad un range di potenza compreso tra 0 e 100 W. Il solido cristallino ottenuto viene filtrato e lavato 3 volte con 5 mL di CH₃CH₂OH. Dopo controllo NMR non si osservano sostanziali cambiamenti rispetto ai segnali dei reagenti di partenza, si conclude quindi che la reazione non porta alla formazione del prodotto desiderato.

4.18 Sintesi di 2-(4,5-difenil-1H-imidazol-2-il)piridina(3a)



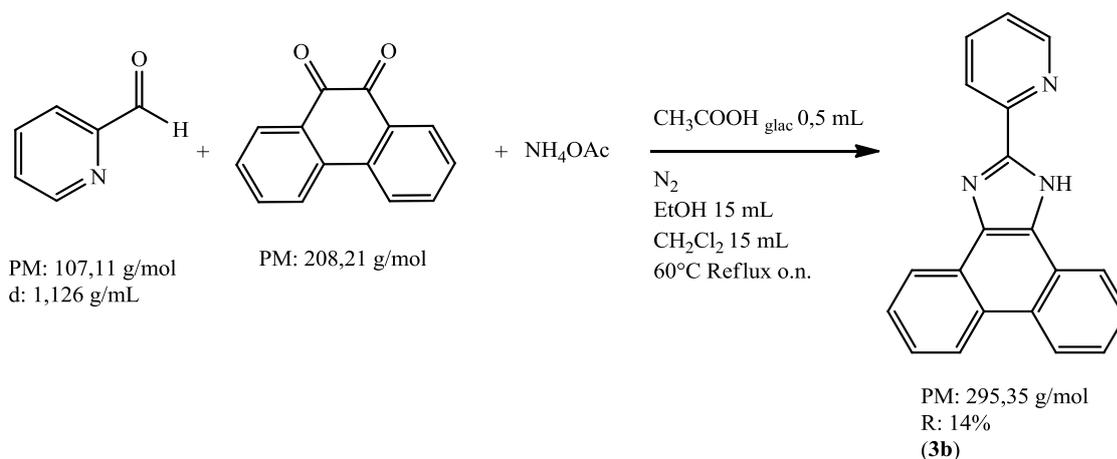
Schema 4.17

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica vengono disciolti, in 10 mL di CH_2Cl_2 e 10 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 0,500g di benzile, e 1,83g di ammonio acetato. La miscela viene fatta reagire per 1 ora a riflusso, 80°C in atmosfera inerte. Successivamente si aggiungono 0,500 mL di 2-piridincarbossaldeide e si lascia reagire per 2 giorni. Al termine la miscela viene estratta con $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 x 5 mL) ed il solvente rimosso sotto vuoto. Il grezzo di reazione viene purificato mediante cromatografia su gel di silice eluita con EP/ CH_2Cl_2 /EtOAc 10:1:1. Si ottengono 0,191g di (3a), solido di colore giallo pallido (Resa: 27%).

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ 8.61 (m, 1H, CH_{pyr}), 8.13 (m, 1H, CH_{pyr}), 7.90-7.85 (m, 1H pyr), 7.49-7.46 (m, 4H, CH_{arom}), 7.35-7.29 (m, 7H, CH_{pyr} , CH_{arom}); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ 149.04 (CH_{pyr}), 148.14 (Cq_{NCN}), 145.71 (Cq_{CCN}), 137.05 (CH_{pyr}), 128.13 (CH_{arom}), 128.00 (CH_{arom}), 127.27 (CH_{arom}), 123.17 (CH_{pyr}), 119.91 (CH_{pyr}); C=C, Cq_{arom} non visibili. ESI-MS+ (MeOH, m/z) 298 [M]+.

4.19 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo (3b)



