

Fabio Ragaini, Marta Viganò, Francesco Ferretti,
Mohamed Hagar^a, Dario Formenti, Matteo Villa
Dipartimento di Chimica
Università di Milano
fabio.ragaini@unimi.it

LE BASI DI SCHIFF DELLA FAMIGLIA BIAN. L'EVOLUZIONE DI UN LEGANTE

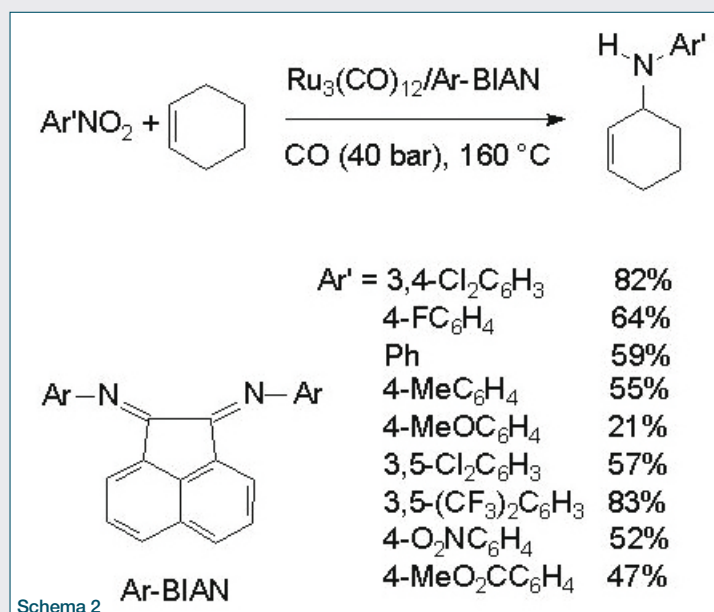
La classe di diimmine Ar-BIAN (bis-arilimminoacenaftene), inizialmente limitata ai derivati arilici simmetrici con sostituenti elettron-donatori o moderatamente elettron-attrattori, è stata estesa nei nostri laboratori ai derivati con sostituenti molto elettron-attrattori, ai derivati misti, poi a quelli alchilici, a quelli chirali ed infine a quelli ridotti. Descriviamo qui le idee che hanno permesso questo sviluppo.

I leganti della classe BIAN sono noti da molti anni [1, 2], ma sono stati ignorati fino a che Elsevier e il suo gruppo non li hanno portati all'attenzione generale [3]. Rispetto ad altri leganti diimminici, la presenza della struttura acenaftenica impartisce al legante una maggior rigidità e soprattutto una maggior stabilità chimica nei confronti di reazioni di rottura del legame centrale C-C (Schema 1).

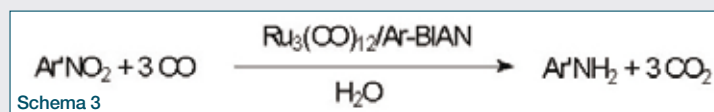
Oggigiorno gli Ar-BIAN sono usati come leganti per quasi tutti i metalli di transizione e anche per metalli non di transizione e lantanidi a dare specie che sono usate come catalizzatori per una varietà di reazioni così ampia che non se ne può dare qui una lista completa. Menzioneremo solo, perché il più investigato, l'uso, inizialmente riportato da Brookhart, di catalizzatori a base di palladio o nichel con leganti Ar-BIAN per polimerizzare l'etilene a dare polimeri altamente ramificati [4]. Per quanto riguarda lavori condotti nel nostro gruppo, l'uso di leganti Ar-BIAN si è dimostrato essenziale in sistemi catalitici a base di rutenio per la sintesi di ammine alliliche a partire da nitroareni e olefine non attivate (Schema 2) [5-7] e per la riduzione di nitroareni ad ammine da parte di CO/H₂O (Schema 3) [8, 9]. Il nostro gruppo ha contribuito molto a sviluppare e diversificare questa classe di sostanze e riporteremo qui una sintesi dei nostri risultati, cercando di focalizzarci sulle idee, piuttosto che sui risultati, in quanto queste possono risultare di stimolo più generale.

Prima che iniziassimo ad occuparci della sintesi degli Ar-BIAN, questa classe di composti era limitata a quelli simmetrici e aventi sostituenti elettron-donatori o moderatamente elettron-attrattori sugli arili. La sintesi prevedeva l'iniziale condensazione dell'ammina con il chinone in acido acetico a caldo e in presenza di cloruro di zinco. Si forma il corrispondente com-

plesso (prima parte dello Schema 4), che precipita dal mezzo di reazione. Successivamente lo zinco veniva eliminato bollendo in etanolo in presenza di carbonato di sodio, per generare ZnCO₃, insolubile. Tuttavia in queste condizioni i derivati con sostituenti molto elettron-attrattori sugli



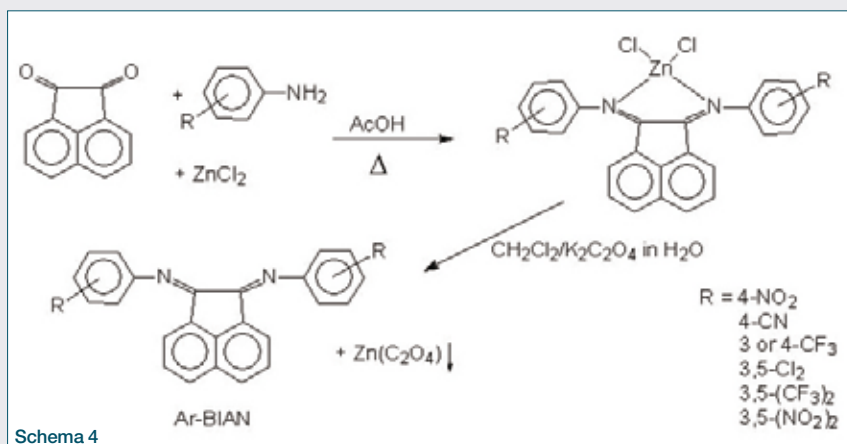
Schema 2



Schema 3

^aIndirizzo attuale: Chemistry Department, Alexandria University, Ibrahimia, Alexandria 21321, Egitto

