

Università degli Studi della Calabria
Dipartimento di Chimica
Settore Disciplinare CHIM/03 Chimica Generale ed Inorganica

Dottorato di Ricerca in
Metodologie Chimiche Inorganiche
XIX° Ciclo

Complessi Fotoattivi di Palladio e Platino.
Processi di Ciclom metallazione,
Studio delle Caratteristiche Elettroniche e delle
Proprietà di Interesse Applicativo

Supervisore

Prof. Daniela Pucci

Candidata

Teresa Pugliese

Coordinatore

Prof. Nino Russo

Anno Accademico 2005-2006

Indice

Capitolo 1

Introduzione: sintesi, stabilità, proprietà fotofisiche ed elettroniche di sistemi ciclo metallati

1.1	<i>Complessi ciclo metallati: caratteristiche generali</i>	1
1.2	<i>Stabilità dei complessi ciclo metallati</i>	8
1.3	<i>Palladacicli e platinacicli</i>	11
1.4	<i>Fotofisica e luminescenza dei complessi ciclopalladati e cicloplatinati</i>	16
1.5	<i>Obiettivi della tesi</i>	23
1.6	<i>Metodologie sperimentali</i>	29
	<i>Bibliografia</i>	31

Capitolo 2

Complessi neutri: ciclopalladati e cicloplatinati

2.1	<i>Complessi di palladio(II)</i>	35
2.1.1	<i>Complessi binucleari</i>	35
2.1.2	<i>Complessi mononucleari</i>	37
2.2	<i>Complessi di platino(II)</i>	39
2.2.1	<i>Cicloplatinazione di azobenzene, H(Azo)</i>	39
2.2.2	<i>Cicloplatinazione di 2-fenilpiridina, H(PhPy)</i>	42
2.2.3	<i>Cicloplatinazione di benzo[h]chinolina, H(BhQ)</i>	46
2.3.4	<i>Cicloplatinazione di Rosso Nilo, H(NR)</i>	47
2.2.5	<i>Complessi mononucleari</i>	48
2.3	<i>Proprietà fotofisiche dei complessi ciclo metallati</i>	50
2.3.1	<i>Proprietà fotofisiche dei complessi mononucleari di palladio(II)</i>	50
2.3.1.1	<i>Spettri di assorbimento</i>	50
2.3.1.2	<i>Spettri di emissione</i>	53
2.3.2	<i>Proprietà fotofisiche dei complessi mononucleari di platino(II)</i>	56
2.3.2.1	<i>Spettri di assorbimento</i>	56

2.3.2.2	<i>Spettri di emissione</i>	59
2.4	<i>Proprietà elettrochimiche dei complessi ciclo metallati</i>	60
2.4.1	<i>Proprietà elettrochimiche dei complessi mononucleari di palladio(II)</i>	61
2.4.2	<i>Proprietà elettrochimiche dei complessi mononucleari di platino(II)</i>	63
2.5	<i>Determinazione computazionale dei livelli energetici degli orbitali di frontiera dei complessi ciclo metallati</i>	65
2.5.1	<i>Complessi mononucleari di palladio(II)</i>	65
2.5.2	<i>Complessi mononucleari di platino(II)</i>	68
2.6	<i>Confronto tra i dati di spettroscopia UV/Vis e di voltammetria ciclica con i dati ottenuti per via computazionale</i>	69
2.7	<i>Procedure di sintesi</i>	70
2.7.1	<i>Sintesi dei complessi binucleari di palladio(II)</i>	70
2.7.2	<i>Sintesi dei complessi mononucleari di palladio(II)</i>	71
2.7.2.1	<i>Chelanti monoanionici</i>	71
2.7.3	<i>Sintesi dei complessi binucleari di platino(II)</i>	75
2.7.3.1	<i>Sintesi del precursore metallico</i>	75
2.7.4	<i>Sintesi dei complessi mononucleari di platino(II)</i>	77
2.7.4.1	<i>Chelante monoanionico</i>	77
	<i>Bibliografia</i>	81

Capitolo 3

Complessi ciclopalladati ionici: sintesi, proprietà fotofisiche ed elettroniche

3.1	<i>Complessi di palladio(II)</i>	84
3.1.1	<i>Complessi di 2-fenilpiridina, H(PhPy) e benzo[h]chinolina, H(BhQ)</i>	85
3.1.2	<i>Complessi di Rosso Nilo, H(NR)</i>	91
3.2	<i>Procedure di sintesi</i>	93
3.2.1	<i>Sintesi dei complessi con cloro a ponte</i>	94
3.2.2	<i>Sintesi dei complessi mononucleari ionici</i>	95
	<i>Bibliografia</i>	100

Capitolo 4

Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase

4.1	<i>Curcuma e complessi di Rosso Nilo, H(NR)</i>	101
4.2	<i>Procedure di sintesi</i>	111
4.2.1	<i>Sintesi dei complessi di Rosso Nilo, H(NR)</i>	111
4.2.1.1	<i>Funzionalizzazione del legante H(cur)</i>	111
	<i>Bibliografia</i>	115

Capitolo 5

Sintesi assistita dal microonde di complessi cicloplatinati

5.1	<i>Complessi cicloplatinati di 2-fenilpiridina, H(PhPy), e di benzo[h]chinolina, H(BhQ)</i>	117
5.2	<i>Complessi ciclometallati mononucleari con leganti monodentati</i>	118
5.2.1	<i>Complessi cicloplatinati con leganti monodentati di H(PhPy)</i>	120
5.2.2	<i>Complessi cicloplatinati con leganti monodentati di H(BhQ)</i>	126
5.3	<i>Procedure di sintesi</i>	131
5.3.1	<i>Sintesi dei complessi cicloplatinati con leganti monodentati di H(PhPy)</i>	131
5.3.2	<i>Sintesi dei complessi cicloplatinati con leganti monodentati di H(BhQ)</i>	132
	<i>Bibliografia</i>	134

Capitolo 6

Conclusioni	135
--------------------	-----

Appendice

A.1	<i>Riscaldamento per mezzo di microonde</i>	I
A.1.1	<i>Polarizzazione dielettrica</i>	V
A.1.2	<i>Polarizzazione dipolare</i>	V
A.1.3	<i>Polarizzazione interfacciale</i>	XI
A.1.4	<i>Perdite per conduzione</i>	XII

A.1.5	<i>Riscaldamento con microonde di liquidi e solidi</i>	XIII
A.2	<i>Effetti delle microonde</i>	XV
A.2.1	<i>Origine degli effetti delle microonde</i>	XV
A.2.2	<i>Effetti termici delle microonde: gradienti di temperatura invertiti</i>	XVI
A.2.3	<i>Effetti di surriscaldamento</i>	XVIII
A.2.4	<i>Effetti specifici delle microonde</i>	XVIII
	<i>Bibliografia</i>	XX

Capitolo 1

Introduzione: sintesi, stabilità, proprietà fotofisiche ed elettroniche di sistemi ciclo metallati

1.1 Complessi ciclo metallati: caratteristiche generali

Le numerose applicazioni nel campo della sintesi organica,¹ della catalisi omogenea,² della biochimica³ e della progettazione di nuovi materiali molecolari,⁴ rendono la chimica dei complessi ciclo metallati una area avanzata della chimica organometallica. La chimica organometallica prende in considerazione quei composti che presentano una significativa interazione di legame, di tipo σ o π , tra un metallo ed uno o più atomi di carbonio (**Figura 1.1**).⁵

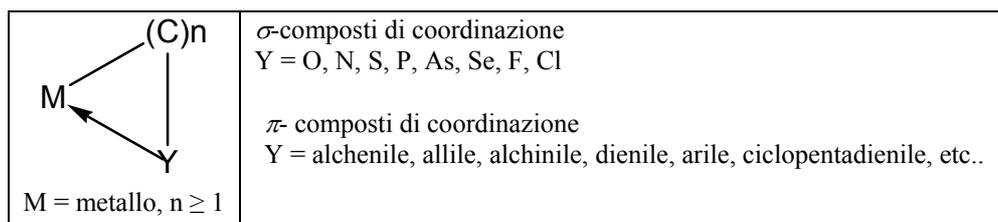


Figura 1.1

La reazione di ciclo metallazione comporta, di norma, la formazione di un ciclo a quattro, cinque o sei termini. Tra questi i metallacikli a cinque termini risultano essere più stabili, sono facilmente sintetizzabili ed inoltre, per la presenza di un legame metallo-carbonio, molto reattivo, possono essere intermedi in sintesi organica ed in catalisi organometallica.⁵

Azobenzeni, immine, fenilpiridine e fenilpirimidine sono stati molto utilizzati nelle reazioni di ciclo metallazione, si è così osservato che essi manifestano una forte tendenza a formare anelli a cinque termini con geometria piano-quadrata. Da questi esempi, recenti lavori hanno dimostrato che una tale struttura è stabilizzata tramite una parziale delocalizzazione elettronica all'interno dell'anello e quindi da un certo grado di "aromaticità".⁶

La planarità di un anello ciclopalladato a cinque termini è descritta in termini di deviazione D dell'atomo di azoto rispetto al piano principale Pd-Y-C-X, oppure in

termini di deviazione dell'atomo di palladio rispetto al piano principale N-X-C-Y (Figura 1.2).

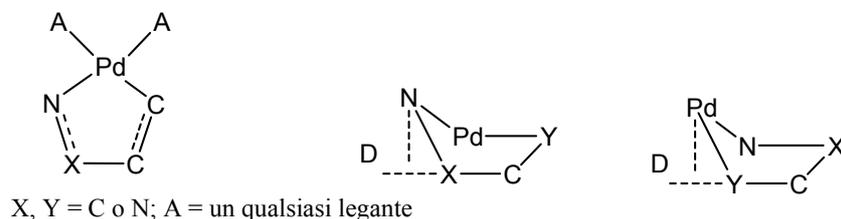


Figura 1.2

La planarità e la deviazione dalla planarità sono correlate all'ibridazione dell'atomo di azoto. In particolare, quando un anello ciclopalladato a cinque termini contiene un azobenzene o una base di Schiff aromatica è la presenza di un atomo di azoto ibridizzato sp^2 all'interno dell'anello che assicura la planarità. Queste caratteristiche geometriche combinate con la presenza di due doppi legami coniugati $-N=Y-C=C-$ (Figura 1.2), e con orbitali d del palladio di appropriata simmetria, sono le condizioni necessarie per la formazione di anelli "aromatici".

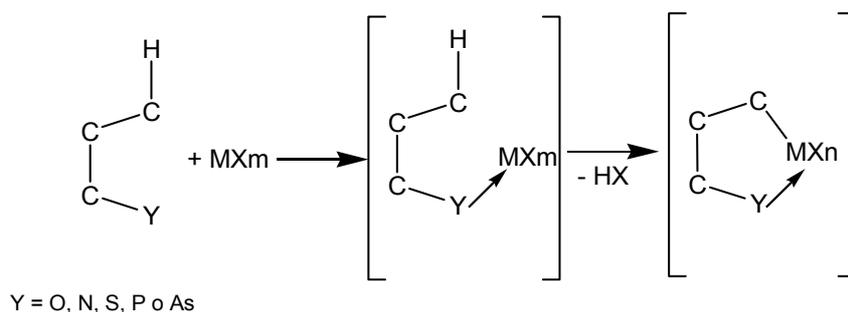
Nel 1955 Bähr e Müller pubblicarono un articolo riguardante un complesso di alluminio con un anello a cinque termini^{7,8} e due anni dopo, nel 1957, un complesso di berillio.⁹ Nel 1963 Kleiman e Dubeck¹⁰ riportarono un complesso ciclo metallato dell'azobenzene con il nichel; dopo queste prime pubblicazioni il numero di lavori sulla ciclo metallazione è poi aumentato rapidamente. I metalli usati nelle reazioni di ciclo metallazione sono soprattutto metalli di transizione. Nel 1977 Bruce pubblicò un lavoro sulla ciclo metallazione in cui riportava quindici metalli di transizione in grado di formare anelli a cinque termini,¹¹ nel 1986 ne furono riportati trentuno¹² e nel 2004 quarantotto (Tabella 1.1).¹³

Tra gli elementi esclusi ci sono alcuni tra gli elementi radiattivi, Fr, Ra, Po e At, altri sono lantanidi o attinidi. Solo di quattro degli altri elementi, Cs, Ba, Hf, e Nb, non sono ancora stati descritti complessi con anelli ciclo metallati.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
<i>H</i>													B	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>He</i>
Li	Be												Al	Si	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>
Na	Mg												Ga	Ge	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Kr</i>
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	<i>Br</i>	<i>Kr</i>	
Rb	Sr	Y	Zr	<i>Nb</i>	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	<i>I</i>	<i>Xe</i>	
<i>Cs</i>	<i>Ba</i>		<i>Hf</i>	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	<i>Po</i>	<i>At</i>	<i>Rn</i>	
<i>Fr</i>	<i>Ra</i>																	
<i>Lantanidi</i>			<i>La</i>	Ce	<i>Pr</i>	Nb	<i>Pm</i>	Sm	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	Er	<i>Tm</i>	Yb	Lu	
<i>Attinidi</i>			<i>Ac</i>	<i>Th</i>	<i>Pa</i>	U	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>	<i>Bk</i>	<i>Cf</i>	<i>Es</i>	<i>Fm</i>	<i>Md</i>	<i>No</i>	<i>Lr</i>	

Tabella 1.1

La reazione di ciclometallazione procede attraverso due stadi (**Schema 1.1**) nel primo si realizza la coordinazione di un atomo o di un gruppo (Y) al metallo (M) a cui segue la chiusura dell'anello con formazione del legame metallo-carbonio e la rottura del legame C-H.¹⁴

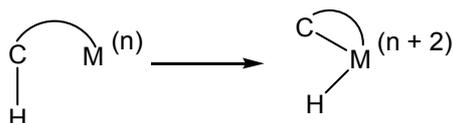


Schema 1.1

Nelle reazioni di ciclometallazione l'attivazione del legame C-H è un processo estremamente importante; i meccanismi generalmente accettati per spiegare la rottura di tale legame sono:¹⁵

- l'addizione ossidativa,
- l'attivazione elettrofila,
- il meccanismo a più centri.

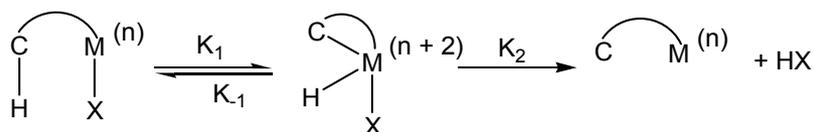
Nella reazione di addizione ossidativa il complesso deve presentare un orbitale molecolare di tipo σ vuoto ed un orbitale molecolare a più alta energia contenente la coppia di elettroni che sarà trasferita nell'orbitale σ^* del legame C-H. Il legame C-H riceve formalmente due elettroni dal metallo il cui stato di ossidazione (n) aumenta di due unità (**Schema 1.2**).



Schema 1.2

Se dopo la rottura del legame C-H, l'idruro rimane nella sfera di coordinazione del metallo, il meccanismo è detto di addizione ossidativa ed il metallo è considerato un centro nucleofilo.

L'assenza dell'idruro nella sfera di coordinazione del metallo del prodotto finale non esclude il processo di addizione ossidativa, questo perché è possibile una successiva eliminazione riduttiva dell'idruro tramite un legante X:



Schema 1.3

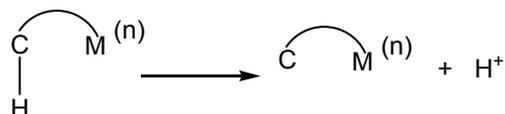
In un caso del genere (**Schema 1.3**) la costante cinetica è del primo ordine ed è data dall'**Equazione 1.1**:

$$K = (K_1 \times K_2)/(K_{-1} + K_2)$$

Equazione 1.1

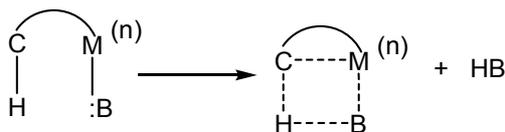
Quando $K_2 \gg K_{-1}$ e quindi $K \approx K_1$ il prodotto di reazione sarà determinato dal meccanismo di addizione ossidativa.

Nel meccanismo di sostituzione elettrofila (**Schema 1.4**) il metallo non varia il suo numero di ossidazione e l'idrogeno si dissocia come protone:



Schema 1.4

Questo meccanismo spesso opera in presenza di un nucleofilo capace di accettare il protone (**Schema 1.5**).



Schema 1.5

Il meccanismo a più centri può essere visto come un sotto insieme del meccanismo di sostituzione in cui il protone è trasferito ad un gruppo alchilico, benzilico o fenolico.

In un sistema in cui sono presenti più centri per i quali sia possibile la ciclometalazione, se il metallo è legato attraverso un legame σ al carbonio che presenta la più alta densità elettronica, il centro metallico è definito elettrofilo in caso contrario nucleofilo.

Si consideri un immaginario complesso in cui il sostituito X (**Figura 1.3**) può interagire con entrambi i siti reattivi: il centro metallico ed il legame C-H.

Quanto più X può donare elettroni, tanto più è favorita l'addizione ossidativa attraverso un aumento della densità elettronica del metallo, come questo "flusso elettronico" si distribuisce al metallo o al legame C-H dipende dal particolare sistema e quindi anche dalla natura del legando Y.

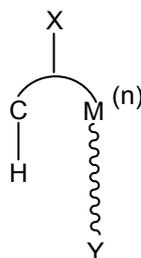


Figura 1.3

Distinguere sperimentalmente tra i meccanismi proposti per l'attivazione del legame C-H (addizione ossidativa, sostituzione elettrofila o meccanismo a più centri) risulta estremamente difficile.¹⁶

Recentemente studi di diffrazione neutronica hanno permesso di indagare in maniera più accurata le interazioni di tipo agostico e quindi l'attivazione intermolecolare del legame C-H.¹⁷

Le interazioni agostiche sono un caso particolare delle interazioni tra un legame σ ed un centro metallico. Questo tipo di interazione è possibile nei complessi dei metalli di transizione con meno di diciotto elettroni di valenza e nei quali il metallo è abbastanza elettrofilo; si instaura tra il metallo e legami C-H, Si-H, N-H o B-H del legante; può essere dovuto ad un contatto "M...H", in cui la distanza "M...H" risulta più corta della somma dei raggi di Van der Waals, (**Figura 1.4 I-II**), o ad un contatto a tre centri in cui partecipano il metallo (M), l'atomo donatore (E) e l'atomo di idrogeno (**Figura 1.4 III-IV**).

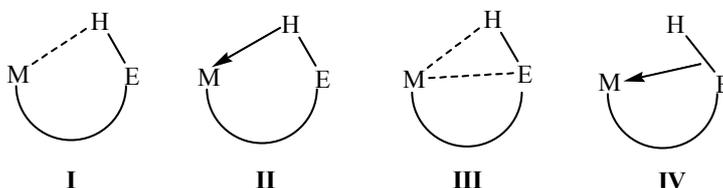
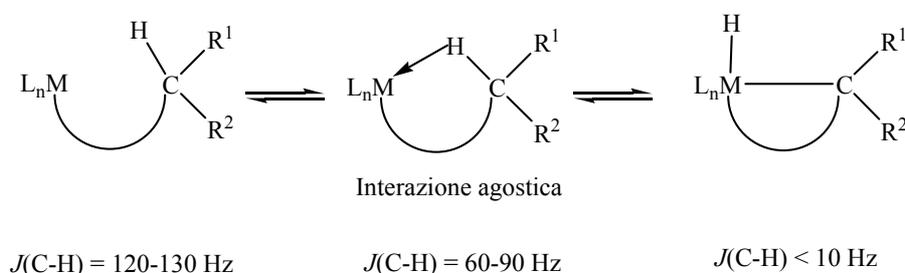


Figura 1.4

Ogni interazione agostica aumenta formalmente di due unità il numero totale di elettroni di valenza e ciò può essere visto come un modo, per una molecola elettrone-deficiente, di conformarsi alla regola del numero atomico effettivo.

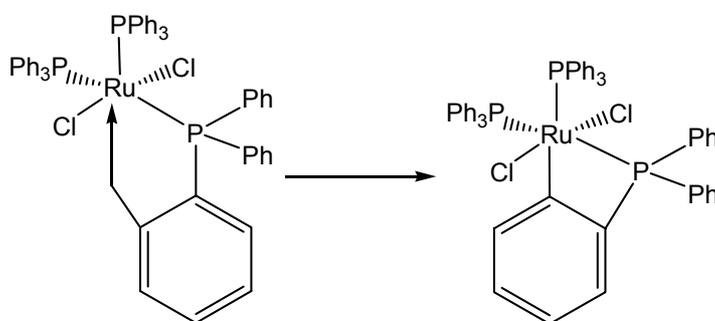
Le evidenze sperimentali dell'esistenza di interazioni agostiche (**Schema 1.6**) derivano da:

- abbassamento della frequenza di stretching CH;
- shift nello spettro NMR protonico e riduzione delle costanti di accoppiamento;
- aumento della distanza C...H e della distanza M...H, questa ultima, più lunga rispetto alla lunghezza di legame del corrispondente metallo-idruro.



Schema 1.6

Se il metallo ha orbitali d pieni ed è in grado di trasferire parzialmente elettroni all'orbitale di antilegame del CH, le risultanti interazioni sinergiche possono portare ad un indebolimento del legame C-H. In queste situazioni una reazione di addizione ossidativa può dare origine ad un complesso ciclometalato (**Schema 1.7**).



Schema 1.7

1.2 Stabilità dei complessi ciclo metallati

La stabilità di un composto dipende da fattori termodinamici e cinetici, occorre quindi distinguere la stabilità termodinamica da quella cinetica. E' possibile, infatti, che un composto sia termodinamicamente instabile rispetto alla sua decomposizione termica, ma che sia cineticamente stabile e quindi isolabile.

Molti composti organometallici sono termodinamicamente instabili perché, probabilmente, il legame metallo-carbonio è labile rispetto ai legami che il carbonio può formare con altri elementi e in particolare con se stesso. La rottura di tale legame sembra essere il primo stadio che porta alla decomposizione dei composti organometallici. Si può avere una rottura omolitica, con formazione di radicali, o eterolitica, con formazione di specie ioniche.

In entrambi i casi, si ha la formazione di derivati del carbonio altamente reattivi, che formano dei prodotti stabili, per esempio per dimerizzazione o polimerizzazione. La formazione di tali prodotti, più stabili, fornisce il contributo energetico necessario per avere un processo globalmente spontaneo rendendo, quindi, termodinamicamente instabile il composto organometallico.

Il fatto che numerosi derivati organometallici siano stabili va pertanto essenzialmente attribuito all'elevata energia di attivazione necessaria al processo di decomposizione, la quale permette una sufficiente stabilità cinetica.

La rottura del legame metallo-carbonio può avere origine dalla promozione di un elettrone nell'orbitale antilegante o dalla rimozione di un elettrone nell'orbitale legante del legame M-C. L'energia necessaria per la dissociazione omolitica è quindi proporzionale alla differenza di energia, ΔE , tra l'orbitale occupato a più alta energia e l'orbitale non occupato a più bassa energia. La stabilità cinetica è tanto più elevata quanto maggiore è ΔE . Nella **Figura 1.5** è riportato lo schema degli orbitali molecolari per un complesso planare quadrato.; il complesso risulta più stabile in presenza di leganti che agiscono da forti donatori σ , che stabilizzano gli orbitali σ leganti e che rendono più alta l'energia degli orbitali di antilegame.

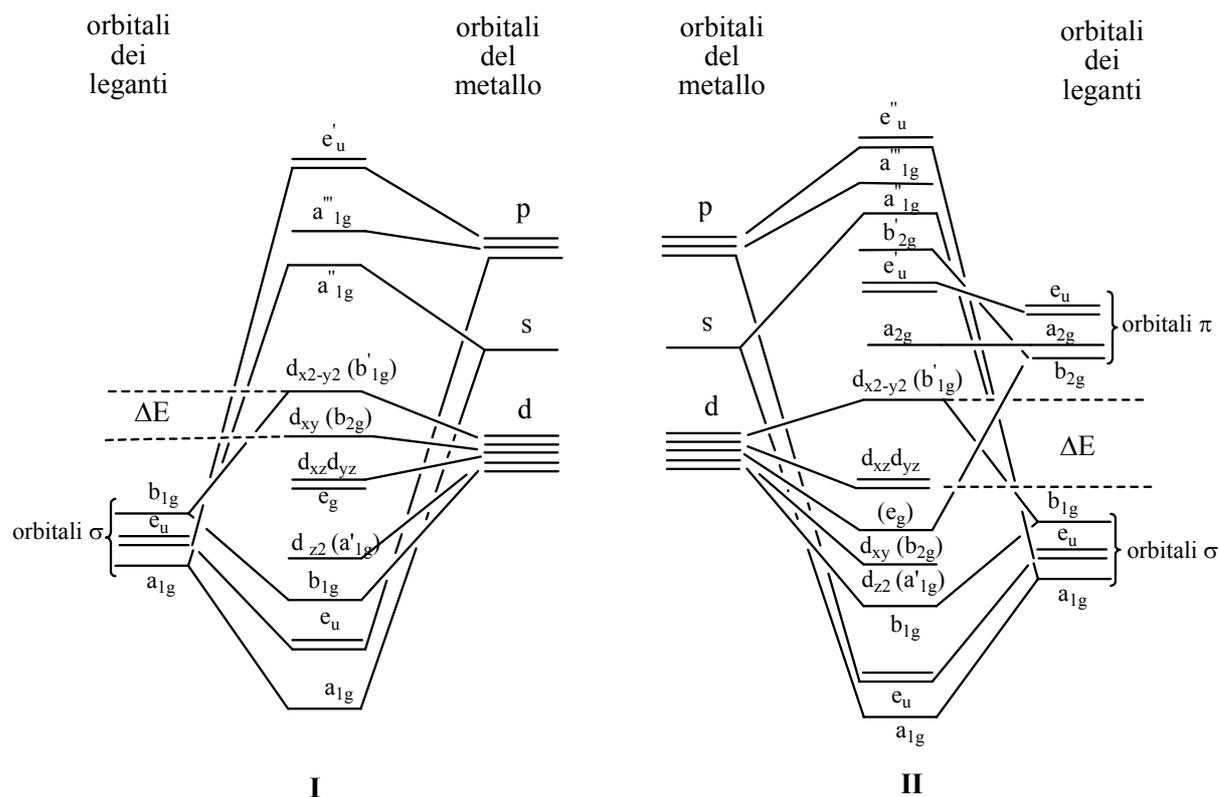


Figura 1.5. Schema degli orbitali molecolari per un complesso planare quadrato, in assenza, **I**, o in presenza, **II**, della retrodonazione π dal metallo sui leganti.

In questo tipo di simmetria, gli orbitali d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} del metallo sono di non legame rispetto ai legami di tipo σ (**Figura 1.5 I**), ma possono essere impiegati nella formazione di legami π (**Figura 1.5 II**).

L'orbitale molecolare di minor energia non occupato b'_{1g} , ha origine dalla combinazione antilegante dell'orbitale $d_{x^2-y^2}$ del metallo con gli opportuni orbitali dei leganti.

Passando dal nichel al platino nella serie nichel, palladio, platino, l'aumento del numero atomico, determinando un aumento dell'interazione dell'orbitale $d_{x^2-y^2}$ del metallo con gli orbitali σ dei leganti, causa una diminuzione in energia dell'orbitale molecolare b_{1g} . Viceversa l'orbitale molecolare b'_{1g} cresce in energia e di conseguenza ΔE aumenta, e ciò spiega l'aumento di stabilità dei composti organometallici planari quadrati, passando dal nichel al platino.

Più in generale, e considerando per il legame metallo-carbonio uno schema più semplice di orbitali molecolari, i principi sopra esposti possono essere riassunti nelle rappresentazioni riportate nella **Figura 1.6**.

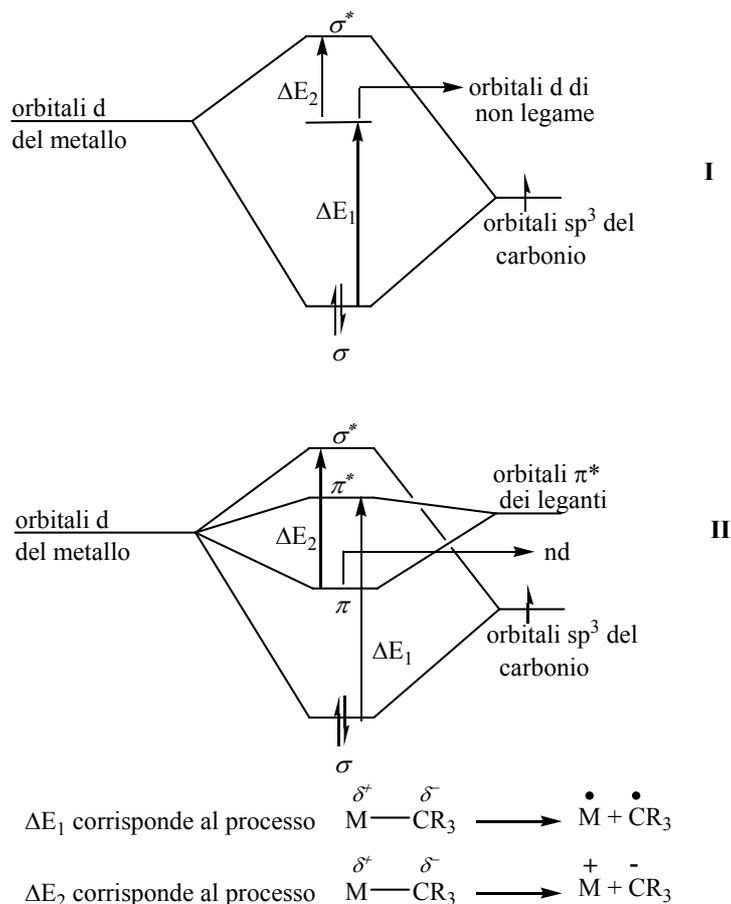


Figura 1.6. Schema degli orbitali molecolari per il legame carbonio-metallo di transizione, in assenza, **I**, o in presenza, **II**, della retrodonazione π dal metallo sui leganti.

Il metallo di transizione ha orbitali d di non legame parzialmente occupati (**Figura 1.6 I**), è pertanto possibile promuovere elettroni d nell'orbitale σ^* di antilegame del legame metallo-carbonio (ΔE_2), oppure promuovere un elettrone dal legame σ metallo-carbonio in un orbitale d di non legame vuoto del metallo (ΔE_1). In ambedue i casi il legame metallo-carbonio è indebolito, e la rottura porta alla formazione di carbanioni (ΔE_2) o di radicali del carbonio (ΔE_1), entrambi molto reattivi. Allo scopo di avere un legame metallo-carbonio sia termodinamicamente sia cineticamente più stabile, occorre considerare la presenza nel composto di leganti π (**Figura 1.6 II**). La retrodonazione π metallo-legante stabilizza gli orbitali d non leganti rispetto al legame metallo-carbonio, e di conseguenza ΔE_1 e ΔE_2 aumentano.¹⁸

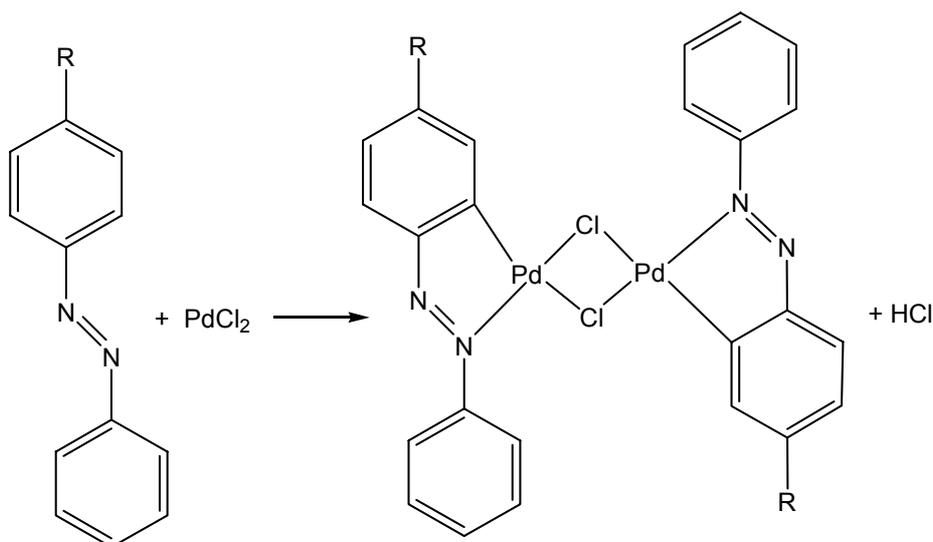
Un aumento di elettronegatività del residuo organico R aumenta la stabilità del legame σ metallo-carbonio. Viceversa si ha l'effetto opposto sul legame π . Difatti se R diventa più elettronegativo, il metallo risulta meno ricco di elettroni; di conseguenza l'entità della retrodonazione π diminuisce e, quindi, anche ΔE diminuisce rendendo il composto meno stabile. Pertanto l'elettronegatività di R ha due effetti opposti sulla stabilità del complesso, a seconda se si consideri l'interazione di tipo σ o quella di tipo π .

1.3 Palladacikli e platinacikli

I composti ciclopalladati sono molto diffusi e la reazione che porta alla loro formazione è stata storicamente classificata come elettrofila.¹⁹ La ciclopalladazione di azobenzene sostituiti asimmetricamente,²⁰ ad esempio, (**Schema 1.8**) porta ad un legame σ Pd-C formato preferenzialmente con l'anello benzenico avente un gruppo elettron-attrattore.