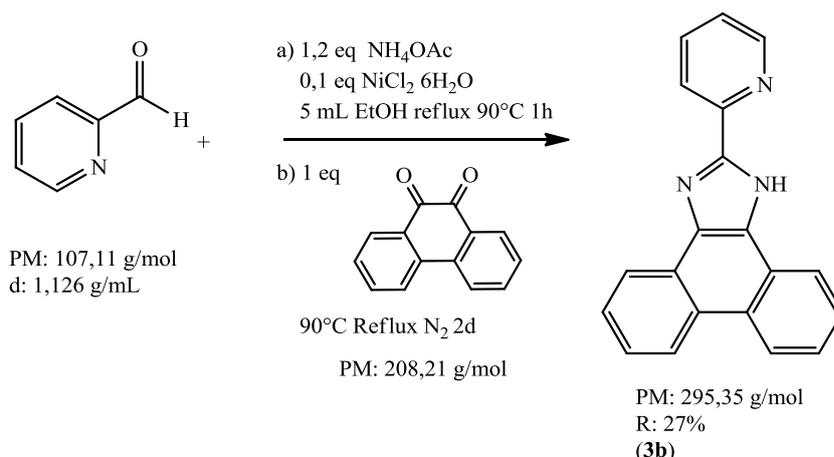
Schema 4.18

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica vengono disciolti in 15 mL di CH₂Cl₂, 15 mL di CH₃CH₂OH e 0,5 mL di CH₃COOH glaciale, 0,500g di 9,10 fenantrenchinone, 0,228 mL di 2-piridincarbossaldeide e 1,85g di ammonio acetato. La reazione viene condotta a 60°C, riflusso, in atmosfera inerte, overnight. Al termine il grezzo di reazione viene spento con NH_{3(aq)} in bagno di ghiaccio, estratto con H₂O/CH₂Cl (3 x 10 mL) e quindi purificato mediante cromatografia su silice eluita con EtOAc/E.P 1:4. Si ottengono 0,024g di **(3b)** (Resa: 14%).

Caratterizzazione

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.89 (m, 1H), 8.73 (m, 3H), 8.47 (m, 2H), 7.94 (m, 1H), 7.78-7.69 (m, 4H), 7.47 (m, 1H) NH_{imid} variabile; ¹³C-¹H}NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 160.56 (Cq), 150.27 (CH), 146.20 (Cq_{CCN}), 145.56 (Cq_{NCN}), 137.00 (CH), 135.46 (Cq), 129.72 (Cq), 129.02 (Cq), 127.47 (CH), 127.26 (CH), 126.34 (CH), 124.94 (CH), 123.34 (CH), 123.64 (CH), 123.06 (CH), 122.96 (CH). Per la caratterizzazione si veda anche: Wang, K. Z., Gao, L.H., Bai, G.Y., Jin, L. *Inorg. Chem. Comm.*, 5, **2002**, 841-843.

4.20 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo (3b)



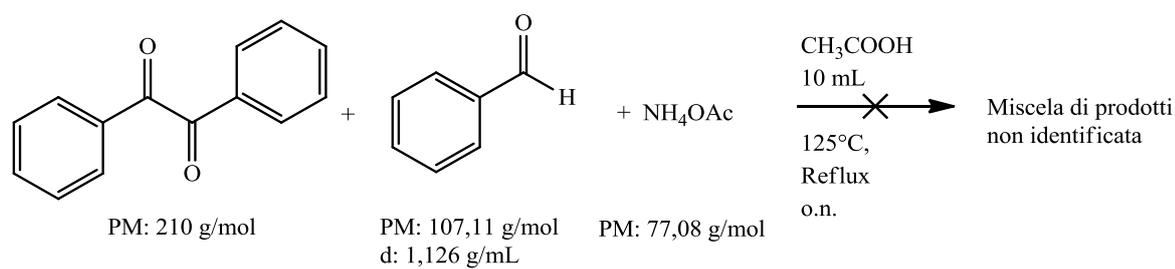
Schema 4.19

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica, vengono disciolti, in 5 mL di CH₃CH₂OH, 0,456 mL di 2-piridincarbossaldeide, 0,447g di ammonio acetato e 0,114g di NiCl₂·6H₂O. La miscela viene fatta reagire in atmosfera inerte per 1 ora, riflusso, 90°C. Successivamente viene aggiunto 1g di 9,10 fenantrenchinone, e si lascia reagire per 2g. Al termine il grezzo di reazione viene estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) e quindi purificato mediante cromatografia su gel di silice eluita con EP/CH₂Cl₂ 1:4. Si ottengono 0,122g di (3b) (Resa: 27%).

Caratterizzazione

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.89 (m, 1H), 8.73 (m, 3H), 8.47 (m, 2H), 7.94 (m, 1H), 7.78-7.69 (m, 4H), 7.47 (m, 1H) NH_{imid} variabile; ¹³C-¹H}NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 160.56 (Cq), 150.27 (CH), 146.20 (Cq_{CCN}), 145.56 (Cq_{NCN}), 137.00 (CH), 135.46 (Cq), 129.72 (Cq), 129.02 (Cq), 127.47 (CH), 127.26 (CH), 126.34 (CH), 124.94 (CH), 123.34 (CH), 123.64 (CH), 123.06 (CH), 122.96 (CH). Per la caratterizzazione si veda anche: Wang, K. Z., Gao, L.H., Bai, G.Y., Jin, L.P. *Inorg. Chem. Comm.*, 5, 2002, 841-843.