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.



arili, che pure possono essere ottenuti come complessi di zinco, venivano idrolizzati. Noi abbiamo considerato che l'anione ossalato forma un sale di zinco meno solubile del corrispondente carbonato e al tempo stesso l'anione ossalato è meno basico del carbonato e promuove meno le reazioni di idrolisi. Inoltre abbiamo messo a punto un protocollo bifasico in cui il complesso di zinco viene sospeso in CH_2Cl_2 e agitato insieme ad una soluzione acquosa di ossalato di sodio o potassio. In questo modo alla fine il legante libero è sciolto nella fase organica, mentre tutti i composti inorganici sono solidi o sciolti in acqua. Il legante è ottenuto in resa quasi quantitativa ed analiticamente puro. Inoltre in queste condizioni non si osserva idrolisi anche nei casi più delicati (Schema 4) [10]. Il protocollo bifasico con ossalato di potassio è ormai diventato la procedura standard di rimozione dello zinco da questi complessi.

Il primo passaggio della sintesi non richiede modifiche nella maggior parte dei casi. Va però notato che il ruolo del cloruro di zinco era considerato essere quello di un acido di Lewis. Ci siamo però resi conto che questa funzione non è essenziale. Il ruolo del cloruro di zinco è quello di generare un composto insolubile. Con il tempo l'eccesso di anilina condensa con l'acido acetico a dare l'acetanilide corrispondente e acqua. Se l'Ar-BIAN non è precipitato, quest'ultima lo idrolizza e la reazione inizia a tornare indietro prima di essere arrivata a completezza. Si può notare che i chimici inorganici sono abituati al fatto che l'identità del prodotto di una reazione possa spesso essere la conseguenza dell'insolubilità di quest'ultimo, ma in chimica organica questo non è molto frequente.

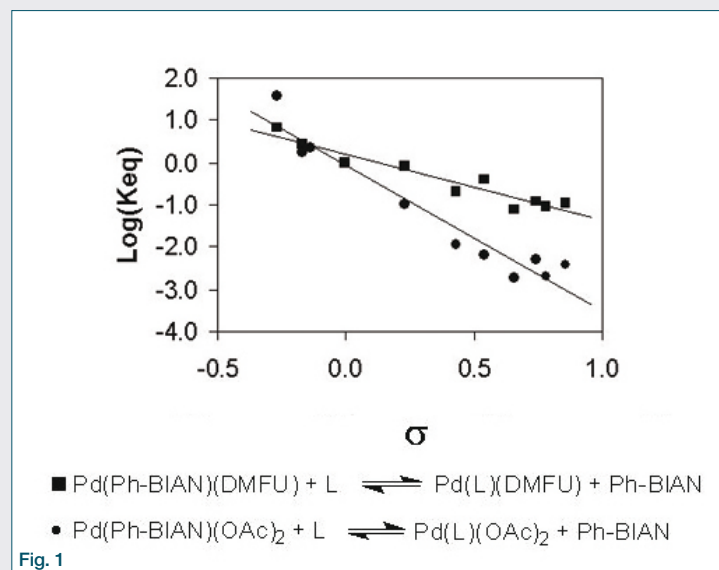
Ci si potrebbe chiedere se sia così importante capire quale ruolo gioca lo zinco e la risposta è che questo aiuta a risolvere i problemi. Ad esempio, i derivati aventi un gruppo CF_3 sull'arile dell'ammina vengono ottenuti in resa molto bassa nelle condizioni standard e quello con due CF_3 non viene ottenuto per niente. Si potrebbe pensare che questo dipenda dalla scarsa basicità di queste ammine, ma è sbagliato. Infatti la diimmina derivata dalla *p*-nitroanilina viene ottenuta senza problemi. Il punto è che i derivati con i gruppi CF_3 sono abbastanza solubili in acido acetico e non precipitano. La soluzione è quella di aggiungere una piccola quantità di toluene alla miscela di reazione. Questa ovviamente non aumenta la nucleofilicità dell'ammina, ma facilita la precipitazione

del complesso e permette di ottenere i derivati desiderati in alta resa [10].

La disponibilità di una serie estesa di leganti dello stesso tipo ci ha permesso di analizzare quantitativamente e da un punto di vista sperimentale la loro forza di coordinazione relativa, un parametro molto importante e per il quale esistono pochissimi dati in letteratura anche per altre classi di leganti. I risultati, basati sulla posizione dell'equilibrio di scambio tra due leganti Ar-BIAN, mostrano che c'è una dipendenza lineare tra il logaritmo della K_{eq} per il processo di scambio con il Ph-BIAN e la σ di Hammett dei sostituenti sui gruppi arilici (se sono presenti più sostituenti, le σ_{H} corrispondenti vengono sommate). Il confronto può essere esteso a leganti

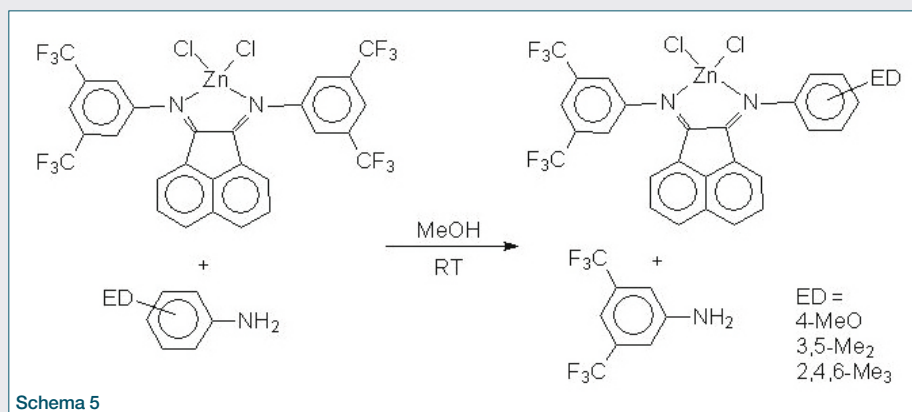
di tipo diverso. Una diimmina senza la struttura acenaftenica (Ph-DAB, vedi anche dopo) lega molto più debolmente, ma la 2,2'-bipiridina e soprattutto la 1,10-fenantrolina legano molto più fortemente di qualsiasi Ar-BIAN. Alcuni risultati sono mostrati in Fig. 1.