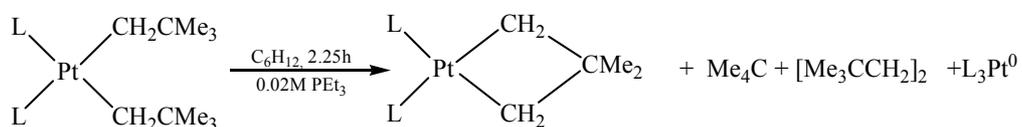
La singola parola "elettrofila" non comprende l'intera "ciclochimica" del palladio(II). Sono noti esempi in cui questo "tipico elettrofilo", nelle reazioni con legami C-H aromatici si comporta come un centro nucleofilo.²⁰⁻²²

In generale, la discriminazione tra i meccanismi di addizione ossidativa, eliminazione riduttiva e di sostituzione elettrofila, è abbastanza complessa ed è stata ampiamente discussa.^{19a,b} Questo problema caratterizza anche l'addizione intramolecolare ad opera del platino, che è stato definito centro mascheratamente nucleofilo.^{19a} Molte volte, infatti, il platino reagisce mediante un percorso di addizione ossidativa,²³ mentre altre volte mostra caratteristiche elettrofile come, ad esempio, nella ciclo metallazione di azobenzene e di N,N-dimetilbenzilammina.^{19d} Infine, ci sono esempi in cui il meccanismo di cicloplatinazione non può essere inquadrato in nessuna delle tipologie discusse.²¹



Schema 1.8

Come esempio di reazione di cicloplatina che procede attraverso un meccanismo di addizione ossidativa, si può considerare la metallazione, attivata termicamente, del di-(neopentil)-bis-(trietilfosfina)platino(II) (**Schema 1.9**).²²

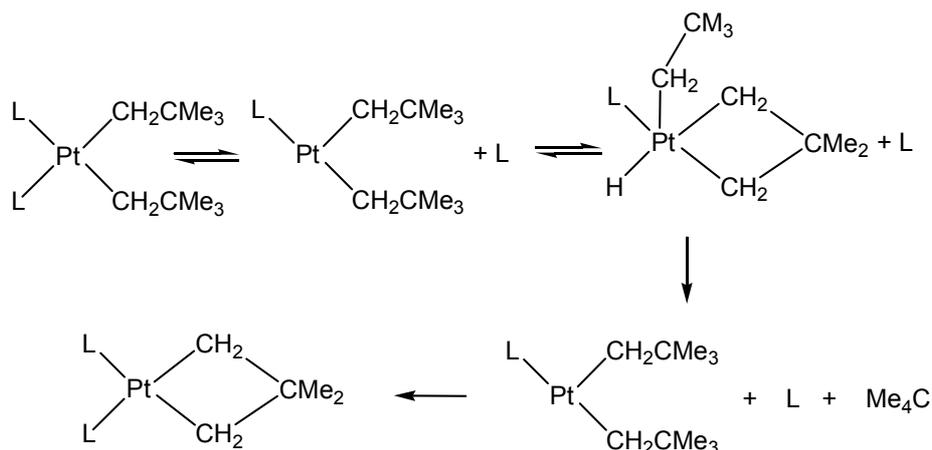


$\text{L} = \text{PEt}_3$

Schema 1.9

Il meccanismo di reazione (**Schema 1.10**) prevede i seguenti stadi chiave:

- dissociazione reversibile di un legante fosfinico con conseguente formazione di un complesso coordinativamente insaturo;
- addizione ossidativa del legame C-H al metallo;
- eliminazione riduttiva del neopentano;
- riassociazione della trifetilfosfina (necessaria per completare la sfera di coordinazione del platino).



Schema 1.10

La sostituzione dei leganti fosfinici con leganti come il cicloottadiene e l'utilizzo di sali di stagno o di argento come SnCl₂ o Ag(CF₃SO₃), che determinano un aumento della velocità di reazione, ha consentito di accertare la natura elettrofila dell'attacco del platino.²³

I complessi di platino sono meno labili rispetto agli analoghi complessi di palladio; ne segue che l'ortoplatinazione spesso si realizza solo con opportuni precursori. Il palladio forma molti complessi allilici, al contrario del platino, per il quale sono frequenti molti insuccessi tuttavia il complesso allilico $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$ sembra essere, al momento, un valido intermedio per la realizzazione di sistemi cicloplatinati.²⁴

Poiché il gruppo allilico è coordinato in maniera simmetrica rispetto al metallo occorre considerare la risonanza fra le due strutture (**Figura 1.7 (a) e (b)**). D'altra parte, se si considera il gruppo allilico come un anione C₃H₅⁻, esso può essere visto come un legante bidentato donatore di quattro elettroni. Gli orbitali molecolari impegnati nel legame con il metallo sono riportati in **Figura 1.8**.¹⁸

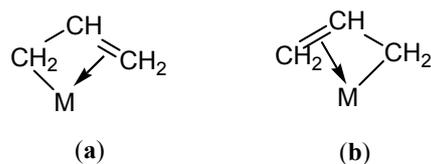


Figura 1.7

Si ha formazione di un legame dativo σ per sovrapposizione dell'orbitale molecolare legante B_1 occupato con un orbitale ibrido vuoto del metallo, e formazione di un legame dativo π per sovrapposizione dell'orbitale molecolare di non legame A_2 occupato con un orbitale d (o p) vuoto del metallo della stessa simmetria. Vi è inoltre la possibilità di una retrodonazione δ per sovrapposizione di un orbitale d pieno del metallo con l'orbitale molecolare di antilegame B_1 vuoto del legante. I derivati ove è presente questo tipo di legame vengono indicati come derivati π -allilici, per distinguerli da altri sistemi ove il legame allilico è legato al metallo con un semplice legame σ metallo-carbonio, ossia come un alchile, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{M}$.

La presenza di un sistema allilico risponde ai requisiti necessari ad un buon agente metallante elettrofilo.²⁵ Infatti:

- la possibile isomerizzazione di legame $\eta^3 \rightarrow \eta^1$ aumenta il grado di insaturazione coordinativa del complesso;
- il carattere π accettore accresce l'elettrofilicità del metallo;
- le piccole dimensioni del legante allilico consentono il facile inserimento dell'atomo donatore.

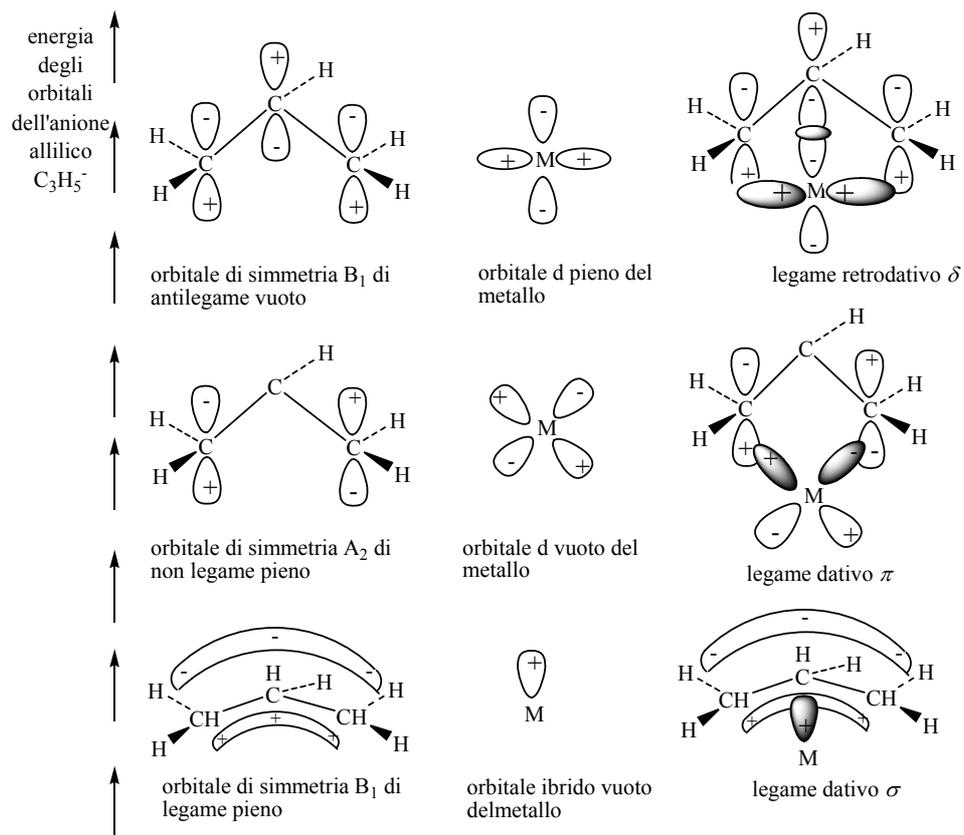


Figura 1.8

1.4 Fotofisica e luminescenza dei complessi ciclopalladati e cicloplatinati

Il sempre crescente interesse per il fenomeno della luminescenza ha prodotto negli ultimi anni una serie di studi relativi ai complessi ciclo metallati.²⁶ La ragione per la quale vengono utilizzati complessi metallici è dovuta al fatto che la presenza di ioni metallici è in grado di promuovere l'accoppiamento spin-orbita e l'emissione da stati di tripletto aumentando così l'efficienza dei dispositivi elettroluminescenti (**Figura 1.9**).²⁷

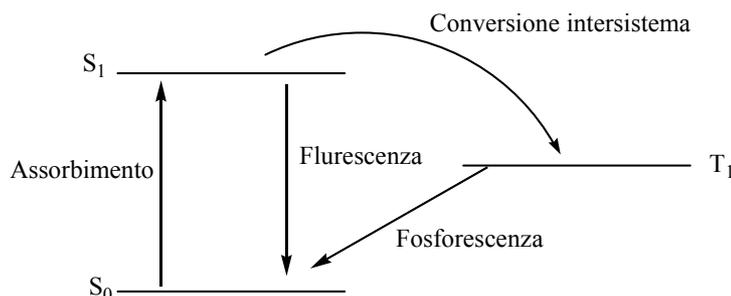


Figura 1.9

Inoltre l'introduzione di ioni metallici comporta la presenza di "nuovi" stati eccitati:

- centrati sul metallo
- stati a trasferimento di carica: metallo => legante o legante => metallo.

Le bande osservate negli spettri di assorbimento nei complessi dei metalli di transizione possono essere attribuite a quattro diversi tipi di eccitazione:²⁸

- eccitazioni centrate sul metallo (MC), dovute generalmente alle transizioni d-d, i corrispondenti assorbimenti sono caratterizzati da bassi coefficienti di assorbimento molare;
- eccitazioni centrate sul legante (LC), transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$, presenti anche nel metallo non complessato ed eventualmente perturbate per effetto della complessazione;
- eccitazioni con trasferimento di carica dal metallo al legante (LMCT), transizioni $n \rightarrow \pi^*$, caratterizzati da assorbimenti intensi. Le bande a trasferimento di carica

nella regione vicina dello spettro (che perciò concorrono a determinare le intense colorazioni dei complessi) possono verificarsi se i legandi possiedono coppie solitarie di energia relativamente elevata oppure se il metallo è presente in un alto stato di ossidazione e possiede orbitali vuoti di energia bassa;

- eccitazioni con trasferimento di carica dal metallo al legante (MLCT), transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$, osservate il più delle volte nei complessi che contengono un legando aromatico. Gli orbitali π^* vuoti del legando si collocano a un'energia sufficientemente bassa da consentire che vi vengano promossi elettroni del metallo mediante transizioni anch'esse di modesta energia, specialmente se il metallo possiede un basso numero di ossidazione.

Il palladio ed il platino, configurazione d^8 nello stato di ossidazione +2, presentano una forte tendenza nel formare complessi con una geometria planare quadrata; (**Figura 1.10**), poiché l'orbitale vacante è un orbitale di antilegame, gli stati eccitati centrati su tali orbitali d comportano distorsioni nella geometria del complesso determinando una disattivazione non radiativa degli stessi (**Figura 1.11**).²⁸

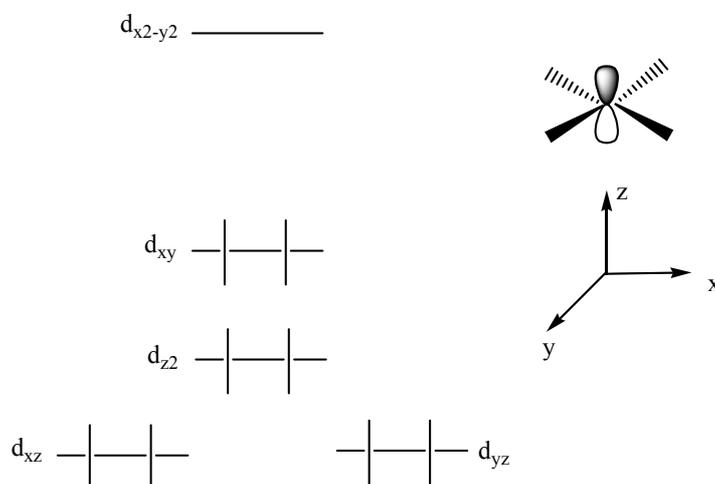


Figura 1.10

Ne risulta che gli stati centrati sul metallo sono non emissivi o sono debolmente emissivi a temperatura ambiente.

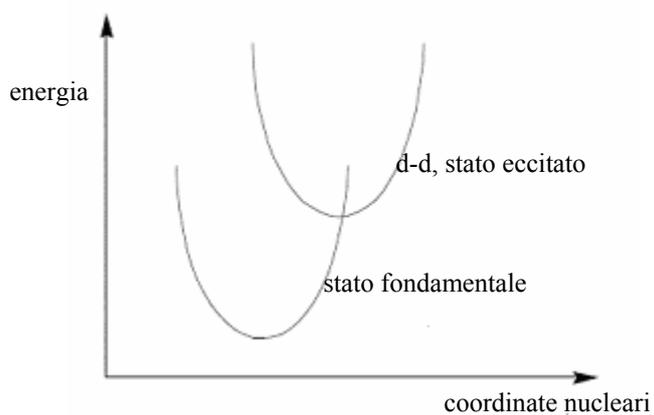
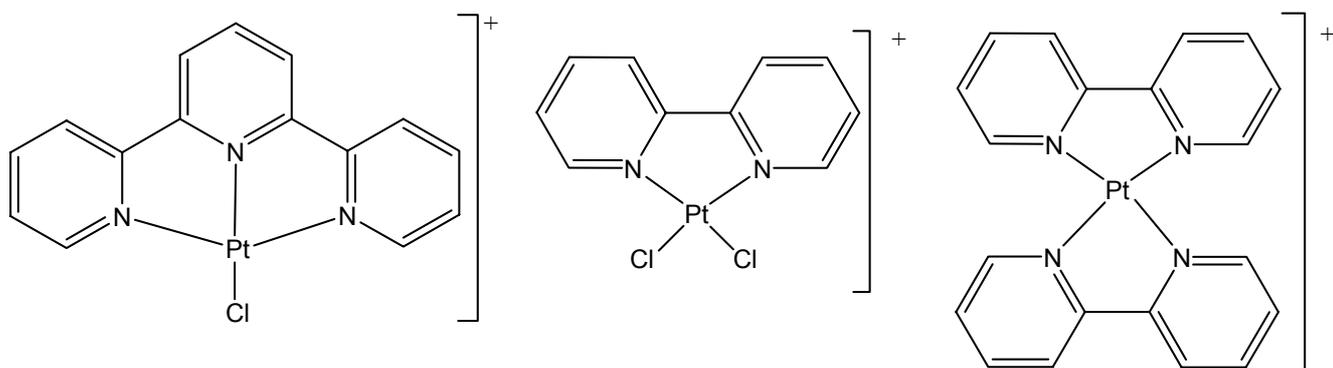


Figura 1.11

Si considerino ora leganti aromatici complessati con Pt(II) (**Figura 1.12**).²⁹



Complessi di Pt(II) con stati eccitati MLCT

Figura 1.12

Questi complessi non sono emissivi a temperatura ambiente in quanto gli stati d-d sono energeticamente accessibili ed esercitano una grande influenza sulla disattivazione non radiativa degli stati eccitati (**Figura 1.13**).

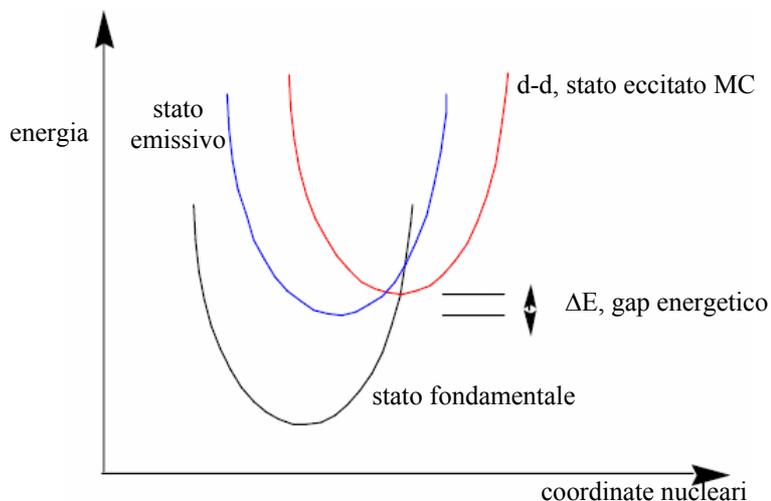
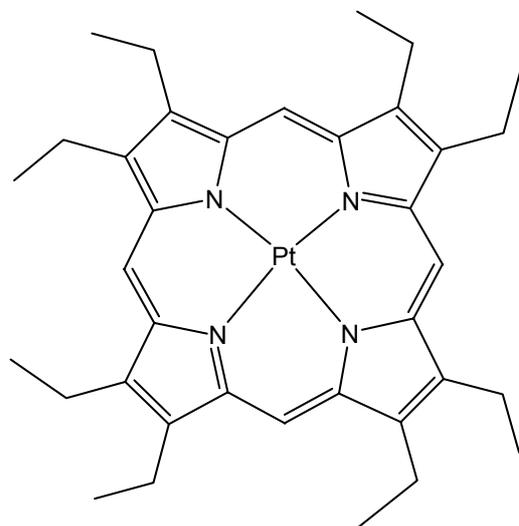


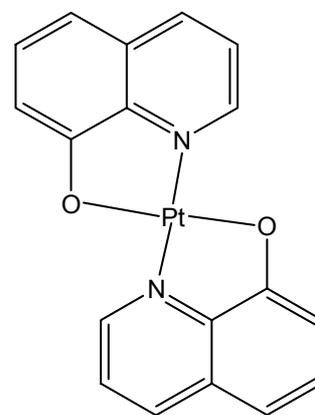
Figura 1.13

Un modo per rendere emissivi i complessi di Pt(II) consiste nell'aumentare il gap di energia tra lo stato emissivo e lo stato d-d, ciò può essere fatto diminuendo l'energia dello stato emissivo utilizzando leganti caratterizzati da stati a bassa energia $^3\pi-\pi^*$ (Figura 1.14).³⁰



A 298K:

legante porfirinico
 $\lambda_{\max} = 646 \text{ nm}$; $\phi = 50\%$



8-idrossichinolina
 $\lambda_{\max} = 666 \text{ nm}$; $\phi = 1\%$

Figura 1.14

Oppure utilizzando leganti aromatici in cui siano presenti gruppi elettron-donatori, (Figura 1.15), la presenza dei quali comporta l'introduzione di uno stato eccitato a trasferimento di carica intralegante (ILCT), a bassa energia.³¹

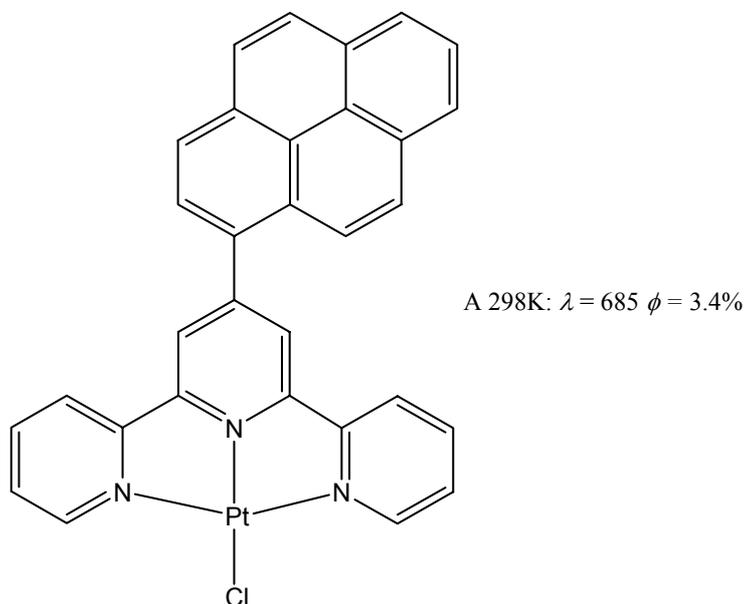


Figura 1.16

Un altro modo per aumentare il gap di energia tra lo stato emissivo e lo stato d-d (Figura 1.13) consiste nel diminuire l'energia dello stato d-d e questo può essere fatto utilizzando leganti in grado di dare reazioni di ciclometallazione (Figura 1.16).³² Nei complessi ciclo metallati il maggior carattere σ -donatore del C⁻ rispetto ad N determina nel metallo un'alta densità di carica negativa e quindi un abbassamento energetico dello stato d-d. La transizione a minor energia è una transizione a trasferimento di carica MLCT, transizione che nei corrispondenti complessi del Pd(II) richiede energie più alte, ragione per la quale i complessi di Pd(II) luminescenti a temperatura ambiente sono rari rispetto agli analoghi del Pt(II).

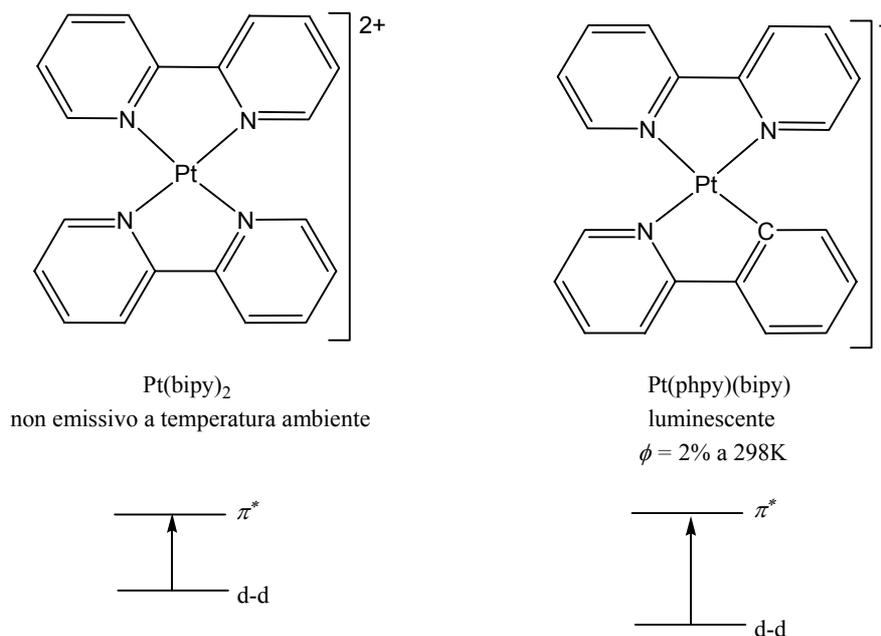


Figura 1.17

Recentemente sono stati comunque sintetizzati complessi ottenuti per ciclopalladazione della 2-fenilpiridina, in cui il Pd(II) è coordinato ad una 8-idrossichinolina sostituita in posizione 5, (**Figura 1.18**).³³

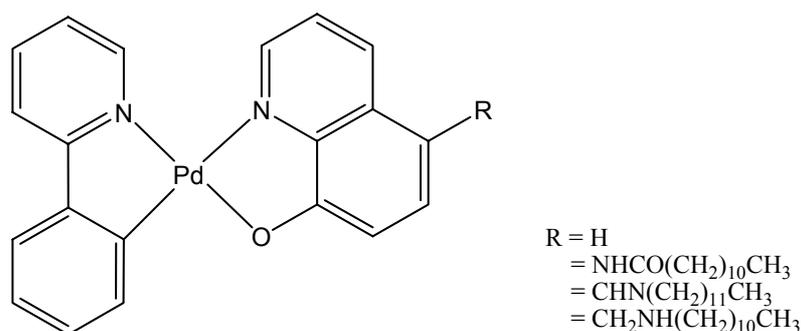


Figura 1.18

In soluzione tali complessi emettono a temperatura ambiente nel range 485-570 nm. La resa quantica di emissione è compresa tra 0.24% e 0.80% e l'emissione è dovuta a stati metallo-perturbati localizzati sul legante chinolinico. E' pertanto degno di nota,

osservare che la luminescenza nei complessi ciclopalladati può essere indotta anche con una giusta scelta di opportuni leganti ancillari.

1.5 Obiettivi della tesi

Negli ultimi anni il campo che si occupa di fotorivelazione e di fotogenerazione ha subito dei progressi notevoli, dovuti alla crescente richiesta, in molti settori scientifico-tecnologici, di dispositivi in grado di fornire prestazioni di punta nella rivelazione e nella generazione di fotoni dall'ultravioletto all'infrarosso. La tecnologia e la ricerca stanno focalizzando i loro studi su materiali ottici ad alta efficienza, alta sensibilità, lunghi tempi di vita e ad elevata processabilità. Lo sforzo maggiore è concentrato sul fatto di avere tutte queste caratteristiche in un unico materiale.³⁴

Recentemente è stato sintetizzato un complesso ciclopalladato della benzo[h]chinolina (**Figura 1.19**) coordinata ad una base di Schiff derivata dall'aldeide salicilica, funzionalizzata nelle posizioni 4 e 4' con gruppi alchilici, che senza aggiunta di droganti manifesta interessanti proprietà fotorifrattive.³⁵

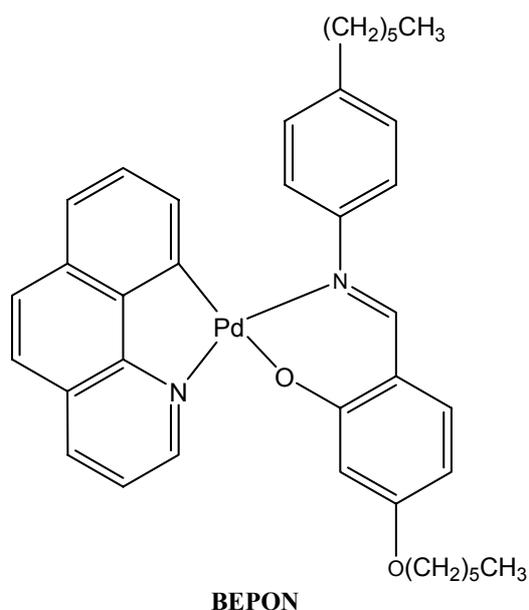


Figura 1.19

L'effetto fotorifrattivo è basato su una ridistribuzione spaziale di cariche fotogenerate da illuminazione non uniforme che porta alla formazione di un campo elettrico interno che modula l'indice di rifrazione. La fotorifrattività può quindi essere osservata in materiali che sono fotoconduttivi e in cui l'indice di rifrazione è funzione di

un campo elettrico. Un fotoconduttore è un materiale che è un buon isolante al buio e diventa conduttivo sotto illuminazione.

La fotoconduzione elettrica del materiale è dovuta al trasporto di cariche mobili generate dall'assorbimento di fotoni. Il meccanismo di fotoconduzione implica quindi due step: fotogenerazione e trasporto.

La fotoconduzione, in materiali amorfi, è spesso spiegata come un electron-hopping (salti di elettroni) attraverso il materiale.³⁴ Il processo di trasporto avviene tramite frammenti redox attivi ossia coppie elettrone-buca che sono posizionati ad una distanza di interazione colombiana; questi frammenti vengono spesso detti eccitoni o coppie termalizzate. La successiva separazione di queste coppie genera trasportatori di carica liberi. La creazione di eccitoni a seguito di assorbimenti può dare origine inoltre a ricombinazione che è un processo competitivo con quello della creazione di trasportatori di carica. Nei materiali organici, che hanno tipicamente una costante dielettrica bassa, lo schermo delle interazioni tra elettrone e buca è molto debole per cui l'efficienza di fotogenerazione è bassa a meno che non sia applicato un campo elettrico esterno che si oppone alla ricombinazione. L'efficienza di fotogenerazione, definita come il rapporto tra le cariche generate su i fotoni assorbiti, è quindi fortemente campo dipendente ed aumenta con il campo elettrico applicato.

Tra le condizioni quindi che aumentano le proprietà di fotogenerazione di una molecola due risultano essere di primaria importanza: avere un buon coefficiente di assorbimento molare alla lunghezza d'onda a cui viene promossa la fotogenerazione ed avere i requisiti per una buona separazione di carica.

Una buona separazione di carica si ottiene se i livelli energetici degli orbitali di frontiera, l'HOMO ed il LUMO, sono localizzati in zone separate dello spazio.

In sistemi ciclometallati asimmetrici, del tipo presente in **BEPON (Figura 1.19)**, per il quale le proprietà fotorifrattive indicano che possiede anche proprietà di fotoconduzione, ed in quelli riportati in letteratura (**Figura 1.20**), l'HOMO ed il LUMO risultano localizzati su frammenti separati di una stessa molecola,³⁶ una tale localizzazione dei livelli energetici degli orbitali di frontiera potrebbe garantire una diminuzione della velocità di ricombinazione e conferire al materiale proprietà di fotogenerazione.

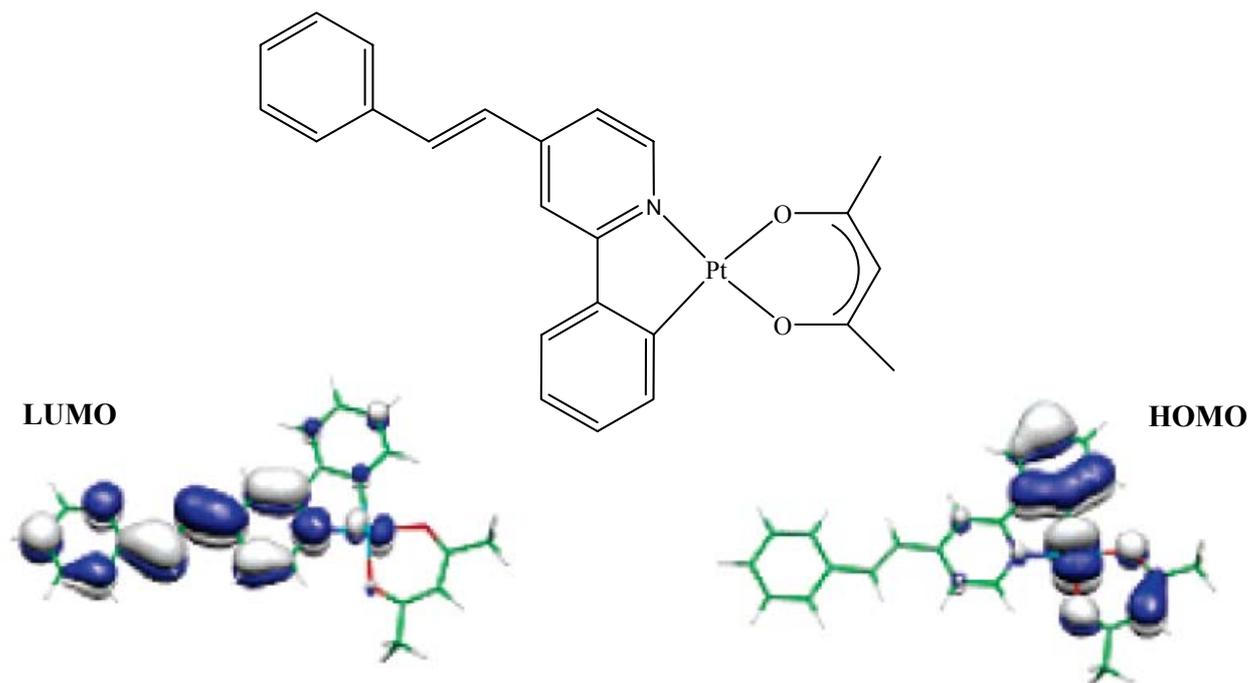


Figura 1.20

Lo step successivo richiesto ad un materiale affinché sia fotoconduttivo è il trasporto di carica descritto dalla mobilità che dipende dal campo elettrico applicato e dalla temperatura.³⁷ Più semplicemente la mobilità può essere definita come la costante di proporzionalità tra la velocità di spostamento dei trasportatori di carica in risposta ad un campo elettrico applicato:

$$v = \mu E$$

Come accennato precedentemente il trasporto di carica, in materiali molecolari amorfi, avviene per hopping, è noto che la mobilità è fortemente influenzata da modificazioni sul disordine dei siti a trasporto di carica.³⁸ La riduzione del disordine molecolare rappresenta quindi una possibile strada per potenziare le proprietà di trasporto. Gli ultimi studi hanno dedicato grande interesse nella sintesi di materiali liquido-cristallini che mostrano buone proprietà di trasporto di carica.³⁹ L'ordine intermolecolare promuove infatti la sovrapposizione di orbitali π in composti altamente coniugati; si pensa che il flusso di cariche possa avvenire attraverso questi sistemi π creando dei

canali preferenziali di scorrimento degli elettroni. Le fasi liquido cristalline più studiate, in relazione al trasporto di carica, sono quelle discotiche di tipo colonnare che sono caratterizzate da un alto grado di estesi sistemi coniugati.

La fotoconduzione è una proprietà fisica di grande interesse per l'ampia possibilità di applicazioni che i materiali fotoconduttore possono avere in fotonica.

Scopo del presente lavoro di ricerca è la sintesi, la caratterizzazione e lo studio della stabilità, della reattività, delle proprietà fotofisiche ed elettroniche di nuovi sistemi ciclometallati asimmetrici con l'obiettivo di preparare nuovi materiali molecolari adatti per applicazioni nel campo dell'elettro-ottica.

I complessi contenenti metalli di transizione e in particolare, per quel che concerne il presente progetto di ricerca, i complessi ciclometallati danno origine ad una vasta classe di composti in cui le proprietà eventualmente correlate alla delocalizzazione elettronica (fotogenerazione, fotoconduzione, mobilità di carica) possono essere modulate attraverso la scelta di appropriati leganti. Al fine di comprendere i vari meccanismi fisico-chimici che caratterizzano le proprietà elettroniche dei complessi sintetizzati verrà effettuato uno studio sistematico per identificare gli effetti specifici dei metalli (Pd(II) e Pt(II)) e dei leganti, ciclometallati (**Figura 1.21**) ed ancillari (**Figura 1.22** e **Figura 1.23**).