4.21 Reazione tra benzile e 2 piridincarbossaldeide

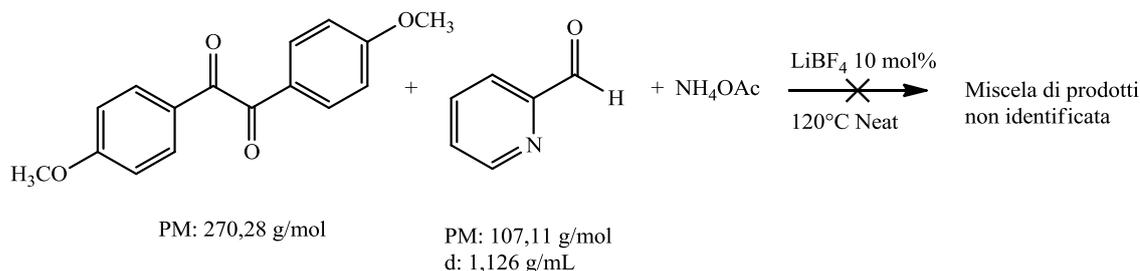


Schema 4.20

In un pallone ad un collo equipaggiato con ancoretta magnetica vengono disciolti, in 10 mL di acido acetico glaciale, 0,135g di benzile, 0,500g di ammonio acetato e 0,0647 mL di 2-piridincarbossaldeide. La reazione procede a 125°C, riflusso, overnight. Al termine, la miscela di reazione viene spenta con NH_{3(aq)} in bagno di ghiaccio e filtrata. Si ottiene un solido di colore verde che non corrisponde al prodotto desiderato.

Viene poi effettuata una seconda prova nelle stesse condizioni sperimentali, aumentando però il tempo di reazione a 3 giorni, ma in modo analogo non si ottiene il prodotto desiderato.

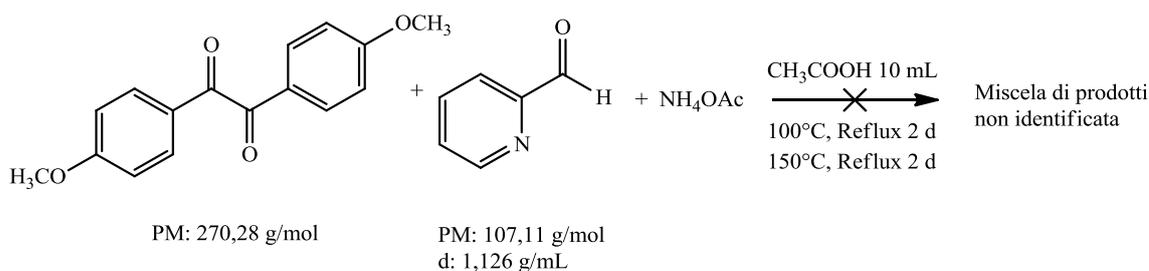
4.22 Reazione tra anisile e 2 piridincarbossaldeide



Schema 4.21

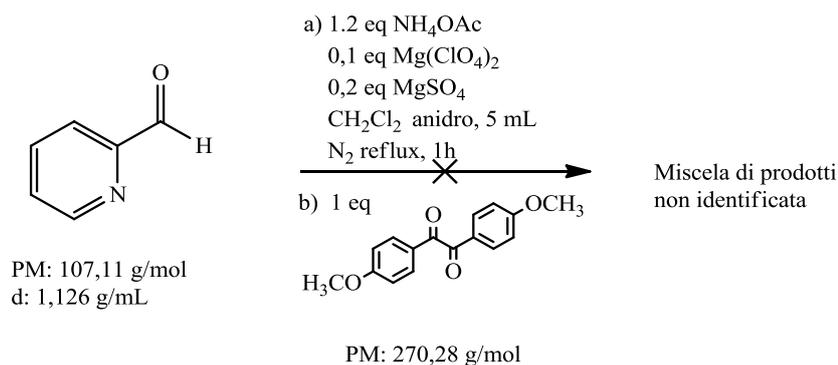
In un vial equipaggiato con ancoretta magnetica vengono posti 0,525g di benzile, 0,385g di ammonio acetato, 0,238 mL di 2-piridincarbossaldeide e 0,0234g di LiBF₄. La miscela viene scaldata a 120°C e la reazione viene condotta in assenza di solvente, per 2 giorni. Al termine il grezzo di reazione viene estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL). Dopo controllo NMR non si vedono sostanziali cambiamenti rispetto ai segnali dei reagenti di partenza; si conclude quindi che la reazione non porta alla formazione del prodotto desiderato.

