



Università
Ca' Foscari
Venezia

**Scuola Dottorale di Ateneo
Graduate School**

**Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche
Ciclo XXVI
Anno di discussione 2014**

***Sintesi di derivati dendritici della trifenilammina per
applicazioni optoelettroniche e catalitiche***

SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: CHIM/05

Tesi di Dottorato di Manuela Aversa, matricola 955852

Coordinatore del Dottorato

Prof. Maurizio Selva

Tutore del Dottorando

Prof. Gavino Chessa

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Introduzione ai dendrimeri	2
1.1.1. Componenti strutturali dei dendrimeri	5
1.2. La sintesi dei dendrimeri	6
1.2.1. La sintesi divergente	7
1.2.2. La sintesi convergente	8
1.3. La Click Chemistry	9
1.3.1. La ciclo-addizione alchino-azide catalizzata da rame(I)	10
1.3.2. Meccanismo di reazione della CuAAC	11
1.3.3. La CuAAC nella sintesi dei dendrimeri	13
1.4. Applicazioni dei dendrimeri	15
1.4.1. Dendrimeri in ottica non lineare del secondo ordine	17
1.4.2. Dendrimeri in catalisi	21
2. SCOPO DELLA TESI	26
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	34
3.1. Sintesi dei cromofori lineari	35
3.1.1. Caratterizzazione ottica dei cromofori lineari	54
3.2. Sintesi dei cromofori ottupolari	62
3.2.1. Caratterizzazione ottica dei cromofori ottupolari	78
3.3. Sintesi dei dendrimeri di prima generazione basati sulla trifenilammina	82
3.4. Studi catalitici	109
3.4.1. Sintesi dei complessi $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_x(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_x$, X = 1, 2, 3.	109
3.4.2. Studio dell'attività catalitica dei complessi $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_x(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_x$, X = 1, 3	116
3.5. Sintesi e caratterizzazione di materiali ibridi inorganici-organici	118
4. CONCLUSIONI	131

5. PARTE SPERIMENTALE	137
5.1. Sintesi dei cromofori lineari	138
5.1.1. Sintesi di 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-anilina	138
5.1.2. Sintesi delle azidi fluorurate 1a-c	138
5.1.3. Reazione di ciclo-addizione alchino-azide catalizzata da Cu(I) tra le azidi fluorurate (1a-c) e (4-etinil-fenil)dimetil ammina	140
5.1.4. Sintesi di 4-azido-benzilalcol	146
5.1.5. Sintesi di 4-azido-benzaldeide	147
5.1.6. Sintesi di (<i>E</i>)-3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene	148
5.1.7. Sintesi di dimetil-[4-(1-{4-[2-(2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)-vinil]- fenil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il)-fenil]-ammina (6a)	150
5.1.8. Sintesi di Dimethyl-[4-(4-{4-[2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodo-phenyl)- vinyl]-phenyl}-[1,2,3]triazol-1-yl)-phenyl]-amine (6b)	151
5.1.9. Sintesi di 2-(azidometil)piridina	152
5.1.10. Sintesi di dimetil-[4-(1-piridin-2-il-metil-1H-[1,2,3]triazol-4-il)- fenil]-ammina (7)	152
5.2. Sintesi dei cromofori ottupolari	153
5.2.1. Sintesi di tris(4-iodofenil)ammina	153
5.2.2. Sintesi della tris[4-(2-trimetilsililetinil)fenil]ammina	155
5.2.3. Sintesi della Tris(4-etinilfenil)ammina (10)	156
5.2.4. Sintesi dei cromofori 11a, 11b, 11c	156
5.2.5. Sintesi di tris-[4-(1-piridin-2-il-metil-1H-[1,2,3]triazol-4-il)-fenil]- ammina (12)	161
5.3. Sintesi dei dendrimeri di prima generazione basati sulla trifenilammina	162
5.3.1. Sintesi di 4-(difenilamino)-benzaldeide	162
5.3.2. Sintesi di 4-(bis(4-iodofenil)amino)-benzaldeide	163
5.3.3. Sintesi di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo	164
5.3.4. Sintesi di (4-(bis(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)amino)- fenil)metanolo	165
5.3.5. Sintesi di (4-(bis(4-etinilfenil)amino)fenil)metanolo	166
5.3.6. Sintesi di (4-(bis(4-(1-(piridin-2-il-metil)-1H-1,2,3-triazol-4- il)fenil)amino)fenil)metanolo, [Pyr] ₂ -[G1]-OH	167
5.3.7. Sintesi di (4-Clorometil-fenil)-bis-(4-iodo-fenil)-ammina	168

5.3.8. Sintesi di (4-Bromometil-fenil)-bis-(4-iodo-fenil)-ammina	169
5.3.9. Sintesi di {4-[Bis-(4-iodo-fenil)-amino]-fenil}-metan-tolil solfonato	170
5.3.10. Sintesi di (4-Azidometil-fenil)-bis-(4-iodo-fenil)-ammina	171
5.3.11. Reazione di eterificazione tra 16 e 2,4,6-tribromometil-mesitilene	172
5.3.12. Sintesi di N,N',N''-(4,4',4''-(2,4,6-trimetilbenzene-1,3,5-triil)tris(metilene)tris(ossi)tris(metilene)tris(4,1-fenilene))tris(4-iodo-N-(4-iodofenil)-benzenammina)	173
5.3.13. Sintesi del dendrimero di prima generazione [CHO] ₃ -[G1] ₃ -[TPA]	173
5.4. Catalisi con complessi di palladio contenenti (12) come legante	175
5.4.1. Sintesi di [Pd(C ₃ H ₅)Cl] ₂	175
5.4.2. Sintesi dei catalizzatori {[Pd(η ³ -C ₃ H ₅)] _x (12)}(BF ₄) _x dove X = 1, 2, 3	175
5.4.3. Modalità di esecuzione delle prove di <i>cross coupling</i>	177
5.4.4. Retta di taratura per la conversione del bromo-anisolo	178
5.5. Sintesi di [Pyr] ₂ -[G1]-OH supportato su titania	180
5.5.1. Sintesi TiO ₂ anatasio	180
5.5.2. Adsorbimento di [Pyr] ₂ -[G1]-OH su TiO ₂	180
5.6. Appendice	181
5.6.1. Purificazione di reagenti e solventi	181
5.6.2. Apparecchiature e metodi analitici	181
6. BIBLIOGRAFIA	183

1. INTRODUZIONE

1.1. Introduzione ai dendrimeri

Il termine dendrimero deriva dall'unione delle parole greche “*dendro*”, che significa albero, e “*meros*”, parte. Della classe dei polimeri dendritici fanno parte i dendrimeri, i polimeri iperramificati, i polimeri “dendrigrift” e i polimeri dendronizzati (fig. 1.1) [1].

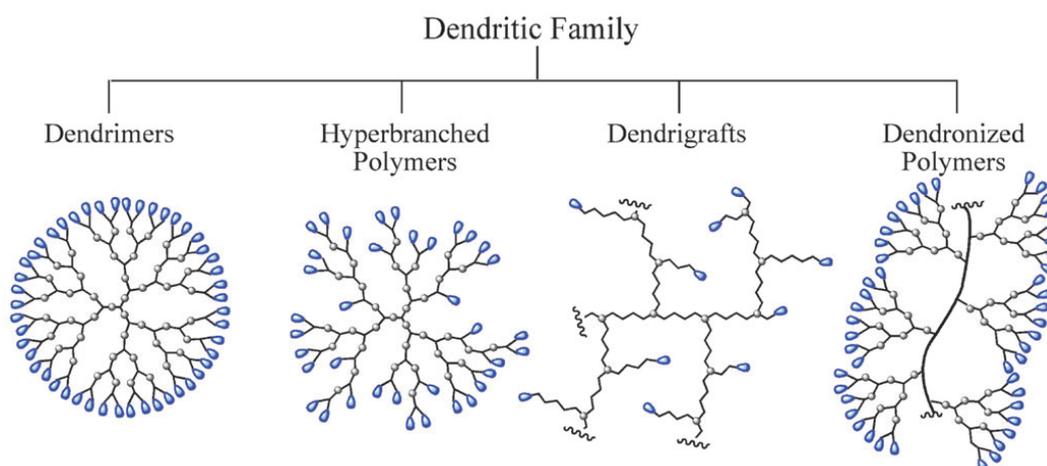


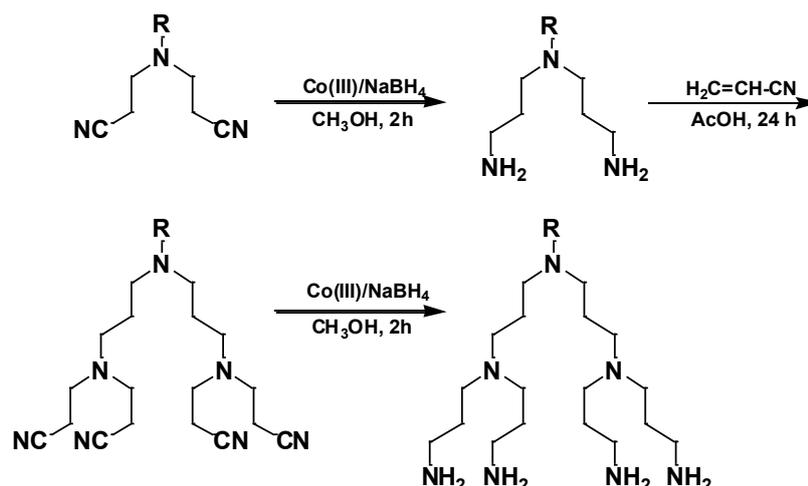
Figura 1.1: le sottoclassi dei polimeri dendritici [2].

Di questa famiglia di macromolecole i più studiati ed importanti sono i dendrimeri, definiti come macromolecole ramificate a struttura altamente controllata derivanti da una serie di reazioni reiterate a partire da un monomero di tipo AB_x , dove $x \geq 2$ [2]. Nella preparazione dei dendrimeri si utilizzano delle accurate strategie sintetiche che consentono di ottenere delle strutture tridimensionali molto regolari, tanto che al giorno d'oggi i dendrimeri sono le macromolecole di sintesi con la più perfetta struttura primaria [3].

Sebbene già nel 1952 Flory avesse suggerito l'esistenza di “unità reticolanti”, definite come l'elemento fondamentale per lo sviluppo di reti molecolari [4], fu solo nel 1978 che venne realizzato da Vögtle il primo esempio concreto di struttura ramificata, con la sintesi di un composto poliazolo a struttura ramificata altamente controllata. Tale macromolecola venne ottenuta ripetendo ciclicamente due reazioni: l'addizione di Michael tra acrilonitrile e un gruppo amminico e la successiva riduzione del gruppo nitrile in ammina [5].

La strategia di sintesi utilizzata da Vögtle venne chiamata “sintesi a cascata”, termine che indica una sequenza di reazioni che possono essere condotte ripetutamente. Cosicché un gruppo funzionale, sottoposto a questa sequenza di reazioni, si ripresenta in numero doppio nella sequenza successiva [5].

Questo schema permise a Vögtle di ottenere cavità o pseudo cavità molecolari sempre più grandi ad ogni ciclo (Schema 1.1).



Schema 1.1: schema di sintesi a cascata di Vögtle [5].

Purtroppo, dopo il secondo ciclo, l’incapacità di realizzare la completa trasformazione di tutti i gruppi funzionali spinse Vögtle ad abbandonare questo approccio.

Esso fu ripreso con successo nel 1985 da Newkome che preparò delle molecole ramificate a cui diede il nome di arboroli, dal latino “*arbor*” (albero), mentre il suffisso “*olo*” indica la presenza di gruppi terminali ossidrilici (fig. 1.2) [6].

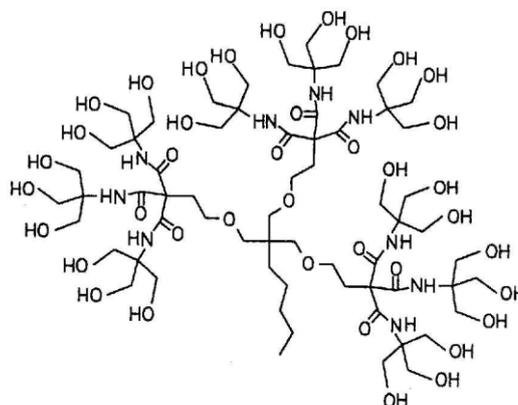


Figura 1.2: arborolo di Newkome. [6]

Nello stesso anno Tomalia sintetizzò e caratterizzò la macromolecola che egli chiamò dendrimero, per descrivere l'oligomero altamente funzionalizzato da lui ottenuto, conosciuto oggi con il nome di poliammidoammina (PAMAM, fig. 1.3) e che è divenuto uno dei dendrimeri più utilizzati e studiati [7].

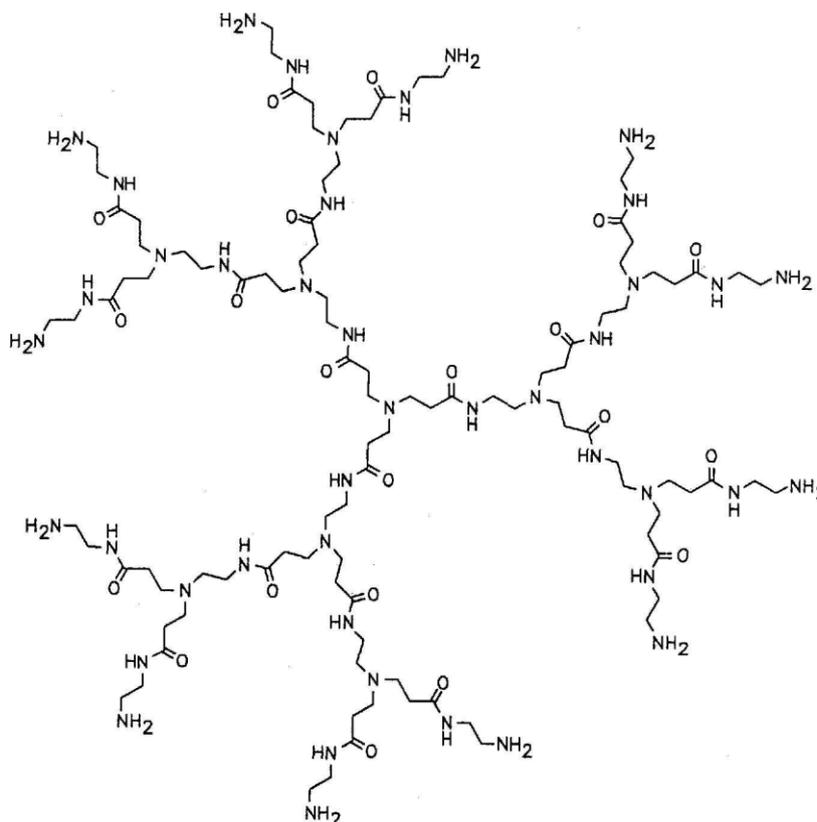


Figura 1.3: dendrimero PAMAM di Tomalia. [7]

1.1.1. Componenti strutturali dei dendrimeri

Secondo la definizione di Tomalia, i dendrimeri si differenziano dai polimeri iperamificati in quanto nella loro struttura si possono distinguere tre componenti distinte: un nocciolo polifunzionale interno (*core*), degli strati interni costituiti da unità monomeriche e chiamati generazioni (G_n , dove n è il numero della generazione) ed, infine, uno strato esterno, o superficiale, contenente le funzionalità terminali [7].

Nella figura 1.4. è riportato ad esempio un dendrimero di quarta generazione avente un nocciolo con funzionalità 3 e un'unità ripetente di tipo AB_2 .

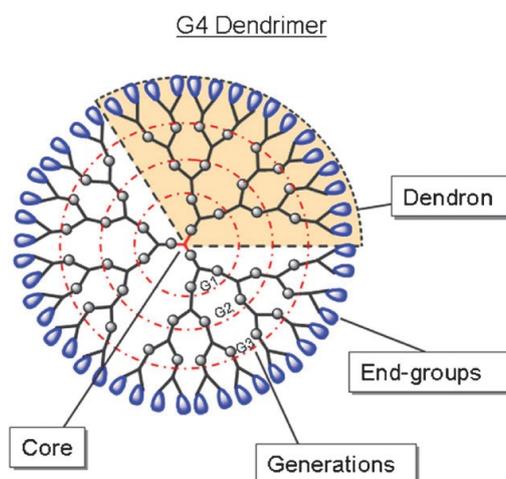


Figura 1.4: componenti strutturali di un generico dendrimero [2].

Ogni parte strutturale del dendrimero deve essere scelta accuratamente poiché influisce in modo diverso sulle caratteristiche chimico-fisiche finali.

- **Nocciolo:** il nocciolo deve possedere due o più gruppi funzionali da cui si estende il dendrimero la cui forma tridimensionale finale dipenderà dalla struttura del nocciolo. Il nocciolo può essere una molecola piccola e rigida od una molecola più flessibile avente degli spaziatori che servono per diminuire l'ingombro sterico attorno ai siti di reazione. Anche la natura chimica del nocciolo può variare: può essere un metallo, un cromoforo, un oligomero o altro, a seconda dell'utilizzo del dendrimero [1].

- **Generazioni:** gli strati interni sono la componente principale dei dendrimeri. A seconda dell'unità ripetente scelta, il dendrimero può raggiungere generazioni più o meno elevate e con struttura tridimensionale differente. Se il monomero è di un solo tipo si otterrà un dendrimero altamente ordinato e simmetrico; nel caso, invece, si utilizzi più di una unità ripetente il dendrimero risultante sarà asimmetrico con un disordine più o meno elevato a seconda della procedura di sintesi utilizzata [1].
- **Superficie esterna:** i gruppi terminali sono fondamentali per determinare le possibili applicazioni del dendrimero. Infatti, soprattutto per generazioni elevate, un dendrimero possiede un elevatissimo numero di gruppi terminali che sono responsabili di molte proprietà come la solubilità, la reattività e le interazioni con altre superfici [8]. A seconda dell'applicazione del dendrimero, l'ultima generazione può essere funzionalizzata con qualsiasi tipo di molecola per esempio con complessi metallici, biomolecole o cromofori.

Un altro elemento strutturale dei dendrimeri sono i dendroni. Un dendrone è una delle parti di dendrimero che si estende dal nocciolo alla superficie; per esempio un dendrimero avente un nocciolo con funzionalità tre, come quello in figura 1.4, sarà composto dal nocciolo e tre dendroni.

1.2. La sintesi dei dendrimeri

La sintesi dei dendrimeri prevede delle strategie particolari che consentono l'ottenimento di strutture ordinate. La sintesi a cascata di Vögtle (schema 1.1) è solo uno degli esempi delle vie sintetiche utilizzate e viene chiamata sintesi divergente perché parte dal centro del dendrimero e prosegue verso l'esterno. Questo tipo di sintesi si contrappone alla strategia convergente introdotta nel 1990 da Fréchet. che prevede, viceversa, la crescita del dendrimero dall'esterno verso l'interno [9].

In generale, comunque, tutte le sintesi dei dendrimeri sono costituite da una serie di reazioni ripetute e controllate al fine di evitare conversioni non quantitative o reazioni collaterali ed, in alcuni casi, i prodotti intermedi vengono accuratamente purificati così da migliorare la purezza finale del dendrimero [10]. La purezza dei dendrimeri

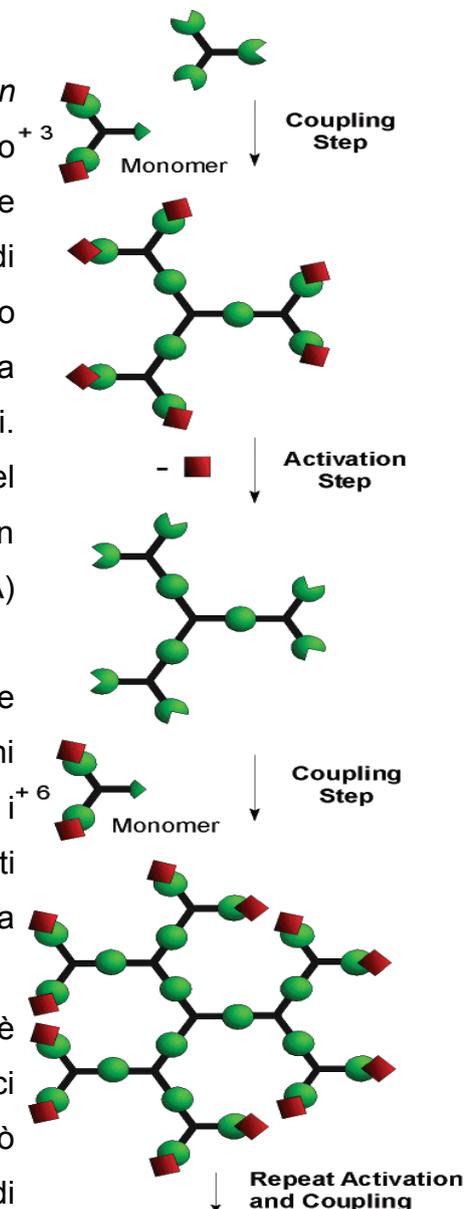
non viene misurata con l'indice di dispersione, ma con la purezza dendrimerica che rappresenta la percentuale di materiale dendritico privo di difetti sul prodotto finale [3]. L'importanza di una sintesi ben controllata risulta evidente se si pensa che nel passaggio dalla quarta alla quinta generazione del dendrimero poli-propilenimmina (PPI) una selettività del 99,5% può significare una purezza dendritica del 29% [3]. Nel corso degli ultimi decenni sono state sviluppate altre strategie di sintesi come la sintesi ortogonale e la sintesi convergente a doppio stadio, ma le classiche metodologie divergente e convergente rimangono ancora le più importanti.

1.2.1. La sintesi divergente

Nella sintesi divergente il nocciolo con funzionalità n viene fatto reagire (*coupling step*) con un monomero polifunzionale di tipo AB_x (nella figura $X = 2$) che possiede un solo gruppo funzionale (A) in grado di reagire con il nocciolo, mentre gli altri gruppi (B) sono protetti o non reattivi sia nei confronti del nocciolo sia del gruppo (A) al fine di non generare sottoprodotti. Avvenuta la completa funzionalizzazione del nocciolo, i gruppi periferici (B) vengono attivati in modo da renderli reattivi nei confronti del gruppo (A) di altri monomeri (*activation step*).

La ripetizione della reazione di accoppiamento e attivazione porta alla formazione delle generazioni successive. Raggiunta la generazione desiderata i gruppi periferici vengono funzionalizzati adeguatamente in base all'applicazione desiderata del dendrimero.

Uno dei punti deboli della sintesi divergente è l'aumento esponenziale del numero dei siti periferici di reazione al crescere delle generazioni; ciò comporta l'uso di eccessi sempre maggiori di reagenti per avere conversioni totali ed evitare imperfezioni strutturali.



Fortunatamente, però, i reagenti in eccesso sono facilmente rimovibili dal dendrimero in crescita poiché hanno un peso molecolare molto inferiore e possono essere eliminati con semplici tecniche di purificazione come la cristallizzazione o la cromatografia.

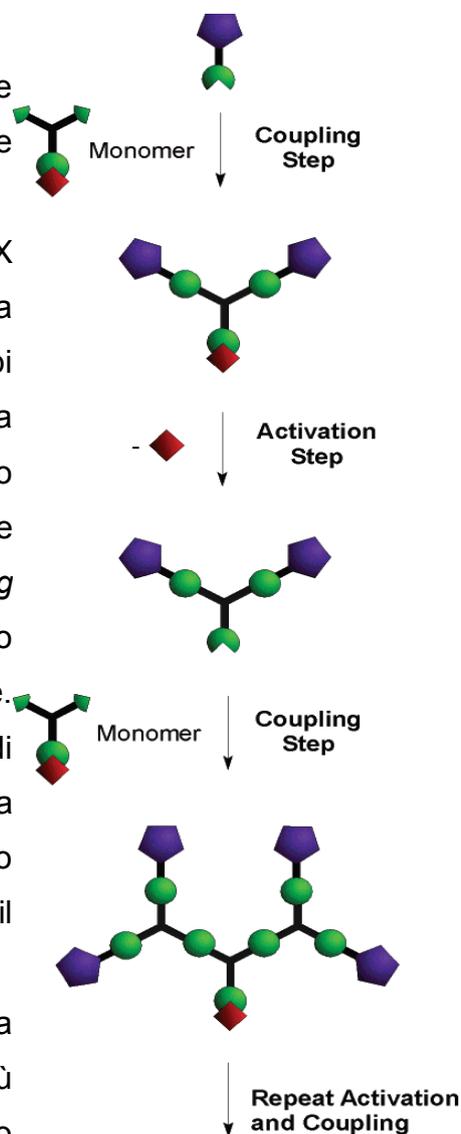
La metodologia divergente è ideale per sintetizzare dendrimeri di grandi dimensioni in quanto ad ogni passaggio di accoppiamento/attivazione si raddoppia, circa, la massa del dendrimero. A causa però dell'elevato numero di siti di reazione è difficile ottenere dendrimeri di generazioni elevate con una buona purezza dendrimerica in quanto una macromolecola imperfetta non può essere separata dalle altre perché troppo simile per forma, peso e proprietà chimico-fisiche [2].

1.2.2. La sintesi convergente

La sintesi convergente, ideata da Fréchet, prevede che la sintesi inizi da quella che diventerà la parte esterna della molecola.

Il monomero polifunzionale di tipo AB_x (nella figura $X = 2$) in questo caso possiede una funzionalità protetta (A), chiamato punto focale, mentre gli altri gruppi funzionali (B) vengono fatti reagire con la molecola che diventerà il gruppo superficiale desiderato. Dopo questo accoppiamento, il punto focale (A) viene attivato (*activation step*) e fatto reagire (*coupling step*) con i gruppi funzionali (B) di un altro monomero formando un dendrone di generazione maggiore. Proseguendo con l'alternanza di reazioni di attivazione/accoppiamento si raggiunge la generazione desiderata ed a questo punto il gruppo focale (A) del dendrone viene fatto accoppiare con il nocciolo per dare il dendrimero.

A differenza della sintesi divergente, con questa strategia i siti reattivi sono in numero limitato e più facilmente controllabili e, quindi, sono necessari solo piccoli eccessi di reagenti. Un altro vantaggio della metodologia convergente è che la



differenza tra il peso molecolare di un dendrone perfetto ed uno irregolare è sufficientemente elevato da permettere una purificazione relativamente facile dei prodotti e quindi ottenere dendrimeri con un'elevata purezza.

I limiti della sintesi convergente derivano, invece, dall'ingombro sterico che si crea attorno al punto focale al crescere del dendrone e che impedisce l'accoppiamento con il nocciolo. Per questo motivo, generalmente, con la sintesi convergente non è possibile ottenere dendrimeri oltre la sesta generazione [10^a].

1.3. La Click Chemistry

Nonostante la sintesi dei dendrimeri presenti dei limiti che ne condizionano la loro preparazione, le loro singolari caratteristiche hanno attirato col tempo, in misura crescente, l'interesse di numerosi ricercatori come documenta la vasta letteratura presente nel settore. [2, 3, 10].

Questo ha permesso di realizzare notevoli progressi purtroppo ancora non sufficienti per rendere la sintesi dei dendrimeri più adattabile alle specifiche necessità che, una loro eventuale commercializzazione, richiede.

Poiché la sintesi di molecole dendritiche implica reazioni estremamente efficienti al fine di garantire la conversione quantitativa delle funzionalità nel dendrimero crescente, l'attenzione dei chimici si è focalizzata sullo sviluppo di metodologie che abbiano un'elevata selettività, buone rese e facili procedure di purificazione.

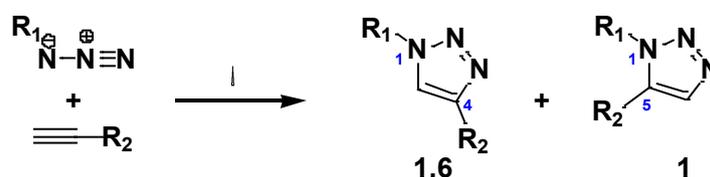
Recentemente, questi obiettivi sembrano più facilmente realizzabili usando la "*click chemistry*".

Il concetto di "*click chemistry*" venne introdotto da Sharpless nel 2001 e comprende tutte le reazioni che siano modulari, abbiano elevate rese, siano altamente stereoselettive e producano pochi e semplici sottoprodotti rimovibili con tecniche non cromatografiche. Queste reazioni, inoltre, devono necessitare di condizioni di reazione blande, avvenire in assenza di solvente o con solventi non tossici, fornire prodotti facilmente isolabili e purificabili ed, infine, utilizzare reagenti facilmente reperibili [11]. Valore aggiunto alle reazioni "*click*" è un'economia atomica del 100%, tra queste reazioni vi sono le cicloaddizioni in particolare le reazioni di Diels-Alder e la cicloaddizione tra un alchino e un'azide (reazione di Huisgen).

1.3.1. La ciclo-addizione alchino-azide catalizzata da rame(I)

Una delle reazioni più importanti classificate come “*click chemistry*” è una modifica della cicloaddizione 1,3-dipolare tra azidi e alchini, conosciuta anche come reazione di Huisgen. Questa reazione è la più utilizzata per la sintesi di 1,2,3-triazoli disostituiti, una classe di molecole che trova applicazione in moltissimi campi da quello farmaceutico all'industria dei coloranti [12].

Classicamente, la reazione di Huisgen viene condotta in toluene a temperature elevate e porta alla formazione di 1,2,3-triazoli 1,4 e 1,5-disostituiti con un rapporto quasi 2:1 tra i due isomeri (con l'eccezione per azidi particolarmente ingombrate stericamente che portano al solo anello 1,4-disostituito) (schema 1.2).



Schema 1.2: schema della reazione di Huisgen.

La reazione di Huisgen, sebbene sia nota fin dagli anni '60, non trovò mai grande impiego a causa della riconosciuta esplosività delle azidi. Nei primi anni del nuovo millennio, però, due lavori contemporanei di Sharpless e Tornøe diedero nuova vita a tale reazione dimostrando come l'utilizzo di un catalizzatore a base di rame(I) portasse alla completa regioselettività della reazione verso l'isomero 1,4 disostituito con ottime rese, a temperatura ambiente e con un aumento di velocità di 10⁷ rispetto alla ciclo-addizione non catalizzata [12, 13, 14].

Sin dai primi lavori di Tornøe e Sharpless fu messa in evidenza la grande duttilità della reazione di Huisgen catalizzata dal rame, abbreviata in CuAAC (Copper(I)-catalysed azide-alkyne cycloaddition) e spesso chiamata reazione di “click” [15].

Alcune caratteristiche di questa reazione sono:

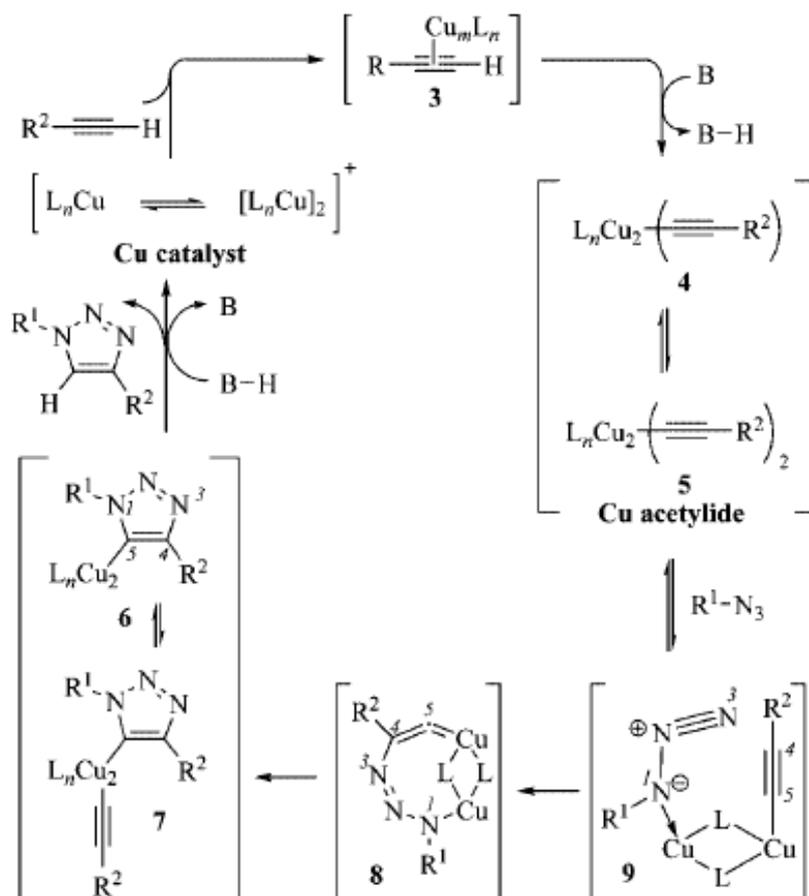
- rese molto elevate tra 75% e 99% con un elevato numero di reagenti [13];
- possibilità di utilizzo di molti solventi organici, ma anche possibilità di condurre la reazione in acqua [13, 14];
- elevata tolleranza verso altri gruppi funzionali come gruppi amminici, carbossilici, ammidici, eterei e gruppi protettivi come Boc e Fmoc [13];
- vasta gamma di sali di rame utilizzabili (CuI, CuCl, CuSO₄, [Cu(NCCH₃)₄][PF₆]) in tutti gli stati di ossidazione previa formazione della specie Cu(I) [16];
- non reattività di alchini e azidi nelle più comuni reazioni di chimica organica e nei confronti di ossigeno e acqua [16];
- facili, se non assenti, procedure di purificazione.

1.3.2. Meccanismo di reazione della CuAAC

Inizialmente lo stesso Sharpless ipotizzò che la reazione catalizzata da rame procedesse attraverso un meccanismo di tipo concertato come la ciclo-addizione termica [14]. Il gruppo di ricerca di La Jolla, California, che condusse i primi e più approfonditi studi cinetici e computazionali su tale reazione, invece, propose un ciclo catalitico di tipo stepwise [17, 18]. Come dimostrato in precedenti studi sull'inserzione di Cu(I) in alchini terminali [18] e dall'evidenza sperimentale della non reattività degli alchini interni [13, 14], il ciclo proposto inizia con la formazione di un acetiluro di rame(I). A differenza del meccanismo concertato, la formazione della specie di Cu(I) abbassa l'energia di attivazione di 11 Kcal/mol spiegando così il grande aumento della velocità di reazione nella ciclo-addizione catalizzata [17].

Inoltre, la formazione del complesso rame-alchino porta ad un abbassamento del pKa dell'acetilene di 9.8 unità rendendo il legame C-H reattivo, soprattutto in sistemi acquosi [17].

Recentemente, il meccanismo più accreditato è quello di tipo binucleare riportato nello schema 1.3. [19].



Schema 1.3: meccanismo di reazione bi-nucleare della reazione CuAAC [17].

Secondo questo meccanismo, in seguito alla formazione dell' acetiluro complesso (4), l'azide sostituisce uno dei leganti del rame formando l' acetiluro-azide complesso di rame (9). La complessazione con il rame rende l'atomo N(3) dell'azide disponibile a subire un attacco nucleofilo da parte dell'atomo C(4) dell'acetiluro che genera un metallociclo a 8 centri (8) con il rame [16].

La formazione del metallociclo (8) agevola l'attacco da parte del doppietto elettronico dell'atomo N(1) dell'azide sull'atomo C(5) dell'acetiluro, portando alla formazione dell'anello triazolico. Infine, la protonazione del complesso rame-triazolo libera il prodotto desiderato e rigenera il catalizzatore. Alcuni studi effettuati utilizzando reagenti deuterati suggeriscono che la protonazione avviene da parte di un idrogeno esterno derivante da una base o dal solvente stesso, ma questo passaggio non è stato ancora del tutto chiarito [17, 18].

1.3.3. La CuAAC nella sintesi dei dendrimeri

I problemi maggiori nella sintesi dei dendrimeri derivano dalla necessità di utilizzare eccessi sempre più elevati di reagenti e dalla difficoltà di purificare il prodotto da sottoprodotti o macromolecole imperfette. Con la scoperta della reazione CuAAC moltissimi progressi sono stati compiuti per eliminare tali problemi; la reazione di cicloaddizione azide-alchino catalizzata da rame(I), infatti, può essere condotta senza la necessità di proteggere altri gruppi funzionali, richiede reagenti in quantità stechiometrica e solitamente non genera sottoprodotti [20]. La reazione di CuAAC, inoltre, dà buone rese, è altamente selettiva, spesso il prodotto si può isolare per semplice filtrazione e avviene anche in ambienti stericamente ingombrati [19].

L'applicazione della "click-chemistry" ai dendrimeri fu proposta per la prima volta da Hawker e Sharpless nel 2004 che sintetizzarono, con rese quantitative e per via convergente, molecole dendritiche che incorporavano anelli triazolici in ciascun strato [20].

Un esempio di queste molecole è riportato in figura 1.5.

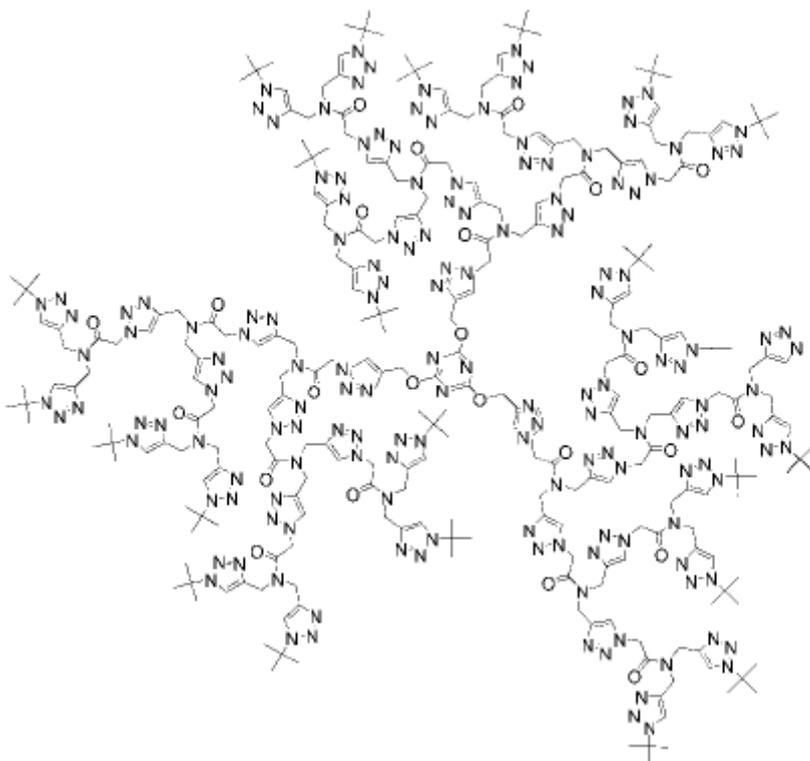


Figura 1.5: primo dendrimero sintetizzato con CuAAC [20].

Il lavoro pionieristico di Hawker e Sharpless stimolò molti altri ricercatori a svolgere studi in questo settore e pertanto la reazione CuAAC è stata estesa anche alla sintesi divergente, alla funzionalizzazione della superficie di dendrimeri e alla sintesi di polimeri dendritici.

La grande affidabilità della reazione CuAAC emerge specialmente nella sintesi dei dendrimeri per via divergente che, come è noto, presenta problemi di incompleta conversione dei gruppi terminali all'aumentare della generazione. Per esempio, Hawker e coll. hanno riportato la sintesi divergente di un dendrimero di terza generazione (fig. 1.6) con una purezza dendrimerica del 95% [21].

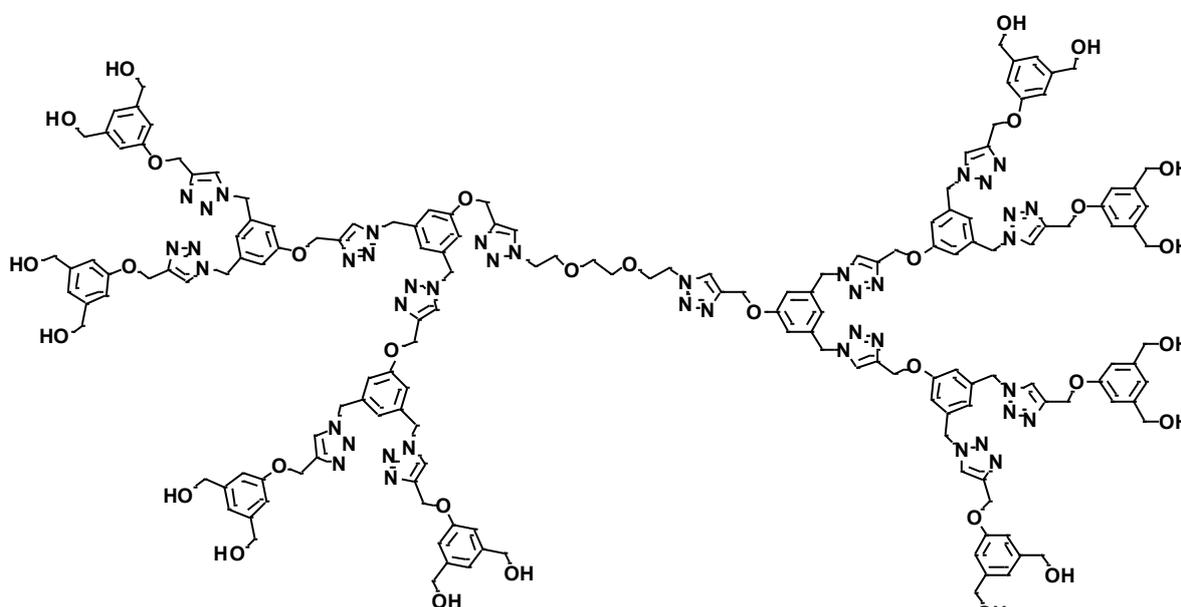


Figura 1.6: dendrimero di terza generazione via divergente di Hawker [21].

Un'altra applicazione molto utilizzata della reazione di “click” nella sintesi dei dendrimeri è nella preparazione di dendrimeri asimmetrici bifunzionali derivanti dalla unione di due diversi dendroni che possono possedere proprietà chimico-fisiche molto differenti. Un esempio è la sintesi del dendrimero di quarta generazione riportato in figura 1.7 costituito da un dendrone PAMAM idrofilico e un dendrone idrofobico di Fréchet uniti tra loro da un anello triazolico. Tali dendrimeri hanno l'importante caratteristica di essere anfifilici, proprietà che consente, tra le altre cose, l'auto assemblaggio [22].

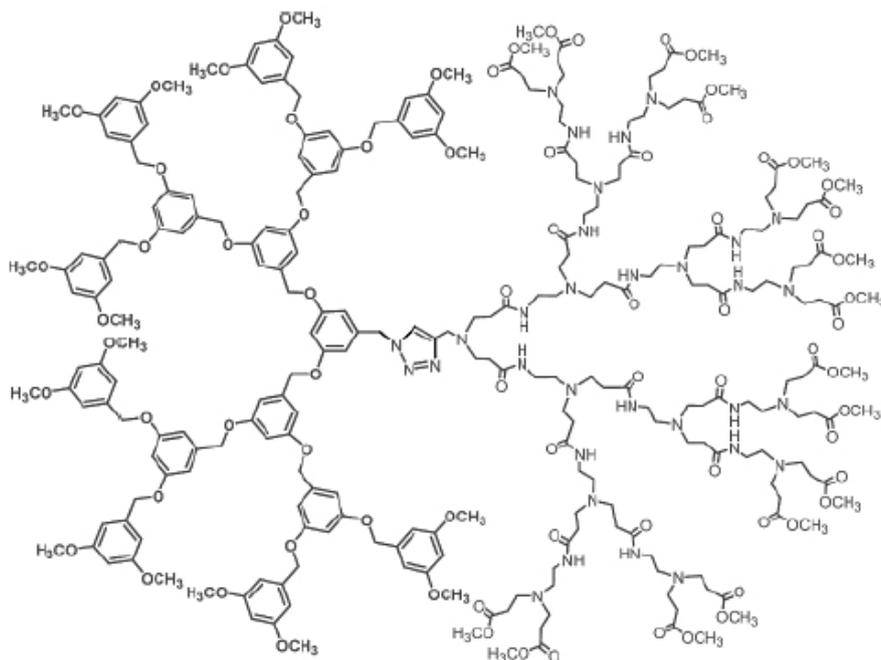


Figura 1.7: esempi di dendrimeri sintetizzati con la CuAAC [22].

1.4. Applicazioni dei dendrimeri

Ci sono almeno tre caratteristiche per cui i dendrimeri differiscono nettamente dai tradizionali polimeri lineari.

- Un dendrimero può essere isolato essenzialmente come singolo composto monodisperso a differenza della maggior parte dei polimeri lineari la cui sintesi fornisce un insieme di specie molecolari che differiscono nel peso molecolare.
- Le proprietà dei dendrimeri (ad es. solubilità, reattività chimica, temperatura di transizione vetrosa) sono determinate dalla natura dei gruppi sulla superficie poiché questi aumentano esponenzialmente all'aumentare della generazione diventando la principale interfaccia tra dendrimero e ambiente circostante. Nei polimeri lineari perfetti, invece, il numero di gruppi terminale è sempre due indipendentemente dal peso molecolare del polimero [23³].

- Nei dendrimeri la crescita è matematicamente limitata dall'ingombro sterico mentre nei polimeri lineari la crescita teoricamente può continuare all'infinito salvo problemi di solubilità. Durante la crescita del dendrimero il numero di unità monomeriche aumenta esponenzialmente all'aumentare della generazione, mentre il volume disponibile per il dendrimero aumenta solo proporzionalmente al cubo del suo raggio. Ne consegue che, a causa di questa limitazione fisica, le molecole dendritiche sviluppano una conformazione globulare all'aumentare della generazione.

Quindi, la struttura ramificata altamente controllata dei dendrimeri risolve impartisce delle caratteristiche chimico-fisiche peculiari che hanno portato in pochi anni alla pubblicazione di numerosissimi articoli e *reviews* su questa classe di molecole [2, 4, 10, 23].

A seguito delle prime pubblicazioni di Tomalia e Newkome sui dendrimeri, le ricerche su queste molecole ramificate si sono concentrate sulla loro preparazione e caratterizzazione. Gradualmente, l'interesse si è spostato sulle possibili funzioni e applicazioni di tali strutture. Sin dai primi studi alcune delle applicazioni più affascinanti dei dendrimeri sono state nel campo della chimica supramolecolare: i dendrimeri possono, infatti, incapsulare altri substrati all'interno della loro struttura, o alla periferia, attraverso interazioni supramolecolari come legame a idrogeno, legame ionico o interazioni idrofobiche [23^c].

Le interazioni supramolecolari sulla superficie includono anche importanti interazioni tra peptidi e proteine per la produzione di anticorpi e vaccini sintetici [23^d] e interazioni carboidrati-proteine per il riconoscimento cellulare [23^e].

Un'altra applicazione dei dendrimeri, correlata alla chimica supramolecolare, è il loro uso come supporti per sistemi a rilascio controllato di farmaci (DDS). A differenza dei polimeri, generalmente utilizzati nei dispositivi DDS, la struttura tridimensionale dei dendrimeri è maggiormente controllata e riproducibile, hanno un'alta densità di gruppi funzionali e quindi una maggiore concentrazione di farmaci veicolabili ed, inoltre, è possibile migliorare l'assorbimento cellulare del farmaco aumentando la penetrazione e la ritenzione nelle cellule con dendrimeri funzionalizzati con polietilenglicole (PEG), gruppi folato o altro [24].

Sebbene al momento l'unico dendrimero avente un'applicazione commerciale sia il Vivagel® (Starpharma), un gel vaginale che protegge da malattie sessualmente trasmissibili [25], altre applicazioni più promettenti sembrano derivare dall'uso dei dendrimeri in sensoristica, in opto-elettronica ed in catalisi [23^c].

1.4.1. Dendrimeri in ottica non lineare del secondo ordine

Con il rapido sviluppo delle fibre ottiche nel settore delle telecomunicazioni, in cui le informazioni sono codificate, trasportate e modificate otticamente, è sorta una grande esigenza di nuovi materiali aventi proprietà ottiche non lineari del secondo ordine (NLO). Questi materiali sono particolarmente interessanti poiché il loro indice di rifrazione può essere modificato applicando un campo elettrico esterno e ciò permette di imprimere informazioni su un vettore ottico modulando la sua fase o la sua ampiezza con un campo elettrico variabile in tempo e ampiezza.

In generale, sono richiesti materiali aventi buone proprietà di ottica non lineare del secondo ordine (NLO) come mezzi di immagazzinamento di dati.

Il primo fenomeno di ottica non lineare venne osservato da Franken nel 1961 che notò la generazione di una seconda armonica (*frequency doubling*) da parte di un cristallo di quarzo irradiato da un laser di rubidio [26].

In generale, un materiale risponde all'applicazione di un campo elettromagnetico polarizzandosi. La polarizzazione, a livello molecolare, può essere descritta secondo l'equazione:

$$p = p_i^0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots$$

dove i pedici i, j, k, e l si riferiscono alle coordinate del sistema, i termini E_j , E_k e E_l sono i componenti vettoriali del campo elettrico applicato e p_i^0 è il momento molecolare di dipolo [27]

Se la forza del campo elettromagnetico è bassa, la polarizzazione è lineare e l'unico coefficiente da considerare è il tensore di polarizzabilità, α . Quando il campo elettromagnetico è molto intenso, invece, la polarizzazione non è più lineare e si hanno effetti del secondo e del terzo ordine ed è, quindi, i coefficienti β , prima iperpolarizzabilità e γ , seconda iperpolarizzabilità (materiali aventi proprietà ottiche maggiori del terzo ordine sono difficili da osservare) non sono più nulli.

Passando dal regno microscopico a quello macroscopico, la polarizzabilità macroscopica viene descritta con la seguente equazione:

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots$$

dove $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ sono i tensori suscettibilità correlati ai coefficienti microscopici α , β e γ [27].

I fenomeni ottici non lineari di maggiore rilevanza sono:

- la generazione di seconda armonica (SHG, *second harmonic generation*), ovvero la conversione di una radiazione che attraversa il materiale in un'altra a frequenza doppia;
- l'effetto Pockels (o effetto elettro-ottico), ovvero la modulazione dell'indice di rifrazione del mezzo non lineare al variare di un campo elettrico esterno applicato. Questo fenomeno viene sfruttato per la trasduzione dei segnali elettrici in segnali ottici nei modulatori elettro-ottici, componenti hardware fondamentali per lo sviluppo di reti di comunicazione sempre più veloci [28].

Storicamente, i primi materiali investigati per il loro comportamento NLO furono i cristalli inorganici come il quarzo, il potassio dideuterio fosfato (KDP) e, soprattutto, il niobato di litio (LiNbO_3). I problemi relativi all'utilizzo di questi materiali dipendono dalla necessità di lavorare sul cristallo singolo, difficilmente riproducibile, e dalla laboriosità nell'ottenere dei film sottili [29].

Per questo motivo l'attenzione è stata rivolta verso sistemi organici lavorabili in modo più riproducibile e modulabile a seconda delle esigenze. Inoltre, l'origine puramente

elettronica della non-linearità nelle molecole organiche consente di raggiungere tempi di risposta molto più veloci (femtosecondi) rispetto ai cristalli inorganici in cui l'origine degli effetti NLO deriva dallo spostamento di ioni nel reticolo [30]. I materiali organici con elevati valori di β possono essere ottenuti scegliendo molecole con un sistema elettronico π coniugato esteso terminante da un lato con un gruppo elettron-attrattore e dall'altro con un gruppo elettron-accettore. Tali composti vengono chiamati cromofori push-pull, o cromofori D- π -A, il 4'-dimethylamino-4-nitrostilbene (DANS) ne è un tipico esempio (fig. 1.8)

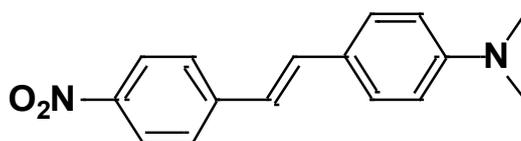


Figura 1.8: cromoforo push-pull DANS (4'-methylamino-4-nitrostilbene).

Purtroppo per ottenere a livello macroscopico elevate attività ottiche non lineari è necessario non solo avere molecole con elevati valori di β (prima iperpolarizzabilità), ma anche riuscire a disporre i cromofori in un ordinamento non centrosimmetrico poiché in tal caso il tensore suscettibilità $\chi^{(2)}$ diventerebbe nullo [31]. Se, però, consideriamo le molecole D- π -A come dei dipoli è evidente che l'assenza di centrosimmetria si presenta quando i dipoli sono disposti in maniera parallela, ovvero con l'orientazione energeticamente sfavorevole.

Per indurre la non centrosimmetria nei cromofori push-pull, quindi, molte tecniche vengono utilizzate, in particolare:

- la cristallizzazione centrossimmetrica;
- la creazione di film Langmuir-Blodgett orientati;
- il poling elettrico di polimeri contenenti i composti NLO.

Tra questi metodi il più utilizzato per i cromofori NLO organici è il “poling elettrico” che consiste nell'incorporare il cromoforo in una matrice polimerica priva di attività ottica non lineare; tale materiale polimerico *host-guest* viene, successivamente, riscaldato a temperature vicine a quella di transizione vetrosa del polimero e poi sottoposto ad un campo elettrico statico polarizzatore che induce un allineamento

non centrosimmetrico dei cromofori all'interno del polimero. Il materiale viene poi raffreddato mantenendo il campo elettrico attivo in modo da fissare l'orientamento dei dipoli dei cromofori mentre il polimero torna nella sua forma iniziale. La problematica maggiore di questa tecnica è l'incompatibilità tra l'esigenza di avere un'alta densità di cromoforo nell'unità di volume del polimero e, contemporaneamente, un'elevata stabilità nel tempo. Infatti, la disposizione dei cromofori all'interno della struttura polimerica è disordinata e maggiore sarà la concentrazione del cromoforo, minore sarà la stabilità dell'orientamento poiché i cromofori tenderanno ad aggregarsi per le interazioni elettrostatiche che si vengono ad instaurare tra i loro dipoli [27].

Un'evoluzione molto promettente rispetto al "poling elettrico" tradizionale è utilizzare i dendrimeri come matrice polimerica. La sintesi controllabile dei dendrimeri permette di stabilizzare la posizione dei cromofori mentre la loro struttura globulare limita le interazioni elettrostatiche dipolo-dipolo dei cromofori, permettendo una maggiore concentrazione di cromoforo e un'attività NLO più elevata. Questi effetti sono stati razionalizzati invocando il concetto di "sito isolato" dovuto alla struttura globulare dei dendrimeri che dispone i gruppi periferici in maniera ordinata e abbastanza isolati tra loro [8].

Al fine di ottenere materiali con attività ottica non lineare, i dendrimeri possono essere modificati introducendo dei cromofori D- π -A sulla superficie o in altre parti strutturali, o si può utilizzare direttamente il cromoforo come unità ripetente (fig. 1.9)

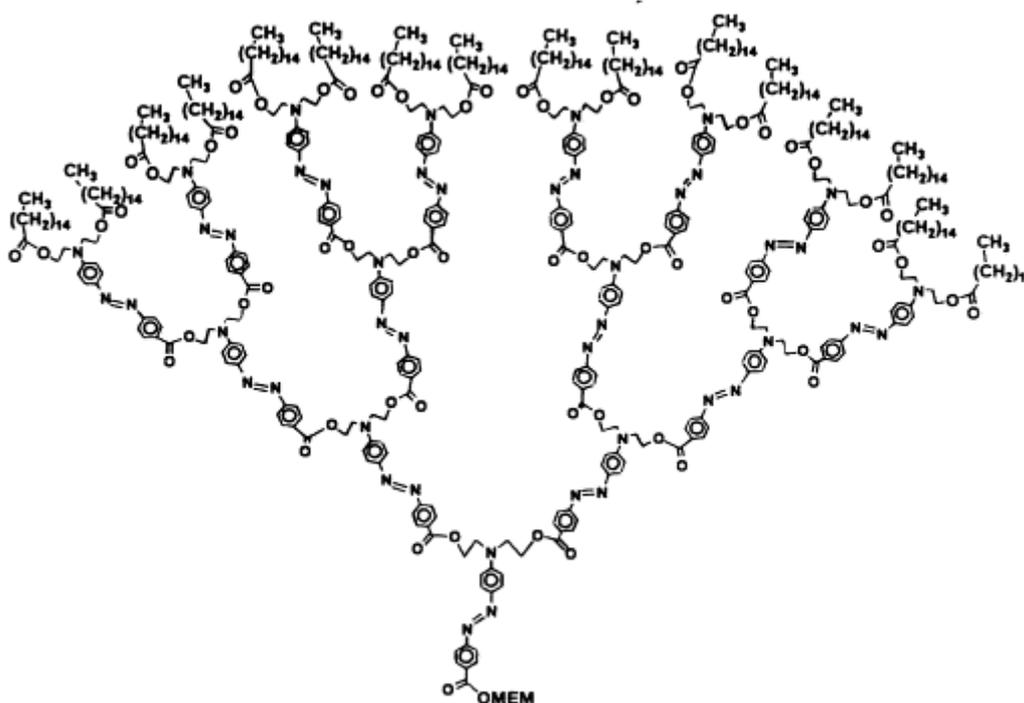


Figura 1.9: esempio di dendrimero con attività ottica non lineare del secondo ordine [33].

Uno dei primi esempi di struttura dendritica utilizzata per applicazioni optoelettroniche venne descritto nel 1998 da Yokoyama che sintetizzò dei dendroni costituiti di unità ripetenti azobenzene con valori di β molto elevati e funzionalizzati sulla superficie con gruppi alchilici idrofobici (fig. 1.9). Dagli studi condotti sui dendroni in soluzione e sotto forma di film sottili si notò che l'attività ottica del secondo ordine aumentava linearmente col numero di cromofori senza problemi di *quenching* causato dalle alte concentrazioni [33].

Un altro modo per migliorare le proprietà ottiche non lineari delle molecole organiche è la sintesi di molecole ottupolari o triramificate del tipo $D-(\pi-A)_3$ o $A-(\pi-D)_3$ [34, 35].

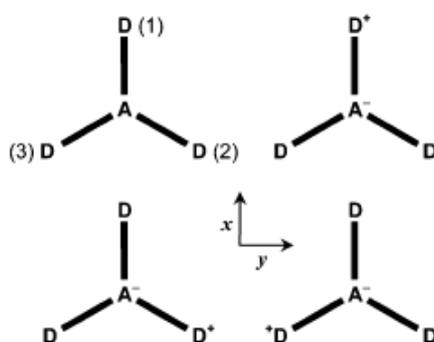


Figura 1.10: formule di risonanza per un cromoforo ottupolare di tipo AD_3 (struttura analoga anche per i cromofori DA_3 invertendo il gruppo A con il D)[35].

I cromofori aventi attività ottica non lineare si suddividono in: lineari $D-\pi-A$; quadrati $D-(\pi-A)_2$, e ottupolari $D-(\pi-A)_3$ o $A-(\pi-D)_3$.

Tra questi, i cromofori ottupolari hanno proprietà ottiche non lineari particolari grazie alla maggior estensione del sistema π -coniugato. Il fenomeno ottico non lineare più caratteristico dei cromofori ottupolari è il *two-photon adsorbition* (TPA), ovvero la capacità di assorbire due fotoni contemporaneamente; tale proprietà è applicabile nell'immagazzinamento tridimensionale di dati, nella terapia fotodinamica e come limitatore della potenza ottica [36].

Nel 1994 Zyss, uno dei pionieri dell'ottica non lineare dei composti organici, teorizzò una maggiore attività ottica delle strutture ramificate e ipotizzò che ciò dipendesse dalla forma rotonda delle molecole, che favorisce l'impaccamento in singoli cristalli, e dall'assenza di momenti di dipolo, che diminuisce la tendenza all'aggregazione [37].

Un esempio di confronto diretto tra le proprietà opto-elettroniche di cromofori lineari, quadrati e ottupolari è stato riportato da Chung, il quale confermò la maggiore attività della molecola triramificata osservando l'aumento dell'intensità dell'emissione di fluorescenza e della *two photon cross section* passando dal cromoforo monomero (PRL-101) alla struttura ottupolare (PRL-701) (fig. 1.11) [38].

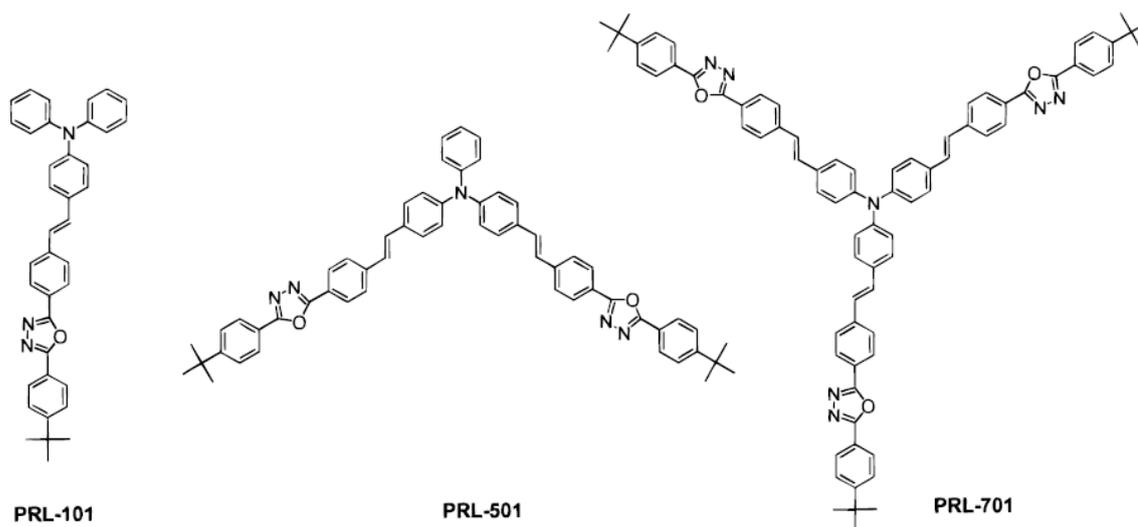


Figura 1.11: cromofori lineare (PRL-101), quadrato (PRL-501) e ottupolare (PRL-701) studiati da Chung [38].

1.4.2. Dendrimeri in catalisi

Lo sviluppo di nuovi catalizzatori omogenei facilmente separabili dai prodotti e, quindi, riciclabili è una sfida di primaria importanza soprattutto per il settore industriale in cui la separazione del catalizzatore dall'ambiente di reazione prevede tecniche spesso lunghe e costose come la distillazione, l'estrazione, la cristallizzazione o lo *stripping*. Alcune nuove metodologie per ovviare tale problema prevedono l'uso di liquidi ionici, la catalisi bifasica e l'utilizzo di catalizzatori omogenei supportati su materiali insolubili [39]. In particolare, quest'ultima metodologia soffre di alcune limitazioni rispetto alla catalisi omogenea: il sistema catalitico è meno attivo, la struttura di tali sistemi non è spesso determinabile e si ha parziale perdita del catalizzatore dal supporto (*leaching*). Se il *leaching* può essere minimizzato scegliendo degli appropriati leganti che stabilizzino il metallo, la minore reattività, dovuta soprattutto a problemi di trasporto di massa, può essere limitata utilizzando supporti solubili come i dendrimeri, la cui struttura altamente controllata permette,

inoltre, di regolare la quantità e la posizione del metallo, mentre la loro dimensione li rende recuperabili dall'ambiente di reazione con semplici metodi di separazione come l'ultrafiltrazione, la precipitazione o la dialisi [23^o].

Dal 1994, anno in cui Tomalia e Dvornic ipotizzarono l'utilizzo di dendrimeri come catalizzatori, un gran numero e una gran varietà di metallodendrimeri sono stati sintetizzati ed impiegati in catalisi.

I metallodendrimeri si differenziano principalmente per la posizione in cui il metallo è collocato nel dendrimero. Le strutture più comuni dei metallodendrimeri sono riportate in figura 1.12.

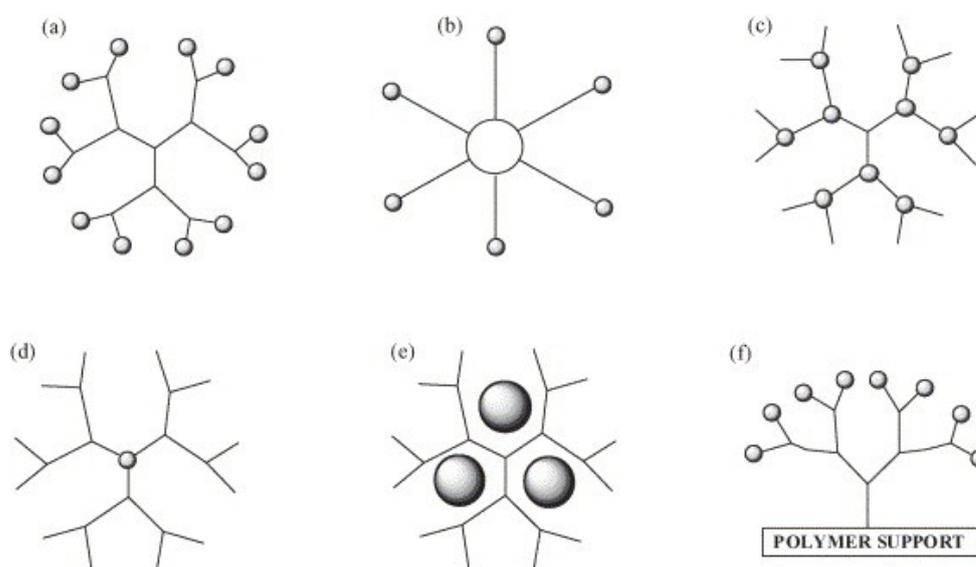


Figura 1.12: differenti topologie di metallodendrimeri [40].

Le strutture (a) e (b) della figura 1.12 rappresentano i metallodendrimeri in cui il metallo è localizzato sulla superficie. Questo tipo di struttura ha il vantaggio di mettere in contatto il substrato e il catalizzatore in una situazione simile alla catalisi omogenea.

L'attività catalitica dei metallodendrimeri rispetto ai relativi monomeri spesso è maggiore, il primo esempio di tale effetto positivo venne riportato da Jacobsen nel 2000 per la reazione di apertura asimmetrica di epossidi con sali di Co(III) ancorati a dendrimeri G1 e G3-PAMAM [41]. In tale reazione si osservò un aumento della velocità di reazione utilizzando il catalizzatore dendrimerico, tale fenomeno venne chiamato "effetto dendrimerico" e venne imputato alla maggiore concentrazione locale di catalizzatore imposta dalla vicinanza tra le ramificazioni dei dendrimeri. In realtà, questa elevata concentrazione talvolta può influenzare in maniera negativa la

catalisi, soprattutto per dendrimeri di generazioni elevate in cui possono instaurarsi dei problemi dovuti all'ingombro sterico attorno al metallo; per questo motivo Astruc suggerì che i dendrimeri di generazioni inferiori, chiamati dendrimeri a stella (caso b in fig. 1.12), possono essere più efficaci in quanto l'ingombro sterico alla periferia del dendrimero è limitato, ma possiedono comunque dimensioni sufficienti per essere separati e riutilizzati [42].

Un'alternativa a tali strutture aventi i metalli sulla superficie è porre il metallo all'interno del dendrimero come nocciolo (caso d in fig. 1.12) o come centro di ramificazione (caso c in fig. 1.12), anche se quest'ultima tipologia è molto rara [43].

L'inserimento di un metallo come nocciolo, in realtà, fu la prima struttura metallodendrimerica ipotizzata, nel 1994, da Brunner che chiamò tali strutture "*dendrzymes*" per sottolineare l'analogia con le strutture tridimensionali degli enzimi [44]. Con questo tipo di struttura si osservarono velocità di reazione molto inferiori rispetto alla analoga catalisi omogenea in quanto il metallo si trova stericamente ingombro e la concentrazione di catalizzatore è bassa perché per ogni macromolecola vi è un solo centro attivo. La presenza del dendrimero attorno al metallo ha, però, il vantaggio di poter modificare le proprietà del catalizzatore. Per esempio variando i gruppi funzionali esterni il catalizzatore può essere reso solubile in acqua [45].

Inoltre, l'effetto di isolamento del sito creato dal dendrimero può migliorare la selettività e le cinetiche delle reazioni la cui velocità è rallentata da un eccesso di legante o da meccanismi bimetallici [46].

Un'elegante alternativa ai precedenti sistemi metallodendrimerici è stata sviluppata da Crooks, il quale sintetizzò delle nanoparticelle di metallo collocate all'interno della struttura dendritica mediante riduzione di cationi metallici coordinati a dendrimeri amminici come il PAMAM. (caso e in fig. 1.12) [47].

Le nanoparticelle metalliche, molto attive e selettive, vengono normalmente sintetizzate per riduzione di complessi metallici portando alla formazione di agglomerati di metallo che vengono poi stabilizzati con opportuni leganti, tensioattivi, liquidi ionici ed altro [45]. Il problema principale di tale sintesi è il rischio che gli stabilizzanti coprano troppa superficie delle nanoparticelle impedendo l'interazione tra il catalizzatore e il substrato. L'introduzione delle nanoparticelle nei dendrimeri non solo evita l'utilizzo degli stabilizzanti, ma inoltre consente di controllare la forma e la dimensione delle nanoparticelle a seconda delle cavità presenti nei dendrimeri.

Tale tipologia di sistema metallodendrimerico ha trovato grande sviluppo grazie alla reazione CuAAC in quanto, oltre a tutti i vantaggi legati all'uso di questa reazione nella sintesi di dendrimeri, essa porta alla formazione di triazoli che sono dei buoni leganti. Per esempio è possibile stabilizzare complessi di Pd(II) all'interno di strutture dendritiche aventi anelli triazolici e poi ridurre il Pd(II) a Pd(0) *in situ* [58] ottenendo catalizzatori con buona attività nelle reazioni di idrogenazione [49] e nelle reazioni di *cross coupling* per la formazione di legami carbonio-carbonio [50].

Infine, l'ultima classe di catalizzatori dendrimerici sintetizzati consiste nell'ancoraggio di metallodendroni su polimeri (caso f in fig. 1.12). Questo approccio consente di aumentare l'efficacia dei classici catalizzatori omogenei supportati perché la concentrazione dei siti attivi è maggiore e la struttura dei dendrimeri distribuisce i siti attivi in modo ordinato nelle tre dimensioni [51].

2. SCOPO DELLA TESI

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la sintesi, la caratterizzazione e lo studio delle proprietà catalitiche ed optoelettroniche di strutture dendritiche basate sulla trifenilammina.

La molecola della trifenilammina trova largo impiego nella sintesi di composti per applicazioni ottiche grazie ad alcune sue proprietà quali attività redox, fluorescenza e ferromagnetismo causati dall'elevata ossidabilità dell'azoto centrale e dalla capacità di trasportare cariche positive via formazione di specie radicaliche cationiche [52, 53]. Tali caratteristiche la rendono un buon candidato per un'ampia gamma di applicazioni ottiche: in dispositivi OLEDs, nelle celle fotovoltaiche, per sistemi foto rifrattivi, ecc.

Ad esempio, essendo un efficiente portatore di carica positiva, la trifenilammina è comunemente usata come fotoconduttore nel processo Xerox[®] nelle stampanti laser e nelle fotocopiatrici [52, 54].

La sintesi, le proprietà e le applicazioni di piccole molecole incorporanti la trifenilammina nella loro struttura e aventi proprietà fotochimiche ed elettrochimiche, sono argomento di numerosi e recenti studi [55].

Oltre a queste proprietà ottiche la struttura molecolare della trifenilammina la rende particolarmente adatta per la costruzione di architetture ramificate che, rispetto a quelle lineari, conferiscono ai materiali prestazioni fotofisiche ed optoelettroniche particolarmente interessanti [34, 36, 56].

In considerazione di ciò, lo scopo della prima parte di questo lavoro di Tesi è la sintesi di cromofori ottupolari del tipo D-(π -A)₃, in cui la trifenilammina costituisce la funzionalità elettron-donatrice interna. Le molecole target sono rappresentate in figura 2.1.

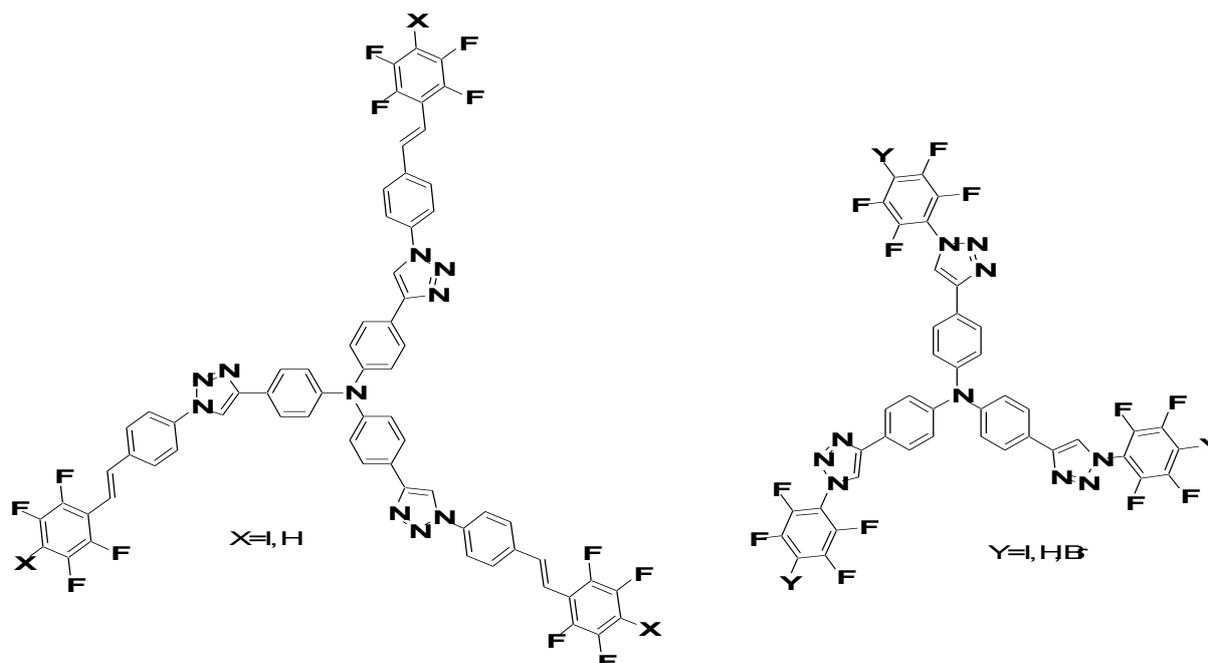


Figura 2.1: strutture dei cromofori ottupolari fluorurati.