La correlazione lineare $\text{Log}(K_{\text{eq}})$ vs. σ_{H} è molto buona per diversi frammenti metallici (Tab. 1), ma la pendenza della retta, che abbiamo denominato ρ_{BIAN} , dipende dallo specifico frammento investigato [11]. In generale, leganti più ricchi di elettroni legano più fortemente in tutti i casi investigati, ma la dipendenza dalla σ_{H} è tanto maggiore quanto più



Tab. 1 - Valori di ρ_{BIAN} per differenti frammenti metallici (a 20 °C in CDCl_3) [11]

Frammento metallico	ρ_{BIAN}	R^2 (c)
Pd(dimetilfumarato)	-1,57	0,926
Pd(Me)(Cl)	-2,71	0,989
Pd(anidride maleica)	-2,77	0,961
Pd(fumarodinitrile)	-3,21	0,992
Pd(tetracianoetilene)	-3,16	0,992
Pd(OAc) ₂	-3,44	0,935
Pd(COD-OMe) ⁺	-3,47	0,983
Pd($\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$)	-3,88	0,998



trattando una diimmina di tale tipo con un'ammina più donatrice, la seconda dovrebbe spostare la prima dall'immina. Uno scambio anche del secondo gruppo imminico è possibile, ma dovrebbe essere più lento perché il sistema è coniugato e la prima sostituzione lo ha reso globalmente più ricco di elettroni. In assenza di acidi di Lewis lo scambio richiede il riscaldamento ed è difficile fermarsi alla monosostituzione, ma se l'Ar-BIAN è coordinato allo zinco la reazione avviene a temperatura ambiente. La selettività non è completa, ma il legante misto viene comunque ottenuto come il prodotto maggioritario (Schema 5).

povero di elettroni è il frammento metallico. La scala dei valori di p_{BIAN} è quindi una scala di acidità di Lewis di questi ultimi, potenzialmente estendibile anche ad altri metalli e sostituenti.

Tra l'altro, questi valori permettono di dare una risposta sperimentale ad una vecchia questione riguardo al miglior modo di descrivere lo stato di ossidazione di un complesso formalmente in stato di ossidazione zero con una olefina con sostituenti molto elettroneattrattori. I valori mostrano chiaramente che un complesso di palladio con il tetracianoetilene ha una acidità di Lewis assolutamente nel campo dei complessi di palladio(II), ma già il corrispondente complesso con il dimetilfumarato mostra un'acidità di Lewis decisamente minore. La miglior descrizione dipende quindi dall'olefina in gioco.

Successivamente abbiamo esteso il campo dei leganti disponibili a quelli aventi due gruppi arilici con sostituenti differenti. In particolare erano interessanti quelli che avessero gruppi elettrondonatori su un anello ed elettroneattrattori sull'altro. Una sintesi diretta in cui si usi una miscela delle due ammine dà però quasi esclusivamente i due leganti simmetrici, con solo una piccola quantità in soluzione del legante misto. Abbiamo quindi deciso di ricorrere ad una reazione nota da più di un secolo, ma praticamente dimenticata in tempi recenti, la transimminazione. Il principio base è che se le immine con sostituenti elettroneattrattori sono più facilmente idrolizzabili vuol dire che sono meno stabili e quindi

Vale la pena di mettere in evidenza che questa sintesi procede a temperatura ambiente in metanolo e in assenza di altri acidi o basi, mentre la sintesi tradizionale procede a refluxo in acido acetico. Per questo motivo si presta, ed è stata infatti utilizzata da altri gruppi, per sintetizzare Ar-BIAN anche simmetrici che abbiano gruppi funzionali che non tollerebbero le condizioni drastiche o acide della sintesi tradizionale [12]. Gli Ar,Ar'-BIAN misti non sono solo una curiosità scientifica: essi hanno dimostrato di dare risultati migliori rispetto ai corrispondenti simmetrici quando usati come leganti per catalizzatori a base di palladio per la reazione di copolimerizzazione di CO e stirene a dare polichetoni (Schema 6) [13] e per l'attualissima copolimerizzazione di etilene con metil acrilato (Schema 7) [14].

Dato che la forza di coordinazione delle due metà dei BIAN misti è molto diversa, questi appartengono alla classe molto più vasta dei leganti emilabili. Si parla molto della forza di coordinazione di questi leganti, ma in generale non ci sono dati che confrontino questa forza con quella dei leganti simmetrici corrispondenti. L'uso della stessa strategia di scambio menzionata sopra (vedi Fig. 1) permette di valutare la forza di coordinazione degli Ar,Ar'-BIAN misti senza sostituenti in orto rispetto a quella di una serie di Ar-BIAN simmetrici. Se i nuovi dati vengono aggiunti ai grafici σ_H vs. $\log(K_{\text{eq}})$ visti sopra utilizzando come valore di σ_H la media tra quelle dei due gruppi arilici, i nuovi punti stanno sulla stessa retta individuata dagli altri. Un esempio, relativo al frammento Pd(anidride maleica), è mostrato in Fig. 2.