La reazione è stata condotta anche con le seguenti condizioni sperimentali:



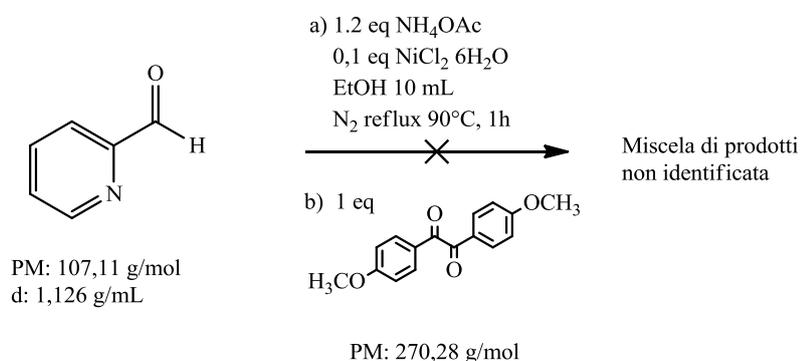
Schema 4.22

In un pallone ad un collo equipaggiato con ancoretta magnetica vengono disciolti, in 10 mL di acido acetico glaciale, 0,565g di benzile, 1,45g di ammonio acetato e 0,185 mL di 2-piridincarbossaldeide. La reazione procede a 100°C, riflusso, per 2 giorni e 150°C, riflusso, per 2 giorni. Al termine, la miscela di reazione viene spenta con NH_{3(aq)} in bagno di ghiaccio e filtrata.



Schema 4.23

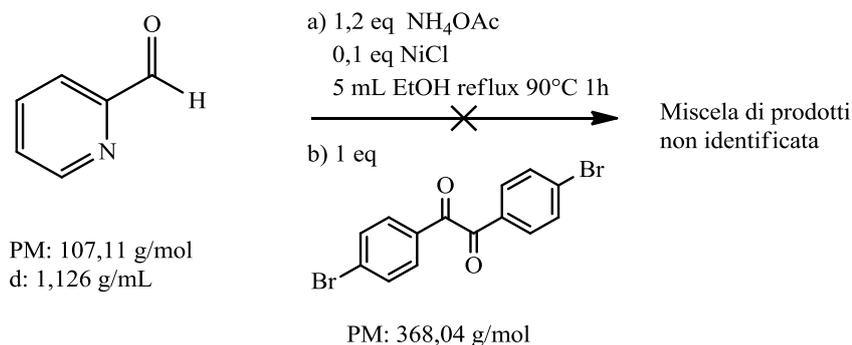
In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica si disciolgono in 5 mL di CH₂Cl₂ anidro, 0,070 mL di 2-piridincarbossaldeide, 0,071g di ammonio acetato, 0,0169g di Mg(ClO₄)₂ e 0,0182g di MgSO₄. La reazione viene messa a riflusso per 30 minuti, 50°C, in atmosfera inerte. Successivamente si aggiungono 0,200g di anisile, e la miscela viene fatta reagire overnight. Al termine il grezzo di reazione viene estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL)



Schema 4.24

In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica si disciolgono in 10 mL di CH₃CH₂OH, 0,070 mL di 2-piridincarbossaldeide, 0,068g di ammonio acetato, 0,0169g di Mg(ClO₄)₂ e 0,0173g di NiCl₂ 6H₂O. La reazione viene messa a riflusso per 1 ora, 90°C, in atmosfera inerte. Successivamente si aggiungono 0,200g di anisile, e la miscela viene fatta reagire per 3 giorni. Al termine il grezzo di reazione viene estratto con H₂O/CH₂Cl₂ (3 x 5 mL).

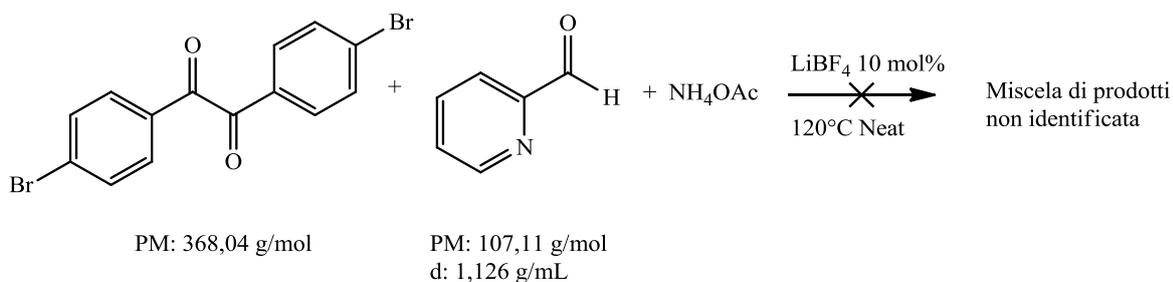
4.23 Reazione tra 4,4' dibromobenzile e 2 piridincarbossaldeide