L'assemblaggio dei cromofori ottupolari è preceduto dalla sintesi degli analoghi cromofori lineari, di tipo D- π -A, allo scopo di indagare l'effetto dell'aumento della coniugazione sulle proprietà ottiche.

Come si può osservare dalla figura 2.1, grande attenzione è riposta sull'utilizzo di gruppi fluorurati come parte elettrone-attrattrice dei cromofori NLO.

I composti fluorurati sono di estremo interesse grazie alle loro proprietà uniche derivanti dalla forza del legame C-F, dall'elevata elettronegatività e dalle piccole dimensioni dell'atomo di fluoro che lo rendono una buona alternativa all'atomo di idrogeno, soprattutto nel campo biomedico [57].

I composti fluorurati trovano anche impiego nell'ottica non lineare come cromofori NLO o come additivi a polimeri NLO per aumentarne la stabilità termica [58].

Uno dei principali problemi nella chimica dei composti fluorurati è la difficoltà di purificazione dei prodotti a causa delle particolari proprietà impartite dagli atomi di fluoro che modificano solubilità, punto di ebollizione o di fusione ecc. [59]. Può risultare, quindi, una strategia vincente utilizzare reazioni efficienti, che generino pochi sottoprodotti e che prevedano facili procedure di purificazione; tutte queste esigenze vengono ben soddisfatte dalla reazione di ciclo-addizione [3+2] alchini-azidi catalizzata da rame(I) (cap. 1.3). Inoltre gli anelli 1,2,3-triazolici 1,4-disostituiti ottenuti

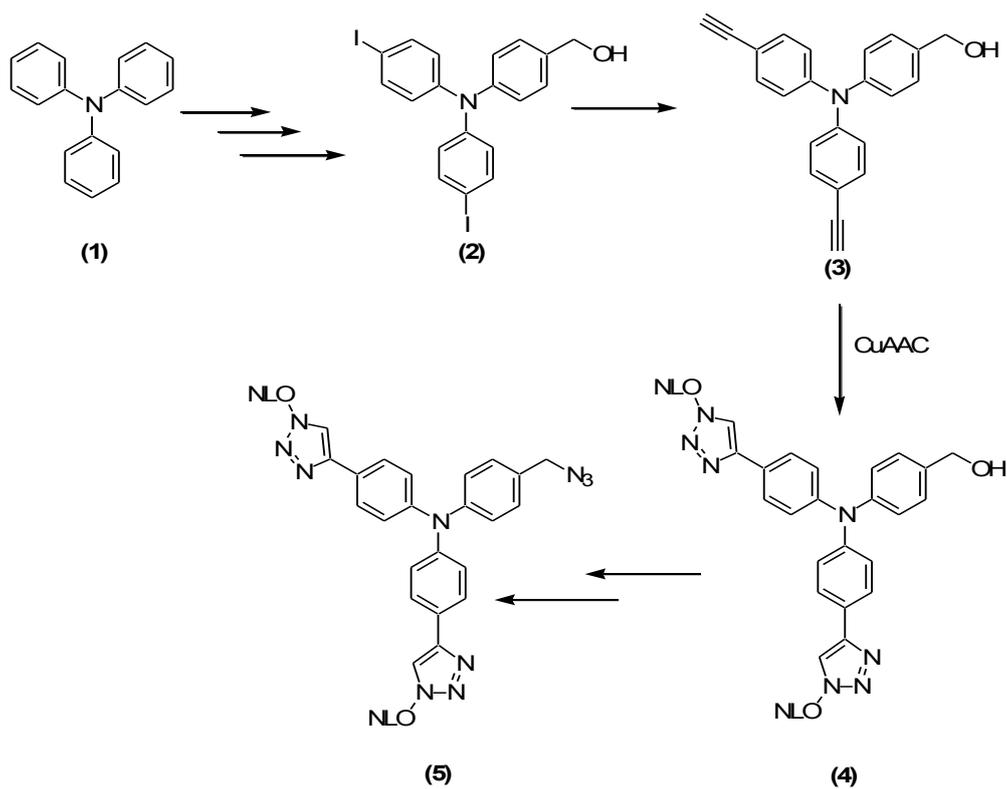
dalla reazione CuAAC possono agire da spaziatori tra i gruppi elettron-donatori ed elettron-attrattori dei cromofori NLO mantenendo intatto il sistema π coniugato [60].

Dopo la sintesi dei cromofori ottupolari, che possono essere visti come dei dendrimeri di generazione zero, scopo della seconda parte del lavoro di Tesi è la sintesi di dendrimeri di prima generazione ottenuti mediante metodologia convergente, che è stata scelta per la caratteristica di dare prodotti dendritici di maggior purezza rispetto alla metodologia divergente (par. 1.2).

Secondo la metodologia convergente in primo luogo si sintetizza il dendrone funzionalizzato con l'opportuno gruppo superficiale e nello stadio successivo lo si ancora ad un nocciolo polifunzionale.

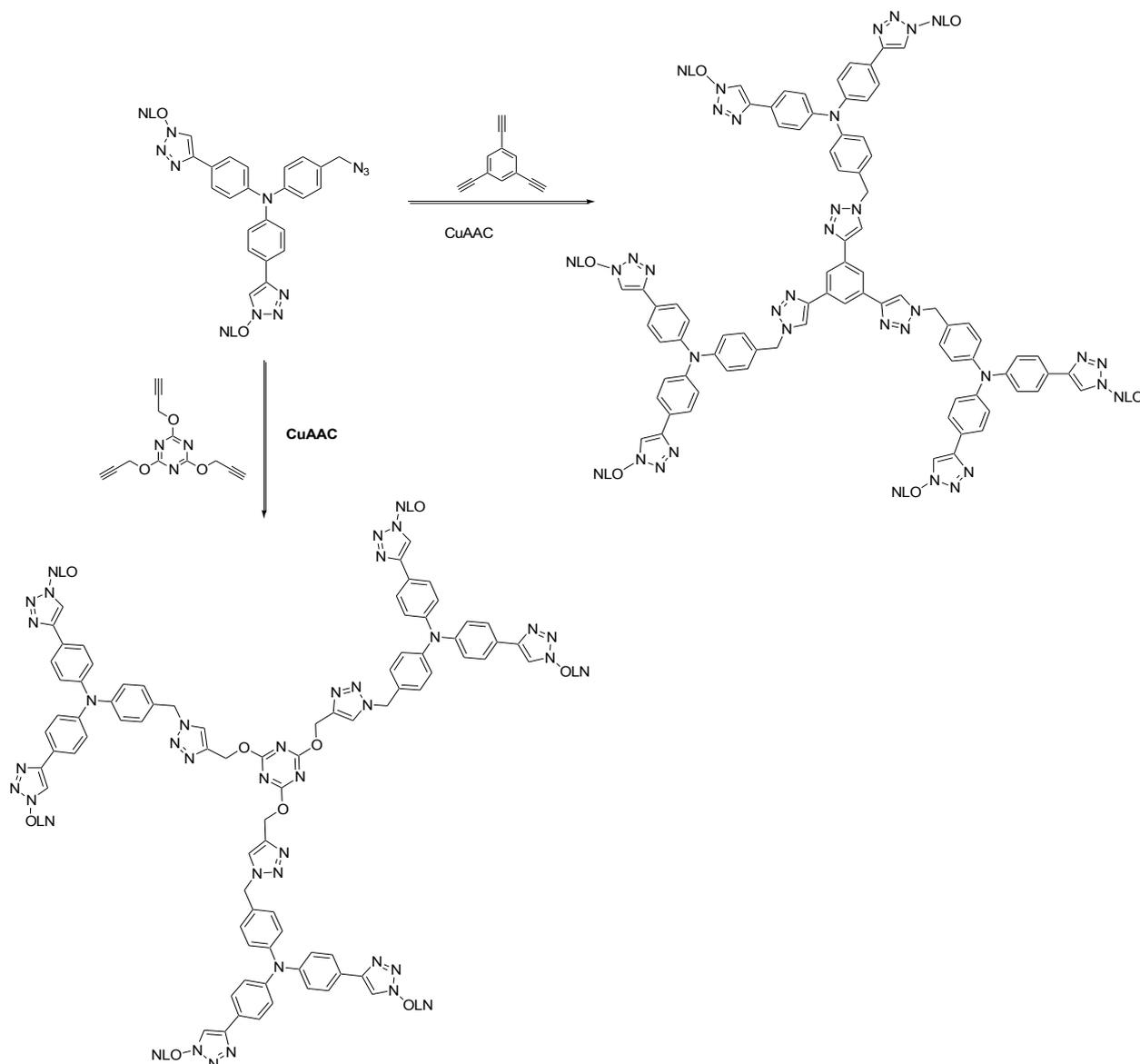
La strategia di sintesi progettata per realizzare il dendrone di prima generazione **5**, a partire dalla trifenilammina, è riassunto nello schema 2.1 e si articola nei seguenti passaggi:

1. formilazione di un anello benzenico della trifenilammina;
2. iodurazione dei due anelli benzenici rimanenti;
3. riduzione del gruppo aldeidico ad alcol;
4. reazione di Sonogashira e successiva deprotezione dei gruppi etinilici;
5. funzionalizzazione mediante reazione CuAAC dei gruppi etinilici con gli opportuni gruppi superficiali (cromofori NLO o ioni metallici variamente coordinati);
6. clorurazione del gruppo ossidrilico;
7. trasformazione del punto focale in azide.



Schema 2.1: schema di sintesi del dendrone di prima generazione $[\text{NLO}]_2\text{-}[\text{G-1}]\text{-N}_3$.

A questo punto il dendrone **5** verrà ancorato a due diversi noccioli trifunzionali, mediante reazione CuAAC, per dare i dendrimeri di prima generazione riportati nello schema 2.2.



Schema 2.2: strutture dei dendrimeri di prima generazione basati su mattoni molecolari derivanti dalla trifenilammina.

Anche in questa seconda parte del progetto la reazione di ciclo-addizione 1,3 dipolare tra alchini e azidi catalizzata da sali di Cu(I) rivestirà un ruolo chiave, in virtù della sua elevata regio e chemoselettività e delle rese quasi quantitative che può offrire (in generale superiori al 90%) [10].

Il primo gruppo superficiale, scelto per funzionalizzare i dendrimeri, è un derivato della piridina perché tale “pendaglio” dovrebbe impartire al dendrimero proprietà ottiche non lineari, in quanto la piridina è un gruppo elettron-attrattore [61], e catalitiche in virtù delle sue capacità coordinanti. Infatti, recenti studi hanno dimostrato che i complessi di Pd aventi leganti bidentati di tipo (N,N) in cui è coinvolto anche un atomo di azoto di un anello triazolico (fig. 2.2), possiedono attività catalitica nella reazione di Suzuki-Miyaura. [62, 63]

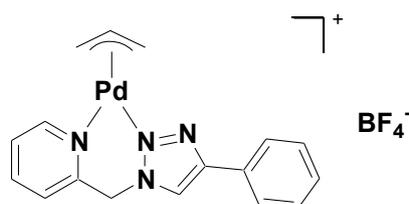
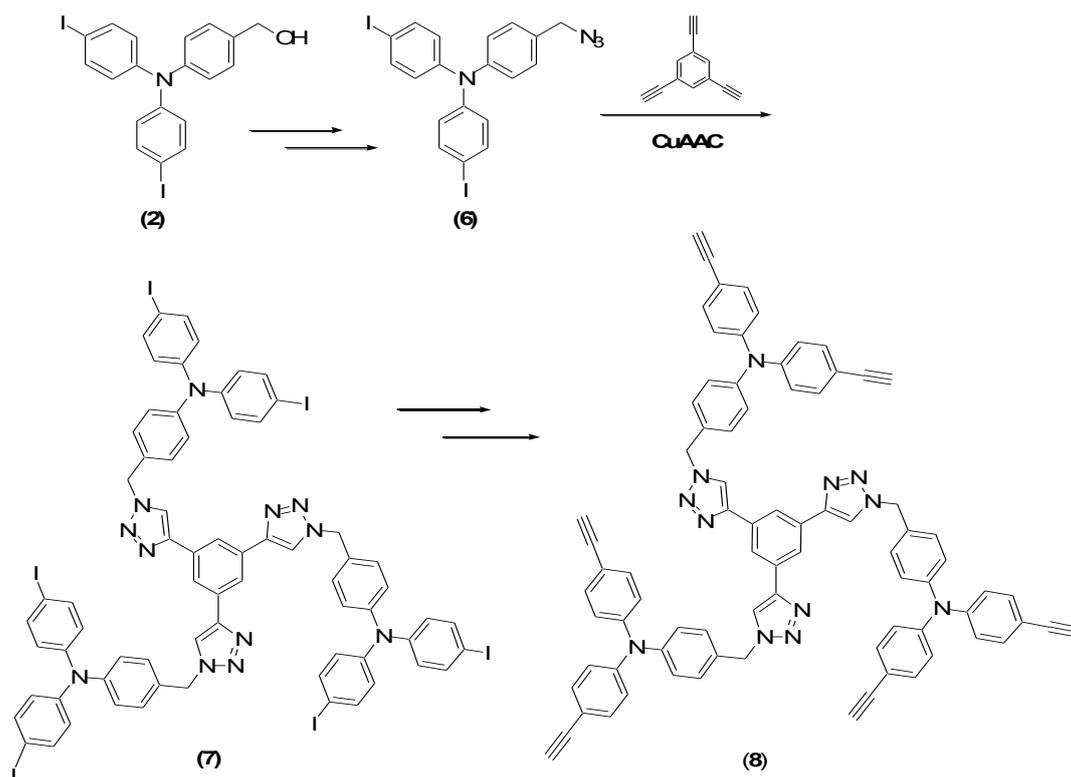


Figura 2.2: complesso catalitico utilizzato nella reazione di Suzuki-Miyaura [63].

Alla luce di questi risultati, ci si propone di verificare se la presenza di tale legante all'interno di una struttura dendritica possa portare ad un effetto cooperativo e quindi ad una miglior efficienza del catalizzatore [41].

Una parte del lavoro di Tesi sarà dedicata, inoltre, alla sintesi *via* metodologia divergente di dendrimeri basati sulla trifenilammina a partire dal nocciolo 1,3,5-trietinilbenzene. Come mostra lo schema 2.3 la strategia di sintesi prevede:

1. la sintesi del composto **2** secondo la procedura utilizzata nella sintesi convergente (schema 2.1);
2. la trasformazione del gruppo -OH di **2** in azide per dare il mattone molecolare **6**
3. l'ancoraggio di **6** al nocciolo mediante reazione CuAAC;
4. la reazione di Sonogashira sui sei anelli benzenici superficiali e la deprotezione dei gruppi etinilici per dare il dendrimero di prima generazione **8**.



Schema 2.3: schema di sintesi di dendrimeri di prima generazione *via* divergente.

Questa strategia consentirà di creare una libreria di strutture dendritiche in grado di essere funzionalizzate con differenti azidi, al fine di conferire alla struttura dendritica proprietà adatte per le applicazioni desiderate.

Nell'ultima parte del progetto di Tesi, infine, verranno preparati dei materiali ibridi organici-inorganici impregnando la superficie di un supporto inorganico (TiO_2) con il composto **4** (schema 2.1) al fine di ottenere dei solidi con proprietà ottiche.

Negli ultimi anni, infatti, è stato studiato il fenomeno del trasferimento di elettroni tra molecole in grado di assorbire la luce e ossidi di metallo, come TiO_2 , SnO_2 e ZnO . L'importanza di questi sistemi risiede nella loro possibile applicazione nelle celle fotovoltaiche di tipo Grätzel (*Dye Sensitized Solar Cells*, DSSC) per la conversione della luce solare in energia. [64].

Lo studio dei materiali ibridi ottenuti sarà realizzato in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Enrique Rodriguez Castellón dell'Università di Malaga (Spagna), esperto in tecniche di superficie per la caratterizzazione di solidi inorganici.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Sintesi dei cromofori lineari

L'ottica non lineare è uno dei campi di ricerca di maggior interesse attuale, perché la realizzazione di materiali con proprietà ottiche non lineari trova applicazione in settori tecnologici avanzati per ottenere convertitori di frequenza, sistemi di immagazzinamento dati ecc. Molecole, oligomeri e polimeri organici con un esteso sistema π -coniugato, che separa un gruppo altamente elettrone-donatore da uno altamente elettrone-attrattore, rappresentano una valida alternativa ai tradizionali cristalli inorganici con attività ottica non lineare del secondo ordine (da questo momento chiamati cromofori NLO) [65].

I cromofori NLO possono essere distinti in tre categorie: lineari, quadratici e ottupolari a seconda del numero di sistemi D- π -A presenti nella singola molecola (par. 1.4.1). È noto che maggiore è l'estensione del sistema coniugato e il numero di cromofori presenti, più elevata è l'attività ottica del materiale. Per questo motivo i dendrimeri con cromofori NLO incorporati nella struttura stanno riscuotendo grande interesse [27,56,66].

Il primo obiettivo di questo lavoro di Tesi è la sintesi di cromofori ottupolari aventi come unità interna elettrone-donatrice un derivato delle trifenilammine, molecola spesso utilizzata nella sintesi di composti fonicamente attivi grazie ad alcune sue caratteristiche tra cui la capacità di agire da trasportatore di carica [52,67].

Per realizzarlo è stata messa a punto una metodologia di sintesi verificata preparando dei cromofori lineari (di tipo D- π -A o push-pull, fig. 3.1) aventi come unità elettrone-donatrice un derivato della N,N'-dimetil anilina la cui struttura può essere vista come l'omologa lineare della trifenilammina. Questo, inoltre, consente di confrontare le proprietà ottiche dei composti lineari con quelle dei corrispondenti composti ramificati.

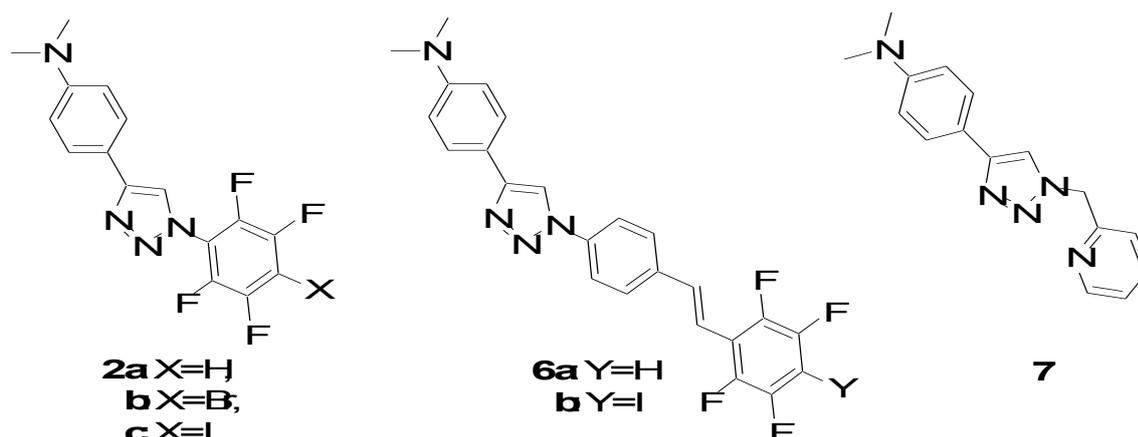
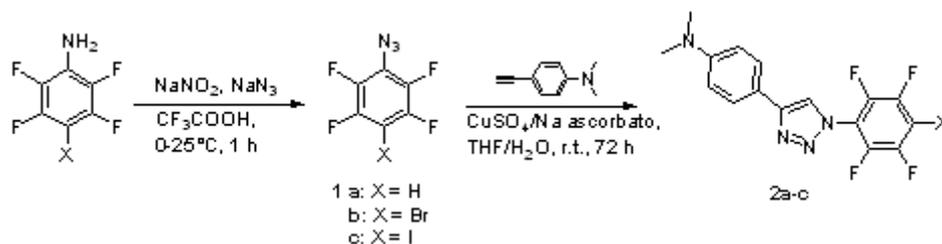


Figura 3.1: strutture dei cromofori lineari sintetizzati.

La metodologia di sintesi scelta, per preparare le molecole mostrate in figura 3.1, prevede la reazione di ciclo addizione [3+2] tra alchini e azidi catalizzata da rame(I) che, oltre ai vantaggi sintetici già elencati nel capitolo 1.2, porta alla formazione di un anello aromatico triazolico, che viene incorporato nei cromofori NLO al fine di aumentare l'effetto di sito isolato agendo da buon spaziatore tra il gruppo elettron-attrattore e quello elettron-donatore della molecola [68].

E' noto che la presenza di atomi di fluoro nei cromofori NLO, sebbene possa abbassare leggermente i valori di prima iperpolarizzazione β , conferisce alla molecola una buona stabilità termica, proprietà fondamentale per materiali con applicazione ottiche [69].

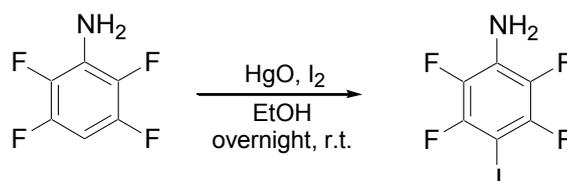
Per questo motivo si è deciso di sintetizzare cromofori che incorporano nella loro struttura frammenti fluorurati. La prima serie di cromofori lineari è stata preparata a partire dalla (4-etinil-fenil)dimetil-ammina, che è un prodotto commerciale, e l'azide fluorurata come mostra lo schema 3.1.



Schema 3.1: via sintetica per la sintesi dei cromofori **2a-c** (dove a: X = H, b: X = Br, c: X = I).

Poiché le tre azidi fluorurate non sono disponibili commercialmente è stato necessario sintetizzarle a partire dai rispettivi derivati anilinici. In particolare, la sintesi di **1c** ha richiesto anche la preparazione del derivato anilinic iodurato a partire dalla 2,3,5,6-tetrafluoroanilina.

La reazione di iodurazione della 2,3,5,6-tetrafluoroanilina per ottenere la 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoroanilina (schema 3.2) è stata eseguita secondo la procedura riportata da Wenk [6].



Schema 3.2: reazione di iodurazione della 2,3,5,6-tetrafluoroanilina.

La reazione è stata eseguita in presenza di I_2 e HgO , come agente ossidante, e dopo work-up il prodotto è stato purificato per cristallizzazione. Il prodotto è stato ottenuto con resa quantitativa e la caratterizzazione, mediante analisi GC e TLC, conferma la purezza del prodotto ottenuto.

Le tre azidi fluorurate **1a-c**, utilizzate per la preparazione dei cromofori **2a-c**, sono state ottenute seguendo la procedura riportata da Wenk [70].

In accordo con questa procedura (schema 3.1), al derivato anilinic sciolto in acido trifluoroacetico si è aggiunta lentamente una soluzione di sodio nitrito e quindi una soluzione di sodio azide. Dopo ogni aggiunta di NaN_3 si osservava un consistente sviluppo di gas (N_2) che confermava la decomposizione del sale di diazonio formatosi nella prima parte della reazione.

Il primo substrato ad essere trasformato in azide è stato la 4-bromo-2,3,5,6-tetrafluoro-anilina (schema 3.1). L'analisi del grezzo di reazione, mediante GC e TLC, indicava la presenza di due composti che sono stati isolati per cromatografica su gel di silice eluendo con pentano e, quindi, caratterizzati mediante IR e 1H NMR. Per mezzo della spettroscopia IR delle due frazioni la presenza del prodotto desiderato è stata identificata nella prima frazione che è stata ottenuta con una resa del 23%. Nello spettro (fig. 3.2) si può notare, infatti, la presenza di un segnale a 2124 cm^{-1} attribuibile allo *stretching* del gruppo azidico.

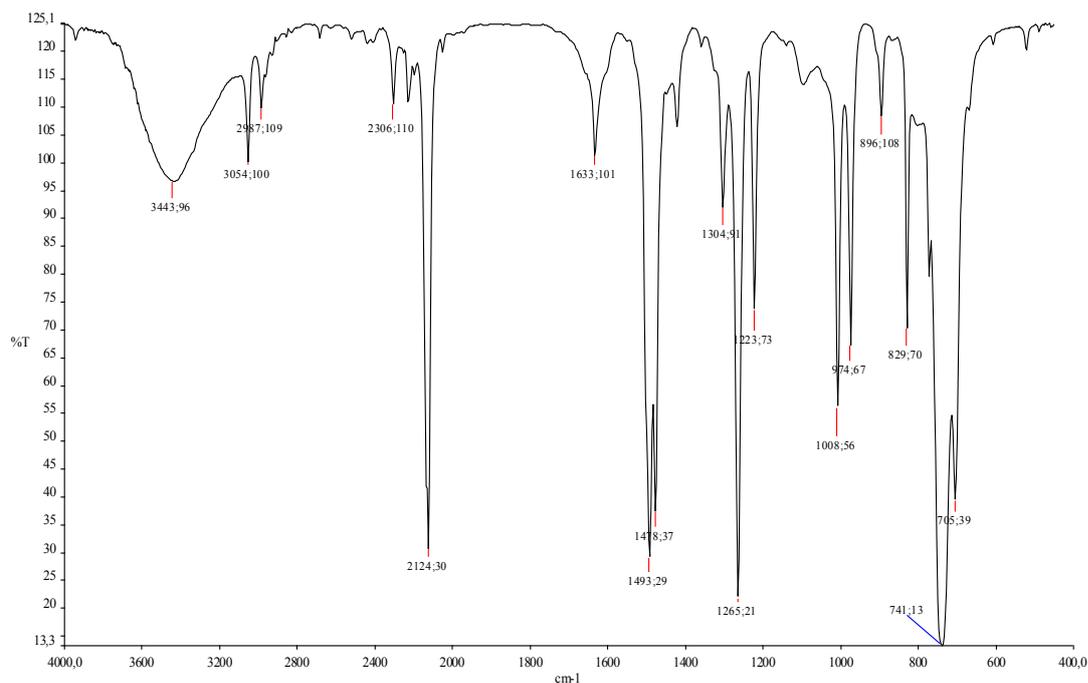


Figura 3.2: spettro IR di **1b**.

Lo spettro IR del secondo composto isolato (fig. 3.3) mostra, invece, un segnale intenso a 3308 cm^{-1} attribuibile ad un gruppo ossidrilico. Anche nello spettro $^1\text{H NMR}$ (fig. 3.4) è presente un segnale *broad* a 9.46 ppm, che suggerisce la presenza di un gruppo ossidrilico che probabilmente deriva dalla sostituzione di un atomo di fluoro da parte dell'acqua. Questa ipotesi trova conferma in letteratura dove si riporta che la sintesi del 2,3,5,6-tetrafluoro-azidobenzene a partire dalla 2,3,5,6-tetrafluoroanilina, usando le stesse condizioni di reazione, porta alla formazione del 2-idrossi-3,5,6-trifluoro-azidobenzene [71].

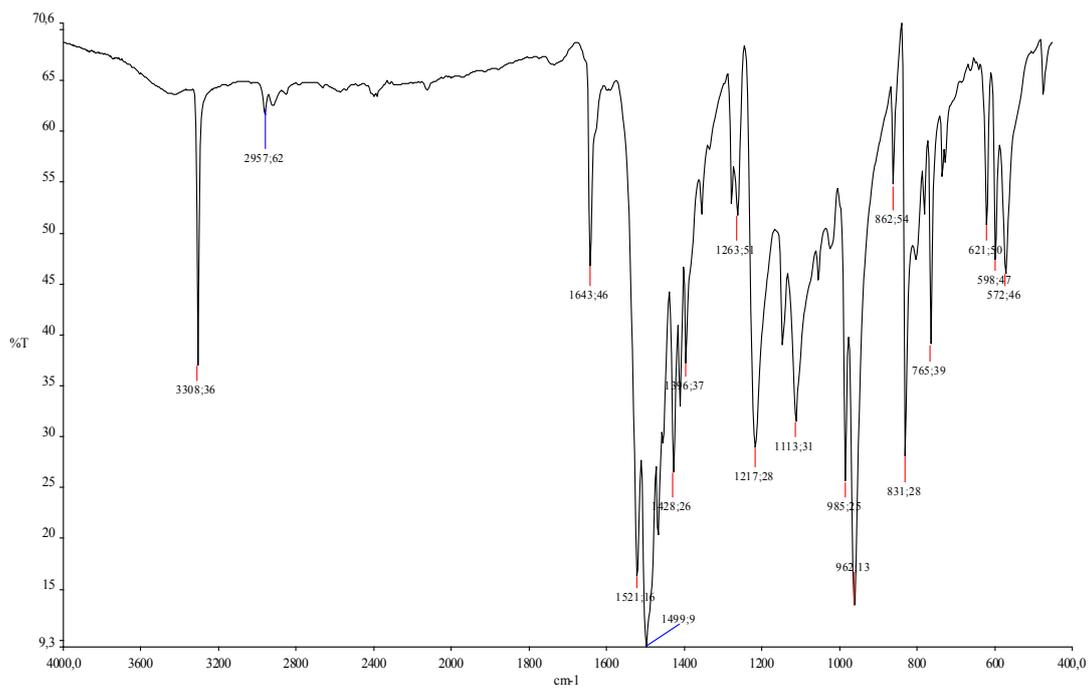


Figura 3.3: spettro IR del sottoprodotto della sintesi di **1b**.

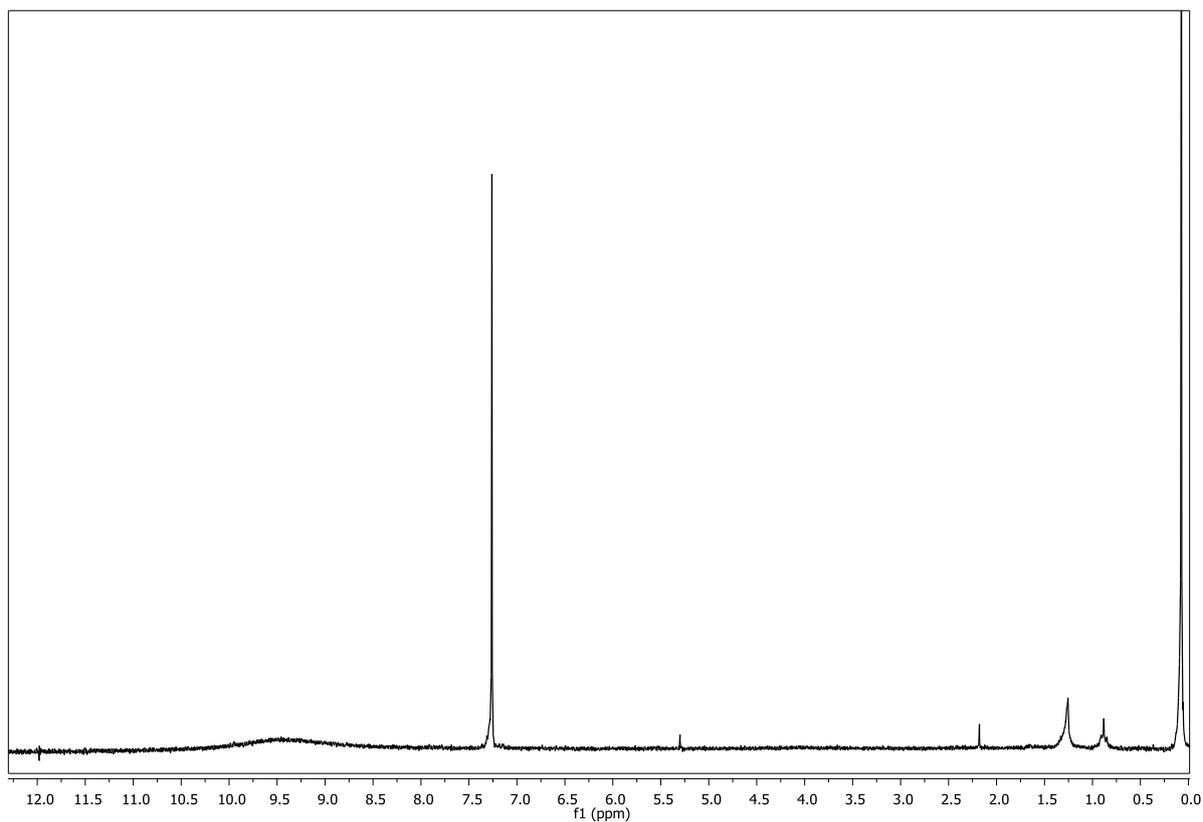


Figura 3.4: spettro ¹H NMR del sottoprodotto della sintesi di **1b** in CDCl₃.

Per ovviare a questo inconveniente la reazione è stata ripetuta utilizzando un volume di acqua minore ed in questo modo il composto **1b** è stato ottenuto con una resa del 66%.

Anche **1c** è stato ottenuto con una resa del 66% dopo purificazione con cromatografia su gel di silice, mentre **1a** è stata ottenuta con una resa del 31%. Questa bassa resa è probabilmente dovuta all'estrema volatilità del prodotto che, avendo un punto di ebollizione molto simile all'etere dietilico, è difficile da recuperare.

I cromofori lineari **2a-c** sono stati sintetizzati a partire dalle azidi **1a-c** e dalla (4-etinil-fenil)dimetil-ammina usando la reazione di ciclo addizione tra azidi e alchini catalizzata da rame(I) (schema 3.1).

Le procedure riportate in letteratura per la reazione CuAAC sono molte visto l'ampio utilizzo di tale reazione nei più svariati settori della chimica. In questo lavoro di tesi si è scelto di seguire la metodologia riportata da Lee [72] in quanto già utilizzata con successo presso il gruppo di ricerca in cui è stato svolto il lavoro sperimentale [63,73]. Questa metodologia prevede l'utilizzo di un sale di Cu(II) (CuSO_4) che viene ridotto a Cu(I) dal sodio ascorbato. La miscela di CuSO_4 e sodio ascorbato viene preparata prima della reazione in modo da aggiungere all'ambiente di reazione il catalizzatore già attivo.

La procedura e la stechiometria utilizzate per la sintesi dei cromofori **2a-c** consiste nel far reagire l'azide con la (4-etinil-fenil)dimetil ammina in presenza del sistema catalitico che è stato precedentemente preparato sciogliendo CuSO_4 (10 mol%) e sodio ascorbato (20 mol%) in acqua. Al termine della reazione, dopo semplice work-up, i prodotti sono stati tutti ottenuti per precipitazione con *n*-esano, con resa rispettivamente di 43% (**2a**), 61% (**2b**) e 49% (**2c**). Tutti i composti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ^1H NMR e ^{13}C NMR, UV/VIS e fluorimetria.

La caratterizzazione, mediante spettroscopia ^1H NMR e ^{13}C NMR, è stata più semplice per il cromoforo **2a** in quanto la presenza dell'atomo di idrogeno sull'anello benzenico fluorurato permette una precisa e accurata assegnazione dei segnali.

Nello spettro ^1H NMR di **2a** (fig. 3.5) sono presenti: a 3.01 ppm un singoletto attribuibile ai protoni dei gruppi metilici, a 6.80 ppm e a 7.75 ppm due doppietti attribuibili ai protoni aromatici dell'anello amminico e a 7.34 ppm il segnale dell'unico protone presente nell'anello benzenico fluorurato la cui molteplicità è dovuta

all'accoppiamento con gli atomi di fluoro. Infine, a 7.98 ppm vi è un singoletto attribuibile al protone dell'anello triazolico, che conferma così la formazione del prodotto desiderato.

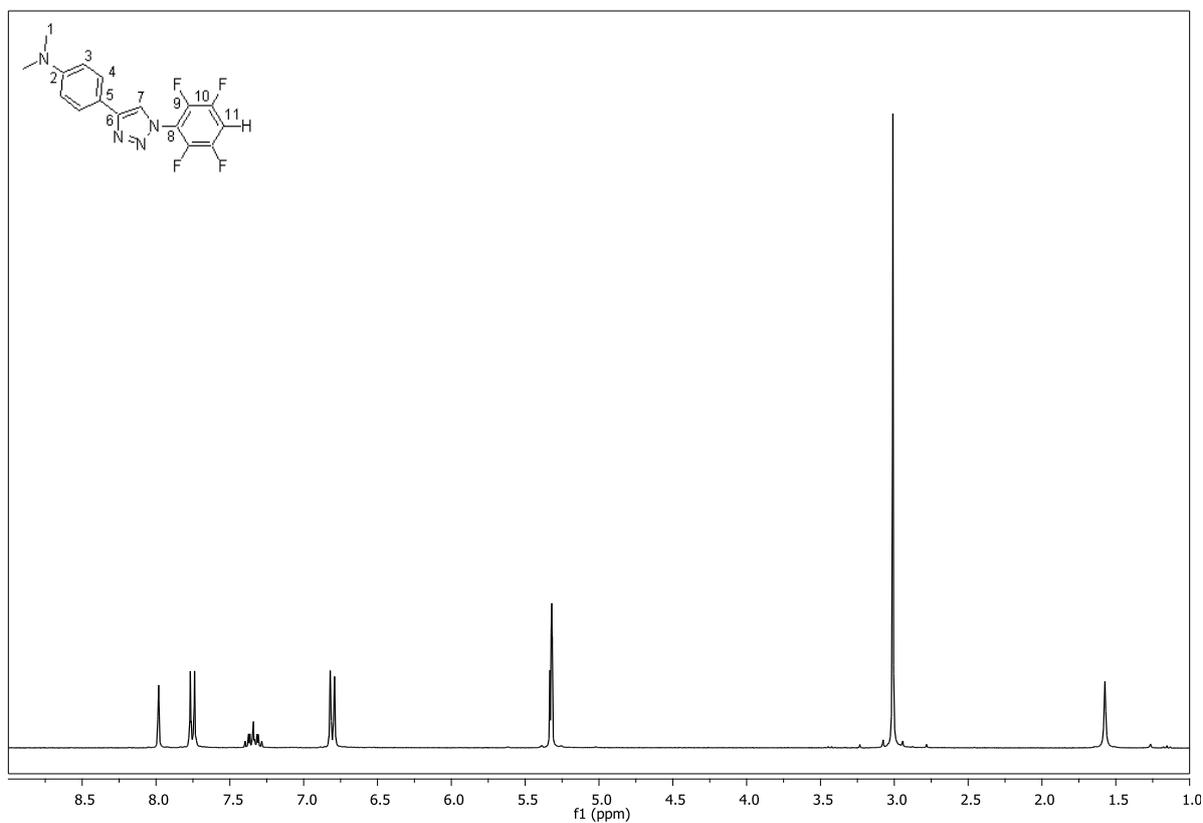


Figura 3.5: spettro ^1H NMR di **2a** in CD_2Cl_2 .

Le assegnazioni attribuite ai picchi presenti nello spettro ^{13}C NMR sono stati confermate mediante analisi bidimensionali ^1H , ^{13}C HMQC (fig. 3.6), che ha permesso di identificare i segnali relativi agli atomi di carbonio terziari aromatici, e ^1H , ^{13}C HMBC (fig. 3.7) per l'attribuzione degli atomi di carbonio quaternari.

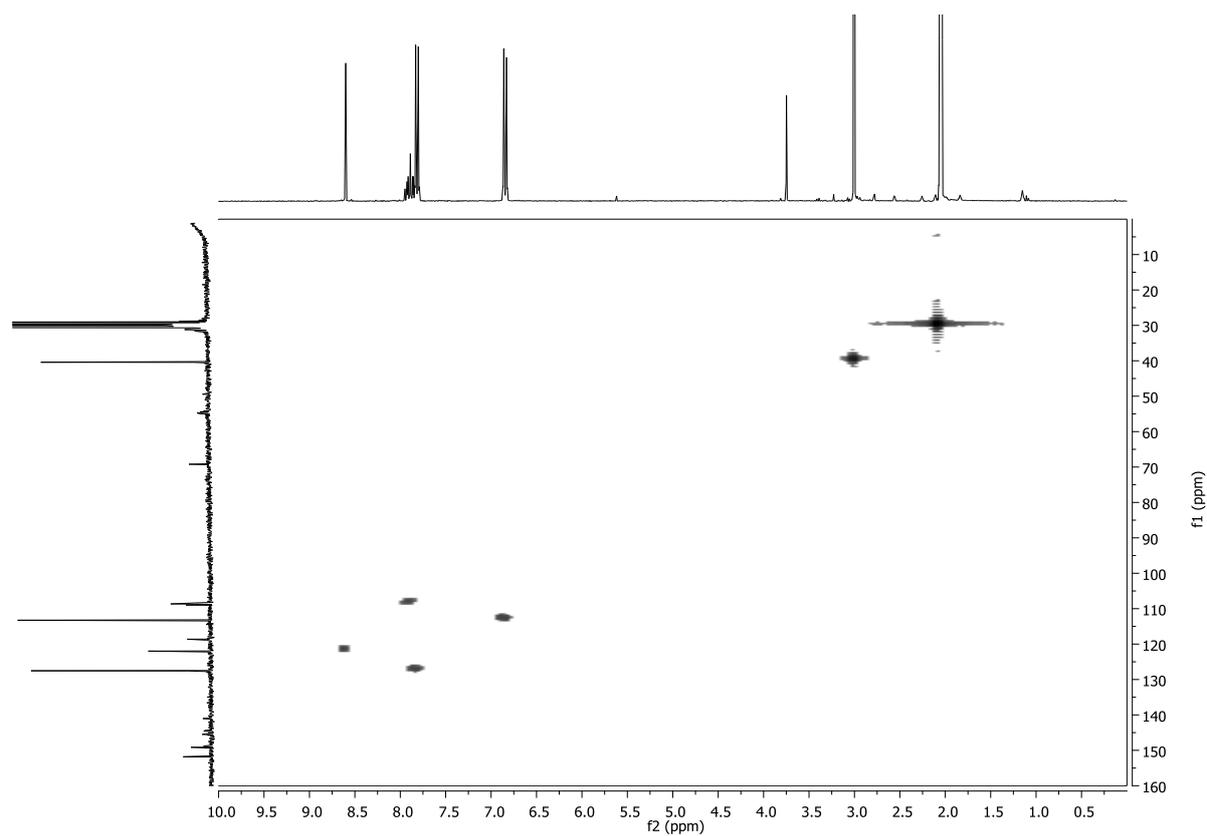


Figura 3.6: spettro ^1H , ^{13}C HMQC di **2a** in acetone- d_6 .

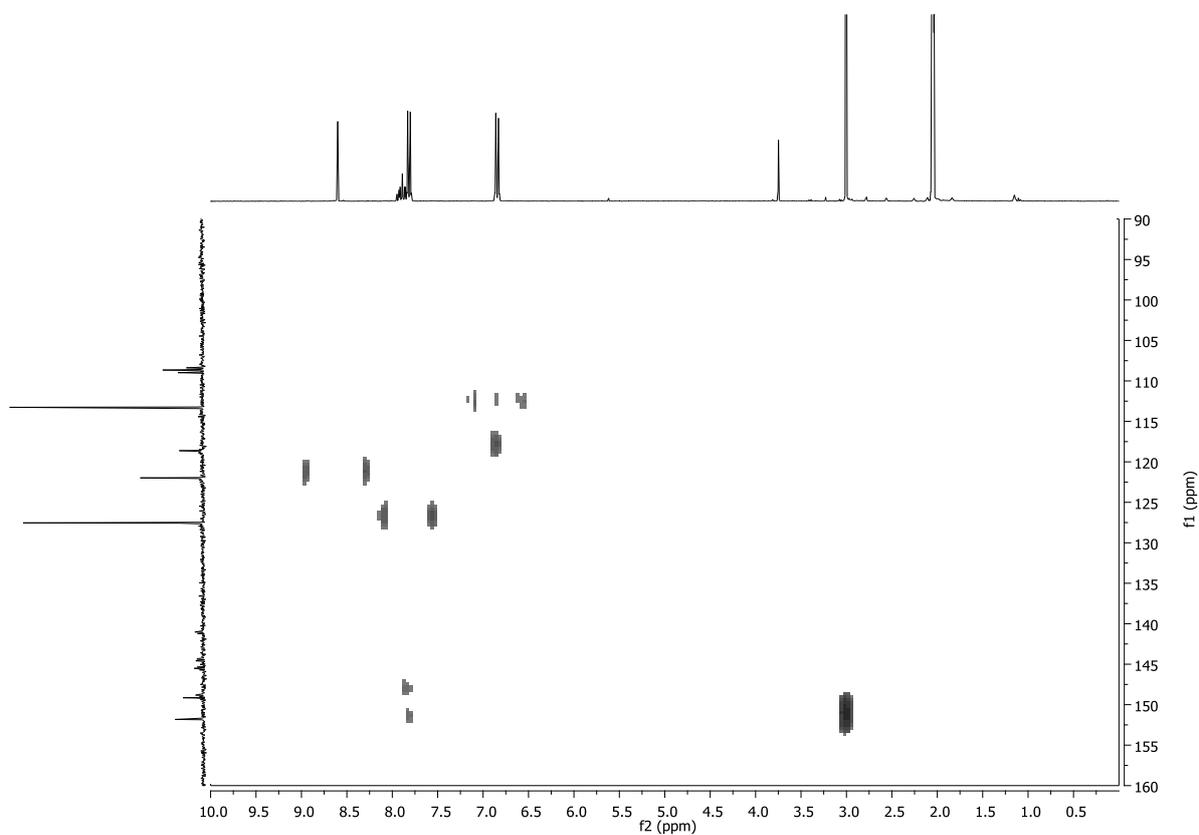


Figura 3.7: spettro ^1H , ^{13}C HMBC di **2a** in acetone- d_6 .

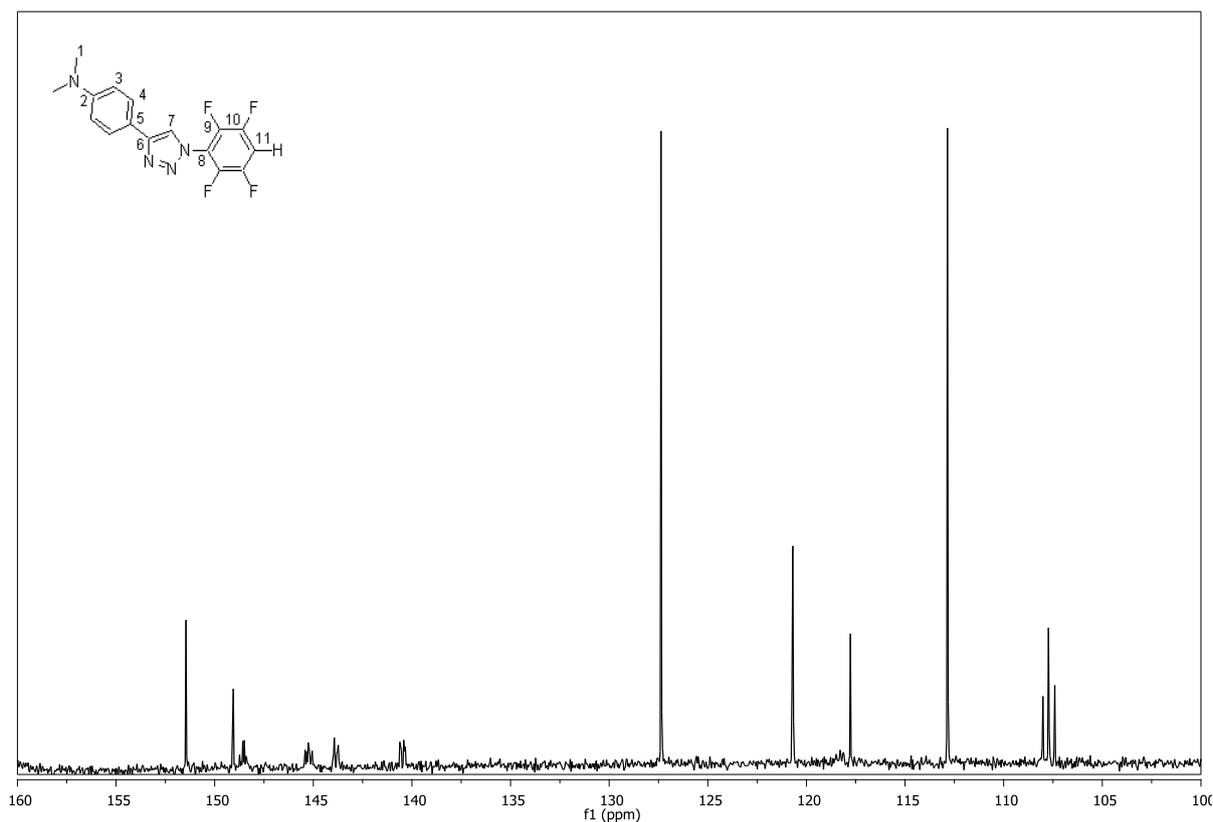


Figura 3.8: particolare dello spettro ^{13}C NMR di **2a** in CD_2Cl_2 .

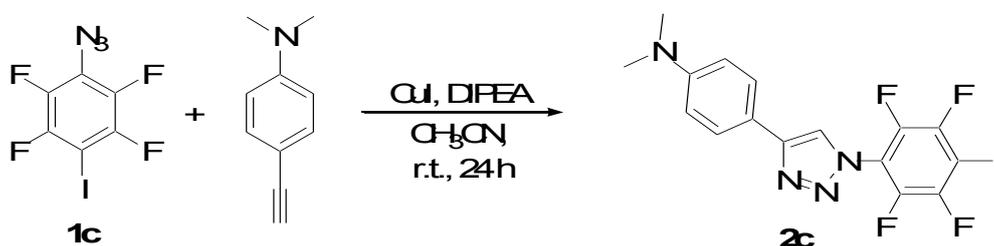
L'assegnazione dei segnali dello spettro ^{13}C NMR di **2a** (fig. 3.8) è la seguente: a 40.7 ppm si trova il segnale degli atomi di carbonio primari, a 107.7 ppm vi è un tripletto attribuibile all'atomo di carbonio legato al protone dell'anello benzenico fluorurato, a 112.8 ppm vi è il segnale del C(4), a 118.21 si possono osservare due segnali uno dell'atomo di C(5) e uno molto debole di C(8), a 120.69 ppm si trova il segnale dell'atomo di carbonio terziario dell'anello triazolico; a 127.3 ppm vi è il segnale di C(3), a 149.1 ppm vi è il segnale del carbonio quaternario dell'anello triazolico ed a 151.5 vi è il segnale di C(2). Infine, tra 148.6 e 140.4 sono presenti dei multipletti relativi agli atomi di carbonio legati agli atomi di fluoro; la loro molteplicità dipende dagli accoppiamenti con il nucleo ^{19}F che rendono questi segnali molto deboli.

Per quanto riguarda gli spettri ^1H NMR e ^{13}C NMR dei cromofori **2b** e **2c** (par. 5.1.3), essi non differiscono in modo significativo dagli spettri di **2a**. L'unica differenza nel caso del cromoforo **2c** è lo spostamento del segnale dell'atomo di carbonio C(11), che risuona a 74 ppm mentre in **2a** il *chemical shift* è 108 ppm. Ciò è dovuto al forte effetto schermante della nuvola elettronica dell'atomo di iodio.

Poiché le rese ottenute nella reazione di CuAAC non sono in linea con le tipiche rese elevate che si ottengono in questa reazione, è probabile che ciò sia dovuto alla natura elettrone-povera delle azidi utilizzate. Ciò sfavorisce l'inserimento dell'azide nel complesso rame-acetiluro nel ciclo catalitico della reazione di CuAAC (schema 1.3) [16].

Da un esame approfondito della letteratura sull'utilizzo della reazione di cicloaddizione con substrati contenenti atomi di fluoro, sono stati trovati due articoli in cui viene eseguito uno screening delle condizioni di reazione per azidi fluorurate. Wu e coll. riportano che utilizzando il sistema catalitico formato *in situ* per riduzione del rame (II) da parte del sodio ascorbato, si ottengono basse rese (inferiori al 20%) che migliorano se si utilizza direttamente come catalizzatore un sale di rame(I) [74]. Kaleta e coll. ipotizzano che l'efficienza della reazione dipenda dalla distanza tra gli atomi di fluoro e il gruppo azidico [59]. Essi hanno, infatti, dimostrato che con azidi molto elettrone-poveri per la presenza di atomi di fluoro vicino al gruppo azidico, è preferibile l'uso di sali di rame(I), mentre la scelta del catalizzatore è ininfluente se i sostituenti fluorurati sono collocati in punti della molecola distanti dal centro di reazione. Nel nostro caso il gruppo azidico è molto vicino agli atomi di fluoro per cui si è deciso di usare un sale di Cu(I).

Come molecola test è stato scelto il composto **2c**, che è stato nuovamente sintetizzato seguendo la procedura riportata da Recsei [75] e mostrata in schema 3.3.

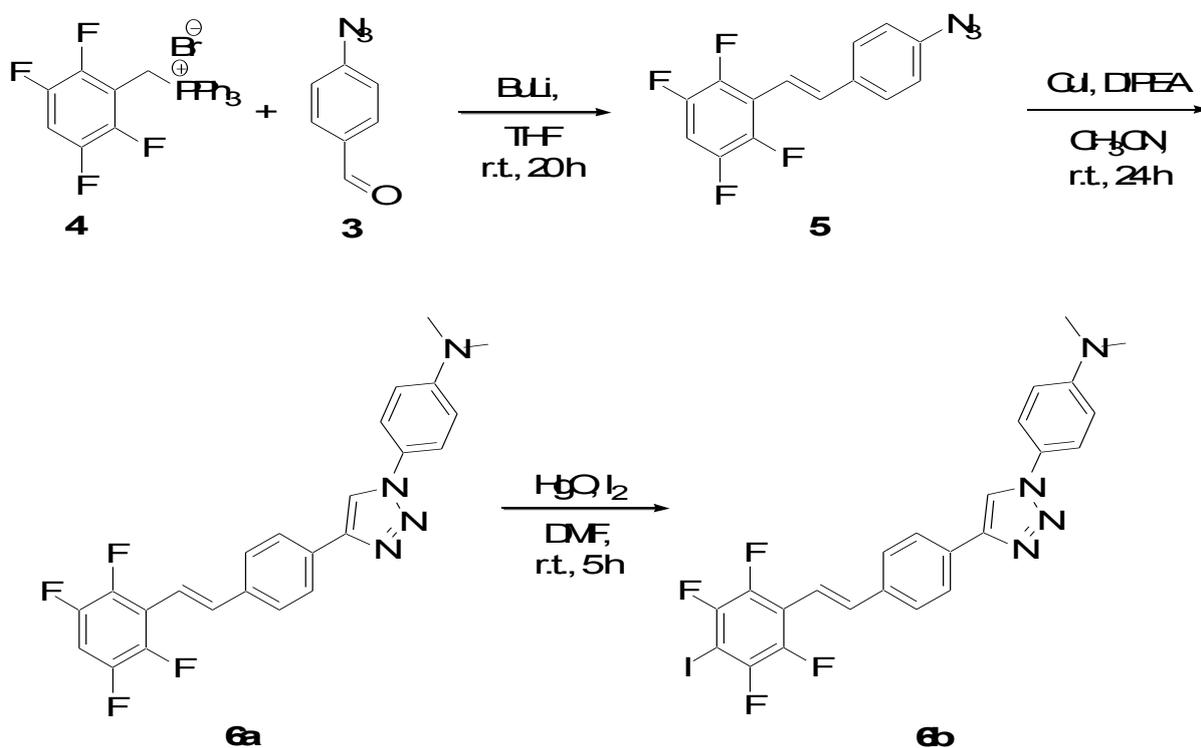


Schema 3.3: sintesi di **2c** con catalizzatore CuI.

In accordo con questa metodologia **1c** è stato fatto reagire con la (4-etinil-fenil)dimetil-ammina in presenza di CuI (35 mol%) e DIPEA. Dopo work-up, la miscela di reazione è stata purificata per cromatografia su gel di silice dando **2c** con una resa del 81%. Questa resa, decisamente superiore a quella (49%) ottenuta con il

sistema CuSO_4/Na ascorbato, suggerisce che il catalizzatore CuI effettivamente svolge la sua azione in modo più efficace.

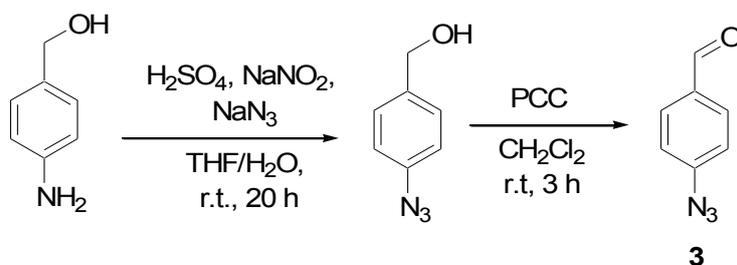
È noto dalla letteratura che l'estensione del sistema π influisce in maniera positiva sui valori di prima iperpolarizzabilità perché aumenta il trasferimento di carica intramolecolare [76]. Pertanto, la sintesi dei cromofori lineari è stata estesa ai composti **6a** e **6b** raffigurati in schema 3.4 che presentano un doppio legame ed un anello benzenico in più rispetto ai cromofori **2a-c**.



Schema 3.4: schema di sintesi per i composti **6a** e **6b**.

La strategia di sintesi progettata per l'ottenimento dei cromofori **6a** e **6b** prevede (i) la trasformazione del gruppo amminico del prodotto commerciale 4-ammino-benzilalcol in azide, (ii) l'ossidazione del gruppo ossidrilico ad aldeide e (iii) la reazione di Wittig tra l'azide sintetizzata e un sale di fosonio. Quindi, il prodotto della reazione di Wittig verrà fatto reagire con la (4-etinil-fenil)dimetil-ammina per dare il cromoforo **6a**, mentre la successiva iodurazione dell'anello benzenico fluorurato del composto **6a** porterà all'ottenimento del cromoforo **6b**.

Il primo prodotto previsto dalla strategia di sintesi è la 4-azido-benzaldeide (**3**). Questa è stata ottenuta, a partire dal 4-amino benzilalcol (schema 3.5), attraverso la trasformazione del gruppo amminico in azide e l'ossidazione del gruppo idrossilico ad aldeide. Entrambe le sintesi sono state realizzate secondo la procedura riportata da Gorska [77].



Schema 3.5: schema di sintesi del composto **3**.

Il 4-azido-benzilalcol è stato ottenuto per trattamento del 4-amino-benzilalcol con NaNO_2 in ambiente acido e, quindi, con NaN_3 . Si è ottenuto un liquido di color giallo che è stato caratterizzato mediante ^1H NMR e GC. Le analisi confermano l'ottenimento del prodotto desiderato con resa quasi quantitativa.

Il prodotto ottenuto è stato quindi ossidato con PCC dando **3** con una resa del 89% sotto forma di olio giallo. La struttura di **3** è stata confermata mediante spettroscopia ^1H NMR (fig. 3.9). Lo spettro mostra, infatti, due doppietti a 7.96 e 7.30 ppm relativi ai protoni aromatici ed un singoletto a 9.99 ppm attribuibile al protone aldeidico.

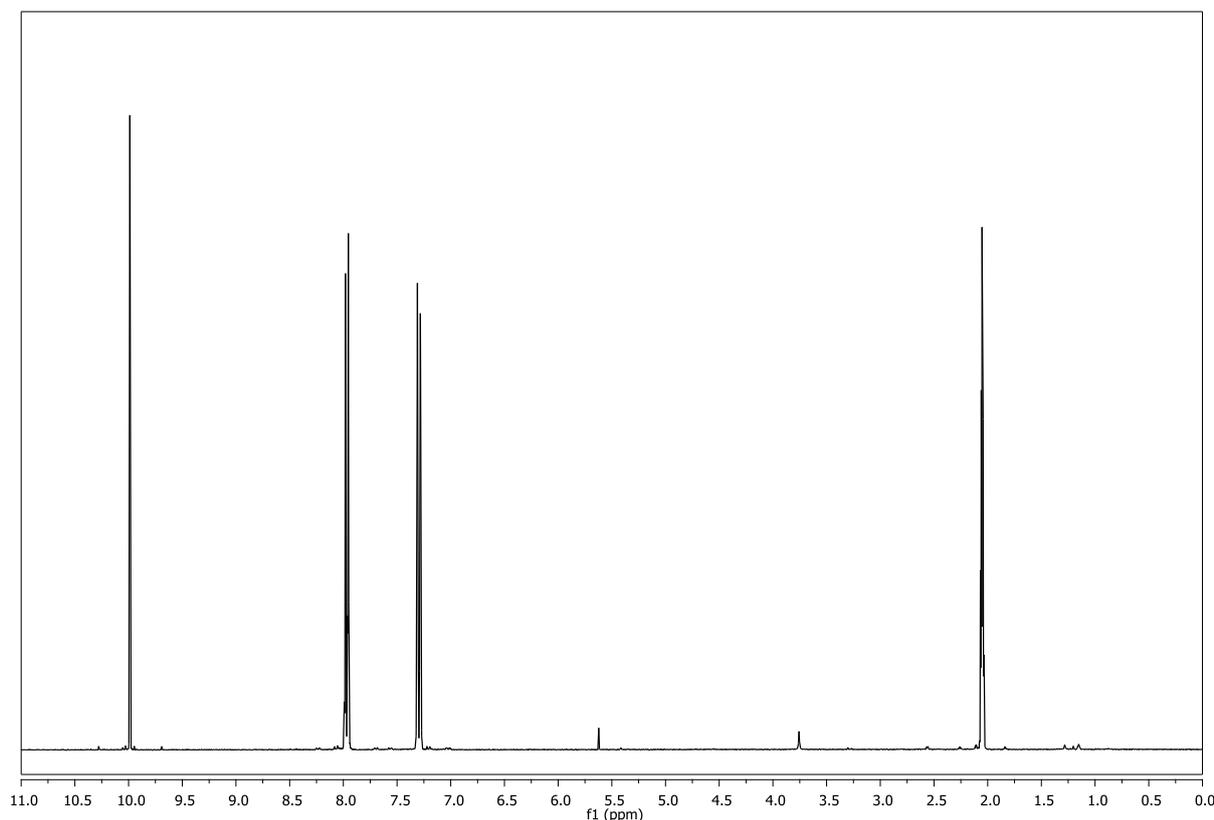


Figura 3.9: spettro ^1H NMR di **3** in acetone- d_6 .

La sintesi del composto **5** (schema 3.4) è stata eseguita mediante la reazione di Wittig, tra l'aldeide **3** e il sale di fosfonio **4**, che non essendo un composto commerciale è stato fornito dal gruppo di ricerca del Prof. Metrangolo. La metodologia seguita è quella riportata dal gruppo del Prof. Metrangolo [78] per la sintesi di sistemi stilbenici simili.

In accordo con questa procedura, l'accoppiamento tra **3** e **4** è stato eseguito in THF anidro in presenza di *n*-BuLi. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice fornendo un prodotto che è stato caratterizzato mediante IR, ^1H NMR e ^{13}C NMR.

Nello spettro ^1H NMR (fig. 3.10) è presente a 7.75 ppm un doppietto dei protoni H(2), a circa 7.50 ppm vi è un doppietto con costante di accoppiamento di 16.8 Hz attribuibile al protone vinilico H(6) con configurazione (*E*), a 7.37 ppm un multipletto di H(10) e a 7.15 ppm un multipletto di integrazione 3 che comprende il segnale dei protoni H(3) e H(5). Nello spettro, però, sono presenti altri segnali oltre a quelli del composto desiderato. In particolare, si può vedere la similitudine del doppietto a 7.23 ppm con il segnale di H(2) e la presenza di un doppietto a 6.40 ppm con una

costante di accoppiamento di 12.7 Hz, tipico dei protoni vinilici con conformazione (Z). Dagli spettri, quindi, si evince che il prodotto è presente come una miscela 85/15 degli isomeri *trans/cis* del 3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene (**5**). La resa nell'isomero desiderato è del 45%.

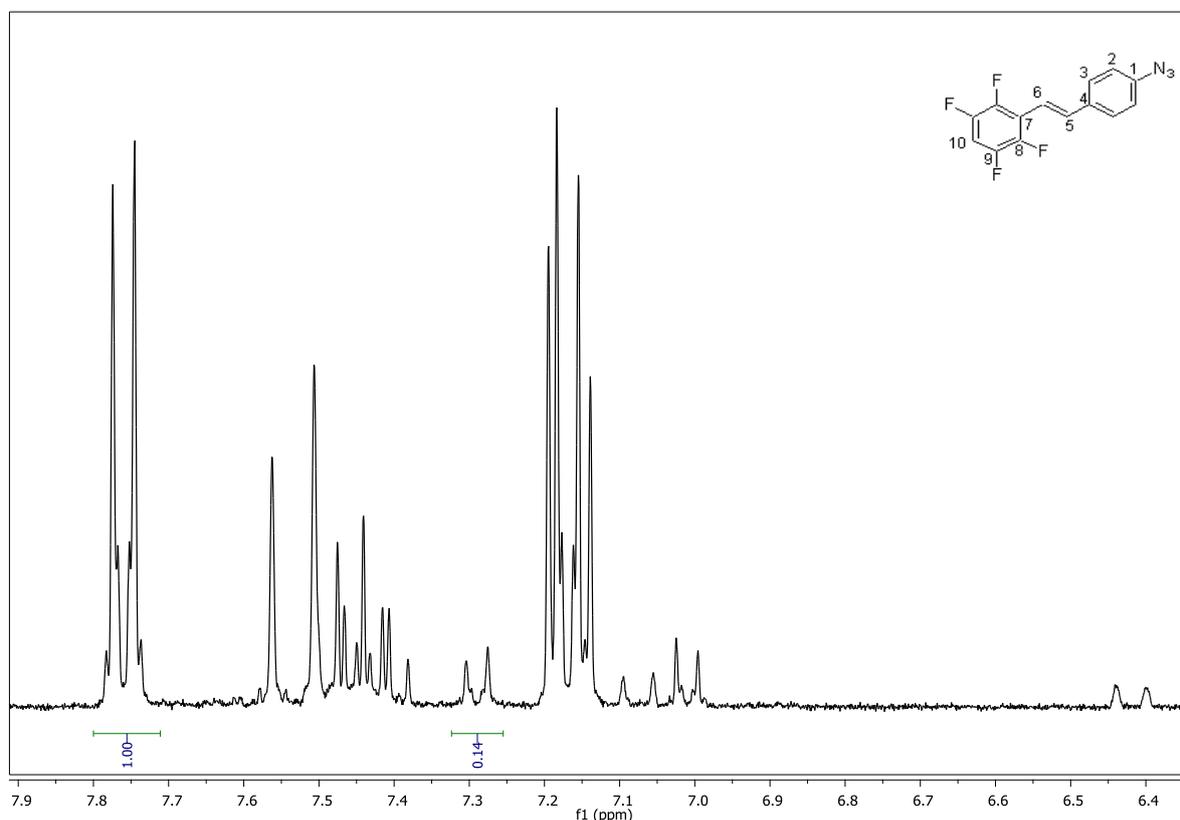


Figura 3.10: particolare dello spettro ^1H NMR di **5** in acetone- d_6 .

La formazione di una miscela di isomeri è confermata anche dallo spettro ^{13}C NMR (fig. 3.11) in cui quasi tutti i segnali hanno un omologo di minor intensità, in particolare si osservano molto bene due segnali per gli atomi di carbonio primari dell'anello benzenico (128.5 e 119.6 ppm) e per l'atomo di carbonio vinilico a 113.7 ppm.

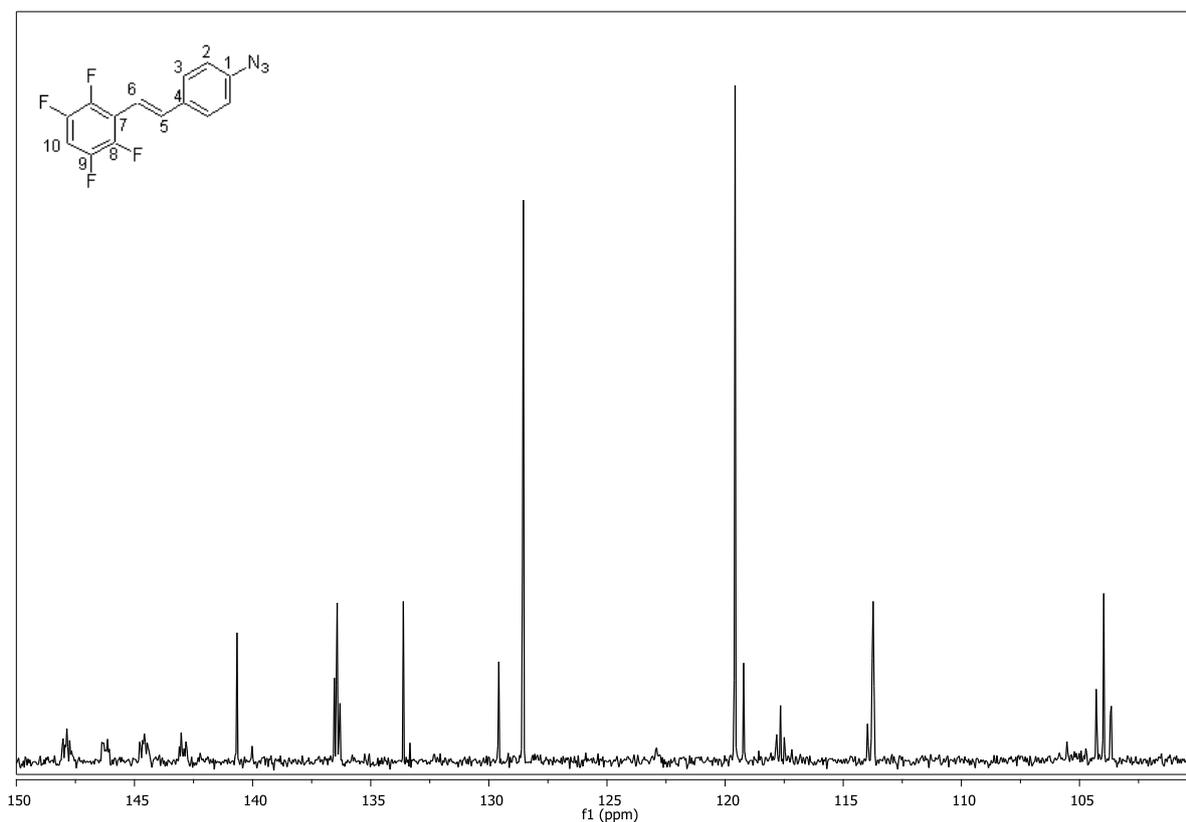


Figura 3.11: particolare dello spettro ^{13}C NMR di **5** in CDCl_3 .

Infine, anche lo spettro ^{19}F NMR (fig. 3.12) mostra due coppie di multipletti per gli atomi di fluoro invece delle due attese per un singolo isomero.

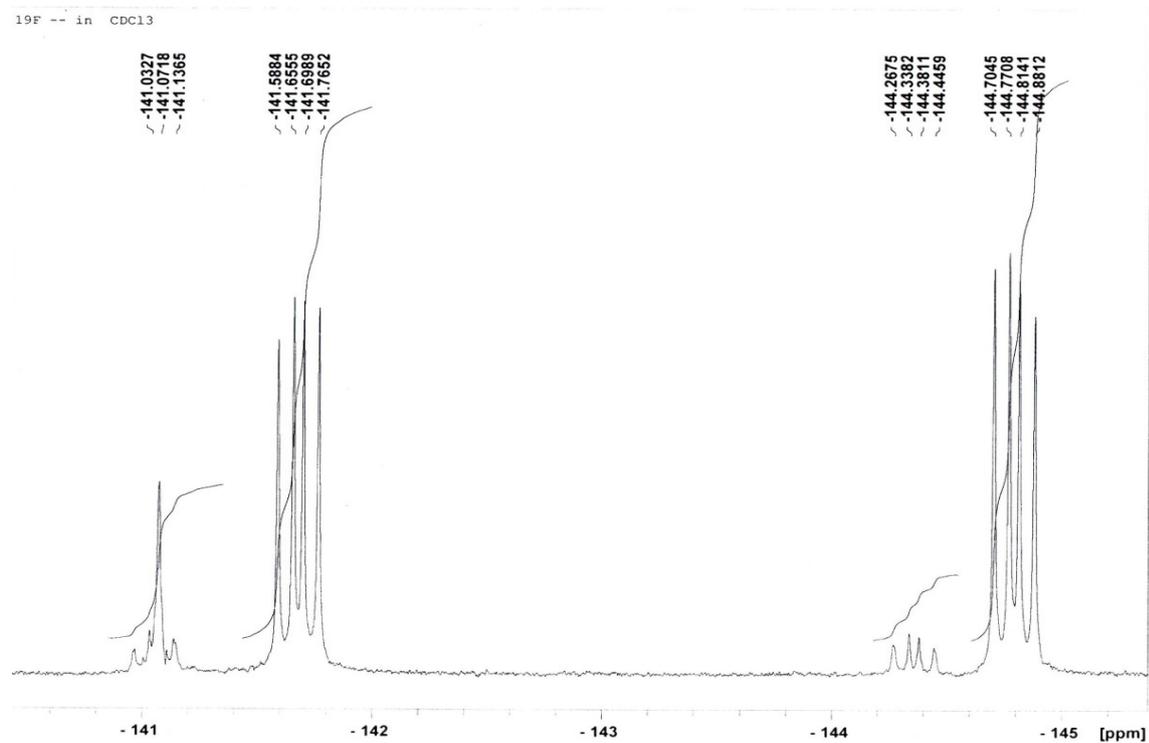


Figura 3.12: spettro ^{19}F NMR di **5** in CDCl_3 .

Poiché la resa nel prodotto desiderato non è elevata si è deciso di non procedere ad ulteriori purificazioni e di proseguire nella sintesi del cromoforo **6a**.

La sintesi di **6a** è stata eseguita seguendo la procedura di Recsei [75], utilizzando come catalizzatore CuI perché nel caso di azidi con gruppi fortemente elettron-attrattori, come **5**, è probabile che permetta di ottenere rese maggiori. In realtà, il prodotto della reazione tra **5** e (4-etinil-fenil)dimetil-ammina, in presenza di CuI (35 mol%), è stato recuperato per precipitazione con dietil etere con resa moderata (40%).

Lo spettro ^1H NMR di **6a** (fig. 3.13) mostra la presenza di un singoletto a 2.96 ppm attribuibile ai protoni metilici, a 6.82 il doppietto di H(9), a 7.25 ppm è presente un doppietto con costante di accoppiamento di 16.8 Hz attribuibile al protone vinilico H(12), il segnale del protone vinilico H(13) è presente invece a 7.53 ppm; tra 7.75 e 7.90 è presente invece un multipletto composto da H(10) e H(17), tra 7.93 e 8.02 sono presenti i segnali dei protoni aromatici dell'anello anilिनico ed, infine, a 9.14 ppm vi è un singoletto corrispondente al protone triazolico.