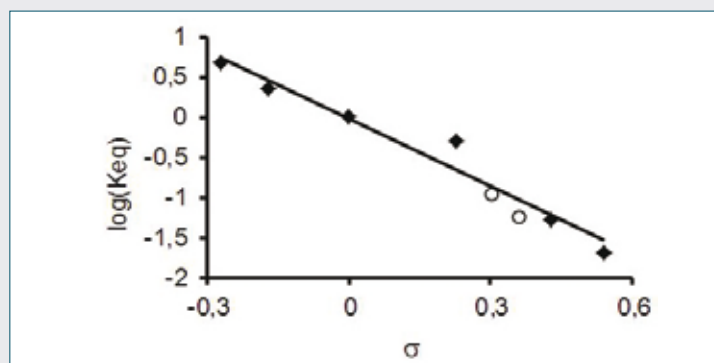
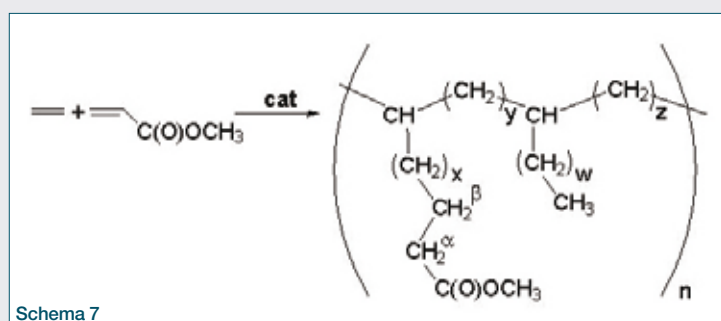
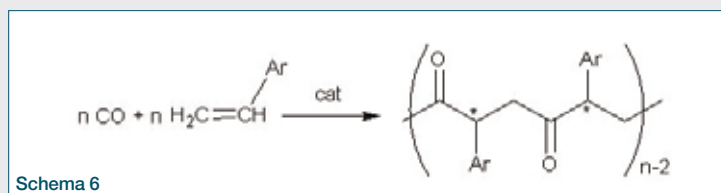
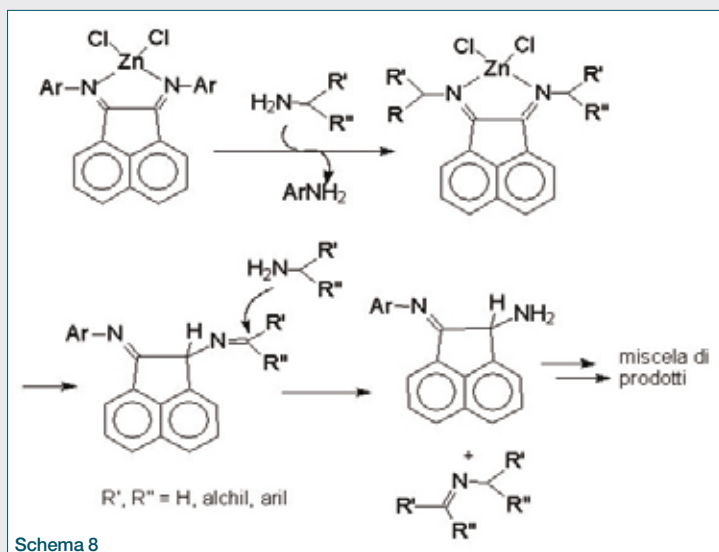


Fig. 2 - Diagramma $\log(K_{\text{eq}})$ vs. σ_H per la reazione scambio tra Pd(MA)(Ph-BIAN) e Ar-BIAN (MA = anidride maleica). I dati per i BIAN misti (vedi Schema 5) sono mostrati come cerchi vuoti. La linea mostra la miglior interpolazione tra i dati dei BIAN simmetrici



Questo indica che un legante emilabile ha una forza di coordinazione che è la media tra quella dei due leganti simmetrici corrispondenti, un dato che, per quanto ragionevole, non aveva precedenti in letteratura.

Il passaggio successivo è stato quello di sintetizzare leganti alchil-BIAN. Nonostante ciò sembri banale, non lo è affatto. Il primo tentativo, fallito, di preparare composti di questo genere risale al 1936, ma vari fallimenti sono stati riportati in letteratura in seguito [15, 16]. In generale, una reazione avviene sempre, ma si ottiene una miscela di prodotti tra cui non è presente la diimmina desiderata. Questo è sorprendente perché analoghe bisimmine alchiliche in cui la struttura centrale non è parte di anelli sono note da almeno un secolo e stabili.

Inizialmente abbiamo considerato la possibilità che il fallimento fosse dovuto al fatto che la sintesi dei BIAN parta da un chinone, ma i chinoni sono noti ossidanti e le ammine alifatiche sono più facilmente ossidabili di quelle aromatiche. L'uso della strategia di transimminazione sopra descritta poteva quindi forse risolvere il problema, ma così non è stato. Anche in questo caso si ottiene una miscela di prodotti. In tutti i casi, però, è presente tra questi l'immina derivata dalla condensazione dell'ammina alifatica con l'aldeide derivata dalla stessa ammina. La presenza di questo prodotto ci ha portato a ipotizzare che il motivo dei problemi riscontrati sia da identificare con una reazione di isomerizzazione dell'immina inizialmente formata (Schema 8). L'ammina isomerizzata può essere attaccata da una seconda molecola di ammina alchilica a dare l'immina osservata e un composto che evolve poi ad una miscela di prodotti [17, 18].

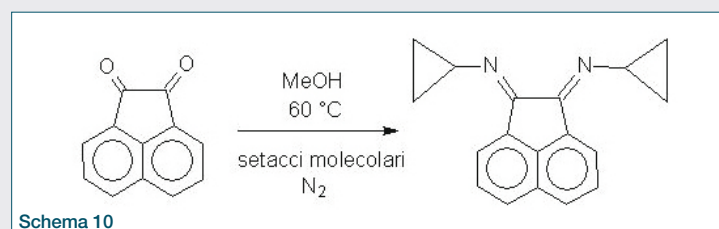
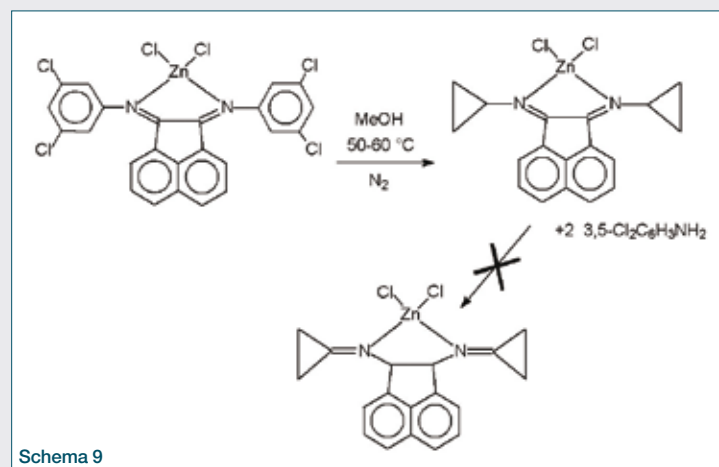
La soluzione più banale potrebbe essere quella di utilizzare ammine in cui l'azoto sia legato ad un carbonio quaternario (*t*-butil-, 1-adamantil), per le quali l'isomerizzazione non è possibile, ma queste ultime sono troppo ingombrate stericamente e la condensazione non procede. Solo più recentemente, il gruppo di Cowley è riuscito a ottenere questi derivati, ma utilizzando composti di alluminio molto difficili da maneggiare e diversi per la *t*-butil- e la 1-adamantil-ammina [19].