Schema 4.27

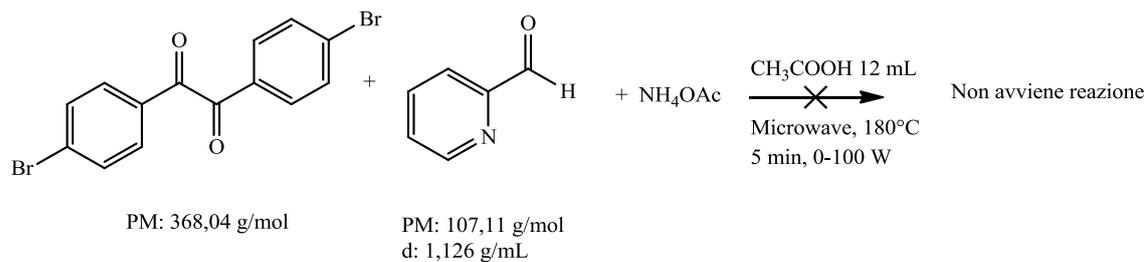
In un pallone a due colli equipaggiato con ancoretta magnetica si disciolgono in 5 mL di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 0,070 mL di 2-piridincarbossaldeide, 0,068g di ammonio acetato, 0,0169g di $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ e 0,0176g di $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La reazione viene messa a riflusso per 1 ora, 90°C , in atmosfera inerte. Si aggiungono quindi 0,143g di 4,4' dibromobenzile, e la miscela viene fatta reagire per 3 giorni. Al termine il grezzo di reazione viene estratto con $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 x 5 mL).

La reazione è stata condotta anche con le seguenti condizioni sperimentali:



Schema 4.28

In un vial equipaggiato con ancoretta magnetica vengono posti 0,920g di 4,4' dibromobenzile, 0,385g di ammonio acetato, 0,238 mL di 2-piridincarbossaldeide e 0,0234g di LiBF_4 . La miscela viene scaldata a 120°C e la reazione viene condotta in assenza di solvente, per 2 giorni. Al termine il grezzo di reazione viene estratto con $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3 x 5 mL).

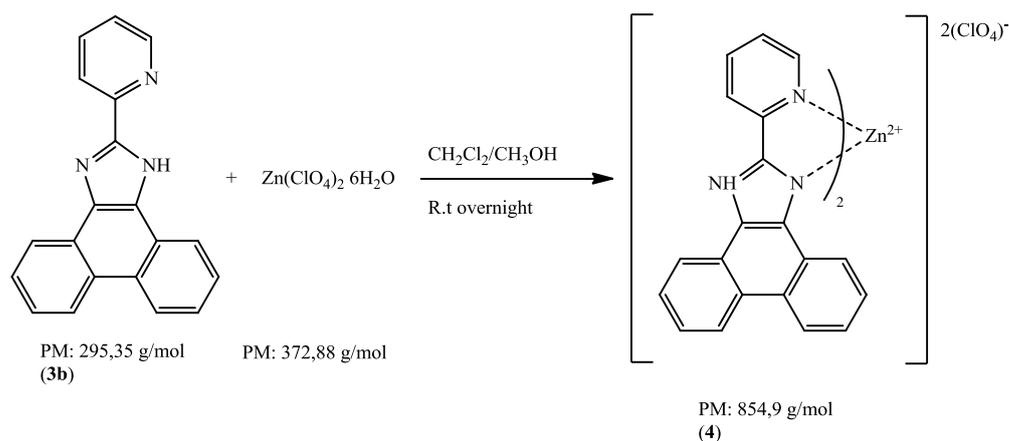


Schema 4.29

In un vial per microonde equipaggiato con ancoretta magnetica vengono disciolti, in 12 mL di acido acetico glaciale, 0,500g di 4,4' dibromobenzile, 0,129 mL di 2-piridinecarbossaldeide e 1,047g di ammonio acetato. La miscela viene fatta reagire in microonde per 5 minuti a 180°C, con una potenza compresa nel range 0-100 W. Al termine la reazione viene spenta con $\text{NH}_3(\text{aq})$ in bagno di ghiaccio e successivamente filtrata per recuperare il precipitato.

In tutti i tentativi di sintesi effettuati, al termine della reazione si recupera o una miscela di prodotti non identificata oppure i reagenti di partenza tal quali.

4.24 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco perclorato (4)