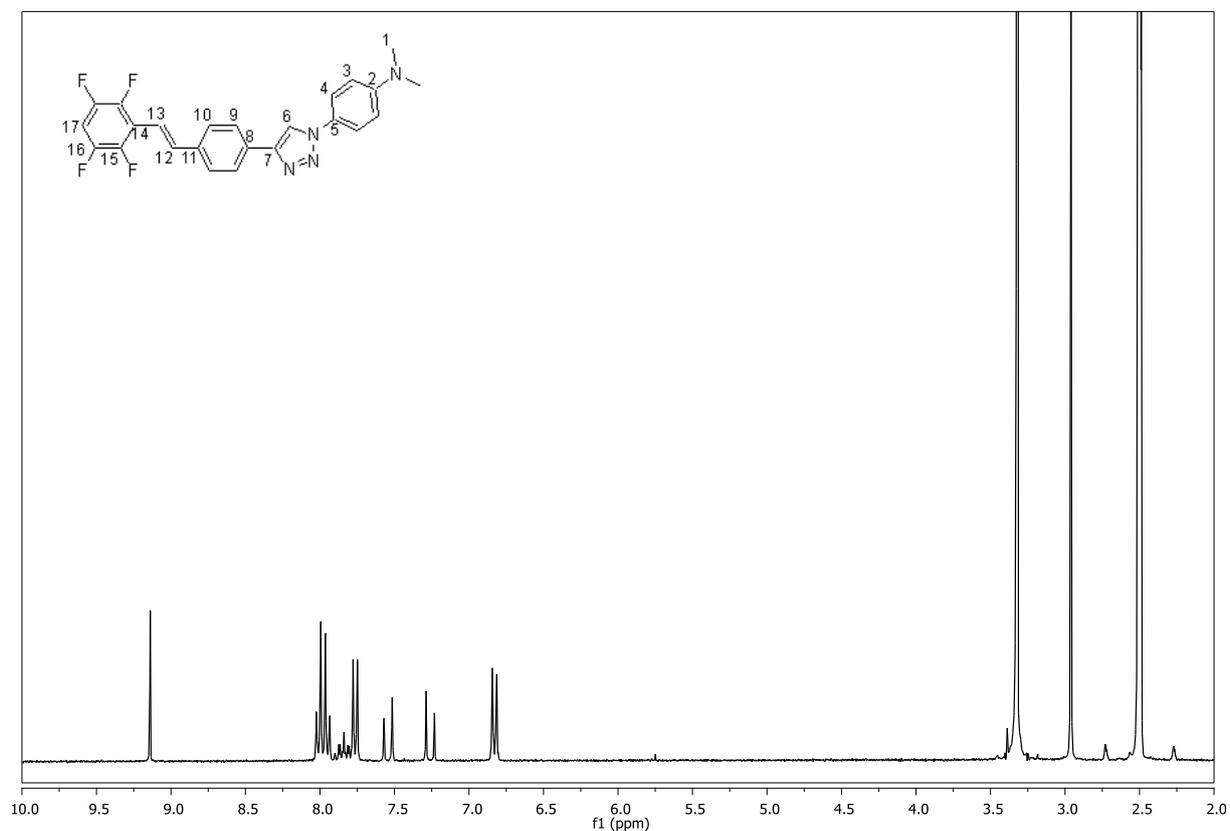


Figura 3.13: particolare dello spettro ^1H NMR di **6a** in $\text{DMSO}-d_6$ a 50 °C.

E' interessante notare che nello spettro ^1H NMR (fig. 3.13) di **6a** si osservano solo i segnali dell'isomero *trans*. Questo risultato è confermato anche dallo spettro ^{19}F NMR (fig. 3.14) nel quale si osserva la presenza di due soli segnali.

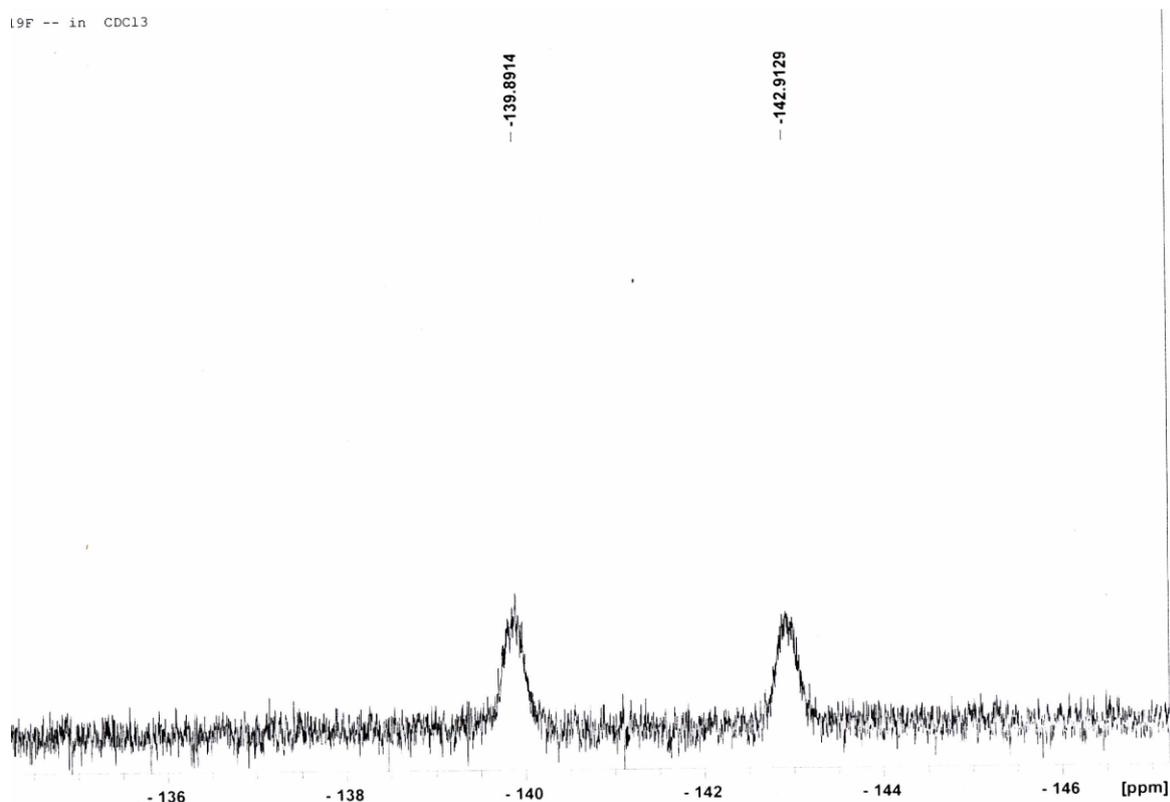


Figura 3.14: spettro ^{19}F NMR di **6a** in DMSO- d_6 .

Poiché nello spettro protonico del prodotto precipitato si osserva la presenza di un solo protone triazolico e la scomparsa dei segnali attorno a 6.2 ppm attribuibili all'isomero *cis*, che erano presenti nello spettro ^1H NMR (fig. 3.15) del grezzo di reazione, è probabile che l'ottenimento del solo isomero (*E*) dipenda da una differenza di solubilità dei due isomeri piuttosto che dalla selettività della reazione. Ulteriori indagini sono, però, necessarie per confermare questa ipotesi.

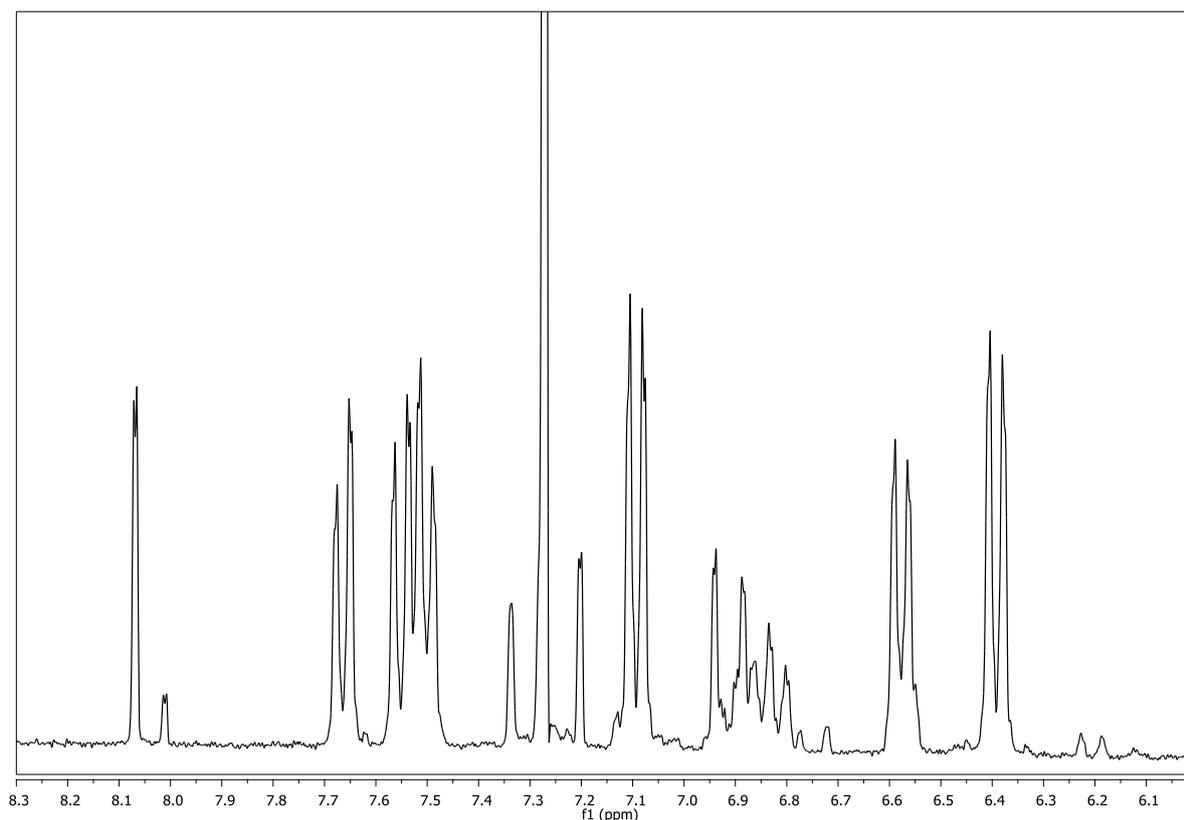


Figura 3.15: spettro ^1H NMR del grezzo di reazione di **6a** in $\text{DMSO-}d_6$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Dato che il composto **6a** è stato ottenuto con scarsa resa la sua sintesi è stata ripetuta utilizzando come catalizzatore la miscela CuSO_4 /sodio ascorbato, ma anche in questo caso il prodotto è stato ottenuto con una resa del 40%.

Poiché la variazione di catalizzatore non ha portata nessun beneficio nella resa, si è scelto di proseguire il lavoro utilizzando il sistema catalitico CuSO_4 /sodio ascorbato che richiede una percentuale minore di sale di rame.

L'ultimo passaggio della sintesi descritta nello schema 3.4 prevede la iodurazione di **6a**.

Una metodologia efficiente per la iodurazione di anelli benzenici fluorurati, che prevede l'utilizzo di iodio e $n\text{-BuLi}$, è stata riportata dal gruppo di ricerca del prof. Metrangolo. [16] Purtroppo questa procedura non è applicabile al nostro substrato in quanto il protone degli anelli triazolici, di natura acida, potrebbe reagire con il BuLi . In letteratura, infatti, sono riportati esempi in cui il sistema BuLi/I_2 viene utilizzato per la sostituzione elettrofila del protone triazolico con un atomo di iodio [79].

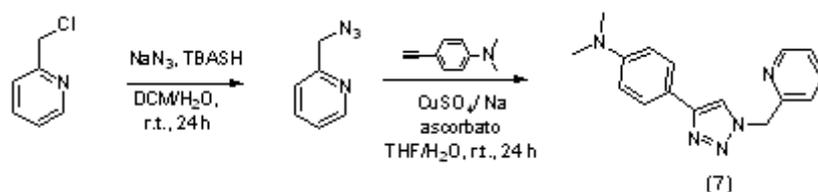
Si è quindi deciso di utilizzare il sistema iodurante HgO/I_2 che si era dimostrato efficiente nella sintesi della 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-anilina [70].

In accordo con questa procedura il composto **6a** è stato fatto reagire con HgO e I_2 , dando una miscela di composti non separabili né per precipitazione né per via cromatografica.

E' stato, quindi, impossibile caratterizzare il prodotto desiderato con le usuali tecniche spettroscopiche.

Alla luce dei risultati ottenuti, si è ritenuto opportuno non perseverare nel tentativo di realizzare la sintesi del composto **6b**.

L'ultimo cromoforo lineare che è stato sintetizzato è il composto **7** con l'obiettivo di realizzare una molecola modello da applicare nei dendrimeri previsti dallo scopo della tesi.



Schema 3.6: schema di sintesi del cromoforo **7**.

Il cromoforo **7** è stato sintetizzato secondo lo schema 3.6 facendo reagire la (4-etinil-fenil)dimetil-ammina con la picolil azide, preparata a partire dal picolil cloruro, in presenza di CuSO_4 e sodio ascorbato [72].

Il prodotto, sotto forma di solido giallo, è stato ottenuto per precipitazione con etere dietilico con una resa del 53%.

La caratterizzazione mediante spettroscopia ^1H NMR (fig. 3.16) conferma la struttura del prodotto desiderato ed è conforme ai dati riportati in letteratura [80].

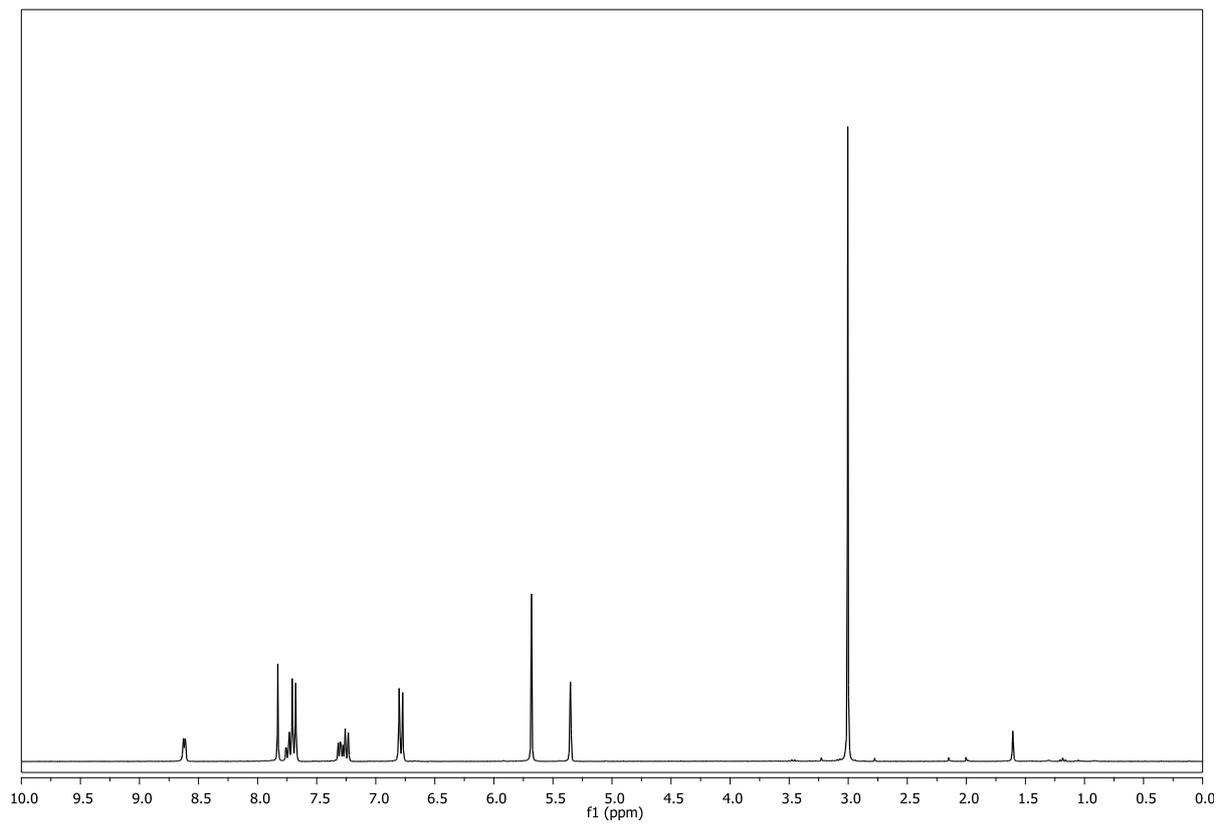


Figura 3.16: spettro ^1H NMR di **7** in CD_2Cl_2 .

3.1.1. Caratterizzazione ottica dei cromofori lineari

I cromofori lineari **2a-c**, **6a** e **7**, oltre ad essere stati caratterizzati mediante spettroscopia di risonanza magnetica nucleare, sono stati caratterizzati per mezzo delle spettroscopie di assorbimento UV/VIS e di emissione.

Gli spettri di assorbimento UV/VIS e di emissione registrati in soluzione di diclorometano a 25°C sono mostrati rispettivamente nelle figure 3.17 (**2a**), 3.18 (**2b**), 3.19 (**2c**), 3.20 (**6a**) e 3.21 (**7**). Gli spettri di emissione sono stati misurati eccitando i complessi alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento.

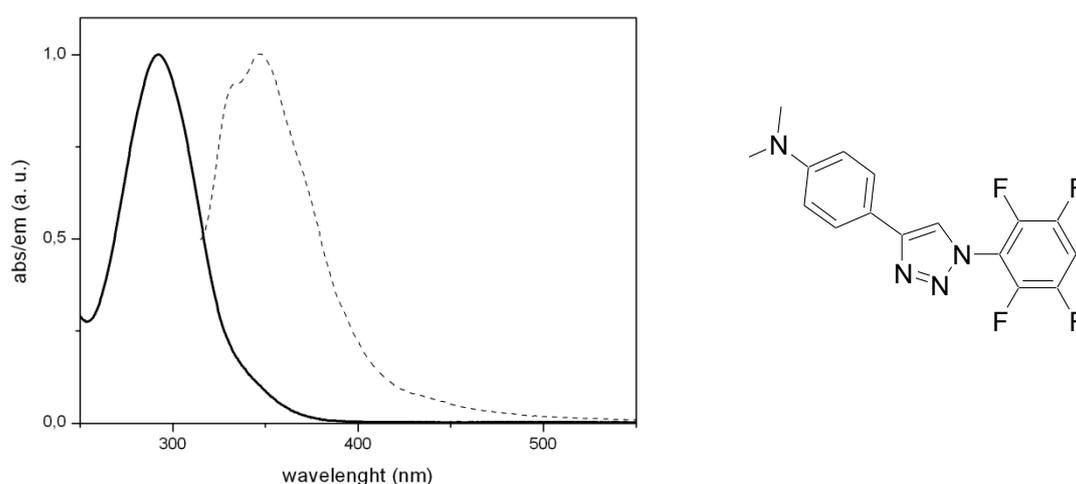


Figura 3.17: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **2a** in soluzione di CH_2Cl_2 10^{-7} M. (λ di eccitazione 300 nm).

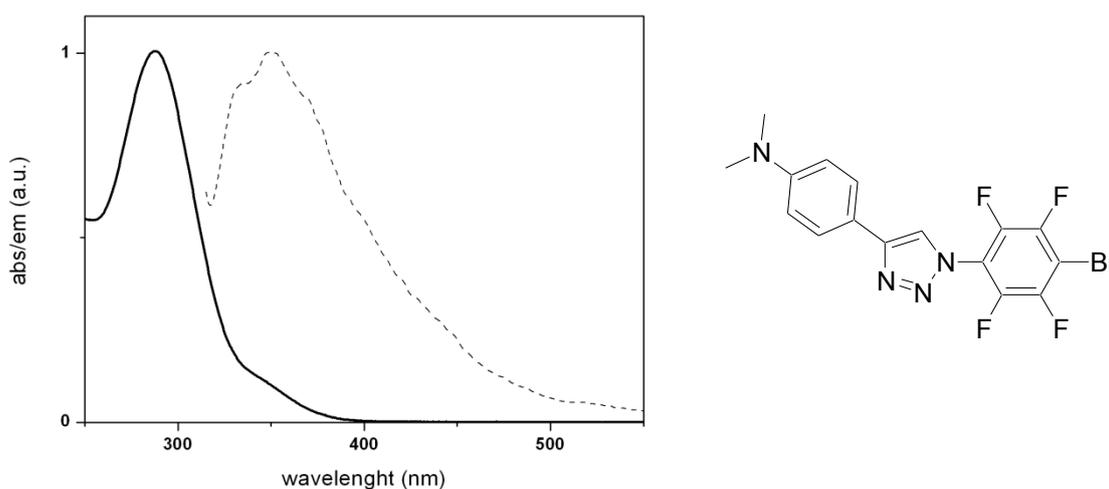


Figura 3.18: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **2b** in soluzione di CH_2Cl_2 10^{-6} M. (λ di eccitazione 300 nm).

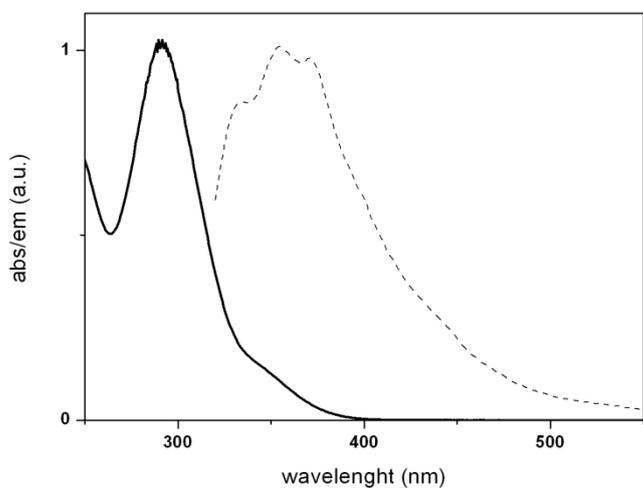


Figura 3.19: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **2c** in soluzione di CH_2Cl_2 10^{-6} M. (λ di eccitazione 300 nm).

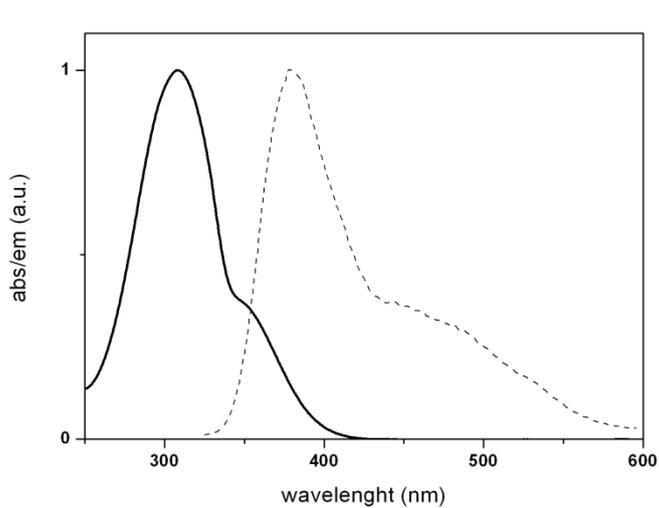


Figura 3.20: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **6a** in soluzione di CH_2Cl_2 10^{-6} M. (λ di eccitazione 300 nm).

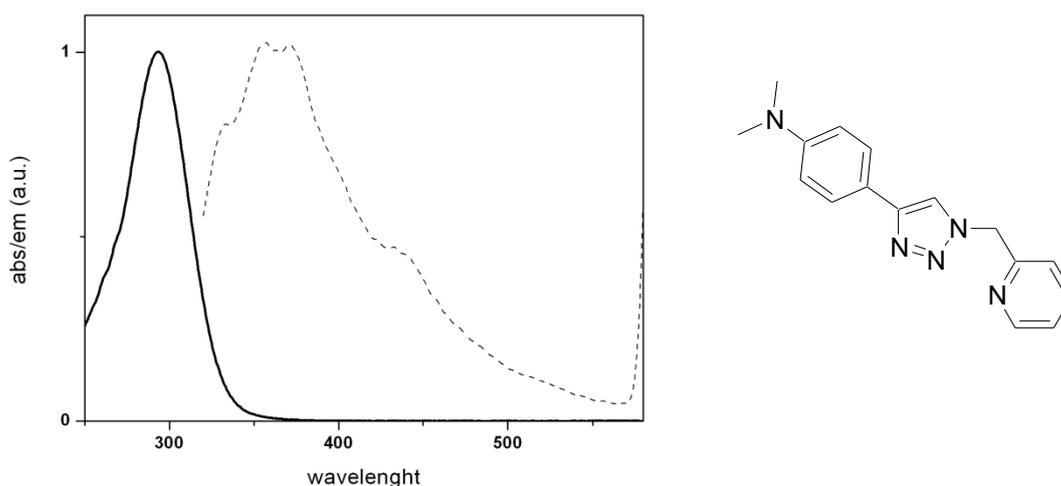


Figura 3.21: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **7** in soluzione di CH_2Cl_2 10^{-6} M. (λ di eccitazione 300 nm).

I cromofori **2a-c** presentano tutti una lunghezza d'onda massima di assorbimento a 290 nm e una lunghezza d'onda di emissione a 350 nm evidenziando che la differente elettronegatività dei sostituenti X non ha nessun effetto evidente sull'attività ottica.

Per quanto riguarda il cromoforo **6a**, la lunghezza d'onda di massimo assorbimento è a 308 nm, mentre quella dell'emissione è a 370 nm. L'aumento del sistema π coniugato porta, quindi, ad un *red-shift* delle curve di assorbimento ed emissione. Questo fenomeno è noto in letteratura e si suppone sia dovuto alla diminuzione della differenza di energia tra gli orbitali HOMO e LUMO causato dall'elevata coniugazione e all'aumento del trasporto di carica intramolecolare [67].

Gli stessi valori di assorbimento ed emissione dei cromofori **2a-c** si hanno con il cromoforo **7** che assorbe a 290 nm e ha un massimo della banda di fluorescenza a 357 nm. Poiché il cromoforo **7** è stato scelto come molecola modello, i risultati di assorbimento e di emissione ottenuti suggeriscono che il suo inserimento in una struttura dendritica potrebbe condurre all'ottenimento di materiali con proprietà NLO. Tutti i cromofori presentano una curva di assorbimento che non supera i 400 nm. Questo conferisce loro una buona trasparenza nel visibile che è una proprietà utile soprattutto per applicazioni nel settore dei diodi laser [81].

Inoltre, la curva di assorbimento non cambia forma al variare della concentrazione. Come esempio in figura 3.22 è mostrata la curva di assorbimento del cromoforo **2a** nel *range* di concentrazione 10^{-4} ÷ 10^{-6} M. Questo conferma l'efficacia dell'anello triazolico come spaziatore, in quanto non permette interazioni dipolo-dipolo che altererebbero lo spettro di assorbimento all'aumentare della concentrazione [82].

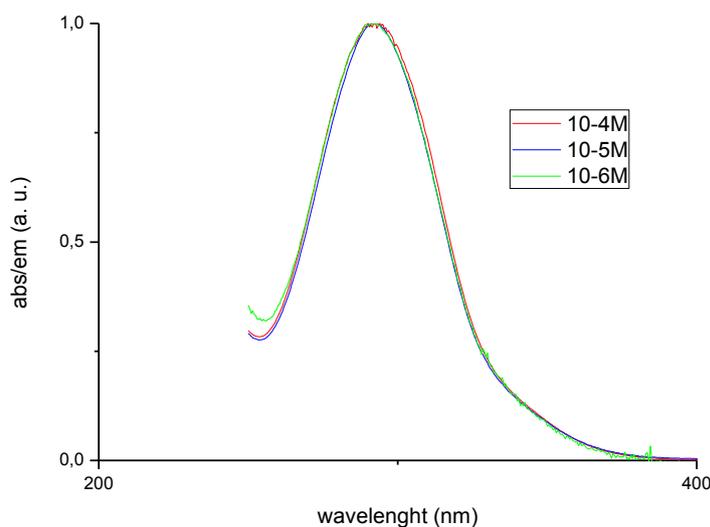


Figura 3.22: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS di **2a** a diverse concentrazioni.

Infine, va sottolineato che gli spettri di emissione sono stati registrati a concentrazioni molto basse (10^{-6} M).

Ritenendo che il cromoforo **2c** potesse presentare attività NLO del secondo ordine più elevata degli analoghi **2a** e **2b**, ne è stata determinata la struttura ai raggi-X e, quindi, l'attività NLO mediante tecnica EFISH.

Le misure EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic generation), condotte presso il laboratorio della prof. Cariatì dell'Università di Milano, consentono di determinare l'attività NLO fornendo il valore $\mu\beta$, dove μ è il momento di dipolo della molecola e β è il valore di prima iperpolarizzabilità (par.1.4.1). Questa tecnica si applica a molecole liquide o in soluzione che vengono irradiate da un forte campo elettrico generato da un laser (generalmente Nd:Yag laser) che causa una variazione dell'orientazione media delle molecole a causa dell'interazione del campo elettrico con i dipoli permanenti delle molecole. La rimozione parziale dell'orientazione media riduce l'asimmetria del mezzo e il valore di $\mu\beta$ è ottenuto dal rapporto tra i segnali del

campione e del materiale di riferimento (generalmente quarzo o LiNbO_3) aventi valori di $\mu\beta$ noti [83].

Precedenti studi condotti dal gruppo di ricerca del prof. Metrangolo al Politecnico di Milano hanno mostrato che cromofori aventi un atomo di iodio possiedono un valore di $\mu\beta$ maggiore degli analoghi cromofori aventi un atomo di idrogeno (molecole **II** e **III** in fig. 3.23). Inoltre, le misure EFISH di **I** e **II** (fig. 3.23) evidenziano un inaspettato comportamento del valore $\mu\beta$ in soluzione di DMF, in particolare tale valore aumenta e cambia segno passando da cloroformio a DMF (da $+192 \times 10^{-48}$ esu in CHCl_3 a -465×10^{-48} esu in DMF). Tale effetto è dovuto alla rottura dei legami ad alogeno che si formano tra l'atomo di iodio (donatore) e il gruppo amminico (accettore). L'atomo di ossigeno della DMF, infatti, può sostituirsi all'atomo di azoto come accettore di legame ad alogeno modificando la direzione del momento di dipolo con conseguente variazione del segno di $\mu\beta$. Questa ipotesi è stata confermata utilizzando altri composti in grado di dare legami ad alogeno come la piperidina [84].

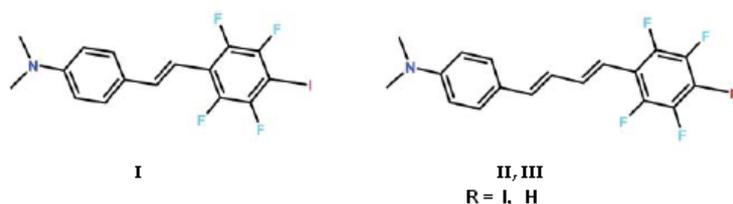


Table 1 Computed $\mu(D)$ and experimental $\mu\beta_\lambda$ values ($\times 10^{-48}$ esu) and CT bands (nm) of NLO-phores **1a,b** and **2** in CHCl_3 and DMF

Compound	μ	CHCl_3		DMF	
		$\mu\beta_\lambda$	λ_{max}	$\mu\beta_\lambda$	λ_{max}
I	6.31	+124	382	-380	387
II	7.25 (6.8) ^a	+192	406	-465	410
III	6.10	+173	392	+70	396

^a Experimental value in CHCl_3 .

Figura 3.23: strutture e misure EFISH dei cromofori riportati da Cariati *et al.* [84].

Data l'analogia strutturale tra **2c** e il cromoforo **I** di figura 3.23 si è ritenuto interessante misurare il valore di $\mu\beta$ in DMF e CHCl_3 ed determinare la struttura a raggi X dei cristalli di **2c**.

Il coefficiente $\mu\beta$ del campione è stato misurato, inizialmente, in soluzione 10^{-3} M di cloroformio. Il valore ottenuto ($+ 58 \times 10^{-48}$ esu) non è molto elevato, ma dimostra la presenza di un'attività ottica non lineare del secondo ordine. I risultati ottenuti a diversa concentrazione e in DMF sono riassunti in tabella 3.1.

Tabella 3.1: dati relativi alle misure EFISH del cromoforo **2c**.

Solvente	Concentrazione (M)	$\mu\beta$ ($\times 10^{-48}$ esu)
CHCl ₃	10^{-3}	58
CHCl ₃	10^{-4}	93
DMF	10^{-3}	-97.6

Anche nel caso di **2c** il valore di $\mu\beta$ cambia segno in soluzione di DMF facendo supporre la formazione di legami ad alogeno che vengono rotti dal solvente. In effetti, la struttura ai raggi-X dei cristalli di **2c**, ottenuti per lenta evaporazione a temperatura ambiente di una soluzione di cloroformio, mostra una organizzazione supramolecolare dovuta alla presenza di legami ad alogeno (fig. 3.24).

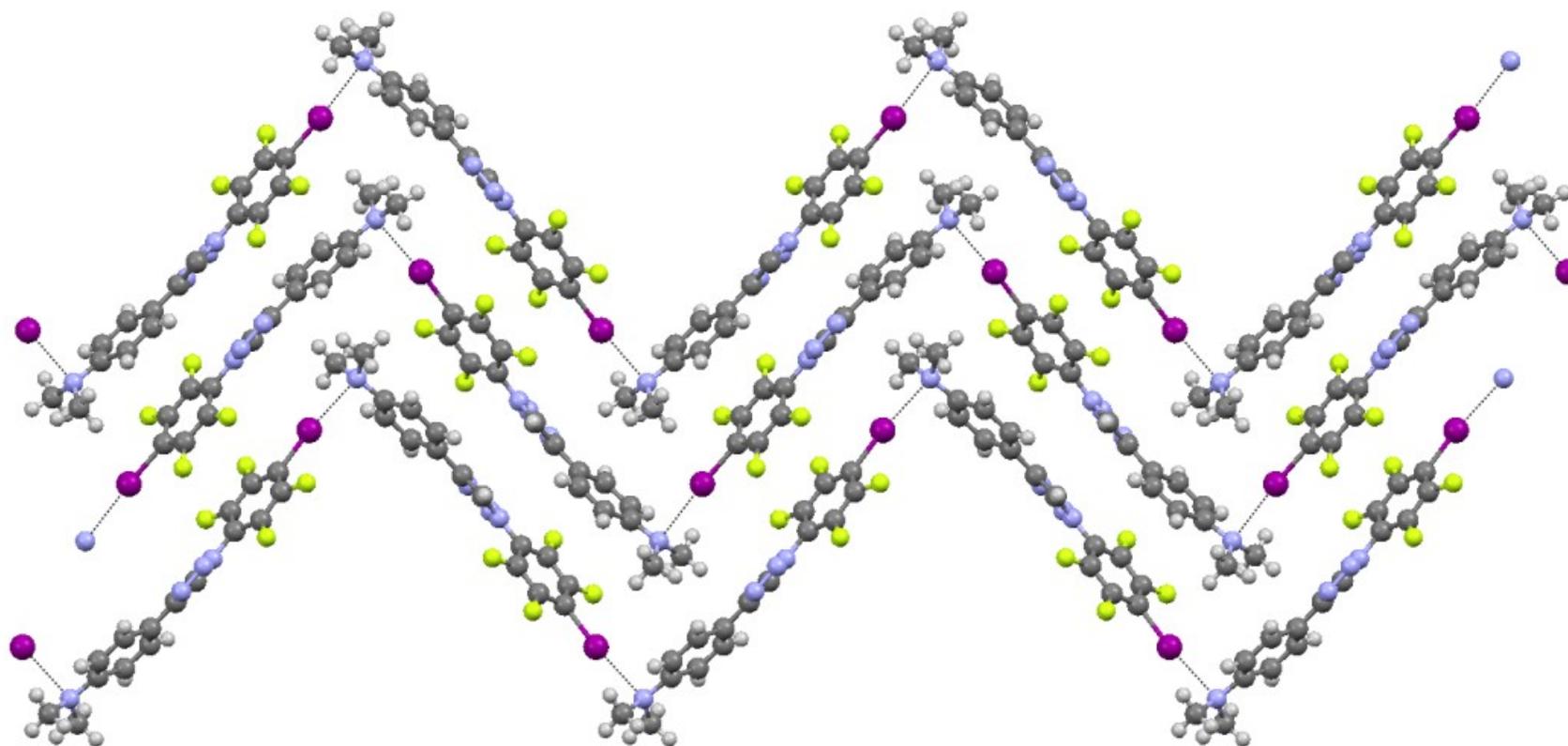


Figura 3.24: modello “ball-and-stick” lungo l’asse della catena 1 D infinita creata dai legami ad alogeno. I colori corrispondono a C: grigio scuro, H: grigio chiaro, F: verde, I:viola, N: blu. I legami ad alogeno sono rappresentati dalle linee tratteggiate.

Dall'analisi dei raggi-X (fig. 3.24) si evince che la struttura della molecola devia dalla planarità con un angolo diedro di 24.74° tra l'anello triazolico e l'anello anilिनico e di 31.53° tra l'anello triazolico e l'anello tetrafluoro-benzenico. Il gruppo amminico mostra una significativa planarizzazione con una distanza di 0.298 \AA tra l'atomo N dal piano dei tre atomi di carbonio legati ad esso.

A causa della struttura supramolecolare i cristalli sono arrangiati secondo una conformazione testa-coda che crea una catena monodimensionale infinita come ci si aspetta dalla complementarietà dei legami alogeni dei *tectons*. La distanza tra $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdots\text{I}$ è di 2.942 \AA che corrisponde ad una diminuzione del 17% della somma del raggio di Van der Waals per N e I (3.53 \AA). L'angolo $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdots\text{I}-\text{C}$ è di 169.2° in accordo con la direzionalità del legame ad alogeno e del carattere $n \rightarrow \sigma^*$ di elettrodonazione da N a I.

Per concludere, si può affermare che la strategia di sintesi progettata consente di ottenere un cromoforo dotato di attività ottica non lineare del secondo ordine che, sebbene non possieda eccellenti valori di $\mu\beta$, può essere facilmente preparato con buone rese. Infatti, la sintesi di **2c** richiede reagenti più facili da maneggiare e metodologie di sintesi più semplici rispetto a quelle necessarie per la sintesi dei classici cromofori di tipo stilbenico come il cromoforo **I** di fig. 3.23.

3.2. Sintesi dei cromofori ottupolari

Numerosi studi sui cromofori NLO hanno evidenziato che i cromofori ottupolari possiedono caratteristiche che li rendono preferibili ai cromofori lineari (par. 1.4.1).

Per esempio Prasad e coll. hanno riportato che l'aumento della risposta ottica non lineare (NLO) di un trimero, rispetto a quella del monomero, è di circa 7 volte nella scala dei tempi in femtosecondi e circa 10 nella scala dei tempi in nanosecondi [38].

Anche la capacità di assorbire due fotoni (TPA = two-photon absorption), proprietà fondamentale per applicazioni quali l'immagazzinamento di dati 3D, la terapia fotodinamica ecc. [34], nei cromofori ottupolari è superiore rispetto a quella dei cromofori lineari. In questo ambito appaiono essere estremamente efficaci le strutture ramificate. Per esempio Drobizhev ha dimostrato che nei dendrimeri la sezione trasversale di assorbimento a due fotoni (TPA-cross section, σ_{TPA}) aumenta con il quadrato del numero di cromofori presenti nella molecola [56].

Nel settore dei cromofori ottupolari la trifenilammina è stata spesso utilizzata per le sue proprietà fisiche, fotofisiche ed elettrochimiche quali:

- perfetta configurazione strutturale per la costruzione di molecole ottupolari e ramificate;
- buona solubilità [85];
- elevata capacità di trasportatore di carica [53,67];
- buone proprietà di fluorescenza [86];
- ridotta propensione alla cristallinità [67b].

In particolar modo, i derivati dendritici e le molecole starburst derivanti da triarilammine hanno attirato grande attenzione nel campo degli OLEDs (organic light-emitting diodes), degli OFETs (organic field-effect transistors), delle energie rinnovabili come componenti delle DSSCs (dye-sensitized solar cells), dei sistemi fotorifrattivi, ecc [55e,67b,87].

In considerazione di tutto ciò, si è ritenuto interessante estendere la metodologia di sintesi, usata per i cromofori lineari, alla preparazione dei corrispondenti cromofori triramificati, di tipo $(A-\pi)_3-D$, riportati in figura 3.25. In queste nuove molecole i gruppi

elettron-attrattori restano invariati, mentre la parte centrale elettron-donatrice è costituita dalla trifenilammina.

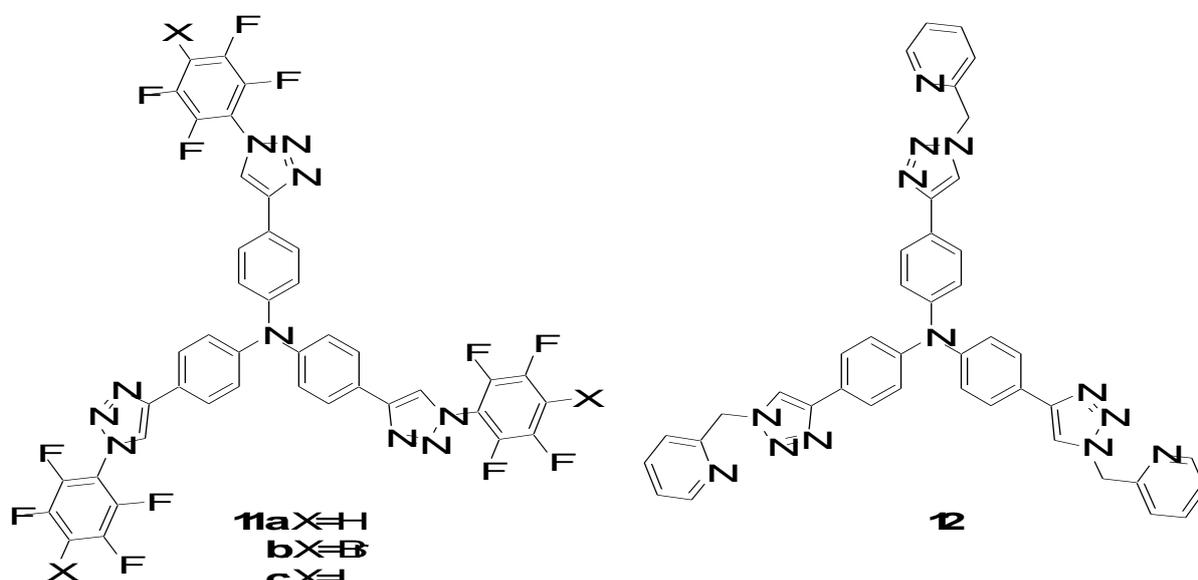
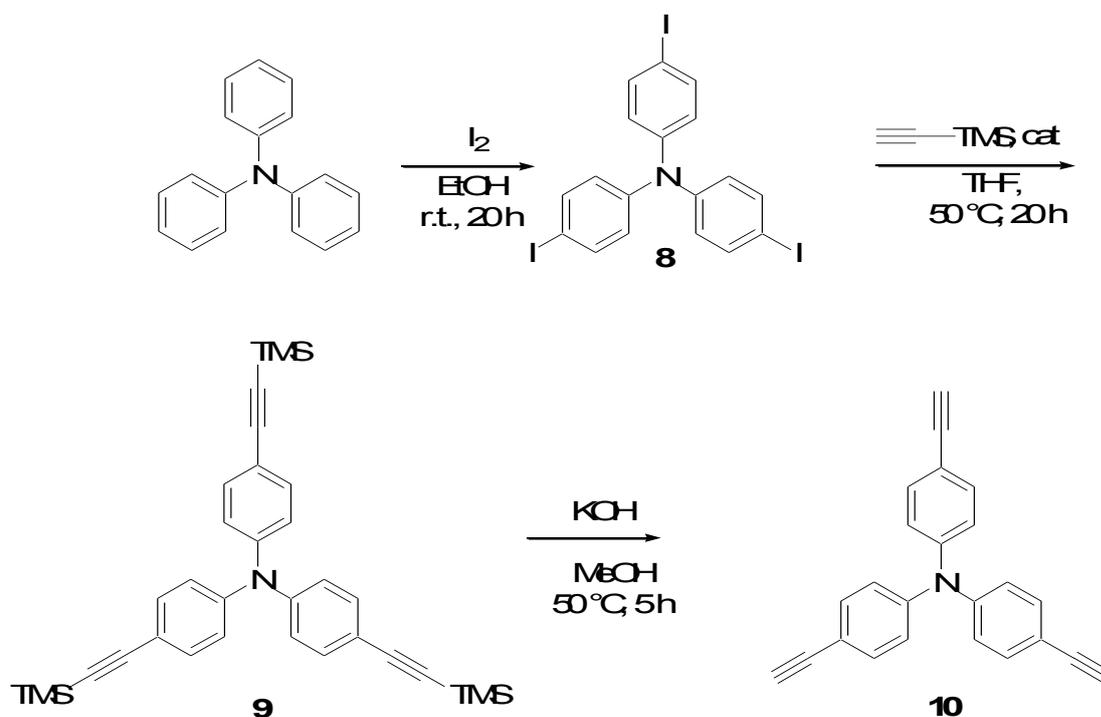


Figura 3.25: cromofori ottupolari basati sulla trifenilammina.

Come nel caso dei cromofori lineari, la strategia di sintesi prevede che l'accoppiamento tra il derivato della trifenilammina e i gruppi elettron-attrattori avvenga mediante reazione di CuAAC. È stato necessario, quindi, sintetizzare la tri-(4-etinil-fenil)-ammina (**10**) (schema 3.7).



Schema 3.7: schema di sintesi della tri-(4-etinil-fenil)-ammina (**10**).

Lo schema di sintesi prevede (i) la iodurazione dei tre anelli benzenici, (ii) la reazione di Sonogashira con un alchino terminale protetto e (iii) la deprotezione dei gruppi etinilici per dare il prodotto desiderato **10**.

La iodurazione della trifenilammina è stata realizzata in accordo con quanto descritto in letteratura utilizzando due diversi sistemi ioduranti, il primo prevede l'uso di KI/KIO₃ [88], il secondo HgO/I₂ [89].

Usando KI/KIO₃ il prodotto tri-iodurato è stato ottenuto con resa del 56%, mentre con HgO/I₂ il prodotto desiderato è stato ottenuto con resa del 86%, per cui questo metodo risulta preferibile al primo.

In entrambi i casi, il prodotto **8** è stato caratterizzato mediante ¹H NMR, che ne conferma la struttura.

La sintesi di **10** a partire da **8** per mezzo della reazione di Sonogashira è stata realizzata seguendo la metodologia riportata da Zheng [88]. Pertanto, **8** è stato fatto reagire con trimetilsililacetilene utilizzando come base Et₃N e come sistema catalitico PdCl₂(PPh₃)₂ (rapporto I/Pd = 80/1), CuI (rapporto Pd/Cu = 4/1) e PPh₃ (rapporto Cu/P = 1/1).

Dopo purificazione mediante cromatografia su gel di silice, il prodotto è stato ottenuto come un solido giallo intenso con una resa del 98%. La struttura del prodotto è stata confermata mediante spettroscopia ¹H NMR. Nello spettro (fig. 3.26) si può osservare, in particolar modo, la presenza di un intenso segnale di integrazione 27 a 0.24 ppm relativo ai segnali dei protoni metilici del gruppo protettore.

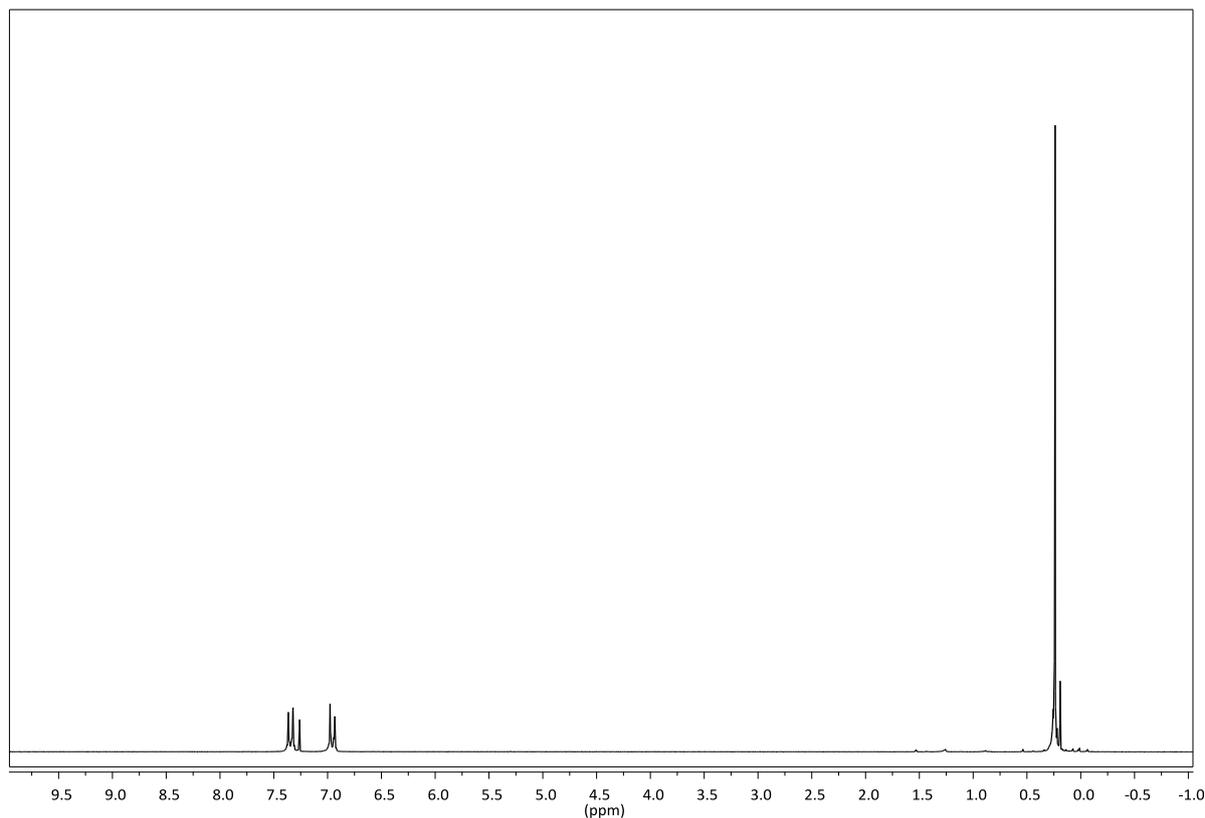


Figura 3.26: spettro ^1H NMR di **9** in CDCl_3 .

La rimozione dei gruppi protettori dal composto **9** è stata eseguita con KOH in metanolo seguendo la procedura di Zheng [88]. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice e il prodotto, ottenuto con resa del 98%, è stato caratterizzato mediante spettroscopia ^1H NMR e ^{13}C NMR.

Nello spettro ^1H NMR (fig. 3.27) si osserva la scomparsa del segnale dei protoni metilici e la comparsa di un singoletto a 3.06 ppm attribuibile ai protoni etinilici. Sono, inoltre, presenti un doppietto a 7.0 ppm attribuibile ai protoni in posizione orto rispetto all'atomo di azoto ed infine a 7.38 ppm vi è il segnale dei protoni in posizione meta rispetto all'atomo di azoto.

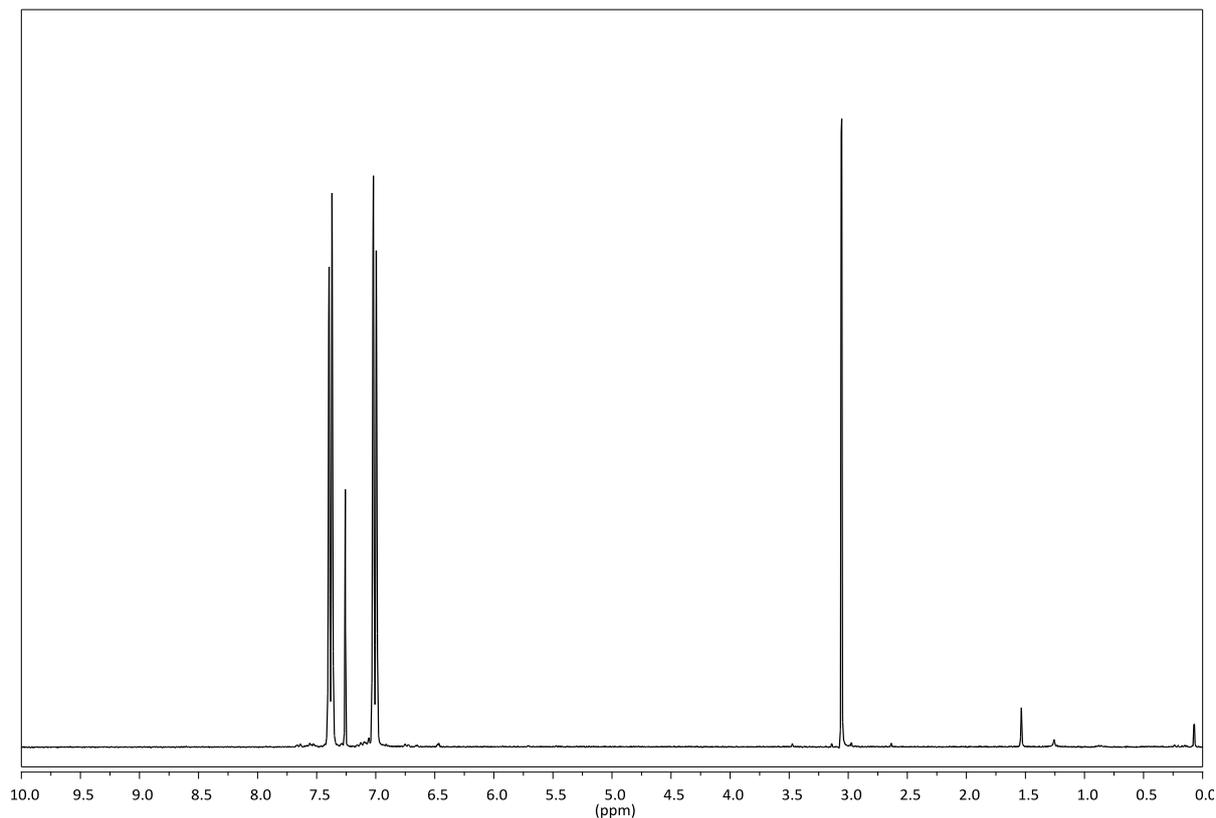


Figura 3.27: spettro ^1H NMR di **10** in CDCl_3 .

L'attribuzione dei segnali dello spettro ^{13}C NMR è stata possibile grazie alla tecnica ^1H , ^{13}C HMQC (fig. 3.28) che ha permesso di distinguere i segnali relativi agli atomi di carbonio in posizione orto e meta all'atomo di azoto ed identificare il segnale dell'atomo di carbonio terziario del gruppo etinilico, che è coincidente con il picco centrale del tripletto 1:1:1 dell'atomo di carbonio del CDCl_3 .

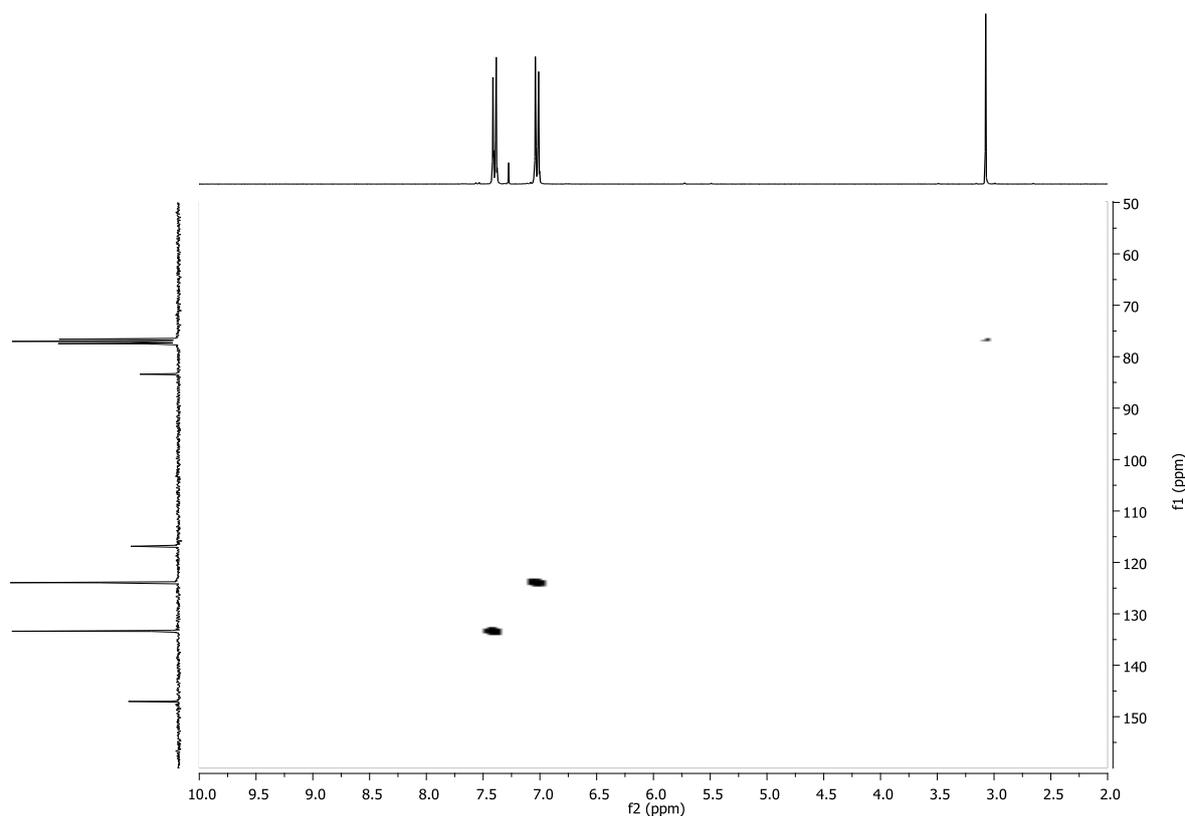


Figura 3.28: spettro ^1H , ^{13}C HMQC di **10** in CDCl_3 .

L'assegnazione dei segnali dello spettro del ^{13}C NMR (fig. 3.29) risulta, quindi, essere la seguente: a 77.16 ppm, coincidente con il segnale del cloroformio deuterato, vi è il segnale del carbonio terziario del sistema etinilico, a 83.5 ppm vi è il segnale dell'atomo di carbonio quaternario del gruppo etinilico, a 117 ppm risuona l'atomo di carbonio in posizione para all'atomo di azoto, a 124.1 e a 133.5 ppm vi sono rispettivamente i segnali dell'atomo del carbonio in posizione meta ed orto all'atomo di azoto ed infine a 147.1 ppm vi è il segnale dell'atomo di carbonio quaternario vicino all'atomo di azoto.

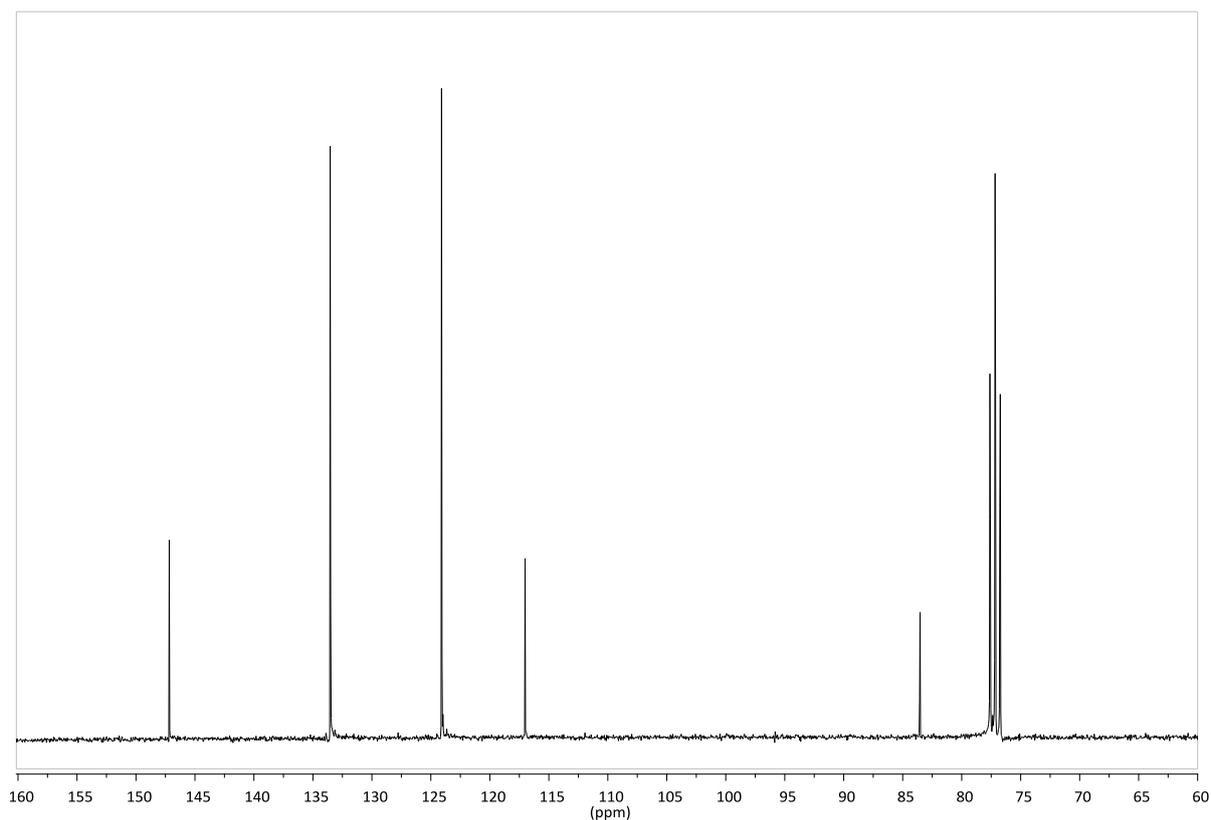
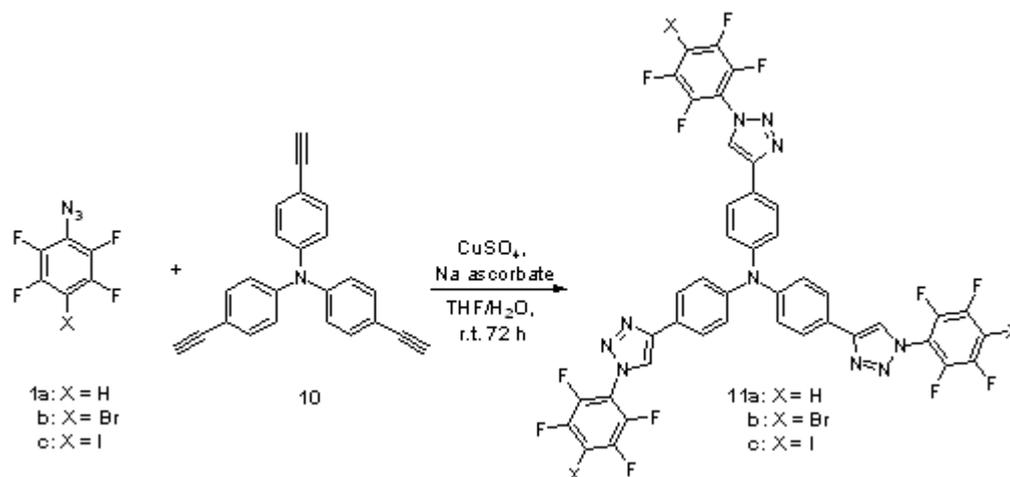


Figura 3.29: spettro ^{13}C NMR di **10** in CDCl_3 .

Per evitare la purificazione cromatografica intermedia si è anche tentato di sintetizzare **10** con una metodologia *one-pot*, effettuando la deprotezione sul grezzo di reazione ottenuto dalla reazione di Sonogashira. In questo caso, però, la resa finale è stata notevolmente inferiore (62%). Ciò suggerisce che è più conveniente purificare il prodotto di *cross-coupling* prima di passare alla reazione di deprotezione.

In accordo con la strategia di sintesi prevista, per ottenere i cromofori **11a-c** il composto **10** è stato fatto reagire con le azidi fluorurate **1a-c** come mostra lo schema 3.8. L'accoppiamento tra **10** e le azidi **1a-c** è stato eseguito utilizzando il sistema catalitico CuSO_4 (3 mol%) e sodio ascorbato (6 mol%) secondo la procedura riportata da Lee [72].



Schema 3.8: reazione CuAAC per la sintesi di **11a-c**.

I cromofori **11a-c** sono stati ottenuti, dopo purificazione cromatografica, con rese rispettivamente del 45% (**11a**), 70% (**11b**) e 41% (**11c**). Essi sono stati caratterizzati mediante ^1H NMR e ^{13}C NMR.

Nello spettro ^1H NMR del composto **11a** (fig. 3.30) si può osservare la scomparsa dei segnali etinilici a 3 ppm e la comparsa di un singoletto, attribuibile ai protoni triazolici, a 8.83 ppm. Si nota inoltre un multipletto a circa 7.8 ppm relativo al protone dell'anello fluorurato la cui molteplicità è dovuta all'accoppiamento con gli atomi di fluoro e i due segnali dei protoni aromatici.

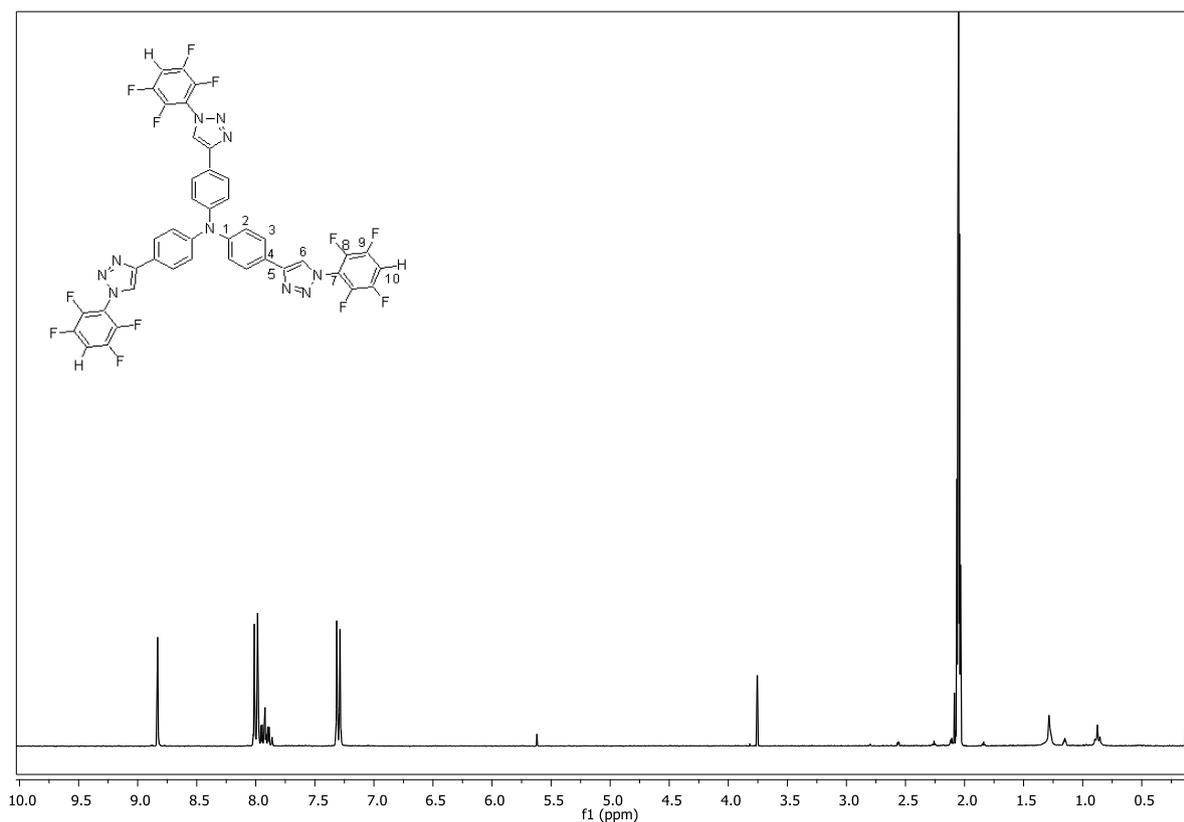


Figura 3.30: spettro ^1H NMR di **11a** in $\text{acetone-}d_6$.

L'assegnazione dei segnali dell'atomo di carbonio è stata effettuata grazie ad analisi bidimensionali ^1H , ^{13}C HMQC (fig. 3.31) e ^1H , ^{13}C HMBC (fig. 3.32).

Tramite lo spettro HMQC è stato possibile attribuire tutti gli atomi di carbonio terziari della molecola, in particolare è stato possibile individuare il segnale C(5), mentre mediante spettro HMBC è stato possibile distinguere i due segnali quaternari molto vicini presenti a circa 148 ppm.

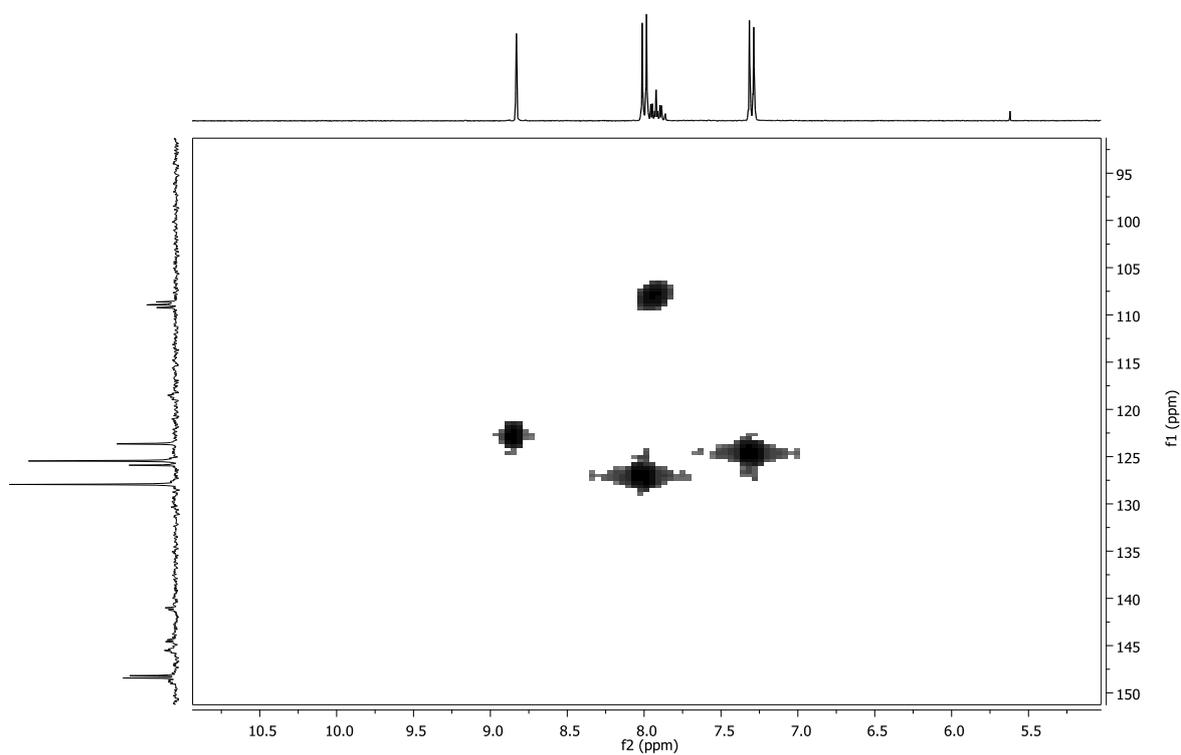


Figura 3.31: spettro ^1H , ^{13}C HMQC di **11a** in acetone- d_6 .

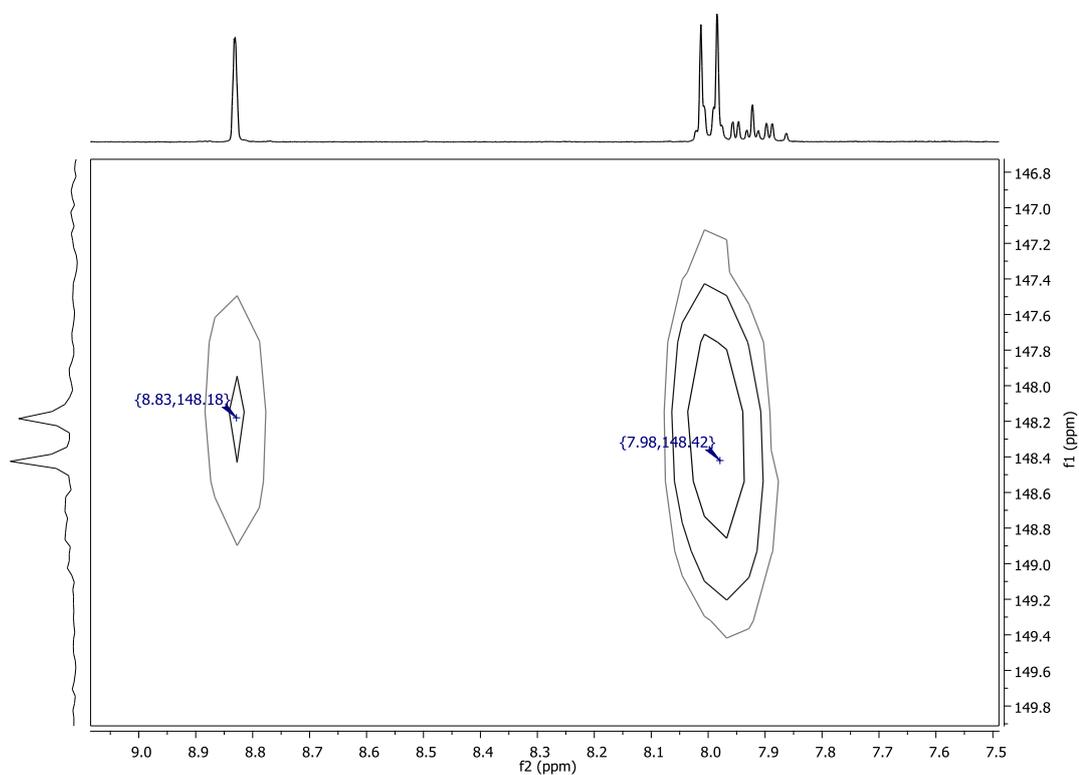


Figura 3.32: particolare dello spettro ^1H , ^{13}C HMBC di **11a** acetone- d_6 .