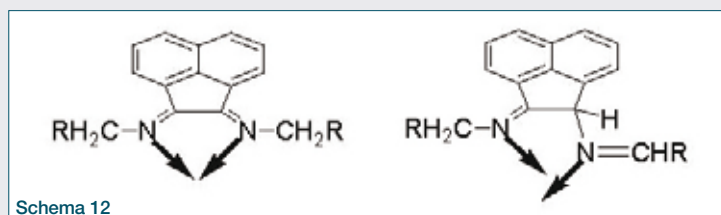
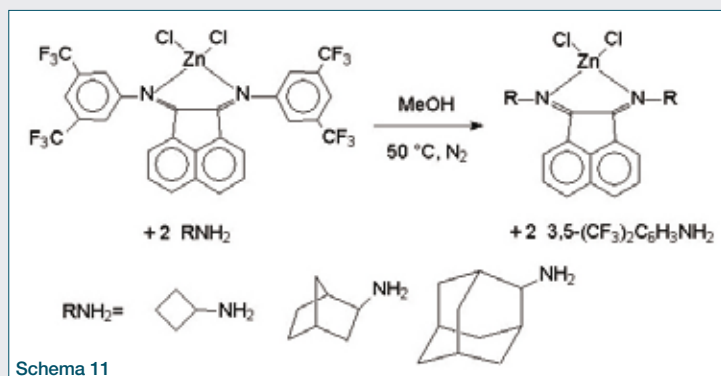
Per risolvere il problema è quindi necessario capirne l'origine. La ragione dell'isomerizzazione non è però ovvia. Come già detto, gli analoghi

non ciclici sono stabili ed è naturale che debba essere così. La diimmina iniziale è un sistema coniugato, mentre quella isomerizzata no. L'isomerizzazione dovrebbe quindi essere termodinamicamente sfavorita. La differenza rispetto ad un sistema aperto è chiaramente da imputare alla presenza dell'anello a cinque termini. In chimica organica tali anelli sono normalmente stabili perché l'angolo interno di un pentagono regolare (108°) è molto vicino a quello di un carbonio ibridizzato sp^3 (109,5°). Tuttavia, l'anello a cinque della struttura acenaftenica è composto esclusivamente da carboni sp^2 , con un angolo ideale di 120°, e non beneficia neanche di una stabilizzazione aromatica. Ne consegue che, anche se non immediatamente evidente, quella struttura è soggetta ad una forte tensione d'anello.

L'isomerizzazione dell'immina cambia l'ibridazione di uno degli atomi del ciclo da sp^2 a sp^3 . In questo modo la tensione d'anello viene parzialmente rilasciata anche in assenza di eventuali deformazioni, in quanto la nuova struttura elettronica meglio si adatta a quella geometrica. Se le cose stanno così, una soluzione può essere usare lo stesso principio in senso opposto, cioè utilizzare un'ammina la cui isomerizzazione generi una tensione d'anello ancora maggiore di quella che viene rilasciata dall'anello a cinque termini. L'ammina ideale è la ciclopropilammina. Il carbonio sostituito ha infatti un angolo interno di circa 60° ed è già infelice di essere ibridizzato sp^3 . Figuriamoci quanto sarebbe contento di essere sp^2 . La strategia ha avuto successo e il complesso di zinco viene ottenuto per transimminazione in resa praticamente quantitativa ed è perfettamente stabile (Schema 9) [17, 18].

Il legante libero può essere ottenuto per decomplessazione, ma successivamente abbiamo notato che la condensazione tra ciclopropilammina e chinone è così facile che può avvenire anche in assenza di zinco, a dare il legante libero direttamente (Schema 10).





Il legante è così stabile che può essere scaldato a 170 °C in soluzione (in metanolo e sotto pressione di azoto, per evitare l'ebollizione del solvente), senza che si osservi nessuna decomposizione. Gli anelli a tre termini sono generalmente considerati elementi poco stabili, ma in questo caso la tensione di anello è utilizzata per stabilizzare un composto altrimenti instabile, invece che per destabilizzarlo.

A parte gli anelli a tre termini, altri sistemi in tensione sono gli anelli a quattro termini e i sistemi con anelli anche più grossi ma che siano bi- o tri-ciclici. Esempi di tali ammine sono rispettivamente la ciclobutilammina, l'*exo*-amminonorborno e la 2-adamantilammina. Per tutte queste ammine è stato possibile sintetizzare il corrispondente complesso con il cloruro di zinco mediante transimminazione (Schema 11) [18].

I complessi sono indefinitamente stabili, ma se si elimina lo zinco il legante si decompone in un tempo variabile tra qualche ora per il Cybubian a qualche giorno per il 2-adamantil-BIAN, con il norbornil-BIAN che mostra una stabilità intermedia. Questa instabilità non è un ostacolo assoluto alla sintesi di complessi di questi leganti con altri metalli, in quanto è possibile decomporre il legante e immediatamente ricomplettarlo a dare una nuova specie stabile: ad esempio questa strategia è stata applicata alla sintesi di (2-adamantil-BIAN)NiBr₂.