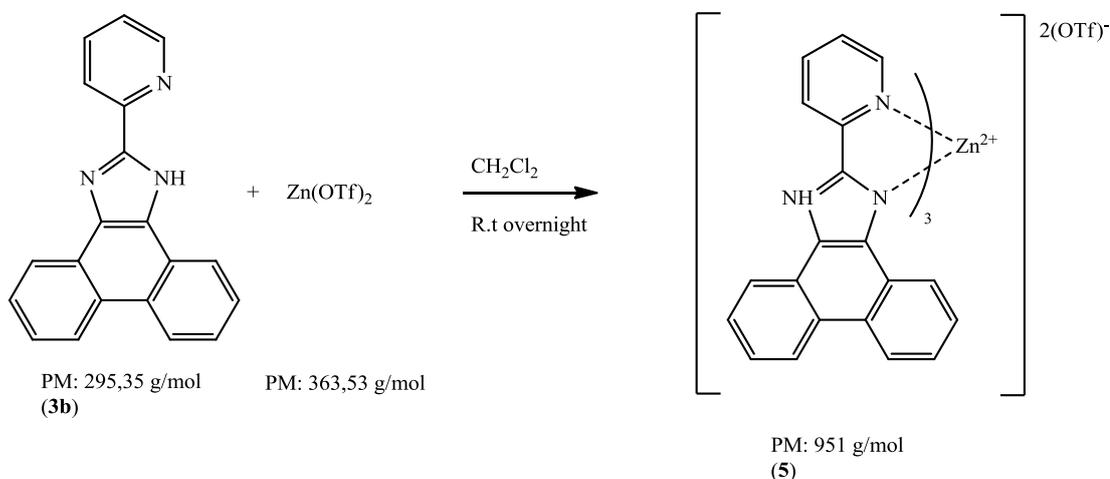
Schema 4.30

In un pallone ad un collo equipaggiato con ancoretta magnetica vengono disciolti 0,024g di **(3b)** in 2mL di CH_3OH e 2ml di CH_2Cl_2 . Si aggiungono quindi 0,009g di $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. e si ha la formazione di un precipitato. Al termine il solvente viene rimosso sotto vuoto ed il solido, di colore giallo pallido **(4)** caratterizzato mediante NMR/ESI-MS.

Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ 8.80 (m, 1H), 8.49 (m, 3H), 8.36 (m, 2H), 7.94 (m, 1H), 7.76-7.60 (m, 4H), 7.47 (m, 1H); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN) δ 8.96 (m, 1H), 8.71 (m, 3H), 8.49 (m, 2H), 7.93 (m, 1H), 7.83 (m, 4H), 7.58 (m, 1H); ESI-MS ($\pm \text{CD}_3\text{CN}$ m/z) (328) $[(\text{L}_2\text{Zn}^{2+})/2]^+$ (99) $[\text{ClO}_4^-]$

4.25 Sintesi di 2-(piridin-2-il)-1H-fenantro[9,10]imidazolo zinco trifluorometansulfonato (5)



Schema 4.31

In un pallone ad un collo equipaggiato con ancoretta magnetica vengono disciolti 0,051g di (3b) in 5mL di CH₂Cl₂. Si aggiungono quindi 0,031g di Zn(OTf)₂ e si ha la formazione di un precipitato. Al termine il solvente viene rimosso sotto vuoto ed il solido (5) caratterizzato mediante NMR/ESI-MS

Caratterizzazione

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.95 (m, 1H), 8.83 (m, 3H), 8.73 (m, 2H), 8.51-8.46 (m, 1H), 7.94-7.92 (m, 4H), 7.73 (m, 1H); ¹⁹F-{1H}NMR (100 MHz, CD₃CN) δ -79.37 (s, 4F); ¹³C-{1H}NMR (100 MHz, CD₃CN) δ 160.19 (Cq), 149.28 (CH), 147.55 (Cq_{NCN}), 142.86 (CH), 140.70 (Cq_{CCN}), 132.34 (Cq), 130.44 (Cq), 129.67 (Cq), 128.92 (CH), 128.65 (CH), 128.30 (CH), 127.97 (CH), 124.35 (CH), 123.59 (CH), 123.49 (CH), 121.95 (Cq), 121.16 (CH), 119.81 (Cq); ESI-MS (± CD₃CN m/z) (329) [L₂Zn²⁺], (477) [L₃Zn²⁺] (149) [OTf]