Da quanto precedentemente riportato emerge che la realizzazione di strutture ciclometallate a geometria planare quadrata è ottenuta utilizzando un legante con le caratteristiche strutturali necessarie alla ciclometallazione, ovvero:

- la presenza di un atomo in grado di donare elettroni al centro metallico,
- la presenza di un atomo capace di formare un legame σ con il metallo,
- un certo "grado di aromaticità"

condizioni queste necessarie per la formazione di metallacikli a cinque termini stabili.

I leganti utilizzati sono: azobenzene, **H(Azo)**, 2-fenilpiridina, **H(PhPy)**, benzo[h]chinolina, **H(BhQ)** e Rosso Nilo, **H(NR)**, (**Figura 1.21**).

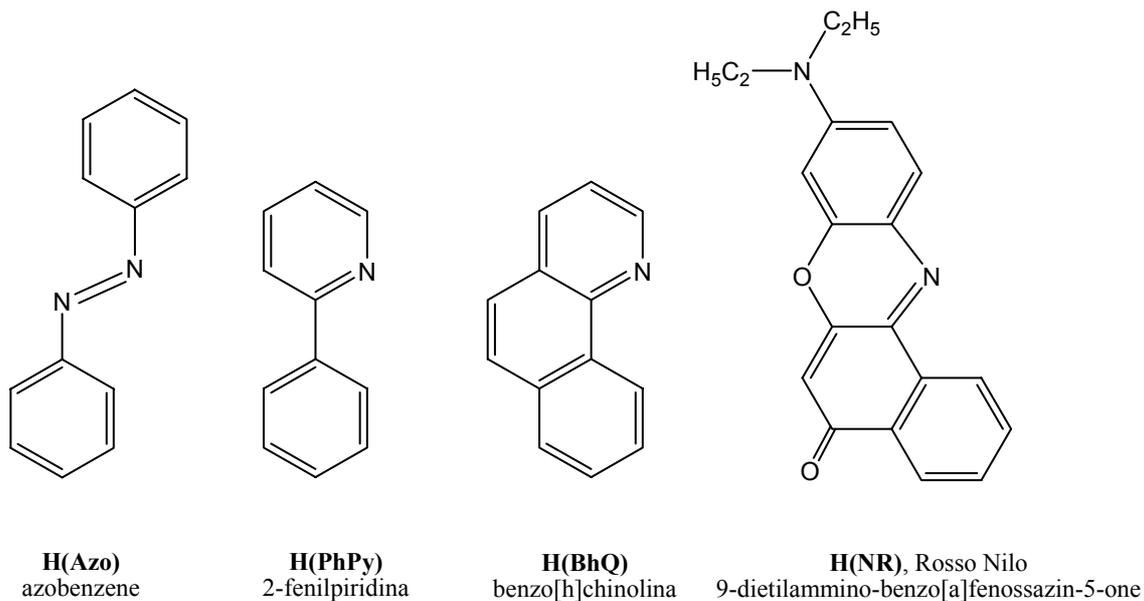


Figura 1.21

L'utilizzo di leganti monoanionici chelanti (**Figura 1.22**) quali l'acetilacetone (a), l'esafuoroacetilacetone (b) o il difenilacetilacetone (c) e, l'utilizzo di leganti bidentati neutri (**Figura 1.23**) quali etilendiammina (a), 2,2'-bipiridina (b), 1,10-fenantrolina (c), N,N,N,N'-tetrametiletilendiammina (d), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (e), 4,7-fenantrolina (f) e 4,4'-dionil-2,2'-bipiridina sono invece stati selezionati allo scopo di preparare serie omologhe di complessi rispettivamente neutri e ionici.

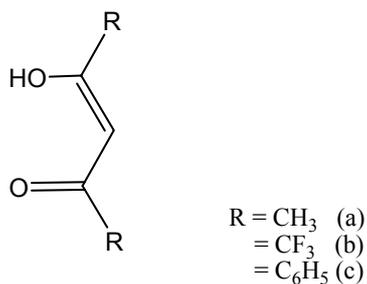


Figura 1.22

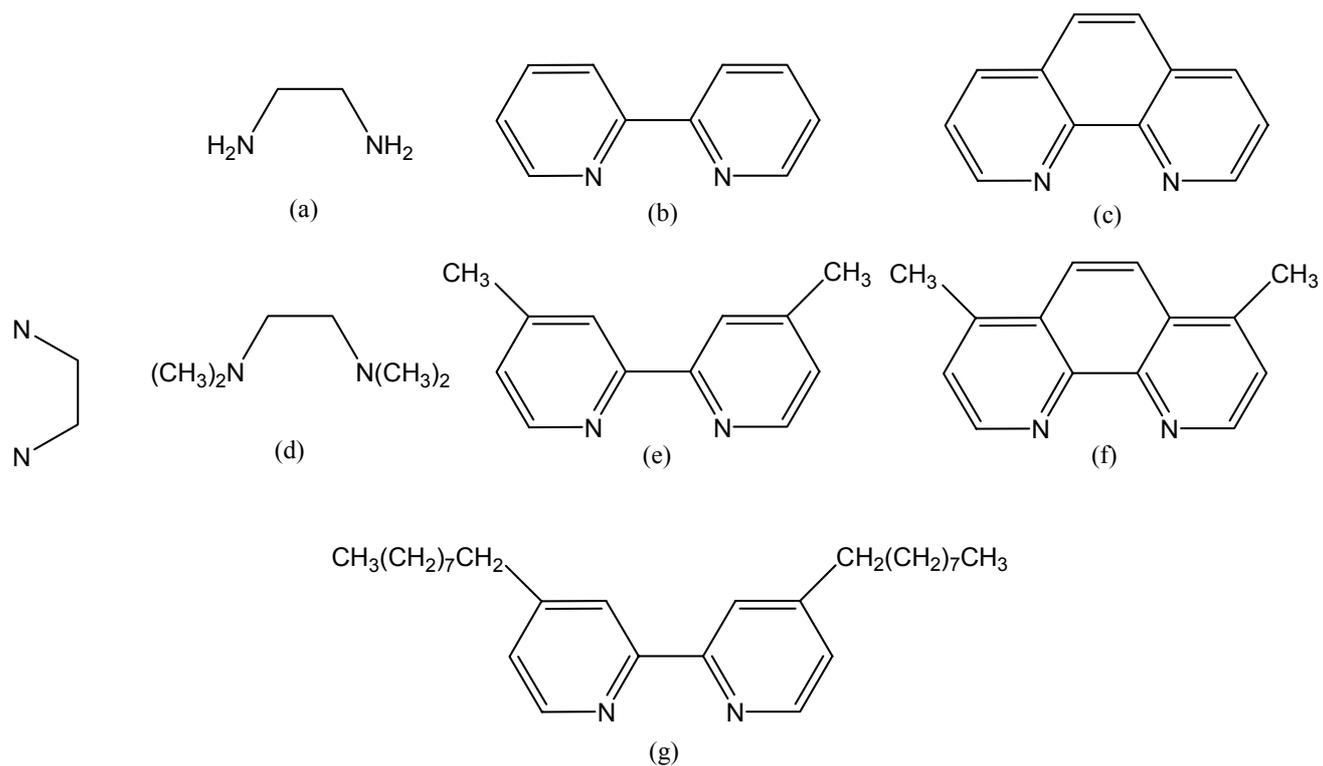


Figura 1.23

Nei capitoli seguenti verranno descritte le sintesi e saranno discussi i risultati ottenuti.

1.6 Metodologie sperimentali

Tutti i prodotti commercialmente disponibili sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione.

La caratterizzazione dei prodotti di sintesi è stata effettuata mediante spettroscopia IR, ^1H NMR e analisi elementare.

Gli spettri infrarossi sono stati registrati in riflettanza, su campioni dispersi in KBr, con uno spettrofotometro Spectrum One FT-IR. Gli spettri ^1H NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker WH a 300 MHz usando soluzioni di CDCl_3 o DMSO con TMS come standard interno. Le analisi elementari sono state effettuate con un analizzatore CHNS/O Perkin-Elmer 2400. Le osservazioni ottiche sono state fatte con un microscopio in luce polarizzata Zeiss Axioscop dotato di elemento riscaldante Linkam CO 600. Le temperature di transizione e le entalpie sono state misurate con un calorimetro differenziale a scansione Perkin-Elmer Pyris 1 DSC; sui campioni sono stati effettuati due o più cicli di riscaldamento/raffreddamento.

Gli spettri di diffrazione di raggi X su polveri sono stati ottenuti con un diffrattometro Bruker AXS General Area Detector Diffraction System (D8 Discover con GADDS) a radiazione $\text{Cu K}\alpha$. Tutti i patterns di diffrazione sono stati registrati usando un collimatore da 0.2 mm. I campioni sono stati posti ad una distanza dal detector di 20 cm e sono stati riscaldati utilizzando un sistema di riscaldamento CalcTec. Le misure sono state effettuate sistemando i campioni in capillari di Lindman dal diametro di 0.07 mm.

I dati di diffrazione di raggi X su cristallo singolo sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro di nuova generazione Bruker-Nonius X8 Apex CCD area detector equipaggiato con un monocromatore a grafite a radiazione $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). I dati di riduzione sono stati ottenuti utilizzando il programma SAINT, le correzioni per assorbimento basate sul multiscan, sono state ottenute utilizzando il programma SADABS.⁴⁰

Le misure di voltammetria ciclica sono state eseguite utilizzando un analizzatore elettrochimico Epsilon. Gli esperimenti sono stati effettuati utilizzando una soluzione di dimetilformammide anidra (10^{-3} M) contenente ferrocene come standard interno e tetra(n-butil)ammonio esafluorofosfato (0.1M) come elettrolita di supporto. I potenziali sono stati misurati utilizzando come elettrodo di lavoro un elettrodo di carbonio, un

filamento di platino come elettrodo ausiliario ed un filamento d'argento come elettrodo di riferimento.

Le reazioni in regime di microonde sono state effettuate utilizzando un CEM Discover Synthesis Unit ad una potenza non superiore ai 300 W e monitorando la temperatura con una sonda in fibra ottica.

Per la caratterizzazione fotofisica sono stati utilizzati solventi per spettrofluorometria (Carlo Erba). Gli spettri di assorbimento sono stati raccolti a temperatura ambiente utilizzando uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 900, munito di lampade al deuterio e al tungsteno. Gli spettri di emissione sono stati registrati a temperatura ambiente utilizzando uno spettrofluorimetro Perkin-Elmer LS-50B. La selezione delle lunghezze d'onda di assorbimento e di emissione è stata effettuata con monocromatori o filtri ottici. L'errore associato alle lunghezze d'onda degli spettri di assorbimento e di emissione è di 2 nm. L'incertezza sui coefficienti di estinzione molare è del 10%. Le rese quantiche di fluorescenza sono state misurate con il metodo descritto da Demas e Crosby⁴¹ utilizzando come standard il $[\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2]$ (bipy = 2,2'-bipiridina, $\phi_{\text{PL}} = 0.028$ in acqua)⁴² e violetto di cresile perclorato ($\phi_{\text{PL}} = 0.54$ in metanolo).⁴³ L'errore associato a tale misura è del 20%.

Bibliografia

1. (a) M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *122*, 11898; (b) J. T. Singleton, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 1837; (c) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *J. Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2527.
2. (a) J. Dupont, M. Pfeffer, J. Spencer, *J. Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1917 ; (b) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4055; (c) J. S. Fossey, C. Richards, *Organometallics*, **2004**, *23*, 367.
3. (a) G. Marconi, S. Carotti, M. Carosello, L. Messori, E. Mini, P. Orioli, T. Mazzei, M. A. Cinellu, G. Minghetti, *J. Med. Chem.*, **2002**, *45*, 1672; (b) G. Marconi, L. Messori, P. Orioli, M. A. Cinellu, G. Minghetti, *Eur. J. Biochem.*, **2003**, *270*, 4655; (c) M. P. Rigobello, L. Messori, G. Marconi, M. A. Cinellu, M. Bragadin, A. Folda, G. Scutari, A. Bindoli, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, *98*, 1634.
4. (a) J. L. Serrano, *Metallomesogens: Synthesis, Properties, and Applications*, VCH, Weinheim, New York, 1996; (b) M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda, D Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1373.
5. I. Omoe, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 995.
6. (a) A. Crispini, M. Ghedini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 75. (b) M. Ghedini, A. Crispini, *Comments Inorg. Chem.*, **1999**, *21*, 53.
7. G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.*, **1955**, *88*, 251.
8. G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.*, **1955**, *88*, 1765.
9. G. Bähr, K. H. Thiele, *Chem. Ber.*, **1957**, *90*, 1578.
10. J. P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1544.
11. M. I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.*, **1977**, *16*, 73.
12. I. Omoe, *Kagaku Kogyo*, **1998**, *49*, 303.
13. R. R. Holmes, L. Maier, C. W. Allen, (Eds.), vol. 179, number 4-5, 2004, p. 891.
14. (a) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2527; (b) B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, D. W. Bruce, in J. A. McCleverty, T. J. Meyer, (Eds), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 6, Elsevier, Oxford, **2003**.
15. (a) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 403; (b) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 154; (c) G. Dyker, *Angew.*

- Chem., Int., Ed.*, **1999**, 38, 1698; (d) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1731.
16. D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13754.
17. (a) M. Brookhard, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 395; (b); R. H. Crabtree, E. M. Holt, M. Lavin, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1986; (c) M. Brookhard, M. L. H. Green, L. Wong, *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 36, 1.
18. S. Cenini, *Principi di Chimica Organometallica in Enciclopedia della Chimica*, Istituto Editoriale Internazionale ISEDI, Milano, **1977**.
19. (a) A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272; (b) A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909; (c) J. K. Jawad, R. Puddephatt, *J. Chem. Soc.*, **1977**, 892; (d) J. K. Jawad, R. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 332.
20. H. Takahashi, J. Tsuji, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 10, 521.
21. (a) S. Hietkamp, J. D. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 168, 777; (b) P. Castan, J. Laud, N. P. Johnson, R. Soul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 5011.
22. (a) P. Foley, M. G. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2732; (b) P. Foley, R. DiCosimo, M. G. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6713.
23. C. G. Anklin, S. Affortter, P. S. Pregosin, *Organometallics*, **1990**, 9, 1953.
24. (a) F. J. Wobacher, P. S. Pregosin, A. Albinati, F. Lanza, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 418, 249; (b) P. J. Bednarski, E. Ehrensperger, T. Burgemeister, H. Schönenberger, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3015.
25. D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, (Eds) Zanichelli, Bologna, **1993**.
26. (a) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, I. P. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3055; (b) M. Cocchi, V. Fattori, C. Sabatini, P. Di Marco, M. Maestri, J. Kalinowski, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 1052; (c) W. Lu, B. X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hiu, C. M. Che, N. Zhu, S. T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4958; (d) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, Y. Wang, *Organometallics*, **2005**, 24, 619.

27. (a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thomson, S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, *395*, 151; (b) M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal, S. Bernhard, *JACS*, **2004**, *126*, 14129; (c) P. Coppo, M. Dauti, V. N. Kozhevnikov, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1806.
28. V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of Inorganic Chemistry*, Academic Press, London, **1970**.
29. (a) P. E. Hoggard, M. Albin, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 4413; (b) M. Maestri, D. Mandrini, V. Balzani, A. von Zelewsky, C. Deuschel-Cornioley, P. Jolliet, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, *71*, 1053.
30. R. Ballardini, M. T. Indelli, G. Varani, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *31*, 423.
31. J. F. Michalec, S. C. Bejune, D. G. Cuttell, G. C. Summerton, J. A. Gertenbach, J. S. Field, R. J. Haines, D. R. McMiller, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2193.
32. C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3354.
33. M. Ghedini, I. Aiello, M. La Deda, A. Grisolia, *Chem. Comm.*, **2003**, 2198.
34. *Nonlinear Optics Of Organic Molecules and Polymers*, (Eds), H. S. Nalwa, S. Miyata, CRC, New York, **1997**.
35. (a) I. Aiello, D. Dattilo, M. Ghedini, A. Golemme, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5598; (b) I. Aiello, D. Dattilo, M. Ghedini, A. Bruno, R. Termine, A. Golemme, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 565.
36. (a) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1704; (b) Y. You, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12438; (c) B. Yin, F. Niemeyer, J. A. G. Williams, J. Jiang, A. Boucekkine, L. Toupet, H. Le Bozec, V. Guerschais, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8584.
37. A. Monzumder, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 4300.
38. (a) M. A. Abkowitz, *Philos. Mag. B.*, **1992**, *65*, 817; (b) H. Bassler, *Phys. Status Solid B*, **1993**, *175*, 15.
39. D. Adam, P. Schumacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Rinsdorf, D. Haarer, *Nature*, **1994**, *371*, 141.
40. SMART, SAINT e SADABS; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, **1997**.

41. J.N. Demas, G.A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991.
42. K. Nakamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 2697.
43. D. Madge, J. H. Brannon, T.L. Cremers, J. Olmsted, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 696.

Capitolo 2

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

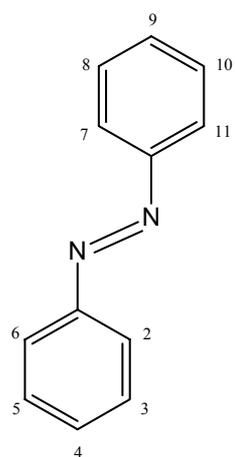
In questo capitolo sono riportate la sintesi, la reattività, la stabilità, le proprietà di luminescenza ed elettroniche di complessi ciclometallati di palladio(II) e platino(II). Tramite misure di spettroscopia UV/visibile e di voltammetria ciclica, sono valutati gli effetti dei leganti e dei metalli sui potenziali di ossidazione e riduzione dei complessi ed è proposta un'analisi riguardante la localizzazione dei livelli energetici degli orbitali di frontiera (HOMO-LUMO).

2.1 Complessi di palladio(II)

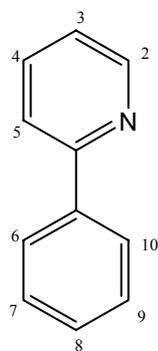
2.1.1 Complessi binucleari

In accordo con quanto precedentemente riportato la realizzazione di strutture ciclometallate a geometria planare quadrata del tipo desiderato (**Figura 1.2**) è stata ottenuta utilizzando i leganti mostrati nelle **Figure 1.21** ed **1.22**.

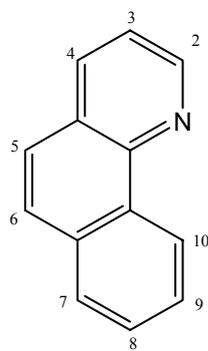
In particolare, i leganti utilizzati per la reazione di ciclometallazione sono stati: azobenzene, **H(Azo)**, 2-fenilpiridina, **H(PhPy)**, benzo[h]chinolina, **H(BhQ)**, e Rosso Nilo, **H(NR)**:



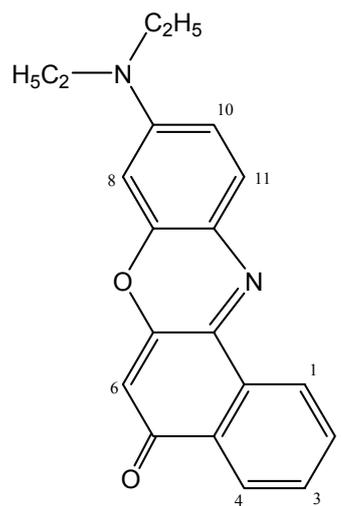
H(Azo)
azobenzene



H(PhPy)
2-fenilpiridina



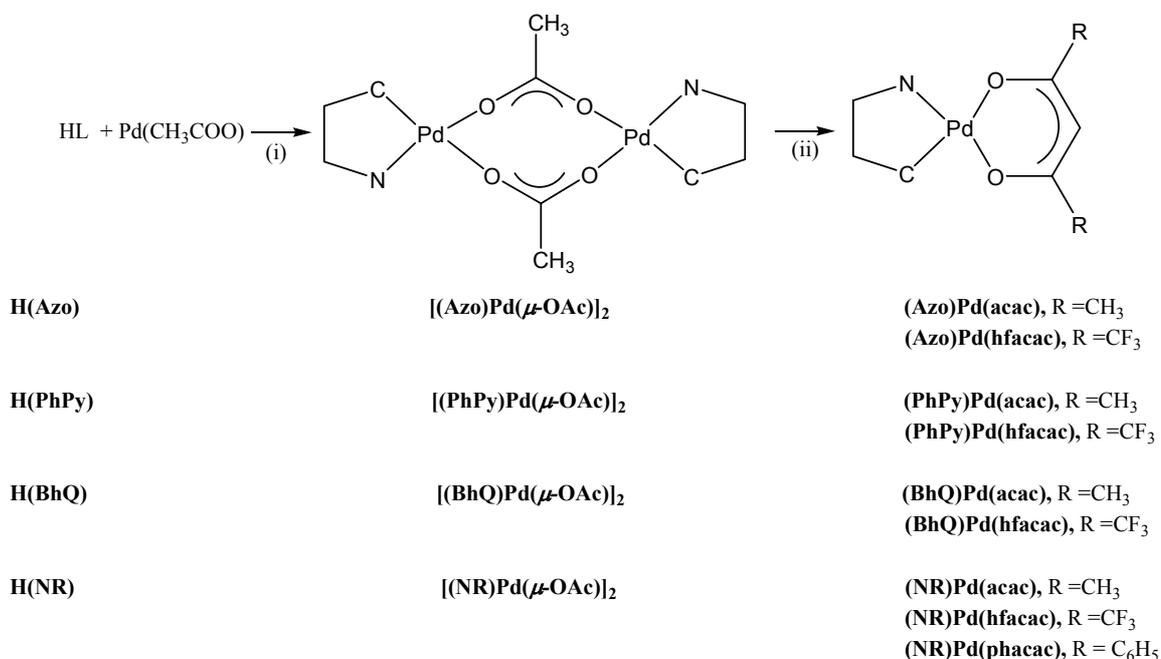
H(BhQ)
benzo[h]chinolina



H(NR)
Rosso Nilo
9-dietilammino-benzo[a]fenossazin-5-one

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

La sintesi dei complessi di palladio(II) è stata effettuata in due stadi (**Schema 2.1**), il primo ha portato alla formazione dei complessi binucleari contenenti lo ione acetato a ponte, mentre il secondo per reazione con leganti monoanionici chelanti ha portato alla sintesi dei complessi mononucleari neutri.



Codizioni di reazione:

(i) acido acetico, 60°C per 3h, t.a. 24h

(ii) R = CH₃, K(acac), etanolo, t.a. 12h,

R = CF₃, Na(hfacac), etanolo, 60 °C, 48h, per $(\text{Azo})\text{Pd}(\text{hfacac})$, $(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{hfacac})$, $(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{hfacac})$

H(hfacac), etanolo, 60 °C, 6 giorni per $(\text{NR})\text{Pd}(\text{hfacac})$

R = C₆H₅, H(phacac), etanolo, t.a., 6 giorni.

Schema 2.1

L'ortometallazione, con formazione dei complessi binucleari (**Schema 2.1**), è stata ottenuta con acetato di palladio a 60 °C seguendo la procedura riportata in letteratura.¹ Gli intermedi $[(\text{Azo})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_2]$ (solido di colore nero), $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_2]$ e $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_2]$ (solidi di colore giallo oro) e $[(\text{NR})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})_2]$ (solido di colore blu scuro) sono stati caratterizzati per spettroscopia IR e H¹ NMR ed analisi elementare. Gli spettri H¹ NMR di questi complessi mostrano, oltre la scomparsa del protone aromatico legato all'atomo di carbonio che ha subito la metallazione, il singoletto del gruppo acetato a valori di δ rispettivamente di 2.06, 2.27, 2.38 e di 2.28.

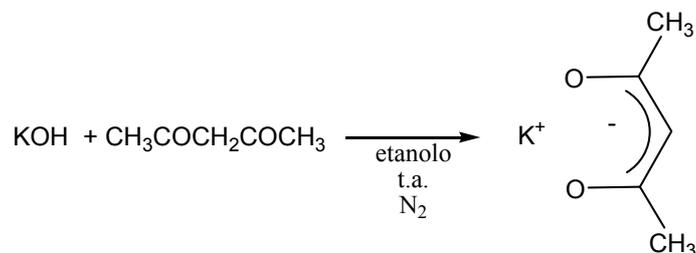
Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

Dallo spettro IR è possibile distinguere due bande relative dello stretching C=O dell'acetato: una banda intensa dello stretching asimmetrico a 1560 cm^{-1} per $[(\text{Azo})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$ e a $1571, 1565, 1635\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$, $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$ e $[(\text{NR})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$ ed una banda più debole di uno stretching simmetrico a 1415 cm^{-1} per $[(\text{Azo})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$ ed a $1516, 1411, 1574\text{ cm}^{-1}$ rispettivamente per $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$, $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$ e $[(\text{NR})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$. Questi composti hanno temperature di fusione superiori a $205\text{ }^\circ\text{C}$ e sono stati ottenuti con rese comprese tra il 72 ed il 95%.

2.1.2 Complessi mononucleari

La sintesi dei complessi mononucleari di palladio(II) è stata effettuata utilizzando i leganti monoanionici: 2,4-pentadionato di potassio, $\text{K}(\text{acac})$, 2,4-pentadionato di tallio, $\text{Tl}(\text{acac})$, e 1,1,1,5,5,5-easfluoropentadionato di sodio, $\text{Na}(\text{hfacac})$; seguendo la procedura riportata in letteratura.¹

$\text{K}(\text{acac})$ è stato sintetizzato da idrossido di potassio e 2,4-pentadione secondo lo **Schema 2.2**.



Schema 2.2

$\text{K}(\text{acac})$ è un solido di colore bianco che è stato caratterizzato per spettroscopia IR ed analisi elementare. Dallo spettro IR è possibile distinguere due bande relative dello stretching C=O: una banda intensa dello stretching asimmetrico a 1570 cm^{-1} ed una banda più debole dello stretching simmetrico a 1459 cm^{-1} . Il prodotto è stato ottenuto con una resa del 70% e presenta un punto di fusione superiore a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

In maniera analoga sono stati preparati $\text{Ti}(\text{acac})_2$,² ottenuto con resa quantitativa (solido di colore bianco che fonde a 175 °C) e $\text{Na}(\text{hfacac})$,³ ottenuto una resa del 70%, (solido di colore bianco che presenta un punto di fusione superiore a 293 °C). Gli spettri IR di questi due sali non presentano grosse variazioni rispetto a quello di $\text{K}(\text{acac})$.

I complessi **(Azo)Pd(acac)** (solido microcristallino di colore arancio), **(PhPy)Pd(acac)** e **(BhQ)Pd(acac)** (solidi microcristallini di colore giallo oro) e **(NR)Pd(acac)** (solido di colore blu) sono stati caratterizzati per spettroscopia IR e ^1H NMR ed analisi elementare. Gli spettri ^1H NMR mostrano, oltre la scomparsa delle risonanze dei protoni del gruppo acetato, i due caratteristici singoletti, ciascuno di area tre, dei protoni metilici del gruppo acetilacetato a valori di δ rispettivamente di 2.13 e 2.01, 2.11 e 2.06, 2.17 e 2.12 e, 2.10 e 2.04; ed il singoletto di area uno del protone del gruppo acetilacetato a valori di δ rispettivamente di 5.43, 5.41, 5.46, 5.40. I complessi presentano punti di fusioni compresi tra 188 °C e 297 °C, temperature inferiori rispetto ai complessi binucleari e sono stati ottenuti con rese superiori al 78%.

L'esafluoroacetilacetato di sodio, $\text{Na}(\text{hfacac})$ è risultato meno reattivo dell'analogo acetilacetato di potassio, $\text{K}(\text{acac})$; per cui è stato necessario utilizzare tempi di reazione relativamente più lunghi; i complessi **(Azo)Pd(hfacac)**, **(PhPy)Pd(hfacac)** e **(BhQ)Pd(hfacac)** (Schema 2.1), sono solidi microcristallini di colore giallo/arancio, sono stati ottenuti con rese superiori al 65% e presentano temperature di fusione superiori ai 180 °C. L'analisi elementare e le spettroscopie IR e ^1H NMR hanno confermato la purezza dei complessi.⁴ La risonanza del protone del gruppo esafluoroacetilacetato cade a 6.20 a valori quindi di δ più alti rispetto agli analoghi complessi contenenti acetilacetato.

I complessi **(NR)Pd(hfacac)** e **(NR)Pd(phacac)**,⁵ solidi di colore blu, sono stati ottenuti utilizzando rispettivamente esafluoroacetilacetone, $\text{H}(\text{hfacac})$, e difenilacetilacetone, $\text{H}(\text{phacac})$, per tempi molto lunghi, una settimana rispetto alle dodici ore necessarie per la sintesi dei complessi contenenti acetilacetato.

La caratterizzazione per spettroscopia ^1H NMR è stata possibile solo per **(NR)Pd(hfacac)** (**(NR)Pd(phacac)** è risultato scarsamente solubile nei comuni solventi per spettroscopia) lo spettro registrato in cloroformio deuterato mostra la risonanza del protone del gruppo esafluoroacetilacetato a δ 6.14.

2.2 Complessi di platino(II)

Il platino è meno reattivo del palladio e per la formazione dei complessi ciclometallati è stato quindi necessario utilizzare condizioni di reazioni più drastiche di quelle usate per gli analoghi complessi di palladio(II) e ricorrere anche a procedure di sintesi non convenzionali.

Non è stato inoltre possibile utilizzare una sola procedura di sintesi, valida per l'ortometallazione di tutti i leganti considerati poiché per la minor reattività di platino(II), le condizioni di reazione (tempi, rapporti stechiometrici, solvente, precursore metallico) sono risultate dipendenti dal substrato organico posto a reagire.

L'irraggiamento con le microonde, MW, offre un metodo di riscaldamento dei reagenti che, per rapidità ed efficienza, sta acquistando una popolarità crescente. Le comuni tecniche utilizzate per fornire calore alle miscele di reazione richiedono spesso tempi lunghi, possono generare gradienti di temperatura indesiderati e produrre a causa di surriscaldamenti locali, decomposizione dei prodotti o dei reagenti. Rispetto alle tecniche tradizionali, il riscaldamento con MW possiede il vantaggio della simultaneità ed uniformità di azione sull'intero volume del materiale sottoposto ad irraggiamento e della velocità di riscaldamento (2-3 ordini di grandezza superiore a quella dei sistemi comuni).

In letteratura è presente un'ampia rassegna di esempi sui notevoli vantaggi, in termini di resa e di incremento di velocità, che si possono ottenere utilizzando il riscaldamento per mezzo delle microonde.⁶ Tuttavia, ad oggi, sono riportati pochi lavori che ne mostrano l'uso nella chimica dei complessi ciclometallati.⁷

Nell'ambito di questo lavoro di tesi è stata verificata la possibilità di applicare il riscaldamento dielettrico con MW per la sintesi di complessi cicloplatinati.

2.2.1 Cicloplatinazione di azobenzene, H(Azo)

In letteratura sono note reazioni di cicloplatinazione dell'azobenzene, esse richiedono l'uso di K_2PtCl_4 in miscela di diossano-acqua. La reazione tuttavia richiede tempi lunghi, quattordici giorni, e la resa è relativamente bassa, 48%.⁸

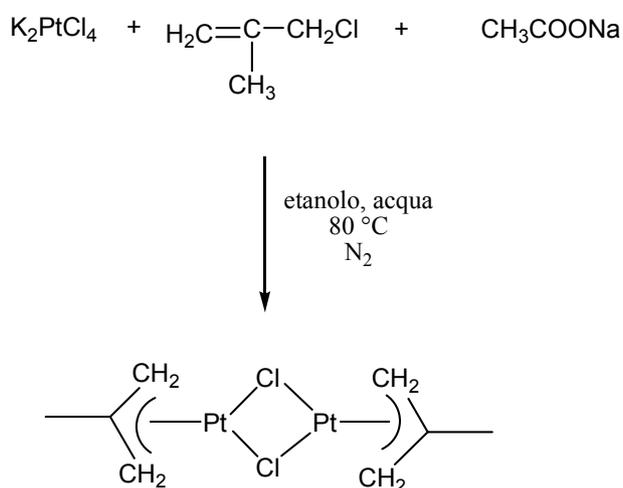
La ciclometallazione di **H(Azo)** è stata qui effettuata utilizzando come sale metallico K_2PtCl_4 in una miscela di 2-etossietanolo/acqua a 80 °C per due giorni, in atmosfera inerte, secondo la procedura riportata in letteratura utilizzata per substrati quali

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

H(PhPy) e **H(BhQ)**,⁹ tale procedura nel caso di **H(Azo)** porta però alla decomposizione dei reagenti.

La stessa procedura è stata eseguita utilizzando MW, la miscela di reazione è stata sottoposta per 10 minuti ad una temperatura, monitorata attraverso l'utilizzo di una sonda in fibra-ottica, di 80 °C utilizzando una potenza di irraggiamento iniziale di 200 W. Purtroppo anche questo percorso sintetico ha portato a decomposizione dei reagenti di partenza.

La procedura più efficace per la sintesi del complesso binucleare dell'azobenzene resta quindi quella che prevede l'uso di un precursore con cloro a ponte [Pt₂(μ-Cl)₂(η³-C₄H₇)₂] contenente il labile legante allilico (**Schema 2.3**).^{10,11}



Schema 2.3

L'intermedio allilico, ottenuto con rese variabili dal 69 all'85%, è un solido di colore giallo che decompone a circa 150 °C e la cui caratterizzazione è stata effettuata mediante spettroscopia IR, ¹H NMR ed analisi elementare. Dallo spettro IR si osserva che la vibrazione di bending simmetrico del metile cade a 1376 cm⁻¹, mentre quella di bending asimmetrico cade a 1439 cm⁻¹; inoltre, il gruppo metilenico mostra uno stretching asimmetrico e uno stretching simmetrico intorno a 2980 cm⁻¹. Lo spettro ¹H NMR registrato in cloroformio deuterato mostra il set di segnali caratteristico del gruppo allilico ed i satelliti dovuti alla presenza del nucleo magneticamente attivo ¹⁹⁵Pt

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

con costanti di accoppiamento (**Figura 2.1**) $J_{H(2,3)-Pt}$ e $J_{H(1,4)-Pt}$ di 39 e 86 Hz rispettivamente.