Il motivo per il quale i complessi sono più stabili dei leganti liberi è facilmente comprensibile se si esaminano le direzioni che i doppietti solitari sugli atomi di azoto hanno nel legante originario e nella forma isomerizzata (Schema 12). Mentre nella prima i due doppietti convergono con un angolo adatto alla chelazione, nella seconda divergono. Anche se è possibile migliorare la situazione ruotando il frammento -N=CHR, la convergenza dei doppietti ad una distanza utile risulta comunque compromessa. La presenza del metallo stabilizza quindi di più la molecola iniziale e inibisce l'isomerizzazione.

Dopo la pubblicazione dei nostri risultati, il gruppo di Carney è riuscito a sintetizzare altri BIAN con un gruppo alchilico usando come template un metallo differente dallo zinco, ma anche in questo caso i tentativi di

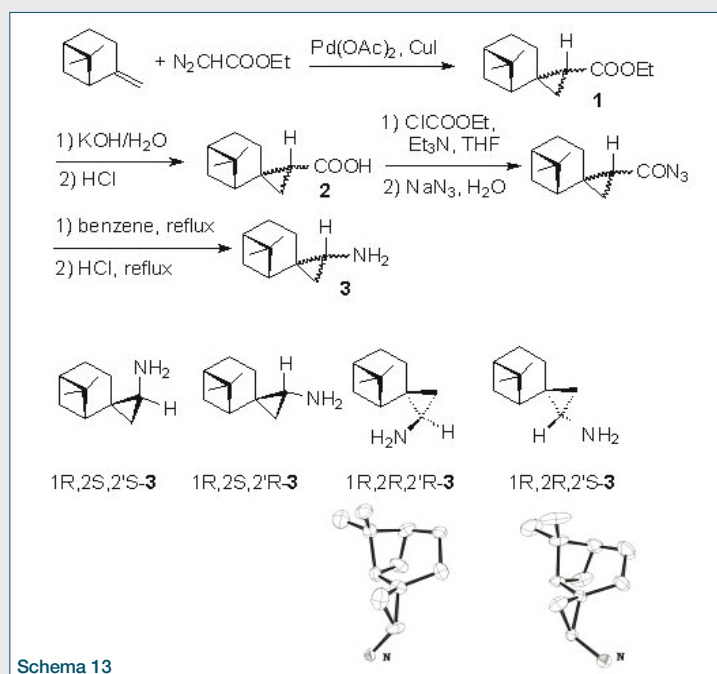
ottenere i leganti liberi portano alla loro decomposizione, in accordo con i nostri risultati [20].

L'importanza che stanno assumendo leganti chirali nella moderna catalisi omogenea è indubbia. Prima dei nostri studi, solo un esempio di un BIAN chirale era stato riportato in letteratura e l'ammina necessaria era stata separata nei suoi enantiomeri solo in piccolissima quantità mediante HPLC chirale semipreparativa. Il legante veniva usato normalmente in forma racemica [21].

Noi abbiamo considerato che i BIAN alchilici potessero essere resi chirali più semplicemente di quelli arilici. Data l'esperienza acquisita, è ovvio che i leganti ideali devono avere il gruppo amminico posto su un anello ciclopropilico per essere stabili anche se liberi. Per poter disporre di leganti in forma enantiomericamente pura, abbiamo deciso di sfruttare la chiralità di prodotti derivati dalla chiral pool e abbiamo puntato all'uso di β- e α-pinene come materiali di partenza. La sintesi delle ciclopropilammine è stata condotta come nello Schema 13. L'ammina si ottiene in resa totale di circa il 50% come miscela di quattro diastereoisomeri, di cui però solo gli ultimi due a destra nello schema sono presenti in quantità significative. Di queste è mostrata anche la struttura, determinata mediante diffrazione ai raggi X sui corrispondenti piccati [22].

La condensazione di queste ammine con l'acenaftenechinone in presenza di cloruro di zinco, come da procedura classica, procede con difficoltà in questo caso, probabilmente per l'elevato ingombro sterico dell'ammina, ma una resa del 19% nel corrispondente complesso è stata comunque ottenuta in un caso e la struttura di quest'ultimo è mostrata in Fig. 3.

Come si vede, la struttura è molto promettente per possibili applicazioni in catalisi asimmetrica, dato che due dei quattro quadranti dello spazio davanti al complesso sono molto ingombri, mentre negli altri due è presente solo un atomo di idrogeno.



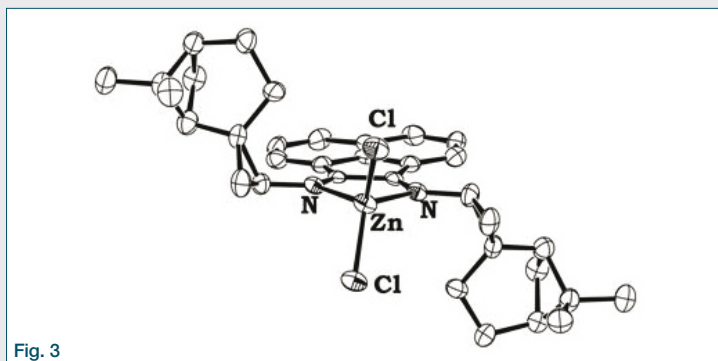
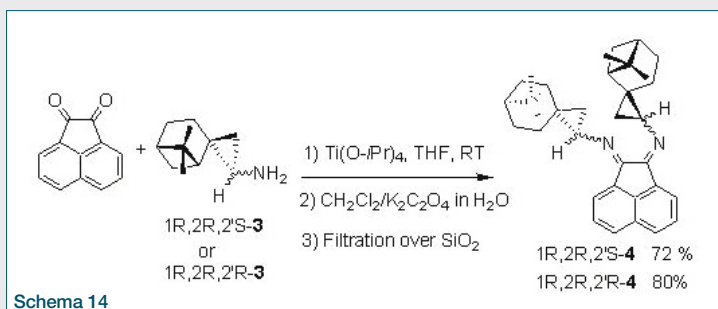


Fig. 3



Schema 14

Per migliorare le rese nel complesso siamo ricorsi ad un'altra strategia, la condensazione del chinone in presenza di $Ti(O-iPr)_4$. L'uso di questo reagente non è molto comune a questi scopi. Generalmente viene usato il corrispondente cloruro, $TiCl_4$, ma noi temevamo che l'acidità di questo complesso potesse favorire reazioni di riarrangiamento della nostra ammina. L'uso di $Ti(O-iPr)_4$ si è comunque rivelato efficace e i leganti liberi sono stati ottenuti in buone rese (Schema 14).