L'assegnazione dello spettro ^{13}C NMR (fig. 3.33) risulta essere quindi la seguente: a 108.9 è presente un tripletto attribuibile all'atomo di carbonio terziario dell'anello benzenico fluorurato, a 118.5 ppm è presente un debole segnale di C(7), a 123.6 vi è il segnale dell'atomo di carbonio terziario dell'anello triazolico, a 125.4 vi è C(2), a 125.9 ppm risuona C(4) ed a 127.9 ppm il C(3), tra 141 e 148.7 ppm sono presenti una serie di multipletti poco intensi relativi agli atomi di carbonio legati agli atomi di fluoro con cui accoppiano ed infine a 148.1 e 148.4 ppm vi sono rispettivamente i due atomi di carbonio quaternari C(5) e C(1) distinti grazie alla tecnica ^1H , ^{13}C HMBC.

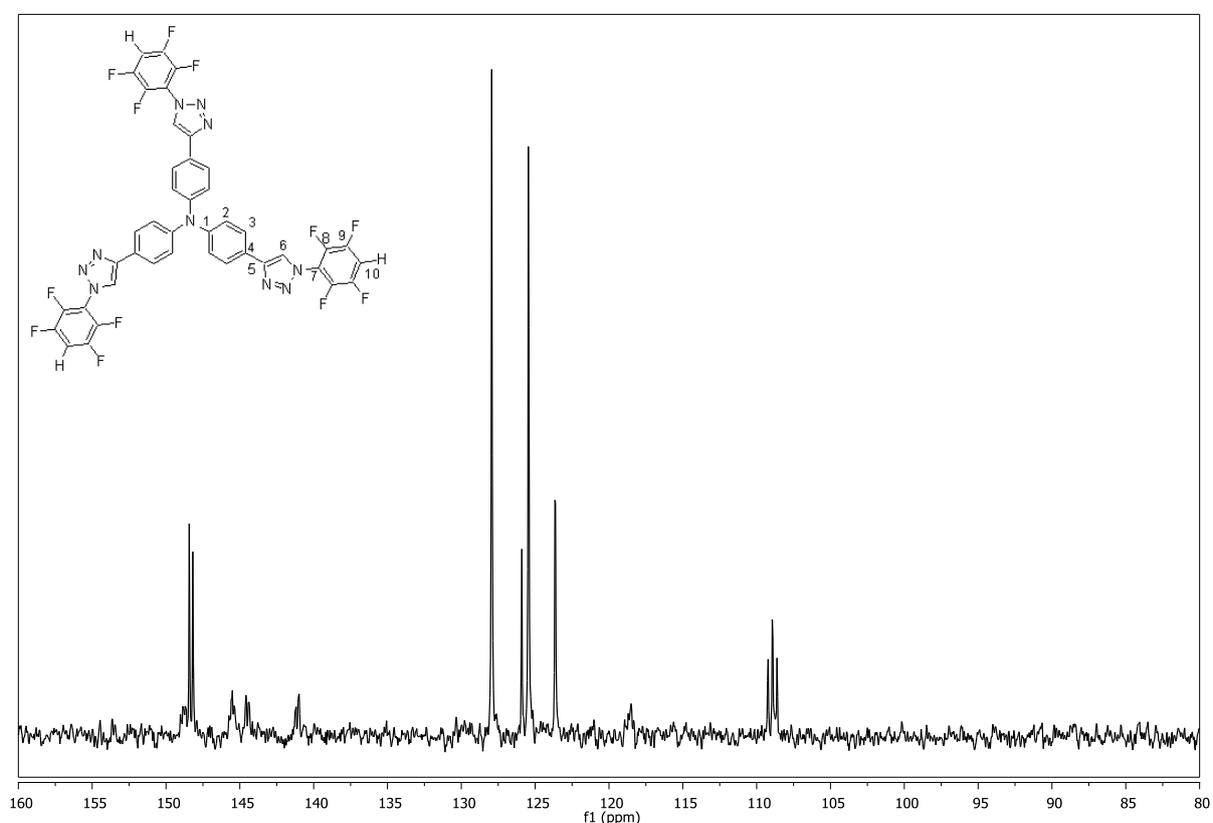
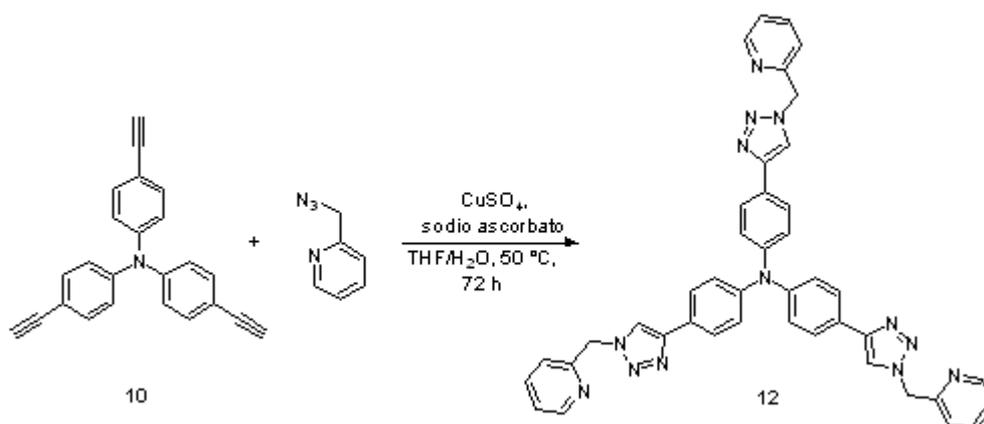


Figura 3.33: particolare dello spettro ^{13}C NMR di **11a** in acetone- d_6 .

Per quanto riguarda gli spettri ^1H NMR e ^{13}C NMR dei cromofori **11b** e **11c** (par. 5.2.4), essi non differiscono in modo significativo dagli spettri di **11a**. L'unica differenza nel caso del cromoforo **11c** è lo spostamento del segnale dell'atomo di carbonio C(10), che risuona a 78 ppm mentre in **11a** risuona a 109 ppm. Ciò è dovuto al forte effetto schermante della nuvola elettronica dell'atomo di iodio.

Infine, il composto **10** è stato fatto reagire con la picolilazide (schema 3.9) seguendo la procedura riportata da Fu [90], per dare il cromoforo **12**. La molecola **12** è un composto di cui è già nota la sintesi, ma non ne sono state studiate le proprietà ottiche. Inoltre, ha delle caratteristiche strutturali che lo rendono adatto ad essere preso come molecola modello per la sintesi di dendrimeri basati sulla trifenilammina.



Schema 3.9: reazione di ciclo addizione per la sintesi di **12**.

Il prodotto **12** è stato ottenuto, dopo purificazione mediante cromatografia su gel di silice, con resa del 63% e caratterizzato mediante spettroscopie ^1H NMR, ^{13}C NMR e tecniche bidimensionali ^1H , ^{13}C HMQC e ^1H , ^{13}C HMBC per confermarne la struttura. Lo spettro ^1H NMR (fig. 3.34) è in accordo con i dati riportati in letteratura da Fu e la completa caratterizzazione è stata resa possibile grazie agli spettri bidimensionali. L'assegnazione dei segnali dello spettro del protone è la seguente: a 5.67 ppm è presente il singoletto dovuto ad H(7), a 7.16 ppm risuonano i protoni aromatici H(2), a 7.25 ppm vi è un multipletto composto dai segnali dei protoni H(11) e i protoni H(9), a circa 7.7 ppm vi è un multipletto in cui si possono distinguere i segnali dei protoni aromatici H(3) e H(10), a 7.91 è presente il segnale del protone triazolico ed, infine, a 8.6 ppm vi è un doppietto relativo al protone piridinico H(12).

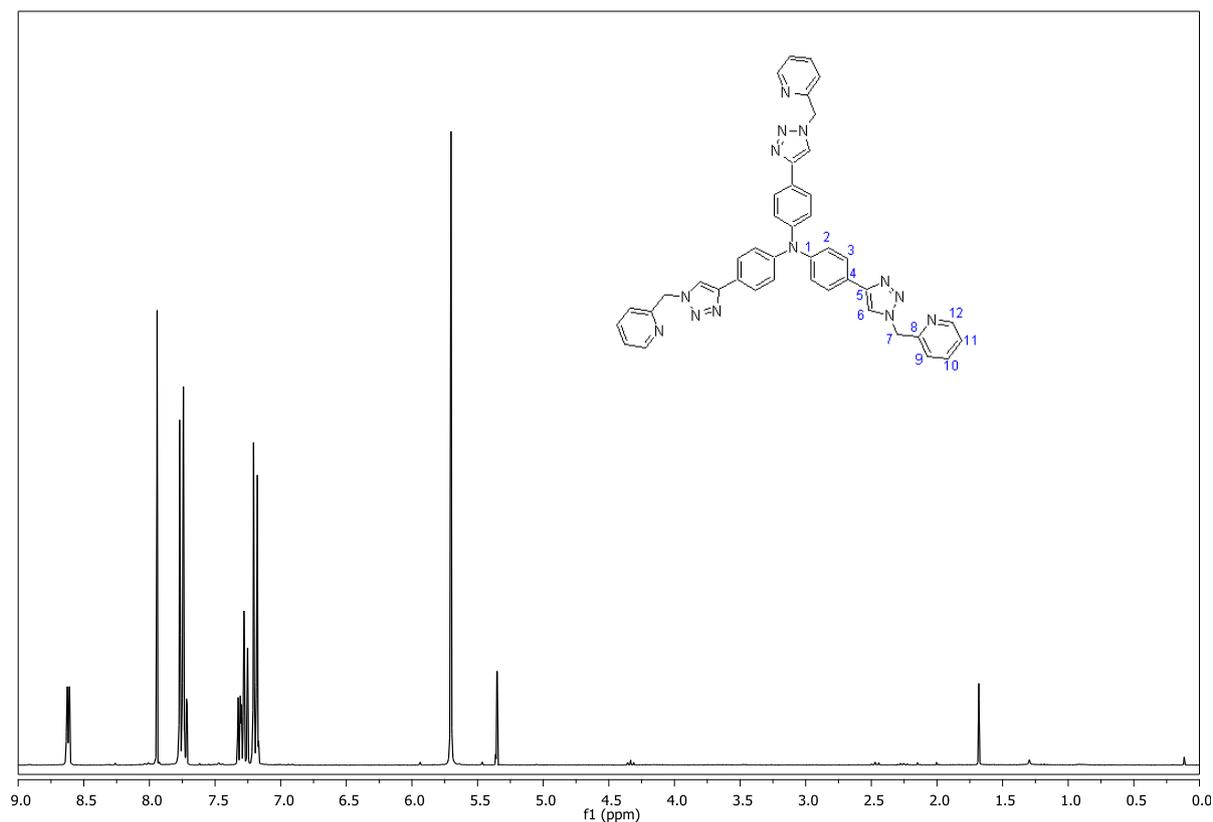


Figura 3.34: particolare dello spettro ^1H NMR di **12** in CD_2Cl_2 .

L'assegnazione dei segnali dello spettro del ^{13}C NMR è stata effettuata grazie allo spettro ^1H , ^{13}C HMQC riportato in figura 3.35 che ha permesso di individuare i segnali degli atomi di carbonio terziari, in particolare dell'atomo di carbonio legato al protone triazolico.

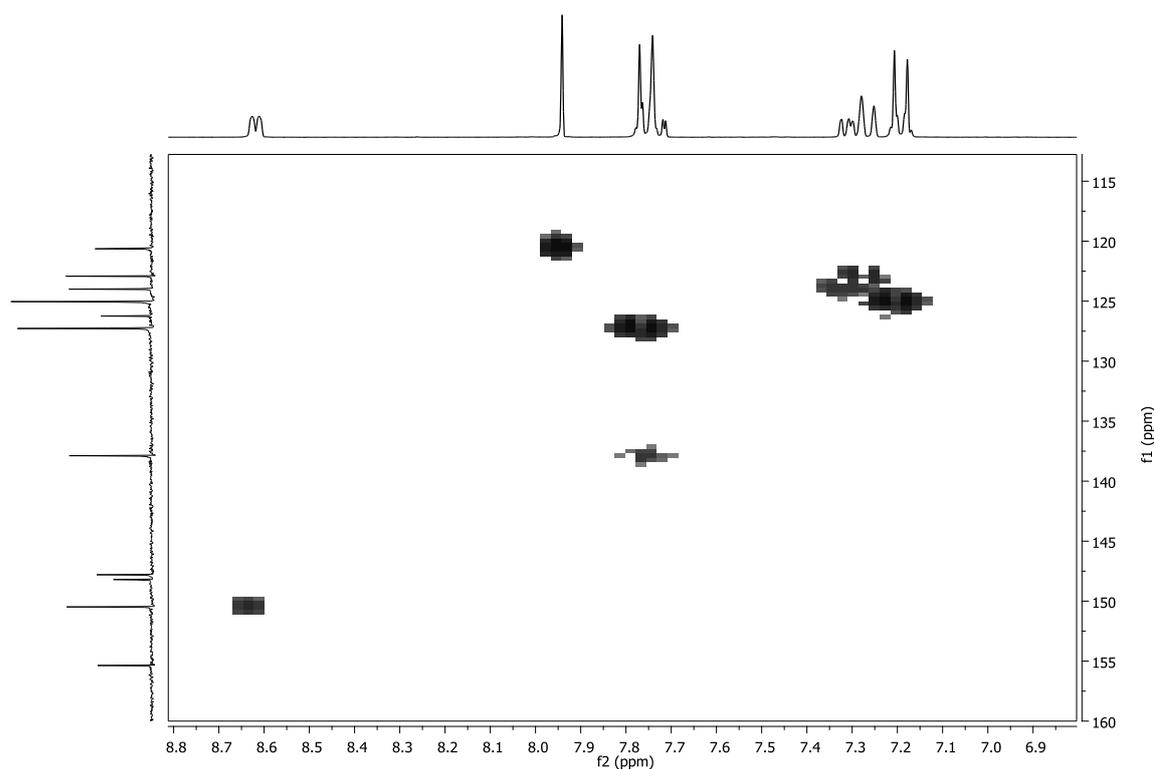


Figura 3.35: spettro ^1H , ^{13}C HMQC di **12** in CD_2Cl_2 .

L'assegnazione dello spettro C-13 (fig. 3.36) è la seguente: a 55.63 ppm vi è il segnale dell'atomo di carbonio metilenico; a 119.9 ppm il segnale del carbonio triazolico primario, a 122,2 ppm risuona il C(9) e a 123.3 il C(11), a 124.4 ppm vi è il segnale di C(2), a 125.5 il carbonio quaternario C(4), a 126.6 ppm risuona il C(3), a 137,2 vi è il segnale del C(10), a 147.1 Il segnale del carbonio quaternario C(1), a 147.1 il segnale del C(5) a 149.5 si trova il segnale del C(12), mentre l'atomo di carbonio quaternario della piridina risuona a 154.7 ppm.

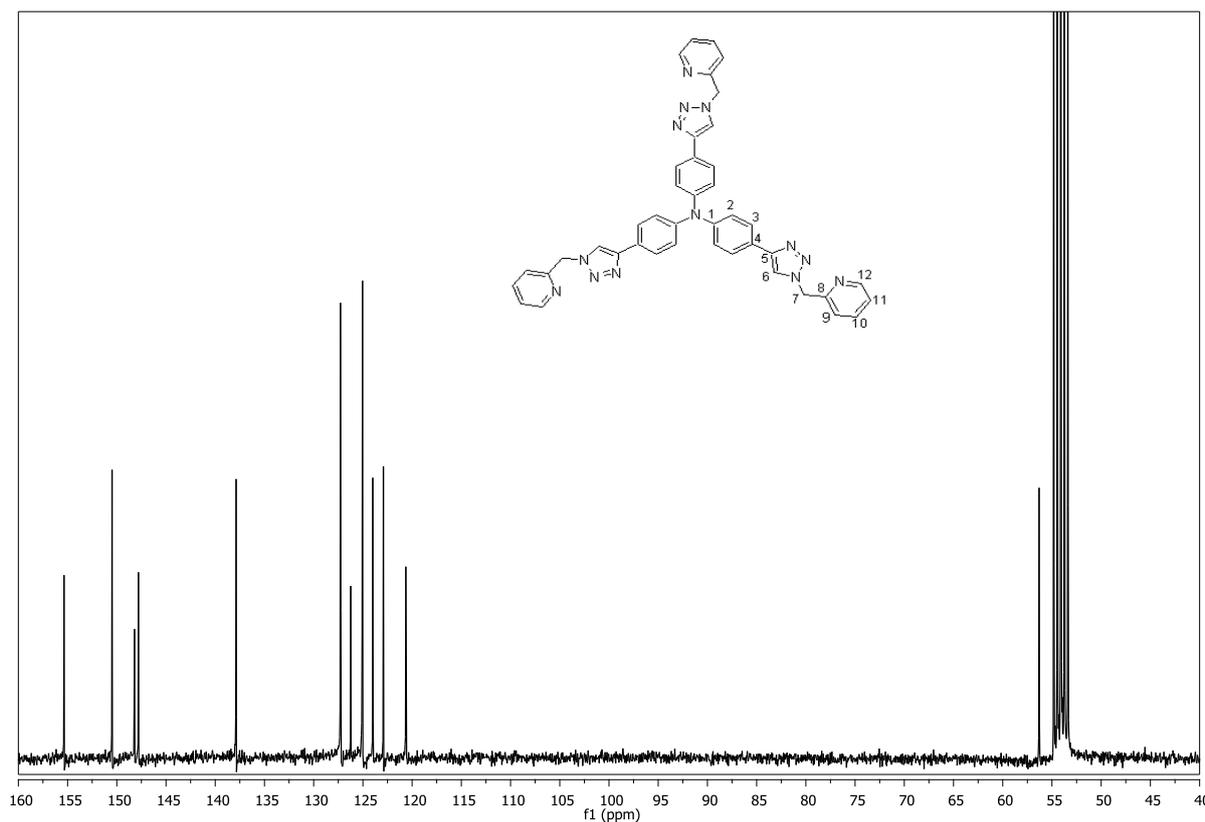


Figura 3.36: spettro ^{13}C NMR di **12** in CD_2Cl_2 .

Sebbene i cromofori triramificati **11a-c** e **12** non siano stati ottenuti con rese molto elevate, in contrasto con quanto ci si aspetta dalla reazione di CuAAC, va in ogni caso sottolineato che i valori delle rese sono paragonabili a quelli dei corrispondenti cromofori lineari.

Inoltre, l'assenza di sottoprodotti derivanti dall'incompleta reazione dei tre gruppi etinilici è una dimostrazione dell'efficacia della reazione CuAAC per l'assemblaggio di strutture ramificate.

3.2.1. Caratterizzazione ottica dei cromofori **11a-c** e **12**

I composti **11a-c** e **12**, oltre ad essere caratterizzati mediante spettroscopia di risonanza magnetica nucleare per confermarne la struttura, sono stati caratterizzati mediante spettroscopie di assorbimento UV/VIS e di emissione in soluzione. Gli spettri di assorbimento UV/VIS ed emissione sono riportati rispettivamente in figura 3.37 (**11a**), 3.38 (**11b**), 3.39 (**11c**) e 3.40 (**12**).

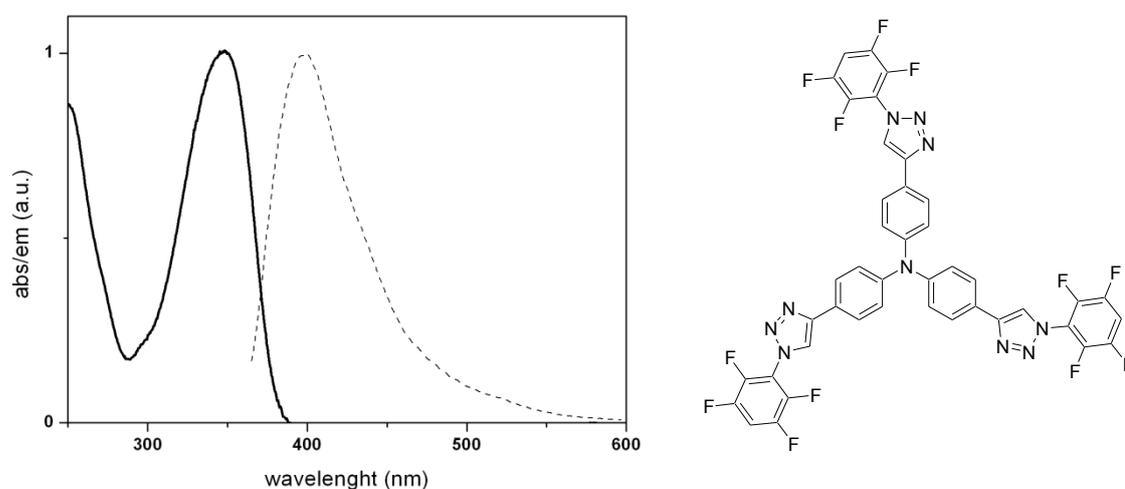


Fig. 3.37: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **11a** in soluzione in CH_2Cl_2 10^{-7} M. (λ di eccitazione 350 nm).

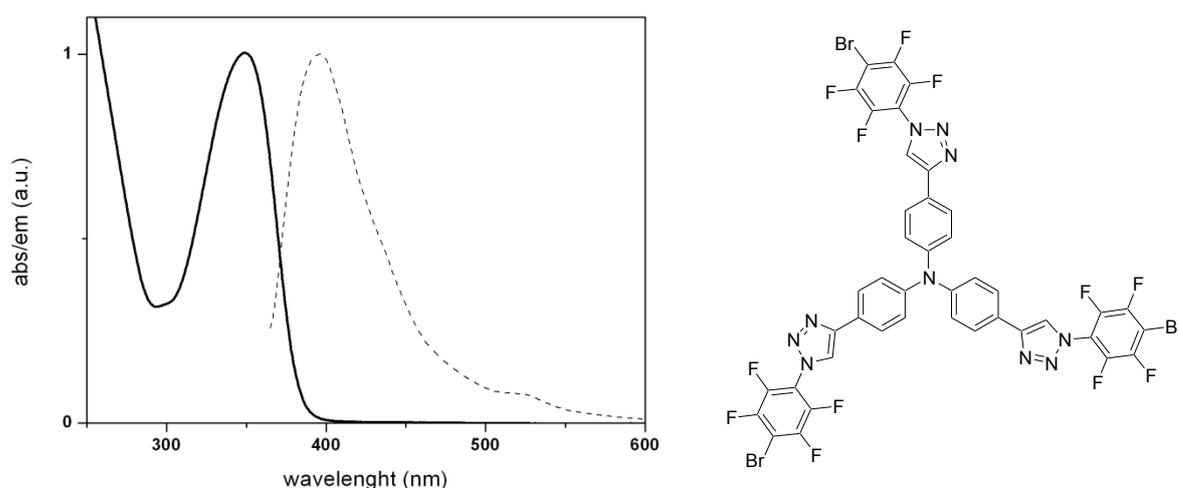


Figura 3.38: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **11b** in soluzione in CH_2Cl_2 10^{-7} M. (λ di eccitazione 350 nm).

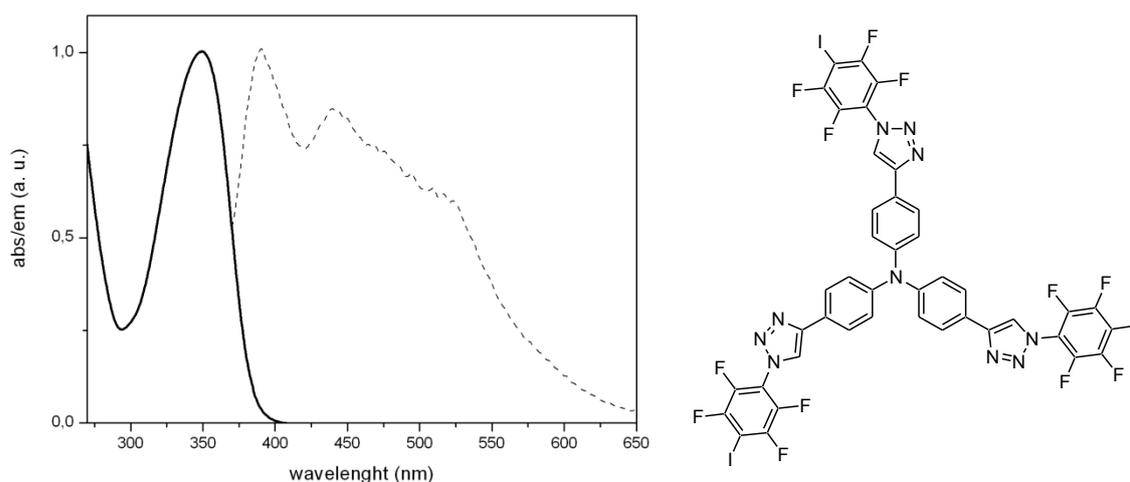


Figura 3.39: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **11c** in soluzione in CH_2Cl_2 10^{-7} M. (λ di eccitazione 350 nm).

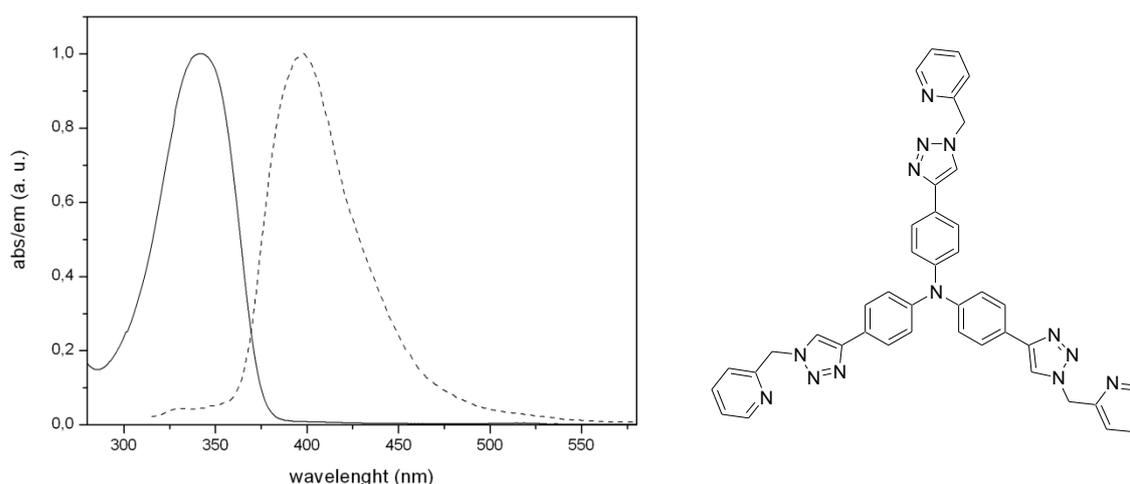


Figura 3.40: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **12** in soluzione in CH_2Cl_2 10^{-7} M. (λ di eccitazione 350 nm).

Come nei cromofori lineari, anche in questo caso, la variazione del sostituente X nei cromofori **11a-c** non influenza il comportamento spettroscopico delle molecole che presentano un massimo di assorbimento a circa 350 nm ed un picco di emissione a circa 400 nm.

Per quel che riguarda **12**, invece, la massima lunghezza d'onda di emissione è 400 nm come per i cromofori ottupolari fluorurati, ma la λ di assorbimento è spostata a 340 nm.

È interessante, comunque, notare che tutti i cromofori ottupolari presentano degli spettri ben definiti ed intensi a concentrazioni basse (10^{-7} M) ed inferiori rispetto ai cromofori lineari (10^{-6} M). Un altro dato importante è che essi emettono nella regione del blu. Ciò li rende molto interessanti per applicazioni negli OLED, settore in cui sono stati fatti grandi progressi per i due colori primari giallo e rosso, ma sono pochi i cromofori organici con elevata stabilità termica ed elettrochimica che emettono nella zona del blu [91]. Sarà quindi molto interessante proseguire gli studi di fluorescenza di queste molecole determinandone altre proprietà come la resa quantica e soprattutto lo spettro di emissione in fase solida per vedere se mantengono l'emissione nel blu.

Si può comunque osservare nei cromofori ottupolari un *red-shift* delle lunghezze d'onda sia per l'assorbimento che per l'emissione rispetto agli omologhi lineari, ciò è noto in letteratura ed è collegato all'allungamento della catena coniugata [36, 67a].

Infine, per quanto riguarda lo studio delle proprietà ottiche di **11a-c** e **12**, purtroppo, non è stato possibile misurare la sezione trasversale di assorbimento a due fotoni (TPA-cross section, σ_{TPA}). È stato, comunque, analizzato l'effetto solvatocromico delle curve di assorbimento e di emissione del cromoforo **11b** per ottenere delle informazioni preliminari sulla proprietà NLO dei cromofori. È noto, infatti, che l'attività ottica non lineare dei cromofori ottupolari è dipendente dalla polarità dei solventi [35, 36, 60]. In particolare, la curva di emissione subisce uno spostamento a lunghezze d'onda maggiori all'aumentare della polarità del solvente, mentre la curva di assorbimento UV/VIS rimane pressoché invariata.

Sono stati, quindi, registrati lo spettro di assorbimento e di emissione del cromoforo **11b** in soluzione di toluene (fig. 3.41). Dagli spettri si può osservare che la curva di assorbimento rimane invariata ($\lambda_{\text{max}} = 300$ nm), mentre la lunghezza d'onda massima dell'emissione ha un lieve spostamento verso il blu. Il picco di emissione, infatti, passa da 400 nm in diclorometano a 385 nm in toluene. Questo è in accordo con i dati riportati in letteratura per questo tipo di strutture.

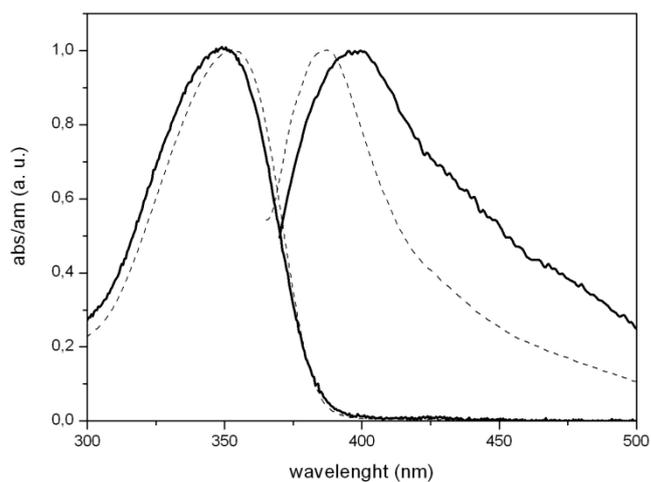


Figura 3.41: spettri normalizzati di assorbimento (dx) e di emissione (dx, λ di eccitazione = 350 nm) di **11b** in soluzione di toluene 10^{-7} M (linea tratteggiata) e di diclorometano 10^{-7} M (linea continua).

Poiché non sono state riscontrate delle differenze negli spettri UV/VIS e di emissione in diclorometano dei cromofori **11a-c** e **12**, è probabile che abbiano un analogo comportamento in toluene. Pertanto, sulla base dei risultati ottenuti con **11b**, è probabile che i cromofori **11a-c** e **12** possiedano attività ottica non lineare, che dovrà essere confermata da altre analisi (TPA-cross section, TPEF, etc).

3.3. Sintesi dei dendrimeri di prima generazione basati sulla trifenilammina

Poiché gli studi preliminari sull'attività ottica del composto **12** hanno fornito risultati incoraggianti, il lavoro di Tesi è proseguito con la sintesi, mediante metodologia convergente, del dendrimero di prima generazione mostrato in figura 3.42.

La strategia di sintesi, che è stata scelta, prevede l'utilizzo della metodologia convergente perché consente di ottenere dendrimeri di elevata purezza, grazie all'elevata efficacia degli stadi di attivazione ed accoppiamento.

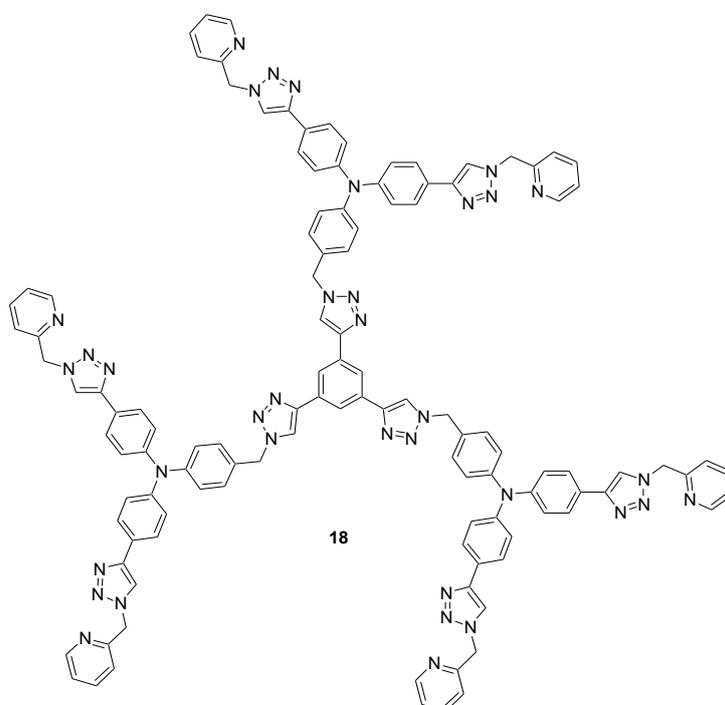
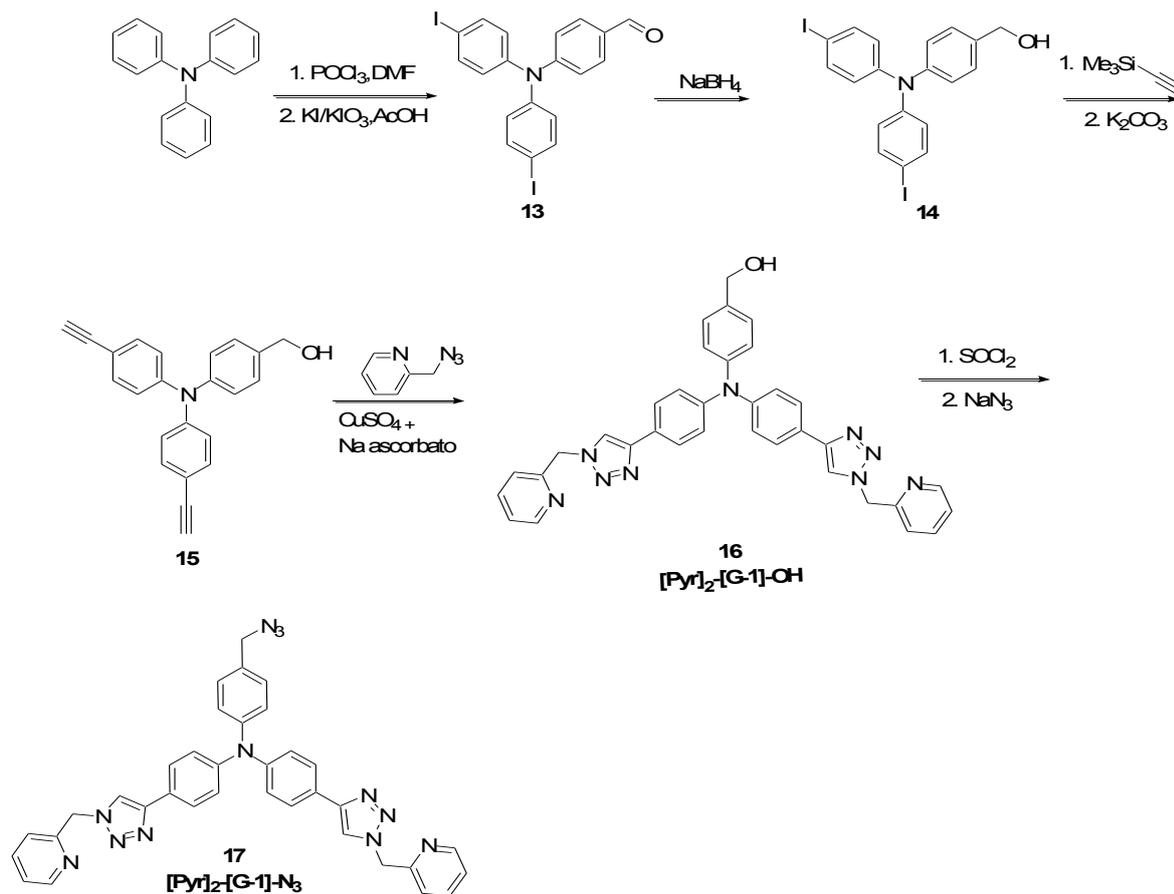


Figura 3.42: dendrimero di prima generazione $[Pyr]_6-[G-1]_3-[Ph]$.

Per realizzare, quindi, il dendrimero mostrato in figura 3.42 è stato necessario preparare innanzitutto il dendrone di prima generazione $[Pyr]_2-[G-1]-N_3$ (**17**) secondo la strategia di sintesi mostrata nello schema 3.10.



Schema 3.10: strategia di sintesi per il dendrone $[\text{Pyr}]_2\text{-[G-1]-N}_3$ (17).

La strategia di sintesi progettata per realizzare il dendrone 17, a partire dalla trifetilammina, si articola nei seguenti passaggi:

- 1 formilazione di un anello benzenico della trifetilammina;
- 2 iodurazione degli altri due anelli benzenici;
- 3 riduzione del gruppo aldeidico ad alcol;
- 4 reazione di Sonogashira e successiva deprotezione dei gruppi etinilici;
- 5 funzionalizzazione mediante reazione di CuAAC dei gruppi etinilici con la picolilazide;
- 6 clorurazione del gruppo ossidrilico;
- 7 trasformazione del punto focale in azide.

Come per la sintesi dei cromofori NLO, la ciclo addizione tra alchini e azidi catalizzata da Cu(I) riveste un ruolo chiave. Nel caso della sintesi dei dendrimeri, questa reazione verrà utilizzata per assemblare le tre parti strutturali del dendrimero: il gruppo funzionale terminale, il mattone molecolare ed il nocciolo.

Il primo passaggio della sintesi del dendrimero **18**, prevede la sintesi della 4-(difenilammino)-benzaldeide per mezzo della reazione di formilazione di Vilsmeier.

Seguendo la procedura riportata da Park [92], la trifenilammina è stata fatta reagire con POCl₃ e DMF, che ha la duplice funzione di reagente e solvente, per dare, dopo purificazione cromatografica su gel di silice, il prodotto desiderato con resa dell' 87%.

La struttura del prodotto è stata confermata per mezzo della spettroscopia ¹H NMR.

La 4-difenilammino-benzaldeide, quindi, è stata fatta reagire con KI e KIO₃ in acido acetico glaciale [67b] per dare il composto **13**. Dopo purificazione il solido ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi ¹H NMR che confermava l'ottenimento di **13** con resa del 96%.

La riduzione del gruppo aldeidico di **13** è stata fatta utilizzando NaBH₄ come agente riducente seguendo la procedura di Bakkari [93]. Il composto **13**, dopo riduzione e purificazione cromatografica dava **14** come un solido bianco con resa del 98%.

La caratterizzazione spettroscopica mediante risonanza magnetica permette di confermare la struttura di **14**.

Nello spettro ¹H NMR (fig. 3.43) si può, infatti, osservare a 4.63 ppm un singoletto attribuibile ai segnali dei protoni metilenici derivanti dalla riduzione del gruppo aldeidico.

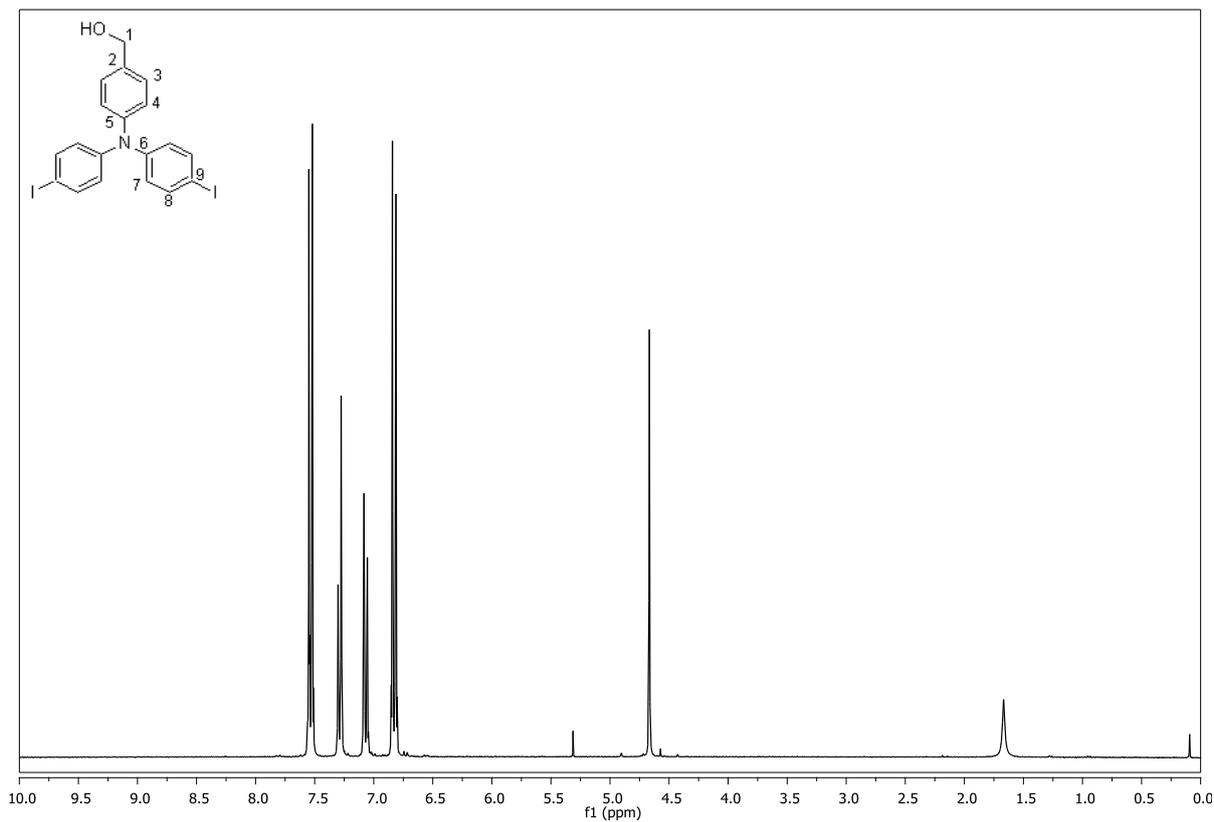


Figura 3.43: spettro ^1H NMR di **14** in CDCl_3 .

Per quanto riguarda l'assegnazione dei segnali di ^{13}C NMR e la distinzione tra i protoni H(3)/H(4) e H(7)/H(8), ciò è stato possibile per mezzo delle tecniche bidimensionali ^1H , ^{13}C HMQC (fig. 3.44) e ^1H , ^{13}C HMBC (fig. 3.45).

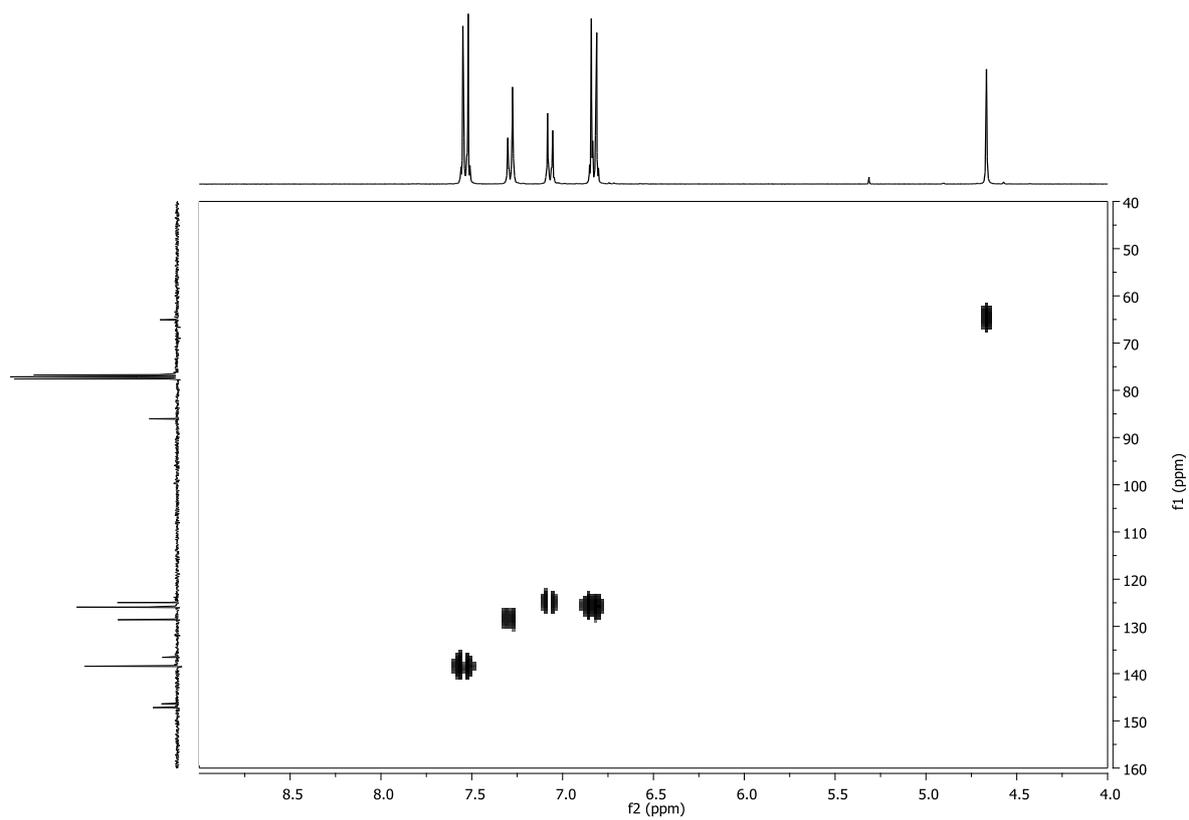


Figura 3.44: spettro ^1H , ^{13}C HMQC di **14** in CDCl_3 .

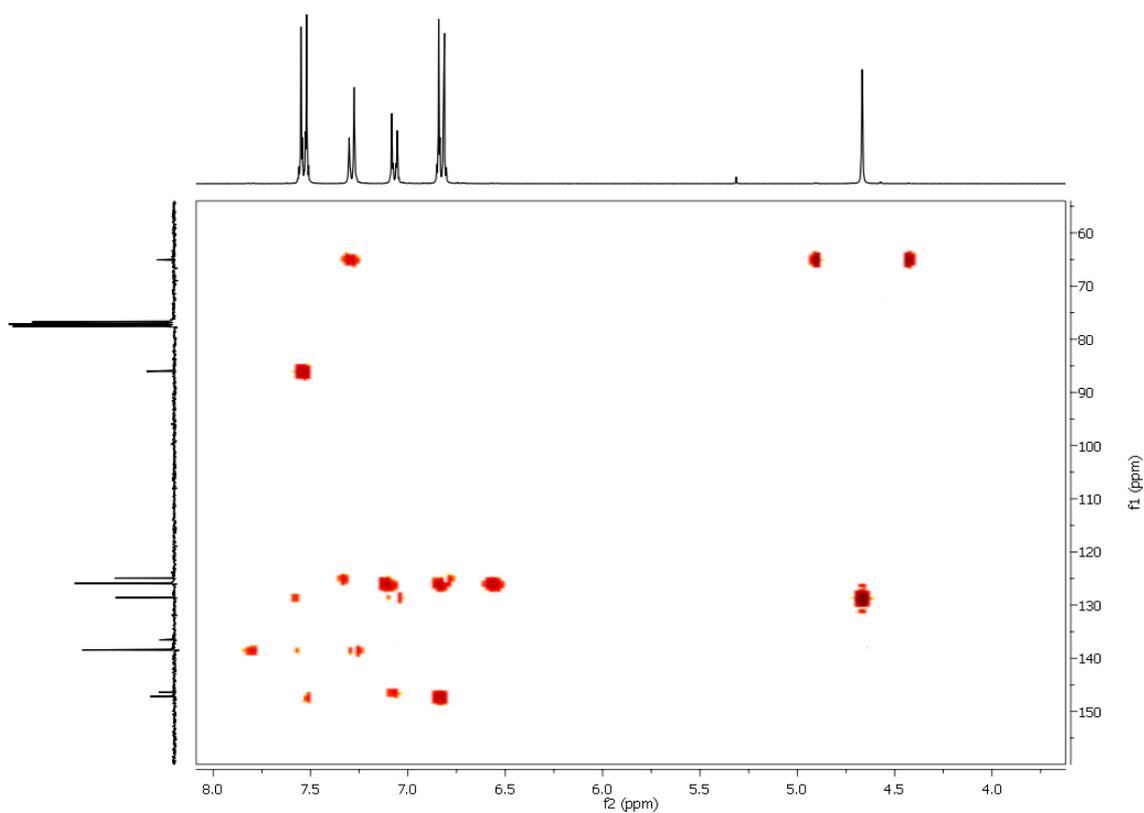


Fig. 3.45: spettro ^1H , ^{13}C HMBC di **14** in CDCl_3 .

In particolare, nello spettro HMBC (fig. 3.45), si può osservare la correlazione tra il segnale dei protoni metilenici e il segnale dell'atomo di carbonio a 128.6 ppm attribuito mediante HMQC al protone a 7.30 ppm permettendo quindi di discernere tra H(3) (7.30 ppm) e H(4) (7.07 ppm). Inoltre, si può notare la correlazione tra il segnale del protone a 7.53 ppm con il segnale di C(9) a 88.1 ppm, permettendo così di stabilire che il segnale a 7.53 ppm è relativo al protone H(8), mentre il segnale a 6.83 ppm, per esclusione, è il segnale del protone H(7).

Sulla base di queste considerazioni, i segnali presenti nello spettro ^{13}C NMR (fig. 3.46) sono stati assegnati all'atomo di carbonio metilenico (65 ppm), a C(9) (88.1 ppm), a C(4) (124.9 ppm), a C(7) (125.9 ppm), a C(3) (128.6 ppm), a C(2) (136.5 ppm), a C(8) (138.4 ppm), a C(5) (146.4 ppm) ed infine a C(6) (147.2 ppm).

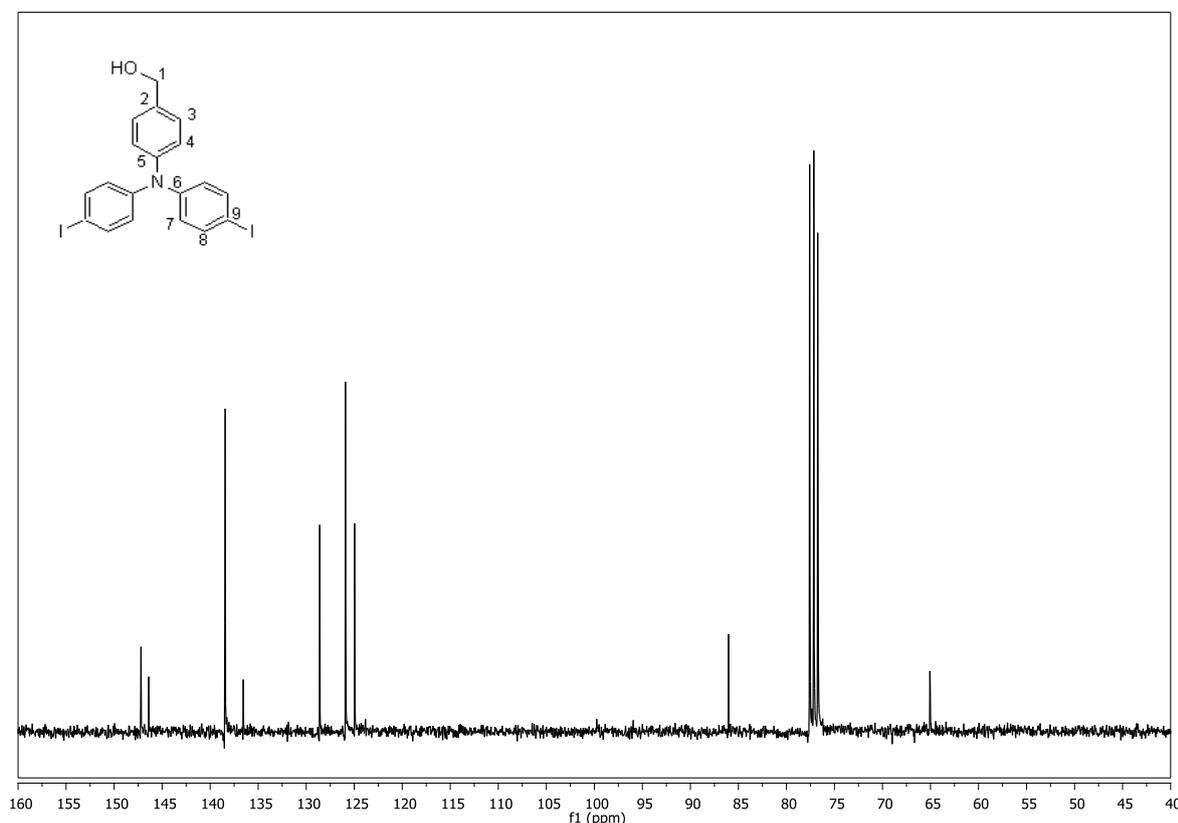


Figura 3.46: spettro ^{13}C NMR di **14** in CDCl_3 .

La sintesi della molecola **15** non è nota e si è scelto di realizzarla mediante reazione di Sonogashira secondo la procedura riportata da Köhlhoffer [94], che utilizza il sistema catalitico generato *in situ* a partire da $P(t\text{-Bu})_3$ e un complesso precursore di palladio. Questo sistema catalitico consente di operare in condizione più blande rispetto ai catalizzatori comunemente utilizzati come il $Pd(PPh_3)_4$ ed il $PdCl_2(PPh_3)_2$. La reazione di Sonogashira è stata, quindi, eseguita sciogliendo **14** e trimetilsililacetilene in diisopropilammina, utilizzata sia come solvente che come base, e aggiungendo il sistema catalitico $[Pd(C_3H_5)Cl]_2$, $[H(t\text{-Bu})_3P]^+Br^-$ e CuI con un rapporto Pd/I pari a 100/1 e un rapporto Pd/P/Cu pari a 4/8/3.

L'uso della fosfina sotto forma di sale consente di ovviare al problema dell'instabilità di $P(t\text{-Bu})_3$ all'aria. È stato dimostrato, infatti, che il sale $[H(t\text{-Bu})_3P]^+Br^-$, in presenza di una base sufficientemente forte, viene deprotonato liberando la fosfina $P(t\text{-Bu})_3$ che può, quindi, partecipare alla formazione della specie cataliticamente attiva [95].

La reazione di Sonogashira è stata monitorata mediante cromatografia su strato sottile, ma dopo 72 h si osservava che il reagente non raggiungeva la completa conversione. La reazione è stata, quindi, ripetuta raddoppiando la quantità di catalizzatore, ma anche in questo caso non si è ottenuta una completa conversione del reagente.

Un attento esame della letteratura ha messo in evidenza un lavoro di McIlroy in cui la reazione di Sonogashira viene fatta in presenza di $P(t\text{-Bu})_3$ per substrati bromurati, mentre con substrati iodurati viene utilizzata la trifenilfosfina [96].

Pertanto, è stato cambiato il sistema catalitico utilizzando 5 mol% di $Pd(PPh_3)_4$ e 5 mol% di CuI secondo la procedura riportata da Fang [97]. Questa metodologia ha permesso di ottenere il composto desiderato con una resa del 74% e ci ha spinto ad approfondire lo studio sulla reazione al fine di ottimizzarne le condizioni. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.2.

Tabella 3.2: risultati della reazione di Sonogashira su **14** con Pd(PPh₃)₄.

Prova n.	Catalizzatore	Sub/Pd (mol/mol)	T (°C)	Resa (%)
1	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	20/1	80	74
2	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	40/1	80	82
3	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	80/1	80	87
4	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	80/1	50	88
5	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	160/1	50	88

Condizioni di reazione: substrato (0.75 mmol), alchino (1.8 mmol), Pd/Cu = 1/1, base = (*i*-Pr)₂NH, solvente = toluene, t = 20 h

Dalla tabella 3.2 emerge che, utilizzando il sistema catalitico Pd(PPh₃)₄/CuI, si può ottenere il prodotto con buone rese (88%) diminuendo sia la quantità di catalizzatore che la temperatura di reazione.

La caratterizzazione spettroscopica del prodotto ottenuto dalla reazione di Sonogashira, purificato mediante cromatografia su gel di silice, conferma la struttura della molecola.

Nello spettro protonico (fig. 3.47) si può, infatti, osservare la comparsa di un segnale a 0.23 ppm attribuibile ai protoni metilici del gruppo protettore. La conferma dell'avvenuto *cross-coupling* si osserva anche nello spettro ¹³C NMR (fig. 3.48) dove è presente 0.26 ppm il segnale dell'atomo di carbonio primario del gruppo protettore.

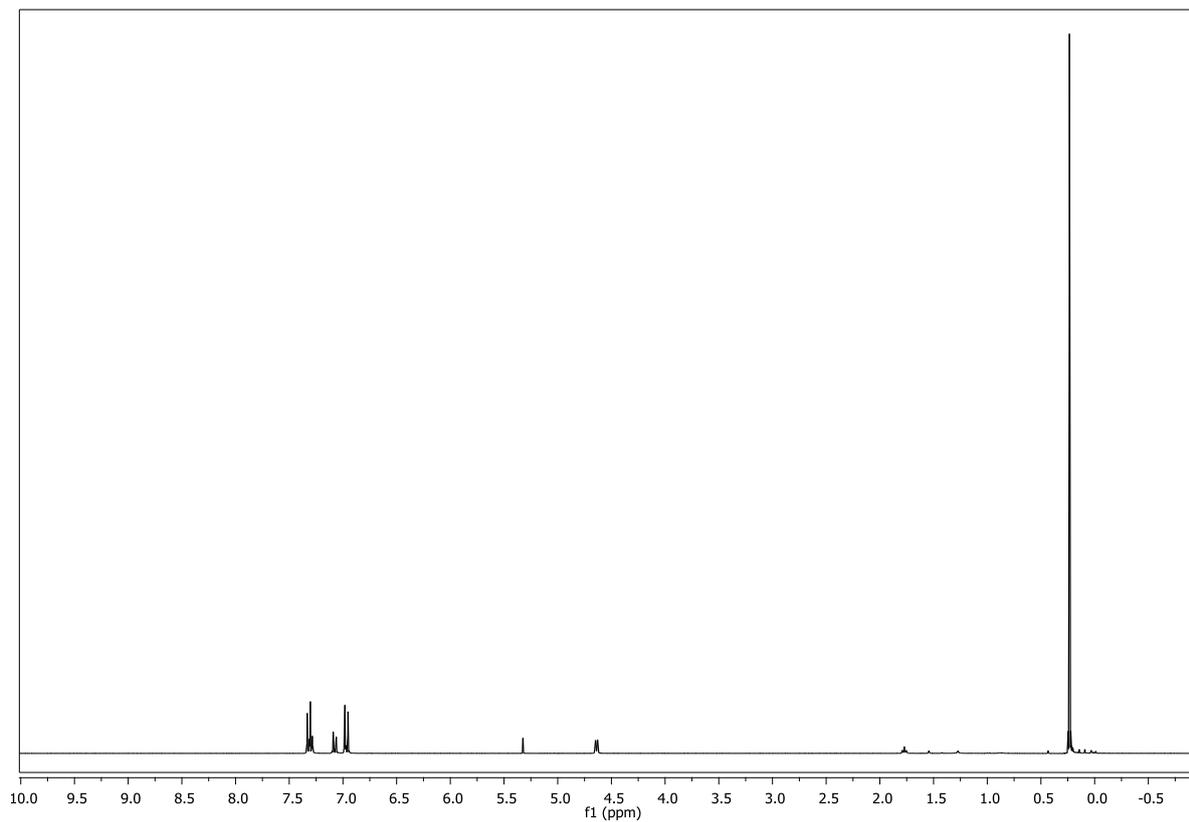


Figura 3.47: Spettro ^1H NMR di (4-(bis(4-((trimethylsilyl)etynil)fenil)amino)fenil)metanolo in CD_2Cl_2 .

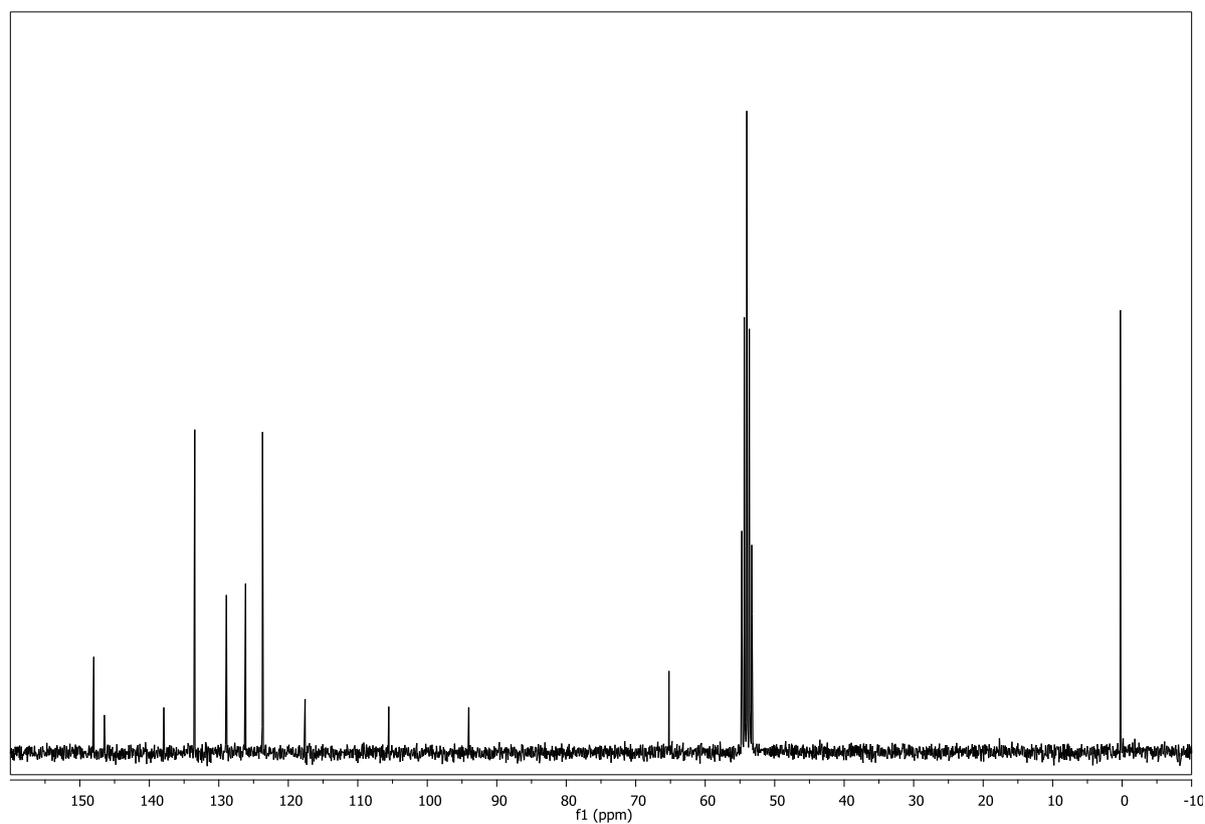


Figura 3.48: spettro ^{13}C NMR di (4-(bis(4-((trimethylsilyl)etynil)fenil)amino)fenil)metanolo in CD_2Cl_2 .

La successiva rimozione dei gruppi protettori dei gruppi etinilici, per ottenere **15**, è stata eseguita seguendo la metodologia riportata da Fang che prevede l'uso di K_2CO_3 come base [97]. Il prodotto **15**, dopo purificazione cromatografica, è stato ottenuto con resa del 98% e caratterizzato mediante spettroscopia di risonanza magnetica.

Nello spettro 1H NMR (fig. 3.49) si possono osservare: a 1.95 ppm un segnale broad relativo al protone del gruppo ossidrilico, a 3.10 ppm un singoletto attribuibile ai protoni etinilici, a 4.64 un doppietto attribuibile ai protoni metilenici, a 7 ppm un doppietto di H(7), a 7.05 ppm un doppietto di H(4), a 7.3 ppm un segnale attribuibile a H(3) ed, infine, a 7.35 ppm un doppietto relativo ai protoni aromatici vicini al gruppo acetilenico.

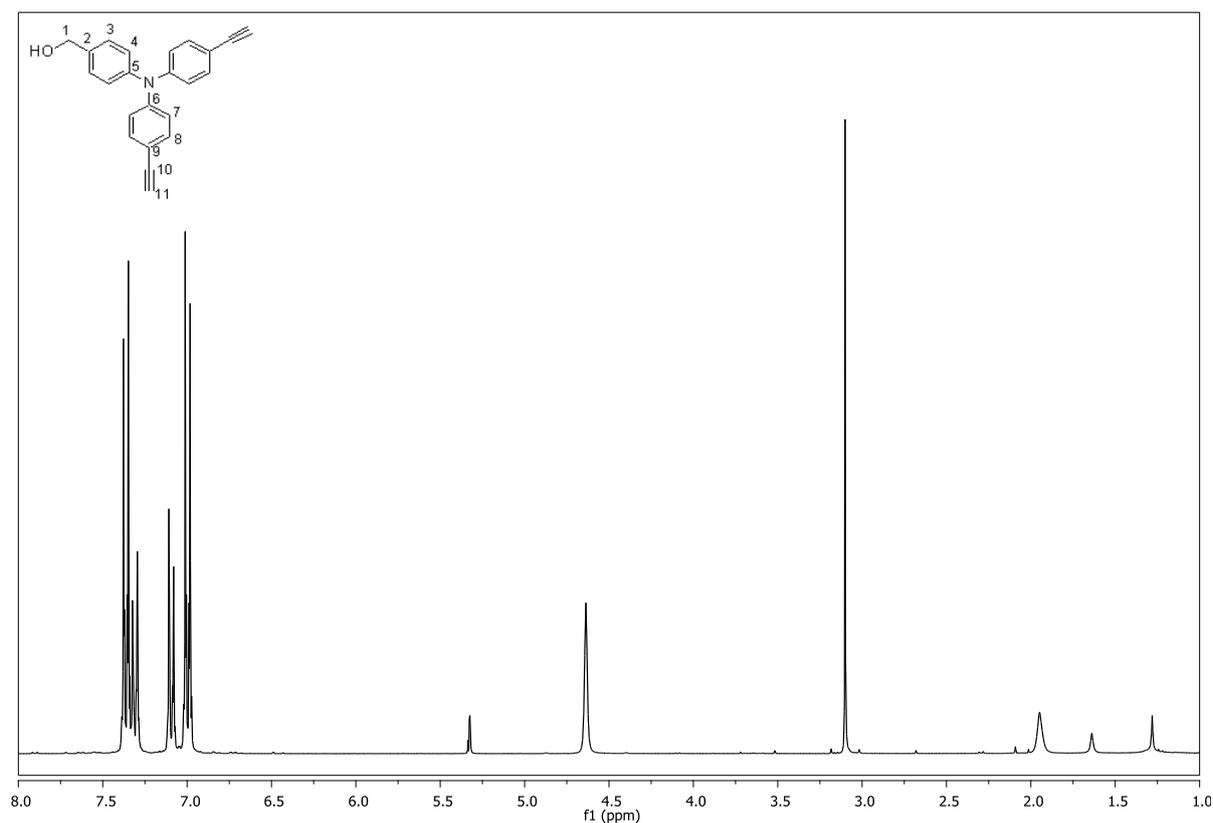


Figura 3.49: spettro 1H NMR di **15** in $CDCl_3$.

Anche i segnali presenti nello spettro di ^{13}C NMR (fig. 3.50) sono in accordo con la struttura del prodotto. Si osservano, infatti, a 65.4 ppm gli atomi di carbonio secondari, a 77.1 gli atomi di carbonio terziari del gruppo etinilico, a 84.1 ppm l'atomo di carbonio quaternario del gruppo etinilico, a 116.4 ppm i segnali di C(9), a 123.7 ppm i segnali di C(7), a 126.2 ppm i segnali di C(4), a 128.9 ppm vi sono i segnali di C(3) a 133.7 ppm i segnali di C(8), a 138 ppm i segnali di C(2), a 146.4 ppm si trovano i segnali di C(5) ed, infine, a 148.2 ppm vi sono i segnali di C(6).

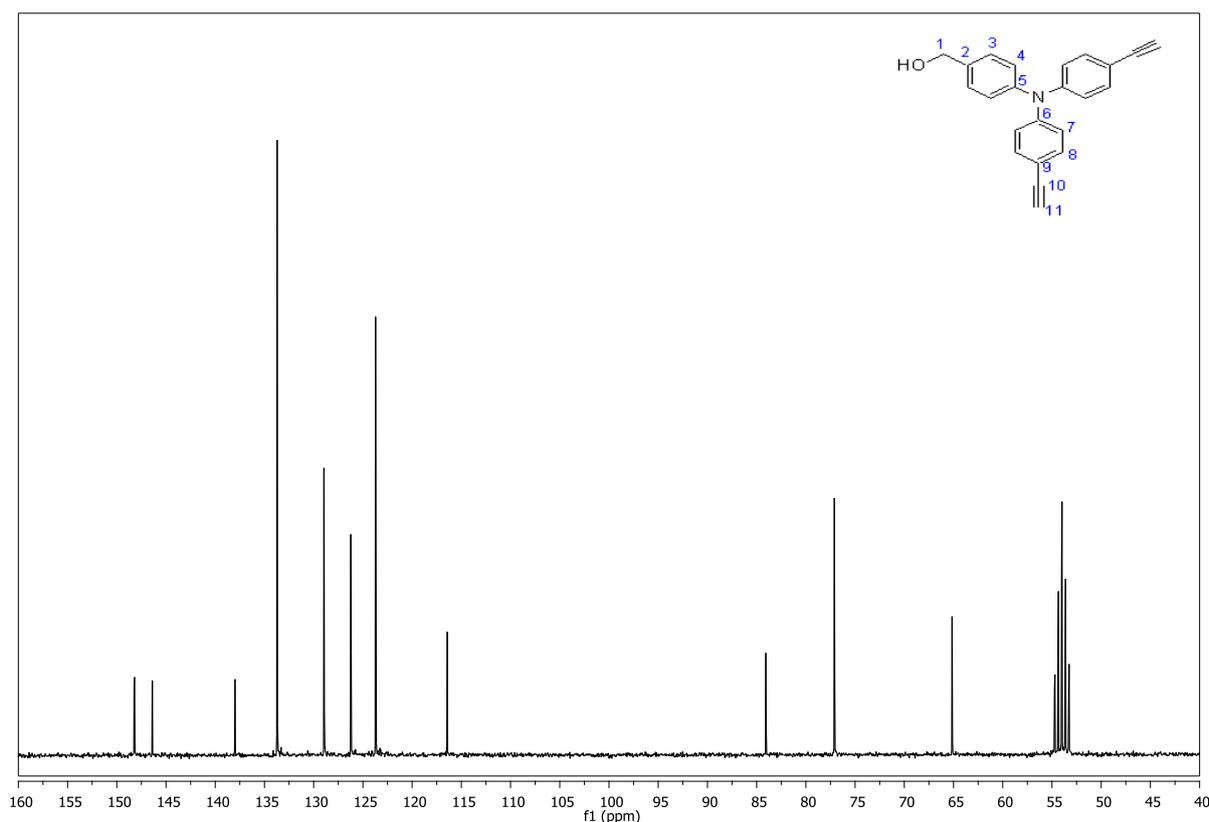


Figura 3.50: spettro ^{13}C NMR di 4-(bis(4-etinilfenil)amino)fenil)metanolo in CD_2Cl_2

Il passaggio successivo della sintesi è la funzionalizzazione delle estremità etiniliche di **15** per ottenere il dendrone **16**, che presenta sulla superficie due residui piridinici. Pertanto, **15** è stato fatto reagire con la picolil azide utilizzando CuSO_4 (10 mol%) e sodio ascorbato (20 mol%) seguendo la procedura di Lee [72]. Il prodotto ottenuto è stato purificato per precipitazione con etere dietilico per dare **16** con resa del 97%. Il composto **16**, quindi, è stato caratterizzato mediante analisi ^1H NMR e ^{13}C NMR che ne hanno confermato la struttura.

Nello spettro protonico (fig. 3.51) si osserva a 4.48 ppm un doppietto relativo al protone H(1), a 5.15 ppm il segnale del gruppo –OH che si manifesta come un tripletto ben risolto, a 5.75 ppm un singoletto per i protoni H(12), a 7.05 ppm un multipletto per i protoni aromatici H(4) e H(7), a 7.30 ppm un multipletto che comprende i segnali H(3), H(14) e H(16), attribuiti grazie alle costanti di accoppiamento, a 7.8 ppm un multipletto dei protoni H(8) e H(15) ed, infine, a 8.5 un multipletto composto dai protoni piridinici H(17) ed il protone triazolico. L'integrazione di questo ultimo multipletto conferma l'avvenuta reazione di CuAAc su entrambi i gruppi etinilici.