5 - BIBLIOGRAFIA

- (1) (a) Qin, T.; Zhou, G.; Scheiber, H.; Bauer, R. E.; Baumgarten, M.; Anson, C. E.; List, E. J. W.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8292. (b) Bauer, R.; Liu, D.; Heyen, A. V.; Schryver, F. D.; Feyter, S. D.; Müllen, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4753.
- (2) Potter, R. G.; Huges, T. S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2995.
- (3) (a) Conley, B. L.; Pennington-Boggio, M. K.; Boz, E.; Williams, T. J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294. (b) Busetto, L.; Fabbri, D.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Torri, C.; Zanotti, V. *Fuel* **2011**, *90*, 1197.
- (4) (a) Boiani, M.; Baschieri, A.; Cesari, C.; Mazzoni, R.; Stagni, S.; Zacchini, S.; Sambri, L. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1469 (b) Genasi, A. “tetrafenilciclopentadienon-derivati ed analoghi: sintesi,”self-assembly” e caratterizzazione reologica.
- (5) Debus, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, *107*, 199-208
- (6) *Dyes and pigments*, *88*, **2011**, 262-273
- (7) Cañellas, P.; Torres, M.; Bauzá, A.; Cánaves, M. M.; Sánchez, K.; Cabra, M. I.; García-Raso, A.; Fiol, J. J.; Deyà, P. M.; Molins, E.; Mata, I.; Frontera, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3995–4003.
- (8) Vahrenkamp, H. *Dalton Trans.* **2007**, 4751 – 4759.
- (9) Vallee, B. L. *Zinc Enzymes*, ed T.G. Spiro, Wiley New York, **1983**, *1*, 24.
- (10) Auld, D. S. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R.B. King, New York, 2nd edition, *IX*, **2007**, 5885-5927.
- (11) Klug, A. *J. Mol. Biol.*, **1999**, *293*, 215.
- (12) Zheng, S. L.; Chen, X. M. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 703-712.
- (13) Kimura, E.; Koike, T. *ChemSoc Rev.*, **1998**, *27*, 179-184.
- (14) Pascu, S. I.; Waghorn, P. A.; Conry, T. D.; Betts, H. M.; Dilworth, J. R.; Churchill, G. C.; Porovska, T.; Christlieb, M.; Aigbirhio, F. I.; Warren, J. E. *Dalton Trans.*, **2007**, 4988-4997.
- (15) Bureau, V. *InorgChem Commun.*, **2004**, *7*, 829-833.
- (16) Lee, C. F.; Khin, K. F.; Peng, S. M.; Che, C. M.; *J. Chem Soc, Dalton Trans.*, **1993**, 467.
- (17) Du, N.; Mei, Q.; Lu, M., *Synth metals*, **2005**, *149*, 193.
- (18) Winter, A.; Friebe, C.; Chiper, M.; Schubert, U. S.; Presselt, M.; Dietzek, B.; Schmitt, M.; Popp, J. *Chem Phys. Chem.*, **2009**, *10*, 787-798.
- (19) Chou, P. T.; Chi, Y. *ChemEur J.*, **2007**, *13*, 380-395.

- (20) Popovick, Z.; Busby, M.; Huber, S.; Calzaferri, G.; De Cola, L. *AngewChemInt Ed.*, **2007**, *46*, 8898-8902.
- (21) (a) Gourdon, A. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2797. (b) Bernhardt, S.; Baumgarten, M.; Wagner, M.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12392. (c) Shifrina, Z. B.; Rajadurai, M. S.; Firsova, N. V.; Bronstein, L. M.; Huang, X.; Rusanov, A. L.; Müllen, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9920. (d) Sadhukhan, S. K.; Viala, C.; Gourdon, A. *Synthesis* **2003**, 1521. (e) Maly, K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4306. (f) Thomas, K. R. J.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Chuen, C. H.; Tao, Y. T. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4453.
- (22) Amirasra, M.; Gorjib, A. *Termochimica Acta*, **2000**, *354*, 31.
- (23) Herrmann, A.; Mihov, G.; Vandermeulen, G. W. M.; Klok, H.-A.; Müllen, K. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3925.
- (24) Sil, D.; Sharon, A.; Maulik, P. R.; Ram, V. J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6619.
- (25) Xi, Z.; Song, Q. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9157.
- (26) Chen, X. Y.; Barnes, C.; Bai, X.; Sandreczki, T. C.; Peng, Z.; Kadnikova, E. N.; Dias, J. R. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8171.
- (27) Pearson, A. J.; Kim, J. B. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2837.
- (28) Isobe, H.; Sato, S.; Tanaka, T.; Tokuyama, H.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3569.
- (29) Wender, P. A.; Paxton, T. J.; Williams, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14814.
- (30) Lantos, I.; Zhang, W. Y.; Shiu, X.; Eggleston, D.S. *J. Org. Chem. Rev.*, **1993**, *58*, 7092-7095.
- (31) Zhang, C.; Moran, E.J.; Woiwade, T.F.; Short, K.M.; Mjalli, A.M.M.; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 751-751.
- (32) Claiborne, C.F.; Liverton, N.J.; Nguyen, K.T. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 8939-8942
- (33) Bleicher, K.H.; Gerber, F.; Wuthrich, Y.; Alanine, A.; Capretta, A. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 7687-7690
- (34) Liu, J.; Chem, J.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Li, L.; Zhang, H. *Synthesis*, **2003** 2661-2666
- (35) Elder, J. W. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, A142-A144.
- (36) Yu, A. M.; Zhang, Z. P.; Yang, H. Z.; Zhang, C. X.; Liu, Z. *Synth Commun.* **1999**, *29*, 1595.
- (37) Kappe, C.O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250-6284.

- (38) Safarzadeh-Amiri, A.; Thompson, M.; Krull, U. J. *J.Photochem. Photobiol A: Chem*,**1989**, *47*, 299.
- (39) Lakowicz, J. R. *Princliples of Fluorescence Spettroscopy*, KA/PP: New York **1999**.
- (40) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *.CoordChem Rev*, **2006**, *250*, 2093.
- (41) Johnson, J. R.; Grummitt, O. *Organic SynthesesColl*.**1955**, *3*, 806.
- (42) K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4306
- (43)Thomas, K. R. J.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Chuen, C. H.; Tao, Y. T. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4453.
- (44) Marchand, A. P.; Srinivas, G.; Watson, W. H. *Arkivoc* **2003**, (iii), 8
- (45) Dinesh Kumar, D.; Kommi, N.; Bollineni, N.; Alpesh, R.; Asit K. *Green Chem.*, **2012**, *14*, 2038.
- (46) Wang, K. Z., Gao, L.H., Bai, G.Y., Jin, L.P. *Inorg. Chem.Comm.*, *5*, **2002**, 841-843.