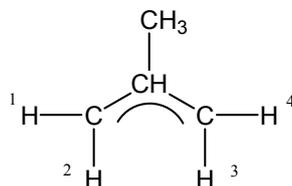
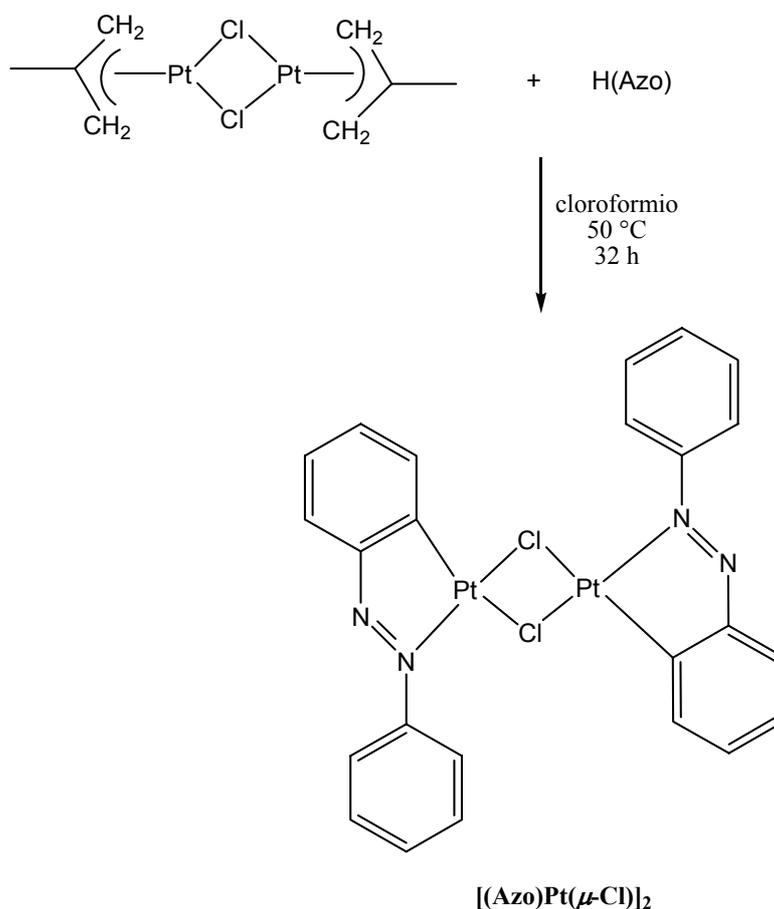


Figura 2.1

La sintesi dell'azobenzene cicloplatinato con ponte cloro è stata effettuata secondo lo **Schema 2.4**.



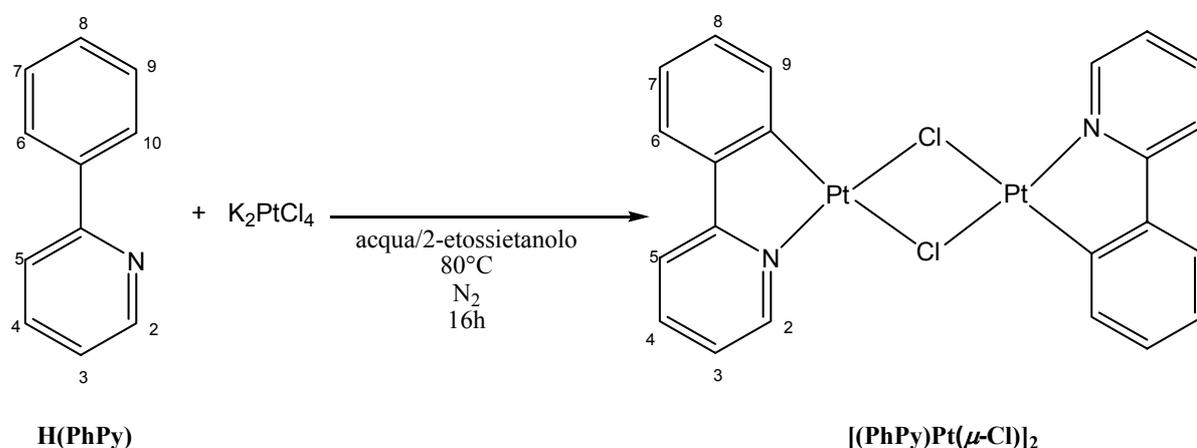
Schema 2.4

Il complesso $[(Azo)Pt(\mu-Cl)_2]$, ottenuto con una resa del 72%, è un solido microcristallino di colore marrone che fonde a circa 270 °C che, a causa della scarsa

solubilità non ha consentito la registrazione di spettri ^1H NMR, è stato caratterizzato solo mediante spettroscopia IR ed analisi elementare. Lo spettro IR mostra la scomparsa del gruppo allilico e le bande caratteristiche dell'azobenzene.

2.2.2 Cicloplatinazione di 2-fenilpiridina, **H(PhPy)**

La sintesi del complesso binucleare della 2-fenilpiridina è stata effettuata seguendo la procedura riportata in letteratura⁹ (**Schema 2.5**) che prevede l'utilizzo di un rapporto stechiometrico in moli di 2.5:1 tra **H(PhPy)** e K_2PtCl_4 .



Schema 2.5

Il prodotto di reazione, solido di colore giallo, è stato ricristallizzato da cloroformio/etanolo e caratterizzato per spettroscopia IR e ^1H NMR ed analisi elementare.

Nella regione delle bande aromatiche lo spettro IR non presenta grosse variazioni rispetto a **H(PhPy)**. Lo spettro ^1H NMR registrato in cloroformio deuterato presenta 13 risonanze, corrispondenti a diciassette protoni aromatici in un intervallo compreso tra 6.6-9.8 δ , un numero di risonanze quindi superiori a quelle possibili per il complesso **[(PhPy)Pt(μ -Cl)]₂, è possibile apprezzare tre satelliti relativi al nucleo magneticamente attivo del ^{195}Pt (**Figura 2.2**) a valori di δ rispettivamente di 9.8, 8.8 e 6.4 mentre i valori sperimentali delle analisi elementare risultano essere di molto superiori ai valori teorici.**

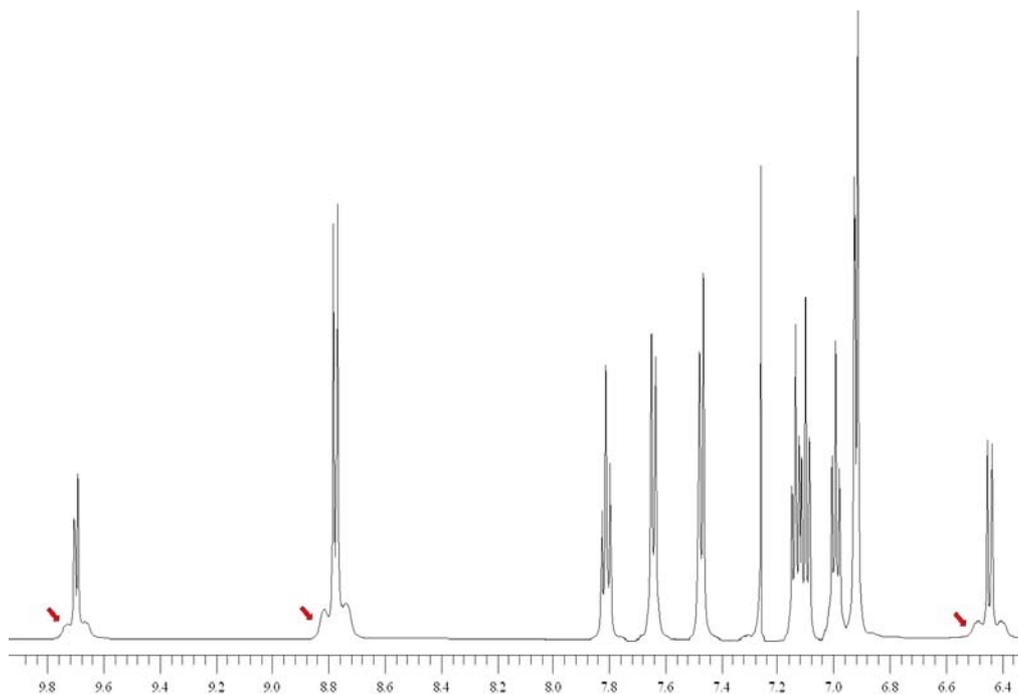


Figura 2.2

Da questi dati si è quindi concluso che, a differenza di quanto riportato in letteratura⁹ il complesso isolato non è il complesso binucleare con cloro a ponte ma un complesso mononucleare (**Figura 2.3**).

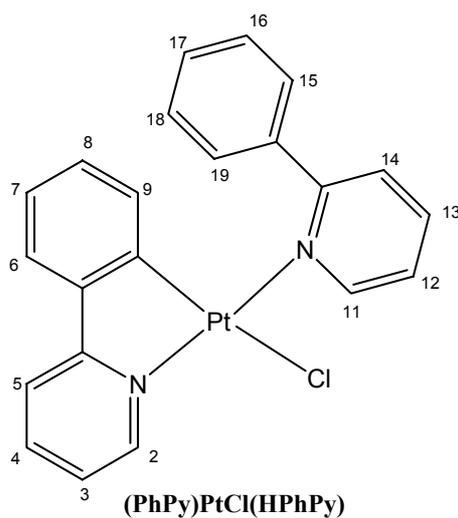
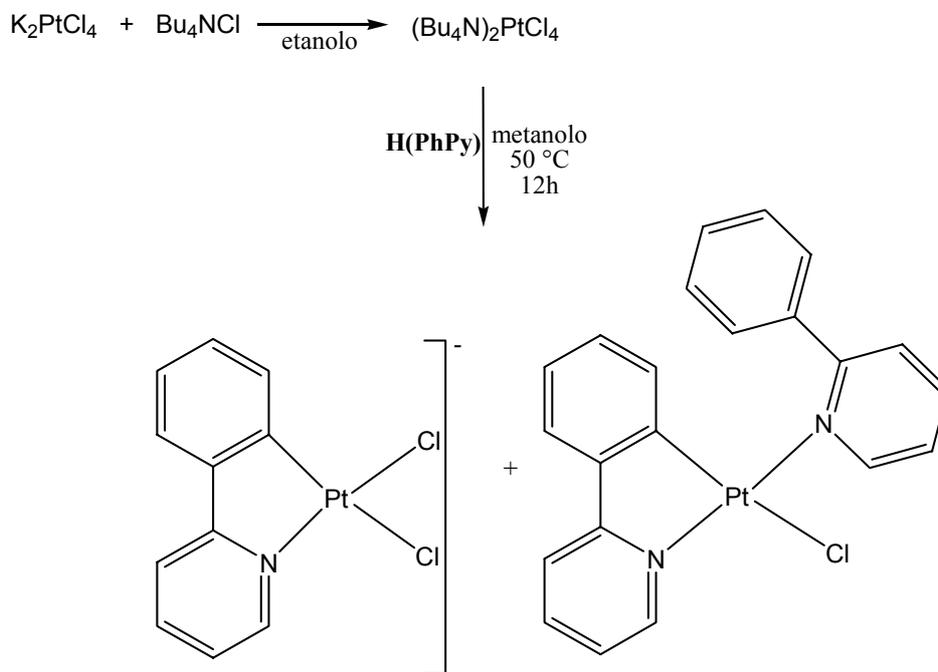


Figura 2.3

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

In letteratura il complesso **(PhPy)PtCl(HPhPy)** è stato isolato o come sottoprodotto (**Schema 2.6**) o come risultato di una sintesi a più stadi (**Schema 2.7**).¹²

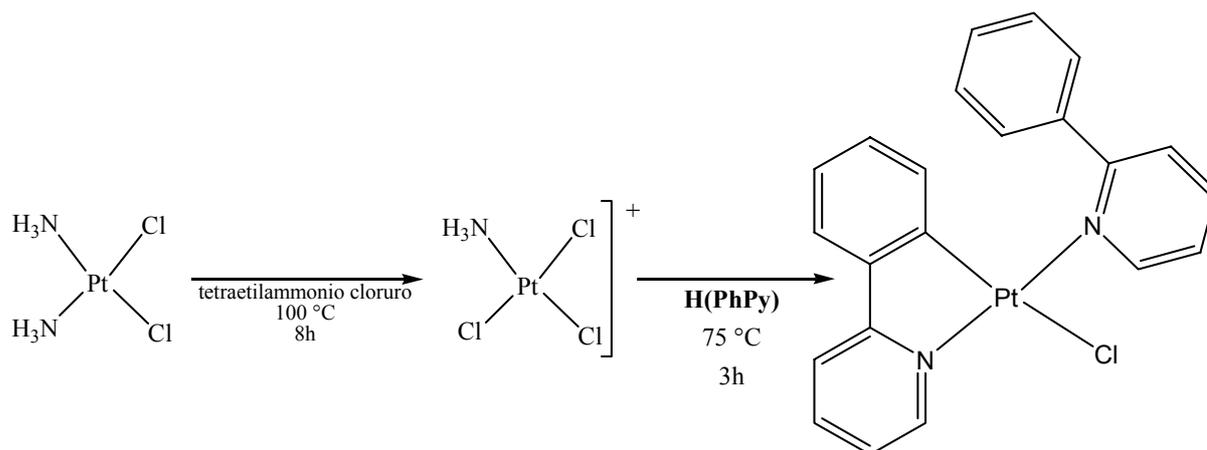


Schema 2.6

Lo **Schema 2.6** richiede la preparazione del precursore $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{PtCl}_4$ per metatesi di K_2PtCl_4 con cloruro di tetrabutilammonio e successivamente, l'aggiunta alla miscela di reazione di **H(PhPy)**.^{12a}

I tempi di reazioni (12 ore) sono circa uguali a quelli impiegati nello **Schema 2.6** (16 ore) ma la resa è molto bassa: 10% rispetto ad 88%.

Il protocollo dello **Schema 2.7** oltre a richiedere due stadi risulta essere più dispendioso a causa dei precursori e dei solventi utilizzati inoltre, il complesso viene ottenuto con una resa del 40%,^{12b} inferiore quindi, alla resa ottenuta utilizzando K_2PtCl_4 ed un eccesso stechiometrico di **H(PhPy)**.



Schema 2.7

Il complesso **(PhPy)PtCl(HPhPy)** presenta importanti proprietà farmacologiche^{12b,13} e fotofisiche,^{12a} ed è quindi di particolare interesse disporre di un protocollo di sintesi semplice ed efficace.

Alla luce di quanto riportato, il complesso cicloplatinato **[(PhPy)Pt(μ -Cl)]₂** è stato quindi sintetizzato secondo la procedura riportata nello **Schema 2.5** utilizzando però un rapporto stechiometrico di 1 : 1 in moli tra **H(PhPy)** e K₂PtCl₄ e prolungando i tempi di reazione (da 16 a 48 ore). Il prodotto, solido di colore verde ottenuto con una resa del 75%, è stato caratterizzato per spettroscopia IR ed ¹H NMR ed analisi elementare. Lo spettro ¹H NMR mostra oltre la scomparsa del protone aromatico H¹⁰, cinque risonanze corrispondenti a otto protoni aromatici in un intervallo compreso tra 7-9.5 ppm; inoltre, è possibile apprezzare il satellite relativo al nucleo ¹⁹⁵Pt, la costante di accoppiamento del protone H² con il ¹⁹⁵Pt, $J_{(Pt-H^2)}$, è 30 Hz.

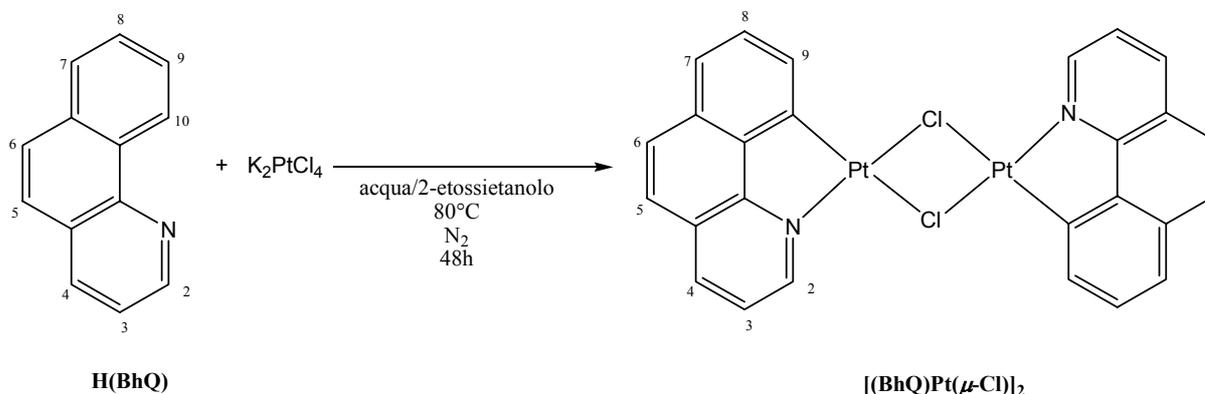
La sintesi del complesso cicloplatinato **[(PhPy)Pt(μ -Cl)]₂** è stata effettuata anche utilizzando l'irraggiamento con MW seguendo la procedura riportata nello **Schema 2.5**, ovvero utilizzando un rapporto stechiometrico 1 : 1 in moli tra **H(PhPy)** e K₂PtCl₄ in una miscela di 2-etossietanolo ed acqua ed irraggiando ad una potenza di 200 W per dieci minuti, il prodotto è stato ottenuto con una resa del 55%.

2.2.3 Cicloplatinazione di benzo[h]chinolina, H(BhQ)

La sintesi del complesso binucleare della benzo[h]chinolina è stata effettuata seguendo la procedura riportata in letteratura⁹ (Schema 2.8); il prodotto $[(\text{BhQ})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$ è stato ottenuto indipendentemente dal rapporto stechiometrico utilizzato ovvero contrariamente al caso di H(PhPy) l'utilizzo del legante H(BhQ) in eccesso stechiometrico non comporta formazione dell'eventuale complesso mononucleare $(\text{BhQ})\text{PtCl}(\text{HBhQ})$.

Il complesso $[(\text{BhQ})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$ è un solido di colore giallo che fonde a circa 350 °C ed è ottenuto con una resa dell'80%. La caratterizzazione per spettroscopia ^1H NMR ha evidenziato oltre la scomparsa della risonanza del protone H^{10} il satellite relativo al ^{195}Pt , la costante di accoppiamento del protone H^2 con il ^{195}Pt , $J_{(\text{Pt}-\text{H}^2)}$, è di 33 Hz.

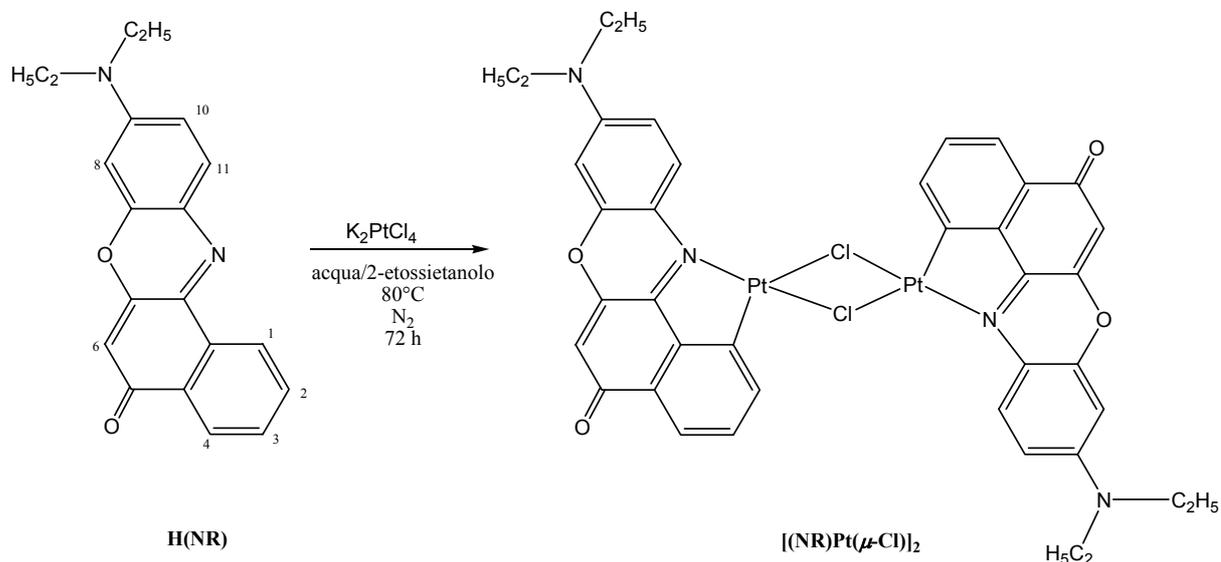
L'utilizzo delle MW ha permesso di ottenere il complesso $[(\text{BhQ})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$ da H(BhQ) e K_2PtCl_4 in un rapporto stechiometrico in moli di 1 : 1, con una resa del 75% a seguito di irraggiamento per trenta minuti ad una potenza di 200 W.



Schema 2.8

2.2.4 Cicloplatinazione di Rosso Nilo, H(NR)

La sintesi del complesso binucleare del Rosso Nilo è stata effettuata apportando una modifica alla procedura riportata in letteratura.⁹



Schema 2.9

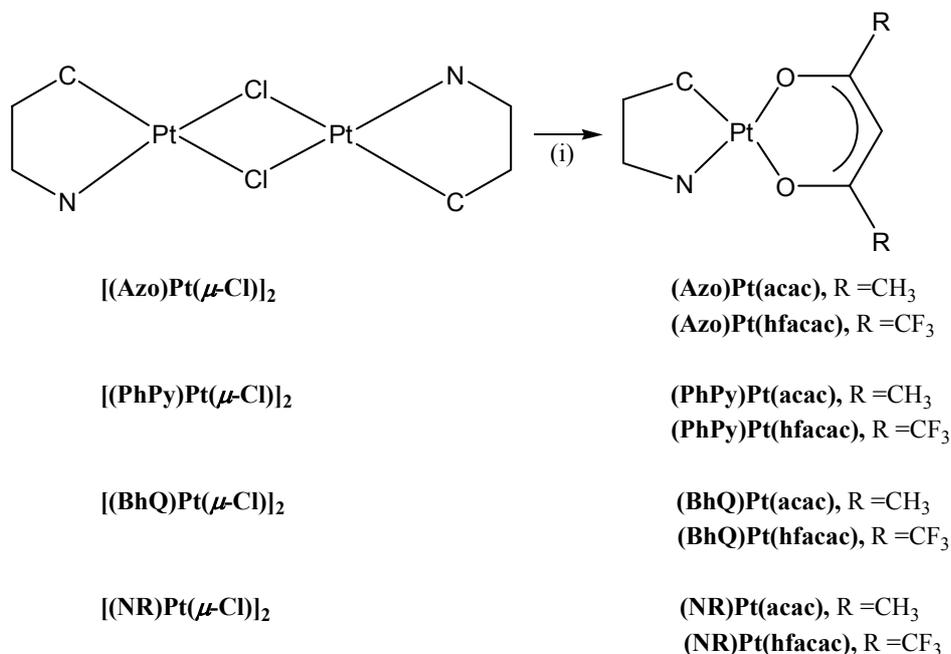
La sintesi eseguita utilizzando quantità stechiometriche di reagenti, ha richiesto un tempo di reazione decisamente lungo rispetto a quello richiesto per la sintesi degli omologhi complessi cicloplatinati, evidenziando così la minore reattività di **H(NR)**.

Il complesso **[(NR)Pt(μ -Cl)]₂ ottenuto in 72 h con una resa del 70% è un solido di colore blu scuro, l'analisi elementare ha confermato la purezza del prodotto mentre non è stato possibile registrare lo spettro ¹H NMR a causa della scarsa solubilità.**

L'utilizzo delle MW con **H(NR)** e K_2PtCl_4 in soluzione di acqua e 2-etossietanolo, ha reso possibile la sintesi di **[(NR)Pt(μ -Cl)]₂ applicando una potenza di 200 W per circa due ore, il prodotto è stato isolato con una resa del 40%.**

2.2.5 Complessi mononucleari

La sintesi dei complessi mononucleari di platino(II) contenenti come legante monoanionico chelante acetilcetone, è stata ottenuta seguendo una modifica della procedura riportata in letteratura (Schema 2.10).^{1b,14}



Codizioni di reazione:

(i) R = CH₃, Tl(acac), diclorometano, t.a., 120h

R = CF₃, Na(hfacac), diclorometano, t.a., 160h

Schema 2.10

I complessi **(Azo)Pt(acac)** (solido di colore arancio), **(PhPy)Pt(acac)** e **(BhQ)Pt(acac)** (solidi microcristallini di colore giallo oro) e **(NR)Pt(acac)** (solido di colore blu) sono stati caratterizzati per spettroscopia IR e H¹ NMR ed analisi elementare. Gli spettri H¹ NMR di **(Azo)Pt(acac)**, **(PhPy)Pt(acac)**, mostrano i due caratteristici singoletti di area tre per ciascuno dei protoni metilici del gruppo acetilacetone a valori di δ rispettivamente di 2.08 e 1.96, 2.09 e 2.06, per i complessi **(BhQ)Pt(acac)** e **(NR)Pt(acac)**, il maggior grado di coniugazione del legante ciclometallato determina una uguale descheratura sui due gruppi metilici dell'acetilacetone che risultano equivalenti e ciò è evidenziato dal singoletto di area sei a valori di δ rispettivamente di

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

2.04 e 2.00; il singoletto di area uno del protone del gruppo acetilacetato risuona a valori di δ rispettivamente di 5.59, 5.49, 5.53, 5.61.

Per i complessi **(PhPy)Pt(acac)** e **(BhQ)Pt(acac)** inoltre, è possibile apprezzare il satellite relativo al nucleo di ^{195}Pt , la costante di accoppiamento del protone H^2 per il complesso **(PhPy)Pt(acac)** con ^{195}Pt , $J_{(\text{Pt}-\text{H}^2)}$, è 42 Hz mentre per il complesso **(BhQ)Pt(acac)** $J_{(\text{Pt}-\text{H}^2)}$ è 60 Hz.

I complessi presentano punti di fusioni superiori a 200 °C e sono ottenuti con rese comprese tra 50 ed 70%.

L'esafluoroacetilacetato di sodio, Na(hfacac) è risultato meno reattivo dell'analogo acetilacetato di potassio, K(acac); per cui è stato necessario prolungare ulteriormente i tempi di reazione; i complessi contenenti esafluoroacetilacetato sono solidi di colore leggermente più chiaro rispetto ai complessi contenenti acetilacetato, sono stati ottenuti con rese superiori al 65% e presentano temperature di fusione superiori a 180 °C. L'analisi elementare e le spettroscopie IR e H^1 NMR hanno confermato la purezza dei prodotti ottenuti.

Un confronto delle singole risonanze dei protoni per i complessi di platino(II) rivela che tutti i segnali sono spostati a campi più bassi rispetto sia a quelli relativi ai leganti non complessati che a quelli degli analoghi complessi mononucleari contenenti acetilacetato, questo comportamento può essere attribuito all'effetto descherante del centro metallico ed al carattere elettronegativo dell'esafluoroacetilacetato.¹⁶

Al fine di indagare la fattibilità della sintesi assistita da MW dei complessi mononucleari di platino(II), i complessi binucleari **[(PhPy)Pt(μ -Cl)]₂**, **[(BhQ)Pt(μ -Cl)]₂**, **[(NR)Pt(μ -Cl)]₂**, ed il legante Tl(acac) sono stati sospesi in diclorometano e sottoposti ad irradiazione con una potenza di 150 W per alcuni minuti. I dati ottenuti sono raccolti nella **Tabella 2.1**.

Complessi	Riscaldamento convenzionale		Irradiazione alle microonde	
	Tempo (min)	Resa (%)	Tempo (min)	Resa (%)
[(PhPy)Pt(μ-Cl)]₂	7200	60	6	20
[(BhQ)Pt(μ-Cl)]₂	7200	52	9	32
[(NR)Pt(μ-Cl)]₂	7200	62	9	30

Tabella 2.1

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

Sebbene le rese delle reazioni assistite da MW siano basse se confrontate alle rese ottenute con un riscaldamento di tipo convenzionale, occorre però sottolineare la notevole diminuzione dei tempi di reazione (9 minuti rispetto a 120 ore) e non è da escludere che una modifica delle condizioni operative possa portare anche ad un miglioramento delle rese.

2.3 Proprietà fotofisiche dei complessi ciclometallati

Sono state analizzate le proprietà elettrochimiche e fotofisiche dei complessi mononucleari di palladio(II) e platino(II)

Le proprietà emissive sono governate dalla natura del legante ciclometallato e si è osservato che tutti i complessi di Rosso Nilo emettono a temperatura ambiente.

2.3.1 Caratteristiche fotofisiche dei complessi mononucleari di palladio(II)

2.3.1.1 Spettri di assorbimento

I massimi di assorbimento dei complessi mononucleari di palladio(II) sono riportati nella seguente **Tabella 2.2** (l'asterisco indica spalle o deboli bande).^{1b,5,14a}

Complessi	Cicloesano (λ , nm)	Diclorometano (λ , nm)	Metanolo (λ , nm)
(Azo)Pd(acac)	310, 353, 412, 456, 494*	248, 311, 365, 411*, 440, 486*	245*, 310, 352, 407*, 455*, 485*
(Azo)Pd(hfacac)	292*, 330, 368*, 385*, 449, 478*	297*, 328, 364*, 385*, 444, 469*	241, 283*, 304*, 315, 364*, 465
(PhPy)Pd(acac)	263, 267*, 308*, 321, 357, 377	261, 305*, 318, 361*, 370*	258, 263*, 312, 369
(PhPy)Pd(hfacac)	266, 308*, 318*, 348*, 369	263, 314, 341*, 368*	258, 309, 358*
(BhQ)Pd(acac)	245, 266*, 301, 325*, 340*, 385, 406	250*, 297, 320, 368, 392, 405*	240, 245, 296, 321, 386, 400*
(BhQ)Pd(hfacac)	250*, 274, 293, 316*, 338*, 377, 400	250*, 275*, 291, 313*, 366*, 388*, 395*	234, 275*, 292, 308*, 393*
(NR)Pd(acac)	256, 281*, 313, 443*, 465, 534, 578	260, 296, 320, 452, 570*, 608	260, 296, 322, 455, 590
(NR)Pd(hfacac)	258, 300*, 360*, 440*, 545, 588	263, 296, 340, 428, 570*, 614	264, 305, 340*, 450*, 618
(NR)Pd(phacac)	253, 300, 306, 367, 465, 537, 576	258, 325, 364, 447, 465, 570*, 610	258, 308*, 348, 460, 614

Tabella 2.2

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

I complessi contenenti come frammento ciclometallato “Azo”, “PhPy” e “BhQ” non presentano solvatocromismo (dipendenza del pattern spettrale dalla polarità del solvente: se lo stato eccitato è più polare dello stato fondamentale si hanno spostamenti batocromici col crescere della polarità del solvente e spostamenti ipsocromici se lo stato eccitato è meno polare).¹⁷

Mentre i complessi (NR)Pd(acac), (NR)Pd(hfacac) e (NR)Pd(phacac) mantengono inalterate le caratteristiche solvatocromiche tipiche del legante non complessato.¹⁸

Lo spettro di (Azo)Pd(acac) (Figura 2.4), registrato in diclorometano, presenta un'intensa banda di assorbimento, $\lambda = 440$ nm, che potrebbe essere attribuita ad una transizione intralegante riguardante il palladaciclo,¹⁹ mentre le bande a 365 e 311 nm, sono attribuite a transizioni localizzate sul legante “Azo”.

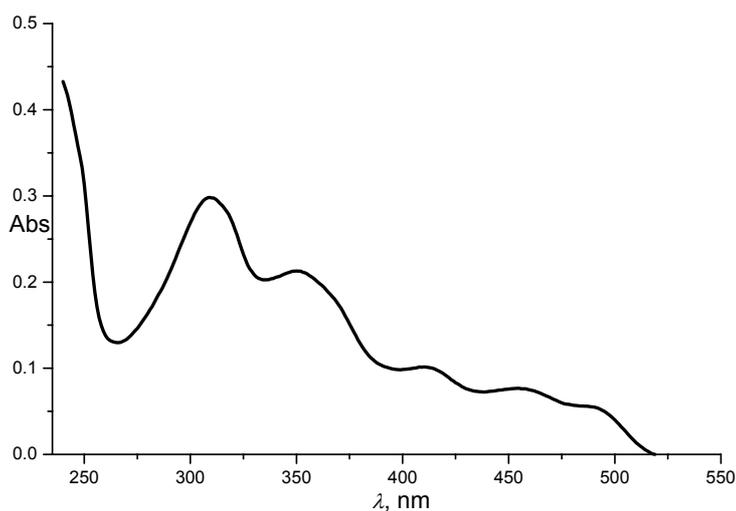


Figura 2.4

Essendo le transizioni localizzate sul frammento ciclometallato il gruppo esafluoroacetilacetato non porta variazioni al profilo spettrale di (Azo)Pd(hfacac).

Le bande dei complessi (PhPy)Pd(acac) e (PhPy)Pd(hfacac), (Figura 2.5), a valori di lunghezza d'onda inferiore a 280 nm sono identiche a quelle di H(PhPy), non complessato, sono quindi transizioni centrate sul legante (LC); mentre le bande che

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

presentano un massimo intorno a 300 nm possono essere attribuite a transizioni intralegante perturbate dal metallo.