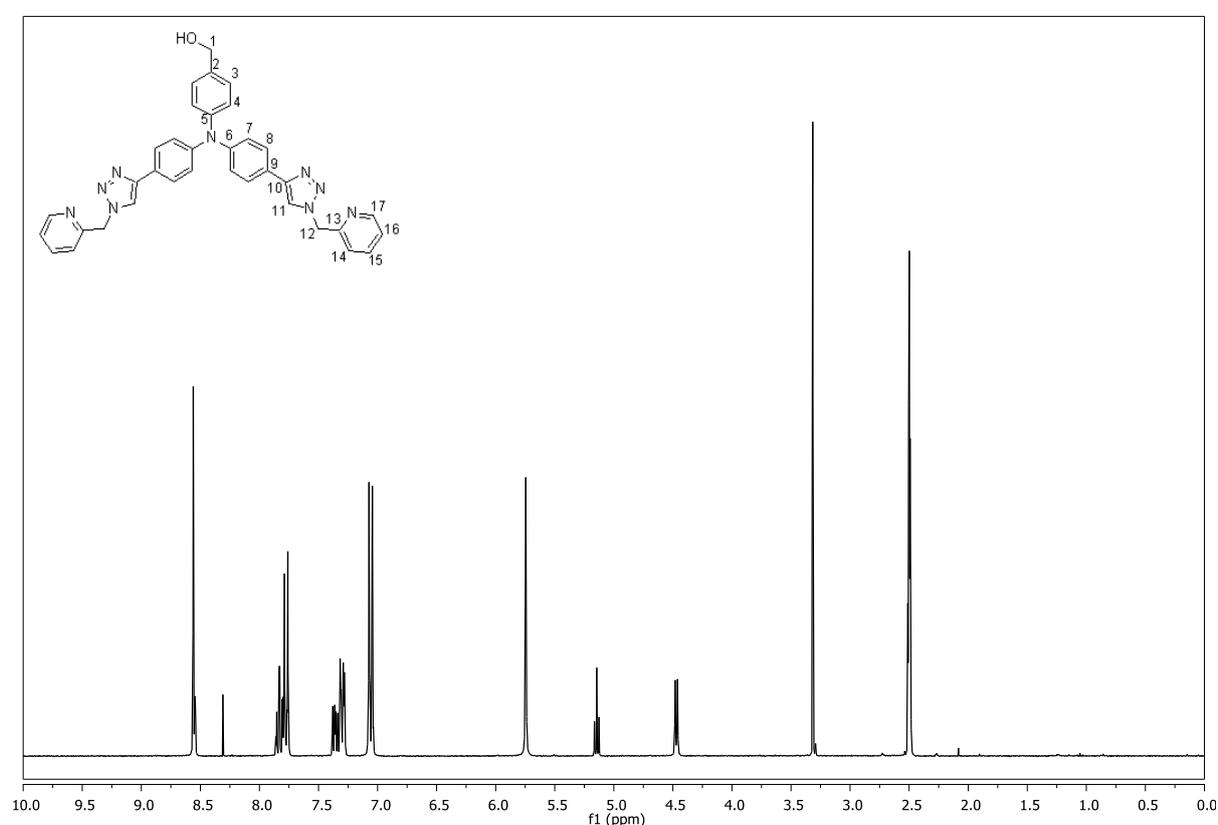


Figura 3.51: spettro ^1H NMR di **17** in $\text{DMSO-}d_6$.

La completa assegnazione dei segnali dello spettro ^{13}C NMR è stata resa possibile per mezzo della tecnica bidimensionale ^1H , ^{13}C HMQC (fig. 3.52).

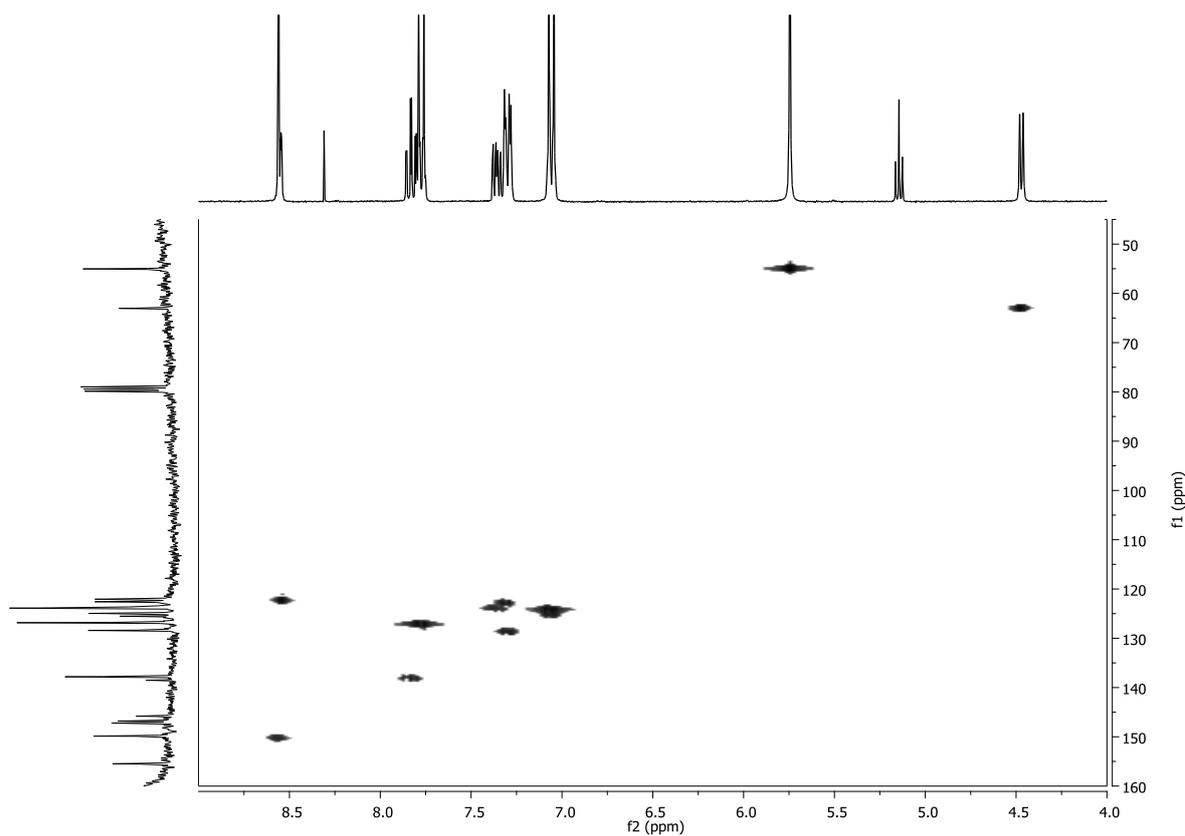


Figura 3.52: spettro ^1H , ^{13}C HMQC di **16** in $\text{DMSO-}d_6$.

Quindi, i segnali degli atomi di carbonio presenti nello spettro (fig. 3.53) sono stati assegnati a C(12) (54.4 ppm), C(1) (62.4 ppm), agli atomi di carbonio primari degli anelli triazolici (121.4 ppm), C(14) (121.9 ppm), C(16) (123.1 ppm), C(7) (123.2 ppm), C(4) (124.3 ppm), C(9) (124.9 ppm), C(8) (126.2 ppm), C(3) (127.8 ppm), C(15) (137.2 ppm), C(2) (137.8 ppm), C(5) (145.3 ppm), C(6) (146.2 ppm), agli atomi di carbonio quaternari degli anelli triazolici (146.6 ppm), a C(17) (149.2 ppm) ed, infine, a 154.9 ppm si trova il segnale di C(13).

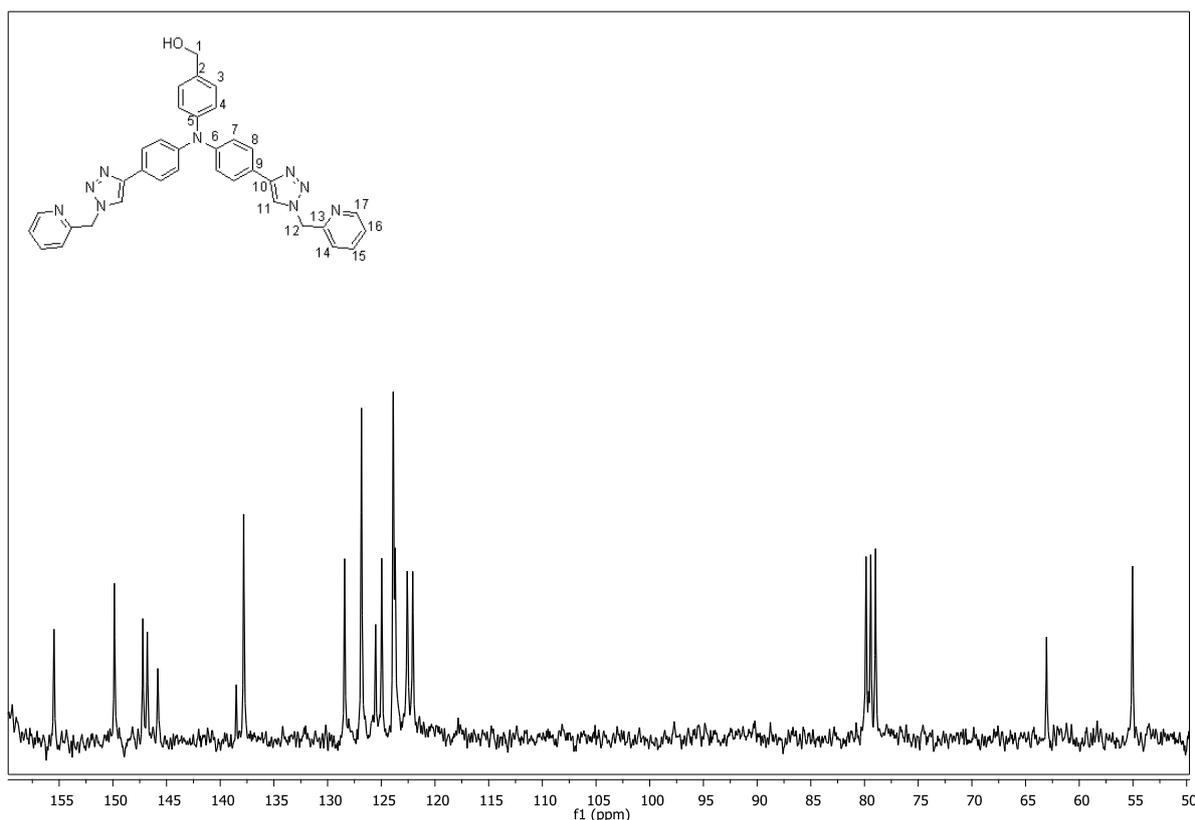


Figura 3.53: spettro ^{13}C NMR di **16** in $\text{DMSO-}d_6$.

Ottenuto il dendrone di prima generazione **16**, per poter eseguire l'accoppiamento è stato necessario trasformare il suo punto focale in azide

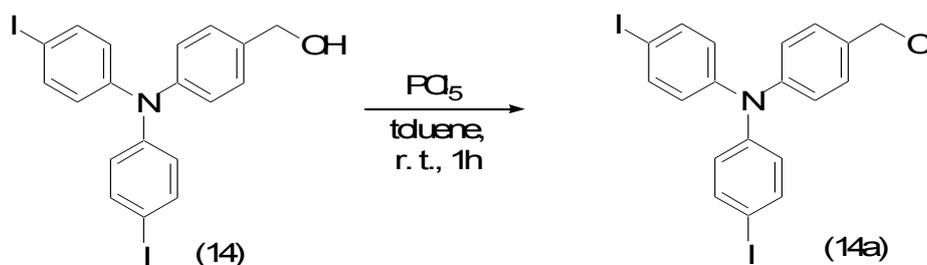
Una strategia di sintesi per realizzare tale obiettivo, implicava la trasformazione del gruppo $-\text{OH}$ in cloruro e quindi la reazione con NaN_3 .

Per preparare il cloruro, **16** è stato fatto reagire con cloruro di tionile, ma l'analisi TLC suggeriva che il grezzo di reazione corrispondeva al prodotto di partenza. La reazione è stata ripetuta aumentando la temperatura e il tempo di reazione, ma in entrambi in casi non si otteneva il prodotto desiderato.

Si è deciso, quindi, di indagare se l'utilizzo di altri metodi di attivazione del gruppo $-\text{OH}$ potessero dare risultati migliori. Poiché il dendrone **16** è un composto che richiede un alto sforzo sintetico, questa indagine è stata effettuata su una molecola modello. Per questo scopo è stato usato il composto **14** che viene facilmente ottenuto a partire dalla trifetilammina.

A partire dal composto **14** si è tentato di ripetere la reazione di clorurazione con cloruro di tionile, ma anche in questo caso non si osservava la trasformazione del gruppo ossidrilico a cloruro.

Si è allora cambiato sistema clorurante utilizzando PCl_5 (schema 3.11) secondo una metodologia riportata nella letteratura brevettuale [98].



Schema 3.11: reazione di clorurazione di **14** con PCl_5 .

La reazione tra **14** e PCl_5 è stata monitorata mediante analisi TLC e, dopo 1 h, si osservava la scomparsa del reagente. La trasformazione del gruppo ossidrilico è stata confermata mediante spettroscopia ^1H NMR del grezzo di reazione. Nello spettro, infatti, si osservava la scomparsa del segnale metilenico a 4.65 ppm e la comparsa di un segnale a 4.55 ppm attribuibile al prodotto desiderato.

Essendo presenti altri segnali oltre prodotto mediante cromatografia su gel di silice, ma lo spettro ^1H NMR (fig. 3.56) indicava la presenza di segnali in contrasto con la struttura del prodotto desiderato. Sono, infatti, presenti due segnali in più e, precisamente, un quartetto a circa 3.6 ppm (2H) e un tripletto a 1.3 ppm (3H), tipici del gruppo $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Questo suggerisce che il prodotto isolato (figura 3.55) è il derivato etilico di **14**, che probabilmente si è formato nel corso della purificazione cromatografica, per eterificazione di **14** con l'etanolo presente come stabilizzante nel diclorometano, usato come eluente.

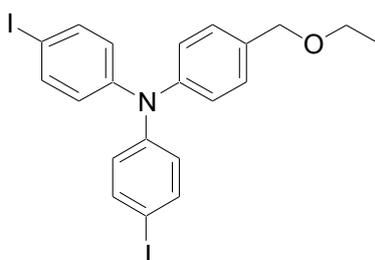


Figura 3.55: prodotto isolato dalla reazione tra **14** e PCl_5 .

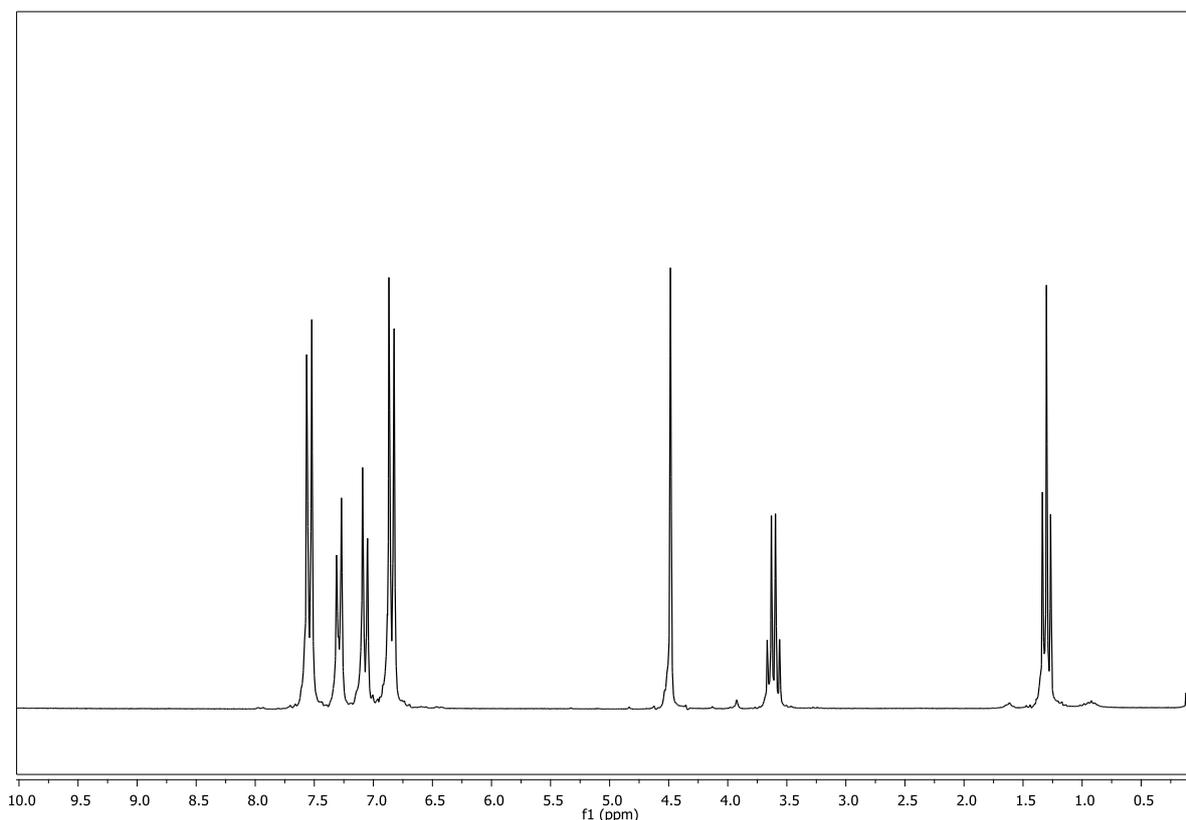
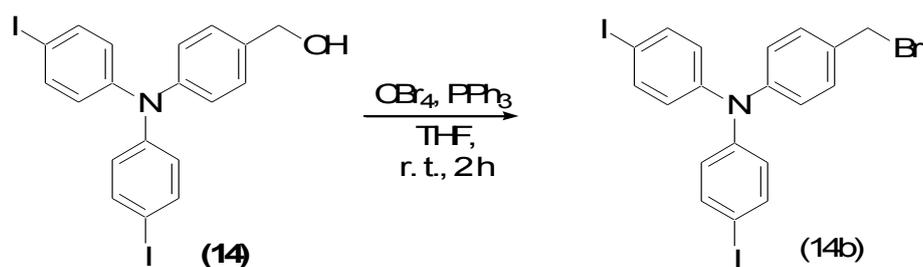


Figura 3.56: spettro ^1H NMR del prodotto isolato della clorurazione con PCl_5 .

L'indagine sulla trasformazione del gruppo ossidrilico della molecola **14** è stata, quindi, estesa all'uso di una metodologia di bromurazione che prevede l'impiego di CBr_4 in presenza di PPh_3 (schema 3.12).



Schema 3.12: reazione di bromurazione di **14**.

Il trattamento di **14** con CBr_4 e PPh_3 , in accordo con questa metodologia, forniva il prodotto desiderato con resa del 13%. Lo spettro ^1H NMR (fig. 3.57) conferma l'avvenuta trasformazione del gruppo ossidrilico, come si può osservare dallo spostamento a campi più alti del segnale metilenico, ma evidenzia anche che il prodotto non è puro.

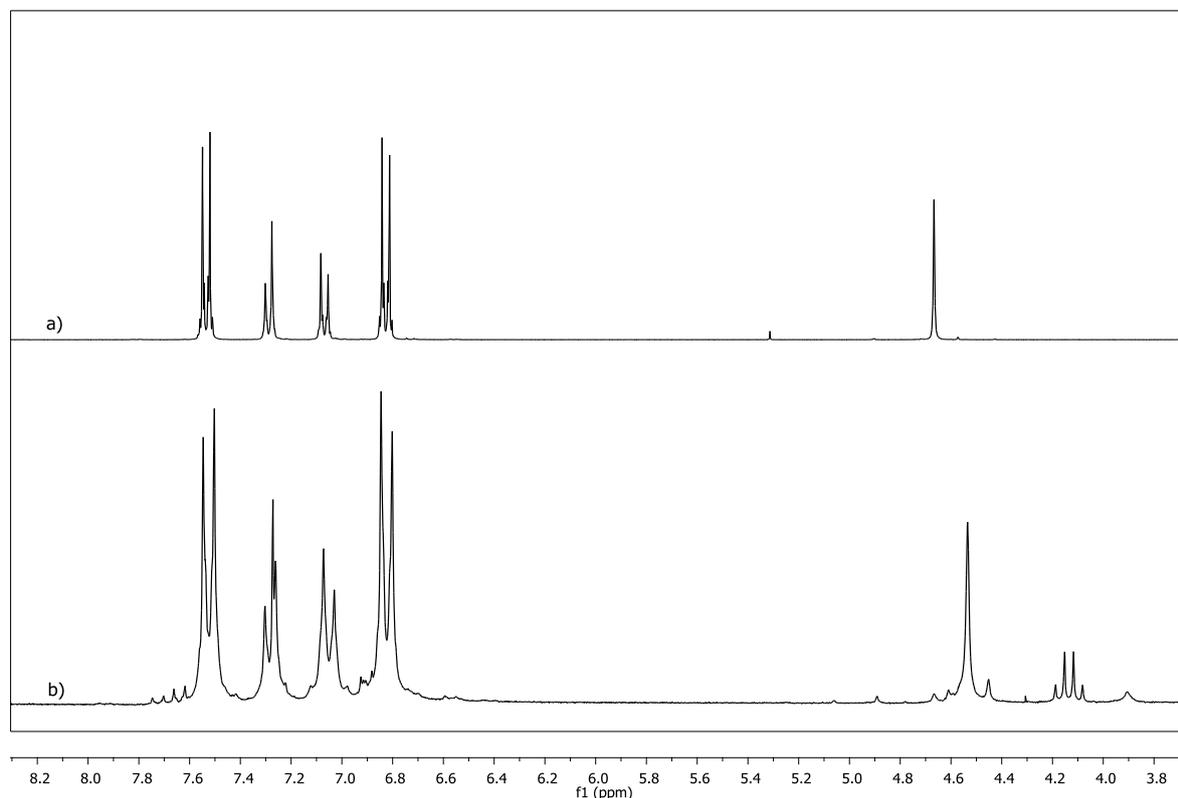
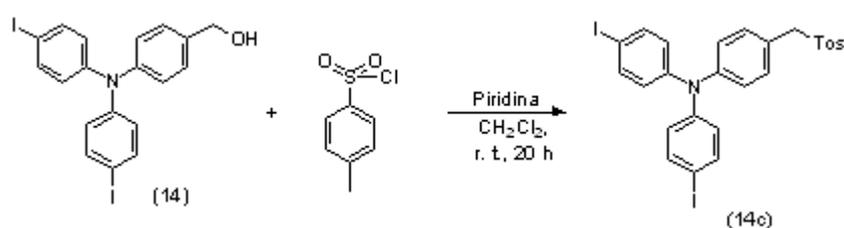


Figura 3.57: particolare lo spettro ^1H NMR di **14** (a) e del prodotto della bromurazione (b).

Alla luce di questi risultati (scarsa resa e prodotto non puro) si è pensato di utilizzare il tosil cloruro come attivante del gruppo ossidrilico.



Schema 3.13: reazione di tosilazione di **14**.

La tosilazione del composto **14** è stata eseguita seguendo la procedura di Scarpaci che prevede l'utilizzo di tosil cloruro in presenza di piridina [99]. Il prodotto è stato ottenuto per precipitazione come solido bianco e caratterizzato mediante spettroscopia NMR. Tuttavia, dallo spettro ^1H NMR (fig. 3.59) si evince che il prodotto ottenuto non è il composto **14c**, bensì il sale di piridinio mostrato in figura 3.58.

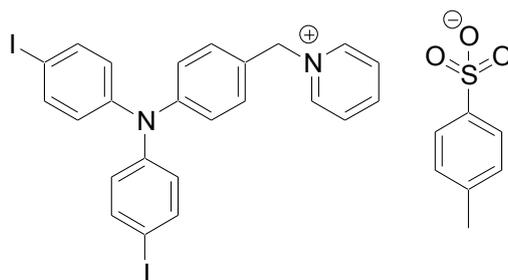


Figura 3.58: prodotto isolato dalla reazione tra **14** e tosilcloruro in presenza di piridina.

Si può, infatti, osservare la presenza dei segnali dell'anello piridinico a 9.46 ppm (1H), 8.35 ppm (1H) e 7.93 ppm (2H) e del gruppo tosilico a 2.31 ppm (3H), 6.98 ppm (2H) e 7.75 ppm (2H).

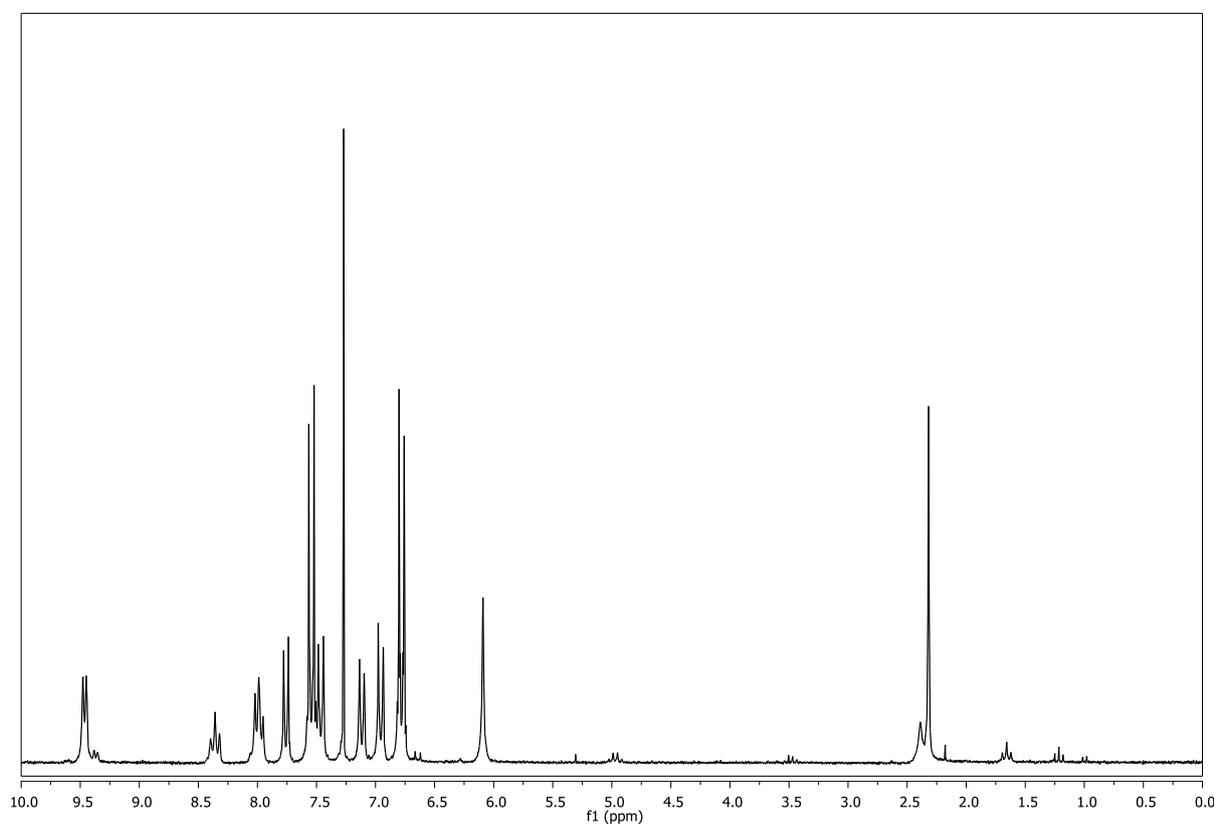


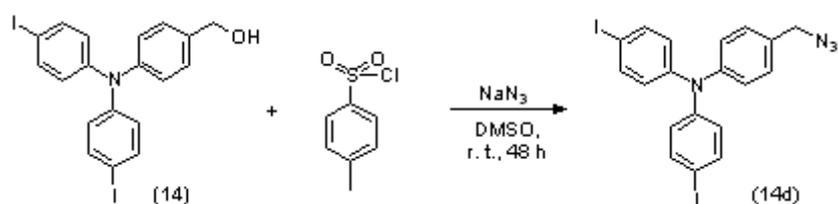
Figura 3.59: spettro ¹H NMR del prodotto della tosilaione di **14** in CDCl₃.

Un'ulteriore conferma della formazione del sale di piridinio è che il solido ottenuto è solubile in acqua e che la conducibilità specifica di una soluzione 10^{-3} M in acetone è di 63.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

In seguito a queste inaspettate evidenze sperimentali, si è deciso di eseguire la reazione di tosilazione utilizzando una base inorganica. Il composto **14** è stato, quindi, fatto reagire con tosilcloruro in presenza di KOH, ma analisi TLC suggerivano che il grezzo di reazione corrispondeva al prodotto di partenza.

Un ultimo tentativo di trasformare il gruppo ossidrilico in gruppo tosile è stato fatto senza l'utilizzo di basi, ma anche in questo caso il prodotto recuperato è il reagente di partenza.

I risultati ottenuti da queste indagini, suggeriscono che il gruppo ossidrilico del composto **14**, dopo esser stato attivato, sia molto reattivo perché, in condizioni di reazione blande, reagisce con nucleofili deboli come l'etanolo e la piridina. Si è deciso, quindi, di testare una strategia *one-pot* per la trasformazione del gruppo –OH in azide facendo reagire il composto **14** con tosil cloruro in presenza di un eccesso di NaN₃ (schema 3.14).



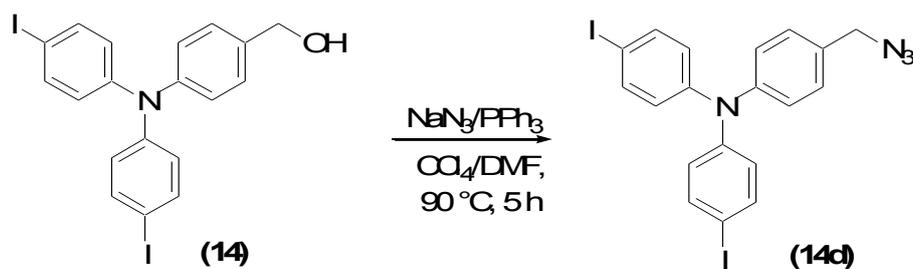
Schema 3.14: reazione di tosilazione di **14** in presenza di sodio azide.

Il grezzo di reazione, dopo purificazione cromatografica su gel di silice è stato caratterizzato mediante spettroscopia NMR che ha confermato la completa conversione del gruppo ossidrilico. Nello spettro ¹H NMR si osserva, infatti, lo spostamento del segnale a 4.65 ppm relativo ai protoni metilenici di **14** a campi più alti. Purtroppo il prodotto isolato è una miscela di prodotti.

Dopo un'attenta ricerca bibliografica, è stato trovato un lavoro di Reddy e coll. [100] in cui è riportata la sintesi di ammine primarie e secondarie, a partire da alcoli, utilizzando due equivalenti di trifenilfosfina e sodio azide.

Il meccanismo di questa reazione prevede la formazione dell'intermedio azide, che può essere ottenuto e isolato se si usa un solo equivalente di PPh₃.

In accordo con questa metodologia, **14** è stato fatto reagire con un eccesso di sodio azide ed un equivalente di PPh₃ nella speranza di ottenere **14d** (schema 3.15).



Schema 3.15: sintesi *one-pot* del composto **14d**.

Dopo purificazione cromatografica il prodotto **14d** è stato ottenuto con una resa del 55%. La caratterizzazione mediante spettroscopia NMR (fig. 3.60) conferma la struttura di **14d**.

Nello spettro ^1H NMR si può osservare, infatti, lo spostamento del segnale del protone metilenico da 4.65 ppm a 4.32 ppm. Sono inoltre presenti i segnali dei protoni aromatici H(7) a 6.83 ppm, H(4) a 7.07 ppm, H(3) a 7.24 ppm ed, infine, H(8) a 7.56 ppm.

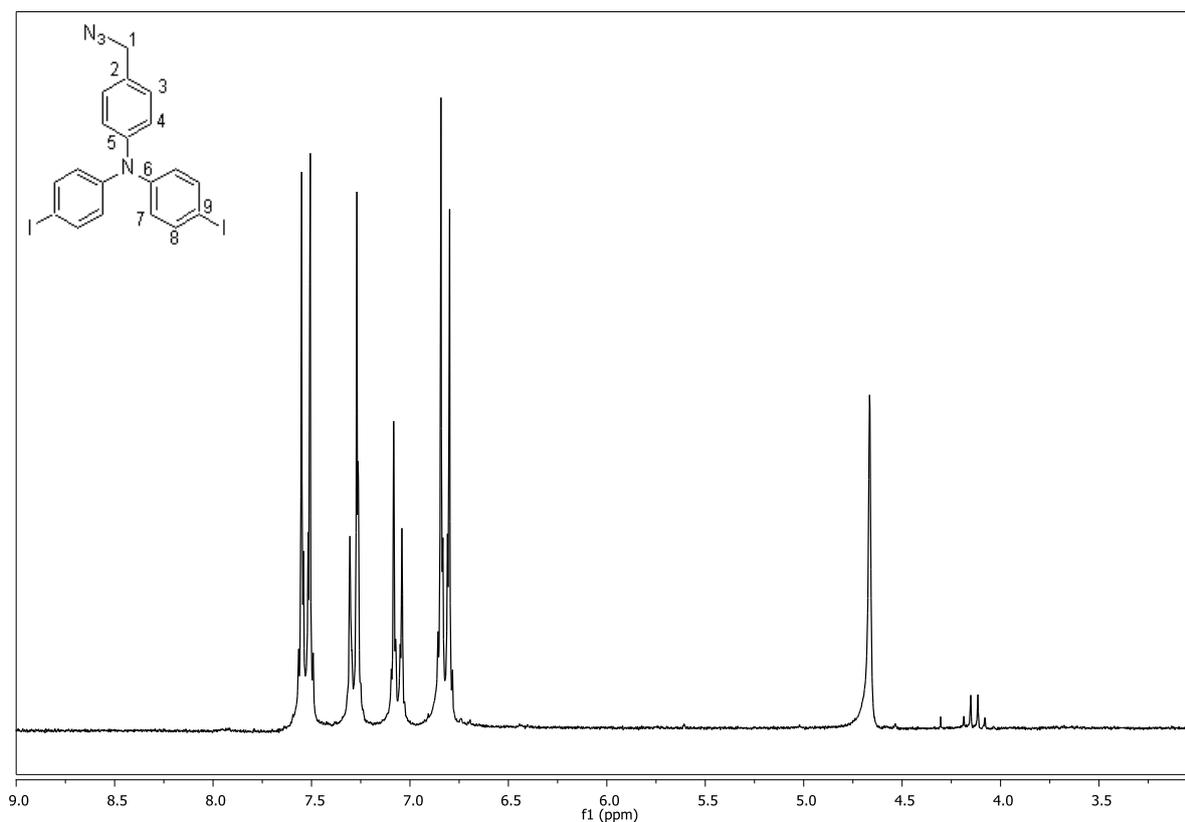
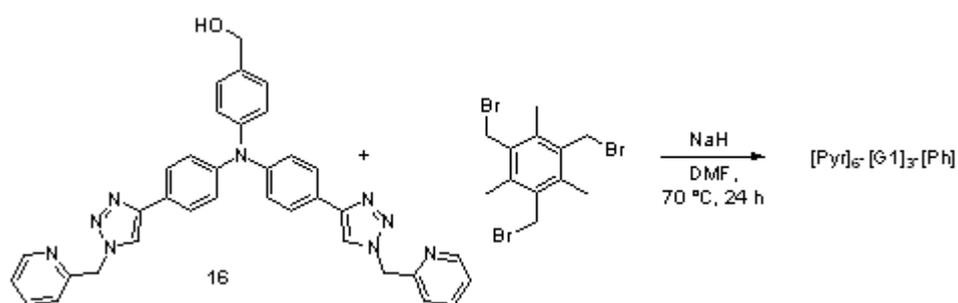


Figura 3.60: particolare dello spettro ^1H NMR di **14d** in CDCl_3 .

I risultati ottenuti con il sistema $\text{NaN}_3/\text{PPh}_3$, hanno incoraggiato l'estensione di questa metodologia al dendrone **16**. Purtroppo, il grezzo di reazione è stato ottenuto come miscela di composti non separabili. Inoltre, a causa della sua scarsa solubilità non è stato possibile isolare il prodotto desiderato mediante precipitazione.

Nonostante i numerosi tentativi effettuati a partire dal dendrone **16**, non è stato possibile ottenere **17** pertanto si è deciso di sviluppare il dendrimero da un nocciolo differente. Tra le possibilità si è deciso di provare ad accoppiare il dendrone **16** con il 2,4,6-tribromometil mesitilene mediante reazione di eterificazione (schema 3.16).



Schema 3.16: accoppiamento tra **16** e 2,4,6-tribromometil mesitilene.

La reazione tra **16** e il 2,4,6-tribromometil mesitilene è stata eseguita in presenza di idruro di sodio in accordo con la procedura riportata da Dam [101]. Purtroppo, la TLC e lo spettro ^1H NMR (fig. 3.61) del grezzo di reazione hanno evidenziato che l'unico composto presente era il prodotto di partenza.

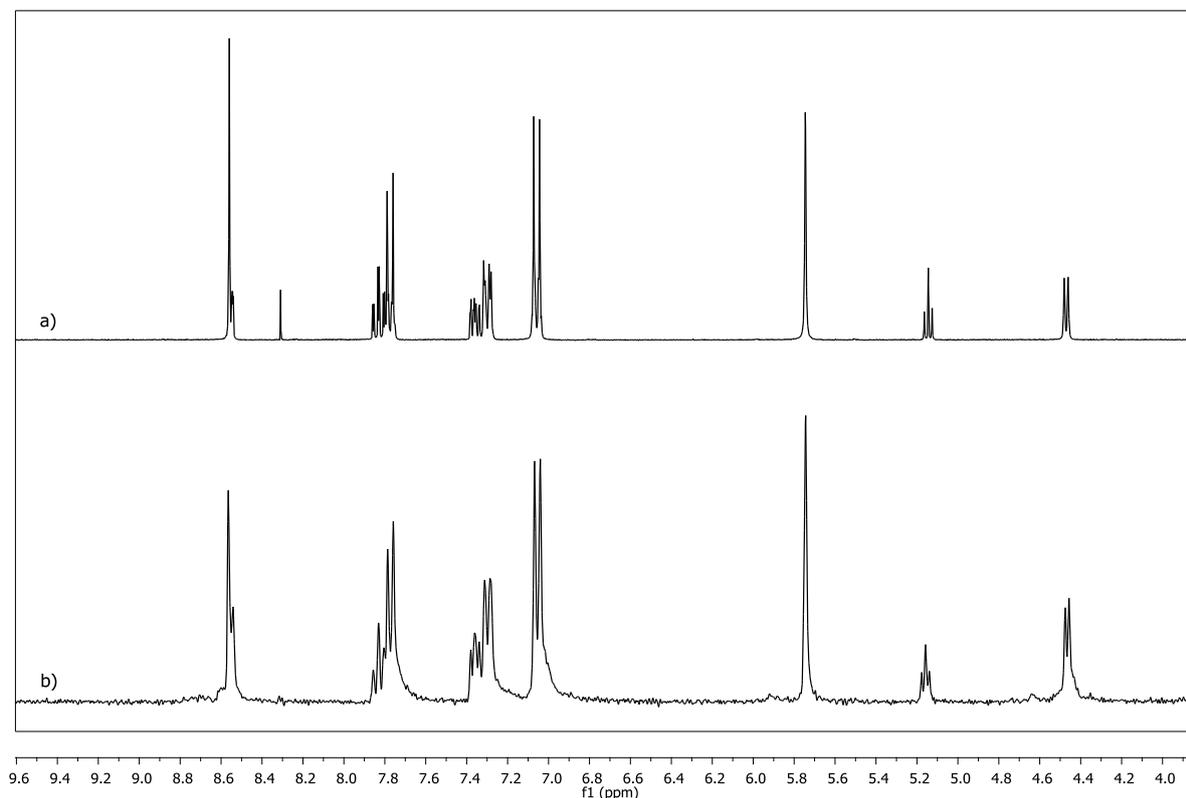


Figura 3.61: particolare dello spettro ^1H NMR di **16** (a) e del grezzo della reazione tra **16** e 2,4,6-tribromometil mesitilene (b).

Poiché i tentativi di sintetizzare dendrimeri di prima generazione per via convergente secondo gli schemi 3.10 e 3.16, non hanno dato risultati positivi, è stata presa in considerazione la metodologia divergente.

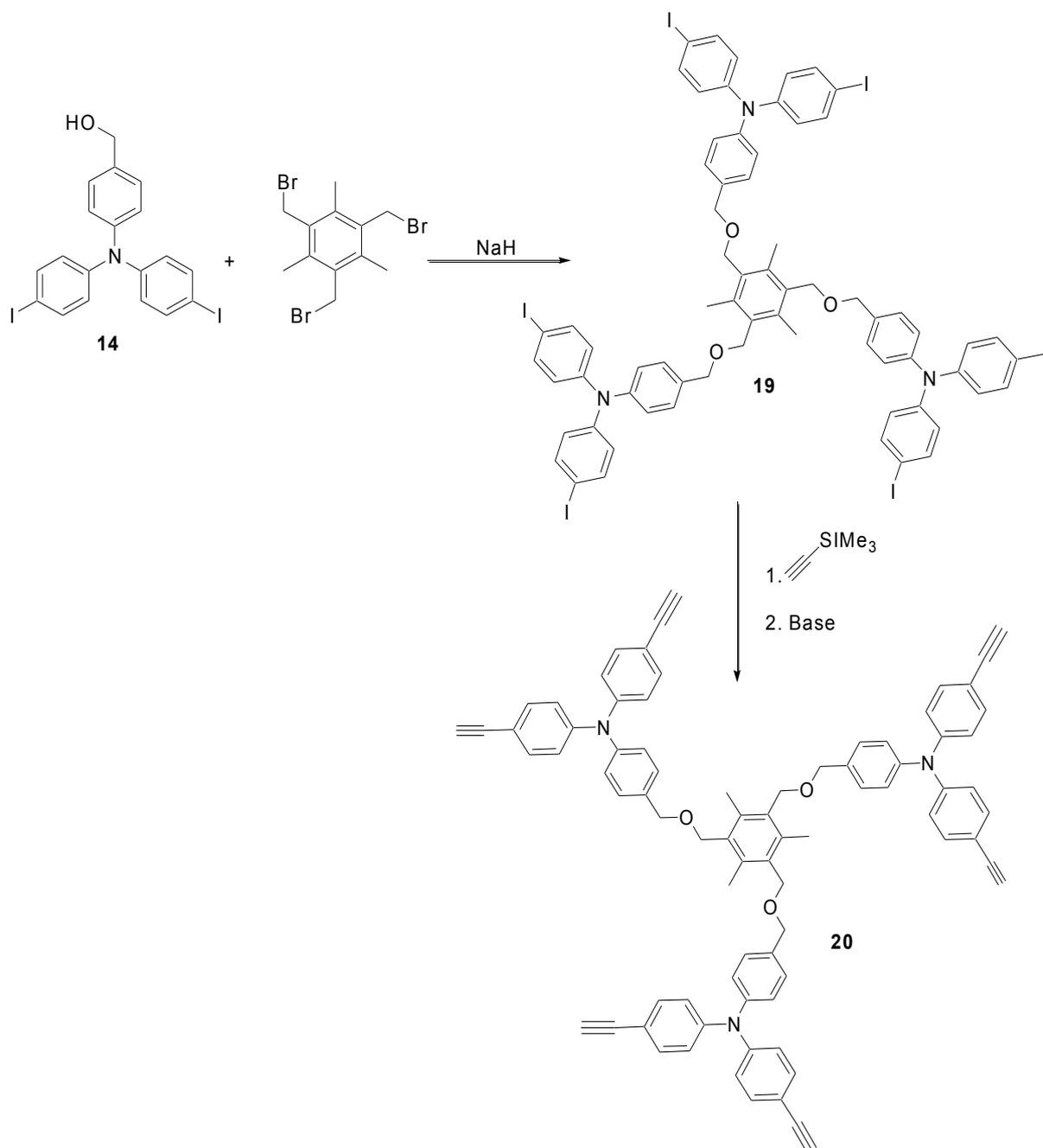
Questo approccio, che prevede la sintesi del dendrimero a partire dal nocciolo verso l'esterno [2], comporta alcuni svantaggi tra cui la necessità di utilizzare grandi eccessi di reagenti e la difficoltà di convertire tutti i gruppi superficiali, perché il numero dei siti di reazione aumenta ad ogni generazione del dendrimero.

La sintesi divergente, però, può risultare conveniente poiché permette di sintetizzare dendrimeri con una superficie che può essere funzionalizzata. È possibile, così, creare una libreria di strutture dendritiche in grado di essere funzionalizzate con differenti tipologie di molecole, al fine di conferire alla struttura dendritica proprietà adatte per le applicazioni desiderate.

Alla luce dei risultati ottenuti con la metodologia convergente si è ritenuto inopportuno utilizzare la reazione di ciclo-addizione alchino-azide catalizzata da Cu(I) per l'accoppiamento del nocciolo con il mattone molecolare perché questo approccio avrebbe previsto l'utilizzo del derivato **14d** che era stato preparato con una resa non molto elevata (45%).

È stato, quindi, scelto, come mattone molecolare, il composto **14** che si ottiene con rese elevate (82%) a partire dalla trifenilammina.

La strategia di sintesi progettata, mostrata nello schema 3.17, prevede l'utilizzo del nocciolo 2,4,6-tribromometil mesitilene che, per reazione con il mattone molecolare **14**, genera il composto **19**. La reazione di Sonogashira sui sei atomi di iodio di **19** e la successiva deprotezione dei gruppi etinilici, fornisce il composto **20** che può essere funzionalizzato mediante CuAAC con la picolilazide o con altre azidi.



Schema 3.17: strategia di sintesi *via* metodologia divergente per il dendrimero **20**.

Il nocciolo è stato, quindi, fatto reagire con tre equivalenti di **14** seguendo le condizioni di reazione riportate da Dam e già utilizzate nel tentativo di accoppiare il nocciolo al dendrone **16** [101]. Il grezzo di reazione, dopo purificazione cromatografica su gel di silice, dava il prodotto **19** (30%) che è stato caratterizzato mediante spettroscopia NMR. Lo spettro protonico (fig. 3.62) conferma la formazione di **19**, mostrando i segnali dei protoni metilici (2.39 ppm) e metilenici (4.51 ppm) del nocciolo. Sono inoltre presenti a 4.51 ppm e a 4.6 ppm due singoletti attribuibili ai

due segnali metilenici, a 6.81 ppm è presente un doppietto di H(11), a 7.04 ppm un segnale di H(8) ed, infine, tra 7.24 e 7.52 ppm vi sono i rimanenti segnali dei protoni aromatici H(7) e H(12).

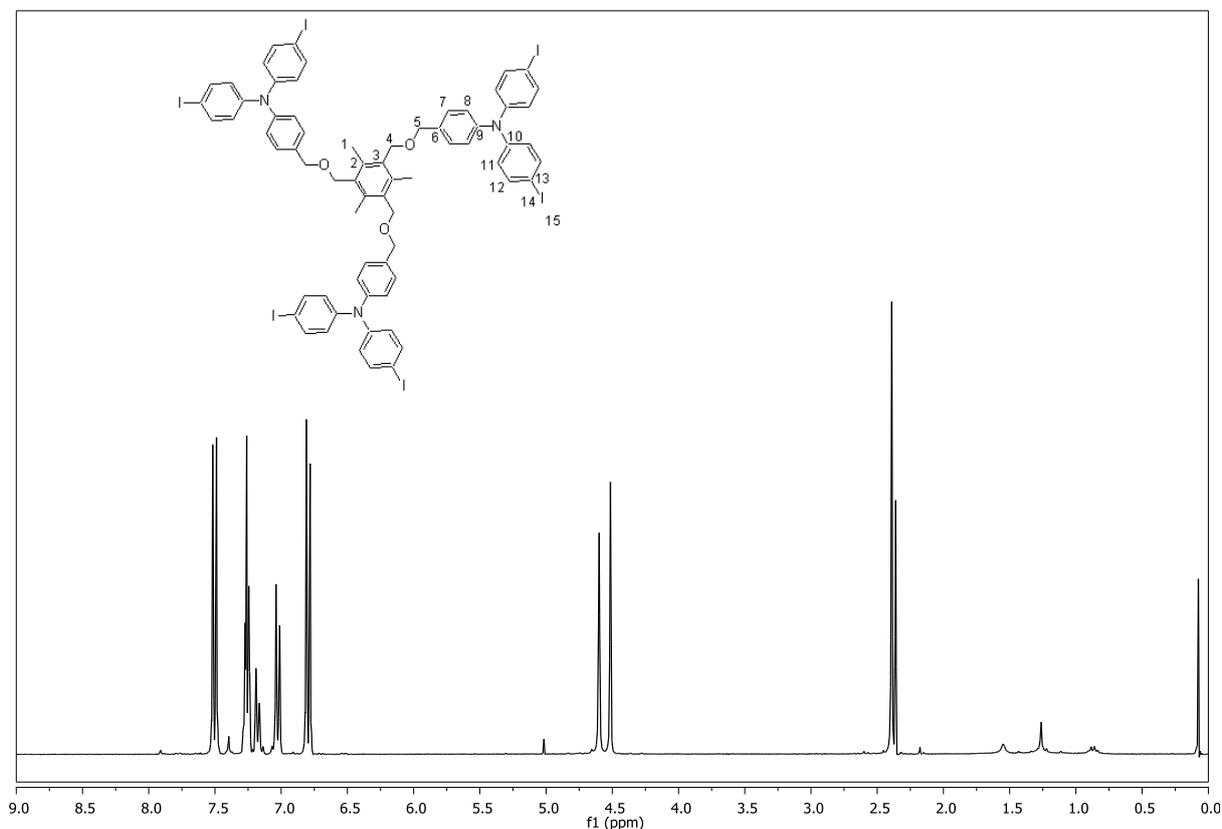
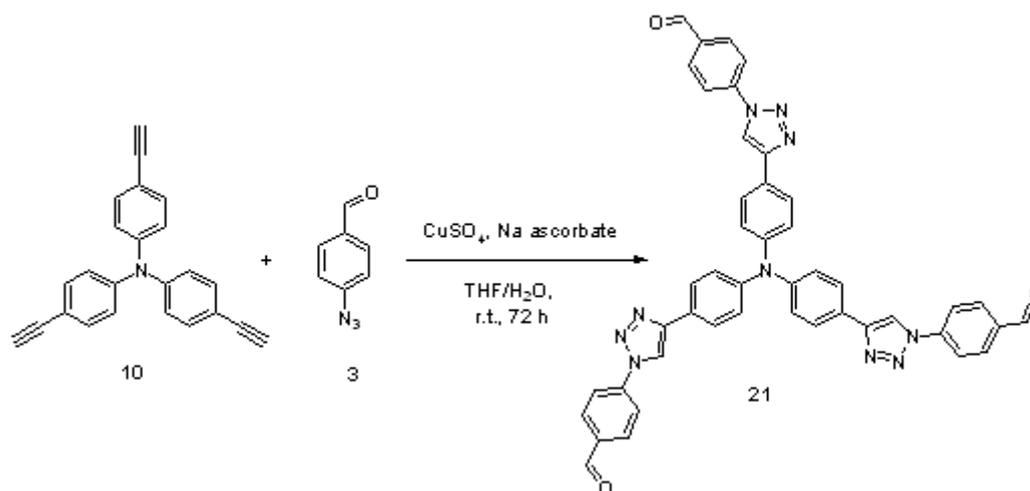


Figura 3.62: spettro ^1H NMR del prodotto **19** purificato in CDCl_3 .

Purtroppo, il prodotto isolato, nonostante la purificazione per via cromatografica, sembra essere una miscela di almeno due composti come suggeriscono i segnali presenti a 2.35 ppm e a 7.16 ppm.

Nella sintesi divergente è molto importante ottenere composti puri sin dai primi passaggi della sintesi. Infatti, l'incompleta conversione di ogni ramificazione o la presenza di impurezze può causare, nella reazione successiva, la formazione di sottoprodotti con pesi molecolari molto simili al prodotto desiderato e quindi difficilmente eliminabili. Per questo motivo i risultati ottenuti nel primo passaggio ci hanno sconsigliato il proseguimento della sintesi del dendrimero secondo lo schema 3.17.

Un ultimo tentativo di sintetizzare dendrimeri basati sulla trifenilammina è stato eseguito utilizzando il derivato **10** della trifenilammina che, come mostra lo schema 3.18, è stato fatto reagire con la 4-azido benzaldeide in presenza di CuSO_4 (3 mol%) e sodio ascorbato (6 mol%) secondo la procedura riportata da Lee [72] per dare **21**, che presenta delle funzionalità esterne reattive da cui si può estendere il dendrimero mediante metodologia divergente.



Schema 3.18: strategia di sintesi del dendrimero **21**.

Il composto **21**, ottenuto con resa del 46%, è stato caratterizzato mediante spettroscopia NMR che ne conferma la struttura. Nello spettro ^1H NMR (fig. 3.63) si possono, infatti, osservare a 10.08 ppm il segnale relativo ai protoni aldeidici (3H) e a 9.43 ppm un singoletto attribuibile ai protoni dell'anello triazolico (3H).

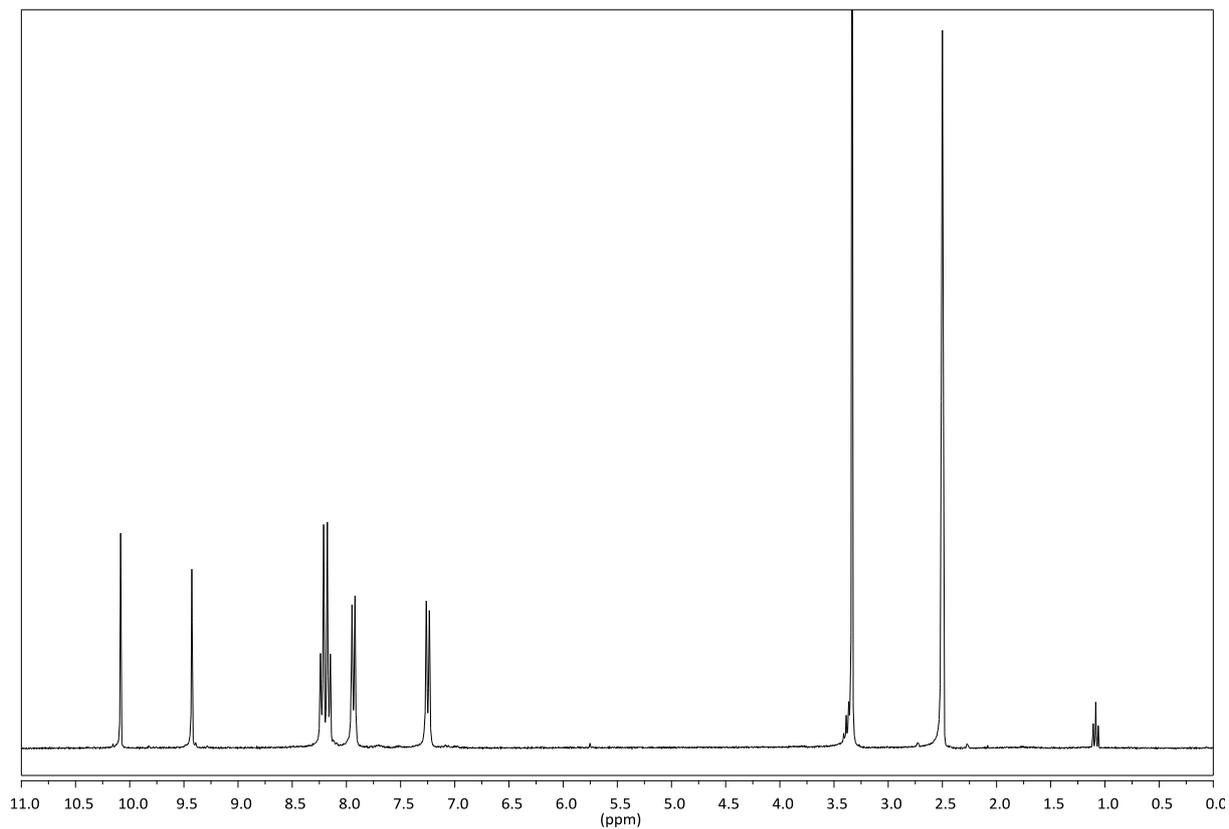


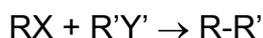
Figura 3.63: spettro ^1H NMR di **21** in $\text{DMSO-}d_6$.

La resa del composto **21** non è molto elevata (46%), ma il risultato è promettente e sarà, quindi, interessante cercare di migliorarne la resa ottimizzando le condizioni di reazione al fine di rendere **21** un attraente punto di partenza per assemblare dendrimeri basati sulla trifenilammina.

3.4. Studi catalitici

3.4.1. Sintesi dei complessi $\{[Pd(\eta^3-C_3H_5)]_X(12)\}(BF_4)_X$, $X = 1, 2, 3$.

Le reazioni di *cross-coupling* prevedono la formazione di un legame carbonio-carbonio per accoppiamento di due frammenti idrocarburici in presenza di complessi di metalli di transizione.



Schema 3.19: schema generale per le reazioni di *cross-coupling*; $X =$ triflati, alogenuri, $Y = SnR_3$, ZnX , $B(OR)_2$, H .

L'importanza assunta da queste reazioni ha portato all'attribuzione, nel 2010, del premio Nobel ad Akira Suzuki, Richard F. Heck e Ei-chi Negishi per le reazioni che prendono il loro nome. Le reazioni di *cross-coupling* si suddividono principalmente in base al tipo di reagente $R'Y'$. Le più utilizzate sono la reazione di Sonogashira che porta alla formazione di alchini, la reazione di Heck tra un arilalogenuro ed un alchene e la reazione di Suzuki-Miyaura (o Suzuki *coupling*) tra un arilalogenuro e un acido organoboronic.

Il largo impiego di queste reazioni nella sintesi di *fine chemicals* ha dato vita alla ricerca di catalizzatori sempre più attivi ed efficienti.

Recentemente, sono state investigate le proprietà catalitiche di complessi allilici di Pd(II) aventi dei leganti bidentati di tipo N,N sintetizzati mediante ciclo addizione tra alchini e azidi catalizzata da rame(I) in cui anche l'atomo di azoto N(2) dell'anello triazolico coordina il centro metallico [63].

Un esempio di questo tipo di complessi catalitici è riportato in figura 3.64 ed è stato utilizzato con successo da Amadio *et al.* per la reazione di Suzuki anche con substrati abbastanza disattivati come il bromo-anisolo [63].

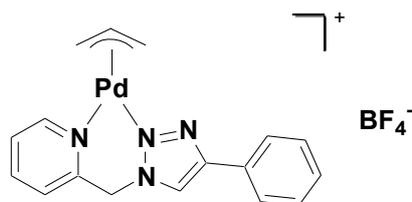


Figura 3.64: catalizzatore con legante piridil-triazolico attivo nella reazione di Suzuki-Miyaura [63].

L'attività di questo catalizzatore è imputabile da una parte al residuo allilico, che consente di formare, in presenza di specie nucleofile, una specie cataliticamente attiva di Pd(0) e dall'altra al legante bidentato N,N che pur non essendo fortemente basico ha due ottimi requisiti: è un legante chelante che può agevolare il passaggio di eliminazione riduttiva del ciclo catalitico ed ha un carattere π -acido che può favorire il passaggio di transmetallazione [102].

È noto che la catalisi con dendrimeri incorporanti centri metallici nella loro struttura può modificare l'attività di catalizzatori monomerici per effetti cooperativi (par. 1.4.2), come l'elevata concentrazione locale.

Si è deciso, quindi, di sintetizzare dei complessi allilici di Pd utilizzando come legante il composto **12** per verificare l'effetto della catalisi dendritica nella reazione studiata da Amadio *et al.* In particolare, sono stati preparati tre precursori catalitici aventi 1, 2 e 3 centri metallici di Palladio (fig. 3.65).

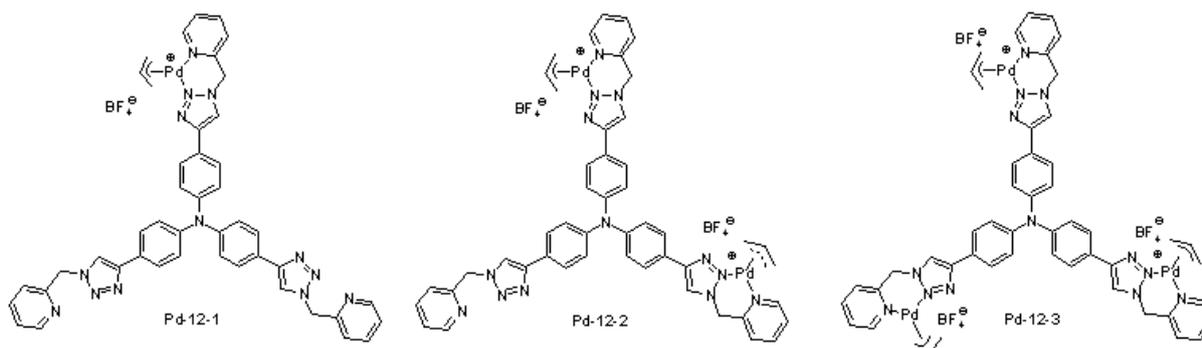
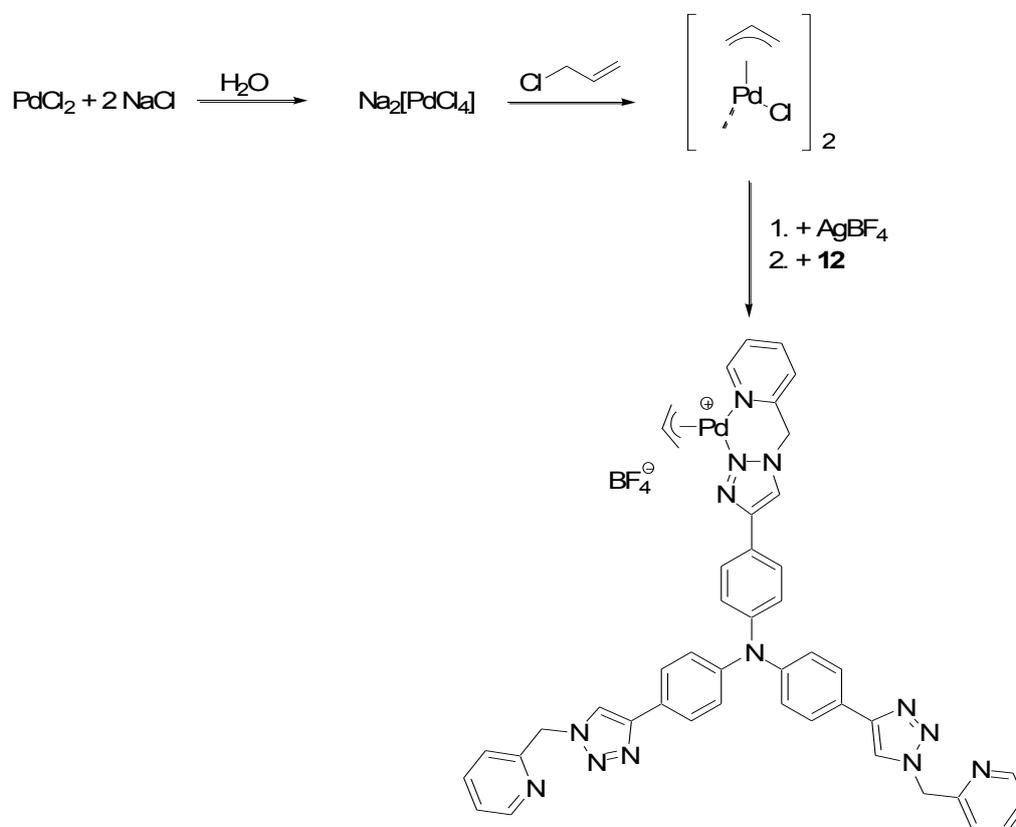


Figura 3.65: precursori catalitici, Pd-12-1, Pd-12-2 e Pd-12-3.

La sintesi dei complessi catalitici prevedeva l'iniziale formazione del precursore di Palladio $[Pd(\eta^3-C_3H_5)Cl]_2$ che è stato sintetizzato a partire da $PdCl_2$, NaCl e cloruro di allile. Il complesso ottenuto è stato fatto reagire con $AgBF_4$ e, dopo allontanamento per filtrazione di $AgCl$, è stato aggiunto ad una soluzione in cloroformio di **12** in

quantità tali da permettere di ottenere rispettivamente i complessi mono, bi e trimetallico. Nello schema 3.20 è riportata la sintesi di $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)](\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)$ come esempio.



Schema 3.20: schema di sintesi del complesso Pd-12-1.

I tre complessi sono stati ottenuti per precipitazione con etere dietilico e caratterizzati mediante spettroscopia ^1H NMR e di fluorescenza.

La caratterizzazione ^1H NMR conferma l'avvenuta formazione dei complessi.

Prendendo come esempio il complesso $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_3(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_3$ (fig. 3.66) i segnali dei protoni allilici H_{syn} e H_{anti} subiscono uno spostamento a campi più bassi (di circa 0.3 ppm per H_{syn} e di 0.5 ppm per H_{anti}) causato da un impoverimento elettronico dovuto alla formazione del complesso cationico. Questa variazione di *chemical shift* avviene anche per i protoni del legante, in particolare per il protone triazolico e per i protoni dell'anello piridinico.

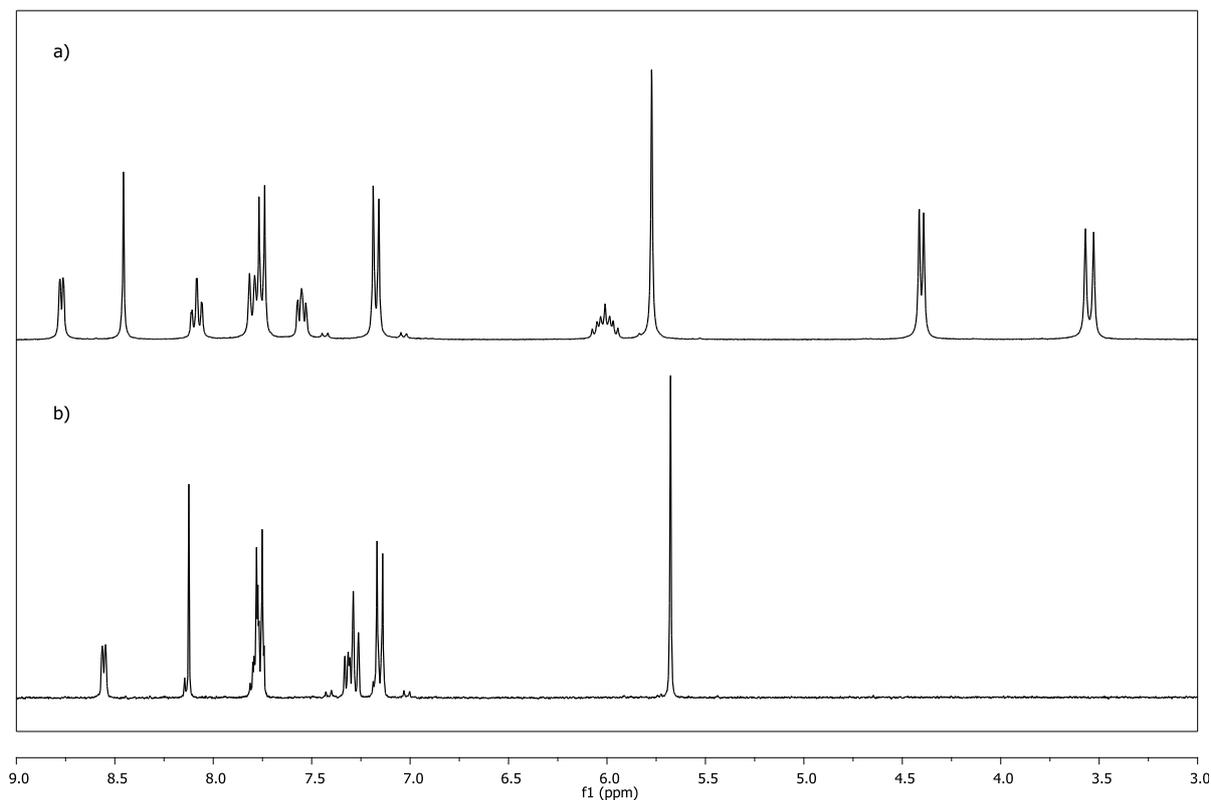


Figura 3.66: spettri ^1H NMR di $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_3(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_3$ (a) e di $\mathbf{12}$ (b) in CD_3CN a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Questi risultati permettono di ipotizzare che il composto **12** coordini l'atomo di palladio attraverso una complessazione bidentata coinvolgendo l'anello piridinico e quello triazolico, come previsto in analogia con i risultati di letteratura [103]. Tuttavia, dalle variazioni di *chemical shift* non è possibile stabilire attraverso quale atomo il triazolo coordini il metallo. Precedenti studi su complessi simili hanno però dimostrato, mediante caratterizzazione ai raggi-X, che complessi di questo tipo coordinano con l'atomo di azoto N(2) del triazolo come mostrato in figura 3.64 [62, 63, 104].

Osservando i segnali relativi al residuo allilico si deduce che il legante è coordinato al centro metallico in modalità triapto (η^3) e che è in corso un processo dinamico che porta ad uno scambio di tipo *syn-syn/anti-anti* dei protoni terminali del gruppo allilico che, a temperatura ambiente, è sufficientemente rapido sulla scala dei tempi NMR da rendere i due protoni H_{syn} e i due H_{anti} chimicamente equivalenti. Questo scambio rapido comporta che si osservi una sola coppia di doppietti invece delle due coppie attese in una situazione statica.

Dal confronto degli spettri ^1H NMR delle specie mono, bi e trimetallica (fig. 3.67) è interessante osservare che i segnali relativi ai protoni triazolici e piridinici subiscono una variazione di *chemical shift* maggiore all'aumentare del numero di atomi di Pd coordinati a **12**.

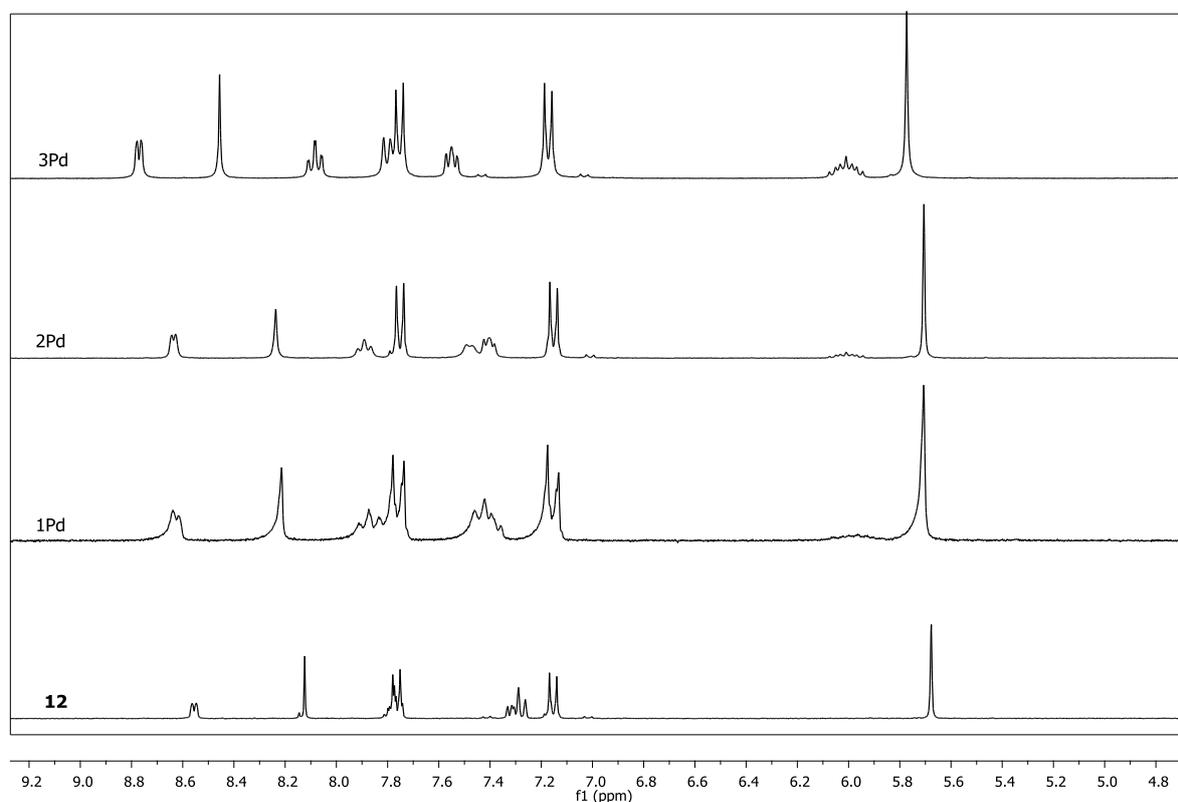


Figura 3.67: spettri dei complessi di $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_x(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_3$ e di **12** in CD_3CN .

Inoltre, nel caso dei composti mono e bimetallico lo spettro è meno complesso del previsto, in disaccordo con il fatto che i tre bracci del legante dovrebbero essere distinguibili perché chimicamente diversi. La presenza di un'unica specie fa ipotizzare che la coordinazione bidentata N,N non sia così forte e che permetta al centro metallico di passare rapidamente da un sistema chelante all'altro. Il passaggio del centro metallico da un sistema all'altro, inoltre, deve essere veloce, sulla scala dei tempi NMR. In questo modo, il segnale che si osserva è la media tra i segnali di **12** libero e saturato con il Pd.

Va notato che lo scambio di sito può, in linea di principio, avvenire in modo *intramolecolare* o per via *intermolecolare*. Per avere una prima informazione su questo aspetto sono stati effettuati calcoli DFT al fine di avere indicazioni sulla geometria di **12**.

La struttura è stata simulata dal dott. M. Bortoluzzi del nostro Dipartimento utilizzando il funzionale DFT ibrido EDF2 in combinazione con il *basis set split valence double- ζ* polarizzato 6-31G**. Non sono stati applicati vincoli di simmetria ed è stato usato l'approccio "restricted" per l'ottimizzazione della struttura elettronica. La geometria iniziale è stata ottimizzata con il metodo *molecular mechanics* MMFF94 (fig. 3.68).