6 – RINGRAZIAMENTI

Una delle prime cose che gli studenti fanno, ancor prima di leggere il titolo di una tesi: leggere i ringraziamenti scritti alla fine... almeno, una delle prime cose che io faccio!

I miei ringraziamenti saranno in ordine casuale, non di importanza, ogni persona che sento di dover citare in queste ultimissime righe è, è stata e sarà importante, sia dal punto di vista professionale, ma soprattutto dal punto di vista umano.

Durante questi anni trascorsi all'università ho avuto il piacere di conoscere molte persone, che mi hanno dato tanto, a cui spero di aver dato altrettanto, e che porterò sempre con me.

Ringrazio la Prof.ssa Letizia Sambri e la Prof.ssa Rita Mazzoni, per avermi dato fiducia e possibilità di lavorare insieme a loro;

Ringrazio il gruppo di ricerca della Prof.ssa Sambri: più di un gruppo di lavoro, un gruppo di amici.

Il Dott. Andrea Baschieri, Basco direi, che suona anche meglio, per le risate, i consigli e il supporto che non mi hai mai fatto mancare;

Il Dott. Elia Matteucci (ero titubante sullo scrivere “Dott.” o “Capo”): ringrazio “un gran bel po” per non essere stata la tua tesista ☺

Ringrazio gli amici conosciuti in questi anni a Bologna:

Giovanni Accardi, “Valentina, fallo per favore”, sei fantastico, non importa aggiungere altro;

Roberto Viale, il mio guru from Monserrato, grazie per tutto quanto, e come sempre “Always the random way”;

Alberto Gabiccini, “cinque euro te li posso anche dare”; Sempre un gran signore, un grande amico.

Francesco Santarelli, il re di ogni festa, grazie per le chiacchierate e le risate bellissime che ci siamo fatti in questi anni;

Nicola Schiaroli “Ronci state of mind”, sarai sempre il mio Oki preferito!; Grazie per gli scleri reciproci, per il supporto costante;

Nicola Di Iorio, per avermi da subito battezzata come “violentina”; il mio bodyguard personale, oltreché la prova dell'effettiva esistenza della regione Molise;

Ing. Lorenzo Sacchi, anche se ti sei venduto al nemico resterai per sempre il mio chimico piacentino preferito;

Chiara Caporale, la donna della mia vita.

Sara Muzzioli, grazie per le corse che abbiamo fatto insieme, grazie anche per quelle che dovevamo fare ma non abbiamo fatto (☺), grazie per le chiacchiere, per le pause siga, per le cene e per le serate.

Vorrei ringraziare anche: Chiara Carrozza, Grazia Malta, Cristiana Cesari, Andrea Bernardi e Nicolò Rossi (che squadra in san petronio vecchio...ma soprattutto da Maurizio), Mattia Villa, Mauro Salmi, Riccardo Stagni.

Ora, gli amici di sempre, lo “zoccolo duro”:

Mattia Melloni, più che un amico, un fratello;

Stefano Bovina (Stefano chi?!);

Michele Passarini: no michi, non ti voglio bene. Basta chiederlo sempre! ☺

Carlotta Taddei ed Ambra Morisi: le mie compagne di avventure e di vita, i miei pilastri. Anche se lontane, insieme siamo una forza. Grazie per tutto, e per tutto quello che sarà.

Le mie coinquiline fighissime, siete fantastiche: Giulia Magnanini, Martina Vichi, Francesca Duranti, Silvia Mariotti.

La “mia” Bologna: Via Centotrecento, Via Bertini, Via Capramozza e Via Tiarini, oltre a tutte le persone che hanno condiviso con me questi luoghi ed un po’ di vita.

La mia famiglia:

Cristina, per le litigate perenni, per sopportare una figlia come me, grazie per avermi sempre incoraggiato a non demordere;

Gildo, troppo simili per andare d’accordo, grazie per volermi bene in modo incondizionato;

Caterina, Barbara, Michela, più che zie, sorelle;

Alessandro, Luca, per essersi ritrovati una “nipotina” di grosso calibro da sopportare;

Renata ed Ada, per avermi insegnato tanto, per i racconti in cui mi perdevo da piccola, ed in cui tutt’ora è bello perdersi;

Evaldo, per aver contribuito a crescermi come una vera “Cavicchi”.