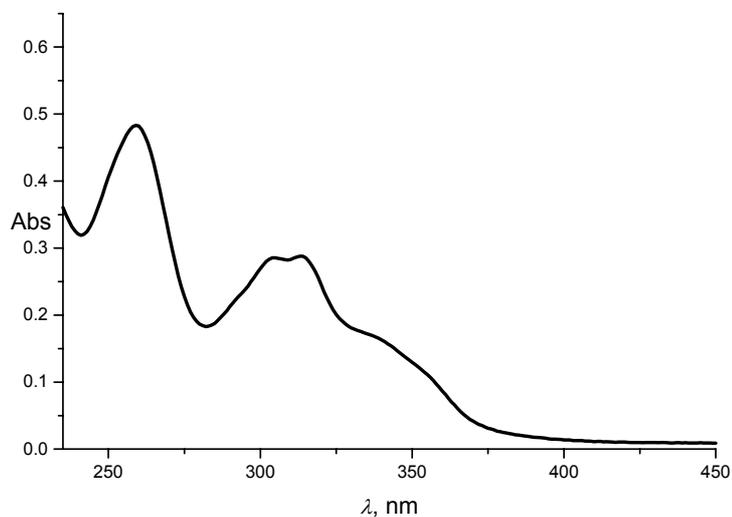


Figura 2.5

I complessi **(BhQ)Pd(acac)** e **(BhQ)Pd(hfacac)**, (**Figura 2.6**), presentano un'intensa banda nel vicino ultravioletto, i massimi sono rispettivamente a 297 e a 291 nm, queste bande sono attribuite a transizioni LC perturbate dal metallo.²⁰ Le transizioni meno intense intorno ai 350 nm sono assegnate a transizioni MLCT: eccitazioni con trasferimento di carica dal metallo al legante.²⁰

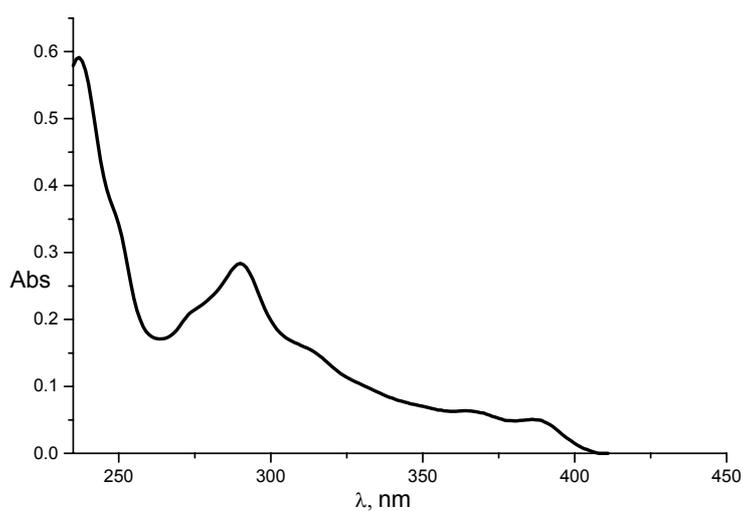


Figura 2.6

Nella **Figura 2.7** è riportato lo spettro di assorbimento, registrato in diclorometano, del legante **H(NR)** e dei complessi **(NR)Pd(acac)**, **(NR)Pd(hfacac)** e **(NR)Pd(phacac)**. Dal confronto tra lo spettro di assorbimento di **H(NR)** e quello dei complessi è possibile attribuire le intense bande a 608, 614 e 610 nm rispettivamente per i complessi **(NR)Pd(acac)**, **(NR)Pd(hfacac)** e **(NR)Pd(phacac)** e gli assorbimenti a 260, 296, 328 nm per **(NR)Pd(acac)** a 263,296, 340 nm per **(NR)Pd(hfacac)** ed a 258, 325 e 367 nm per **(NR)Pd(phacac)**, a transizioni LC perturbate dal metallo.

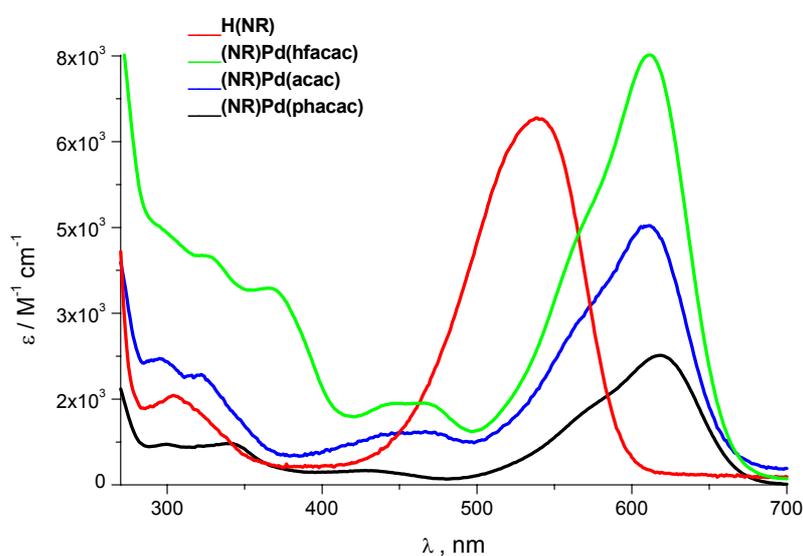


Figura 2.7

Il carattere $\pi\pi^*$ di queste transizioni influenza l'intensità delle bande ed il profilo spettrale di **H(NR)** e dei complessi al variare del solvente.

La banda a 452 nm per **(NR)Pd(acac)**, 428 nm per **(NR)Pd(hfacac)** ed a 465 nm per **(NR)Pd(phacac)**, assente nello spettro di **H(NR)**, può essere attribuita a transizioni con trasferimento di carica dal metallo al legante (MLCT).²¹

2.3.1.2 Spettri di emissione

Di tutti i complessi sintetizzati solo i complessi di Rosso Nilo, **H(NR)**, emettono a temperatura ambiente. Le caratteristiche emissive di **H(NR)** e dei complessi,

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

(NR)Pd(acac), (NR)Pd(hfacac), (NR)Pd(phacac), sono riportate nella **Tabella 2.3** (l'asterisco indica spalle o deboli bande).⁵

A temperatura ambiente i complessi presentano un'alta resa quantica di luminescenza. Il comportamento solvatocromico ed il confronto con i dati di luminescenza di **H(NR)** indicano che l'emissione è generata da stati di singoletto localizzati sul legante e caratterizzati da un parziale carattere di trasferimento di carica $\pi\pi^*$.

Complessi	Solvente	λ_{em} (nm)	Φ (%)
H(NR)	Cicloesano	570, 620*	60
	Diclorometano	602	44
	Metanolo	638	38
(NR)Pd(acac)	Cicloesano	585, 638	12
	Diclorometano	660	23
	Metanolo	712	3
(NR)Pd(hfacac)	Cicloesano	595, 650	50
	Diclorometano	670	35
	Metanolo	705	2
(NR)Pd(phacac)	Cicloesano	587, 636	14
	Diclorometano	660	31
	Metanolo	709	3.5

Tabella 2.3

Confrontando lo spettro di emissione di **H(NR)** con gli spettri dei complessi, (**Figura 2.8**), registrati in diclorometano, appare evidente che l'introduzione del centro metallico comporta uno spostamento batocromico, andamento questo maggiormente evidente in presenza di gruppi fortemente elettronegativi come nel caso di **(NR)Pd(hfacac)**.

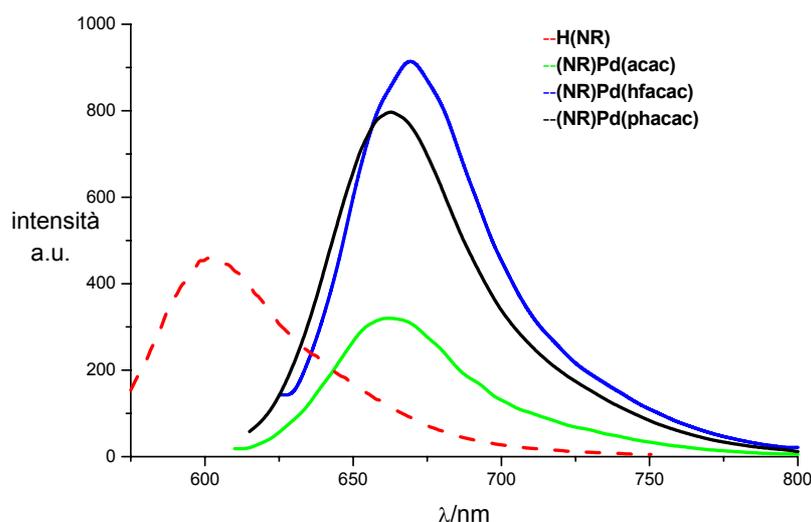


Figura 2.8

L'alta resa quantica di fluorescenza dei complessi è determinata dalle caratteristiche fotofisiche di **H(NR)**. Lo spettro di emissione del legante si sposta verso il rosso con l'aumentare della polarità del solvente²¹ inoltre, il carattere polare del solvente porta ad una notevole diminuzione della resa quantica di luminescenza (**Tabella 2.4**). Un processo in grado di giustificare una dipendenza così rilevante potrebbe essere il trasferimento di carica intramolecolare “twisted”, TICT.²²

Diversi autori attribuiscono al TICT la dipendenza della resa quantica di luminescenza di **H(NR)** dalla polarità del solvente.^{17-18, 25-27}

Il processo di TICT implica il trasferimento intramolecolarmente di un elettrone da un gruppo donatore ad un gruppo accettore e questo è associato ad una torsione, “twist”, intorno al legame che unisce i due gruppi.

A seguito del TICT la molecola si trova nel nuovo stato TICT “più polare” in cui il gruppo donatore ed il gruppo accettore sono disposti perpendicolarmente tra loro.²³ In **H(NR)** il gruppo diamminico agisce da gruppo donatore e il “core” aromatico da gruppo accettore (**Figura 2.9**).

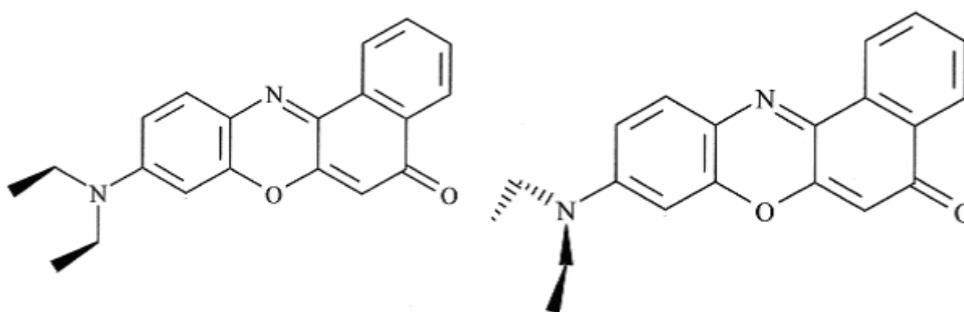


Figura 2.9

L'entità del TICT diminuisce linearmente con l'aumento della viscosità del solvente.²⁴ L'emissione dallo stato di TICT è influenzata dalla disattivazione non radiativa derivante dalla conversione intersistema (ISC) da uno stato di singoletto del TICT ad uno stato di tripletto a minor energia.²⁵ La velocità di conversione intersistema, ICS, dallo stato di singoletto allo stato di tripletto aumenta con la diminuzione della differenza di energia tra i due stati,^{26,27} un aumento della polarità del solvente comporta una diminuzione della differenza di energia tra i due stati e quindi un aumento della velocità di disattivazione di tipo non radiativa del **H(NR)**, ciò è evidenziato da una diminuzione della resa quantica di fluorescenza.

Similmente al legante **H(NR)** la resa quantica di emissione dei complessi **(NR)Pd(acac)**, **(NR)Pd(hfacac)**, **(NR)Pd(phacac)**, è fortemente influenzata dalla polarità del solvente.

Il complesso **(NR)Pd(hfacac)**, presenta in cicloesano una resa quantica di emissione del 50% e in quanto tale essa è la più alta mai riportata in letteratura per complessi di palladio(II).⁵

2.3.2 Caratteristiche fotofisiche dei complessi mononucleari di platino(II)

2.3.2.1 Spettri di assorbimento

I massimi di assorbimento dei complessi mononucleari di platino(II) sono riportati nella seguente **Tabella 2.4** (l'asterisco indica spalle o deboli bande).

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

Complessi	Cicloesano (λ , nm)	Diclorometano (λ , nm)	Metanolo (λ , nm)
(Azo)Pt(acac)	251, 298, 350, 396*, 438*, 458, 540	253, 300, 350, 392*, 448, 522	251, 261*, 306, 353, 393*, 451, 534
(Azo)Pt(hfacac)	246, 283, 335*, 347*, 364, 385, 435, 497*, 526*	246, 282, 348*, 364, 386, 420*, 500,	251*, 262*, 304, 315*, 355, 380*, 467*, 530*
(PhPy)Pt(acac)	253, 269, 278*, 304*, 316*, 329, 349*, 376, 399*	243, 249, 262*, 271*, 280*, 324, 348*, 366*, 393	245, 274, 310, 324*, 359, 390*
(PhPy)Pt(hfacac)	253, 267, 279*, 306*, 319, 329, 374, 405*	243, 252, 266, 282*, 323, 367, 386*	238, 248, 264*, 305*, 322*, 364, 387*
(BhQ)Pt(acac)	250, 281, 303*, 322, 343*, 384, 417*, 438	248, 255*, 277*, 320, 339*, 371, 420	243, 275*, 305*, 320, 371, 411*, 431
(BhQ)Pt(hfacac)	245, 272, 296, 310, 331*, 356*, 391, 413*	242, 271, 293, 303*, 322*, 384, 412	239, 248*, 265*, 298, 322*, 377*, 384, 408*
(NR)Pt(acac)	255, 295*, 333*, 403, 478, 507, 562, 608	260, 300*, 330*, 484*, 516*, 585*, 633	235*, 259, 301, 337*, 515, 605*, 642
(NR)Pt(hfacac)	255, 293*, 320*, 430*, 467, 483, 517*, 558, 605	259, 274*, 301, 336, 427*, 456*, 491, 585*, 635	262, 302, 443*, 538, 618

Tabella 2.4

I complessi contenenti come frammento ciclometallato “Azo”, “PhPy” e “BhQ”, come gli analoghi complessi di palladio(II), non presentano caratteristiche solvatocromiche, mentre i complessi **(NR)Pt(acac)** e **(NR)Pt(hfacac)** mantengono inalterate le caratteristiche solvatocromiche di **H(NR)**.¹⁷

I profili degli spettri di assorbimento dei complessi di platino(II) risultano essere pressoché identici ai profili spettrali degli analoghi complessi di palladio(II); le bande di assorbimento sono leggermente spostate a lunghezze d’onda superiori, ad esempio, il complesso **(PhPy)Pd(hfacac)** presenta massimi di assorbimento a 263, 314, 341*, 368* nm che nel caso dell’omologo complesso di platino(II) si spostano a 243, 252, 266, 282*, 323, 367, 386* nm (**Figura 2.10**).

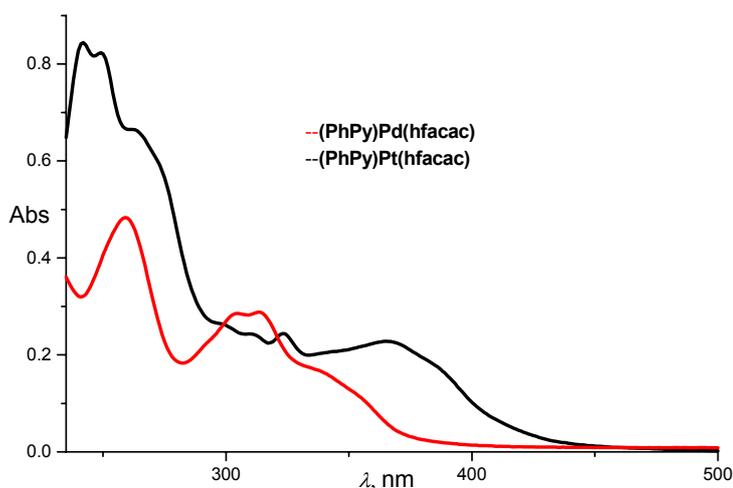


Figura 2.10

Le bande a valori inferiori ai 300 nm, (**Tabella 2.5**), sono identiche a quelle del legante non complessato (sono quindi transizioni centrate sul legante) mentre le bande oltre i 300 nm potrebbero essere attribuite a transizioni intralegante perturbate dal metallo.

	Cicloesano (λ , nm)	Diclorometano (λ , nm)	Metanolo (λ , nm)
H(Azo)	319, 338*, 346*, 450	320, 332*, 450	282*, 317, 329*, 346*, 443
H(PhPy)	249, 257*, 275, 286*, 297	247, 276, 298*	244, 276, 296*
H(BhQ)	248*, 259*, 265, 269, 278*, 295, 315, 321, 330, 338, 345	243*, 259*, 266, 282*, 295*, 314, 330, 346	233*, 264, 282*, 331, 345
H(NR)	257, 290, 300, 490, 510	262, 304, 538	264, 290*, 554

Tabella 2.5

Nella **Figura 2.11** è riportato lo spettro di assorbimento, registrato in diclorometano, di **H(NR)** e dei complessi **(NR)Pt(acac)** e **(NR)Pt(hfacac)**. Analogamente ai complessi di palladio(II), è possibile attribuire le intense bande a lunghezze d'onda superiori ai 608 nm e le bande a lunghezze d'onda inferiori a 340 nm a transizioni LC perturbate dal metallo.

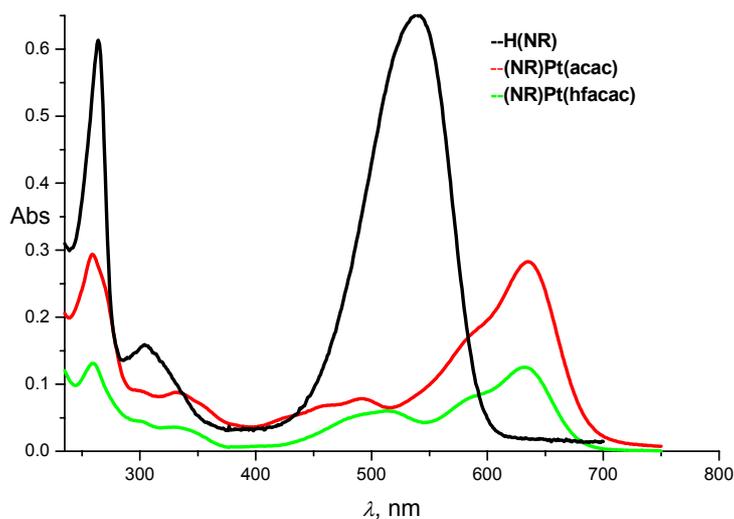


Figura 2.11

2.3.2.2 Spettri di emissione

Le caratteristiche emissive dei complessi **(NR)Pt(acac)** e **(NR)Pt(hfacac)** sono riportate nella seguente **Tabella 2.6** (l'asterisco indica spalle o deboli bande).

Complessi	Solvente	λ_{em} (nm)	Φ (%)
(NR)Pt(acac)	Cicloesano ^a	-	-
	Diclorometano	680	1
	Metanolo	711	0.3
(NR)Pt(hfacac)	Cicloesano	616, 666*	15
	Diclorometano	688	3
	Metanolo	704	<10 ⁻⁴

Tabella 2.6, ^a in cicloesano il complesso **(NR)Pt(acac)** non è solubile

I complessi, **(NR)Pt(acac)** e **(NR)Pt(hfacac)**, presentano una resa quantica di luminescenza inferiore rispetto agli omologhi complessi di palladio(II), (andamento

comunque attenuato dalla presenza del gruppo esafluoroacetilacetato) mentre resta invariata la dipendenza della resa quantica di luminescenza dalla polarità del solvente.

Tutti i complessi mononucleari di palladio(II) e platino(II) emettono a bassa temperatura, 77 K, i profili spettrali (**Figura 2.12**) sono ben risolti e molto strutturati, caratteristiche queste tipiche delle emissioni originate da transizioni localizzate sul legante (LC) unite a transizioni con trasferimento di carica dal metallo al legante (MLCT).^{9,28}

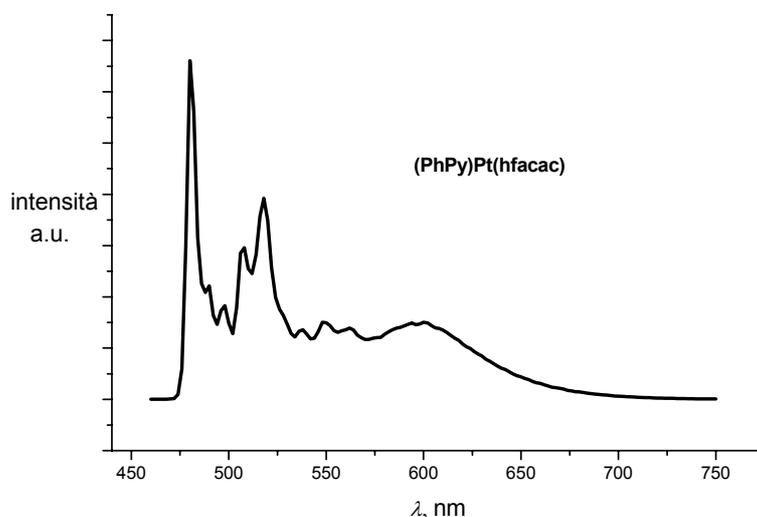


Figura 2.12

2.4 Proprietà elettrochimiche dei complessi ciclometallati

Sono state analizzate le proprietà elettrochimiche dei complessi di palladio(II) e platino(II) con l'intento di analizzare gli effetti dei leganti ciclometallati, (**H(Azo)**, **H(PhPy)**, **H(BhQ)** e **H(NR)**), dei leganti ancillari (acetilacetone ed esafluoroacetilacetone) e dei metalli, (palladio(II) e platino(II)), sui potenziali di ossidazione e di riduzione dei complessi. Una stima della localizzazione e dell'energia degli orbitali di frontiera (HOMO-LUMO) è stata inoltre proposta combinando spettri UV/visibile e misure di voltammetria ciclica.

2.4.1 Proprietà elettrochimiche dei complessi mononucleari di palladio(II)

Nella **Tabella 2.7** sono riportati i valori dei potenziali per l'ossidazione dei complessi (il complesso contenente come legante ancillare il difenilacetilacetone, **(NR)Pd(phacac)**, è risultato poco solubile nei solventi utilizzati per l'analisi elettrochimica).³⁰

Tutti i complessi presentano una ossidazione monoelettronica irreversibile; l'introduzione del gruppo esafluoroacetilacetato comporta un aumento dei potenziali a cui si osserva l'ossidazione, 400-513 mV, per i complessi contenenti come frammento ciclometalato "Azo", "PhPY" e "BhQ", mentre, per i complessi **(NR)Pd(acac)** e **(NR)Pd(hfacac)** l'aumento è di solo 100 mV.

<i>Complessi di Pd(II)</i>	<i>Ossidazione, E^{OX} (V)²⁹</i>
(Azo)Pd(acac)	0.82
(Azo)Pd(hfacac)	1.33
(PhPy)Pd(acac)	0.68
(PhPy)Pd(hfacac)	1.18
(BhQ)Pd(acac)	0.55
(BhQ)Pd(hfacac)	0.95
(NR)Pd(acac)	0.48
(NR)Pd(hfacac)	0.57

Tabella 2.7

Nella **Tabella 2.8** sono riportati i valori dei potenziali a cui si osserva la riduzione.²⁹ I complessi **(Azo)Pd(acac)**, **(PhPy)Pd(hfacac)**, **(NR)Pd(acac)** e **(NR)Pd(hfacac)** sono caratterizzati da un processo di riduzione monoelettronico reversibile, gli altri complessi presentano una riduzione irreversibile o quasi reversibile.

<i>Complessi di Pd(II)</i>	<i>Riduzione, E^{Rid} (V)²⁹</i>
(Azo)Pd(acac)	-1.33 (R) ^a
(Azo)Pd(hfacac)	-1.50 (Irr) ^b
(PhPy)Pd(acac)	-2.49 (Irr) ^b
(PhPy)Pd(hfacac)	-1.63 (R) ^a
(BhQ)Pd(acac)	-2.20 (Irr) ^b
(BhQ)Pd(hfacac)	-1.35 (Irr) ^b
(NR)Pd(acac)	-1.13 (R) ^a
(NR)Pd(hfacac)	-1.12 (R) ^a

Tabella 2.8

^a(R) = riduzione reversibile, ^b (Irr) = riduzione irreversibile, ^c (QR) = riduzione quasi reversibile

La presenza del gruppo esafluoroacetilacetone determina un aumento dei valori dei potenziali a cui si osserva la riduzione, 800-900 mV, per i complessi **(PhPy)Pd(acac)** e **(BhQ)Pd(acac)**, un aumento di 180 mV per i complessi **(Azo)Pd(acac)** e un incremento di 7 mV, per i complessi **(NR)Pd(acac)**.

Nella **Tabella 2.9** vengono riportati i valori di energia stimati per HOMO e LUMO. L'HOMO nei complessi è fortemente influenzato dalla presenza del gruppo elettrone-attrattore, l'esafluoroacetilacetone infatti determina un innalzamento del valore dell'HOMO di 0.45 eV. Ancor più rilevante è l'effetto dell'esafluoroacetilacetone sul LUMO, esso determina un innalzamento di circa 0.85 eV per **(PhPy)Pd(acac)** e **(BhQ)Pd(acac)**; mentre non comporta alcun effetto rilevante sull'HOMO e sul LUMO negli omologhi complessi del Rosso Nilo.

<i>Complessi di Pd(II)</i>	<i>HOMO, (eV)</i>	<i>LUMO, (eV)</i>
(Azo)Pd(acac)	5.68	3.47
(Azo)Pd(hfacac)	6.13	3.65
(PhPy)Pd(acac)	5.58	2.31
(PhPy)Pd(hfacac)	5.95	3.17
(BhQ)Pd(acac)	5.35	2.60
(BhQ)Pd(hfacac)	5.75	3.45
(NR)Pd(acac)	5.28	3.67
(NR)Pd(hfacac)	5.37	3.68

Tabella 2.9

^a(R) = riduzione reversibile, ^b (Irr) = riduzione irreversibile, ^c (QR) = riduzione quasi reversibile

2.4.2 Proprietà elettrochimiche dei complessi mononucleari di platino(II)

Nella **Tabella 2.10** sono riportati i valori dei potenziali per l'ossidazione dei complessi. Si può così osservare che essi mostrano una ossidazione monoelettronica irreversibile e si ossidano più facilmente degli omologhi di palladio(II), ad esempio **(Azo)Pd(acac)** presenta un potenziale di 820 mV contro i 647 mV di **(Azo)Pt(acac)**. Analogamente ai complessi di palladio(II) l'introduzione del gruppo esafluoroacetilacetato comporta un aumento del potenziale di ossidazione.

<i>Complessi di Pt(II)</i>	<i>Ossidazione, E^{OX} (V)²⁹</i>
(Azo)Pt(acac)	0.65
(Azo)Pt(hfacac)	0.98
(PhPy)Pt(acac)	0.34
(PhPy)Pt(hfacac)	0.67
(BhQ)Pt(acac)	0.38
(BhQ)Pt(hfacac)	0.87
(NR)Pt(acac)	0.33
(NR)Pt(hfacac)	0.48

Tabella 2.10

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

Nella **Tabella 2.11** sono riportati i valori dei potenziali ai quali si osserva la riduzione. I complessi **(Azo)Pt(acac)**, **(PhPy)Pt(acac)**, **(PhPy)Pt(hfacac)**, **(NR)Pt(acac)** e **(NR)Pt(hfacac)** sono caratterizzati da un processo di riduzione monoelettronico reversibile mentre gli altri complessi presentano una riduzione irreversibile o quasi reversibile.

<i>Complessi di Pt(II)</i>	<i>Riduzione, E^{Rid} (V)²⁹</i>
(Azo)Pt(acac)	-1.40 (R) ^a
(Azo)Pt(hfacac)	-1.23 (Irr) ^b
(PhPy)Pt(acac)	-2.40 (R) ^a
(PhPy)Pt(hfacac)	-1.49 (R) ^a
(BhQ)Pt(acac)	-2.19 (Irr) ^a
(BhQ)Pt(hfacac)	-1.46 (QR) ^c
(NR)Pt(acac)	-1.13 (R) ^a
(NR)Pt(hfacac)	-1.13 (R) ^a

Tabella 2.11

^a(R) = riduzione reversibile, ^b (Irr) = riduzione irreversibile, ^c (QR) = riduzione quasi reversibile

Il metallo, palladio(II) o platino(II), esercita un'influenza trascurabile sui potenziali di riduzione dei complessi.

Nella **Tabella 2.12** sono riportati i valori di energia stimati per HOMO e LUMO. L'esafluoroacetilacetone determina un innalzamento dell'HOMO meno pronunciato rispetto all'effetto esercitato sugli omologhi complessi di palladio(II), ed un innalzamento del LUMO, ad eccezione del caso di **(NR)Pt(acac)** per il quale non si registra una influenza rilevante.

<i>Complessi di Pt(II)</i>	<i>HOMO, (eV)</i>	<i>LUMO, (eV)</i>
(Azo)Pt(acac)	5.45	3.40
(Azo)Pt(hfacac)	5.78	3.57
(PhPy)Pt(acac)	5.14	2.4
(PhPy)Pt(hfacac)	5.47	3.31
(BhQ)Pt(acac)	5.18	2.60
(BhQ)Pt(hfacac)	5.67	3.34
(NR)Pt(acac)	5.13	3.67
(NR)Pt(hfacac)	5.28	3.67

Tabella 2.12

2.5 Determinazione computazionale dei livelli energetici degli orbitali di frontiera dei complessi ciclometallati

Per i complessi mononucleari di palladio(II) e platino(II) sono stati effettuati calcoli TD-DFT (i dati computazionali sono stati ottenuti utilizzando il programma Gaussian 98, le geometrie sono state ottimizzate utilizzando il funzionale di scambio-correlazione B3LYP ed il set di base 6-31G(d)) concernenti la localizzazione e l'energia degli orbitali molecolari³⁰ al fine di confrontare e sostenere l'indagine sperimentale.

I risultati ottenuti sono poi stati discussi e confrontati con i dati derivanti dagli spettri elettronici e dalle misure di voltammetria ciclica.

2.5.1 Complessi mononucleari di palladio(II)

Nella **Tabella 2.13** sono riportati i valori calcolati per HOMO e LUMO.

Per i complessi **(Azo)Pd(acac)**, **(PhPy)Pd(acac)**, **(BhQ)Pd(acac)** e **(Azo)Pd(hfacac)**, **(PhPy)Pd(hfacac)**, **(BhQ)Pd(hfacac)** l'HOMO è sempre localizzato principalmente sul frammento ciclometallato, (**Figura 2.13 a**).

<i>Complessi di Pd(II)</i>	<i>HOMO, (eV)</i>	<i>LUMO, (eV)</i>
(Azo)Pd(acac)	5.95	3.02
(Azo)Pd(hfacac)	6.34	3.53
(PhPy)Pd(acac)	5.97	1.64
(PhPy)Pd(hfacac)	6.78	3.11
(BhQ)Pd(acac)	5.87	1.84
(BhQ)Pd(hfacac)	6.59	3.12
(NR)Pd(acac)	5.95	3.01
(NR)Pd(hfacac)	6.34	3.57

Tabella 2.13

Negli acetilacetoni, il LUMO è localizzato sul frammento ciclometallato (**Figura 2.13 b**) mentre è localizzato sul frammento esafluoroacetilacetone quando il gruppo CH₃ è sostituito con CF₃.

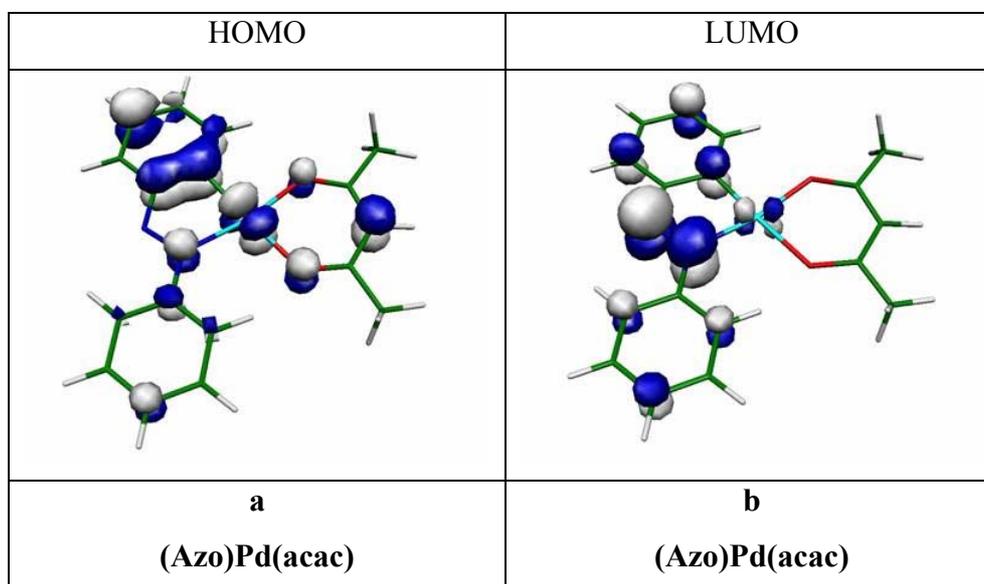


Figura 2.13

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

Per i complessi del Rosso Nilo, **(NR)Pd(acac)** e **(NR)Pd(hfacac)**, HOMO è localizzato sul frammento ciclometallato (**Figura 2.14 a**).