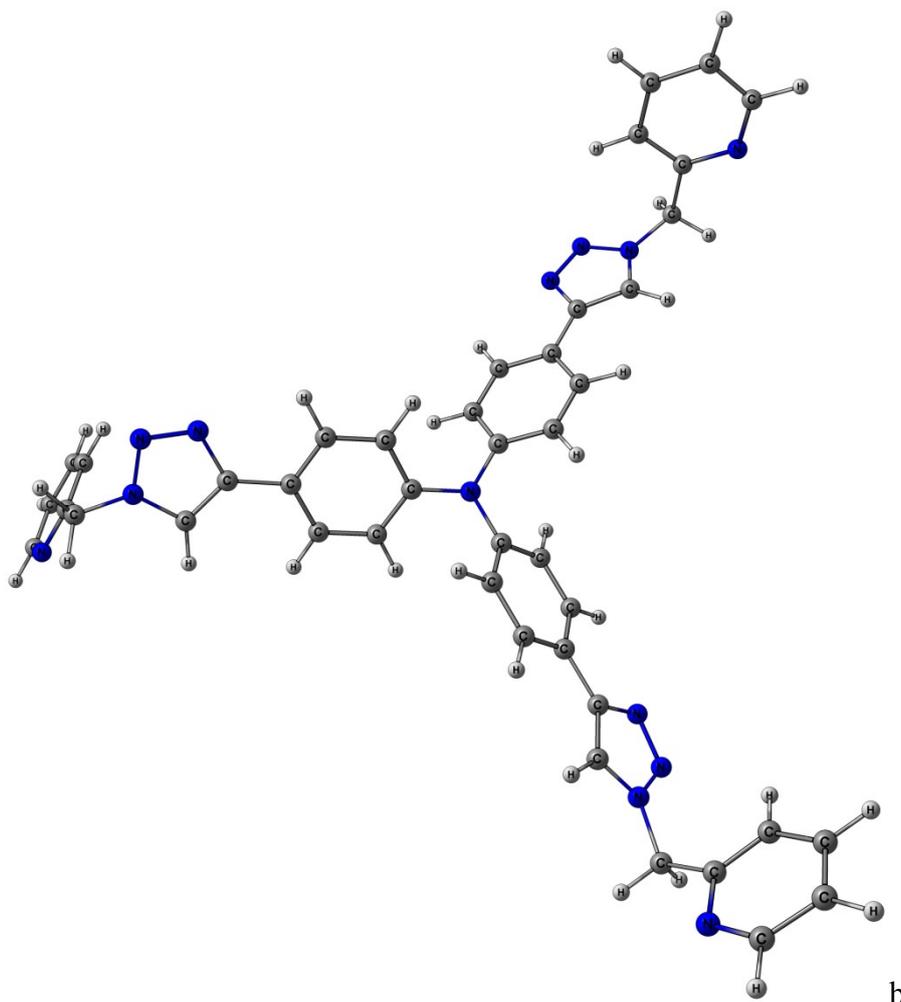


Figura 3.68: modello molecolare della struttura di **12** calcolato mediante DFT ibrido EDF2.

Alcuni dati interessanti, estrapolati dalla modellazione effettuata, sono la distanza di legame tra l'atomo centrale di azoto e gli anelli benzenici (tra 1.412 e 1.414 Å), il valore degli angoli C(Ph)-N-C(Ph) (tra 119.7 e 120.3°) e degli angoli diedri C(Ph)-C(Ph)-N-C(Ph) (179°). Questi valori dimostrano la planarità del gruppo amminico il cui atomo di azoto centrale ha ibridazione sp^2 .

Alla luce della forma planare del legante ipotizzata non si può escludere che lo scambio dell'atomo di Palladio possa avvenire in maniera *intermolecolare*, ma ulteriori indagini sono necessarie per confermare od escludere questa ipotesi.

I complessi $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_x(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_x$ sono stati caratterizzati anche mediante spettroscopia di emissione i cui risultati sono riportati in figura 3.69. Si può osservare che la presenza di un solo atomo di palladio sopprime la fluorescenza del cromoforo **12**. Tale effetto non è inaspettato essendo molto rari i complessi metallici con attività luminescente a temperatura ambiente [105].

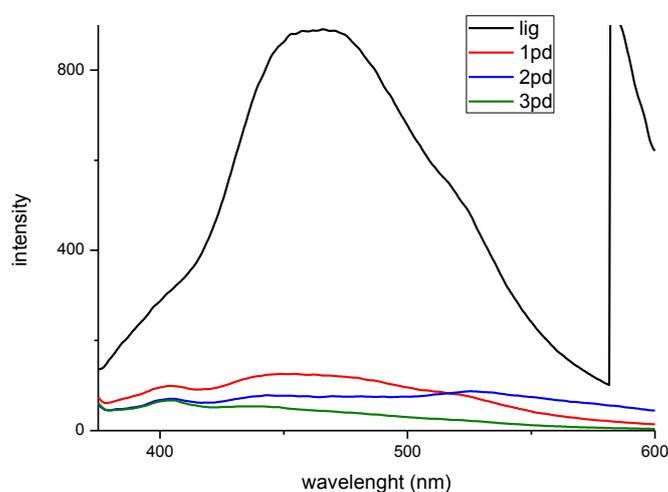
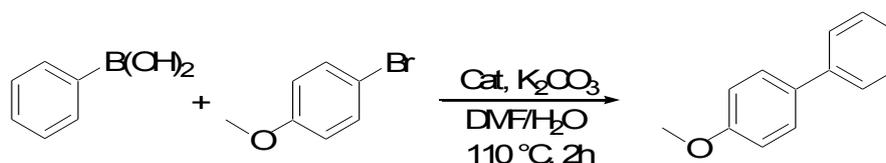


Figura 3.69: spettro di emissione di **12** e dei complessi $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_x(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_x$ registrati in soluzione 10^{-6} M in diclorometano ($\lambda_{\text{eccitazione}}$ a 350 nm).

3.4.2 Studio dell'attività catalitica dei complessi $\{[Pd(\eta^3-C_3H_5)]_x(\mathbf{12})\}(BF_4)_x$, $X = 1, 3$

I complessi metallici sintetizzati sono stati utilizzati come precursori catalitici nella reazione di Suzuki. Come reazione modello è stato utilizzato il *coupling* tra bromoanisolo e acido fenilboronico (schema 3.21) seguendo le condizioni di reazione riportate da Amadio *et al.* al fine di poter confrontare l'attività del catalizzatore dendritico con il catalizzatore monomero di figura 3.65. Per questo motivo non sono state eseguite ulteriori prove di ottimizzazione delle condizioni di reazione.



Schema 3.21: reazione di Suzuki-Miyaura catalizzata da $\{[Pd(\eta^3-C_3H_5)]_x(\mathbf{12})\}(BF_4)_x$, dove $X = 1, 3$.

È stato scelto il bromo-anisolo come alogenuro arilico in quanto le conversioni ottenute da Amadio *et al.* (40%) lasciavano un margine di miglioramento più ampio rispetto alle prove con il bromo-acetofenone che in letteratura arrivano a conversioni del 68%.

Le reazioni sono state eseguite in una miscela DMF/ H_2O (95:5) a $110\text{ }^\circ C$ per 2 h utilizzando K_2CO_3 come base ed un rapporto catalitico Br/Pd pari a 10000/1. Al termine di ogni reazione, tramite opportuna retta di taratura e utilizzando *n*-undecano come standard interno, è stato possibile determinare la conversione del bromo-anisolo, il *turnover number* e *turnover frequency*. Di norma le prove di catalisi e le analisi dei grezzi di reazione sono eseguite almeno due volte al fine di verificare la riproducibilità dei risultati.

L'effettiva formazione del prodotto desiderato è stata determinata da analisi GC in base al tempo di ritenzione dei prodotti e dei reagenti.

Le prove di catalisi con i complessi $\{[Pd(\eta^3-C_3H_5)]_x(\mathbf{12})\}(BF_4)_x$ sono iniziate introducendo nell'ambiente di reazione una soluzione 10^{-3} M in DMF del catalizzatore tri-metallico. Le prime due prove hanno dato conversioni non confrontabili (66% vs. 25%) ed è stato quindi necessario ripeterle per capire se la variazione della

conversione dipendesse da un errore di manualità o dalla non riproducibilità del catalizzatore.

I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.3 e rispecchiano l'ordine di esecuzione.

Tabella 3.3: reazioni di Suzuki con catalizzatore $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_x(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_x$.

PROVA n.	CONV. (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	67	6700	3350
2	26	2600	1300
3	92	9200	4600
4	14	1400	700
5	59	5900	2900
6	64	6400	3200

Condizioni di reazione: alogenuro arilico (2 mmol), acido fenilboronico (3 mmol), K_2CO_3 (4 mmol), in DMF con 5% di H_2O (6 mL) a $110\text{ }^\circ\text{C}$ per 2 h. Conversione, TON e TOF determinati mediante analisi GC con *n*-undecano come standard interno.

Come mostra la tabella 3.3 i dati ottenuti in sei prove mostrano un andamento molto "scattered", per nulla riproducibile. Questo comportamento è tipico delle reazioni di *cross-coupling* durante le quali il catalizzatore si decompone e porta alla formazione di *cluster* o nanoparticelle metalliche che poi aggregano per dare "palladium black". La formazione di "palladium black" è un evento "catastrofico" e non esattamente riproducibile che viene favorito da alte concentrazioni della specie cataliticamente attiva. Pertanto, questo fenomeno potrebbe essere favorito dall'elevata concentrazione di metallo imposta dalla struttura dendritica. In effetti, benché non si osservi la presenza di un residuo solido di color nero all'interno dei grezzi di reazione, essi appaiono molto scuri.

Se la struttura dendritica favorisce la formazione di palladio metallico, ciò non dovrebbe succedere con il precursore $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)](\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)$.

Si è provato, quindi, a verificare l'attività del complesso catalitico monometallico nelle medesime condizioni di reazione. In questo caso i risultati cromatografici delle prime due prove hanno evidenziato una stabilizzazione della conversione (65% e 60%), che è rimasta invariata anche nelle due prove successive (61% e 64%).

Il catalizzatore $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)](\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)$ si dimostra, quindi, più stabile e risulta più attivo del catalizzatore riportato in letteratura, che nelle medesime condizioni di reazione da una conversione del 40%.

A conferma di ciò si è provato a mimare queste condizioni di reazione utilizzando il complesso tri-metallico e due equivalenti di legante libero. Anche in questo caso la conversione è del 60% confermando l'effetto benefico dell'eccesso di legante e rafforzando l'ipotesi che l'atomo di palladio possa passare da un legante all'altro.

3.5. Sintesi e caratterizzazione di materiali ibridi inorganici-organici

Le nanoparticelle di TiO_2 , grazie alla loro stabilità chimica e termica, trovano numerose applicazioni nel settore dell'industria tessile, della fotocatalisi, delle plastiche etc. [106]. Le particolari proprietà di questi composti derivano dalla dimensione nanoscopica di TiO_2 , infatti, i nanomateriali sono diventati essenziali per il settore informatico, energetico ed elettronico. [107]

L'assorbimento di cromofori o fluorofori organici sulla matrice solida consente di studiare le caratteristiche strutturali e chimiche, ed eventuali anomalie, del supporto sfruttando le proprietà ottiche del composto organico e la sua interazione con la superficie del solido [eremnk]. In particolar modo, negli ultimi anni, è stato studiato il fenomeno del trasferimento di elettroni tra molecole in grado di assorbire la luce e ossidi di metallo con proprietà di semiconduttori n-type, come TiO_2 , SnO_2 e ZnO . L'importanza di questi sistemi risiede nella loro possibile applicazione nelle celle solari di tipo Grätzel (*Dye Sensitized Solar Cells*, DSSC) per la conversione della luce solare in energia. [64].

Uno dei parametri più importanti, che influenzano la scelta dei cromofori, è il tipo di legame che si instaura tra il cromoforo e la superficie del solido. Questa interazione dipende, principalmente, dai gruppi funzionali presenti nel composto organico. Nella maggior parte dei casi i cromofori possiedono gruppi ciano o carbossilici in grado di formare un legame covalente con l'ossido inorganico [64]. Esistono, tuttavia, numerosi esempi dove l'interazione tra i gruppi funzionali del cromoforo e la matrice inorganica è di tipo elettrostatico (forze di Van der Waals, legami idrogeno, etc...). [108]

Alla luce dei buoni risultati conseguiti nella sintesi del dendrone **16** (fig. 3.69), si è deciso di realizzare dei materiali ibridi inorganico-organico fluorescenti, impregnando **16** su una matrice inorganica di TiO₂ sfruttando l'affinità del gruppo ossidrilico presente nel punto focale della molecola organica per il supporto.

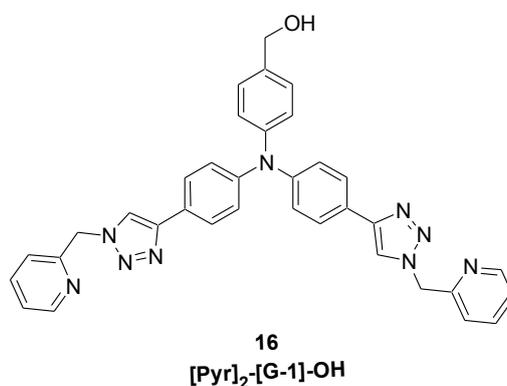


Figura 3.69: dendrone di prima generazione [Pyr]₂-[G-1]-OH (**16**).

Lo studio dei materiali ibridi ottenuti è stato realizzato in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Enrique Rodriguez Castellón dell'Università di Malaga (Spagna), esperto in tecniche per la caratterizzazione della superficie di solidi inorganici.

La scelta di utilizzare **16** deriva dalla sua similitudine strutturale con il cromoforo ottupolare **12** che possiede buone proprietà fluorescenti. È stato, innanzitutto, necessario verificare le proprietà fluorescenti di **16** registrandone gli spettri di assorbimento UV/VIS e di emissione in soluzione di diclorometano (fig. 3.70).

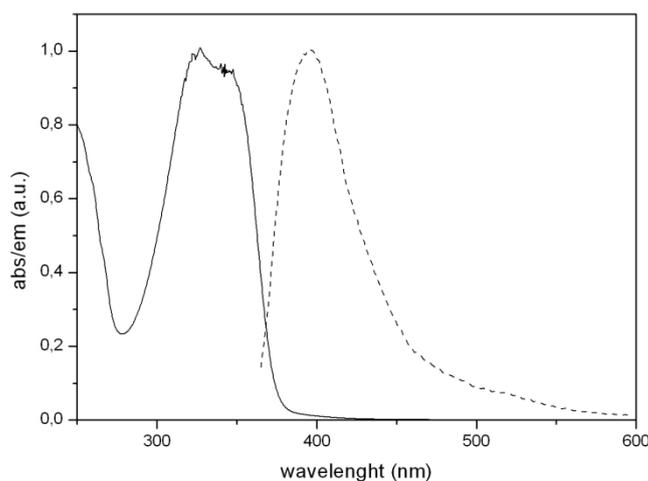


Figura 3.70: spettri normalizzati di assorbimento UV/VIS (linea continua) e di emissione (linea tratteggiata) di **16** in soluzione 10⁻⁷ M di CH₂Cl₂ (λ di eccitazione = 330 nm).

Gli spettri di assorbimento e fluorescenza confermano l'attività ottica del cromoforo **16** che possiede un massimo di assorbimento a 330 nm e una λ di emissione a 400 nm. Questi valori, misurati alla concentrazione di 10^{-7} M, sono molto simili a quelli ottenuti con il cromoforo **12**.

Per la sintesi dei materiali compositi sono stati impiegati due diversi tipi di biossido di titanio, uno commerciale e uno di sintesi. L'ossido di titanio commerciale (Degussa P25) è una miscela di fase anatasio (75%) e rutilo (25%), mentre la procedura scelta per la sintesi di TiO_2 fornisce la fase pura anatasio [109] unendo la tecnica sol-gel al processo solvotermico.

In accordo con la metodologia di Chen, una soluzione di titanio (IV) isopropossido è stata fatta reagire con esadecilammina e KCl. Il solido ottenuto è stato trattato in autoclave a 160 °C con ammoniaca. Dopo calcinazione e purificazione mediante centrifugazione, il prodotto caratterizzato mediante diffrattometria a raggi X (XRD), fisisorbimento di N_2 a -196°C, spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e spettroscopia infrarossa in riflettanza diffusa (DRIFT-IR).

L'analisi ai raggi X (fig. 3.71) del solido ottenuto indica la presenza della sola fase anatasio come si può vedere confrontando il profilo della TiO_2 di sintesi con i relativi dati di letteratura (JCPDS database N. 21-1272).

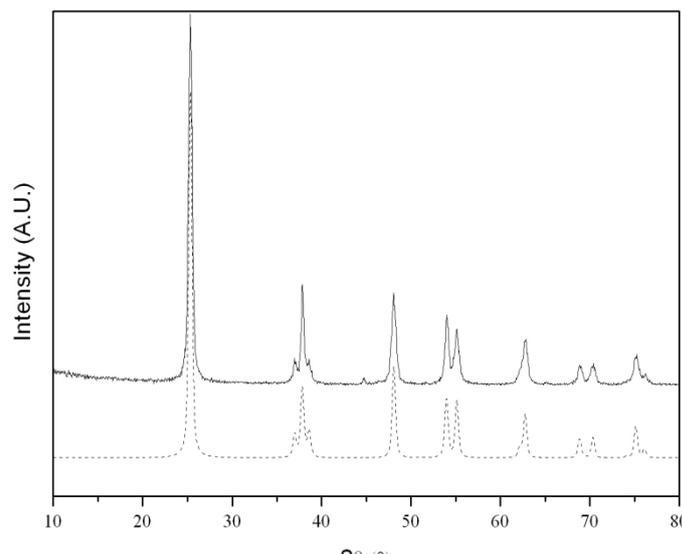


Figura 3.71: spettro XRD di TiO_2 sintetizzata (linea continua). (TiO_2 anatasio di letteratura in linea tratteggiata).

L'analisi mediante adsorbimento-desorbimento di N_2 indica che l'area superficiale specifica del solido ottenuto, calcolata mediante metodo BET, è pari a $74 \text{ m}^2/\text{g}$ leggermente più elevata rispetto all'area della titania Degussa P25 ($63 \text{ m}^2/\text{g}$). I pori risultano avere una distribuzione non uniforme, con un volume cumulativo pari a $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Le misure effettuate mediante spettroscopia XPS rivelano la presenza di impurezze sulla superficie del solido (fig. 3.72). Si può, infatti, osservare la presenza di un segnale relativo all'atomo di potassio $2p$ proveniente dal KCl utilizzato nella prima fase della sintesi.

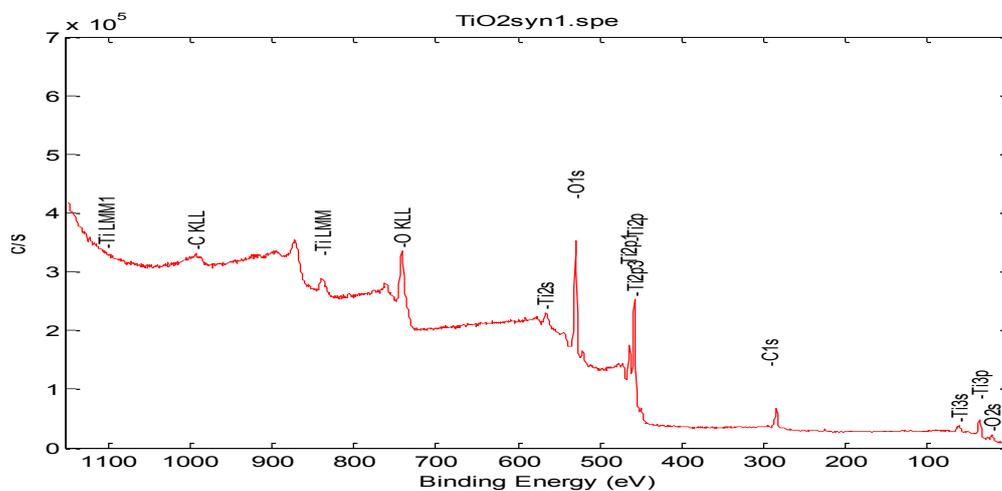


Figura 3.72: spettro dell'analisi XPS di TiO_2 di sintesi.

Entrambi i supporti a base di titania sono stati impregnati con un 1 wt% di **16**, precedentemente disciolto in cloroformio. La sospensione è stata lasciata a riflusso per una notte e successivamente il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta. Per verificare l'adsorbimento del dendrone sul supporto, i due composti ottenuti sono stati sospesi in cloroformio e il surnatante è stato analizzato mediante spettroscopia ^1H NMR. Lo spettro protonico (fig. 3.73) evidenzia che il dendrone viene adsorbito completamente da entrambi i supporti, perché nello spettro non sono presenti i segnali del cromoforo che, quindi, rimane nel solido anche dopo estrazione a caldo con cloroformio.

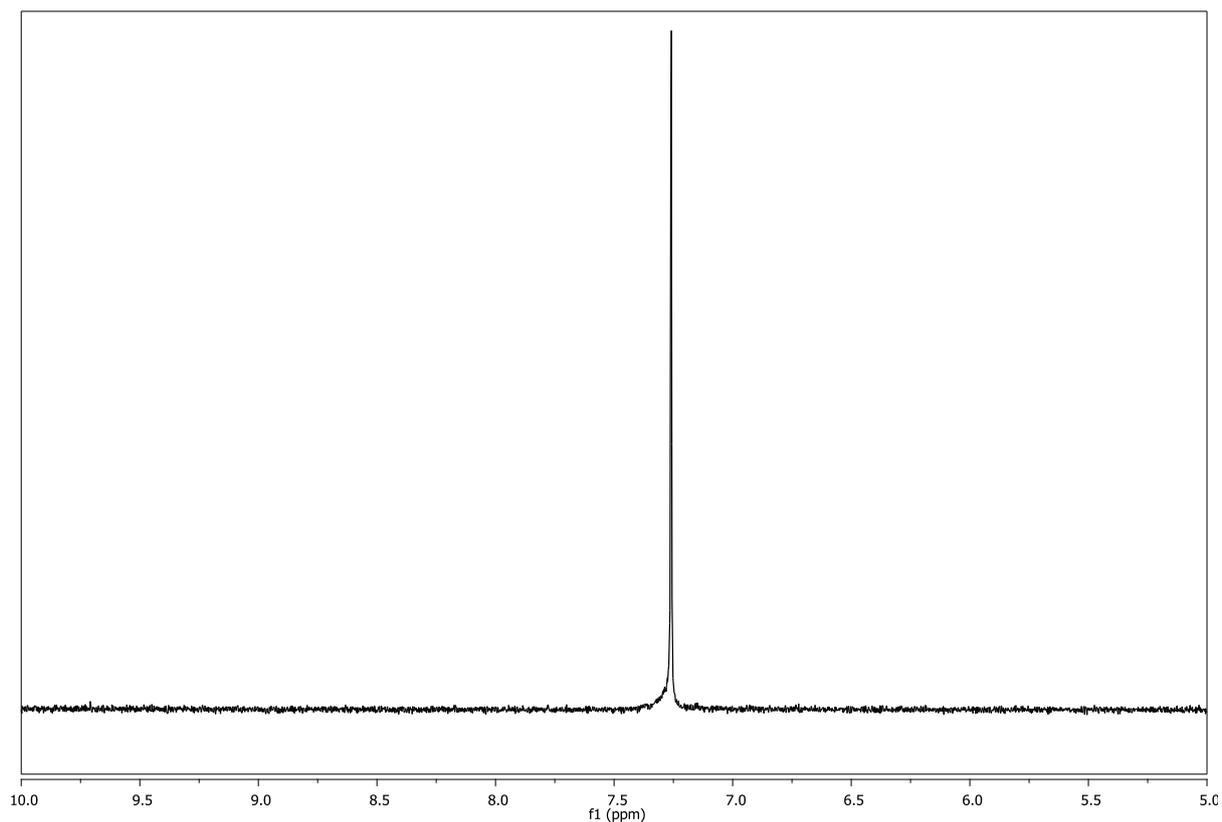


Figura 3.73: spettro ^1H NMR del surnatante dopo adsorbimento di **16** su TiO_2 .

I materiali ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia DRIFT-IR. Gli spettri (fig. 3.74 e 3.75) mostrano la presenza di deboli segnali attorno a 2800 cm^{-1} e nella zona tra 1500 e 1000 cm^{-1} attribuibili al cromoforo oltre le bande caratteristiche di TiO_2 tra 700 e 500 cm^{-1} e attorno a 3300 cm^{-1} . La debole intensità di questi segnali è dovuta alla bassa concentrazione di cromoforo sul supporto.

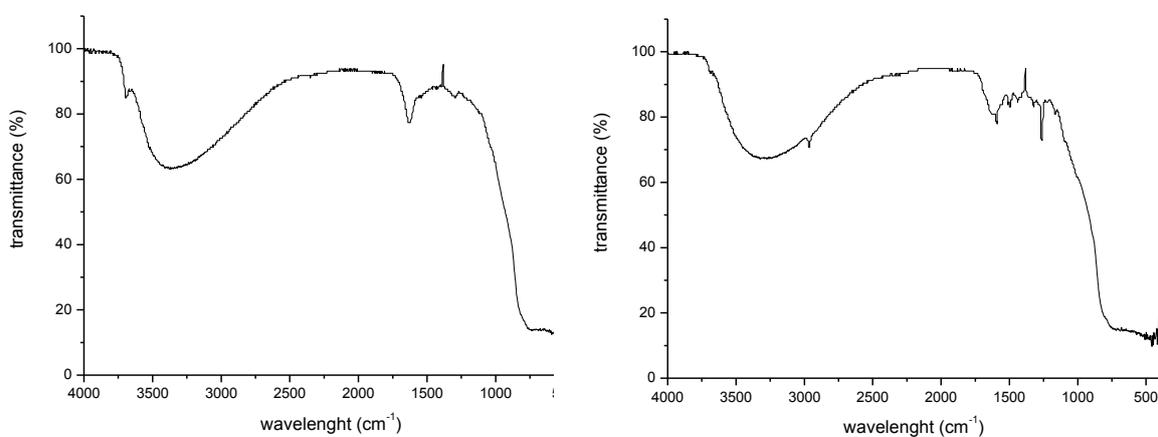


Figura 3.74: spettri DRIFT-IR di TiO_2 di sintesi (sx) e di TiO_2 di sintesi impregnata con **16**.

In particolare, analizzando il segnale relativo a N 1s (fig. 3.77) si osserva che questo segnale è il contributo di due curve; una più intensa a 399.2 eV relativa agli atomi di azoto degli anelli piridinici e triazolici e una a 401.2 eV attribuibile alla presenza di atomi di azoto protonati [110].

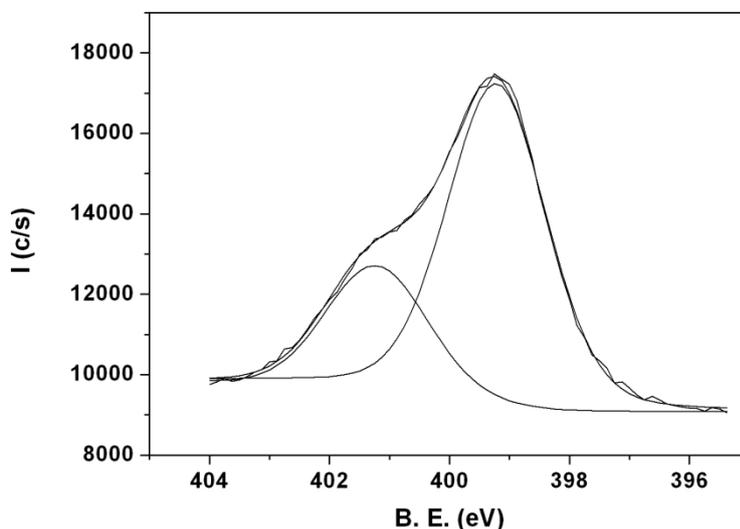


Figura 3.77: particolare del segnale N 1s di **16**.

Lo spettro XPS mostra inoltre la presenza di impurezze nel dendrone, perché emergono segnali attribuibili agli atomi di rame e di cloro. Analizzando le energie di legame di Cu $2p_{3/2}$ si osserva un segnale sharp a 932.7 eV con relativo segnale satellite (fig. 3.78) dovuto alla presenza di una specie Cu(I). L'energia di legame del segnale Auger CuLMM (913.9 eV) e il confronto con il diagramma di Wagner confermano lo stato di ossidazione del rame nella forma Cu(I). Questo risultato non è sorprendente, in quanto la metodologia di sintesi del dendrone **16** prevede l'utilizzo di un complesso di rame(I) nella reazione di ciclo-addizione alchino-azide.

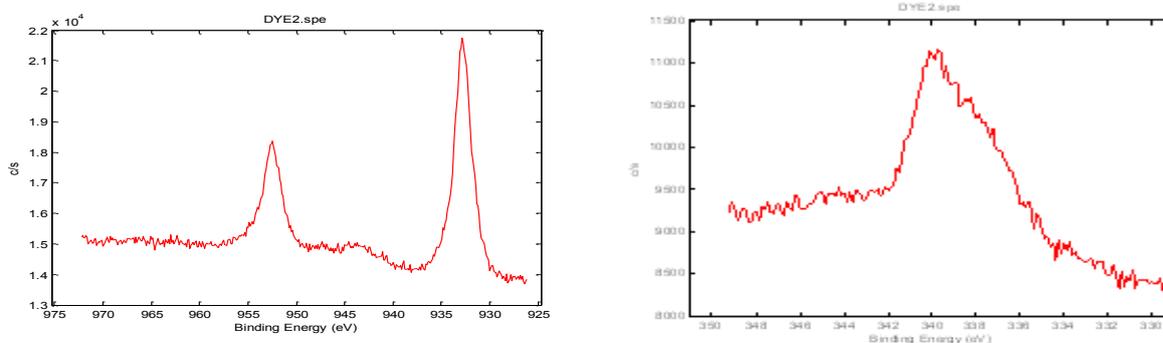


Figura 3.78: spettro XPS di Cu 2p (sx) e di CuLMM (dx).

Gli spettri XPS (survey) dei due materiali ibridi sono riportati in fig. 3.79 e 3.80, mentre in tabella 3.4 sono riassunti i valori delle energie di legame dei tre atomi fondamentali; N 1s, C 1s e O 1s.

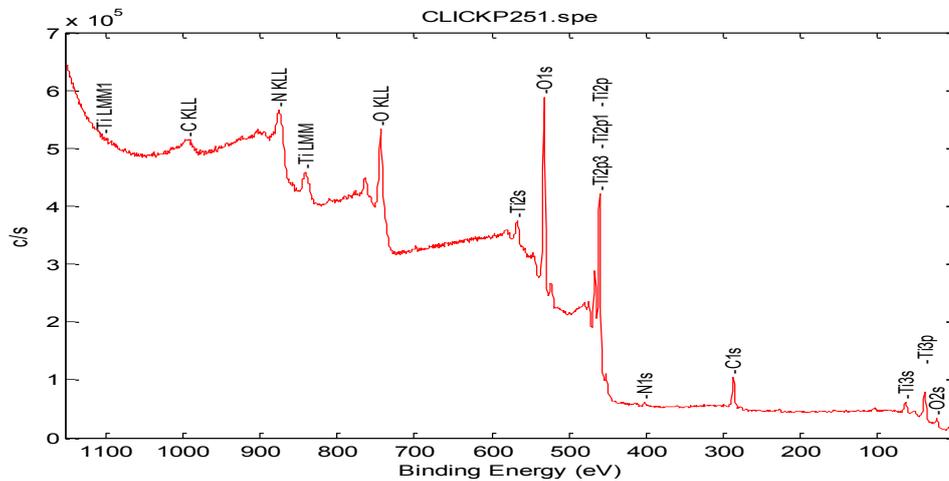


Figura 3.79: spettro XPS di Degussa P25 impregnata con 16.

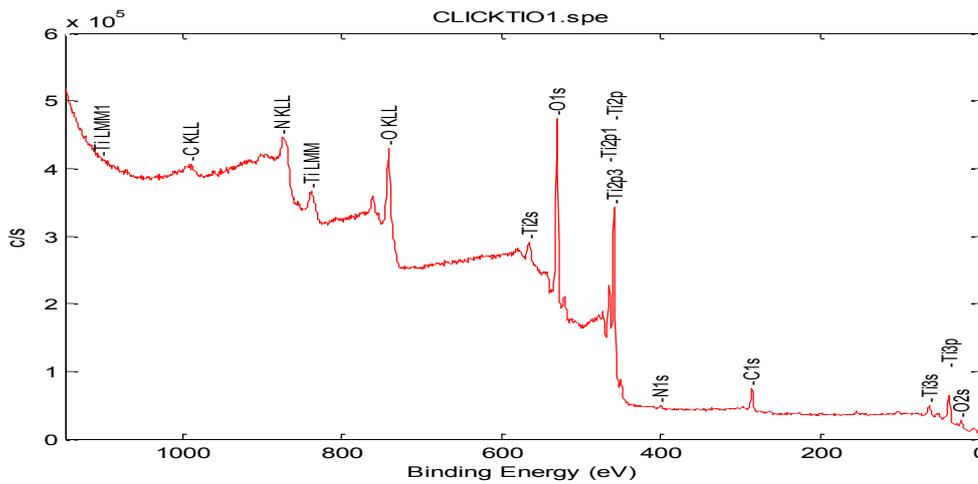


Figura 3.80: spettro XPS di TiO₂ di sintesi impregnata con 16.

Tabella 3.4: energie di legame relative ai segnali C 1s, O 1s e N 1s dei campioni analizzati.

Campione	C 1s	O 1s	N 1s
	(eV)	(eV)	(eV)
16	284.7 (89%)	532.9 (91%)	399.2 (74%)
	286.05 (11%)	533.8 (9%)	401.2 (26%)
16 + Degussa P25	284.8 (83%)	529.9 (87%)	399.6 (79%)
	286.2 (12%)	531.6 (13%)	401.3 (21%)
	288.7 (5%)		
16 + TiO₂	284.7 (74%)		
	286.0 (19%)	529.9 (90%)	399.7 (82%)
	188.6 (7%)	531.7 (10%)	401.1 (18%)

Tra parentesi vi sono le percentuali di ogni segnale.

Per determinare la presenza del cromoforo sui supporti inorganici, lo studio degli spettri XPS è stato focalizzato sul segnale degli atomi di azoto in quanto sono rappresentativi del cromoforo.

Analizzando, quindi, il segnale di N 1s si può osservare che esso non cambia forma e risulta costituito dagli stessi segnali del cromoforo libero. Negli spettri dei materiali ibridi, però, vi è una leggera variazione delle percentuali tra questi due segnali. In particolare, utilizzando come supporto TiO₂ di sintesi il segnale a 399 eV aumenta di intensità (82%) rispetto al segnale riscontrato nella titania commerciale (74%).

Inoltre, analizzando il segnale di C 1s (fig. 3.81) si può osservare la presenza di un debole segnale *broad* a 292.2 eV tipico di un sistema π - π^* coniugato, attribuibile esclusivamente alla presenza del dendrone sulla superficie della titania.

Questi risultati confermano, quindi, la presenza del cromoforo sulla superficie della matrice inorganica. Tuttavia, a causa della bassa concentrazione del cromoforo (1 wt%) non è stato possibile determinare il tipo di interazione che si instaura con il supporto.

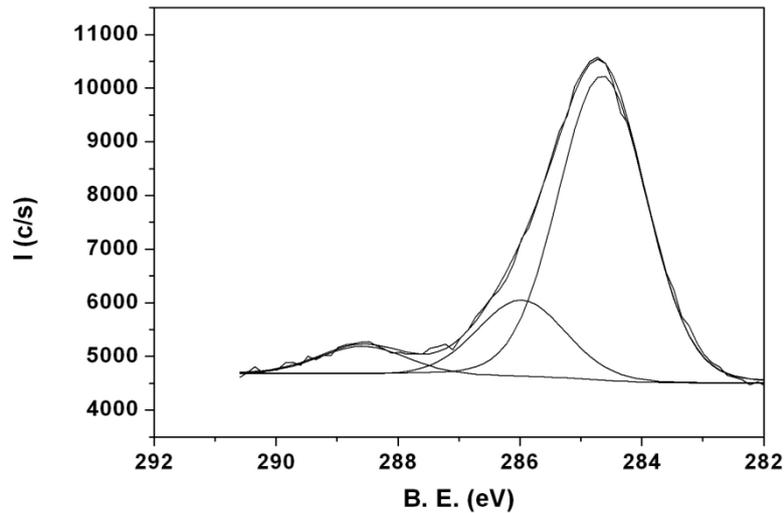


Figura 3.81: particolare del segnale C 1s di **16** su TiO₂ di sintesi.

Un'altra informazione importante che si può ricavare dall'analisi XPS è la composizione percentuale della superficie del campione in esame. Il materiale composito ottenuto impiegando TiO₂ di sintesi ha una composizione pari a 9.1 % di C, 0.69 % di N, 39.8 % di O, 3.07 % di K, 0.5 % di Si e 46.48 % di Ti (la piccola percentuale di silicio e potassio proviene dalla fase di sintesi del supporto).

Da questo risultato si deduce che la concentrazione di cromoforo sulla superficie del solido è del 0.69 % poiché coincide con la percentuale di azoto.

Il campione di cromoforo adsorbito sulla Degussa P25 ha, invece, la seguente composizione: 10.85 % di C, 0.96 % di N, 39 % di O, 0.45 % di K e 48.75 % Ti. In questo caso, quindi, la concentrazione di cromoforo sulla superficie è di 0.96%.

È stata, inoltre, eseguita l'analisi elementare degli atomi C, H e N dei materiali ottenuti. Questi risultati consentono di determinare la concentrazione di azoto nell'intera massa del campione che può essere confrontata con i risultati ottenuti dalla XPS. Nel caso del materiale ottenuto con TiO₂ di sintesi l'analisi elementare indica la presenza di 0.198% di azoto, mentre nel campione con P25 la percentuale di azoto è 0.185%. Questi risultati mostrano che il dendrone è presente soprattutto sulla superficie della matrice inorganica e, probabilmente a causa della sua dimensione, riesce solo in piccola percentuale a penetrare all'interno dei pori.

Dalle analisi elementare è anche possibile determinare l'effettiva concentrazione del cromoforo adsorbito nel biossido di titanio. Risulta, quindi, che TiO₂ di sintesi contiene 0.93% di cromoforo, mentre TiO₂ commerciale contiene 0.87% di

cromoforo.

I materiali ibridi sono stati anche caratterizzati mediante spettroscopia di emissione in fase solida. Dalla figura 3.82 si può osservare che entrambi i materiali hanno un massimo di emissione nella zona del verde ed in particolare il materiali ibrido ottenuto dalla titania di sintesi presenta una intensità maggiore, a conferma probabilmente della concentrazione maggiore di cromoforo.

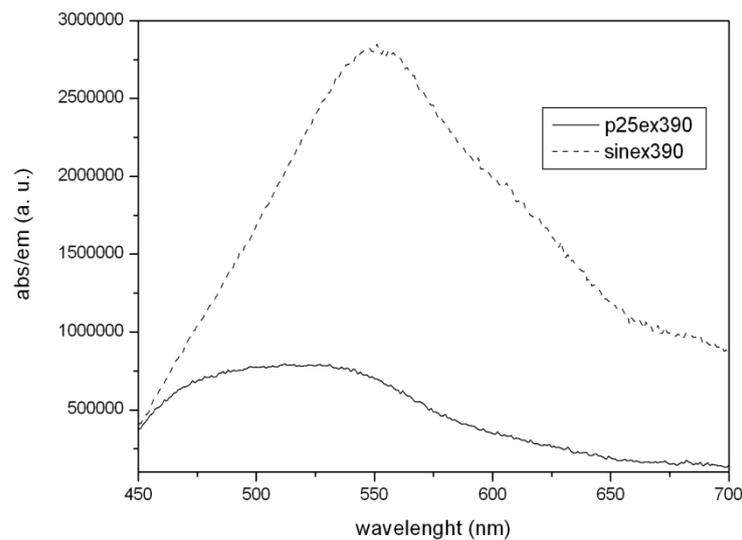


Figura 3.82: spettri di emissione in fase solida del materiale ibrido **16+TiO₂** di sintesi (linea tratteggiata) e **16+Degussa P25** (linea continua). (λ di eccitazione = 390 nm).

Un'importante proprietà dei solidi fluorescenti, al fine di poterli utilizzare in applicazioni ottiche, è la stabilità termica. Per questo motivo, i materiali ottenuti sono stati analizzati mediante TGA-DSC.

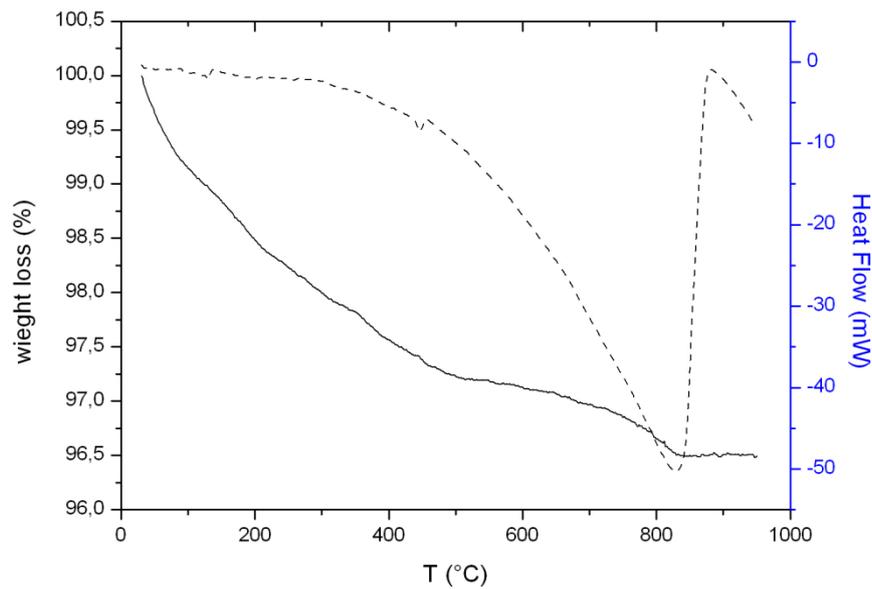


Figura 3.83: curva TGA-DSC in N_2 di **16** adsorbito su TiO_2 P25.

In figura 3.83 è riportata la curva TGA-DSC, misurata in atmosfera inerte, di TiO_2 di sintesi con il cromoforo adsorbito. La curva DSC dimostra una variazione esotermica di energia relativa alla decomposizione del cromoforo come si può osservare nella curva TGA. Questa variazione di energia avviene ad una temperatura attorno ai 550 °C sia nel caso di TiO_2 di sintesi, sia utilizzando il supporto commerciale P-25 (fig. 3.84).

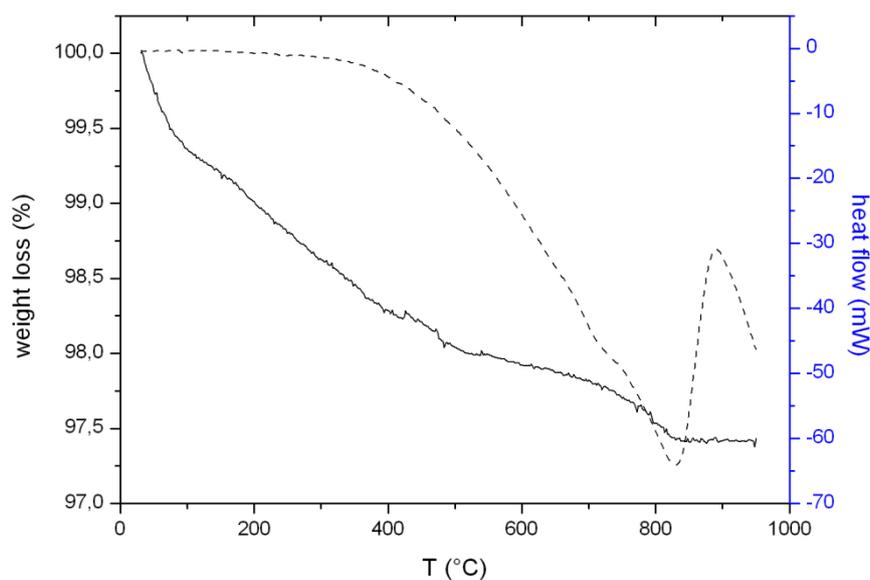


Figura 3.84: curva TGA-DSC in N_2 di **16** adsorbito su Degussa P25.

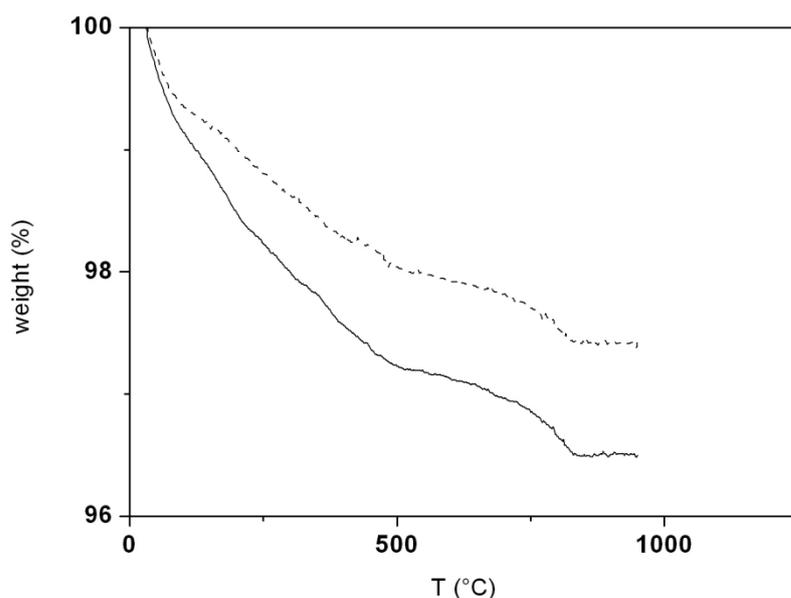


Figura 3.85: confronto tra la curva TG di **16** su TiO₂ (linea continua) e su P25 (linea tratteggiata).

Inoltre, se si confrontano le curve di TGA del cromoforo supportato rispettivamente su TiO₂ di sintesi e su TiO₂ P25 si può osservare che nel primo vi è una maggiore perdita di massa rispetto al secondo a conferma di una maggiore quantità di cromoforo adsorbito (fig. 3.85).

Per concludere, è possibile affermare che il dendrone **16** consente di realizzare dei materiali ibridi con buone proprietà di fluorescenza e una buona resistenza termica. La quantità limitata di cromoforo che è stato adsorbito su TiO₂ non consente di determinare il tipo di interazione tra il cromoforo e il supporto, sarebbe quindi interessante sintetizzare dei materiali compositi contenente una maggiore percentuale di cromoforo.

4. CONCLUSIONI

Questo lavoro di Tesi ha avuto come obiettivo la sintesi, la caratterizzazione e lo studio delle proprietà ottiche e catalitiche di strutture derivanti dalla trifenilammina. Questa molecola è stata scelta per le sue proprietà ottiche e per la sua struttura, che la rende adatta alla costruzione di architetture ramificate. È noto, infatti che le strutture ramificate conferiscono migliori prestazioni fotofisiche ed optoelettroniche ai materiali [34, 36].

Per primi sono stati preparati cromofori lineari di tipo D- π -A da utilizzare come molecole modello per la sintesi di cromofori ottupolari.

I cromofori lineari, mostrati in figura 4.1, sono stati sintetizzati utilizzando la reazione di ciclo addizione azide-alchino catalizzata da Cu(I) (CuAAC) per l'accoppiamento della funzionalità elettrone-attrattiva (A) con la parte elettrone-donatrice (D).

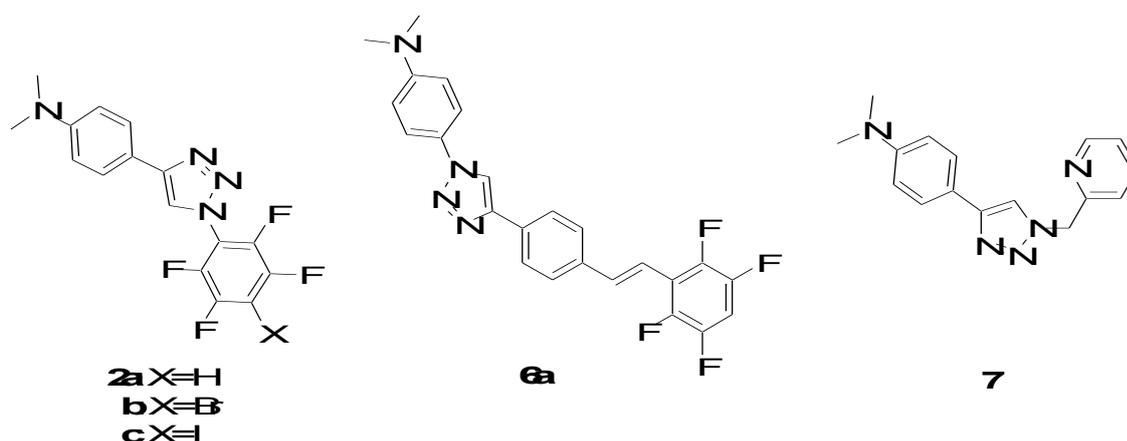


Figura 4.1: cromofori lineari NLO.

Tutti i cromofori **2a-c**, **6a** e **7** hanno dimostrato attività ottica lineare. In particolare, i cromofori **2a-c** e **7** hanno un massimo di assorbimento UV/VIS a 290 nm ed un picco di emissione a 350 nm. I valori delle lunghezze d'onda di massimo assorbimento UV/VIS ed emissione del cromoforo **6a**, invece, subiscono uno spostamento verso il rosso di circa 20 nm dovuto all'aumento del sistema coniugato. È stato, infine, osservato che la variazione del sostituente X nei cromofori **2a-c** non influenza il comportamento spettroscopico delle molecole.

Misure EFISH del composto **2c**, eseguite dal gruppo di ricerca della prof. Cariatì dell'Università di Milano e del Prof. Metrangolo del Politecnico di Milano, hanno dimostrato che il cromoforo ha attività ottica non lineare del secondo ordine.

Sebbene **2c** non possieda eccellenti valori di $\mu\beta$ (93×10^{-48} esu), va in ogni caso sottolineato che la strategia di sintesi progettata ha consentito di preparare un cromoforo NLO con alte rese (81%) utilizzando reagenti facili da maneggiare e metodologie di sintesi semplici. Inoltre, la struttura ai raggi-x di **2c** evidenzia la formazione di una catena infinita di legami ad alogeno tra l'atomo di iodio e l'atomo di azoto anilिनico. Questa struttura supramolecolare impartisce caratteristiche particolari all'attività NLO del cromoforo il cui valore di $\mu\beta$ cambiando il solvente da cloroformio a DMF passa da $+58 \times 10^{-48}$ a -98×10^{-48} esu.

Il lavoro di sintesi è stato, quindi, esteso ai cromofori ottupolari, di tipo D-(π -A)₃, mostrati in figura 4.2. In queste molecole i gruppi elettron-attrattori restano invariati, mentre la parte centrale elettron-donatrice è costituita dalla trifenilammina.

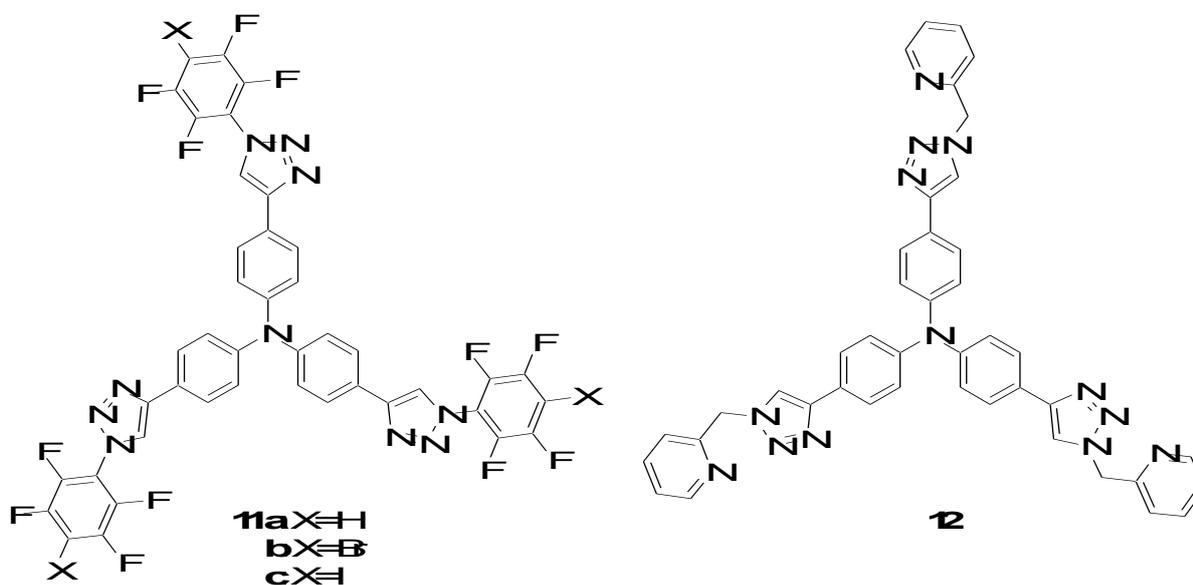


Figura 4.2: cromofori ottupolari di tipo D-(π -A)₃.

I cromofori triramificati sono stati ottenuti con buone rese e caratterizzati mediante tecniche spettroscopiche quali NMR, UV/VIS e fluorescenza. Lo spettro di emissione dei quattro cromofori ha mostrato un massimo a 400 nm. Questo risultato è molto interessante perché implica una emissione nella regione del blu, che raramente viene ottenuta con cromofori organici [91].

Il composto **12** è stato, inoltre, utilizzato come legante per la sintesi di complessi di Palladio allile del tipo $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_x(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_x$ dove X può assumere valore 1, 2 e 3 (fig. 4.3). I tre complessi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia NMR, UV/VIS e fluorescenza, mentre i complessi mono e tri-metallici sono stati impiegati come catalizzatori nella reazione di Suzuki-Miyaura tra acido fenilboronico e bromoanisolo.

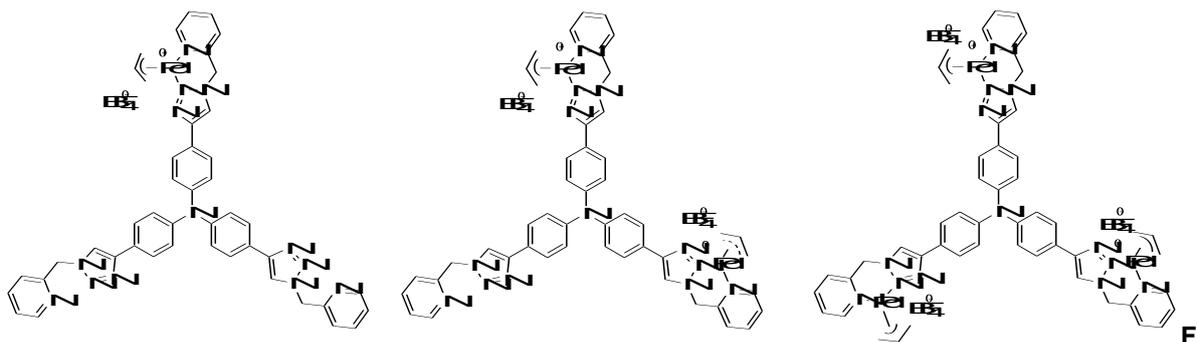


figura 4.3: complessi di palladio allile sintetizzati utilizzando **12** come legante.

I valori di conversione ottenuti nella reazione di Suzuki con il catalizzatore $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_3(\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)_3$ (tab. 3.3) indicano una instabilità del sistema catalitico imputabile all'elevata concentrazione locale del centro metallico.

Utilizzando, invece, il catalizzatore mono-metallico l'attività catalitica diventa riproducibile e superiore a quella dell'analogo complesso di palladio contenente il legante lineare [63]. Si può supporre che la presenza di un eccesso di siti di coordinazione stabilizzi in modo efficace il sistema catalitico. La stessa elevata attività catalitica è stata ottenuta utilizzando il catalizzatore tri-metallico in presenza di due equivalenti di legante libero, confermando che centro metallico si ridistribuisce sui leganti.

Confrontando le conversioni ottenute dal complesso $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)](\mathbf{12})\}(\text{BF}_4)$ con quelle riportate in letteratura (40%) per catalizzatori simili [63], si può supporre che il catalizzatore venga stabilizzato dalla presenza di un eccesso di legante.

Il successivo obiettivo di questo lavoro di Tesi è stato la sintesi di dendrimeri di prima generazione, sperimentando approcci sia di metodologia convergente che divergente.

La metodologia convergente progettata prevedeva la sintesi del dendrone di prima generazione $[\text{Pyr}]_2\text{-}[\text{G-1}]_1\text{-N}_3$ e il suo accoppiamento con il nocciolo tri-funzionale 1,3,5-trietinilbenzene mediante reazione CuAAC.

Purtroppo, a causa della particolare reattività del gruppo ossidrilico presente nel punto focale di **16** non è stato possibile realizzare la sintesi prevista. Nonostante siano stati eseguiti numerosi tentativi per trasformare il gruppo -OH in azide, sia sul dendrone **16** che su **14**, non sono stati ottenuti risultati soddisfacenti.

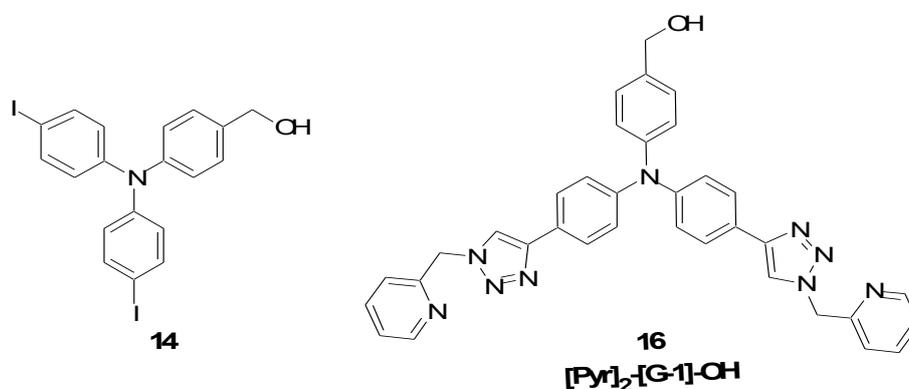


Figura 4.4: struttura chimica di **14** e **16**.

Si è, quindi, optato per una strategia di tipo divergente utilizzando il mattone molecolare **14** ed il nocciolo 2,4,6-tribromometil mesitilene. Il prodotto desiderato, non puro, è stato ottenuto con resa del 30%. Poiché nella metodologia divergente è necessario avere elevate rese e composti puri sin dai primi passaggi sintetici, è stata indagata un'altra via di sintesi che prevede l'uso di un derivato della trifenilammina come nocciolo per dare il composto **21** che può essere considerato un dendrimero di prima generazione con gruppi superficiali aldeidici che possono essere chimicamente trasformati (fig. 4.5).

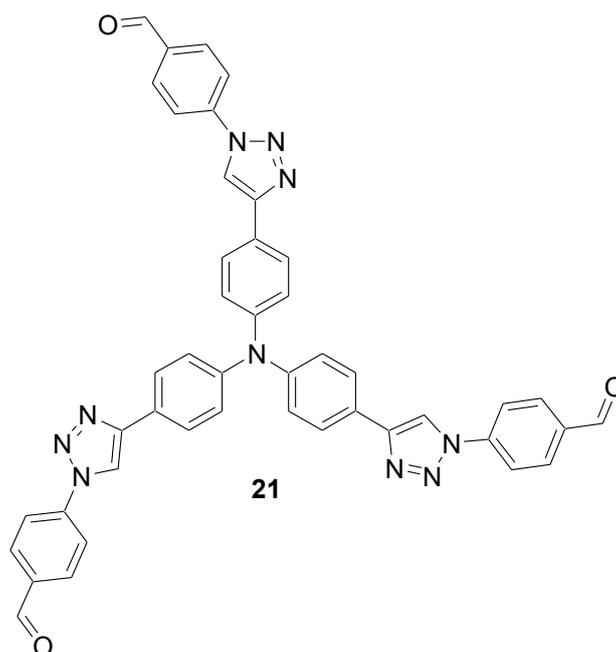


Figura 4.5: dendrimero di prima generazione **21**.

Alla luce di tutti i risultati ottenuti nella seconda parte del lavoro di tesi, si può affermare che il composto **21**, sebbene sia stato ottenuto con rese non molto elevate (46%), pone le basi per una nuova via di sintesi di dendrimeri trifenilamminici. Per realizzare con successo questo obiettivo sarà, innanzitutto, necessario migliorare la resa in **21** ed individuare una serie di composti in grado di reagire con i gruppi aldeidici della molecola per ottenere un dendrimero funzionalizzato.

È stata, infine, intrapresa, in collaborazione con il gruppo di Ricerca del prof. Castellón dell'Università di Malaga, un'indagine che ha consentito di sintetizzare e caratterizzare materiali ibridi inorganici-organici derivanti dall'adsorbimento del dendrone **16** su TiO_2 . A questo scopo è stata utilizzata TiO_2 commerciale (Degussa P25), che è una miscela di fase anatasio e rutilio, e TiO_2 anatasio di sintesi.

Entrambi i materiali ottenuti sono stati caratterizzati mediante DRIFT-IR, TGA-DSC ed analisi superficiale XPS, che confermano la presenza di **16** sul supporto inorganico. Grazie all'attività ottica di **16** è stato, quindi, possibile sintetizzare dei solidi fluorescenti che possiedono un massimo di emissione nella zona del verde.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1. Sintesi dei cromofori lineari

5.1.1. Sintesi di 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-anilina

La 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-anilina è stata preparata seguendo la procedura riportata da Wenk [70].

In un pallone da 250 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati introdotti 4.07 g (24.6 mmol) di 2,3,5,6-tetrafluoro-anilina, 4.05 g (18.7 mmol) di HgO, 6.27 g (24.7 mmol) di I₂ e 70 mL di EtOH. La miscela di reazione è stata lasciata sotto vigorosa agitazione per una notte a temperatura ambiente, filtrata su celite e successivamente sono stati aggiunti 350 mg di Na₂SO₃ e la miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 30'. Dopo parziale concentrazione con l'evaporatore rotante è stata aggiunta acqua fino alla formazione di un precipitato che è stato filtrato e ricristallizzato a caldo con 100 mL di una miscela H₂O/EtOH (75:25). La purezza del prodotto, ottenuto come un solido marrone con resa quasi quantitativa (7.1 g, 24.4 mmol), è stata confermata mediante analisi GC e TLC.

5.1.2. Sintesi delle azidi fluorurate 1a-c

Le azidi fluorurate sono state preparate seguendo la procedura riportata da Wenk [70] alla quale sono state apportate alcune modifiche.

Tutte le azidi sono state sintetizzate utilizzando la stessa procedura e stechiometria di reazione. Come esempio si riporta la sintesi della 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-azidobenzene.

In un beaker da 100 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 3.74 g (12.8 mmol) di 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-anilina in 30 mL di CF₃COOH. La soluzione è stata posta a 0 °C con un bagno a ghiaccio e sale ed è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di NaNO₂ (1 g, 15.1 mmol in 10 mL di acqua). La soluzione è stata lasciata sotto agitazione per 20 minuti a 0 °C e successivamente si è aggiunta goccia a goccia una soluzione di NaN₃ (1 g, 16 mmol in 10 mL di acqua). Al termine dell'aggiunta si è tolto il bagno a ghiaccio e sale e la reazione è stata condotta per 1 h a temperatura ambiente, neutralizzata con una soluzione 10 M di NaOH e la fase organica è stata estratta con Et₂O (4 x 30 mL). Le fasi organiche sono state riunite, anidificate con MgSO₄, filtrate e ridotte a piccolo volume. Il prodotto è stato purificato con procedure diverse a seconda del sostituente X.

- **Per X = I:** il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: pentano). Si sono ottenuti 2.7 g (8.53 mmol, resa 66%) di prodotto che si presenta come un liquido color giallo che è stato caratterizzato mediante analisi GC e IR.

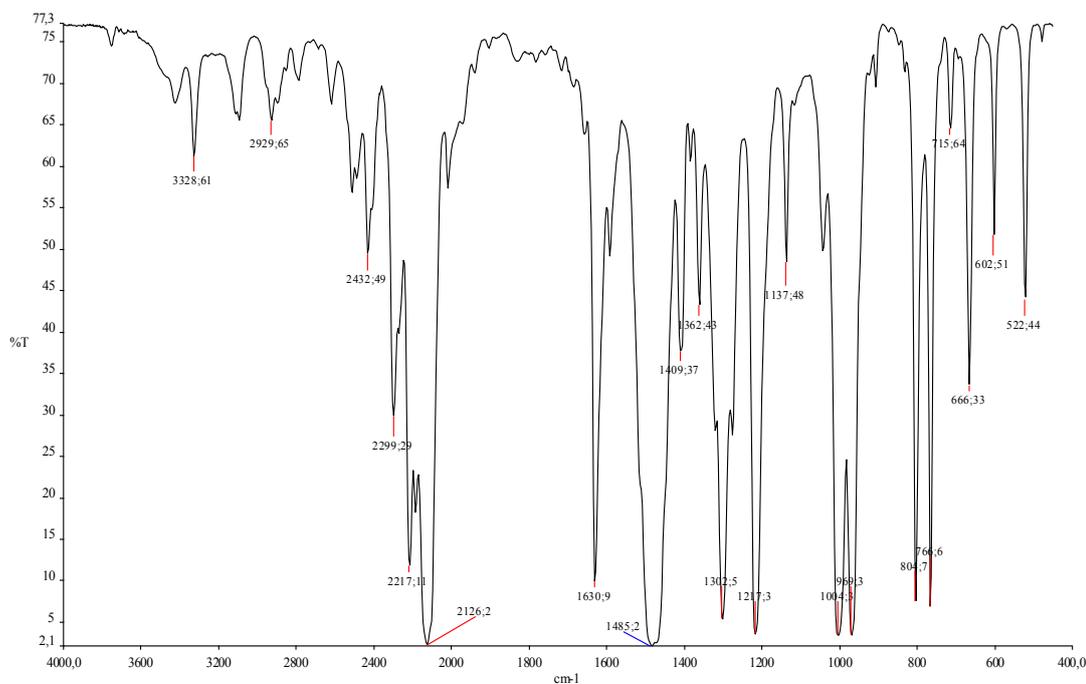


Figura 5.1: spettro IR di 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-azidobenzene.

- **Per X = H:** il 1-azido 2,3,5,6-tetrafluoro-benzene è stato isolato per distillazione a pressione atmosferica a 45 °C ed ottenuto come un liquido color caramello (resa 31%) che è stato caratterizzato mediante analisi GC, IR.

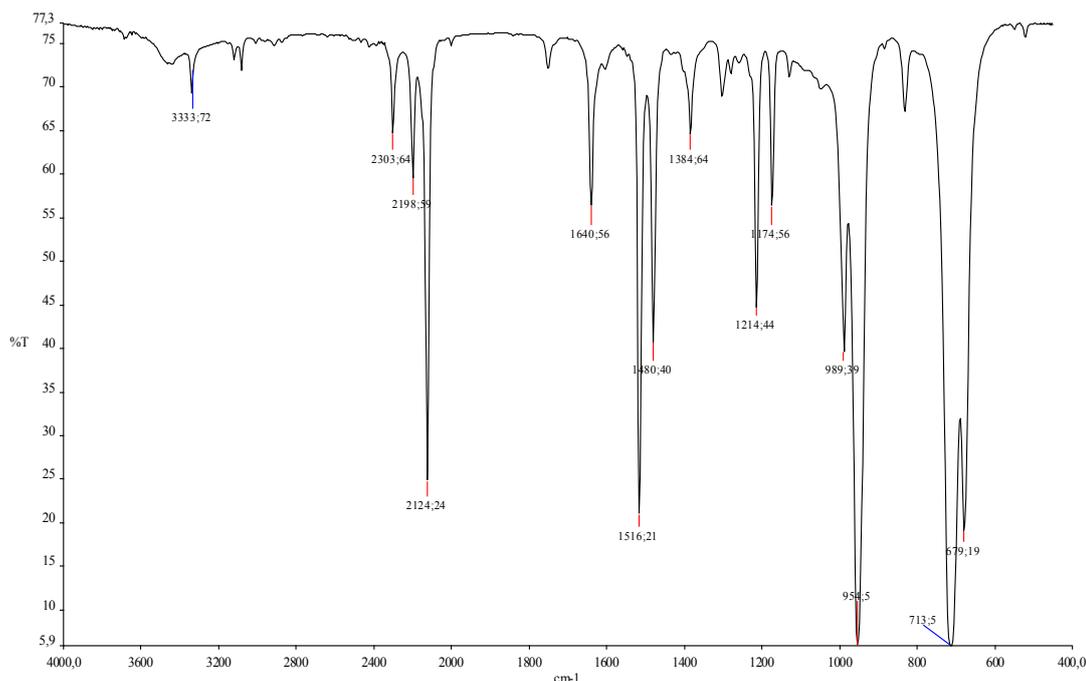


Figura 5.2: spettro IR di 3-azido 1,2,4,5-tetrafluoro-benzene.

- **Per X = Br:** il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: pentano). Si è ottenuto il 4-bromo-2,3,5,6-tetrafluoro-azidobenzene come liquido color caramello con resa del 66% che è stato caratterizzato mediante analisi GC e spettroscopia IR (fig. 3.2).

5.1.3. Reazione di ciclo-addizione alchino-azide catalizzata da Cu(I) tra le azidi fluorurate (1a-c) e (4-etinil-fenil)dimetil ammina.

a) Ciclo-addizione catalizzata da CuSO₄/sodio ascorbato

Le reazioni tra le azidi fluorurate precedentemente sintetizzate e la (4-etinil-fenil)dimetil ammina usando il sistema catalitico CuSO₄/sodio ascorbato sono state eseguite seguendo la procedura riportata da Lee [72].

Poiché in tutti i casi la procedura e la stechiometria di reazione è la stessa, si riporta come esempio solo la sintesi della dimetil-{4-[1-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodo-fenil)-1H-[1,2,3]triazol-4-il]-fenil}-ammina (**2c**).

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 291 mg (0.92 mmol) di 4-iodio-2,3,5,6-tetrafluoro-azidobenzene e 159.5 mg (1.1 mmol) di (4-etinil-fenil)dimetil-ammina in 8 mL di THF distillato. Alla soluzione è stato aggiunto goccia a goccia il sistema catalitico precedentemente preparato sciogliendo 25 mg

(0.1 mmol) di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e 40 mg (0.2 mmol) di sodio ascorbato in 2 mL di acqua. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione in atmosfera inerte a temperatura ambiente per 72 h e diluita con 20 mL di CH_2Cl_2 . La fase organica è stata lavata con acqua (2 x 15 mL), anidrificata con MgSO_4 , filtrata e concentrata mediante evaporatore rotante. Il prodotto è stato recuperato per precipitazione con *n*-esano da CH_2Cl_2 . Le rese e le caratterizzazioni sono riportate di seguito:

- **per X = I:** sono stati ottenuti 209.1 mg (0.45 mmol, resa 49%) di un solido marrone caratterizzato mediante analisi ^1H NMR, ^{13}C NMR, spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.19).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 7.98 (s, 1H, H7), 7.76-7.74 (d, 2H, H3), 6.82-6.79 (d, 2H, H4), 3.01 (s, 6H, H1).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 151.45-139.53 (C2, C6, C9, C10), 127.36 (C3), 120.55 (C7), 118.05 (C8), 117.63 (C5), 112.82 (C4), 74.68 (t, C11), 40.66 (C1).

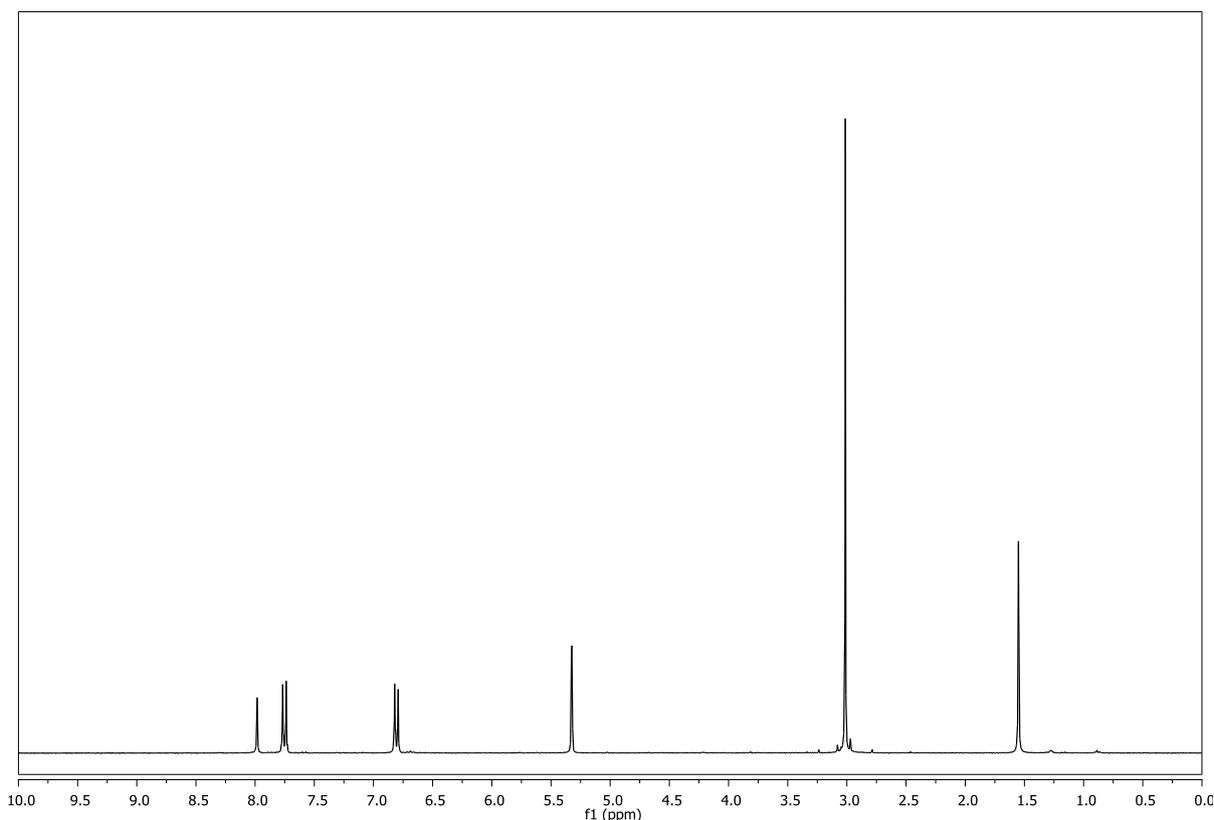


Figura 5.3: spettro ^1H NMR di dimetil-4-[1-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodo-fenil)-1H-[1,2,3]triazol-4-il]-fenil]-ammina in CD_2Cl_2 .