Da ultimo, vogliamo descrivere una nuova classe di composti ottenuti per riduzione dei BIAN.

Nel corso dei nostri studi abbiamo scoperto che quando un eccesso di legante Ar-BIAN viene utilizzato in presenza di $Ru_3(CO)_{12}$ per la riduzione di nitroareni ad ammine in presenza di CO/H_2O , questo viene ridotto ad una forma con due atomi di idrogeno in più ed avente un doppio legame tra i due atomi di carbonio centrali della struttura diamminica. La stessa riduzione può essere ottenuta senza l'uso di autoclavi con l'uso di idrazina con catalizzatori eterogenei di palladio o, senza catalizzatori, con $NaBH_4$ (Schema 15) [23].

I composti ottenuti sono molto sensibili all'ossigeno e ritornano al legante originario quando esposti all'aria, anche allo stato solido. Per completezza bisogna dire che due membri di questa classe sono già stati indipendentemente riportati in letteratura, ma sono stati ottenuti solo in piccole quantità e la sintesi descritta non si presta ad essere estesa a quantità maggiori [24, 25].

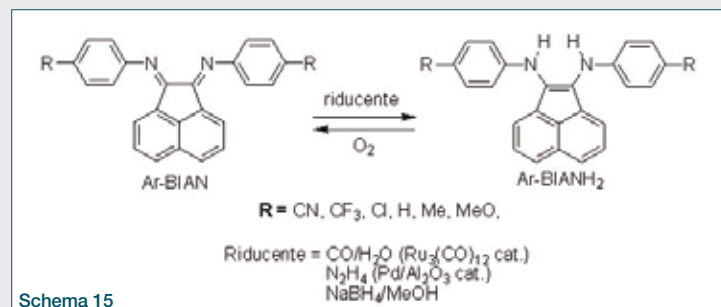
Le nuove coppie Ar-BIAN/Ar-BIANH₂ hanno un comportamento elettrochimico analogo a quello delle coppie chinone/idrochinone, spesso usate per molteplici applicazioni. Il potenziale della coppia Ar-BIAN/Ar-BIANH₂ varia linearmente con il valore della σ_H . Inoltre un confronto con i tipici campi di potenziale ottenibili con chinoni variamente sostituiti, mostra che le coppie Ar-BIAN/Ar-BIANH₂ hanno valori di potenziali più negativi di quelli mostrati anche dagli antrachinoni/idrochinoni e rappre-

sentano pertanto un'utile estensione di questi ultimi (Fig. 4).

Va inoltre notato che mentre introdurre sostituenti sui chinoni per modificarne il potenziale è sinteticamente laborioso, ottenere una serie di Ar-BIAN con differenti sostituenti è molto facile ed è quindi possibile fare una regolazione di fino del potenziale richiesto scegliendo l'ammina adatta in funzione della σ_H dei sostituenti, estrapolando la correlazione lineare evidenziata in Fig. 4.

I BIAN ridotti possono essere usati anche nella sintesi di complessi con Ar-BIAN difficilmente accessibili per via diretta. Come esempio, si consideri che i complessi di palladio del tipo $Pd(Ar-BIAN)(olefina)$, come per altro gli analoghi con altri leganti azotati, sono ottenibili solo con olefine con sostituenti elettronattrattori. Infatti questi vengono preparati per scambio di olefina a partire dal corrispondente complesso con il di-benzilideneacetone (dba), ottenibile per reazione diretta tra il $Pd_2(dba)_3$ e il legante. Lo scambio avviene però solo se l'olefina è più povera di elettroni del dba stesso (Schema 16).

Sfruttando il potere riducente degli Ar-BIANH₂ è però possibile partire da un composto di palladio(II) ed evitare la presenza di una seconda olefina.



Schema 15

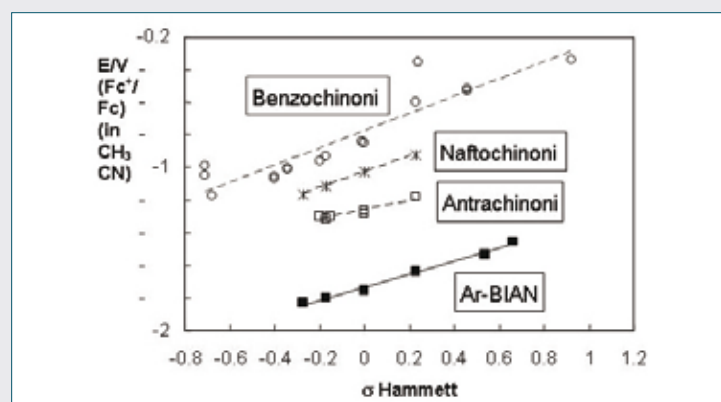
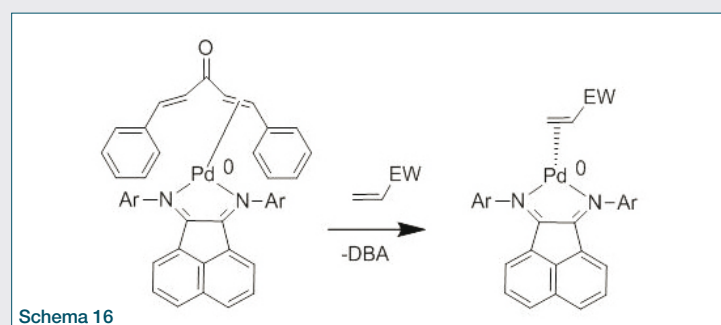
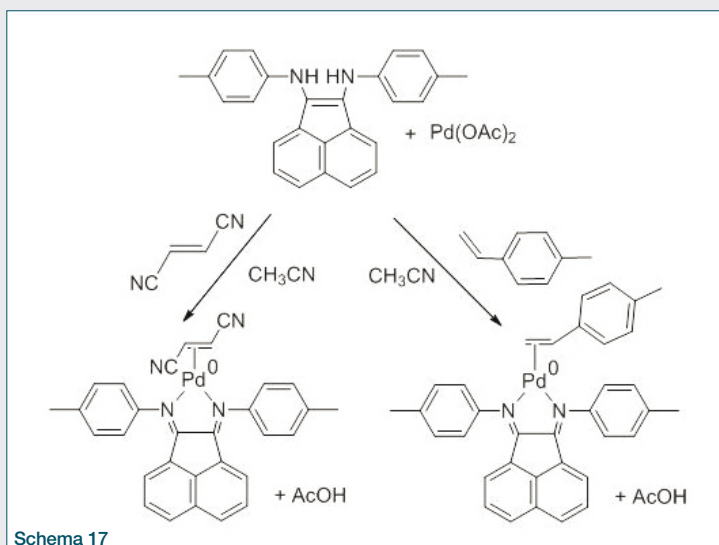