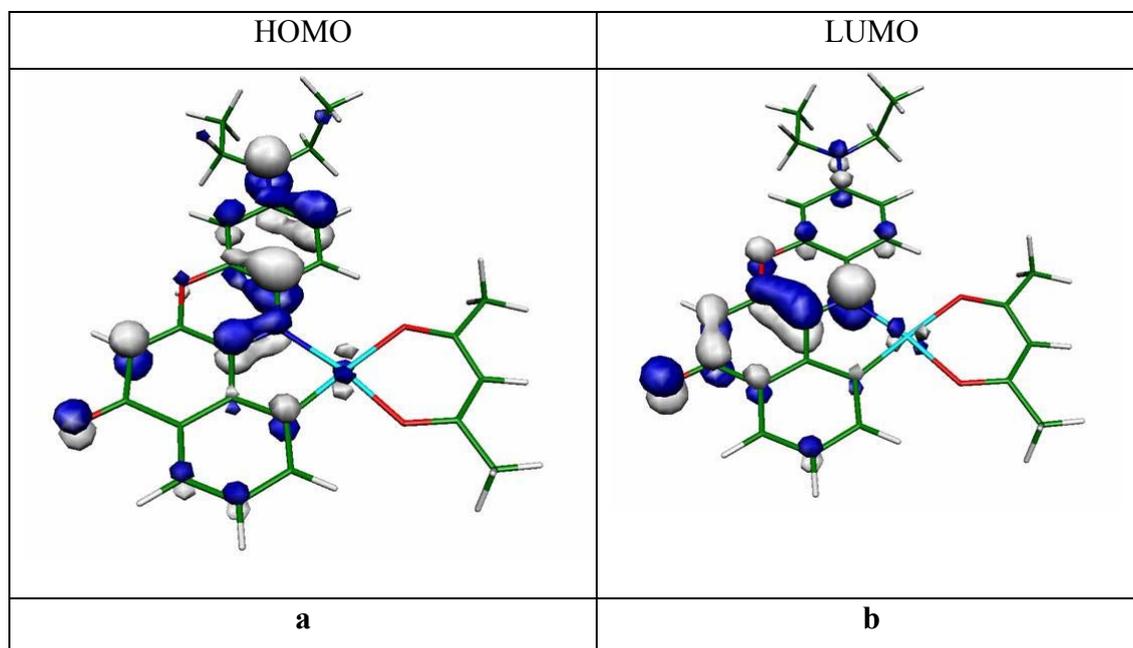


Figura 2.14

Il LUMO nel complesso **(NR)Pd(acac)** è localizzato sul frammento ciclometallato (**Figura 2.14 b**) mentre nel complesso contenente esafluoroacetilacetone, **(NR)Pd(hfacac)**, il LUMO è delocalizzato sull'intera molecola.

Ne segue che i primi stati eccitati di singoletto a minor energia (S_1) ed (S_2), (**Figura 2.15**), nel complesso **(NR)Pd(hfacac)**, sono popolati mediante trasferimento di carica dal Rosso Nilo al frammento esafluoroacetilacetone (S_1) e dal Rosso Nilo ad orbitali localizzati sul frammento esafluoroacetilacetone (S_2). Tale stato S_2 è responsabile della prima più intensa banda di assorbimento.

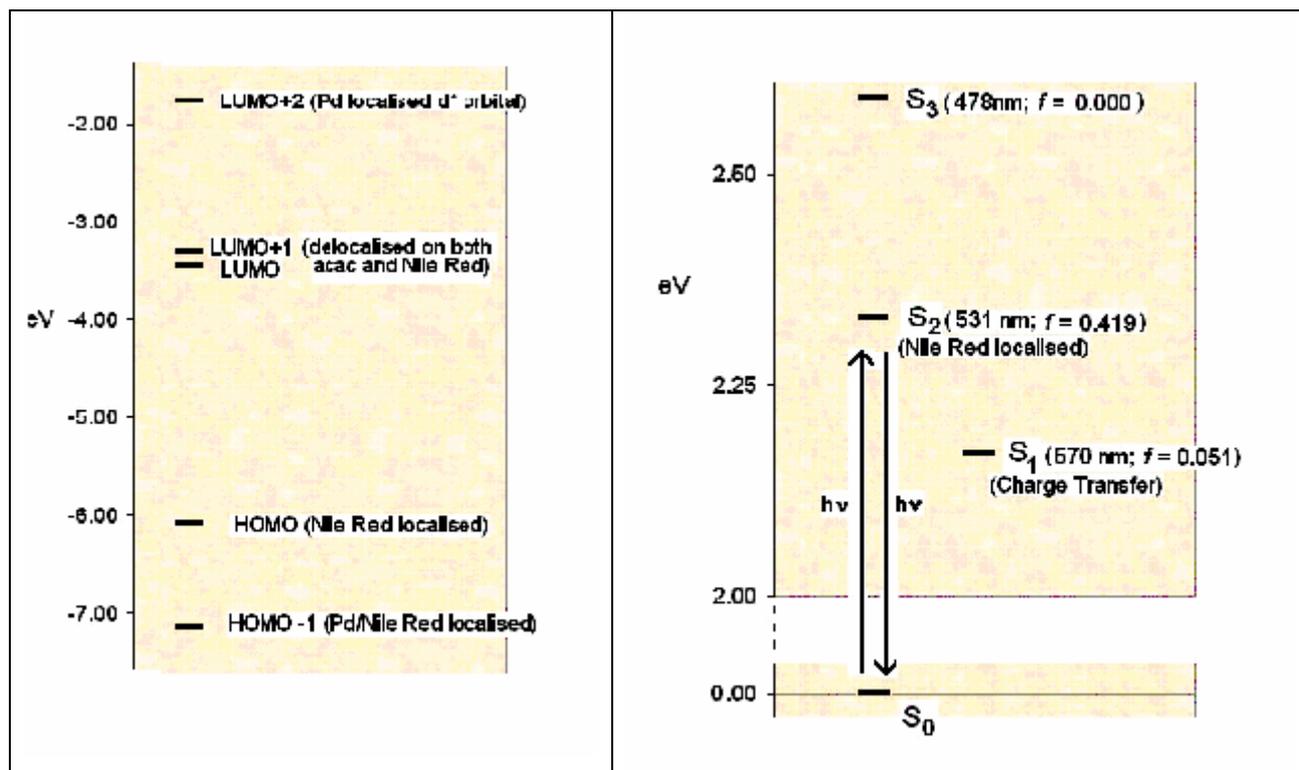


Figura 2.15

2.5.2 Complessi mononucleari di platino(II)

I valori di energia dell'HOMO e del LUMO sono riportati nella **Tabella 2.14**.

<i>Complessi di Pt(II)</i>	<i>HOMO, (eV)</i>	<i>LUMO, (eV)</i>
(Azo)Pt(acac)	5.85	3.0
(Azo)Pt(hfacac)	6.32	3.60
(PhPy)Pt(acac)	5.77	1.66
(PhPy)Pt(hfacac)	6.59	3.24
(BhQ)Pt(acac)	5.69	1.86
(BhQ)Pt(hfacac)	6.45	3.25
(NR)Pt(acac)	5.85	3.02
(NR)Pt(hfacac)	6.32	3.60

Tabella 2.14

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

Il metallo, palladio(II) o platino(II), esercita una debole influenza nella localizzazione energetica degli orbitali di frontiera, mentre l'introduzione del gruppo esafluoroacetilacetone comporta, analogamente ai complessi di palladio(II), la localizzazione dell'HOMO sul frammento ciclometallato, "Azo", "PhPy" e "BhQ", e del LUMO sul legante ancillare, esafluoroacetilacetone; ad eccezione del complesso di "NR" per il quale l'introduzione del gruppo CF₃ comporta la delocalizzazione del LUMO sull'intera molecola.

2.6 Confronto tra i dati di spettroscopia UV/Vis e voltammetria ciclica con i dati ottenuti per via computazionale

I dati ottenuti tramite misure di spettroscopia UV/visibile e di voltammetria ciclica risultano del tutto in accordo con i calcoli TD-DFT; lo studio combinato ha consentito di testare gli effetti dei leganti ciclometallati (**H(Azo)**, **H(PhPy)**, **H(BhQ)** e **H(NR)**) dei leganti ancillari (acetilacetone ed esafluoroacetilacetone) e dei metalli (palladio(II) e platino(II)) sulla localizzazione dei livelli energetici degli orbitali di frontiera (HOMO-LUMO).

Nei complessi contenenti come legante ciclometallato **H(Azo)**, **H(PhPy)**, **H(BhQ)** e **H(NR)** e come legante ancillare l'acetilacetone HOMO e LUMO risultano entrambi localizzati principalmente sul frammento ciclometallato.

L'introduzione del gruppo elettron-attrattore, esafluoroacetilacetone determina nei complessi **(Azo)Pd(hfacac)**, **(PhPy)Pd(hfacac)**, **(BhQ)Pd(hfacac)** ed **(Azo)Pt(hfacac)**, **(PhPy)Pt(hfacac)**, **(BhQ)Pt(hfacac)** la localizzazione dell'HOMO sul frammento ciclometallato e del LUMO sul legante ancillare ne deriva che questi complessi potrebbero possedere proprietà di fotogenerazione; nei complessi di **H(NR)** il gruppo esafluoroacetilacetone comporta la delocalizzazione del LUMO sull'intera molecola.

2.7 Procedure di sintesi

2.7.1 Sintesi dei complessi binucleari di palladio(II)

La sintesi dei complessi binucleari con due gruppi acetato a ponte è stata effettuata seguendo la procedura riportata in letteratura;¹ sarà descritta dettagliatamente solo la sintesi del complesso [(Azo)Pd(μ -OAc)]₂; per tutti gli altri complessi verranno riportati solo i dati analitici.

[(Azo)Pd(μ -OAc)]₂

Ad una soluzione di acetato di palladio (2.79 mmol, 0.62 g) in acido acetico (35 mL) si aggiunge l'azobenzene (2.74 mmol, 0.50 g); la miscela di reazione viene riscaldata fino a 55°C, immediatamente dopo l'aggiunta dell'azobenzene la soluzione si scurisce notevolmente. Dopo 3 h, il grezzo di reazione viene filtrato e il solvente è eliminato a pressione ridotta. L'acido acetico residuo è eliminato tramite l'azeotropo cicloesano-metanolo. Il prodotto risultante è un solido microcristallino di colore nero che viene purificato per ricristallizzazione da cloroformio-metanolo. Resa 0.70 g (67%). P.f. 188 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 1414 (stretching simmetrico C-O), 1579 (stretching asimmetrico C-O). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 2.06 (s, 6H, -CCH₃), 6.50 (dd, 2H, J = 7.97 Hz, H¹⁰), 6.80 (td, 2H, J = 7.96 Hz, H⁹), 7.14 (td, 2H, J = 7.58 Hz, H⁸), 7.24 (m, 6H, H^{3,4,5}), 7.35 (m, 4H, H^{6,2}), 7.71 (dd, 2H, J = 7.58 Hz, H⁷). Analisi calcolata (%) per C₂₈H₂₄O₄N₄Pd₂: C, 48.51; H, 3.49; N, 8.08; sperimentale (%): C, 48.43; H, 3.42; N, 8.13

[(PhPy)Pd(μ -OAc)]₂

Solido giallo. Resa: 0.68 g, 95%. P.f. 295 °C_{dec.} IR (KBr, cm⁻¹): ν =, 685, 738, 1025, 1274, 1416 (stretching simmetrico C-O), 1571 (stretching asimmetrico C-O) 3042. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 2.27 (s, 6H, CCH₃), 6.44 (m, 2H, H³), 6.84 (m, 6H, H^{6,7,8}), 6.92 (dd, 2H, H⁹), 7.08 (d, 2H, H⁵), 7.37 (td, 2H, H⁴), 7.87 (dd, 2H, H²). Analisi calcolata (%) per C₂₆H₂₂O₄N₂Pd₂: C, 48.45; H, 3.47; N, 4.38; sperimentale (%): C, 48.85; H, 3.41; N, 4.69.

[(BhQ)Pd(μ -OAc)]₂

Solido giallo. Resa: 0.80 g, 88%. P.f. > 270 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 708, 751, 1451 (stretching simmetrico C-O), 1564 (stretching asimmetrico C-O), 1620, 2851, 2920, 3038. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 2.45 (s, 6H, CCH₃), 6.48 (dd, 2H, H³), 6.96 (d, 2H, H⁵), 7.25 (m, 6H, H^{6,7,a}), 7.08 (dd, 2H, H⁸), 7.45 (dd, 2H, H⁴), 7.82 (dd, 2H, H²). Analisi calcolata (%) per C₃₀H₂₂O₄N₂Pd₂: C, 52.42; H, 3.23; N, 4.08; sperimentale (%): C, 52.49; H, 3.28; N, 4.42.

[(NR)Pd(μ -OAc)]₂

Solido blu. Resa: 0.56 g (74%). P.f. 340 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 1020, 1095, 1190, 1380, 2973 1491 (stretching simmetrico C-O), 1547 (stretching asimmetrico C-O), (stretching alifatici CH), 1635 (stretching C=O). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 1.99 (s, 6H, -CCH₃), 2.28 (t, 12H, N-CH₂-CH₃), 3.46 (q, 8H, N-CH₂-CH₃), 6.09 (s, 2H, H⁶), 6.17 (d, 2H, H⁸), 6.34 (dd, 2H, H¹⁰), 6.60 (t, 2H, H³), 6.76 (dd, 2H, H²), 7.37 (dd, 2H, H⁴), 7.70 (d, 2H, H¹¹). Analisi calcolata (%) per C₄₄H₄₀O₈N₄Pd₂: C, 54.73; H, 4.18; N, 5.80; sperimentale (%): C, 54.88; H, 4.10; N, 6.12.

2.7.2 Sintesi dei complessi mononucleari di palladio(II)

2.7.2.1 Chelanti monoanionici

Preparazione di **2,4-pentadionato di potassio**, K(acac)

Ad una soluzione di idrossido di potassio (0.03 mmol, 1.52 g) in etanolo (20 mL) viene aggiunto il 2,4-pentadione (0.03 mmol, 2.71 g); si osserva l'istantanea formazione di un precipitato bianco. La miscela di reazione viene mantenuta in corrente di azoto, a temperatura ambiente per 20 min; trascorso tale tempo la miscela viene raffreddata e il solido formatosi viene filtrato e lavato con etanolo. Si ottiene così desiderato sotto forma di un solido bianco. Resa 2.70 g (70%). P.f. 310 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 908, 1009, 1459 (stretching simmetrico C—O), 1570 (stretching asimmetrico C—O), 1618, 1722, 3230. Analisi calcolata (%) per C₅H₇O₂K: C, 43.45; H, 5.1; sperimentale (%): C, 43.30; H, 5.27.

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

Preparazione di **1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentadionato di sodio**, Na(acac)

La procedura seguita nella preparazione di questo sale è quella riportata in letteratura.³ Ad una soluzione di 1,1,1,5,5,5-2,4-pentadione (1.77 mmol, 0.37 g) in etanolo (8 mL) viene aggiunto l'idrossido di sodio (1.77 mmol, 0.71 g) disciolto in 1.50 mL di acqua; la soluzione, inizialmente di colore giallo, diventa incolore ed è agitata a temperatura ambiente per 1 h. Il prodotto di reazione è ottenuto evaporando il solvente a pressione ridotta e riprendendo il grezzo di reazione da etanolo. Si ottiene, dopo essiccazione sotto vuoto, un solido di colore bianco. Resa 0.28 g (70%). P.f. 293 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1494$ (stretching simmetrico C—O), 1504 (stretching asimmetrico C—O), 3416.

La sintesi dei complessi mononucleari di palladio(II) è stata effettuata utilizzando una procedura riportata in letteratura,¹ per i derivati contenenti il legante monoanionico esafluoroacetilacetone è stato necessario prolungare i tempi di reazione, 4-6 giorni.^{4,5} Sarà descritta dettagliatamente solo la sintesi relativa al complesso **(Azo)Pd(acac)**; per tutti gli altri complessi verranno riportati solo i dati analitici.

(Azo)Pd(acac)

Ad una sospensione di $[(\text{Azo})\text{Pd}(\mu\text{-OAc})]_2$ (0.25 mmol, 0.17 g) in etanolo (10 mL) viene aggiunta una soluzione etanolica contenente 2,4-pentadionato di potassio (0.48 mmol, 0.11 g). La sospensione è mantenuta sotto agitazione per 20 h; quindi il solido formatosi viene filtrato, lavato con etanolo e ricristallizzato da cloroformio/etanolo. Si ottiene un prodotto microcristallino giallo. Resa: 0.65 g (81%). P. f. 188 °C_{dec.} IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 686, 766, 934, 1024, 1235, 1269, 1394, 1515$ (stretching simmetrico C—O), 1574 (stretching asimmetrico C—O), 3052, 3074. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): $\delta = 2.01$ (s, 3H, CH₃-CO), 2.12 (s, 3H, -CH₃-CO), 5.43 (s, 1H, CH=C(CH₃), 7.23 (m, 2H, H^{4,10}), 7.48 (m, 3H, H^{3,5,9}), 7.59 (dd, 1H, $J = 1.13$ Hz, $J = 8.88$ Hz, H⁸), 7.93 (dd, 1H, $J = 4.53$ Hz, $J = 9.07$ Hz, H⁷), 8.03 (ddd, 2H, $J = 1.51$ Hz, $J = 4.91$ Hz, $J = 8.15$ Hz, H^{2,6}). Analisi calcolata (%) per C₁₇H₁₆O₂NPd: C, 52.85; H, 4.18; N, 7.26; sperimentale (%): C, 52.93; H, 4.16; N, 7.28.

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

(Azo)Pd(hfacac)

Solido arancio. Resa: 0.12 g (76%). P.f. 188 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1050, 1105, 1208, 1270, 1347, 1476$ (stretching simmetrico C—O), 1555 (stretching asimmetrico C—O), 1636, 3062. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 6.20$ (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)$), 7.48 (m, 3H), 7.57 (m, 2H), 7.56 (dd, 1H), 7.957.90 (m, 3H). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_6\text{Pd}$: C, 41.28; H, 2.04; N, 5.66; sperimentale (%): C, 41.51; H, 2.13; N, 5.85.

(PhPy)Pd(acac)

Solido giallo. Resa: 0.15 g (90%). P.f. 256 °C_{dec.} IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 611, 758, 1022, 1159, 1263, 1397, 1485$ (stretching simmetrico C—O), 1577 (stretching asimmetrico C—O), 1606, 3042, 3101. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 2.06$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 2.11 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 5.41 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$), 7.15 (m, 3H, $\text{H}^{3,7,8}$), 7.43 (dd, 1H, H^5), 7.61 (dd, 1H, H^6), 7.64 (dd, 1H, H^9), 7.81 (td, 1H, H^4), 8.78 (dd, 1H, H^2). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NPd}$: C, 53.43; H, 4.20; N, 3.89; sperimentale (%): C, 53.09; H, 4.10; N, 4.10.

(PhPy)Pd(hfacac)

Solido giallo. Resa: 0.15 g (78%). P.f. 205 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 686, 749, 1047, 1097, 1260, 1342, 1489$ (stretching simmetrico C—O), 1513 (stretching asimmetrico C—O), 1608, 1637, 3055, 3126. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 6.20$ (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)$), 7.19 (m, 3H), 7.48 (m, 2H), 7.63 (d, 1H), 7.83 (td, 1H), 8.45 (d, 1H). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2\text{F}_6\text{Pd}$: C, 41.09; H, 1.94; N, 3.00; sperimentale (%): C, 41.37; H, 1.78; N, 3.33.

(BhQ)Pd(acac)

Solido giallo. Resa: 0.13 g (78%). P.f. 285 °C_{dec.} IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 620, 713, 933, 1022, 1140, 1262, 1327, 1395, 1509$ (stretching simmetrico C—O), 1584 (stretching asimmetrico C—O), 1618, 1912, 3038. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 2.12$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 2.17 (s, 3H, $\text{-CH}_3\text{-CO}$), 5.46 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$), 7.54 (m, 5H, $\text{H}^{3,5,6,7,8}$), 7.74 (td, 1H, H^9), 8.28 (dd, 1H, H^4), 8.95 (dd, 1H,

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

H²). Analisi calcolata (%) per C₁₈H₁₅O₂NPd: C, 56.39; H, 3.95; N, 3.66; sperimentale (%): C, 56.72; H, 3.99; N, 3.56.

(BhQ)Pd(hfacac)

Solido giallo. Resa: 0.15 g (70%). P.f. 294 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 688, 707, 827, 1093, 1151, 1267, 1327, 1404, 1481 (stretching simmetrico C—O), 1456 (stretching asimmetrico C—O), 1546, 1634, 3054, 3131. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 6.20 (s, 1H, CH=C(CF₃)), 7.5 (m, 3H), 7.71 (m, 2H), 7.75 (d, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.65 (bs, 1H). Analisi calcolata (%) per C₁₈H₉O₂F₆NPd: C, 43.97; H, 1.84; N, 2.85; sperimentale (%): C, 43.73; H, 2.01; N, 3.13.

(NR)Pd(acac)

Solido blu. Resa: 0.13 g (83%). P.f. 287 °C_{dec}. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 611, 772, 856, 1021, 1057, 1192, 1353, 1411, 1489 (stretching simmetrico C—O), 1514 (stretching asimmetrico C—O), 1610 (stretching C=O), 1638, 2900-2930 (stretching alifatici) 3064. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 1.25 (t, 6H, NCH₂CH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃-CO), 2.10 (s, 3H, CH₃-CO), 3.42 (q, 4H, NCH₂CH₃), 5.40 (s, 1H, CH=C(CH₃)), 6.19 (s, 1H, H⁶), 6.35 (d, 1H, H⁸), 6.43 (dd, 1H H¹⁰), 7.31 (t, 1H, H³), 7.61 (dd, 1H, H²), 7.73 (dd, 1H, H⁴), 8.90 (d, 1H, H¹¹). Analisi calcolata (%) per C₂₅H₂₄O₄N₂Pd: C, 57.43; H, 4.63; N, 5.36; sperimentale (%): C, 57.46; H, 4.62; N, 5.55.

(NR)Pd(hfacac)

Solido blu. Resa: 0.19 g (61%). P.f. >340 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 1020, 1099, 1145, 1210, 1356, 1415, 1472 (stretching simmetrico C—O), 1590 (stretching asimmetrico C—O), 1637 (stretching C=O), 2985 (stretching alifatici). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 1.26 (t, 6H, NCH₂CH₃), 3.47 (q, 4H, NCH₂CH₃), 6.14 (s, 1H, CH=C(CF₃)), 6.16 (s, 1H, H⁶), 6.36 (d, 1H, H⁸), 6.42 (d, 1H, H¹⁰), 6.45 (t, 1H, H³), 7.34 (d, 1H, H²), 7.68 (d, 1H, H⁴), 8.34 (d, 1H, H¹¹). Analisi calcolata (%) per C₂₅H₁₈N₂O₄F₆Pd C, 47.60; H, 2.88; N, 4.44; sperimentale (%): C, 47.56; H, 2.69; N, 4.40.

(NR)Pd(phacac)

Solido blu. Resa: 0.15 g (86%). P.f. > 300 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1021, 1096, 1121, 1251, 1383, 1451, 1486$ (stretching simmetrico C—O), 1590 (stretching asimmetrico C—O), 1637 (stretching C=O), 2969 (stretching alifatici). Non è stato possibile registrare gli spettri ^1H NMR a causa della scarsa solubilità del composto nei comuni solventi.

2.7.3 Sintesi dei complessi binucleari di platino(II)

2.7.3.1 Sintesi dl precursore metallico

Preparazione di $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$

Il complesso allilico $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$ è stato preparato seguendo la procedura riportata in letteratura.¹⁰

Ad una soluzione di acetato di sodio (12 mmol, 1.63 g) in etanolo (20 mL) viene aggiunto l'1-cloro-2-metilprop-2-ene (204 mmol, 18.50 g) ed il tetracloroplatinato(II) di potassio (0.60 mmol, 0.25 g) disciolto in acqua (3 ml); la soluzione è mantenuta sotto agitazione, a 60 °C, in corrente di azoto per circa 2.30 h. Dopo raffreddamento la soluzione viene riportata a secchezza a pressione ridotta. Il grezzo di reazione viene estratto da diclorometano e successivamente gli estratti organici vengono anidrificati su sodio solfato. Dopo evaporazione del solvente, si ottiene un prodotto giallo. Resa: 0.17 g (76%). P.f. 150 °C_{dec}. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1376$ (bending simmetrico CH_3), 1439 (bending asimmetrico CH_3), 2980 (stretching simmetrico CH_2). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 2.13$ (s, $J_{\text{(H-Pt)}} = 86 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}^{1,4}$), 2.18 (s, 6H, CH_3), 3.67 (s, $J_{\text{(H-Pt)}} = 39 \text{ Hz}$, 4H, $\text{H}^{2,3}$). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Pt}_2$: C, 17.05; H, 2.45%; sperimentale (%): C, 18.30; H, 2.68.

$[(\text{Azo})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2]$

Ad una soluzione di $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$ (0.30 mmol, 0.17 g) in cloroformio (18 mL) si aggiunge l'azobenzene (0.6 mmol, 0.11 g); la miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione a 60 °C per 32 h. Dopo raffreddamento della sospensione risultante, il solido formatosi viene filtrato e successivamente lavato con cloroformio. Si ottiene un solido marrone. Resa: 0.18 g (72%). P.f. 300 °C. IR (KBr, cm^{-1}):

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

$\nu = 578, 714, 760, 1304, 1359, 1458$. Analisi calcolata (%) per $C_{24}H_{18}N_4Cl_2Pt_2$: C, 34.97; H, 2.18; N, 6.8; sperimentale (%): C, 34.92; H, 2.22; N, 6.84. Non è stato possibile registrare gli spettri 1H NMR a causa della scarsa solubilità del composto nei comuni solventi.

La sintesi degli altri complessi è stata effettuata utilizzando una procedura modificata riportata in letteratura.⁹ Sarà descritta dettagliatamente solo la sintesi relativa al complesso $[(PhPy)Pt(\mu-Cl)]_2$; per tutti gli altri complessi verranno riportati solo i dati analitici.

$[(PhPy)Pt(\mu-Cl)]_2$

Ad una soluzione di K_2PtCl_4 (1.20 mmol, 0.50 g) in acqua (3 mL) si aggiunge la 2-fenilpiridina (1.20 mmol, 0.87 g) in 2-etossietanolo (9 mL); la miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione in corrente di azoto a 80 °C per 48 h. Dopo raffreddamento della sospensione risultante, il solido formatosi viene filtrato e successivamente lavato con acqua. Si ottiene un solido di colore giallo. Resa: 0.96 mg, 75%. P.f. 280 °C_{dec}. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 690, 746, 1491, 1610, 3017, 3102$. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, TMS): $\delta = 7.21$ (m, 4H, $H^{3,7}$), 7.53 (td, 2H, H^8), 7.82 (d, 2H, H^6), 8.30 (m, 6H, $H^{4,5,9}$), 9.50 (d, 2H, H^2). Analisi calcolata (%) per $C_{22}H_{16}Cl_2N_2Pt_2$: C, 34.33; H, 2.08; N, 3.64; sperimentale (%): C, 34.00; H, 2.25; N, 3.35.

$[(BhQ)Pt(\mu-Cl)]_2$

Solido giallo. Resa: 0.77 g (56%). P.f. > 280 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 706, 741, 1453, 1623, 3048$. 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, TMS): $\delta = 7.60$ (t, 2H, H^8), 7.80 (d, 2H, H^7), 7.90 (m, 6H, $H^{3,5,6}$), 8.39 (d, 2H, H^9), 8.74 (d, 2H, H^4), 9.69 (d, 2H, H^2). Analisi calcolata (%) per $C_{26}H_{16}Cl_2N_2Pt_2$: C, 38.16; H, 1.97; N, 3.42; sperimentale (%): C, 37.99; H, 1.91; N, 3.31.

$[(NR)Pt(\mu-Cl)]_2$

Solido blu. Resa: 0.58 g (70%). P.f. > 300 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 796, 855, 1124, 1280, 1355, 1411, 1547, 1587, 1636$ (stretching C=O), 2926-2965 (stretching alifatici CH). Analisi calcolata (%) per $C_{40}H_{34}N_4O_4Cl_2Pt_2$: C, 43.80; H, 3.10; N, 5.11;

sperimentale (%): C, 42.55; H, 3.15; N, 5.23. Non è stato possibile registrare gli spettri ^1H NMR a causa della scarsa solubilità del composto nei comuni solventi.

2.7.4 Sintesi dei complessi mononucleari di platino(II)

2.7.4.1 Legante monoanionico

Preparazione di **2,4-pentadionato di tallio**, Tl(acac)

Seguendo la procedura riportata in letteratura,² una miscela di 2,4-pentadione (0.01 mmol, 0.80 g) ed etossido di tallio (0.01 mmoli, 2 g) in etere di petrolio (4 mL) è agitata a temperatura ambiente per 3-4 minuti. Durante tale tempo si osserva la formazione di un precipitato di colore bianco, il quale viene raccolto per filtrazione e lavato con etere di petrolio. Resa: 2.36 g (97%). P.f. 175 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1234, 1460$ (stretching simmetrico C—O), 1507 (stretching asimmetrico C—O). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Tl}$: C, 19.78; H, 2.32; sperimentale (%): C, 19.61; H, 2.39.

La sintesi dei complessi mononucleari di platino(II) è stata effettuata seguendo la procedura riportata in letteratura;¹ sarà descritta dettagliatamente solo la sintesi relativa al complesso **(Azo)Pt(acac)**; per tutti gli altri complessi verranno riportati solo i dati analitici.

(Azo)Pt(acac)

Ad una sospensione di $[(\text{Azo})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2]$ (0.13 mmol, 0.11 g) in diclorometano (20 mL) viene aggiunto l'2,4-pentadionato di tallio (0.27 mmol, 0.08 g). La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 6 h; quindi, è filtrata su colonna di celite allo scopo di eliminare il cloruro di tallio formatosi. La soluzione risultante viene concentrata a pressione ridotta ed il grezzo ottenuto viene purificato mediante cristallizzazione da cloroformio/metanolo. Si ottiene un solido microcristallino di colore marrone. Resa: 0.09 g (69%). P.f. 270 °C. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu = 1105, 1150, 1203, 1270, 1350, 1403$ (stretching simmetrico C—O), 1520 (stretching asimmetrico C—O), $1572, 1620, 3050$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 1.96$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 2.08 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 5.50 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$), 7.19 (t, 1H, $J = 7.51, \text{H}^8$), 7.36 (t, 1H, $J = 6.83 \text{ Hz}, \text{H}^9$), 7.70 (d, 1H, $J = 7.74, \text{H}^{10}$, $^3J(^{195}\text{Pt}-\text{H}^{10}) = 28$

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

Hz.), 7.76 (m, 3H, H^{3,4,5}), 7.92 (d, 2H, H^{2,6}), Analisi calcolata (%) per C₁₇H₁₆O₂N₂Pt: C, 42.91; H, 3.39; N, 5.89; sperimentale (%): C, 40.63; H, 3.84; N, 5.26.

(Azo)Pt(hfacac)

Solido arancio. Resa: 0.09 g (62%). P.f. 180 °C. IR (KBr, cm⁻¹) ν = 1110, 1142, 1209, 1350, 1468 (stretching simmetrico C—O), 1556 (stretching simmetrico C—O), 1620, 3061. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 6.28 (s, 1H, CH=C(CF₃)), 7.24 (m, 1H, H⁸), 7.32 (td, 1H, H⁹), 7.41(dd, 1H, H¹⁰), 7.50 (m, 3H, H^{3,4,5}), 7.81 (m, 2H, H^{2,6}), 7.99 (dd, 1H, H⁷), Analisi calcolata (%) per C₁₇H₁₀N₂O₂F₆Pt: C, 35.01; H, 1.73; N, 4.80; sperimentale: C, 35.16; H, 1.76; N, 4.14.

(PhPy)Pt(acac)

Solido microcristallino di colore giallo. Resa: 0.11 (60%). P.f. 277 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 626, 760, 941, 1026, 1160, 1273, 1392, 1421 (stretching simmetrico C—O), 1485 (stretching asimmetrico C—O), 1560, 1609, 3037, 3105. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 2.06 (s, 3H, CH₃-CO), 2.09 (s, 3H, CH₃-CO), 5.49 (s, 1H, CH=C(CH₃)), 7.08(m, 3H, H^{3,7,8}), 7.43 (d, 1H, J = 7.48 Hz, H⁵), 7.61 (m, 2H, H^{6,9}), 7.76 (t, 1H, J = 6.36 Hz, H^{3,4,5}), 9.00 (d, 1H, H², 3J (¹⁹⁵Pt-H²) = 28 Hz). Analisi calcolata (%) per C₁₆H₁₅O₂NPt: C, 42.86; H, 3.37; N, 3.12; sperimentale (%): C, 42.80, H, 3.32; N, 3.33.

(PhPy)Pt(hfacac)

Solido di colore arancio. Resa: 0.11 (58%). P.f. 220 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 695, 795, 1033, 1071, 1142, 1201, 1273, 1348, 1473 (stretching simmetrico C—O), 1489 (stretching asimmetrico C—O), 1587, 1645, 3059, 3134. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 6.02 (s, 1H, CH=C(CF₃)), 7.15(m, 3H, H^{3,5,7}), 7.28 (m, 1H, H⁸), 7.37 (d, 2H, J = 5.73 Hz, H⁶), 7.60 (d, 1H, J = 7.86 Hz, H⁹), 7.84 (t, 1H, J = 6.61 Hz, H⁴), 8.59 (d, 1H, H², 3J (¹⁹⁵Pt-H²) = 20.50 Hz). Analisi calcolata (%) per C₁₆H₉O₂NF₆Pt: C, 34.54; H, 1.63; N, 2.56; sperimentale (%): C, 34.20, H, 1.03; N, 2.66.