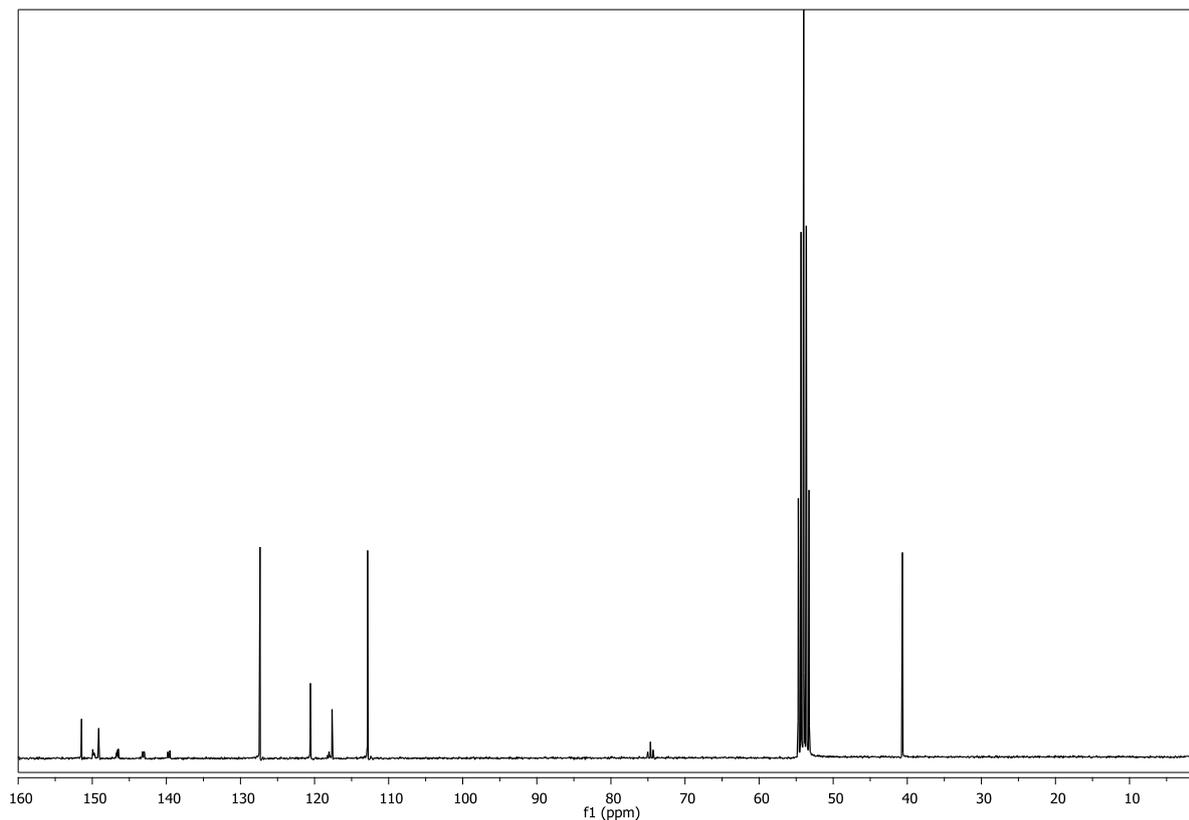


Figura 5.4: spettro ^{13}C NMR di dimetil-4-[1-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodo-fenil)-1H-[1,2,3]triazol-4-il]-fenil}-ammina in CD_2Cl_2 .

▪ **per X = Br:** si è ottenuto un solido beige con resa del 65% caratterizzato mediante analisi ^1H NMR, ^{13}C NMR, spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.18).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 7.98 (s, 1H, H7), 7.76-7.73 (d, 2H, H3), 6.82-6.79 (d, 2H, H4), 3.01 (s, 6H, H1).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 152.54 (C2), 150.23 (C6), 148.82-141.82 (C9, C10), 128.42 (C3), 121.61 (C7), 118.66 (C5), 118.22 (t, C8), 113.86 (C4), 103.29 (t, C11), 41.69 (C1).

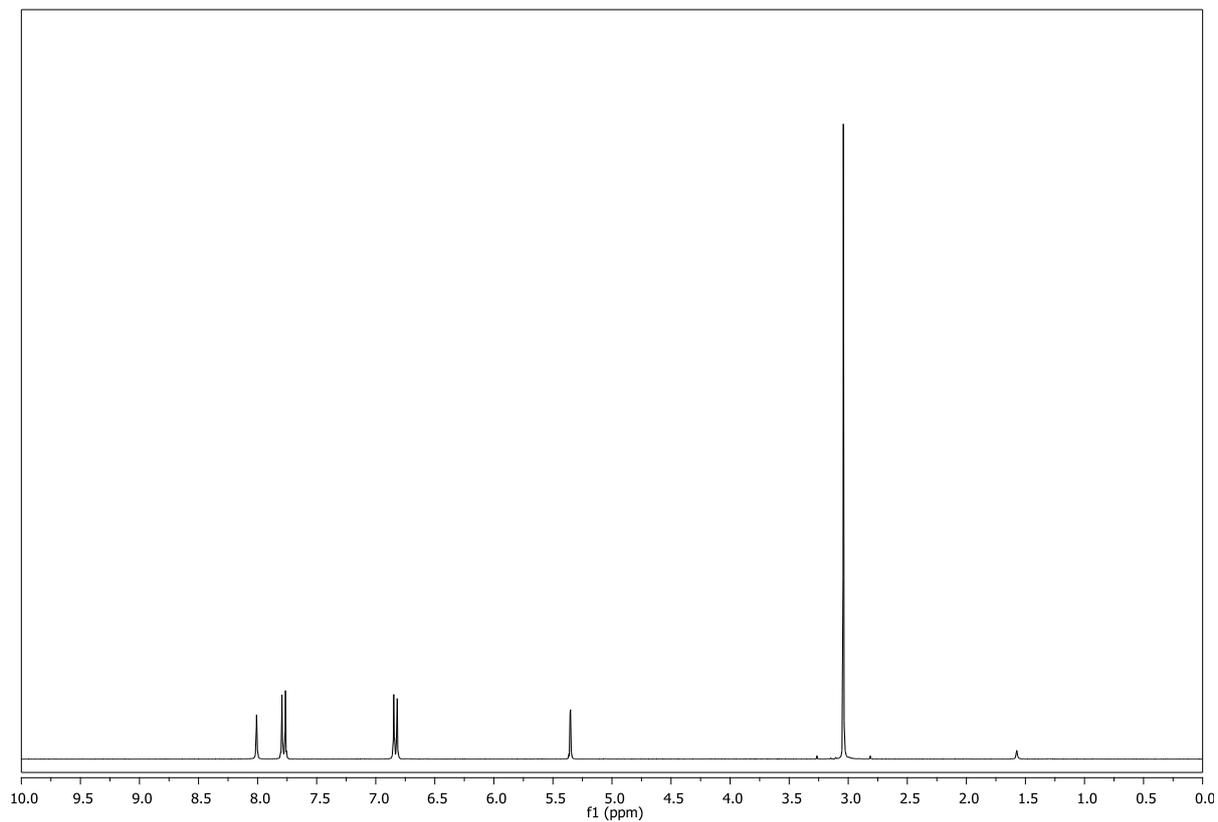


Figura 5.5: spettro ^1H NMR di {4-[1-(4-Bromo-2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)-1H-[1,2,3]triazol-4-il]-fenil}-dimetil-ammina in CD_2Cl_2 .

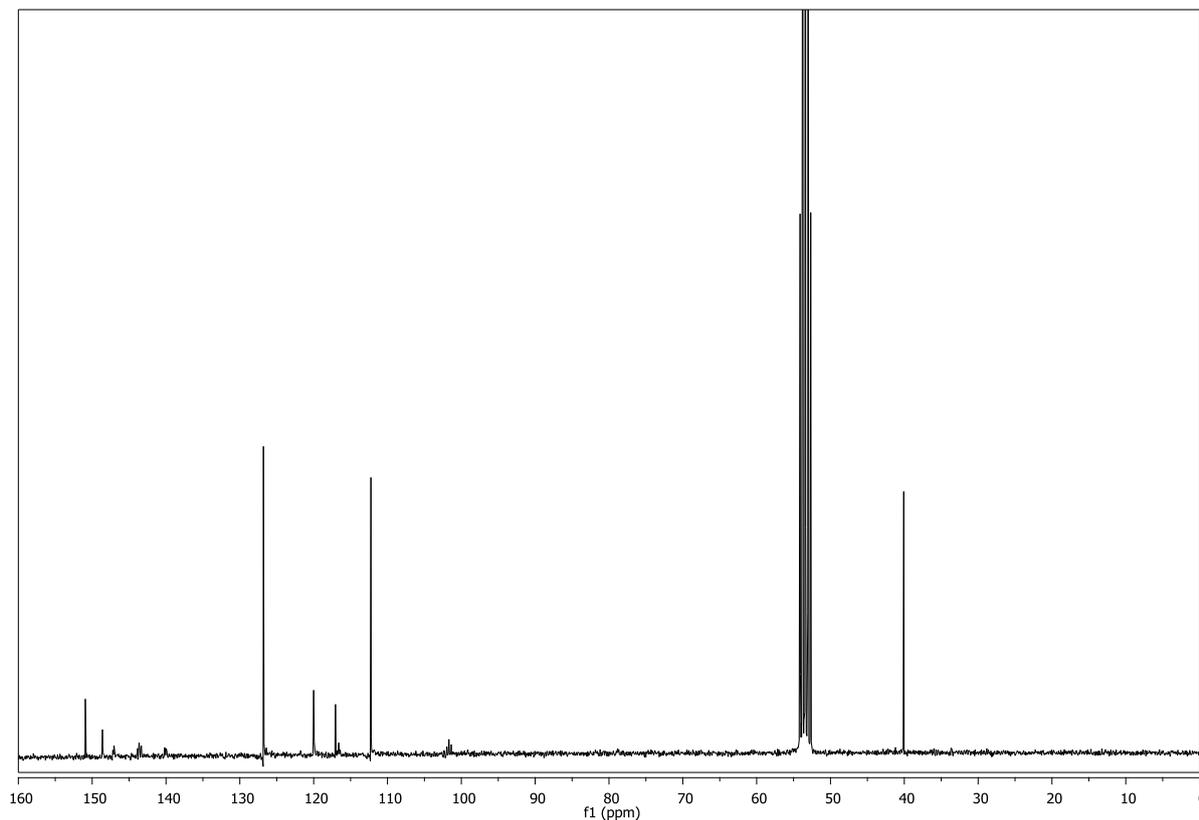


Figura 5.6: spettro ^{13}C NMR di {4-[1-(4-Bromo-2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)-1H-[1,2,3]triazol-4-il]-fenil}-dimetil-ammina in CD_2Cl_2 .

- **per X = H:** si è ottenuto un solido rosa con resa del 34% caratterizzato mediante analisi ^1H NMR (fig. 3.5), ^{13}C NMR, tecniche bidimensionali ^1H , ^{13}C HMQC e ^1H , ^{13}C HMBC (fig. 3.6 e 3.7), spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3. 17).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 7.98 (s, 1H, H7), 7.77-7.74 (d, 2H, H3), 7.39-7.28 (m, 1H, H11), 6.82-6.79 (d, 2H, H4), 3.01 (s, 6H, H1).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 151.46 (C2), 149.06 (C6), 148.58-140.37 (C9, C10), 127.37 (C3), 120.69 (C7), 118.21 (C5, C8), 112.85 (C4), 107.73 (t, C11), 40.68 (C1).

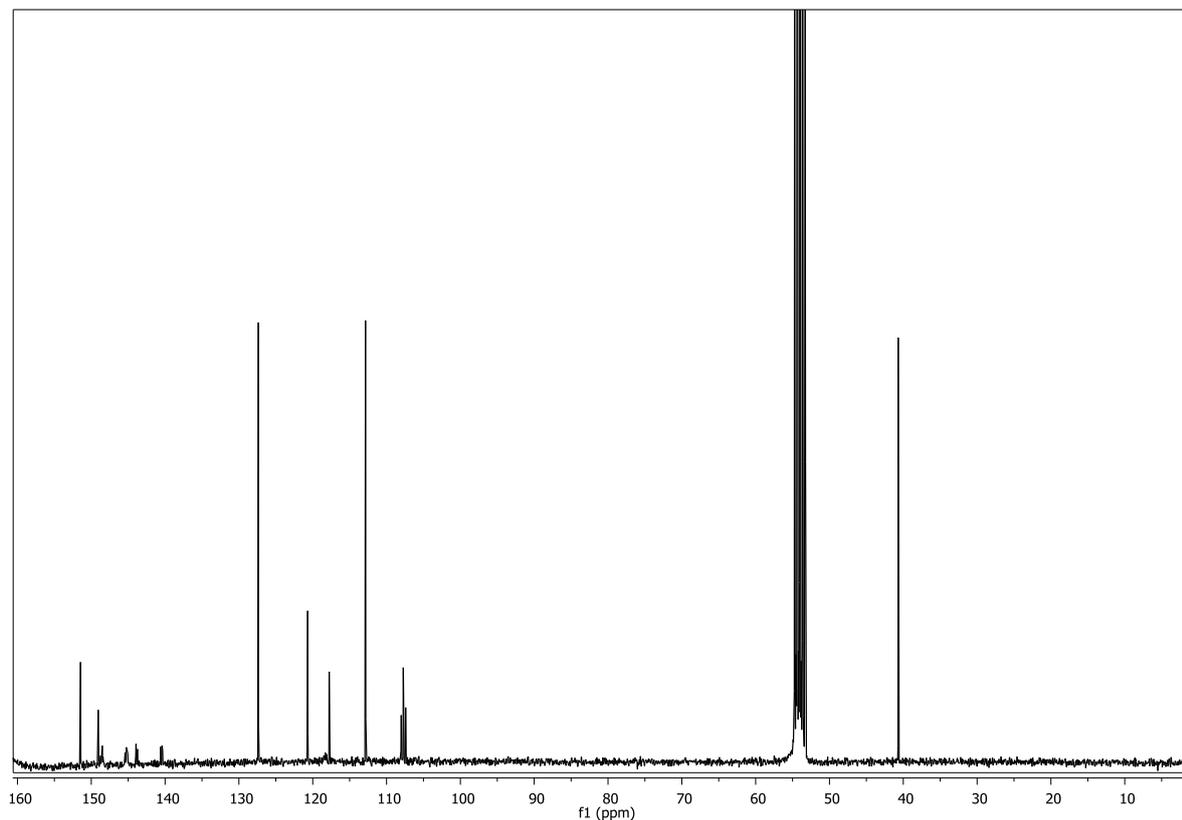


Figura 5.7: spettro ^1H NMR di {4-[1-(2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)-1H-[1,2,3]triazol-4-il]-fenil}-dimetil-ammina in CD_2Cl_2 .

b) Ciclo-addizione catalizzata da CuI

La reazione è stata fatta seguendo la procedura riportata da Recsei C. modificando in alcuni punti la fase di *work-up* [75].

In un pallone a due colli da 50 mL, munito di agitazione magnetica e collegamento alla linea vuoto azoto, sono stati sciolti 634 mg (2 mmol) di 4-iodio-2,3,5,6-tetrafluoro-azidobenzene, 145 mg (1 mmol) di (4-etinil-fenil)dimetil-ammina e 3.45 mL (19.8 mmol) di DIPEA in 15 mL di CH_3CN distillato. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione per 15' e successivamente sono stati aggiunti 65 mg (0.346 mmol) di CuI. La miscela è stata posta in atmosfera inerte, lasciata sotto agitazione per 24 h e diluita con 20 mL di CH_2Cl_2 . La fase organica è stata lavata con acqua (2 x 15 mL), anidrificata con MgSO_4 , filtrata e concentrata mediante evaporatore rotante. Il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: CH_2Cl_2) e sono stati ottenuti 376 mg (0.81 mmol, resa 81%) di prodotto come solido marrone che è stato analizzato mediante analisi ^1H NMR (fig. 5.3).

5.1.4. Sintesi di 4-azido-benzilalcol

La sintesi del 4-azido-benzilalcol è stata realizzata seguendo la procedura di Gorska [77].

In un beaker da 100 mL, munito di agitazione magnetica, è stato sciolto 1 g (8.7 mmol) di 4-amino-benzilalcol in 30 mL di acqua e 12.5 mL di THF. La soluzione è stata posta a 0 °C con un bagno a ghiaccio e sale e sono stati aggiunti goccia a goccia 2.4 mL (45 mmol) di H₂SO₄ al 98%. Dopo 30' è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di NaNO₂ (0.72 g, 10.5 mmol in 5 mL di acqua), la soluzione è stata lasciata sotto agitazione per 20 minuti a 0 °C e successivamente si è aggiunta goccia a goccia una soluzione di NaN₃ (0.68 g, 10.5 mmol in 3 mL di acqua). Al termine dell'aggiunta è stato tolto il bagno a ghiaccio e sale e la reazione è stata lasciata sotto agitazione per 1 h a temperatura ambiente, successivamente neutralizzata con una soluzione acquosa di NaCl satura e la fase organica è stata estratta con CH₂Cl₂ (3 x 40 mL). Le fasi organiche sono state riunite, anidificate con MgSO₄, filtrate e concentrate all'evaporatore rotante. Si sono ottenuti 1.29 g (8.65 mmol, resa quantitativa) di prodotto sotto forma di liquido giallo caratterizzato mediante analisi ¹H NMR.

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm): 7.36-7.32 (d, 2H, H3), 7.06-7.01 (d, 2H, H4), 4.62 (s, 2H, H1), 3.13 (s, 1H, -OH).

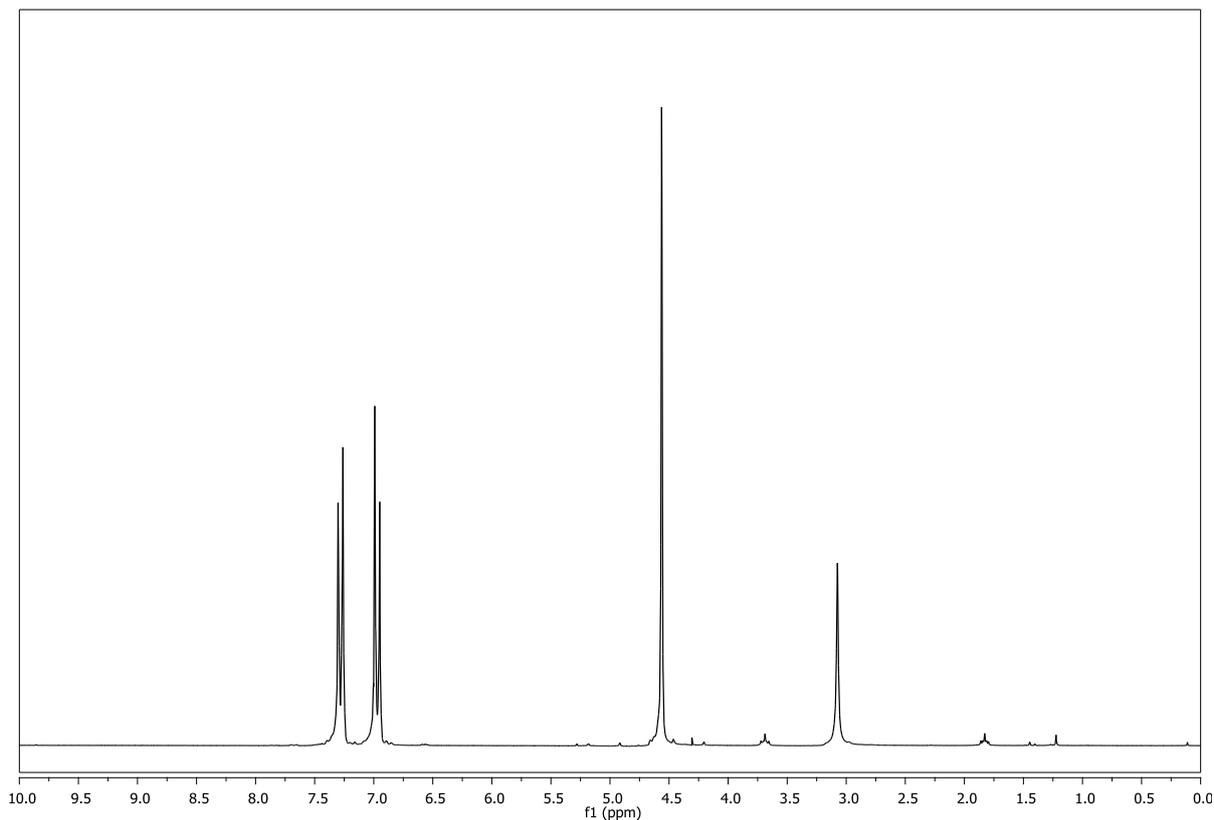


Figura 5.8: spettro ^1H NMR di 4-azido-benzilalcol in CDCl_3 .

5.1.5 Sintesi di 4-azido-benzaldeide

La sintesi della 4-azido-benzaldeide è stata realizzata seguendo la procedura di Gorska [77].

In un pallone da 150 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sospesi 3.7 g (17.3 mmol) di PCC in 65 mL di DMF anidro e si è aggiunta lentamente una soluzione di 4-azido-benzilalcol (1.29 g, 8.65 mmol in 15 mL di DMF anidro). La miscela è stata lasciata sotto agitazione al buio in atmosfera inerte per 3 h e poi filtrata attraverso un sottile strato di gel di silice (eluente: CH_2Cl_2) per dare 1.14 g (7.7 mmol, 89% resa) di prodotto come olio giallo che è stato caratterizzato mediante analisi ^1H NMR (fig. 3.9)

^1H NMR (acetone- d_6 , δ ppm): 9.99 (s, 1H, -CHO), 7.98-7.95 (d, 2H, H3), 7.31-7.28 (d, 2H, H4).

5.1.6 Sintesi di (*E*)-3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene

La sintesi (*E*)-3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene è stata realizzata seguendo la procedura di Marras G. per substrati simili [78].

In un pallone a due colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica, setto in gomma e collegamento alla linea vuoto azoto, sono stati introdotti 1 g (1.99 mmol) di sale di fosfonio e 5 mL di THF anidro. Il sistema è stato messo in atmosfera inerte, portato a -75 °C con un bagno di acetone e azoto liquido e, mediante siringa, si è aggiunta goccia a goccia una soluzione di BuLi 1.6 M in *n*-esano (1.77 mL, 2.78 mmol). La sospensione risultante è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 h e successivamente si è aggiunta, mediante imbuto gocciolatore e sotto battente di azoto, una soluzione di 4-azido-benzaldeide (585 mg, 3.98 mmol in 4 mL di THF anidro). La miscela è stata lasciata sotto agitazione, in atmosfera inerte, a temperatura ambiente per una notte, quindi sono stati aggiunti 20 mL di una soluzione acquosa satura di NH₄Cl e la fase acquosa è stata estratta con CH₂Cl₂ (3 x 40 mL). Le fasi organiche riunite sono state anidificate con MgSO₄, filtrate e concentrate all'evaporatore rotante. Il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: *n*-esano/ CH₂Cl₂ 95/5), sono stati ottenuti 310 mg (1.05 mmol, resa 53%) di un solido giallo caratterizzato mediante analisi IR, ¹H NMR, ¹³C NMR (fig. 3.11) e ¹⁹F NMR (fig. 3.12).

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm): 7.55-7.52 (d, 2H, J_{H-H} = 8.6 Hz, H2), 7.48-7.42 (d, 1H, J_{H-H} = 16.8 Hz, H6), 7.15-7.12 (d, 0.39H, H2'), 7.05-7.03 (d, 2.5H, H3+H5), 6.99-6.88 (m, 2H, H5+H10), 6.32-6.28 (s, 0.18H, J_{H-H} = 12.7 Hz, H5')

¹³C NMR (CDCl₃, δ ppm): 147.7-142.8 (CF), 140.7 (C4), 139.9 (C4'), 136.4 (t, C6), 133.6 (C1), 133.3 (C1'), 129.6 (C3'), 128.5 (C3), 119.6 (C2), 119.2 (C2'), 117.7 (t, C7), 114 (C5'), 113.7 (C5), 103.9 (C10)

¹⁹F NMR (CD₆CO, δ ppm): -141.07 (m), -141.67 (m), -144.36 (m), -144.79 (m).

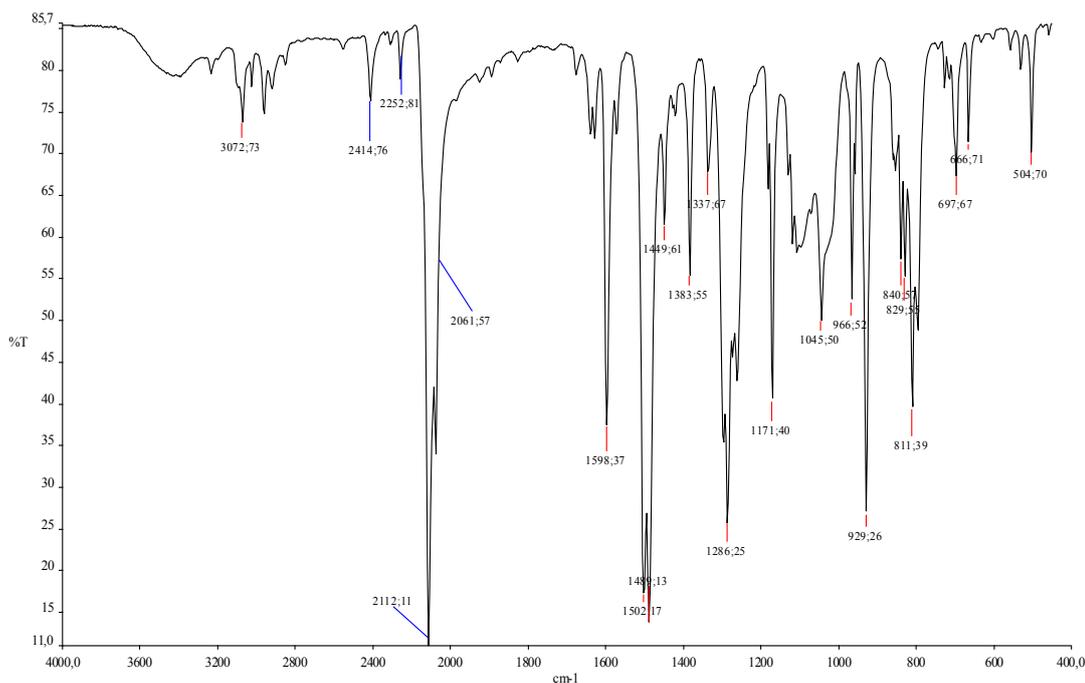


Figura 5.9: spettro IR di (E)-3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene

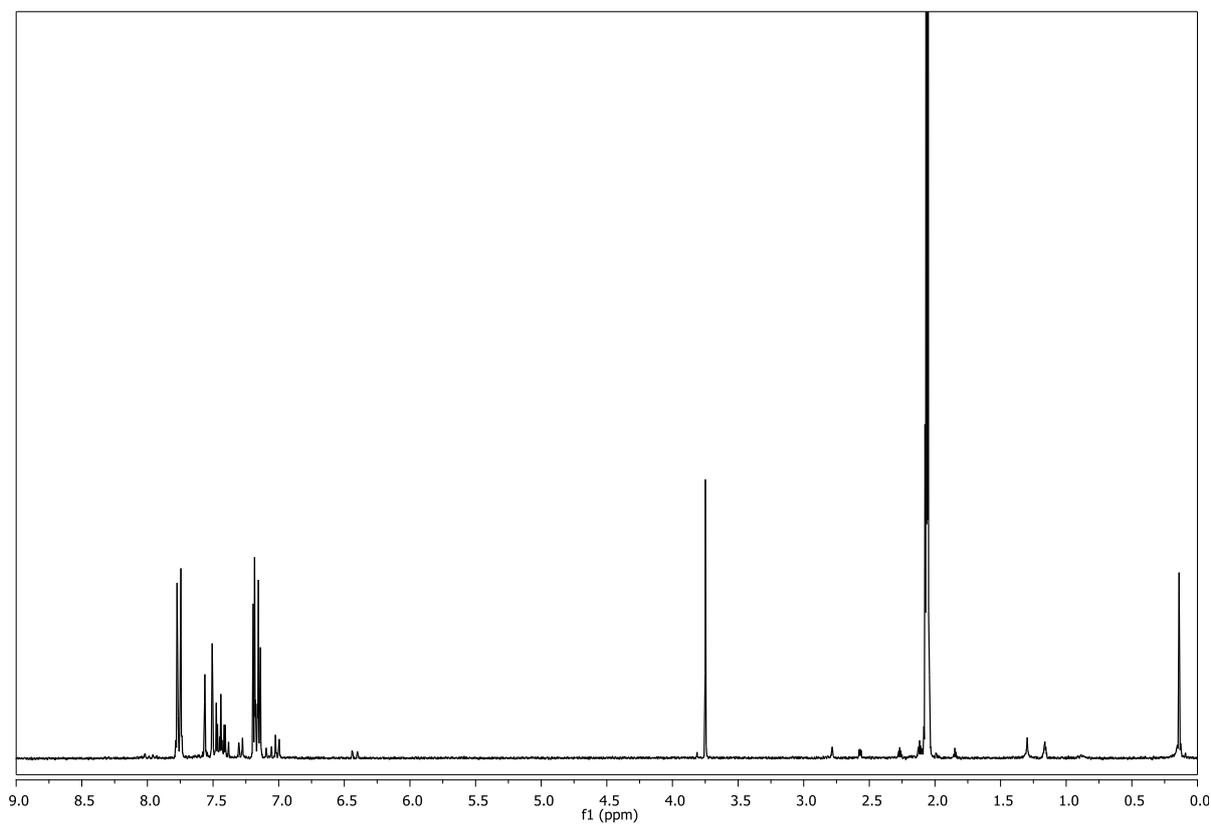


Figura 5.10: spettro ¹H NMR di (E)-3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene in acetone-*d*₆.

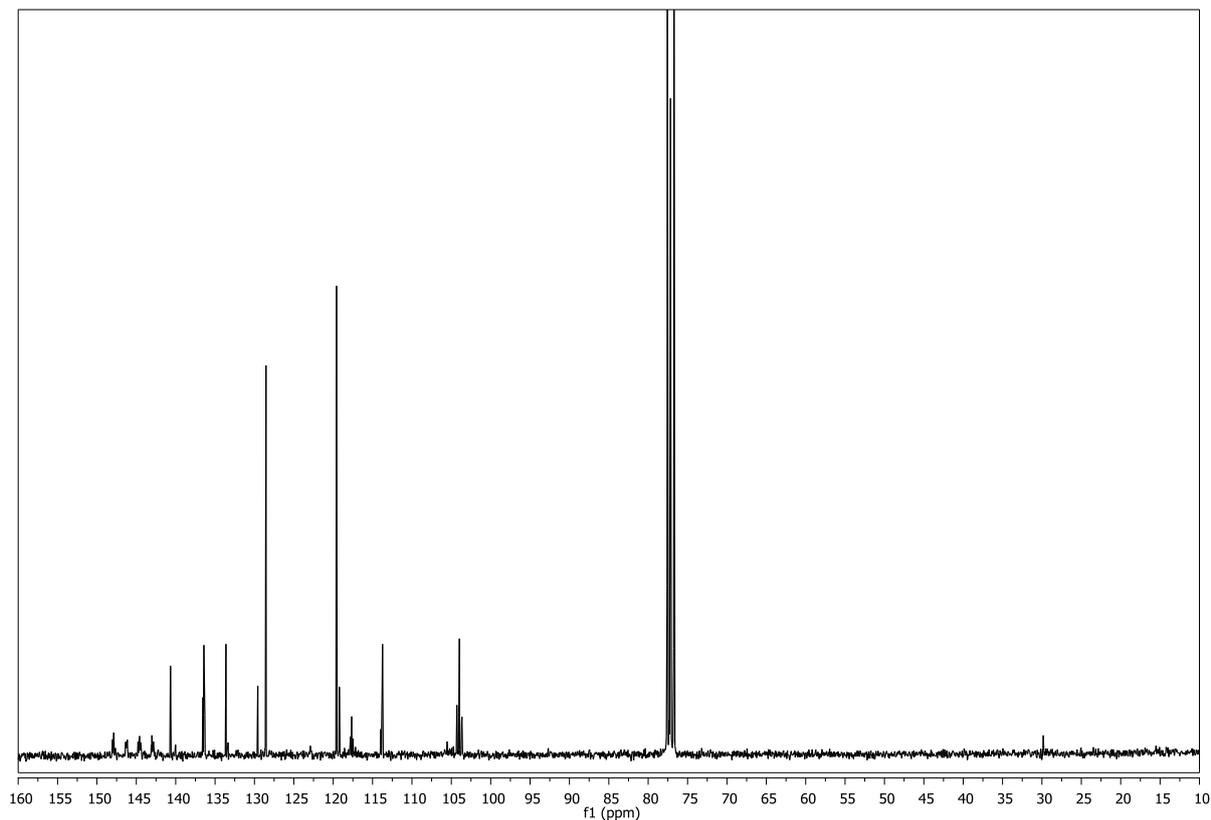


Figura 5.11: spettro ^{13}C NMR di (E)-3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene in CDCl_3 .

5.1.7. Sintesi di dimetil-[4-(1-{4-[2-(2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)-vinil]-fenil]-1H-[1,2,3]triazol-4-il)-fenil]-ammina (6a)

a) Ciclo addizione catalizzata da CuI

La reazione è stata fatta seguendo la procedura riportata da Recsei C. modificando in alcuni punti la fase di *work-up* [75].

In un pallone a due colli da 50 mL, munito di agitazione magnetica e collegamento alla linea vuoto azoto, sono stati sciolti 150 mg (0.5 mmol) di (E)-3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene, 145 mg (1 mmol) di (4-etinil-fenil)dimetil-ammina e 1.7 mL (10.8 mmol) di DIPEA in 10 mL di CH_3CN distillato. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione per 15' e successivamente sono stati aggiunti 34 mg (0.177 mmol) di CuI. La miscela è stata posta in atmosfera inerte, lasciata sotto agitazione per 24 h e diluita con 20 mL di CH_2Cl_2 . La fase organica è stata lavata con acqua (2 x 15 mL), e concentrata mediante evaporatore rotante. Il prodotto è stato purificato mediante precipitazione con etere dietilico e sono stati ottenuti 90 mg (0.2 mmol, resa 40%) di

prodotto come solido marrone che è stato analizzato mediante analisi ^1H NMR (fig. 3.13), ^{19}F NMR (fig. 3.14), spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.20).

^1H NMR (DMSO- d_6 , 50 °C, δ ppm): 9.14 (s, 1H, H7) 8.02-7.93 (m, 4H, H3+H4), 7.90-7.75 (m, 3H, H17+H10) 7.57-7.52 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 16.8$ Hz, H6), 7.29-7.23 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 16.9$ Hz, H5), 6.84-6.81 (d, 2H, H9), 2.96 (s, 6H, H1)

^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 50 °C, δ ppm): -139.89 (m), -142.91 (m).

b) Ciclo-addizione catalizzata da CuSO₄/sodio ascorbato

Il composto **6a** è stato ottenuto seguendo la procedura riportata da Lee J. W. [72].

In un pallone da 25 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 100 mg (0.34 mmol) di (*E*)-3-(4-azidostiril)-1,2,4,5-tetrafluoro-benzene e 54.3 mg (0.375 mmol) di (4-etinil-fenil)dimetil-ammina in 4 mL di THF distillato. Alla soluzione è stato aggiunto goccia a goccia il sistema catalitico precedentemente preparato sciogliendo 8.2 mg (0.034 mmol) di CuSO₄•5 H₂O e 13.4 mg (0.068 mmol) di sodio ascorbato in 1 mL di acqua. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione in atmosfera inerte a temperatura ambiente per 72 h, diluita con CH₂Cl₂ (10 mL) e la fase organica è stata estratta con acqua (2 x 15 mL), anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata mediante evaporatore rotante. Il prodotto è stato recuperato per precipitazione con Et₂O da CH₂Cl₂. Sono stati ottenuti 60 mg (0.137 mmol, resa 40%) di un solido giallo caratterizzato mediante analisi ^1H NMR.

5.1.8 Sintesi di Dimethyl-[4-(4-{4-[2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-iodo-phenyl)-vinyl]-phenyl}-[1,2,3]triazol-1-yl)-phenyl]-amine (6b)

La reazione di iodurazione del composto **6a** è stata eseguita secondo la metodologia riportata da Wenk [70].

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti a caldo 68 mg (0.155 mmol) di **6a** in 20 mL di DMF anidra. Alla soluzione sono stati aggiunti 25.5 mg (0.118 mmol) di HgO e 39.5 mg (0.155 mmol) di I₂. La soluzione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 h e filtrata celite. Alla soluzione ottenuta si è aggiunta una soluzione acquosa di Na₂SO₃ al 10% (p/p), la fase organica è stata estratta con CH₂Cl₂, anidrificata con MgSO₄, filtrata, parzialmente concentrata ed, infine, è stata precipitata con acqua. Il solido marrone ottenuto viene precipitato nuovamente da DMF con Et₂O, ma si è ottenuta una miscela di composti cromatograficamente non separabili.

5.1.9. Sintesi di 2-(azidometil)piridina

La sintesi della 2-(azidometil)piridina è stata realizzata seguendo la procedura di Ritschel, alla quale sono state apportate alcune modifiche [111].

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 1.5 g (9.17 mmol) di 2-(clorometil)piridina idrocloruro in 20 mL di acqua. La soluzione è stata basificata, sotto agitazione, con una soluzione satura di Na_2CO_3 e successivamente la fase organica è stata estratta con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL), anidrificata con MgSO_4 , filtrata e concentrata con l'evaporatore rotante. Si è ottenuto un liquido rosa (2-(clorometil)piridina) che è stato sciolto in 8 mL di CH_2Cl_2 e alla soluzione è stata aggiunta una soluzione di NaN_3 (1.38 g, 21.3 mmol) e TBASH (109.3 mg, 0.321 mmol) in 8 mL di acqua. La soluzione è stata posta in atmosfera inerte, lasciata sotto agitazione per una notte a temperatura ambiente, trasferita in un imbuto separatore e le due fasi sono state separate. La fase acquosa è stata lavata con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) e le fasi organiche riunite sono state anidificate con MgSO_4 , filtrate, concentrate con pompa ad alto vuoto per dare 994.5 mg (7.42 mmol, resa 84%) di prodotto sotto forma di liquido giallo che è stato caratterizzato mediante analisi ^1H NMR.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 8.61 (d, 2H, H6), 7.73 (dt, 1H, H4), 7.35 (d, 1H, H3), 7.28-7.23 (m, 1H, H5), 4.48 (s, 2H, H1)

5.1.10 Sintesi di dimetil-[4-(1-piridin-2-il-metil-1H-[1,2,3]triazol-4-il)-fenil]-ammia (7)

Il prodotto 7 è stato ottenuto seguendo la procedura riportata da Lee [72].

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 340 mg (2.53 mmol) di 2-(azidometil)piridina e 403.5 mg (2.8 mmol) di (4-etinil-fenil)dimetil ammina in 8 mL di THF distillato. Alla soluzione si è aggiunto goccia a goccia il sistema catalitico precedentemente preparato sciogliendo 34.6 mg (0.139 mmol) di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e 55 mg (0.278 mmol) di sodio ascorbato in 2 mL di acqua. La miscela di reazione è stata lasciata reagire sotto atmosfera inerte a temperatura ambiente per 72 h, successivamente è stata diluita con 20 mL di CH_2Cl_2 . La fase organica è stata lavata con acqua (2 x 15 mL), anidrificata con MgSO_4 , filtrata e concentrata mediante evaporatore rotante. Il prodotto è stato recuperato per precipitazione con Et_2O da CH_2Cl_2 e sono stati ottenuti 373 mg (1.33 mmol, resa 53%) di un solido bianco caratterizzato mediante analisi ^1H NMR (fig. 3.16), spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.21).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 8.60 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, H13), 7.80 (s, 1H, H7), 7.73-7.68 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H11), 7.68-7.65 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, H3), 7.39-7.23 (m, 1H, $J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, H12), 7.23-7.20 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, H10), 6.77-6.74 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, H4), 5.65 (s, 2H, H8), 2.97 (s, 6H, H1).

5.2. Sintesi dei cromofori ottupolari

5.2.1. Sintesi di tris(4-iodofenil)ammina

La iodurazione della trifenilammina è stata realizzata seguendo le procedure riportate da: (a) Zheng [88] e (b) Varnavski [89].

a) Iodurazione con KI/KIO₃

In un pallone a due colli da 250 mL, munito di agitazione magnetica, refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/azoto e setto in gomma, sono stati sciolti 1.96 g (8 mmol) di trifenilammina in 120 mL di CH_3COOH glaciale e successivamente sono stati aggiunti 2.92 g (17.6 mmol) di KI e 1.88 g (8.8 mmol) di KIO_3 . La miscela è stata posta in atmosfera inerte, portata a 110 °C mediante un bagno ad olio e lasciata sotto agitazione per una notte. Al termine della reazione il solido bianco formatosi è stato filtrato su gooch, lavato con acqua, sciolto in 50 mL di CHCl_3 , trasferito in un imbuto separatore da 250 mL e lavato con acqua (2 x 20 mL) e con una soluzione acquosa di NaHSO_3 al 5% (2 x 30 mL). La fase organica è stata, quindi, anidrificata con MgSO_4 , filtrata e concentrata mediante evaporatore rotante. Il solido ottenuto è stato purificato mediante cristallizzazione con una miscela $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -esano (1:2) e sono stati ottenuti 2.78 g (4.47 mmol, resa 56%) di un solido color sabbia caratterizzato mediante analisi ^1H NMR e ^{13}C NMR.

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm): 7.53 (dt, 6H, $J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, H_{metaN}), 6.80 (dt, 6H, $J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, H_{ortoN})

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ ppm): 146.7 (C_N), 138.6 (C_{HortoN}), 126.2 (C_{HmetaN}), 86.7 (C_I)

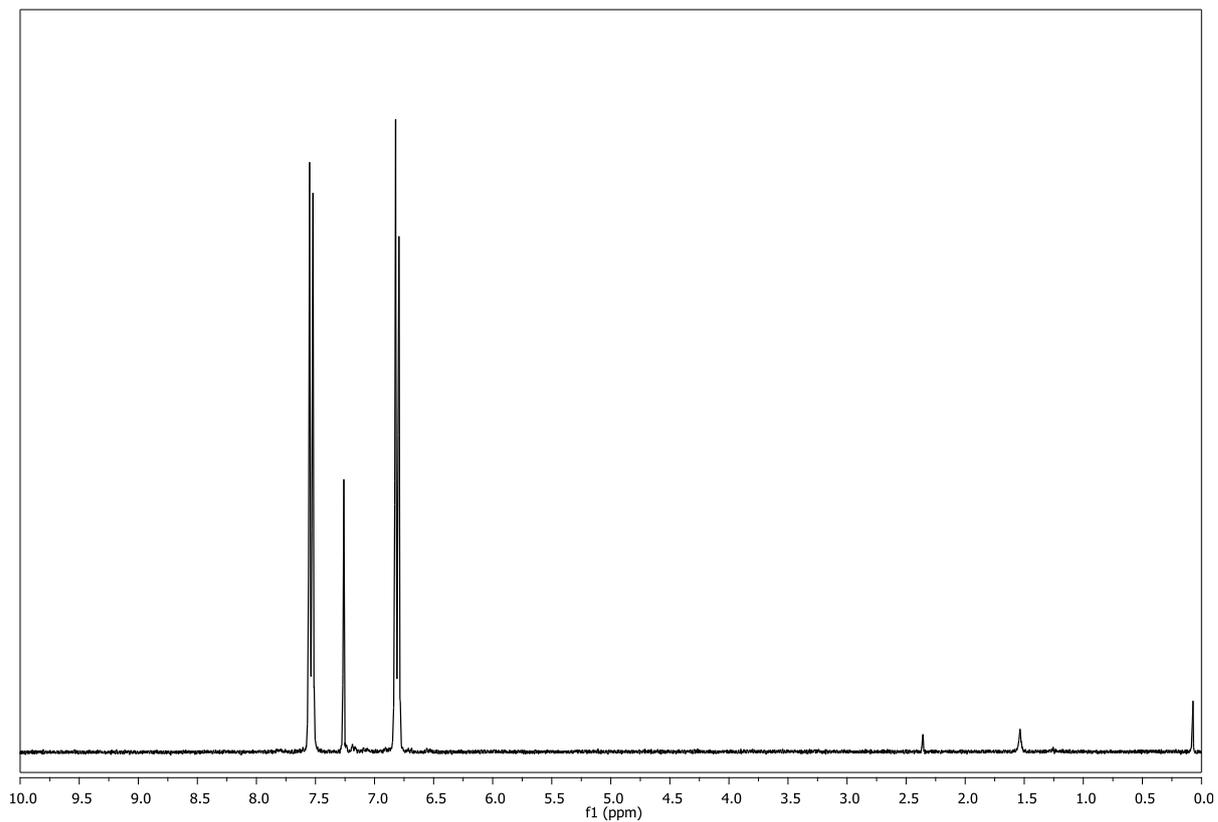


Figura 5.12: spettro ^1H NMR di tris(4-iodofenil)ammina in CDCl_3 .

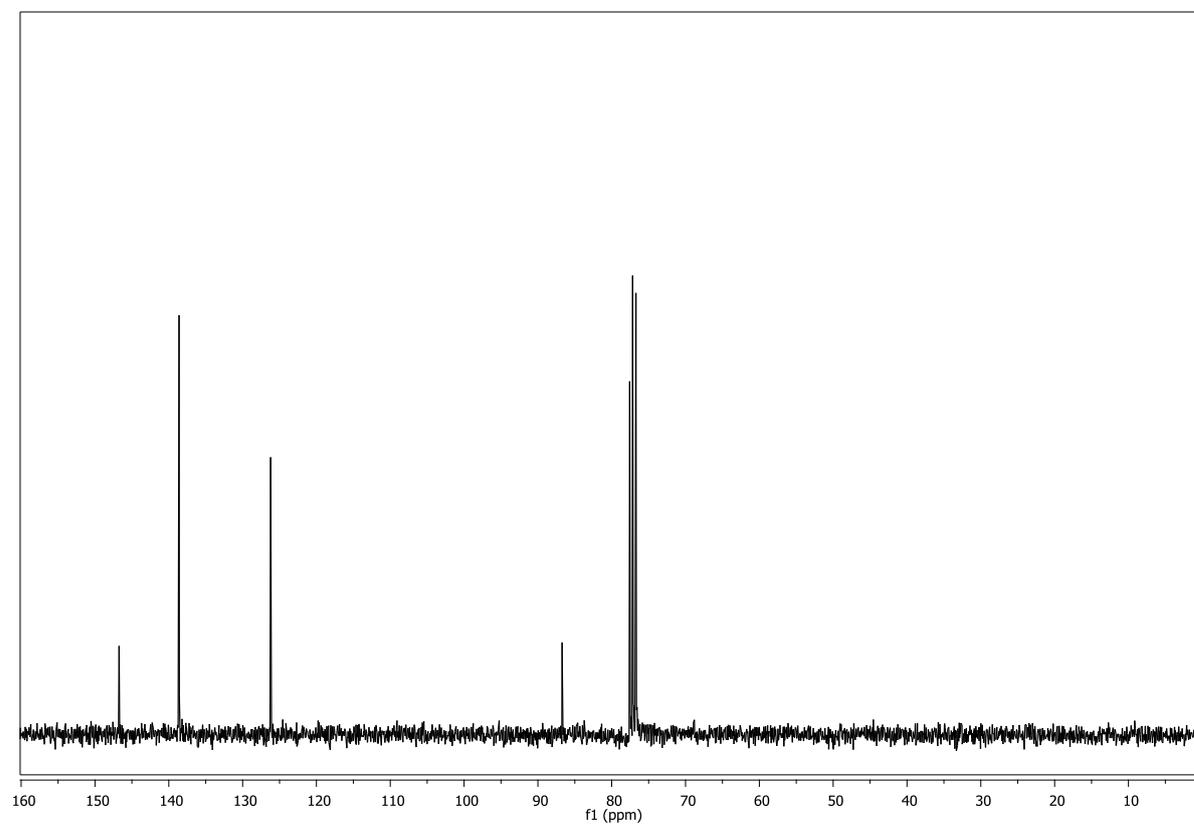


Figura 5.13: spettro ^{13}C NMR di tris(4-iodofenil)ammina in CDCl_3 .

b) Iodurazione con HgO/I₂

In un pallone da 250 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati introdotti 90 mL di EtOH, 3 g (12 mmol) di trifenilammina, 12.2 g (56 mmol) di HgO e 15.2 g (60 mmol) di I₂. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per una notte, quindi il solvente è stato rimosso mediante evaporatore rotante. Il solido residuo è stato sospeso in 90 mL di toluene e portato a riflusso per 2 h. La soluzione risultante è stata filtrata su un sottile strato di Al₂O₃ neutra, ridotta a piccolo volume e il prodotto è stato recuperato per precipitazione con MeOH da toluene caldo. Sono stati ottenuti 6.39 g (10.2 mmol, resa 84%) di un solido color sabbia caratterizzato mediante analisi ¹H NMR.

5.2.2 Sintesi della tris[4-(2-trimetilsililetinil)fenil]ammina

La sintesi della tris[4-(2-trimetilsililetinil)fenil]ammina è stata fatta seguendo la procedura riportata da Zheng [88].

In un pallone a due colli da 50 mL, munito di agitazione magnetica, refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/azoto e setto in gomma, sono stati sciolti, 2.5 g (4.01 mmol) di tris(4-iodofenil)ammina in 20 mL di THF anidro. La soluzione è stata posta sotto atmosfera inerte e sono stati aggiunti, sotto battente di azoto, 105 mg (0.150 mmol) di PdCl₂(PPh₃)₂, 7.3 mg (0.0387 mmol) di CuI, 10.14 mg (0.0387 mmol) di PPh₃, 48 mL di Et₃N (precedentemente distillata) e 2 mL (12.63 mmol) di trimetilsililacetilene. Il sistema è stato posto in atmosfera inerte a bassa temperatura per evitare la perdita del trimetilsililacetilene, portato a 50 °C mediante un bagno ad olio e lasciato sotto agitazione in atmosfera inerte per una notte. Al termine della reazione la miscela è stata filtrata su gooch, parzialmente concentrata mediante evaporatore rotante e il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: *n*-esano/CHCl₃ 8/2). Sono stati ottenuti 2 g (3.92 mmol, resa 98%) di un solido giallo chiaro caratterizzato mediante analisi ¹H NMR (fig. 3.26).

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm): 7.37-7.32 (dt, 6H, J_{H-H} = 8.7 Hz, H_{metaN}), 6.98-6.93 (dt, 6H, J_{H-H} = 8.7 Hz, H_{ortoN}), 0.24 (s, 27H, -CH₃)

5.2.3 Sintesi della Tris(4-etinilfenil)ammina (10)

La reazione di deprotezione è stata eseguita seguendo la procedura riportata da Zheng [88].

In un pallone da 250 mL, munito di agitazione magnetica, refrigerante a bolle e tappo in CaCl_2 , sono stati sciolti 2 g (3.92 mmol) di tris[4-(2-trimetilsililetinil)fenil]ammina e 760 mg (13.6 mmol) di KOH in polvere in 100 mL di MeOH. La sospensione è stata portata a 50 °C mediante bagno ad olio, lasciata sotto agitazione per 5 h, portata a 0 °C mediante un bagno a ghiaccio e sono stati aggiunti 250 mL di una soluzione 1 M di HCl. La soluzione è stata estratta con CHCl_3 (3 x 70 mL), le fasi organiche riunite sono state lavate con acqua (2 x 70 mL), anidificate con MgSO_4 , filtrate e concentrate all'evaporatore rotante. Il prodotto è stato ottenuto mediante purificazione con cromatografia su gel di silice (eluente: *n*-esano/ CHCl_3 8/2) e sono stati ottenuti 1.22 g (3.84 mmol, resa 98%) di solido giallo chiaro caratterizzato mediante analisi ^1H NMR (fig. 3.27), ^{13}C NMR (fig. 3.29) e ^1H ^{13}C HMQC (fig. 3.28).

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm): 7.39-7.37 (dt, 6H, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, H_{metaN}), 7.02-6.99 (dt, 6H, $J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, H_{ortoN}), 3.06 (s, 3H, -CH)

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ ppm): 147.1 (-CN), 133.5 (C_{ortoN}), 124.1 (C_{metaN}), 117 (C_{paraN}), 83.5 (CCH), 77.16 (-CH)

5.2.4 Sintesi dei cromofori 11a, 11b, 11c

Tutti i prodotti sono stati ottenuti seguendo la procedura riportata da Lee [72]. Poiché le condizioni di sintesi dei tre cromofori sono le stesse, si riporta dettagliatamente solo quella della tris-{4-[3-(4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il]}-fenil}-ammina (11c).

In un pallone da 25 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 150 mg (0.46 mmol) di **10** e 530 mg (1.67 mmol) di 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-azidobenzene in 4 mL di THF distillato. Alla miscela è stato aggiunto il sistema catalitico precedentemente preparato sciogliendo 11.5 mg (0.046 mmol) di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e 18.4 mg (0.092 mmol) di sodio ascorbato in 1 mL di acqua. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione in atmosfera inerte a temperatura ambiente e dopo 72 h diluita con 30 mL di CH_2Cl_2 . La fase organica è stata lavata con acqua (2 x 15 mL), anidificata con MgSO_4 , filtrata e concentrata mediante evaporatore rotante. Le rese e le caratterizzazioni sono riportate di seguito:

- **per X = I:** il composto **11c** è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: CH₂Cl₂) e ed è stato ottenuto come un solido giallo (resa 41%) caratterizzato mediante analisi ¹H NMR, ¹³C NMR, spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.39).

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.03 (s, 3H, H6), 7.93-7.91 (d, 6H, H3), 7.24-7.21 (d, 6H, H2).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 148.54-138.75 (m, C1, C5, C8, C9), 127.09 (C3), 124.41 (C2), 124.34 (C4), 123.57 (C6), 116.41 (C7), 78.53 (C10).

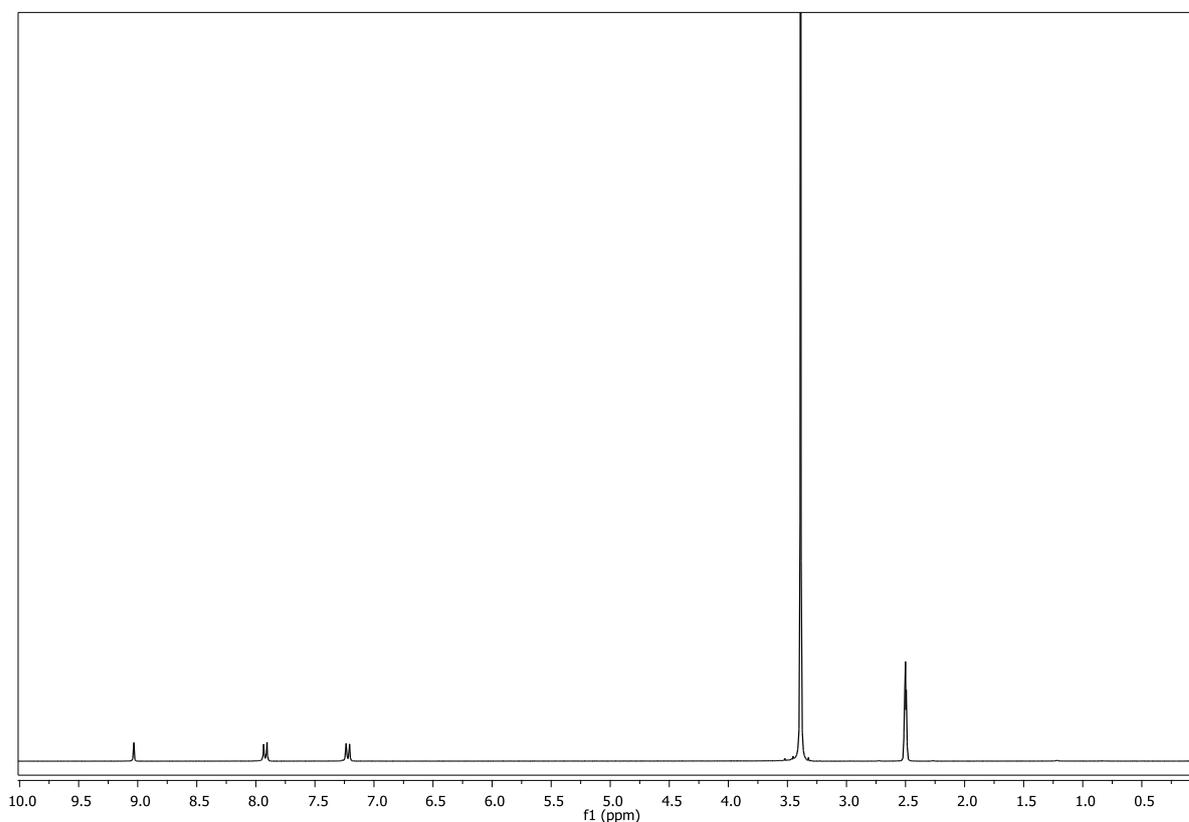


Figura 5.14: spettro ¹H NMR di Tris-{4-[3-(4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il]-fenil}-ammina in DMSO-*d*₆.

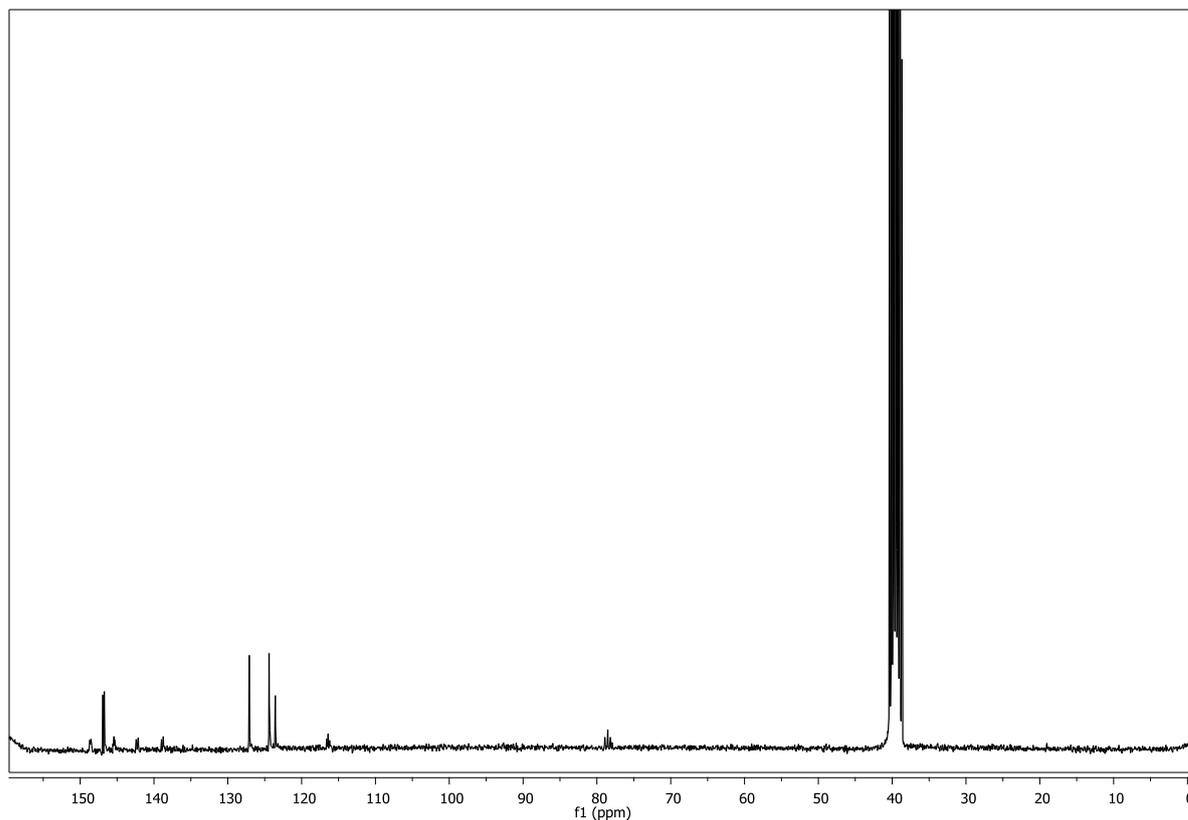


Figura 5.15: spettro ^{13}C NMR di Tris-{4-[3-(4-iodo-2,3,5,6-tetrafluoro-fenil)-1H-1,2,3-triazol-4-il]}-fenil}-ammina in $\text{DMSO-}d_6$.

- Per X = Br:** il prodotto 11b è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: CH_2Cl_2). Il solido giallo ottenuto (resa 70%) è stato caratterizzato mediante analisi ^1H NMR, ^{13}C NMR, spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.38).
 ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 9.07 (s, 3H, H6), 7.95-7.92 (d, 6H, H3), 7.25-7.22 (d, 6H, H2).
 ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$, δ ppm): 146.9-139.8 (m, C1, C5, CF), 127.1 (C3), 124.4 (C2), 124.3 (C4), 123.6 (C6), 115.9 (C7), 102.1 (C10).

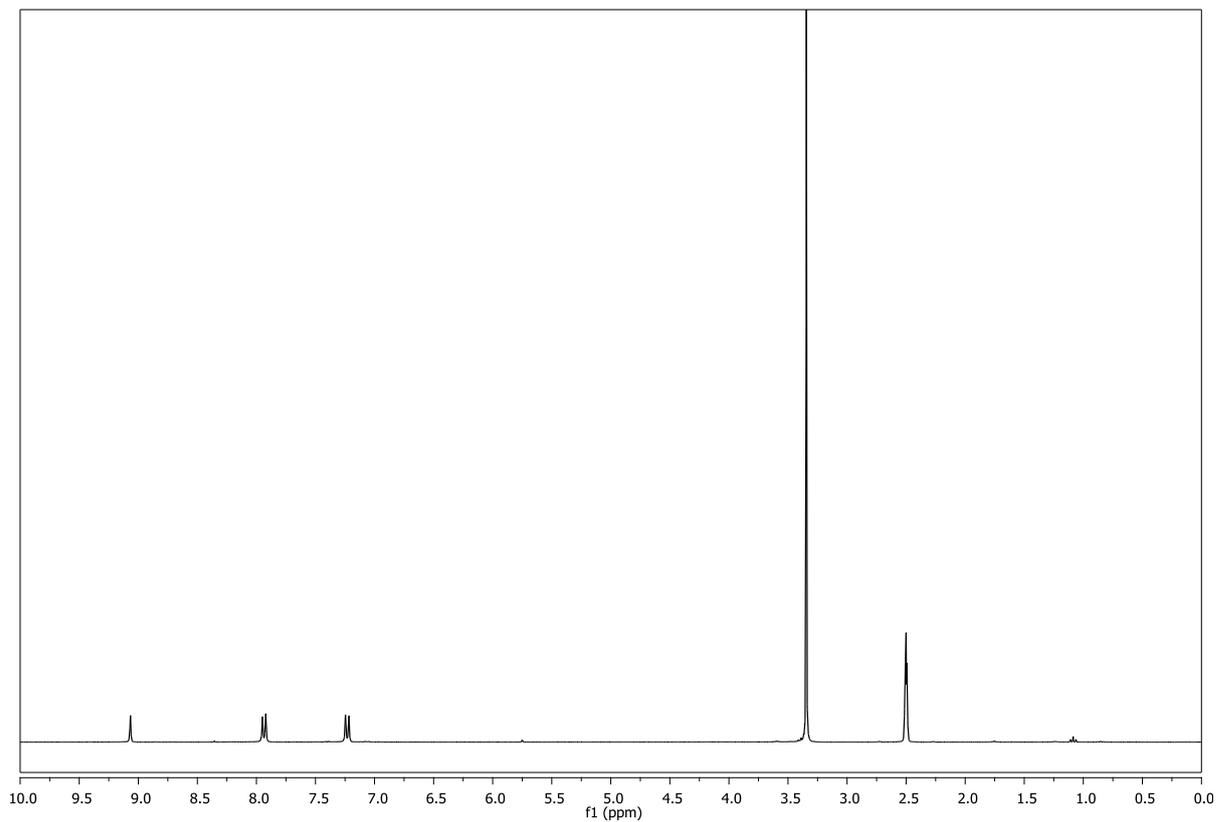


Figura 5.16: spettro ^1H NMR di Tris-{4-[3-(4-bromo-2,3,5,6-tetrafluoro-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-il)]-fenil}-ammina in $\text{DMSO-}d_6$.

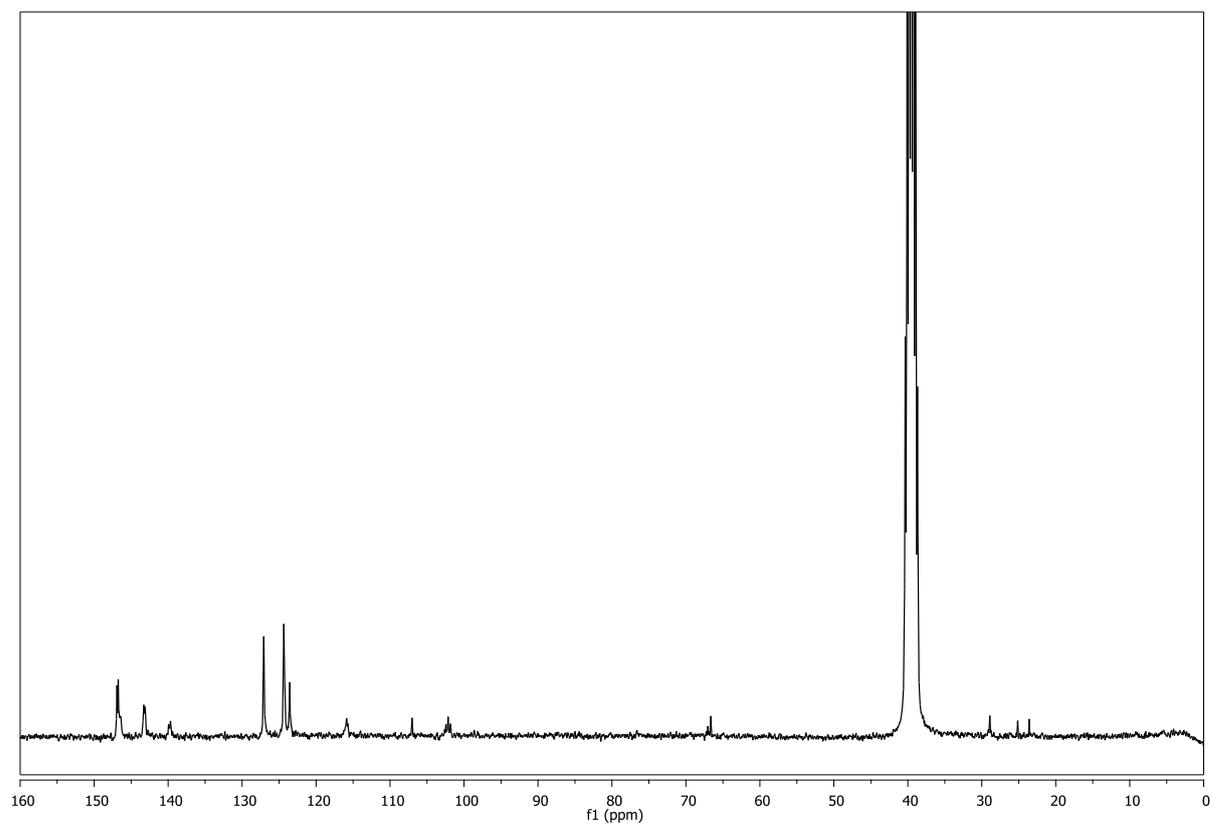


Figura 5.17: spettro ^{13}C NMR di Tris-{4-[3-(4-bromo-2,3,5,6-tetrafluoro-fenil-1H-1,2,3-triazol-4-il)]-fenil}-ammina in $\text{DMSO-}d_6$.

- Per $X = H$ il prodotto **11a** è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente CH_2Cl_2/n -esano 9/1) Il solido rosa ottenuto (resa 45%) è stato caratterizzato mediante analisi 1H NMR (fig. 3.30), ^{13}C NMR (fig. 3.33), tecniche bidimensionali 1H ^{13}C HMQC (fig. 3.31) e 1H ^{13}C HMBC, spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.37).

1H NMR (acetone- d_6 , δ ppm): 8.83 (s, 3H, H6), 8.01-7.98 (d, 6H, H3), 7.98-7.86 (m, 3H, H10), 7.32-7.29 (d, 6H, H2)

^{13}C NMR (acetone- d_6 , δ ppm): 148.4 (C1), 148.1 (C5), 148.7-141 (C8+C9), 127.9 (C3), 125.9 (C4), 125.4 (C2), 123.6 (C6), 118.5 (C7), 108.9 (C10).

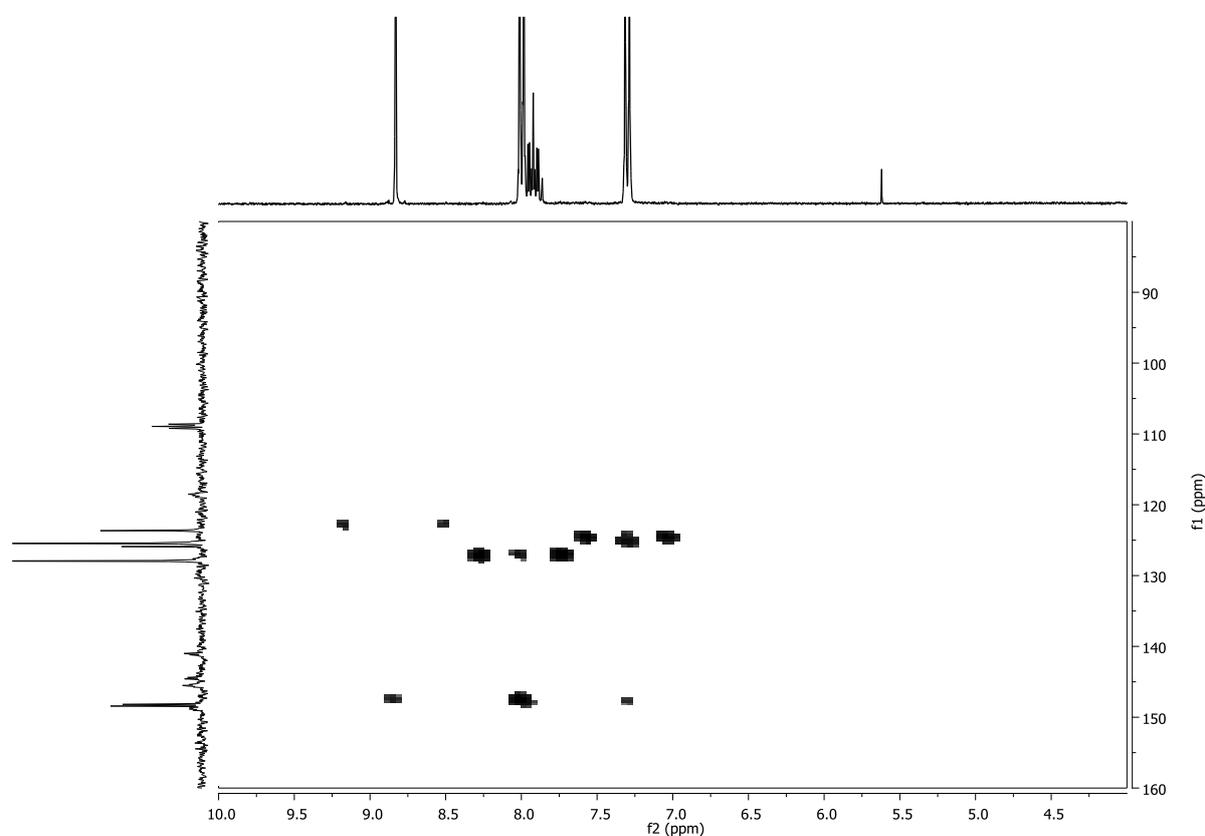


Figura 5.18: spettro 1H , ^{13}C HMBC di 11a in acetone- d_6 .

5.2.5 Sintesi di tris-[4-(1-piridin-2-il-metil-1H-[1,2,3]triazol-4-il)-fenil]-ammina (12)

La sintesi del composto 6 è stata realizzata seguendo la procedura riportata da Fu [90].

In un pallone da 50 mL, munito agitazione magnetica e refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/azoto, sono stati sciolti 395 mg (1.25 mmol) di tris(4-etinilfenil)ammina in 20 mL di THF distillato e sono stati aggiunti 551 mg (4.11 mmol) di 2-(azidometil)piridina sciolti in 4 mL di THF. Alla soluzione si è aggiunto goccia a goccia il sistema catalitico precedentemente preparato sciogliendo 62 mg (0.25 mmol) di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e 100 mg (0.5 mmol) di sodio ascorbato in 6 mL di acqua. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione, in atmosfera inerte a 50 °C e diluita dopo 72 h con 30 mL di CH_2Cl_2 . La fase organica è stata lavata con acqua (2 x 15 mL), anidrificata con MgSO_4 , filtrata e concentrata mediante evaporatore rotante. Il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: CH_2Cl_2). Sono stati ottenuti 564 mg (0.78 mmol, resa 63%) di un solido giallo caratterizzato mediante analisi ^1H NMR (fig. 3.34), ^{13}C NMR (fig. 3.36), ^1H ^{13}C HMQC (fig. 3.35), spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.40).

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 8.6-8.58 (d, 3H, H12), 7.91 (s, 3H, H6), 7.74-7.68 (m, 9H, H3+H10), 7.29-7.22 (m, 6H, H11+H9), 7.18-7.15 (d, 6H, H2), 5.67 (s, 6H, H7)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ ppm): 154.67 (C8), 149.78 (C12), 147.54 (C5), 147.11 (C1), 137.21 (C10), 126.58 (C3), 125.54 (C4), 124.37 (C2), 123.29 (C11), 122.22 (C9), 119.93 (C6), 55.63 (C7).

5.3. Sintesi dei dendrimeri di prima generazione basati sulla trifetilammina

5.3.1 Sintesi di 4-(difetilamino)-benzaldeide

La 4-(difetilamino)-benzaldeide è stata preparata seguendo la procedura riportata da Park [92].

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di agitazione magnetica e refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/argon, sono stati inseriti 6 mL (77.6 mmol) di DMF anidra. Dopo aver raffreddato il sistema a 0 °C, sono stati aggiunti goccia a goccia 2 mL (20.4 mmol) di POCl₃. La miscela è stata lasciata sotto agitazione per 1 h a temperatura ambiente, successivamente addizionata con 5 g (20.4 mmol) di trifetilammina e 15 mL di DMF anidra ed è stata lasciata sotto agitazione per 6 h a 80 °C.

La miscela di reazione è stata raffreddata, trasferita in una soluzione di acqua e ghiaccio contenente 6 g di CH₃COONa e lasciata 1 h sotto forte agitazione. Il solido che si forma è stato lavato due volte con acqua e purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: toluene). Sono stati ottenuti 4.87 g (17.8 mmol, resa 87%) del prodotto desiderato sotto forma di solido cristallino giallo che viene caratterizzato mediante spettroscopia ¹H NMR.