Fig. 4 - I dati per i chinoni sono presi dalla letteratura [26]



Schema 16



Schema 17

La procedura è stata testata con successo con il fumarodinitrile e con il dimetilfumarato, i cui complessi erano noti, e quindi estesa al metilstirene, il cui complesso non è ottenibile per altra strada. Il composto desiderato è stato osservato in soluzione, anche se si è dimostrato essere troppo instabile per essere isolato allo stato solido (Schema 17) [27].

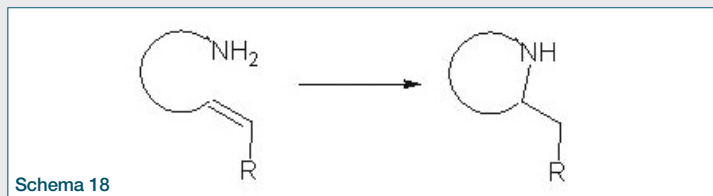
Inoltre i BIAN ridotti, una volta deprotonati, possono agire da leganti anionici in quei casi dove questa sia una caratteristica essenziale. Al

momento il nostro gruppo ha una collaborazione con la dott.ssa E. Schulz del CNRS-Università di Parigi XI per applicarli nella reazione di ciclizzazione intramolecolare di ammino-olefine (Schema 18).

I complessi di ittrio con i BIAN ridotti hanno mostrato un'attività particolarmente elevata come catalizzatori per questa reazione.

In conclusione abbiamo mostrato come una classe di diimine inizialmente limitata ai derivati arilici simmetrici con sostituenti elettron-donatori o moderatamente elettronattrattori sia stata estesa nei nostri laboratori ai derivati con sostituenti molto elettronattrattori, ai derivati misti, poi a quelli alchilici, a quelli chirali ed infine a quelli ridotti. Queste estensioni non sono state banali e hanno richiesto lo sviluppo di idee che speriamo possano essere di stimolo ad altri per risolvere problemi di diverso tipo.

Ringraziamenti: Ringraziamo la prof.ssa E. Gallo e il dott. A. Caselli per i continui scambi di idee e tutti gli studenti che negli anni passati hanno lavorato alla sintesi di questi leganti come laureandi o dottorandi e i cui nomi possono essere trovati nei riferimenti citati.



Schema 18

Bibliografia

- [1] M. Dvolaitzky, *C. R. Chimie*, 1969, **268**, 1811.
- [2] I. Matei, T. Lixandru, *Bull. Ist. Politeh. Iasi*, 1967, **13**, 245.
- [3] R. van Asselt *et al.*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1994, **113**, 88.
- [4] S.D. Ittel *et al.*, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1169.
- [5] S. Cenini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11964.
- [6] F. Ragaini *et al.*, *Organometallics*, 1999, **18**, 928.
- [7] F. Ragaini *et al.*, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 4989.
- [8] F. Ragaini *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1993, **85**, L1.
- [9] F. Ragaini *et al.*, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 2001, **174**, 51.
- [10] M. Gasperini *et al.*, *Organometallics*, 2002, **21**, 2950.
- [11] M. Gasperini, F. Ragaini, *Organometallics*, 2004, **23**, 995.
- [12] E. Holló-Sitkei *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 10620.
- [13] A. Scarel *et al.*, *Organometallics*, 2008, **27**, 1486.
- [14] A. Meduri *et al.*, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 1170.
- [15] H.G. Rule, S.B. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1761.
- [16] A.C. Sircar, D.C. Chowdhury, *J. Indian Chem. Soc.*, 1936, **13**, 709.
- [17] F. Ragaini *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005, 1031.
- [18] F. Ragaini *et al.*, *New Journal of Chemistry*, 2006, **30**, 1046.
- [19] J.A. Moore *et al.*, *Chem. Commun.*, 2006, 2913.
- [20] B.M. Schmiede *et al.*, *Dalton Trans.*, 2007, 2547.
- [21] A.E. Cherian *et al.*, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 5135.
- [22] M. Hagar *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6153.
- [23] Lavoro effettuato in collaborazione con la prof. P. Mussini, sempre del Dipartimento di Chimica dell'Università di Milano. M. Viganò, A. Caselli, F. Ragaini, M. Rossi, P. Mussini, P. Macchi, manoscritto in preparazione.
- [24] I.L. Fedushkin *et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2004, **53**, 2744.
- [25] I.L. Fedushkin *et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2006, **55**, 451.
- [26] C. Frontana *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 9411.
- [27] M. Viganò, F. Ragaini, risultati non pubblicati.

ABSTRACT

Schiff Bases of the BIAN Family. The Evolution of a Ligand

The class of diimines Ar-BIAN (bis-aryliminoacenaphthene), initially limited to symmetrical derivatives bearing two groups with electron-donating or mildly electron-withdrawing substituents, has been extended in our laboratories to derivatives bearing strongly electron-withdrawing substituents, to those with two different aryls, then to alkyl and chiral derivatives and finally to reduced compounds. The ideas that allowed this development are described.