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

(BhQ)Pt(acac)

Solido di colore giallo. Resa: 0.09 (52%). P.f. 277 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 635, 659, 714, 786, 832, 938, 1030, 1202, 1272, 1332, 1498$ (stretching simmetrico C—O), 1514 (stretching asimmetrico C—O), 1321, 3035. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 2.04$ (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 5.53 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$), 7.54 (dd, 1H, $J = 5.44$ Hz), 7.58 (m, 3H), 7.75 (m, 2H), 8.25 (d, 1H, $J = 8.33$ Hz), 9.13 (d, 1H, $J = 5.44$ Hz). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NPt}$: C, 45.60; H, 3.11; N, 2.93; sperimentale (%): C, 46.30, H, 3.20; N, 3.30.

(BhQ)Pt(hfacac)

Solido di colore giallo. Resa: 0.05 (30%). P.f. 280 °C_{dec.} IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 709, 825, 947, 1098, 1199, 1270, 1345, 1410, 1456$ (stretching simmetrico C—O), 1473 (stretching asimmetrico C—O), 1547, 1608, 1626, 3053, 3212. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 6.24$ (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)$), 7.32 (m, 2H), 7.46 (m, 3H), 7.67 (d, 1H), 7.16 (d, 1H), 8.51 (d, 1H). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_2\text{NPt}$: C, 37.26; H, 1.55; N, 2.41; sperimentale (%): C, 37.36, H, 1.85; N, 2.21.

(NR)Pt(acac);

Solido blu. Resa: 0.05 g (62%). P.f. 287 °C_{dec.} IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 624, 772, 799, 855, 1026, 1106, 1195, 1278, 1409$ (stretching simmetrico C—O), 1584 (stretching asimmetrico C—O), 1623 (stretching C=O), 1971-2990 (stretching alifatici), 3120. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 1.26$ (t, 6H, NCH_2CH_3), 2.00 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 3.46 (q, 4H, NCH_2CH_3), 5.61 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)$), 6.23 (s, 1H, H^6), 6.39 (d, 1H, H^8), 6.50 (dd, 1H H^{10}), 7.39 (t, 1H, H^3), 7.70 (m, 2H, $\text{H}^{2,4}$), 9.14 (dd, 1H, H^{11}). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{Pt}$: C, 49.10; H, 3.92; N, 4.58; sperimentale (%): C, 49.35; H, 3.60; N, 4.78.

(NR)Pt(hfacac);

Solido blu. Resa: 0.10 g (64%). P.f. >300 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 797, 1023, 1106, 1147, 1214, 1279, 1353, 1409, 1486, 1523$ (stretching simmetrico C—O), 1557 (stretching asimmetrico C—O), 1622 (stretching C=O), 1932-2975 (stretching alifatici), 3064. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 1.13$ (t, 6H,

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

NCH₂CH₃), 3.50 (q, 4H, NCH₂CH₃), 5.58 (s, 1H, CH=C(CF₃)), 6.20 (m, 2H, H^{6,8}), 7.00 (m, 1H, H¹⁰), 7.25 (m, 1H, H³), 7.75 (d, 2H, H^{2,4}), 8.17 (d, 1H, H¹¹). Analisi calcolata (%) per C₂₅H₁₈N₂O₄F₆Pt C, 41.72; H, 2.50; N, 3.89; sperimentale (%): C, 41.92; H, 2.66; N, 3.65.

Bibliografia

1. (a) I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, F. Barigelletti, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *308*, 121; (b) I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, *J. Lumin.*, **2002**, *96*, 249.
2. E. C. Taylor, G. C. Hawks, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 2421.
3. R. West, R. Riley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1958**, *5*, 295.
4. T. Pugliese, N. Godbert, M. La Deda, I. Aiello, M. Ghedini, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *410*, 201.
5. M. La Deda, M. Ghedini, I. Aiello, T. Pugliese, F. Barigelletti, G. Accorsi, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 857.
6. (a) D. Stuerge, M. Delmotte, *Microwaves in Organic Synthesis*, ed. A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; (b) D. M. P. Mingos, *Microwaves-Assisted Organic Synthesis*, ed. P. Lidsrom, J. P. Tierney, Blackwell, Oxford, **2004**.
7. (a) K. Saito, N. Matsusue, H. Kanno, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2004**, *43*, 2733; (b) B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2005**, *24*, 53.
8. A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3272.
9. J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3055.
10. (a) D. J. Mabbott, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, *977*, 294; (b) F. J. Wobacher, P. S. Pregosin, A. Albinati, F. Lanza, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *418*, 294.
11. (a) W. D. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, *10*, 1585; (b) B. M. Trost, P. E. Strege, *Tetrahedron Letters*, **1974**, *30*, 2603.
12. (a) M. M. Mdleleni, J. S. Bridgewater, R. J. Watts, P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2334; (b) T. Okada, I. M. El-Mehasseb, M. Kodaka, T. Tomohiro, K. Okamoto, H. Okuno, *J. Med. Chem.*, **2001**, *44*, 4661.
13. (a) S. J. Ascroft, C. T. Mortimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 930; (b) M. I. Bruce, B. L. Goodall, I. Matsuda, *Aust. J. Chem.*, **1975**, *28*, 1259; (c) Y. Chem, C. Woods, M. W. Perkovic, D. P. Rillema, *J. Chem. Crystallogr.*, **1996**, *26*, 527.

14. (a) N. J. Thompson, J. L. Serrano, M. J. Baena, P. Espinet, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 214; (b) T. Pugliese, N. Godbert, M. La Deda, I. Aiello, M. Ghedini, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 410, 201.
15. E. C. Alyea, G. Malito, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, 123, 709.
16. N. Ghoneim, P. Suppan, *Spectrochimica Acta*, **1995**, 51A, 1043.
17. (a) L. C. Dias, R. Custodio, F. B. T. Pessine, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 302, 505; (b) W. G. Han, T. Liu, F. Himo, A. Toutchkine, D. Bashford, K. M. Hahn, L. Noodleman, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, 4, 1084; (c) L. C. Dias, R. Custodio, F. B. T. Pessine, *Int. J. Quantum Chem.*, **2006**, 106, 2624.
18. (a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, P.A. Grutsch, M. Santhanam, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8153; (b) M. Ghedini, D. Pucci, C. Calogero, F. Barigelletti, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 267, 341.
19. (a) M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, L. Chassot, P. Jolliet, A. von Zelewsky, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122, 375; (b) M. Maestri, D. Mandrini, V. Balzani, A. von Zelewsky, P. Jolliet, *Helv. Chim. Acta*, **1988**, 71, 137; (c) M. Maestri, V. Balzani, C. Deuschel-Cornioley, A. von Zelewsky, *Adv. Photochem.*, **1992**, 17, 1.
20. (a) P. M. Gidney, R. D. Gillard, B. T. Haeton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 132; (b) V. M. Miskowski, V. H. Houlding, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1529; (c) V. M. Houlding, V. M. Miskowski, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 145; (d) W. B. Connick, V. M. Miskowski, V. M. Houlding, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2585.
21. (a) N. Sarkar, K. Das, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *Langmuir* **1994**, 10, 326; (b) N. Ghoneim, *Spectrochim. Acta A* **2000**, 56, 1003.
22. (a) K. Rotkiewicz, K. H. Grellman, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 315; (b) K. Bhattacharyya, M. Chowdhury, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 507.
23. W. Rettig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 971.
24. (a) J. M. Hicks, M. Vandersall, Z. Babarogic, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 116, 18; (b) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**; (c) C. Reichardt, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 147; (d) M. M. G. Krishna, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 3589.
25. C. M. Golini, B. W. Williams, J. B. Foresman, *J. Fluoresc.* **1998**, 8, 395.

Complessi neutri ciclopalladati e cicloplatinati

26. (a) W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5843; (b) P. Avouris, W. M. Gelbart, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 793.
27. (a) A. Giannetto, G. Guglielmo, V. Ricevuto, A. Giuffrida, S. Campagna, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1990**, *53*, 23; (b) G. García-Herbosa, A. Muñoz, M. Maestri, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *83*, 165.
28. G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.*, **1975**, *8*, 231.
29. I potenziali sono stati misurati in soluzione anidra di dimetilformammide utilizzando come elettrolita di supporto il tetrabuttilammonio esafluorofosfato ad una concentrazione 0.1M; i valori dei potenziali sono stati comparati con i valori di ossidoriduzione del riferimento interno, $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$. È stato utilizzato il carbonio come elettrolita di lavoro e come elettrolita di riferimento un filamento d'argento.
30. Lo studio computazionale, DFT e TD-DFT, è stato effettuato dal gruppo di ricerca diretto dal professore Lelj, del Dipartimento di Chimica dell'Università della Basilicata.
- I dati computazionali sono stati ottenuti utilizzando il programma Gaussian 98. Le geometrie sono state ottimizzate utilizzando il funzionale di scambio-correlazione B3LYP e del set di base 6-31G(d).

Capitolo 3

Complessi ciclopalladati ionici: sintesi, proprietà fotofisiche ed elettroniche

Questo capitolo riporta la sintesi di nuovi complessi ciclopalladati ionici di formula generale $[(C^{\wedge}N)Pd(N^{\wedge}N)]X$ ($HC^{\wedge}N$ = 2-fenilpiridina, **H(PhPy)**, benzo[h]chinolina, **H(BhQ)** e Rosso Nilo, **H(NR)**, ; $N^{\wedge}N$ = etilendiammina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, N,N,N',N' -tetrametiletilendiammina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 4,7-fenantrolina e 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina; $X = CF_3SO_3$). La caratterizzazione fotofisica di questi complessi in soluzione mostra che le transizioni elettroniche sono localizzate sul frammento ciclometallato e non sono influenzate dalla polarità dei solventi. La modesta solubilità che caratterizza i complessi ionici $[(C^{\wedge}N)Pd(N^{\wedge}N)]^+CF_3SO_3^-$ e le non peculiari proprietà fotofisiche non ha giustificato la preparazione degli analoghi complessi cicloplatinati.

3.1 Complessi di palladio(II)

Nel precedente capitolo sono state esaminate le proprietà fotofisiche di complessi ciclometallati neutri, da tale studio si conclude che le transizioni elettroniche sono principalmente localizzate sul legante ciclometallato e che gli orbitali di frontiera sono moderatamente influenzati dal metallo.¹⁻³ Si è quindi esteso lo studio a sistemi ciclometallati ionici al fine di osservare se e come la natura neutra del legante ancillare chelante ne influenza le proprietà elettroniche (**Figura 3.1**).

I leganti utilizzati per la reazione di ciclometallazione sono stati: la 2-fenilpiridina, **H(PhPy)**, la benzo[h]chinolina e, **H(BhQ)**, il Rosso Nilo, **H(NR)**. Lo studio fotofisico ed elettrochimico effettuato su complessi ciclometallati neutri, **Capitolo 2**, ha rilevato nei complessi contenenti come legante ciclometallato l'azobenzene, **H(Azo)**, proprietà simili ai complessi contenenti il legante **H(PhPy)**, questa evidenza ha permesso di escludere la sintesi dei complessi ionici di **H(Azo)**.

I leganti bidentati neutri utilizzati sono stati: etilendiammina, (**en**), 2,2'-bipiridina, (**bipy**), 1,10-fenantrolina, (**phen**), N,N,N',N' -tetrametiletilendiammina, (**tmen**), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, (**dmbipy**), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, (**dmphen**), 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina, (**dnbipy**), (**Figura 3.1**).⁴

3.1.1 Complessi di 2-fenilpiridina, H(PhPy), e benzo[h]chinolina, [H(BhQ)]

La sintesi e dei complessi di palladio(II), $[(C^{\wedge}N)Pd(N^{\wedge}N)]^+CF_3SO_3^-$, (Figura 3.1), è stata realizzata in tre stadi seguendo al procedura riportata nello Schema 3.1; partendo dal complesso ortometallato binucleare con due gruppi acetato a ponte, la cui sintesi è stata effettuata seguendo la procedura nota dalla letteratura⁵ e riportato nel Capitolo 2.

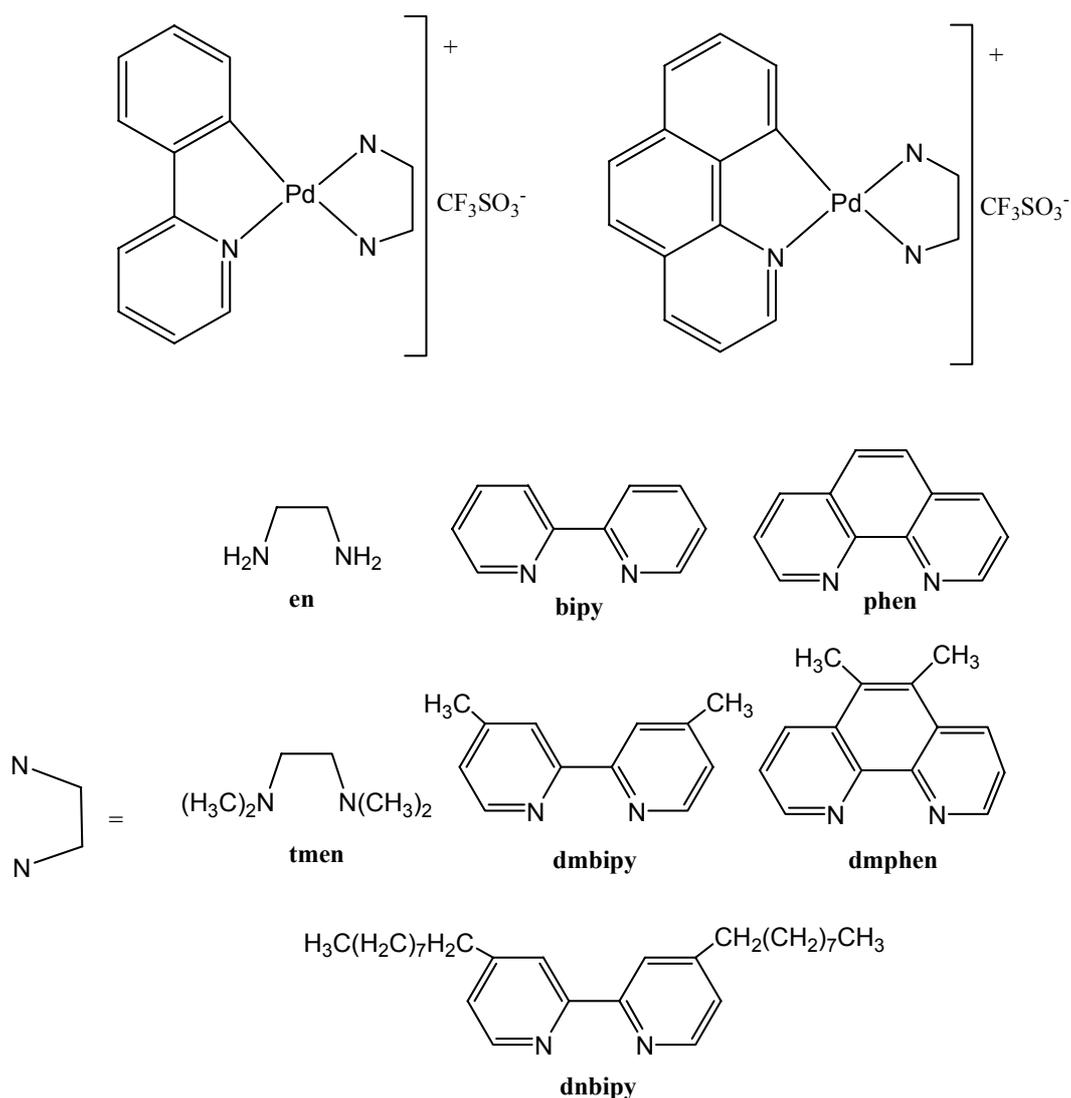


Figura 3.1

La metatesi dei complessi contenenti acetato con LiCl consente la sintesi di complessi con cloro a ponte, $[(C^{\wedge}N)Pd(\mu-Cl)]$; successivamente il trattamento con il sale d'argento, AgCF₃SO₃ in un solvente coordinante (acetonitrile (S)) forma la specie

ionica $[(C^{\wedge}N)Pd(S_2)]^+CF_3SO_3^-$ contenente i leganti labili S che, facilmente possono essere spostati dai chelanti neutri $N^{\wedge}N$ per dare i prodotti desiderati, $[(C^{\wedge}N)Pd(N^{\wedge}N)]^+CF_3SO_3^-$.



Schema 3.1

I complessi $[(PhPy)Pd(en)]^+CF_3SO_3^-$, $[(PhPy)Pd(bipy)]^+CF_3SO_3^-$, $[(PhPy)Pd(phen)]^+CF_3SO_3^-$ ed $[(BhQ)Pd(en)]^+CF_3SO_3^-$, $[(BhQ)Pd(bipy)]^+CF_3SO_3^-$, $[(BhQ)Pd(phen)]^+CF_3SO_3^-$ presentano una limitata solubilità nella maggior parte dei solventi organici, al fine di migliorare la solubilità e di effettuare misure di voltammetria ciclica, sono stati sintetizzati i complessi contenenti i leganti $N^{\wedge}N$ funzionalizzati con gruppi alifatici, (**tmen**), (**dmbipy**), (**dmphen**), (**dnbipy**).

I complessi ionici sono stati ottenuti come solidi di colore giallo e sono stati caratterizzati per spettroscopia IR e H^1 NMR ed analisi elementare.

I valori sperimentali delle analisi elementari sono in buon accordo con la stechiometria prevista, gli spettri IR mostrano un'intensa banda di stretching a 1270 cm^{-1} relativa al gruppo SO_3 dell'anione $CF_3SO_3^-$ mentre gli spettri H^1 NMR (registrati in soluzione di cloroformio o di dimetilsolfossido deuterato) mostrano le caratteristiche risonanze attribuibili ai protoni adiacenti al centro metallico.

Gli spettri di assorbimento dei complessi sono stati registrati in soluzione di diclorometano (**Tabella 3.1**, l'asterisco indica spalle o deboli bande).

Complessi	λ /nm
$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{en})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	261, 304, 315, 337, 355*
$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{bipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	251, 309, 358*
$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	274, 305*, 310*, 374*
$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{tmen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	257*, 306, 317, 354*
$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{dmbipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	254, 307, 364*
$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{dmphen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	275, 306*, 340*, 358
$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{dnbipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	250, 305, 358*
$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{en})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	237, 287, 325*, 350*, 370, 383
$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{bipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	255*, 289, 309*, 335*, 353*, 375*, 396
$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	247*, 278, 310*, 335*, 353*, 375*, 399
$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{tmen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	246*, 287, 325*, 350*, 370, 385
$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{dmbipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	275*, 298, 306*, 335*, 350*, 375*, 393
$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{dmphen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	273, 290*, 310*, 320*, 351*, 375*, 395*
$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{dnbipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	280*, 290, 304*, 320*, 355*, 375*, 395

Tabella 3.1

Dal confronto tra gli spettri elettronici dei complessi con quelli dei corrispondenti precursori **H(PhPy)** e **H(BhQ)** (**Figura 3.2**),⁵ appare evidente che le bande a minor energia, generalmente attribuite a transizioni HOMO-LUMO^{1,2}, hanno origine da transizioni elettroniche centrate sul legante e perturbate dal metallo come osservato per i complessi neutri contenenti chelanti monoanionici tipo acetilacetone e i suoi derivati (**Capitolo 2**).^{3,5}

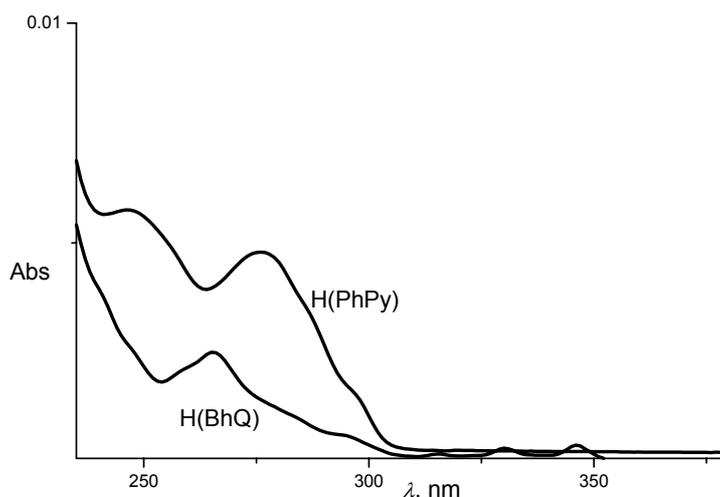


Figura 3.2

In particolare poi, un attento confronto degli spettri di assorbimento dei complessi contenenti il legante **phen**, $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ e $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, con i leganti **H(PhPy)** e **H(BhQ)** (Figura 3.2) evidenzia che gli assorbimenti nell'intervallo 250-330 nm sono attribuibili a transizioni centrate sul legante, mentre la banda a 314 nm, per il complesso $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, e a 399 nm, per il complesso $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, è dovuta ad un'eccitazione che interessa il palladaciclo, probabilmente attribuibile alla transizione HOMO-LUMO.

Inoltre, al fine di studiare le proprietà solvatocromiche dei complessi sono stati registrati gli spettri in solventi a differente polarità, gli spettri non mostrano alcun cambiamento apprezzabile passando dal dimetilsolfossido al metanolo,⁶ (Figura 3.3 per $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ e Figura 3.4 per $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$).

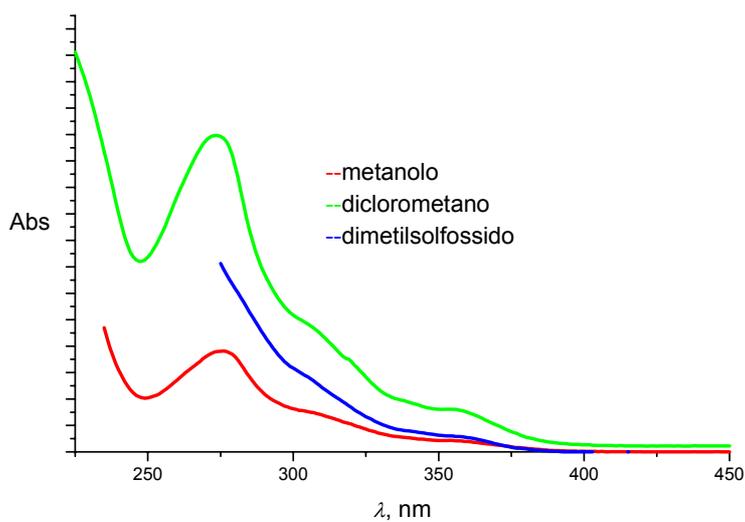


Figura 3.3

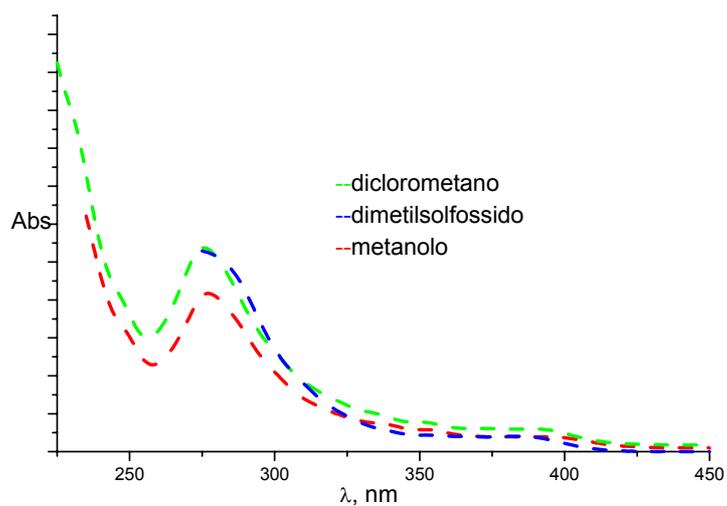


Figura 3.4

Considerando le proprietà fotofisiche delle serie di complessi ionici relativamente alle caratteristiche della banda di assorbimento a minor energia sembra giustificabile concludere che:

- i. a causa dell'assenza di un rilevante solvatocromismo sono da escludere transizioni con trasferimento di carica dal metallo al legante (MLCT) o transizioni con trasferimento di carica dal legante al metallo (LMCT),
- ii. sono inoltre da escludere transizioni d-d (le intensità osservate sono infatti molto più elevate dei valori attesi).

Sulla base di quanto detto è possibile affermare che la banda a minor energia può essere attribuita ad una transizione localizzata sul legante e comprendente il palladaciclo.⁷ Questa attribuzione indica che sulle transizioni elettroniche a minor energia né la natura ionica dei complessi né la struttura del legante ancillare, esercita alcun effetto apprezzabile.

Esaminando gli spettri della serie di complessi ionici è possibile individuare un tendenza comune della transizione a minor energia che si sposta verso la regione del rosso dello spettro elettromagnetico all'aumento del carattere aromatico del legante N^N passando da (**en**) a (**bipy**) ed a (**phen**) (337, 358 e 374 nm rispettivamente per $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{en})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{bipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ e $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$). I complessi contenenti come frammento ciclometallato "**PhPy**" non sono emissivi a temperatura ambiente mentre i complessi come frammento ciclometallato "**BhQ**" presentano una debole emissione ($\phi = 10\text{E}^{-4}$) il cui massimo, centrato intorno a 430 nm, è indipendente dalla natura del legante N^N.

Per ragioni di solubilità sono state effettuate misure di voltammetria ciclica solamente per i complessi $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{tmen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{tmen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{dnbipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ e $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{dnbipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$.

I potenziali di ossidoriduzione sono stati misurati in una soluzione di diclorometano anidro, utilizzando il ferrocene come riferimento interno ($\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$) e il tetrabuttilammoniotetrafluoroborato (0.1M) come elettrolita di supporto. Per tutti i complessi analizzati non è stata osservata alcuna ossidazione, probabilmente l'ossidazione cade al di fuori della finestra del solvente a potenziali superiori quindi di 2 V. I processi di riduzione sono stati osservati in soluzione di tetraidrofurano (si è cambiato il solvente al fine di allargare la finestra del solvente) ma per ragioni di solubilità è stato possibile effettuare misure di riduzione solamente per il complesso $[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{tmen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$. Tale complesso presenta una riduzione irreversibile a -1.3

V, valore questo confrontabile con il valore di riduzione osservato per il complesso **(BhQ)Pd(hfacac)** (Capitolo 2, Tabella 2.8) ed in accordo con quanto esposto per i complessi neutri ciclometallati per i quali i potenziali di riduzione risulterebbero influenzati dalla natura del legante ancillare.^{3,8}

3.1.2 Complessi di Rosso Nilo [H(NR)]

I complessi ciclometallati ionici di **H(PhPy)** e **H(BhQ)** non sono molto solubili, quindi per favorire la formazione di specie solubili di **H(NR)** è stato sintetizzato il complesso contenente come chelante, il legante permetilato *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiammina, (**tmen**). Il complesso preparato analogamente alla serie contenente **H(PhPy)** e **H(BhQ)** secondo lo **Schema 3.1** è però risultato insolubile nei solventi usati nelle misure di voltammetria ciclica per cui gli omologhi complessi $[(NR)Pd(N^{\wedge}N)]^+CF_3SO_3^-$ non sono stati sintetizzati.

Il complesso $[(NR)Pd(tmen)]^+CF_3SO_3^-$ (**Figura 3.5**) solido di colore blu è stato ottenuto con una resa del 55% ed è stato caratterizzato tramite spettroscopia IR ed analisi elementare. Lo spettro IR mostra un'intensa banda di stretching a 1270 cm^{-1} del gruppo SO_3 dell'anione $CF_3SO_3^-$.

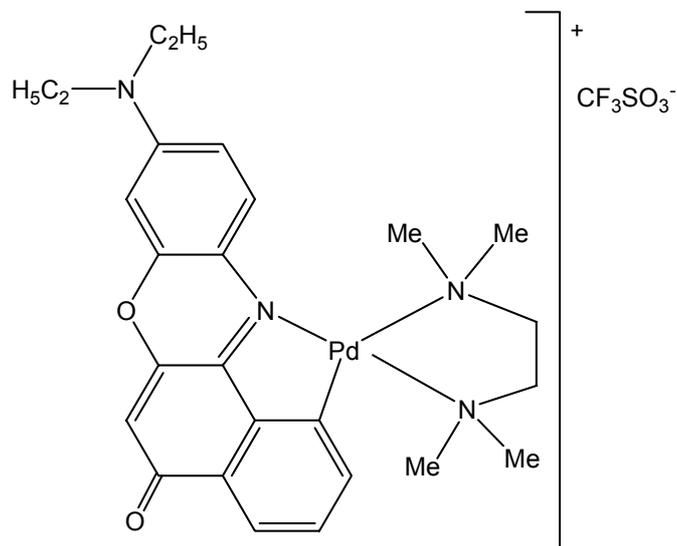


Figura 3.5

Non è stato possibile registrare lo spettro ^1H NMR a causa della scarsa solubilità nei comuni solventi organici deuterati è stato tuttavia possibile registrare lo spettro di assorbimento del complesso in diclorometano (**Figura 3.6**). Il complesso ionico del Rosso Nilo presenta le stesse caratteristiche fotofisiche degli analoghi complessi neutri (**Capitolo 2**) ovvero le transizioni elettroniche sono principalmente localizzate sul frammento ciclometallato, tuttavia la resa quantica di emissione risulta essere inferiore (10%) rispetto ai complessi neutri (**Tabella 2.5**).

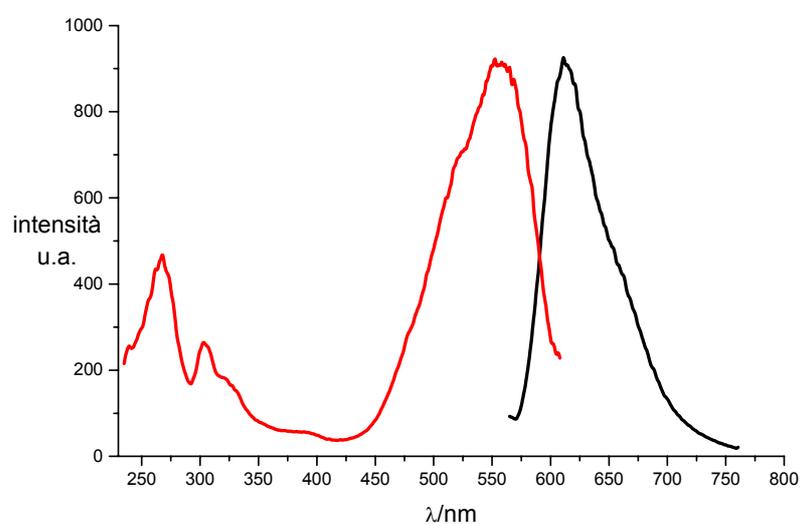


Figura 3.6

3.2 Procedure di sintesi

In **Figura 3.7** sono riportate le strutture dei leganti utilizzati con la numerazione relativa dei protoni.

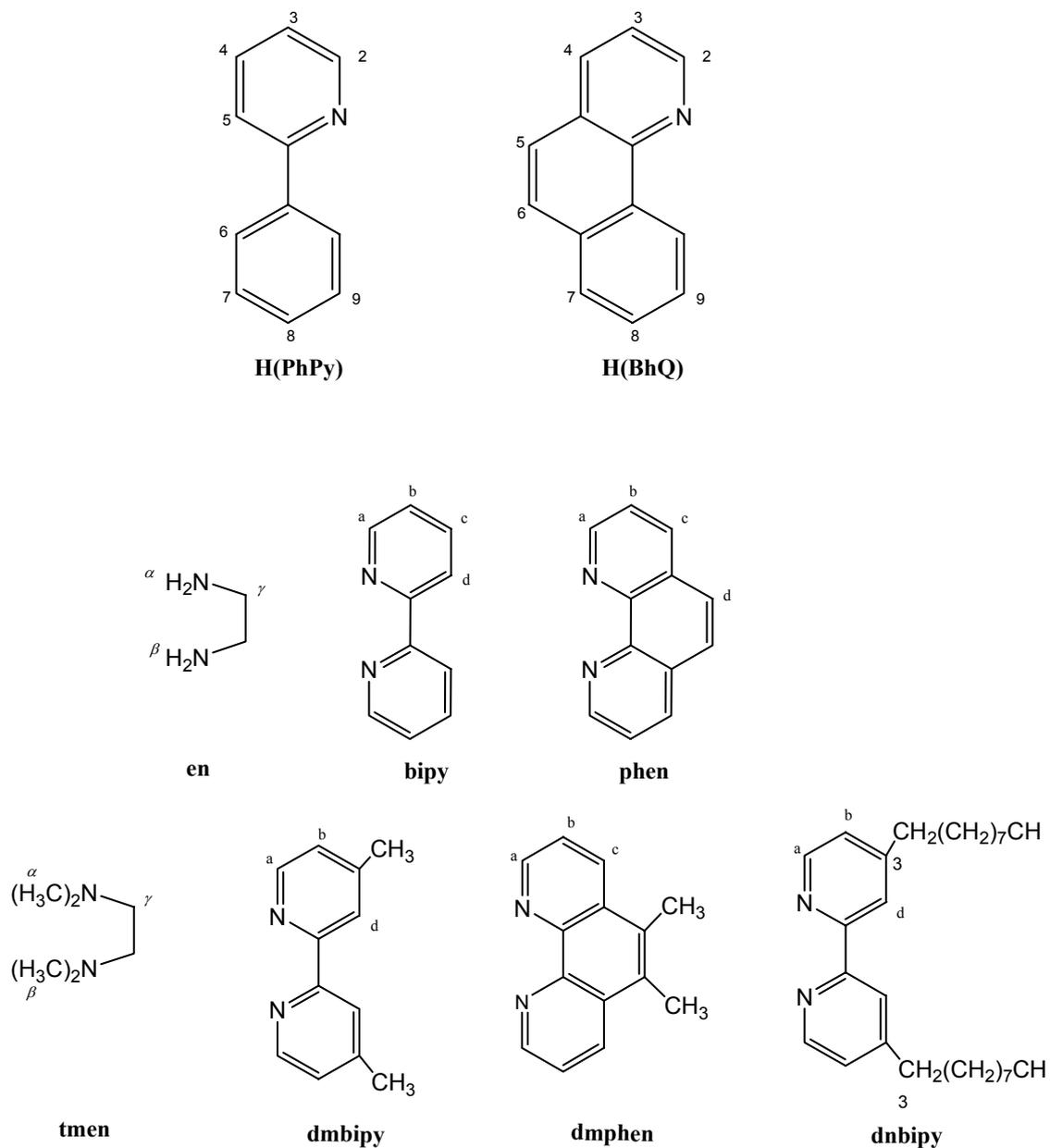


Figura 3.7

3.2.1 Sintesi dei complessi con cloro a ponte

La sintesi dei complessi binucleari con due gruppi acetato a ponte, $[(C^N)Pd(\mu-OAc)]_2$, è stata effettuata seguendo la procedura riportata in letteratura.^{4,5}

La procedura di sintesi dei complessi binucleari con cloro a ponte è uguale per tutti per cui sarà descritta dettagliatamente solo quella relativa al composto $[(PhPy)Pd(\mu-Cl)]_2$; per tutti gli altri sono riportati solo i dati analitici.