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm): 9.79 [s, 1H, -CHO], 7.75-6.97 [m, 14H].

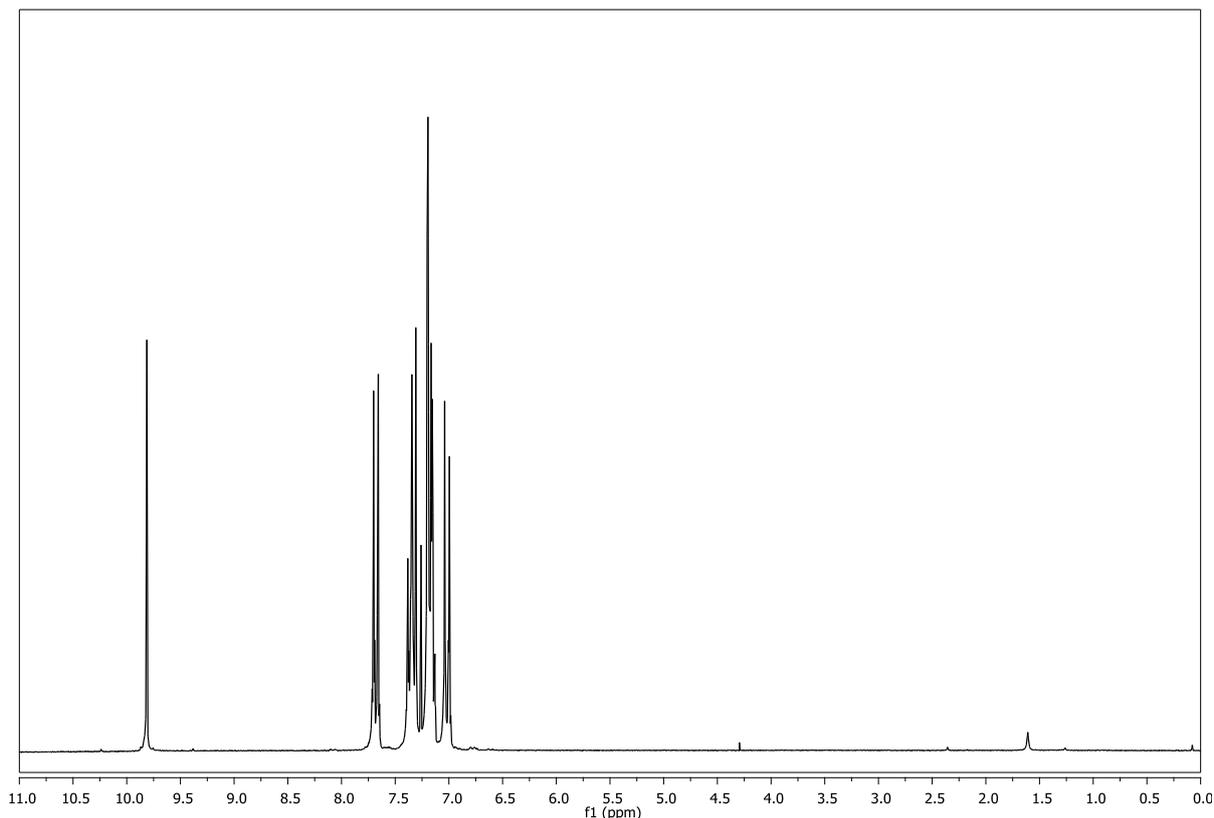


Figura 5.19: spettro ^1H NMR di 4-(difenilamino)-benzaldehyde in CDCl_3

5.3.2 Sintesi di 4-(bis(4-iodofenil)amino)-benzaldehyde

La sintesi è stata realizzata apportando delle modifiche alla procedura riportata da Ning [67b].

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di agitazione magnetica e refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/argon, sono stati sciolti 3.8 g (13.9 mmol) di 4-(difenilamino)-benzaldehyde e 3 g (18.1 mmol) di KI in 45 mL di CH_3COOH e 5 mL di H_2O . Alla soluzione, portata a 80 °C mediante bagno ad olio, sono stati aggiunti in un'unica porzione 2.98 g (13.9 mmol) di KIO_3 . La miscela risultante è stata posta in atmosfera inerte, lasciata sotto agitazione a 80 °C per 5 h, raffreddata e trasferita in un beaker contenente 100 mL di acqua. La miscela, contenente un solido verde, è stata lasciata sotto agitazione per 1 h e filtrata su gooch. Il solido è stato quindi lavato con 40 mL di una soluzione acquosa al 5% di NaHSO_3 , essiccato e sono stati ottenuti 7 g (13.4 mmol, resa 96%) di un solido giallo che viene caratterizzato mediante analisi ^1H NMR.

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm): 9.84 (s, 1H, -CHO), 7.73-7.65 (d, 6H, Ar), 7.07-6.90 (d, 6H, Ar).

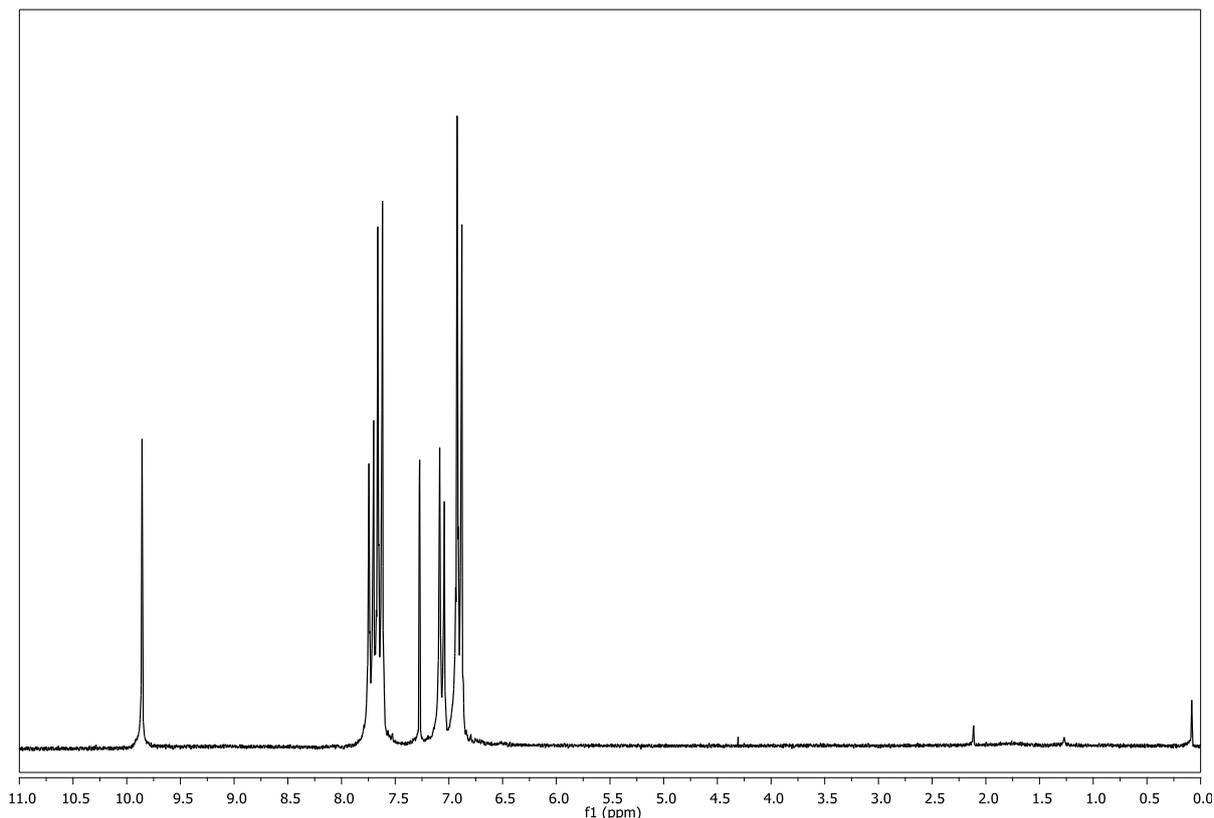


Figura 5.20: spettro ^1H NMR di 4-(bis(4-iodofenil)amino)-benzaldeide in CDCl_3 .

5.3.3. Sintesi di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura riportata da El Bakkari M. per substrati simili [93].

In un pallone da 250 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 3.94 g (7.51 mmol) di 4-(bis(4-iodofenil)amino)benzaldeide in 34 mL di EtOH e 34 mL di CH_2Cl_2 . Alla soluzione sono state lentamente aggiunti 297 mg (7.82 mmol) di NaBH_4 e la miscela risultante è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 3 h.

La miscela di reazione è stata quindi diluita con 70 mL di acqua, la fase acquosa è stata lavata con EtOAc (3 x 30 mL) e la fase organica con acqua (2 x 35 mL). Le fasi organiche riunite sono state anidificate con MgSO_4 , filtrate e concentrate all'evaporatore rotante. Il prodotto è stato purificato con cromatografia su gel di silice (eluente: CH_2Cl_2) per dare 3.93 g (7.45 mmol, resa 98%) di un solido bianco che viene identificato mediante spettroscopia ^1H NMR (fig. 3.43), ^{13}C NMR (fig. 3.46), ^1H ^{13}C HMQC (fig. 3.44) e ^1H ^{13}C HMBC (fig. 3.45), come il prodotto desiderato.

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm): 7.53 (d, 4H, $J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, H8), 7.30 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, H3), 7.07 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, H4), 6.83 (d, 4H, $J_{\text{H-H}} = 8.8$ Hz, H7), 4.63 (s, 2H), 1.66 (br s, 1H, -OH).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ ppm): 147.2 (C6), 146.4 (C5), 138.4 (C8), 136.5 (C2), 128.6 (C3), 125.9 (C7), 124.9 (C4), 88.1 (C9), 65 (C1)

5.3.4. Sintesi di (4-(bis(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)amino)fenil)metanolo

a) Sintesi con il sistema catalitico $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2/[\text{H}(\text{t-Bu})_3\text{P}]^+\text{Br}^-$

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura riportata da Köllhofer, per substrati simili [94].

In un pallone a due colli da 100 mL, munito di agitazione magnetica e refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/azoto, sono inseriti 396 mg (0.75 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo, 50 mL di $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$, precedentemente anidrificata, e 209.3 mg (2.12 mmol) di trimetilsililacetilene. Il sistema è stato raffreddato con un bagno ad azoto liquido e messo con cautela sotto atmosfera inerte per non perdere il trimetilsililacetilene. Al sistema, riportato a temperatura ambiente e sotto battente di azoto, sono stati aggiunti 2.9 mg (0.0079 mmol) di $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, 10.2 mg (0.0035 mmol) di $[\text{H}(\text{t-Bu})_3\text{P}]^+\text{Br}^-$ e 2.1 mg (0.011 mmol) di CuI.

La miscela di reazione è stata quindi lasciata sotto agitazione, in atmosfera inerte per 72 h a 80 °C. Al termine del tempo di reazione la miscela di reazione è stata portata a piccolo volume, filtrata su celite ed analizzata con ^1H NMR. Il composto presente in quantità prevalente risulta essere il prodotto di partenza.

b) Sintesi con $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura riportata da Fang [97].

In un pallone a due colli, munito di agitazione magnetica e refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/azoto, sono stati inseriti 396 mg (0.751 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo, 13 mL di toluene e 176.4 mg (1.8 mmol) di trimetilsililacetilene. Il sistema è stato raffreddato con un bagno ad azoto liquido e messo con cautela sotto atmosfera inerte. Nel sistema, riportato a temperatura ambiente e, sotto battente di azoto, sono stati introdotti 4 mL di $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$, 11.1 mg (0.00961 mmol) di $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ e 2.2 mg (0.0116 mmol) di CuI.

La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione, in atmosfera inerte per una notte a 80 °C. Al termine della reazione la miscela è stata raffreddata, diluita con CH₂Cl₂ e la fase organica è stata lavata con brina (3 x 10 mL), anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata con l'evaporatore rotante. Il prodotto, purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: pentano/CH₂Cl₂, 1/1), è stato ottenuto come solido giallo (309 mg, 0.662 mmol, resa 88%) caratterizzato mediante analisi ¹H NMR (fig. 3.47) e ¹³C NMR (fig. 3.48).

¹H NMR (CD₂Cl₂, δ ppm): 7.34-7.29 (m, 6H, H8+H3), 7.09-7.06 (d, 2H, H4), 6.98-6.95 (d, 4H, H7), 4.65-4.63 (d, 2H, H1), 1.77 (t, 1H, -OH), 0.23 (s, 18H, H12).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, δ ppm): 147.9 (C6), 146.5 (C5), 138.1 (C2), 133.5 (C8), 128.7 (C3), 126.1 (C4), 123.7 (C7), 117.6 (C9), 105.8 (C10), 94 (C11), 64.7 (C1), 0.26 (C12).

5.3.5. Sintesi di (4-(bis(4-etinilfenil)amino)fenil)metanolo

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura riportata da Fang per substrati simili [97].

In un pallone da 100 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati introdotti 309 mg (0.662 mmol) di (4-(bis(4-((trimetilsilil)etinil)fenil)amino)fenil)metanolo, 927 mg (6.72 mmol) di K₂CO₃, 13 mL di THF e 13 mL di MeOH. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 90 minuti, addizionata con 50 mL di acqua e la fase organica è stata estratta con CH₂Cl₂, anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata all'evaporatore rotante. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: CH₂Cl₂/EtOAc 95/5) e sono stati ottenuti 209.5 mg (0.648 mmol, resa 98%) di un solido giallo acceso caratterizzato mediante analisi ¹H NMR (fig. 3.49) e ¹³C NMR (fig. 3.50).

¹H NMR (CD₂Cl₂, δ ppm): 7.38-7.35 (d, 4H, H8), 7.32-7.29 (d, 2H, H3), 7.1-7.08 (d, 2H, H4), 7.01-6.98 (d, 4H, H7), 4.64 (s, 2H, H1), 3.10 (s, 2H, H11), 1.95 (*br s*, 1H, -OH).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, δ ppm): 148.2 (C6), 146.4 (C5), 138 (C2), 133.7 (C8), 128.9 (C3), 126.2 (C4), 123.7 (C7), 16.4 (C9), 84.1 (C10), 77.1 (C11), 65.4 (C1).

5.3.6. Sintesi di (4-(bis(4-(1-(piridin-2-il-metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)fenil)amino)fenil)metanolo, [Pyr]₂-[G1]-OH

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura riportata da Lee [72].

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 209.5 mg (0.648 mmol) di (4-(bis(4-etinilfenil)amino)fenil)metanolo e 182.8 mg (1.36 mmol) di 2-(azidometil)piridina in 12 mL di THF e 3 mL di H₂O. Alla soluzione è stata aggiunta, quindi, la soluzione di catalizzatore precedentemente preparata sciogliendo 16 mg (0.0648 mmol) di CuSO₄·5H₂O e 26 mg (0.129 mmol) di sodio ascorbato in 1 mL di acqua. La miscela è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per una notte, portata a minimo volume per eliminare il THF, diluita con acqua e la fase organica è stata estratta con CH₂Cl₂ (3 x 20 mL), anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata all'evaporatore rotante. Il prodotto è stato ottenuto per precipitazione con Et₂O da CH₂Cl₂ sotto forma di un solido giallo (371.5 mg, 0.628, resa 97%) caratterizzato mediante IR, ¹H NMR (fig. 3.51), ¹³C NMR (fig. 3.53), ¹H ¹³C HMQC (fig. 3.52), spettrometria UV/VIS e fluorimetria (fig. 3.70) e XPS (fig. 3.76).

¹H NMR (DMSO-d₆, 50 °C, δ ppm): 8.56-8.54 (m, 4H, H17+H11), 7.85-7.76 (m, 6H, H8+H15), 7.38-7.28 (m, 6H, H3+H14+H16), 7.07-7.04 (m, 6H, H4+H7), 5.75 (s, 4H, H12), 5.15 (t, 1H, -OH), 4.48-4.49 (d, 2H, H1).

¹³C NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 154.9 (C13), 149.2 (C17), 146.6 (C10), 146.2 (C6), 145.2 (C5), 137.8 (C2), 137.2 (C15), 127.8 (C3), 126.2 (C8), 124.9 (C9), 124.3 (C4), 123.2 (C7), 123.1 (C16), 121.9 (C14), 121.4 (C11), 62.4 (C1), 54.4 (C12).

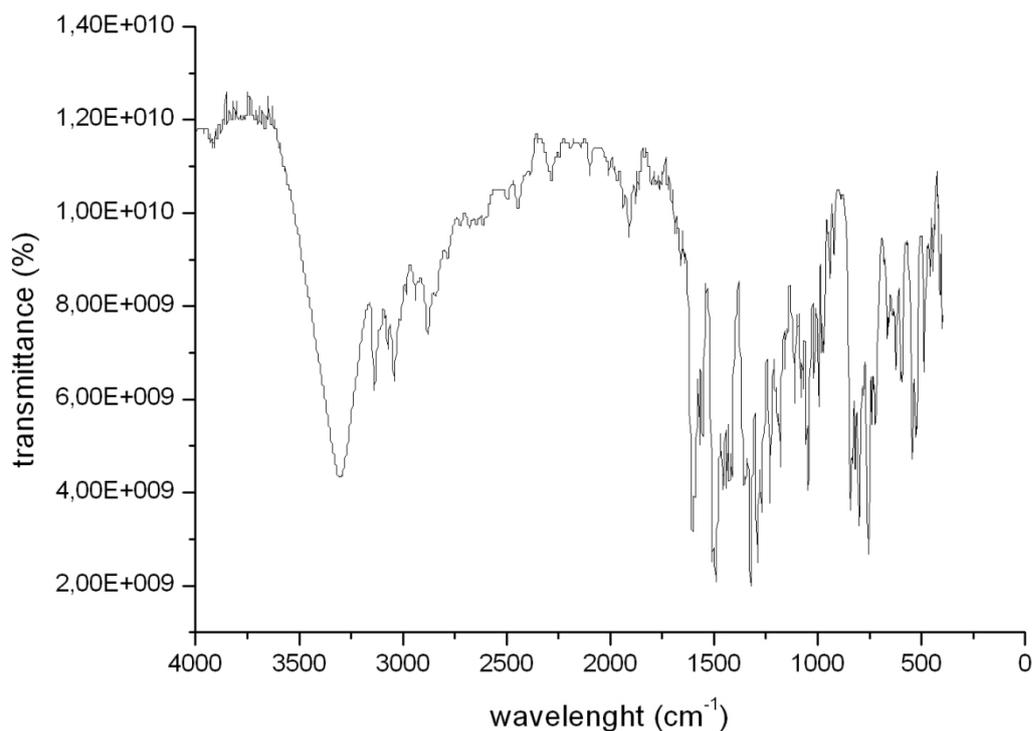


Figura 5.21: spettro DRIFT-IR di **16** in KBr.

5.3.7 Sintesi di (4-Clorometil-fenil)-bis-(4-iodo-fenil)-amimina

a) Sintesi con SOCl_2 .

In un pallone a due colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica, tappo di CaCl_2 e setto in gomma, sono stati sciolti 500 mg (0.95 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo in 5 mL di CH_2Cl_2 anidro. Alla soluzione, portata a 0 °C mediante bagno a ghiaccio, sono stati aggiunti lentamente mediante siringa 0.2 mL (2.85 mmol) di SOCl_2 distillato. La soluzione è stata quindi lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente in atmosfera inerte per 48 h, trasferita in un beaker con acqua e basificata con una soluzione acquosa al 5% di K_2CO_3 . La fase organica è stata anidrificata con MgSO_4 , filtrata, concentrata con evaporatore rotante. L'analisi del concentrato mediante TLC indica la presenza di una miscela di prodotti non separabili.

b) Sintesi con PCl_5 .

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura del brevetto US065572 [98]. In un pallone ad un collo da 25 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 500 mg (0.95 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo in 5 mL di toluene. Alla soluzione, portata a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ con un bagno a ghiaccio e sale, sono stati aggiunti, a porzioni, 273 mg (1.3 mmol) di PCl_5 . La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 h, diluita con acqua e la fase acquosa è stata neutralizzata con una soluzione acquosa al 5% di K_2CO_3 . La fase organica è stata estratta con toluene (3 x 10 mL), anidrificata con $MgSO_4$, filtrata e concentrata con l'evaporatore rotante. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: CH_2Cl_2 /pentano 50/50) per dare 250 mg di un solido bianco che viene caratterizzato mediante analisi 1H NMR (fig. 3.56).

1H NMR ($CDCl_3$, δ ppm): 7.57-7.52 (d, 4H, H10), 7.31-7.27 (d, 2H, H5), 7.09-7.05 (d, 2H, H4), 6.87-6.82 (d, 4H, H9), 4.48 (s, 2H, H3), 3.67-3.56 (q, 2H, H2), 1.3 (t, 3H, H1).

5.3.8. Sintesi di (4-Bromometil-fenil)-bis-(4-iodo-fenil)-ammina

In un pallone da 25 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 500 mg (0.95 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo e 408.2 mg (1.23 mmol) di CBr_4 in 4 mL di THF anidro. Alla soluzione, portata a $0\text{ }^\circ\text{C}$ con un bagno a ghiaccio, sono stati aggiunti a porzioni 323 mg (1.23 mmol) di PPh_3 . La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 2 h e successivamente diluita con 15 mL di acqua. La fase organica è stata anidrificata con $MgSO_4$, filtrata e concentrata con l'evaporatore rotante. Il grezzo di reazione, purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: CH_2Cl_2), fornisce 75 mg (0.12 mmol, resa 13%) di prodotto. L'analisi 1H NMR (fig. 3.57) indica che il prodotto non è puro.

1H NMR ($CDCl_3$, δ ppm): 7.53-7.49 (d, 5H, H8+impurezza), 7.29-7.25 (d, 3H, H4+impurezza), 7.06-7.02 (d, 3H, H3+impurezza), 6.83-6.79 (d, 6H, H7+impurezza), 4.52 (s, 2H, H1).

5.3.9. Sintesi di {4-[Bis-(4-iodo-fenil)-amino]-fenil}-metan-tolil solfonato

a) Sintesi usando piridina come base.

In un pallone da 25 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 500 mg (0.95 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo in 3 mL di CH₂Cl₂ anidro, 0.42 mL (5.1 mmol) di piridina distillata e 234.3 mg (1.23 mmol) di tosilcloruro. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per una notte, diluita con CH₂Cl₂ e acqua e la fase organica è stata lavata con una soluzione acquosa al 5% di NaHCO₃, anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata all'evaporatore rotante. Il prodotto, recuperato per precipitazione con Et₂O da CH₂Cl₂, si presenta come un solido bianco che è stato caratterizzato mediante analisi ¹H NMR (fig. 3.59) e risulta essere 1-{4-[Bis-(4-iodo-fenil)-amino]-benzil}-piridinio; toluene-4-solfonato.

¹H NMR (CDCl₃, δ ppm): 9.48-9.45 (d, 2H, H3), 8.36 (t, 1H, H1), 7.99 (t, 2H, H2), 7.78-7.74 (d, J_{H-H} = 8.11 Hz, 2H, H16), 7.56-7.44 (m, 6H, H11+H6), 7.14-7.10 (d, J_{H-H} = 8.11 Hz, 2H, H15), 6.98-6.93 (d, J_{H-H} = 8.52 Hz, 2H, H7), 6.80-6.76 (d, J_{H-H} = 8.83 Hz, 4H, H10), 6.09 (s, 2H, H4), 2.32 (s, 3H, H13).

b) Sintesi usando una base inorganica

In un pallone da 25 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati 500 mg (0.95 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo in 10 mL di DMSO e sono stati aggiunti, a 10 °C, 265.4 mg (4.74 mmol) di KOH e 360.4 mg (1.89 mmol) di tosilcloruro. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 h, lavata con una soluzione acquosa al 5% di K₂CO₃. La fase organica viene anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata all'evaporatore rotante. Il prodotto recuperato risulta essere il reagente di partenza.

c) Sintesi in assenza di base

In un pallone da 25 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati 500 mg (0.95 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo in 5 mL di DMSO e 500 mg (2.63 mmol) di tosilcloruro. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 72 h, lavata con una soluzione acquosa al 5% di K₂CO₃. La fase organica viene anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata all'evaporatore rotante. Il prodotto recuperato risulta essere il reagente di partenza.

5.3.10. Sintesi di (4-Azidometil-fenil)-bis-(4-iodo-fenil)-ammina

a) Sintesi one pot con TsCl/NaN₃

In un pallone da 25 mL munito di agitatore magnetico sono stati sciolti 300 mg (0.57 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo in 5 mL di DMSO, 216.2 mg (1.14 mmol) di tosilcloruro e 111 mg (1.7 mmol) di NaN₃. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 48 h, diluita con acqua ed Et₂O, e la fase organica è stata anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata all'evaporatore rotante. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente *n*-esano/EtOAc 95/5) e sono stati ottenuti 120 mg (0.217 mmol, resa 38%) di una miscela di prodotti.

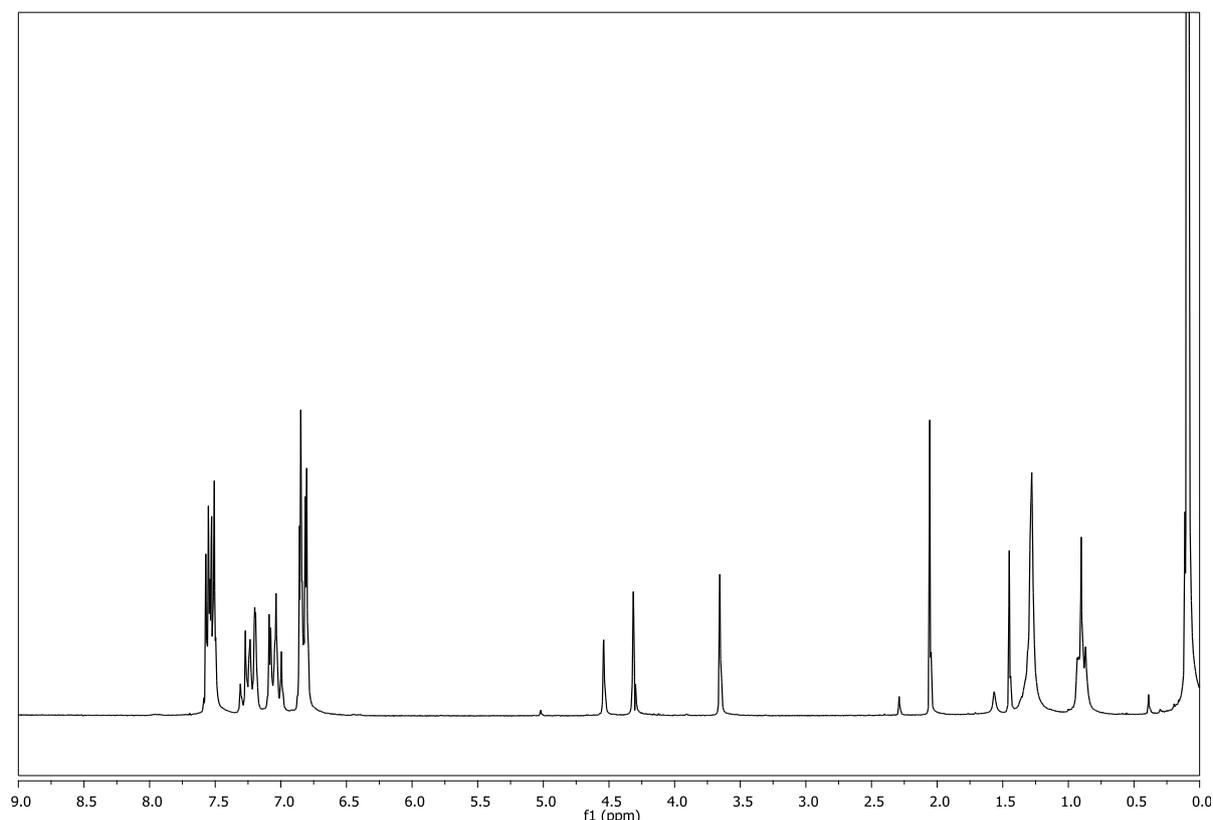


Figura 5.22 : spettro ¹H NMR del prodotto tra 14 e tosilcloruro in presenza di NaN₃ in CDCl₃.

b) Sintesi one pot con PPh₃/NaN₃

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura riportata da Reddy [100]. In un pallone a due colli da 25 mL, munito di refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/argon e agitazione magnetica, sono stati introdotti 500 mg (0.95 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo, 1.5 mL di DMF anidra e 0.5 mL di CCl₄, 248 mg (0.95 mmol) di PPh₃ ricristallizzato e 123.3 mg (1.89 mmol) di NaN₃. La soluzione è stata posta in atmosfera inerte, portata a 90 °C mediante un bagno ad olio e lasciata sotto agitazione per 5 h. La miscela di reazione è stata, quindi, riportata a temperatura ambiente, diluita con 10 mL di acqua e la fase organica è stata estratta con CH₂Cl₂ (2 x 15 mL), anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata con evaporatore rotante. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente n-pentano/EtOAc 98/2) dando 290 mg (0.052 mmol, resa 55%) di prodotto. Il composto è stato caratterizzato mediante spettroscopia NMR (fig. 3.60)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm): 7.58-7.53 (d, 4H, H8), 7.25-7.21 (d, 2H, H3), 7.09-7.04 (d, 2H, H4), 6.85-6.81 (d, 4H, H7), 4.32 (s, 2H, H1).

5.3.11. Reazione di eterificazione tra 16 e 2,4,6-tribromometil-mesitilene

La sintesi è stata fatta seguendo la procedura riportata da Dam per substrati simili [101].

In un pallone a due colli da 50 mL, munito di agitazione magnetica e collegamento alla linea vuoto/argon, sono stati introdotti 467 mg (0.79 mmol) di (4-(bis(4-(1-(piridin-2-il-metil)-1H-1,2,3-triazol-4-il)fenil)amino)fenil)metanolo in 20 mL di DMF anidro e successivamente, a 0 °C, 24 mg (1 mmol) di NaH. Dopo 30' sono stati aggiunti 100 mg (0.25 mmol) di 2,4,6-Tris-bromometil-mesitilene sciolti in 3 mL di DMF anidro e la soluzione è stata lasciata sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 h a 70 °C. Al termine del tempo di reazione la miscela di reazione è stata diluita a 0 °C con 20 mL di MeOH, formando un solido bianco che è stato filtrato e analizzato mediante analisi ¹H NMR (fig. 3.61), ma risulta essere il prodotto di partenza.

5.3.12. Sintesi di N,N',N''-(4,4',4''-(2,4,6-trimetilbenzene-1,3,5-triil)tris(metilene)tris(ossi)tris(metilene)tris(4,1-fenilene))tris(4-iodo-N-(4-iodofenil)benzenammina)

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura riportata da Dam [101].

In un pallone a due colli da 50 mL, munito di agitazione magnetica e collegamento alla linea vuoto/argon, sono stati introdotti 400 mg (0.76 mmol) di (4-(bis(4-iodofenil)amino)fenil)metanolo, 10 mL di DMF anidro e successivamente, a 0 °C, 62 mg (1.6 mmol) di NaH. Dopo 30' sono stati aggiunti 92 mg (0.23 mmol) di 2,4,6-Tris-bromometil-mesitilene sciolti in 1 mL di DMF anidro e la soluzione è stata lasciata sotto agitazione in atmosfera inerte per 48 h a 75 °C. Al termine del tempo di reazione alla miscela di reazione è stata diluita con 30 mL di MeOH a 0 °C, portata a minimo volume, diluita con 30 mL di CH₂Cl₂ e lavata con acqua (3 x 20 mL). La fase organica è stata anidrificata con MgSO₄, filtrata e concentrata con evaporatore rotante. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice (eluente: toluene/ CH₂Cl₂ 8/2) per dare 120 mg (0.069 mmol, resa 30%) di prodotto. L'analisi ¹H NMR (fig. 3.62) indica che il prodotto non è puro.

¹H NMR (CD₂Cl₂, δ ppm): 7.52-7.49 (d, 12H, H12), 7.26-7.24 (d, H7), 7.19-7.14 (IMPUREZZA 4H), 7.04-7.01 (d, 6H, H8), 6.81-6.78 (d, 12H, H11), 4.6 (s, 6H, H5), 4.51 (s, 6H, H4), 2.39 (s, 9H, H1), 2.36 (s, 4H impurezza).

5.3.13 Sintesi del dendrimero di prima generazione 21

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedure di Lee [72].

In un pallone da 25 mL, munito agitazione magnetica e refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/azoto, sono stati introdotti 117 mg (0.369 mmol) di tris(4-etinilfenil)ammina, 4 mL di THF distillato e 179 mg (1.22 mmol) di 4-azido-benzaldeide. Alla soluzione è stata aggiunto goccia a goccia il sistema catalitico precedentemente preparato sciogliendo 9.2 mg (0.037 mmol) di CuSO₄•5 H₂O e 14.6 mg (0.074 mmol) di sodio ascorbato in 1 mL di acqua. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione, in atmosfera inerte a temperatura ambiente per 72 h, quindi diluita con 30 mL di CH₂Cl₂ e la fase organica è stata lavata con acqua (2 x 15 mL) e concentrata mediante evaporatore rotante. Il prodotto, purificato mediante precipitazione con Et₂O da THF, è stato ottenuto come un solido giallo (130 mg, 0.171 mmol, resa 46%) caratterizzato mediante ¹H NMR (fig. 3.63), ¹³C NMR.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 10.08 (s, 3H, H11), 9.43 (s, 3H, H6), 8.24-8.15 (m, 12H, H8+H9), 7.95-7.92 (d, 6H, H3), 7.26-7.23 (d, 6H, H2)

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 191.97 (C11), 147.34 (C5), 146.79 (C1), 140.46 (C7), 135.58 (C10), 131.35 (C9), 126.83 (C3), 124.8 (C4), 124.29 (C2), 119.95 (C8), 119.11 (C6).

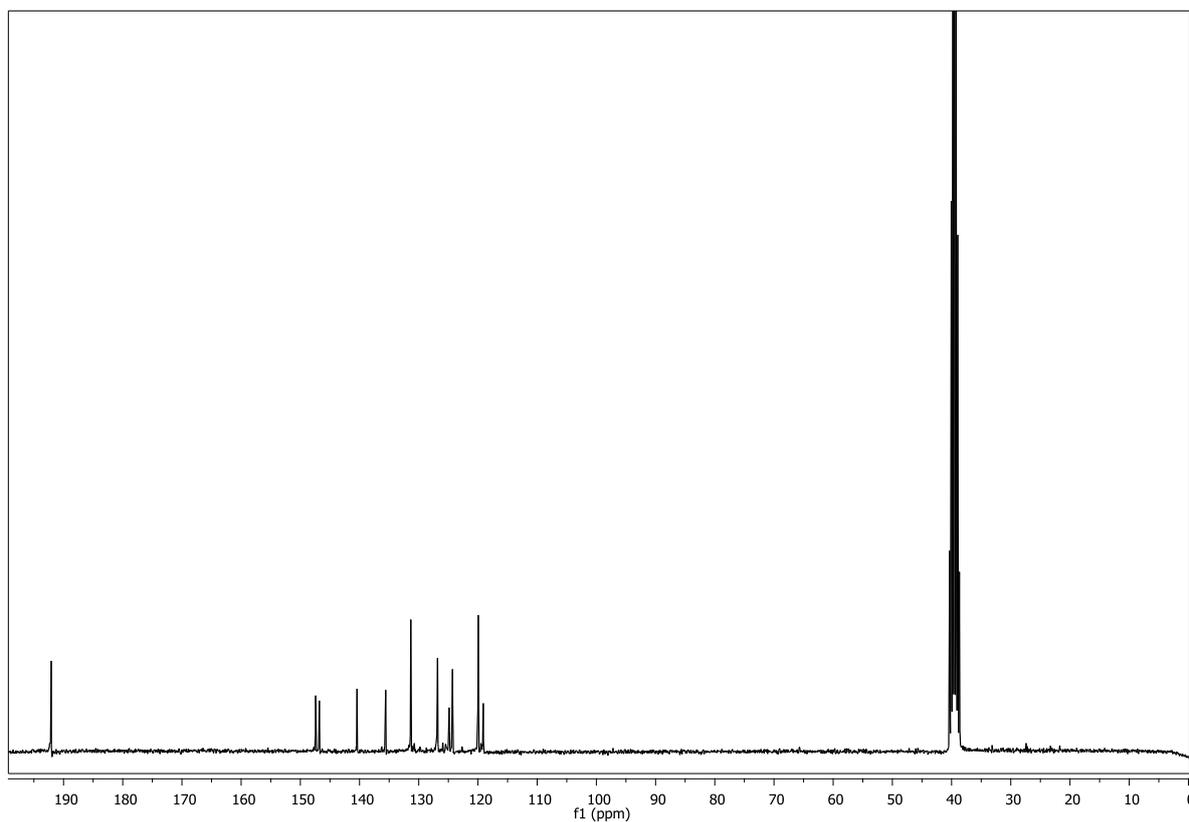


Figura 5.23: spettro ^{13}C NMR di **21** in DMSO- d_6 .

5.4. Catalisi con complessi di palladio contenenti (12) come legante

5.4.1. Sintesi di $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$

Il precursore catalitico è stato sintetizzato seguendo la metodica riportata da Hartley [112].

In un pallone da 50 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati introdotti 194 mg (5.6 mmol) di PdCl_2 , 660 mg (11.3 mmol) di NaCl e 20 mL di acqua. La sospensione marrone è stata lasciata sotto agitazione per una notte e successivamente sono stati aggiunti 15 mL di allil cloruro. La sospensione, diventata gialla, è stata lasciata sotto agitazione per 24 h, estratta con CH_2Cl_2 (4 x 25 mL) e le fasi organiche riunite sono state anidificate con MgSO_4 , filtrate e concentrate con pompa ad alto vuoto e trappola intermedia. Si è ottenuto un solido giallo che è stato purificato mediante successivi lavaggi con Et_2O , essiccato ed analizzato mediante ^1H NMR che ha mostrato la presenza del prodotto puro con una resa del 76% (774 mg, 2.12 mmol).

^1H NMR (CDCl_3 , δ ppm): 5.45 (m, 1H, H_{allile}), 4.12 (d, 2H, H_{syn}), 3.04 (d, 2H, H_{anti}).

5.4.2 Sintesi dei catalizzatori $\{[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_x(12)\}(\text{BF}_4)_x$ dove X = 1, 2, 3.

La sintesi dei complessi è stata eseguita secondo la procedura descritta da Amadio E. per substrati simili [63].

Poiché la procedura di sintesi dei catalizzatori aventi 1,2 o 3 atomi di palladio è la stessa, come esempio si riporta in dettaglio solo la sintesi del complesso mononucleare di palladio.

In un pallone a due colli da 50 mL, munito di agitazione magnetica, collegamento alla linea vuoto/azoto e setto in gomma, sono stati sciolti 23 mg (0.063 mmol) di $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ in 5 mL di CH_2Cl_2 ed è stata aggiunta una soluzione di AgBF_4 (24.5 mg, 0.126 mmol) in 2 mL di MeOH . Si è osservata l'immediata precipitazione di un solido bianco. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione, al buio, per 30' e successivamente filtrata su celite. Alla soluzione è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di tris-[4-(1-piridin-2-il-metil-1H-[1,2,3]triazol-4-il)-fenil]-ammina (90.5 mg, 0.126 mmol in 20 mL di CH_2Cl_2) ed è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 3 h, parzialmente concentrata mediante evaporatore

rotante. Il prodotto è stato ottenuto per precipitazione con Et₂O da CH₂Cl₂ e caratterizzato mediante analisi ¹H NMR e fluorimetria (fig. 3.69).

- **Per X = 1** ¹H NMR (CD₃CN): 8.64-8.62 (d, 3H, H12), 8.21 (s, 3H, H6), 7.94-7.74 (m, 9H, H10+H3), 7.46-7.36 (m, 6H, H11+H9), 7.17-7.13 (d, 6H, H2), 6.07-5.83 (m, 1H, H13), 5.71 (s, 6H, H7), 4.37-4.33 (d, 2H, H_{syni}), 3.52-3.47 (d, 2H, H_{anti})

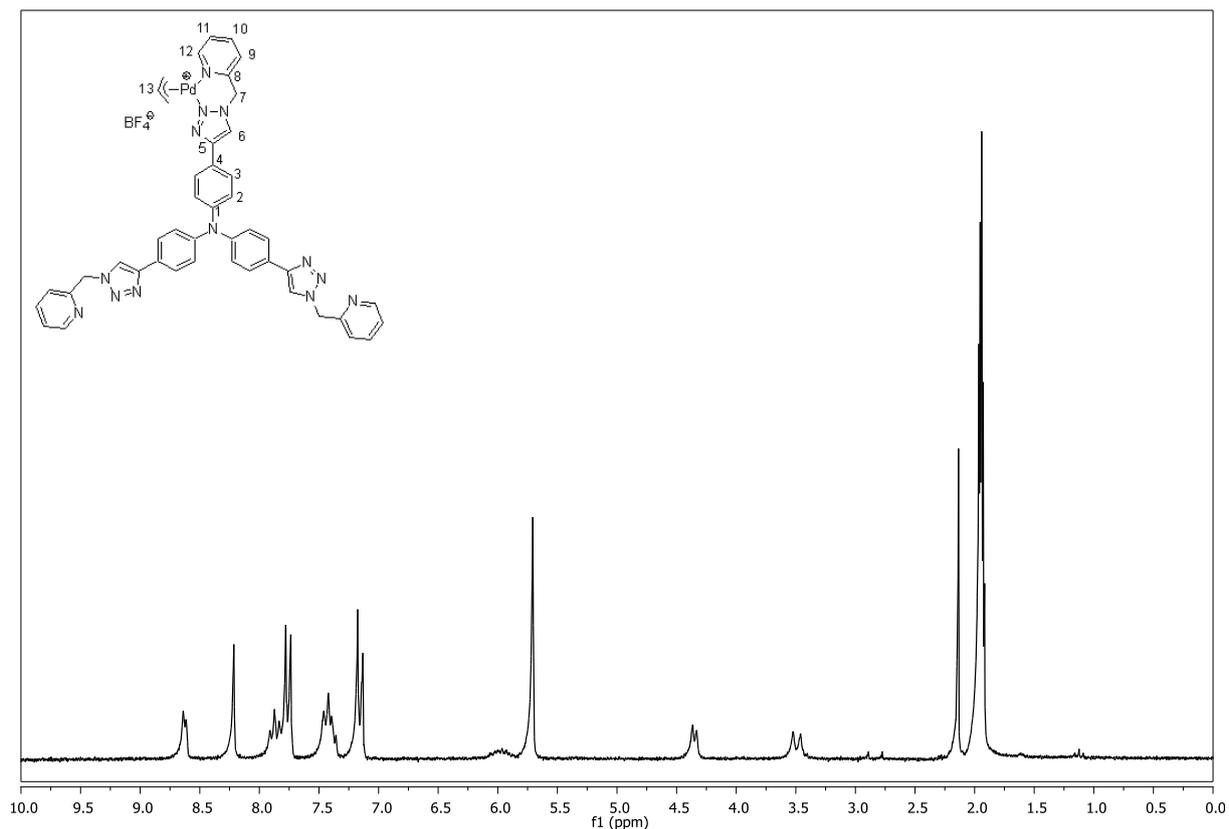


Figura 5.24 : spettro ¹H NMR di PD-12-1 in CD₃CN.

- **Per X = 2** ¹H NMR (CD₃CN): 8.64-8.62 (d, 3H, H12), 8.24 (s, 3H, H6), 7.91-7.86 (m, 3H, H10), 7.76-7.74 (d, 6H, H3), 7.49-7.38 (m, 6H, H11+H9), 7.16-7.14 (d, 6H, H2), 6.10-5.93 (m, 2H, H13), 5.70 (s, 6H, H7), 4.40-4.38 (d, 4H, H_{syni}), 3.57-3.53 (d, 2H, H_{anti})

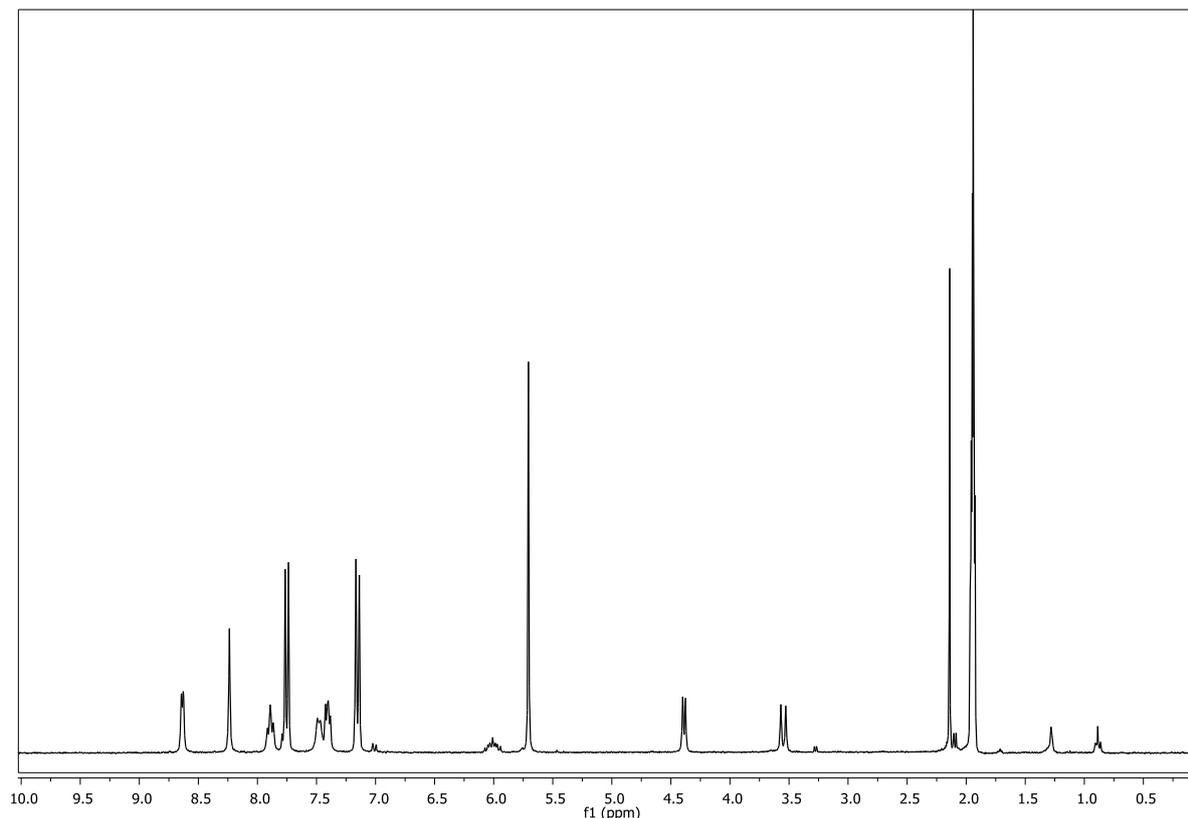


Figura 5.25 : spettro ^1H NMR di PD-12-2 in CD_3CN .

- **Per X = 3** ^1H NMR (CD_3CN): 8.81-8.79 (d, 3H, H12), 8.47 (s, 3H, H6), 8.14-8.08 (m, 3H, H10), 7.84-7.77 (m, 6H, H9+H3), 7.60-7.56 (m, 3H, H11), 7.22-7.20 (d, 6H, H2), 6.09-5.97 (m, 3H, H13), 5.79 (s, 6H, H7), 4.44-4.42 (d, 6H, H_{syni}), 3.58-3.51 (d, 6H, H_{anti})

5.4.3. Modalità di esecuzione delle prove di *cross coupling*

Le prove catalitiche sono state eseguite all'interno di reattori di vetro, con camicia esterna di coibentazione, muniti di agitazione magnetica, refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/argon.

Il catalizzatore è stato aggiunto come una soluzione 10^{-3} M in DMF preparata in un pallone a due colli sciogliendo la quantità di catalizzatore necessaria in 5 mL di DMF. La soluzione così preparata è stata tenuta sotto atmosfera inerte e utilizzata per più prove.

La miscela di reazione è stata preparata direttamente nel reattore introducendo nell'ordine: lo standard interno *n*-undecano (78.1 mg, 0.5 mmol), il bromo-anisolo (372 mg, 2 mmol), l'acido fenilboronico (365.7 mg, 3 mmol), il K_2CO_3 (552.8 mg, 4

mmol) il solvente (5.7 mL di DMF e 0.3 mL di H₂O) ed infine, mediante siringa, 200 µL della soluzione di catalizzatore. La miscela di reazione è stata posta sotto vigorosa agitazione in atmosfera inerte e quindi portata a 110 °C mediante un termostato a glicole etilenico, con controllo di temperatura, per 2 h. Al termine della reazione il contenuto del reattore si presentava come una sospensione è stata trasferita, lasciata riposare e successivamente il surnatante viene analizzato tramite gascromatografia.

L'ordine delle operazioni viene rigorosamente rispettato ad ogni reazione, in modo da minimizzare le possibili fonti di errore; tutte le prove sono state ripetute due volte al fine di confermare i risultati ottenuti.

5.4.4. Retta di taratura per la conversione del bromo-anisolo

Per calcolare le conversione dei reagenti nelle reazioni di accoppiamento di Suzuki studiate, si è utilizzato il metodo dello standard interno.

Nelle tabelle si riportano i valori molari ed i rapporti tra le aree ottenute da analisi gascromatografiche di miscele a concentrazioni note di reagente e standard; si riportano anche le rette di calibrazione ottenute al computer per interpolazione dei dati ottenuti mediante il metodo dei minimi quadrati.

La programmata di temperatura prevede una temperatura iniziale di 50 °C che viene tenuta costante per 5' in seguito ai quali si impone un riscaldamento fino a 250 °C con una velocità di 10 °C/min. La temperatura finale viene mantenuta per 20'.

Tabella 5.1: valori per la determinazione della retta di taratura Bromo-anisolo:*n*-undecano.

Bromo-anisolo (mmol)	<i>n</i> -undecano (mmol)	Rapporto molare Br-anisolo:undecano	Rapporto aree Br-anisolo:undecano
1.08	1	1.07	0.61
2.04	1.05	1.94	1.07
3.03	1.05	2.89	1.62

I valori delle aree sono ottenuti mediante analisi GC (colonna capillare HP5).

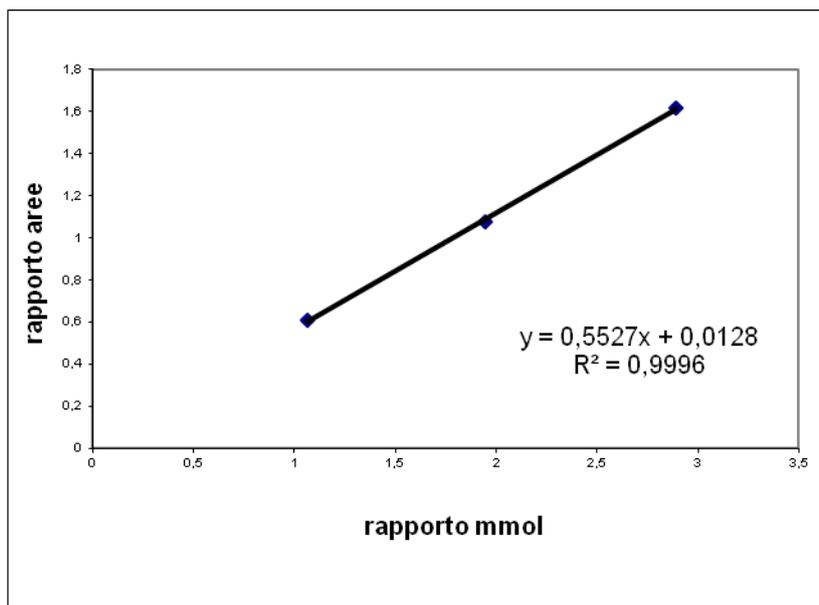


Figura 5.26 : retta di taratura bromo-anisolo:*n*-undecano.

5.5. Sintesi di [Pyr]₂-[G1]-OH supportato su titania

5.5.1. Sintesi TiO₂ anatasio

La sintesi è stata realizzata seguendo la procedura riportata da Chen D [109].

In un beaker da 500 mL, munito di agitazione magnetica, sono stati sciolti 2.64 g (10.95 mmol) di HDA in 400 mL di EtOH. Alla soluzione è stato aggiunto 1.6 mL di una soluzione 0.1 M di KCl e è stata lasciata sotto agitazione per 30 minuti, addizionata con 8.5 g (29.7 mmol) di TIP e lasciata sotto agitazione per un'ulteriore ora. La sospensione è stata lasciata senza agitazione per una notte e successivamente il solido bianco depositato è stato centrifugato a 4000 rpm per 10 minuti, lavato con EtOH ed essiccato all'aria. Il solido ottenuto è stato posto in un'autoclave di teflon insieme a 38 mL di EtOH, 19 mL di H₂O e 1.9 mL di NH₃ al 25%(p/p). La sospensione è stata quindi sottoposta a trattamento termico in stufa per 20 h a 160 °C. Il prodotto è stato recuperato per centrifugazione (13000 rpm per 20'), lavato con EtOH, essiccato all'aria e calcinato a 550 °C per 2 h. Il prodotto è stato ottenuto come solido bianco (1.8 g, resa 76%) caratterizzato mediante analisi DRIFT-IR (fig. 3.74), BET (allegato 1), XRD (fig. 3.71), XPS (fig. 3.72).

5.5.2. Adsorbimento di [Pyr]₂-[G1]-OH su TiO₂

In un pallone da 100 mL, munito di agitazione magnetica, refrigerante a bolle con collegamento alla linea vuoto/azoto, sono stati sciolti 10 mg di [Pyr]₃-[G1]-OH in 20 mL di CHCl₃ ed si è aggiunto 1 g di TiO₂. La sospensione è stata posta a riflusso per una notte e concentrata con l'evaporatore rotante. Si è ottenuto un solido giallo che viene caratterizzato con analisi DRIFT-IR (fig. 3.74 e 3.75), ¹H NMR (fig. 3.73), XPS (fig. 3.79 e 3.80), TGA-DSC (fig. 3.85 e 3.84) e fluorimetria (fig. 3.82).

5.6. APPENDICE

5.6.1. Purificazione di reagenti e solventi

I solventi ed i reagenti sono stati impegnati come pervenuti. Alternativamente, dove indicato nella parte sperimentale, sono stati purificati secondo le procedure riportate da W. L. F. Armarego e D. D. Perrin [113].

5.6.2. Apparecchiature e metodi analitici

Gli spettri ^1H NMR e ^{13}C NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker Avance 300 operante a 300.11 MHz per lo spettro protonico e a 75.03 MHz per lo spettro del carbonio.

Le analisi gascromatografiche sono state eseguite con un gascromatografo Agilent Technologies 6850, dotato di rivelatore FID e colonna capillare HP-5 (5% fenilmetilsilicone) di dimensioni 30 m x 0.320 mm x 0.25 μm .

Lo spettro infrarosso è stato registrato utilizzando uno spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One. Le misure su campioni solidi sono state eseguite impiegando pastiglie di KBr.

Le analisi DRIFT-IR sono state registrate tra 4000 e 400 cm^{-1} con lo strumento FT-IR NICOLET Magna-IR accessorizzato con AVATAR 360 FT-IR E.S.P. La risoluzione è mantenuta a 4 cm^{-1} e gli spettri sono stati misurati usando KBr.

Gli spettri UV sono stati registrati con un PERKIN ELMER LAMBDA 40 UV/VIS SPECTROMETER con un Perkin Elmer PTP 6 temperature programmer impostato a 25 °C. Gli spettri di fluorescenza vengono registrati con un PERKIN ELMER LS55 FLUORESCENCE SPECTROMETER.

Lo spettro XRD è stato ottenuto con un sistema Philips X'Pert con una radiazione Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$).

La curva di assorbimento-desorbimento di N_2 è stata ottenuta alla temperatura dell'azoto liquido con lo strumento ASAP 2010. Prima della misura il campione (0.1 g) sono posti sotto vuoto a 5×10^{-3} Torr a 130 °C per 12 h e successivamente a temperatura ambiente per 2 h a 0.75×10^{-6} Torr. L'isoterma ottenuta è stata usata per determinare l'area superficiale specifica mediante l'equazione BET ($S.A._{\text{BET}}$) e il volume specifico dei pori (V_s) calcolati con $P/P_0=0.98$.

Le analisi TGA-DSC sono stati effettuate con lo strumento METTLER TOLEDO su circa 10 μg di campione sottoposto a riscaldamento termico da 30 a 950 °C (velocità di riscaldamento 10 °C/min) sotto flusso di azoto (50 mL/min).

Le analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi-X (XPS) sono state effettuate con lo spettrometro Physical Electronics PHI 5700 con una radiazione non monocromatica di Mg $K\alpha$ (300 W, 15 kV, 1253.6 eV).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Tomalia D. A., Naylor M., Goddard III W. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 138.
- [2] Carlmark A., Hawker C., Hult A., Malkoch M., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 352.
- [3] Bosman A. W., Janssen H. M., Meijer E. W., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1665.
- [4] Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 2718.
- [5] Buhleier E. W., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis*, **1978**, 155.
- [6] Newkome G. R., Yao Z., Baker G. R., Gupta V. K., *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2003.
- [7] Tomalia D. A., Baker H., Dewald J. R., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P., *Polym. J.(Tokyo)*, **1985**, *17*, 117.
- [8] Fréchet J. M. J., Hawker C. J., Gitsov I., Leon J. W., *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *10*, 1399.
- [9] Hawker C. J., Fréchet J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 21, 7638.
- [10] a) Grayson S. M., Fréchet J. M. J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3819; b) Newkome G. R., Shreiner C., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6338; c) Chow H.-F., Mong T. K.-K., Nongrum M. F., Wan C.-W., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 8543; d) Tomalia D. A., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 294.
- [11] Kolb H. C., Finn M. G., Sharpless K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004.
- [12] Appukkuttan P., Dehaen W., Fokin V. V., Van der Eycken E., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 23, 4223.
- [13] Tornøe C. W., Christensen C., Meldal M., *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 3057.
- [14] Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V., Sharpless K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 14, 2596.
- [15] Franc G., Kakkar A. K., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1536.
- [16] Bock V. D., Hiemstra H., van Maarseveen J. H., *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 51.
- [17] Himo F., Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V. V., Noodleman L., Sharpless K. B., Fokin V. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 210.
- [18] Rodinov V. O., Fokin V. V., Finn M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2210.
- [19] Binder W. H., Sachsenhofer R., *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 15.
- [20] Wu P., Feldman A. K., Nugent A. K., Hawker C. J., Scheel A., Voit B., Pyun J., Fréchet J. M. J., Sharpless K. B., Fokin V. V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3928.
- [21] Joralemon M. J., O'Reilly R. K., Matson J. B., Nugent A. K., Hawker C. J., Wooley K. L., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 13, 5436.

- [22] Lee J. W., Kim B.-K., Kim J. H., Shin W. S., Jin S.-H., *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 4988.
- [23] a) Inoue K., *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, *25*, 453; b) Medina S. H., El-Sayed M. E. H., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3141; c) Astruc D., Boisselier E., Ornelas C., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1857; d) Zeng F., Zimmerman S. C., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1681; e) Shao J., Tam J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3893.
- [24] Lee C. C., Gillies E. R., Fox M. E., Guillaudeu S. J., Fréchet J. M. J., Dy E. E., Szoka F. C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, *103*, 16649.
- [25] Rupp R., Rosenthal S. L., Stanberry L. R., *Int. J. Nanomedicine*, **2007**, *2*, 561.
- [26] Franken P. A., Hill A. E., Peters C. W., Weinreich G., *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, *7*, 118.
- [27] Cho M. J., Choi D. H., Sullivan P. A., Akelaitis A. J. P., Dalton L. R., *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 1010.
- [28] Shen Y.-R., *The Principles of non linear optics*, **1984**, J.Wiley
- [29] Kim T.-D., Luo J., Cheng Y.-J., Shi Z., Hau S., Jang S.-H., Zhou X.-H., Tian Y., Polishak B., Huang S., Ma H., Dalton L. R., Jen A. K.-Y., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 8091.
- [30] Boyd R. W., *Nonlinear Optics*, **1992**, Academic Press, Inc. Boston.
- [31] Zhu Z., Li Z., Tan Y., Li Z., Li Q., Zeng Q., Ye C., Qin J., *Polymer*, **2006**, *47*, 7881.
- [32] Do J. Y., Ju J. J., *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 1326.
- [33] Yokoyama S., Nakahama T., Otomo A., Mashiki S., *Thin Solid Films*, **1998**, *331*, 248.
- [34] Mongin O., Porres L., Katan C., Pons T., Mertz J., Blanchard-Desce M., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 8121.
- [35] Terenziani F., Sissa C., Painelli A., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 5079.
- [36] Porrès L., Mongin O., Katan C., Charlot M., Pons T., Mertz J., Blanchard-Desce M., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 47.
- [37] Zyss J., Ledoux I., *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 77.
- [38] Chung S.-J., Kim K.-S., Lin T.-C., He G. S., Swiatkiewicz J., Prasad P. N., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 10741.
- [39] van Heerbeek R., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M., Reek J. N. H., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3717.
- [40] Mery D., Astruc D., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1965.

- [41] Breinbauer R., Jacobsen E. N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 20, 3604.
- [42] Rigaut S., Delville M.-H., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11132.
- [43] Dasgupta M., Peori M. B., Kakkar A. K., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 223, 233.
- [44] Brunner H., Altmann S., *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 2285.
- [45] Wang D., Astruc D., *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 2317.
- [46] Reek J. N. H., de Groot D., Oosterom G. E., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M., *Reviews in Molecular Biotechnology*, **2002**, 90, 159.
- [47] Crooks R. M., Zhao M., Sun L., Chechik V., Yeung L. K., *Acc. Chem. Research*, **2001**, 34, 181.
- [48] Ornelas C., Aranzaes J. R., Cloutet E., Alves S., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 872.
- [49] Ornelas C., Salmon L., Aranzaes J. R., Astruc D., *Chem. Comm.*, **2007**, 4946.
- [50] Diallo A. K., Ornelas C., Salmon L., Aranzaes J. R., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8644.
- [51] Dahan A., Portnoy M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 235.
- [52] Thelakkat M., *Macromol. Mater. Eng.*, **2002**, 287, 7, 442.
- [53] Plater M. J., Jackson T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 2548.
- [54] Sek D., Iwan A., Jarzabek B., Kaczmarczyk B., Kasperczyk J., Mazurak Z., Domanski M., Karon K., Lapkowski M., *Macromolecules*, **2008**, 41, 6653.
- [55] a) Kim D.-Y., Cho H.-N., Kim C. Y., *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 1089; b) Shirota Y., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 75; c) Zhang X., Li Z. C., Li K. B., Lin S., Du F. S., Li F. M., *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 893; d) Lo S.C., Burn P.L., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1097; e) Shirota Y., Kageyama H., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 953.
- [56] Drobizhev M., Karotki A., Dzenis Y., Rebane A., Suo Z., Spangler C. W., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 7540.
- [57] a) Gladysz J. A., Curran D. P., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3823 e tutto il fascicolo; b) Gladysz J. A., Horvath I. T., Curran D. P., *The Handbook of Fluorous Chemistry*, **2004**, Wiley-VCH, New York; c) Welch J. T., *Tetrahedron*, **1987**, 43, 14, 3123.
- [58] a) Dinakaran P. M., Kalainathan S., *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2013**, 105, 509; b) Jia T., Shang Z., Cheng Y., *Optics Communications*, **2010**, 283, 1110.
- [59] Kaleta Z., Egyed O., Soos T., *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 2228.

- [60] Li Z., Yu G., Wu W., Liu Y., Ye C., Qin J., Li Z., *Macromolecules*, **2009**, *42*, 3864.
- [61] Reinhardt B. A., Brott L. L., Clarson S. J., Dillard A. G., Bhatt J. C., Kannan R., Yuan L. L., He G. S., Prasad P. N., *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1863.
- [62] Moore D. S., *Adv. Inorg. Chem.*, **1988**, *32*, 171.
- [63] Amadio E., Bertoldini M., Scrivanti A., Chessa G., Beghetto V., Matteoli U., Bertani R., Dolmella A., *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *370*, 388.
- [64] Grätzel M., *Acc. Chem. Research*, **2009**, *42*, 11, 1788
- [65] Chen L., Jin X., Cui Y., Qian G., Wang M., *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 4153.
- [66] a) Zhang W., Xie J., Shi W., Deng X., Cao Z., Shen Q., *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 872; b) Brouwer A. J., Liskamp R. M. J., *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 487; c) Ma H., Jen A. K.-Y., *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 15, 1201.
- [67] a) Wei P., Bi X., Wu Z., Xu Z., *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 15, 3199; b) Ning Z., Chen Z., Zhang Q., Yan Y., Qian S., Cao Y., Tian H., *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3799.
- [68] a) Antoni P., Malkoch M., Vamvounis G., Nystrom D., Nystrom A., Lindgren M., Hult A., *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2545; b) Qin A., Lam J. W. Y., Jim C. K. W., Zhang L., Yan J., Haussler M., Liu J., Doing Y., Liang D., Chen E., Jia G., Tang B. Z., *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3808.
- [69] Ren L., Li G. Y., Hu X., Xia X. L., Shen J. R., Jia D. M., *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 1511.
- [70] Wenk H. H., Sander W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 15, 2742.
- [71] Pagliai F., Pirali T., Del Grosso E., Di Brisco R., Tron G. C., Sorba G., Genazzani A. A., *J. Med. Chem.*, **2006**, *49*, 467.
- [72] Lee J. W., Kim J. H., Kim B.-K., Kim J. H., Shin W. S., Jin S.-H., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 9193.
- [73] a) Tesi di Laurea triennale di Andrea Alessio, a.a. Università Ca'Foscari di Venezia; b) Tesi di Laurea Magistrale di Giuliana Zanette, a.a. 2012/2013, Università Ca'Foscari di Venezia
- [74] Wu Y.-M., Deng J., Fang X., Chen Q.-Y., *J. Fluorine Chem.*, **2004**, *125*, 1415.
- [75] Recsei C., McErlean C. S. P., *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 464.
- [76] a) Lin T.-C., Lin W.-L., Wang C.-M., Fu C.-W., *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 912; b) Bhaskar A., Ramakrishna G., Lu Z., Twieg R., Hales J. M., Hagan D. J., Van

- Stryland E., Goodson III T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11840; c) Romaniello P., Lelj F., *J. Fluorine Chem.*, **2004**, *125*, 145.
- [77] Gorska K., Manicardi A., Barluenga S., Winssinger N., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4364.
- [78] Marras G., Metrangolo P., Meyer F., Pilati T., Resnati G., Vij A., *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1397.
- [79] a) Dinér P., Andersson T., Kjellén J., Elbing K., Hohmann S., Grotli M., *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1010; b) Bunnage M. E., Cook A. S., Cui J. J., Dack K. N., Deal J. G., Gu D., He M., Johnson P. S., Johnson T. W., Le P. T. Q., Palmer C. L., Shen H., *Pfinzer Inc.*, WO 2011138751, **2011**.
- [80] Kuang G.-C., Guha P. M., Brotherton W. S., Simmons J. T., Stankee L. A., Nguyen B. T., Clark R. J., Zhu L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13984.
- [81] Blanchard-Desce M., Baudin J.-B., Jullien L., Lorne R., Ruel O., Brasselet S., Zyss J., *Optical Materials*, **1999**, *12*, 333.
- [82] Wang L., Liu J., Bo S., Zhen Z., Liu X., *Materials Letters*, **2012**, *80*, 84.
- [83] Bosshard C., Knöpfle G., Prêtre P., Günter P., *J. Appl. Phys.*, **1992**, *71*, 1594.
- [84] Cariati E., Forni A., Biella S., Metrangolo P., Meyer F., Resnati G., Righetto S., Tordin E., Ugo R., *Chem. Commun.*, **2007**, 2590.
- [85] Zhang Q., Ning Z., Tian H., *Dyes and Pigments*, **2009**, *81*, 80.
- [86] Korsten S., Mohr G. J., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 969.
- [87] a) Song Y. B., Di C. A., Yang X. D., Li S. P., Xu W., Liu Y. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 50, 15940; b) Ning Z., Zhang Q., Wu W., Pei H., Liu B., Tian H., *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 3791; c) Nakashima T., Satoh N., Albrecht K., Yamamoto K., *Chem. Mat.*, **2008**, *20*, 7, 2538.
- [88] Zheng R., Haussler M., Dong H., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 23, 7973.
- [89] Varnavski O. P., Ostrowski, J. C., Sukhomlinova L., Twieg R. J., Bazam G. C., Goodson III T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8, 1736.
- [90] Fu Y., Liu Y., Fu X., Zou L., Li H., Li M., Chen X., Qin J., *Chin. J. Chem.*, **2010**, *28*, 2226.
- [91] a) Kim H. K., Cho S.-H., Oh J. R., Lee Y.-H., Lee J.-H., Lee J.-G., Kim S.-K., Park Y.-I., Park J.-W., Do Y. R., *Organic Electronics*, **2010**, *11*, 137; b) Lin S.-L., Chan L.-H., Lee R.-H., Yen M.-Y., Kuo W.-J., Chen C.-T., Jeng R.-J., *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 3947.

- [92] Park S.-H., Ogino K., Sato H., *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, *11*, 349.
- [93] El Bakkari M., Vincent J.-M., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 16, 2765.
- [94] Köllhofer A., Plenio H., *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, *347*, 1295.
- [95] Netherton M. R., Fu G. C., *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 26, 4295.
- [96] Mcllory S. P., Clo E., Nikolajsen L., Frederiksen P. K., Nielsen C. B., Mikkelsen K. V., Gothelf K. V., Ogilby P. R., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 1134.
- [97] Fang J.-K., An D.-L., Wakamatsu K., Ishikawa T., Iwanaga T., Toyota S., Matsuo D., Orita A., Otera J., *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 917.
- [98] Atkinson J. G., Rooney C. S., Girard Y., Engelhardt E., *Merck & co. Inc.*, US4065572, **1977**.
- [99] Scarpaci A., Blart E., Montembault V., Fontaine L., Rodriguez V., Odobel F., *Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1*, 8, 1799.
- [100] Reddy G. V. S., Rao G. V., Subramanyam R. V. K., Iyengar D. S., *Synthetic Comm.*, **2000**, *30*, 12, 2233.
- [101] Dam M. A., Weitz A., Helgeson R., Ma B., Wudl F., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 3941.
- [102] Urankar D., Pinter B., Pevec A., De Proft F., Turel I., Kosmrlj J., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4820.
- [103] Amadio E., Scrivanti A., Chessa G., Matteoli U., Beghetto V., Bertoldini M., Rancan M., Dolmella A., Venzo A., Bertani R., *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *716*, 193.
- [104] a) Bortherton W.S., Michaels H. A., Simmons J. T., Clark R. J., Dalal N. S., Zhu L., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 4954; b) Michaels H. A., Murphy C. S., Clark R. J., Davidson M. W., Zhu L., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4278.
- [105] Evans R. C., Douglas P., Winscom C. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2093.
- [106] Chang Y.-Y., Hong F.-E., *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 2327.
- [107] a) Ramakrishna A. K., Singh A. K., Palit D. K., Ghosh H. N., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 1701; b) Martini I., Hodak J. H., Hartland G. V., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 9508; c) Werner F., Gnichwitz J., Marczak R., Palomares E., Peukert W., Hirsh A., Guldi D. M., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 14671; Zhao T., Xiao L., Liu F., Gao G., Dong A., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, *436*, 732; Paramaguru G., Nagarajan N., Renganathan R., *J. Mol. Struct.*, **2013**, *1038*, 235.
- [108] Suda Y., Morimoto T., Nagao M., *Langmuir*, **1987**, *3*, 99.

[111] Ritschel J., Sasse F., Maier M. E., *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 1, 78.

[112] Hartley F. R., Jones S. R., *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 66, 465.

[113] Armarego W. L. F., Perrin D. D., *Purification of Laboratory Chemicals. Fourth Edition.*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**.

Estratto per riassunto della tesi di dottorato

Studente: Manuela Aversa matricola: 955852

Dottorato: Scienze Chimiche

Ciclo: 26°

Titolo della tesi¹ : “SINTESI DI DERIVATI DENDRITICI DELLA TRIFENILAMMINA PER APPLICAZIONI OPTOELETTRONICHE E CATALITICHE”

Abstract: in questo lavoro sono stati sintetizzati e caratterizzati cinque nuovi cromofori lineari e quattro ottupolari aventi proprietà ottiche non lineari del II° ordine. Uno dei cromofori ottupolari, contenente tre funzionalità piridil-triazoliche, è stato anche impiegato come legante nella preparazione di complessi di palladio allile mono, bi e trimetallici. Il complesso monometallico, in particolare, si è dimostrato cataliticamente più attivo, nella reazione di Suzuki, rispetto all’analogo complesso contenente un legante con un'unica funzionalità piridil-triazolica riportato in letteratura. Successivamente è stata messa a punto la sintesi di strutture dendritiche basate sulla trifenilammina. Tra i composti ottenuti, particolarmente interessante è [CHO]₃-[G-1]₃-[TPA] che presenta funzionalità periferiche da cui è possibile estenderne la struttura. Infine, sono stati preparati materiali ibridi fluorescenti impregnando due diversi tipi di TiO₂ con [Pyr]₂-[G-1]-OH. I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati mediante tecniche XPS, TGA-DSC, DRIFT-IR e NMR in collaborazione con l’Università di Malaga.

Abstract: in this PhD work we have synthesized and characterized five new linear and four octupolar dyes with II° order non linear optical properties. The octupolar dye, containing three pyridyl-triazolyl moieties, has also been used as ligand in the synthesis of mono, bi and trimetallic palladium allylic species. Especially, the monometallic complex shows a better activity in the Suzuki coupling compared to a known complex, bearing a ligand with a single pyridyl-triazolyl moiety. Later, we have developed a synthesis of triphenylamine-based dendritic structures. Particularly, the first generation dendrimer [CHO]₃-[G-1]₃-[TPA] has reactive superficial groups from which it is possible to extend the structure. Finally, we have prepared fluorescent hybrid materials by adsorption of [Pyr]₂-[G-1]-OH on two different TiO₂. These solids have been characterized by XPS, TGA-DSC, DRIFT-IR and NMR techniques in collaboration with the University of Malaga.

¹ Il titolo deve essere quello definitivo, uguale a quello che risulta stampato sulla copertina dell’elaborato consegnato.