$[(PhPy)Pd(\mu-Cl)]_2$

Ad una soluzione di LiCl (0.644 g, 15.197 mmol) in H₂O (15 ml) viene aggiunta una sospensione di $[(PhPy)Pd(\mu-OAc)]_2$ (0.500 g, 0.760 mmol) in EtOH (40 mL). La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 72 h. Il solido formatosi, di colore giallo, viene filtrato e lavato con H₂O (10 mL) ed EtOH (10 mL). Resa: 0.400 g, 89%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): $\nu = 780, 920, 1035, 1165, 1305, 1618$. Analisi calcolata. (%) per C₂₂H₁₆Cl₂N₂Pd₂: C 44.63, H 2.72, N 4.73; sperimentale (%): C 44.39, H 2.70, N 4.90. Non è stato possibile registrare lo spettro ¹H NMR a causa della scarsa solubilità del complesso nei comuni solventi per spettroscopia.

$[(BhQ)Pd(\mu-Cl)]_2$

Solido di colore giallo. Resa: 0.550 g, 97%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): $\nu = 750, 890, 1055, 1180, 1305, 1620$. Analisi calcolata. (%) per C₂₆H₁₆Cl₂N₂Pd₂: C 48.78, H 2.52, N 4.38; sperimentale (%): C 48.51, H 2.58, N 4.22. Non è stato possibile registrare lo spettro ¹H NMR a causa della scarsa solubilità del complesso nei comuni solventi per spettroscopia.

$[(NR)Pd(\mu-Cl)]_2$

Solido di colore blu. Resa: 0.260 g, 91%. P.f. > 340 °C. IR (KBr): $\nu = 796, 855, 1124, 1280, 1355, 1411, 1547, 1636, 2926, 2965$. Analisi calcolata. (%) per C₄₀H₃₄O₄N₄Cl₂Pd₂: C 52.31, H 3.73, N 6.1; sperimentale (%): C 52.03, H 3.78, N 5.84. Non è stato possibile registrare lo spettro ¹H NMR a causa della scarsa solubilità del complesso nei comuni solventi per spettroscopia.

3.2.2 Sintesi dei complessi mononucleari ionici

La procedura di sintesi è uguale per tutta la serie di complessi ionici per cui sarà descritta dettagliatamente solo quella relativa al complesso $[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{en})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$. Per tutti gli altri sono riportati solo i dati analitici.

$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{en})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Ad una sospensione del complesso **I** (0.100 g, 0.156 mmol) in MeCN (15 mL), viene aggiunta AgCF_3SO_3 (0.080 g, 0.312 mmol). La miscela di reazione viene mantenuta, protetta dalla luce, sotto agitazione per una notte, quindi, è filtrata su colonna di celite allo scopo di trattenere il sale d'argento formatosi. La soluzione così ottenuta viene addizionata del legante bidentato **a** (0.049 g, 0.312 mmol). La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione per 48 h. Il grezzo di reazione viene filtrato e lavato con EtO_2 (15 mL). Si ottiene un solido di colore giallo. Resa: 0.080 g, 55%. P.f. 290 °C. IR (KBr): $\nu = 633, 828, 1031, 1175, 1264, (\text{S-O}), 1428, 1520, 2885, (\text{CH}_2), 2935, (\text{CH}_2), 3058, (\text{N-H}), 3075, (\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): $\delta = 8.48$ (d, $^3J = 5.32 \text{ Hz}$, 1H; H^2), 8.15 (d, $^3J = 7.11 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{4,5}$), 7.77 (m, 1H; H^3), 7.38 (m, 1H; H^6), 7.15 (m, 3H; $\text{H}^{7,8,9}$), 5.20 (s, 2H; H^α), 4.44 (s, 2H; H^β), 2.15 (m, 4H; H^γ), ppm. Analisi calcolata. (%) per $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$: C 35.79, H 3.43, N 8.94; sperimentale (%): C 35.65, H 3.22, N 8.78.

$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{bipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Solido giallo. Resa: 0.148 g, 77%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): $\nu = 755, 1030, 1162, 1274, (\text{SO}), 1448, 1606 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): $\delta = 8.92$ (d, $^3J = 5.21 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{\text{a,a'}}$), 8.69 (d, $^3J = 5.35 \text{ Hz}$, 1H; H^2), 8.60 (d, $^3J = 7.83 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{\text{d,d'}}$), 8.34 (m, 2H; $\text{H}^{4,9}$), 8.15 (m, 2H; $\text{H}^{\text{c,c'}}$), 7.82 (m, 2H; $\text{H}^{\text{b,b'}}$), 7.73 (d, $^3J = 6.86 \text{ Hz}$, 1H; H^6), 7.48 (m, 1H; H^5), 7.22 (m, 3H; $\text{H}^{3,7,8}$), ppm. Analisi calcolata. (%) per $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$: C 46.70, H 2.85, N 7.43; sperimentale (%): C 46.55, H 3.11, N 7.73.

$[(\text{PhPy})\text{Pd}(\text{phen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Solido giallo. Resa: 0.170 g, 85%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): $\nu = 720, 1030, 1166, 1278, (\text{SO}), 1605 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): $\delta = 9.19$ (d, $^3J = 4.98 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{\text{a,a'}}$), 8.81 (d, $^3J = 7.41 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{\text{c,c'}}$), 8.61 (d, $^3J = 5.08 \text{ Hz}$, 1H; H^2), 8.21

(s, 2H; H^{d,d'}), 7.98 (m, 3H; H^{4,b,b'}), 7.81 (d, 1H; ³J = 7.41 Hz, H⁹), 7.39 (dd, ³J_o = 9.19, ³J_m = 2.33 Hz, 1H; H⁶), 7.31 (m, 1H; H⁵), 7.14 (dd, ³J_o = 8.92, ³J_m = 2.22 Hz, 1H; H⁷), 7.01 (m, 2H; H^{3,8}), ppm. Analisi calcolata. (%) per C₂₄H₁₆F₃N₃O₃PdS: C 48,87 H 2,73 N 7.12; sperimentale (%): C 48.58 H 3.05, N 6.92.

[(PhPy)Pd(tmen)]⁺CF₃SO₃⁻

Solido giallo. Resa: 0.210 g, 66%. P.f. 200 °C. IR (KBr): ν = 622, 833, 1022, 1156, 1269, (SO), 1462, 1599, 2866, (CH₂), 2888, (CH₂), 2998, (CH₃), 3029, (CH₃) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 8.38 (d, ³J = 5.89 Hz, 1H; H²), 7.95 (m, 1H; H⁴), 7.75 (m, 1H; H³), 7.58 (m, 2H; H^{5,6}), 7.22 (m, 3H; H^{7,8,9}), 3.05 (s, 6H; H^α), 2.86 (s, 6H; H^β), 2.35 (m, 4H; H^γ), ppm. Analisi calcolata. (%) per C₁₈H₂₄F₃N₃O₃PdS: C 41.11, H 4.60, N 7.99; sperimentale (%): C 40.99, H 4.55, N 7.76.

[(PhPy)Pd(dmbipy)]⁺CF₃SO₃⁻

Solido giallo. Resa: 0.160 g, 88%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): ν = 638, 1030, 1157, 1275, (SO), 1486, 1619 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): δ = 8.64 (d, ³J = 5.65 Hz, 2H; H^{a,a'}), 8.54 (d, ³J = 5.35 Hz, 1H; H²), 8.33 (s, 2H; H^{d,d'}), 8.09 (m, 2H; H^{4,9}), 7.65 (d, ³J = 7.55 Hz, 1H; H⁶), 7.54 (d, 2H; ³J = 5.49 Hz, H^{b,b'}), 7.37 (m, 1H; H⁵), 7.14 (m, 3H; H^{3,7,8}), 2.53 (s, 6H; -CH₃), ppm. Analisi calcolata. (%) per C₂₄H₂₀F₃N₃O₃PdS: C 48,54, H 3,39, N 7.08; sperimentale (%): C 48,22, H 3.73, N 6,86.

[(PhPy)Pd(dmphen)]⁺CF₃SO₃⁻

Solido giallo. Resa: 0.172 g, 82%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): ν = 637, 1030, 1157, 1276, (SO), 1606 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): δ = 8.74 (d, ³J = 5.21 Hz, 2H; H^{a,a'}), 8.21 (d, ³J = 5.49 Hz, 1H; H²), 8.07 (s, 2H; H^{d,d'}), 7.75 (t, ³J = 7.27 Hz, 1H; H⁴), 7.49 (d, ³J = 5.21 Hz, 2H; H^{b,b'}), 7.37 (d, ³J = 7.54 Hz, 1H; H⁹), 6.96 (m, 2H; H^{6,5}), 6.75 (m, 3H; H^{3,7,8}), 2.51 (s, 6H; -CH₃), ppm. Analisi calcolata. (%) per C₂₆H₂₀F₃N₃O₃PdS: C 50,54 H 3,26 N 6.80; sperimentale (%): C 50.42 H 3.49, N 7.13.

[(PhPy)Pd(dnbipy)]⁺CF₃SO₃⁻

Solido giallo. Resa: 0.100 g, 55%. P.f. 130 °C. IR (KBr): ν = 638, 1031, 1154, 1264, (SO), 2925 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 8.53 (d, ³J =

5.63 Hz, 2H; H^{a,a'}), 8.44 (d, ³J = 5,48 Hz, 1H; H²), 7.99 (s, 2H; H^{d,d'}), 7.73 (t, ³J = 7.69 Hz, 1H; H⁴), 7.59 (d, ³J = 7.96 Hz, 1H; H⁵), 7.17 (m, 4H; H^{b,b',6,9}), 6.97 (m, 3H; H^{3,7,8}), 2.74 (t, ³J = 7.41 Hz, 4H; -CH₂), 1.25 (m, 28H; -(CH₂)₇), 0.87 (t, ³J = 6.11 Hz, 6H; -CH₃), ppm. Analisi calcolata. (%) per C₄₀H₅₂F₃N₃O₃PdS: C 58.71, H 6.40, N 5.13; sperimentale (%): C 58.40, H 6.67, N 5.33.

[(BhQ)Pd(en)]⁺CF₃SO₃⁻

Solido giallo. Resa: 0.098 g, 43%. P.f. 280 °C. IR (KBr): ν = 637, 831, 1026, 1170, 1266, (SO), 1424, 1517, 2888, (CH₂), 2939, (CH₂), 3060, (NH), 3065, (NH) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): δ = 8.72 (d, ³J = 5.22 Hz, 1H; H²), 8.68 (d, ³J = 8.01 Hz, 1H; H⁴), 7.88 (m, 4H; H^{3,5,6,7}), 7.51 (brt, 1H; H⁸), 7.35 (d, ³J = 7.13 Hz, 1H; H⁹), 5.45 (s, 2H; H ^{α}), 4.64 (s, 2H; H ^{β}), 2.81 (m, 4H; H ^{γ}), ppm. Analisi calcolata. (%) per C₁₆H₁₆F₃N₃O₃PdS: C 38.92, H 3.27, N 8.51; sperimentale (%): C 38.75, H 3.12, N 8.75.

[(BhQ)Pd(bipy)]⁺CF₃SO₃⁻

Solido giallo. Resa: 0.132 g, 71%. P.f. 300 °C. IR (KBr): ν = 760, 1030, 1167, 1283, (SO), 1446, 1601 cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): δ = 8.99 (d, ³J = 5.21 Hz, 2H; H^{a,a'}), 8.41 (d, ³J = 7.41 Hz, 2H; H^{d,d'}), 8.39 (d, ³J = 7.96 Hz, 2H; H^{2,4}), 8.22 (brs, 2H; H^{c,c'}), 7.87 (m, 2H; H^{b,b'}), 7.69 (m, 4H; H^{6,7,8,9}), 7.44 (m, 2H; H^{3,5}), ppm. Analisi calcolata. (%) per C₂₄H₁₆F₃N₃O₃PdS: C 48.87, H 2.73, N 7.12; sperimentale (%): C 48.60, H 2.93, N 6.89.

[(BhQ)Pd(phen)]⁺CF₃SO₃⁻

Solido giallo. Resa: 0.162 g, 85%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): ν = 636, 1030, 1150, 1270, (SO), 1424, 1517 cm⁻¹; ¹H NMR (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): δ = 9.03 (d, ³J = 4.67 Hz, 2H; H^{a,a'}), 8.69 (d, ³J = 5.21 Hz, 1H; H²), 8.45 (d, ³J = 7.96 Hz, 2H; H^{c,c'}), 8.19 (d, ³J = 7.82 Hz, 1H; H⁴), 7.84 (s, 2H; H^{d,d'}), 7.61 (m, 2H; H^{b,b'}), 7.44 (m, 2H; H^{9,7}), 7.16 (m, 4H; H^{3,5,6,8}), ppm. Analisi calcolata. (%) per C₂₆H₁₆F₃N₃O₃PdS: C 50.87, H 2.63, N 6.84; sperimentale (%): C 50.65, H 2.77, N 6.68.

$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{tmen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Solido giallo. Resa: 0.092 g, 46%. P.f. 200 °C. IR (KBr): $\nu = 636, 830, 1031, 1146, 1262, (\text{SO}), 1472, 1570, 2811, (\text{CH}_2), 2862, (\text{CH}_2), 2900, (\text{CH}_3), 2985, (\text{CH}_3) \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 8.70$ (d, $^3J = 6.01 \text{ Hz}$, 1H; H^2), 8.29 (d, $^3J = 8.16 \text{ Hz}$, 1H; H^4), 7.68 (m, 3H; $\text{H}^{3,5,6}$), 7.50 (m, 3H; $\text{H}^{7,8,9}$), 3.15 (s, 6H; H^α), 2.95 (s, 6H; H^β), 2.15 (m, 4H; H^γ), ppm. Analisi calcolata. (%) per $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$: C 43.68, H 4.40, N 7.64; sperimentale (%): C 43.46, H 4.15, N 7.66.

$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{dmbipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Solido giallo. Resa: 0.125 g, 64%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): $\nu = 636, 1030, 1150, 1275, (\text{SO}), 1618 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO, 298 K, TMS): $\delta = 8.66$ (d, $^3J = 5.04 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{\text{a,a}'}$), 8.46 (m, 3H; $\text{H}^{2,\text{d,d}'}$), 7.76 (m, 3H; $\text{H}^{4,\text{b,b}'}$), 7.52 (d, $^3J = 7.27 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{9,7}$), 7.38 (m, 1H; H^3), 7.17 (m, 3H; $\text{H}^{5,6,8}$), 2.50 (s, 6H; $-\text{CH}_3$), ppm. Analisi calcolata. (%) per $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$: C 50.54, H 3.26, N 6.80; sperimentale (%): C 50.84, H 3.14, N 6.55.

$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{dmphen})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Solido giallo. Resa: 0.118 g, 59%. P.f. > 300 °C. IR (KBr): $\nu = 637, 1030, 1161, 1276, (\text{SO}), 1422, 1523 \text{ cm}^{-1}$. Non è stato possibile registrare lo spettro $^1\text{H NMR}$ a causa della scarsa solubilità del complesso nei comuni solventi deuterato per spettroscopia. Analisi calcolata. (%) per $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$: C 52.39, H 3.14, N 6.55; sperimentale (%): C 52.10, H 3.34, N 6.59.

$[(\text{BhQ})\text{Pd}(\text{dnbipy})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Solido giallo. Resa: 0.165 g, 44%. P.f. 148 °C. IR (KBr): $\nu = 637, 1031, 1156, 1262, (\text{SO}), 2984 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 8.77$ (d, $^3J = 5.07 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{\text{a,a}'}$), 8.62 (brs, 2H; $\text{H}^{\text{d,d}'}$), 8.00 (d, $^3J = 7.96 \text{ Hz}$, 2H; $\text{H}^{4,2}$), 7.58 (m, 3H; $\text{H}^{\text{b,b}',9}$), 7.46 (m, 2H; $\text{H}^{7,3}$), 7.34 (m, 3H; $\text{H}^{5,6,8}$), 2.66 (t, $^3J = 7.69 \text{ Hz}$, 4H; $-\text{CH}_2$), 1.38 (m, 28H; $-(\text{CH}_2)_7$), 0.93 (t, $^3J = 6.45 \text{ Hz}$, 6H; $-\text{CH}_3$), ppm. Analisi calcolata. (%) per $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$: C 59.89, H 6.22, N 4.99; sperimentale (%): C 59.66, H 6.57, N 5.09.



Solido blu. Resa: 0.132 g, 55%. P.f. >300 °C. IR: $\nu = 643, 1039, 1120, 1180, 1271$ (SO), 1354, 1411, 1491, 1586, 1238, 2361, 2848 cm^{-1} . Non è stato possibile registrare lo spettro 1H NMR a causa della scarsa solubilità del complesso nei comuni solventi deuterato per spettroscopia. Analisi calcolata. (%) per $C_{27}H_{33}F_3N_4O_5PdS$: C 43.08, H 4.39, N 7.45; sperimentale (%): C 43.18, H 4.00, N 7.55.

Bibliografia

1. F. Barigelletti, D. Sandrini, M. Maestri, V. Balzani, A. von Zelewsky, L. Chassot, P. Jolliet, U. Maeder, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3644.
2. K. A. Van Houten, D. C. Heath, C. A. Barringer, A. L. Rheingold, R. S. Pilato, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4647.
3. T. Pugliese, N. Godbert, M. La Deda, I. Aiello, M. Ghedini, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *410*, 201.
4. T. Pugliese, N. Godbert, I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*, 93.
5. I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, *J. Lumin.*, 2002, *96*, 249.
6. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed. VCH, Weinheim, **1998**.
7. (a) M. Ghedini, D. Pucci, G. Calogero, F. Barigelletti, *Chem. Phys. Lett.* 1997, *267*, 341; (b) M. Ghedini, I. Aiello, M. La Deda, A. Grisolia, *Chem. Commun.*, **2003**, 2198.
8. B. Yin, F. Niemeyer, J. A. G. Williams, J. Jiang, A. Boucekkine, L. Toupet, H. Le Bozec, V. Guerschais, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8584.
9. (a) L. C. Dias, R. Custodio, F. B. T. Pessine, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *302*, 505; (b) W. G. Han, T. Liu, F. Himo, A. Toutchkine, D. Bashford, K. M. Hahn, L. Noodleman, *Chem. Phys. Chem.*, **2003**, *4*, 1084; (c) L. C. Dias, R. Custodio, F. B. T. Pessine, *Int. J. Quantum Chem.*, **2006**, *106*, 2624.

Capitolo 4

Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase

I complessi luminescenti nella mesofase sono piuttosto rari¹ e poiché l'emissione polarizzata e la maggiore mobilità di carica indotte dall'ordine possono migliorare le prestazioni dei dispositivi elettro-ottici,² i cristalli liquidi luminescenti sono materiali molecolari di grande interesse applicativo.³

Poiché le proprietà fotofisiche del Rosso Nilo non risultano influenzate dalla ciclopalladazione (**Capitolo 2** e **Capitolo 3**), tale frammento molecolare è stato usato nella complessazione con derivati della curcuma, legante con un sito chelante tipo acetilacetone e con gruppi periferici funzionalizzabili in modo da generare geometrie molecolari promesogeniche.⁴

4.1 Curcuma e complessi di Rosso Nilo, H(NR)

La curcuma, 4-idrossi-3-metossifenil-1,6-eptadiene-3,5-dione (**Figura 4.1**), è un legante di cui sono note le proprietà chelanti.⁵

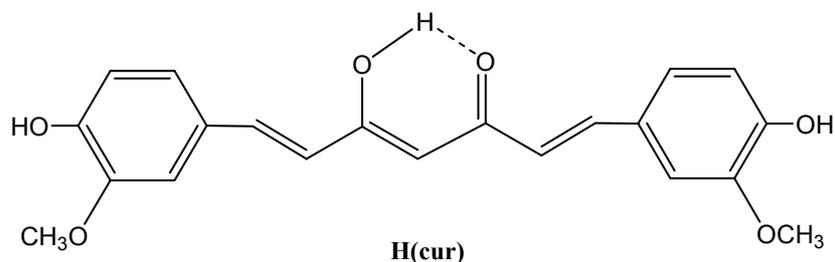


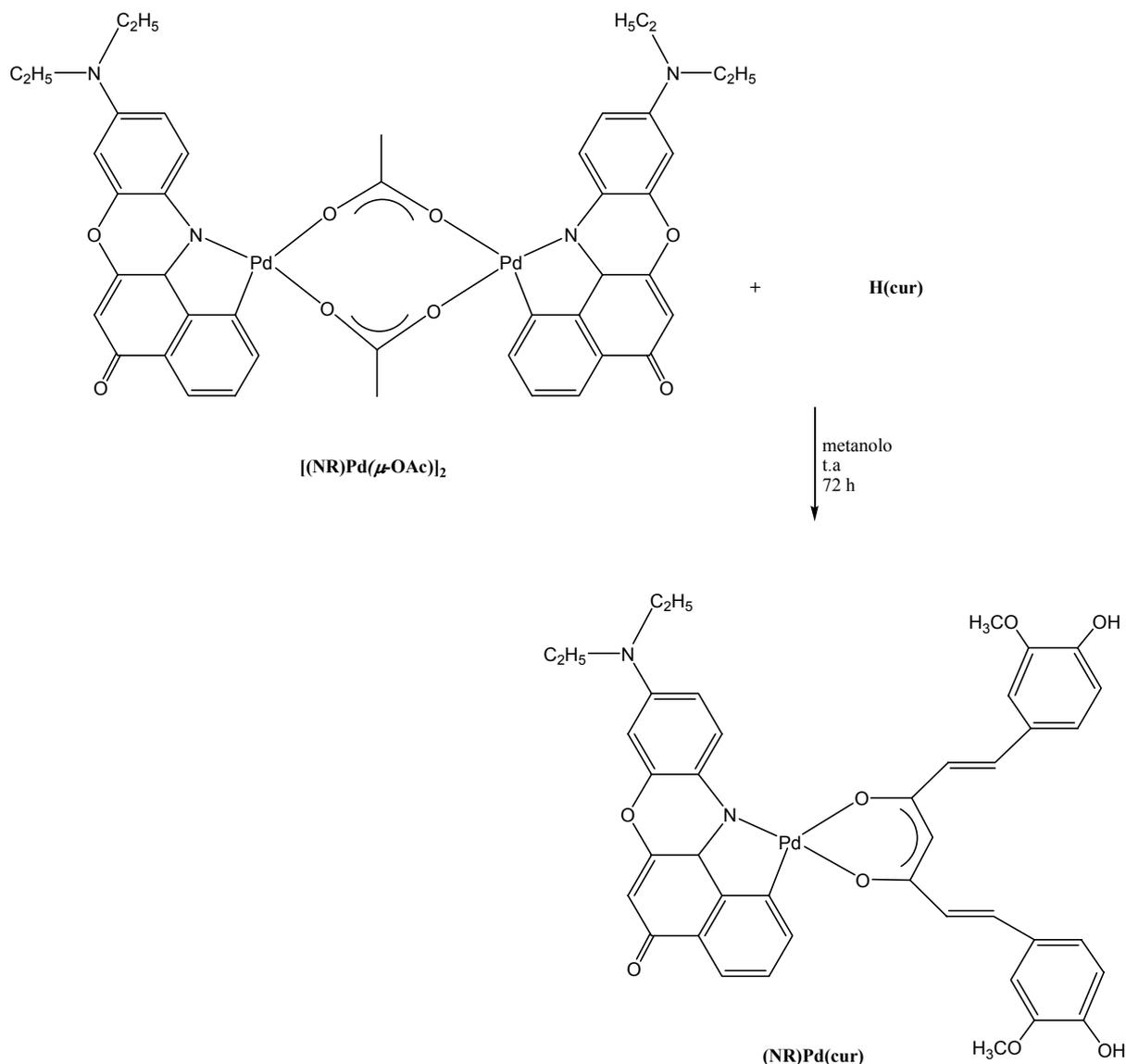
Figura 4.1

La capacità chelante della curcuma è stata testata sul complesso ciclopalladato del Rosso Nilo, **H(NR)**, (**Capitolo 2, Schema 2.1**), la reazione è stata effettuata seguendo una procedura riportata in letteratura⁶ (**Schema 4.1**).

Il prodotto, **(NR)Pd(cur)**, è un solido di colore verde scuro ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ed analisi elementare. Dallo spettro IR è possibile distinguere la banda relativa allo stretching dell'ossidrile a 3430 cm⁻¹, le due bande relative dello stretching dell'acetilacetonato: una banda intensa di stretching

Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase

asimmetrico a 1512 cm^{-1} ed una banda più debole di stretching simmetrico a 1595 cm^{-1} . Il prodotto è stato ottenuto con una resa del 70% e presenta un punto di fusione superiore ai $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Non è stato possibile registrare lo spettro $^1\text{H NMR}$ a causa della scarsa solubilità.



Schema 4.1

Nella **Figura 4.2** è riportato lo spettro di assorbimento, registrato in diclorometano, del complesso $(\text{NR})\text{Pd}(\text{cur})$, dal confronto con lo spettro di assorbimento del legante $\text{H}(\text{NR})$ (**Figura 2.7**) non complessato è possibile attribuire l'intense banda 608 e 260 nm a transizioni LC perturbate dal metallo.

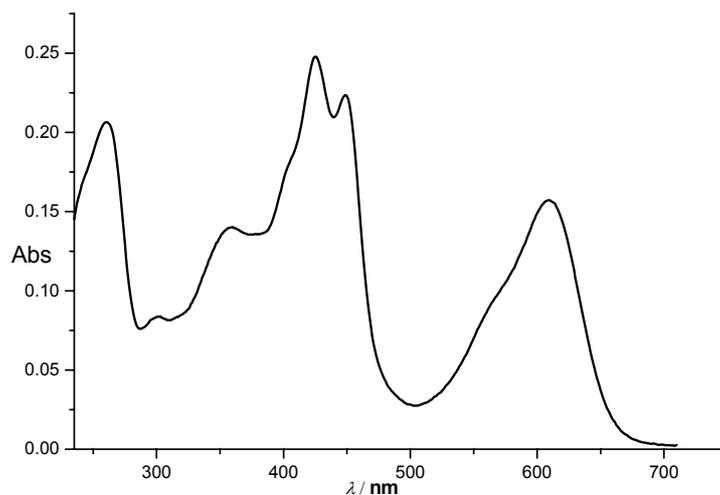


Figura 4.2

La banda a 425 assente nello spettro del legante **H(NR)**, può essere attribuita a transizioni con trasferimento di carica dal metallo al legante (MLCT).⁷

Analogamente agli altri complessi di **H(NR)** (**Capitolo 2, Figura 2.8**) il complesso **(NR)Pd(Cur)** (**Figura 4.3**) a temperatura ambiente presenta un'alta resa quantica di luminescenza (diclorometano: $\lambda_{em} = 663$ nm; $\phi = 22\%$), il confronto con i dati di luminescenza del legante **H(NR)** (**Capitolo 2, Figura 2.8**) indicano che l'emissione è generata da stati di singoletto localizzati sul legante e caratterizzati da un parziale carattere di trasferimento di carica $\pi\pi^*$.

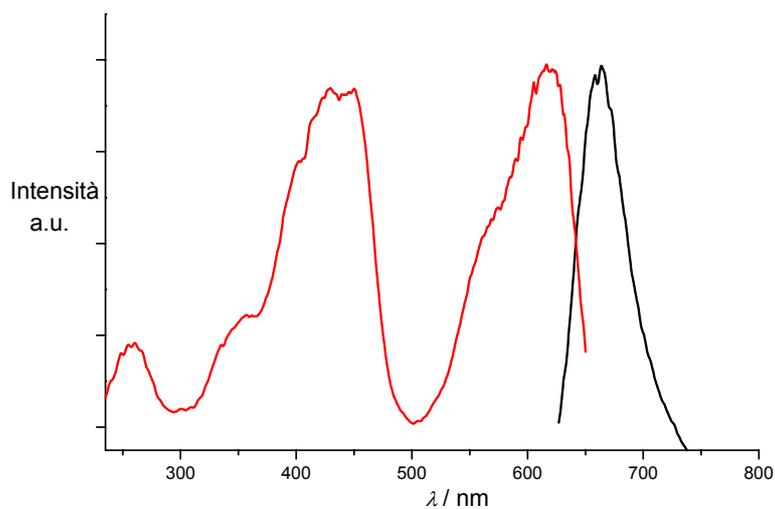


Figura 4.3

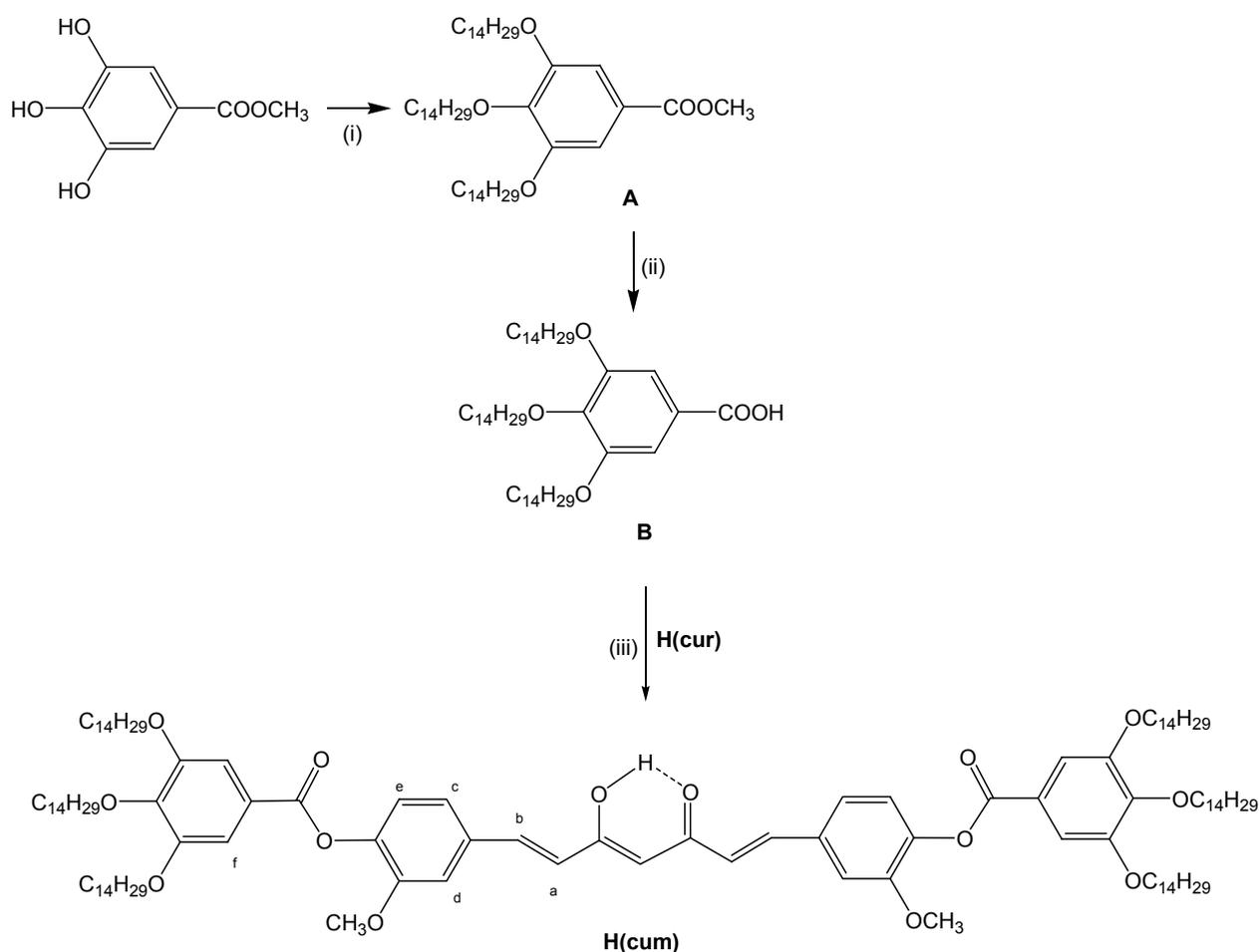
Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase

La sintesi del derivato della curcuma, **H(cum)** (Schema 4.2), comporta un cambiamento della geometria molecolare del complesso, **(NR)Pd(cur)**, lasciando invariate le proprietà fotofisiche ed inducendo proprietà mesogene.

La reazione del metil-3,4,5-triidrossibenzoato con il bromoalcano, $C_{14}H_{29}Br$, in condizione di reazione basiche, a seguito dell'idrolisi acida, porta alla formazione dell'acido tri-alcossibenzoico, **B**,⁸ legante in grado indurre mesomorfismo.⁹

La purezza del legante **A** è stata confermata dalle analisi elementari e dalla spettroscopia IR.

Dallo spettro IR è possibile distinguere gli stretching alifatici tra 2910 e 2890 cm^{-1} e la banda relativa allo stretching $C=O$ della funzione esterea a 1716 cm^{-1} .



Schema 4.2 (i) K_2CO_3/KI , $C_{14}H_{29}Br$, cicloesano; (ii) KOH , etanolo; (iii) dicicloesilcarbodiimide/pirrolidinopiridina, cloroformio

L'esterificazione dell'acido **B**, effettuata seguendo la procedura riportata in letteratura⁸

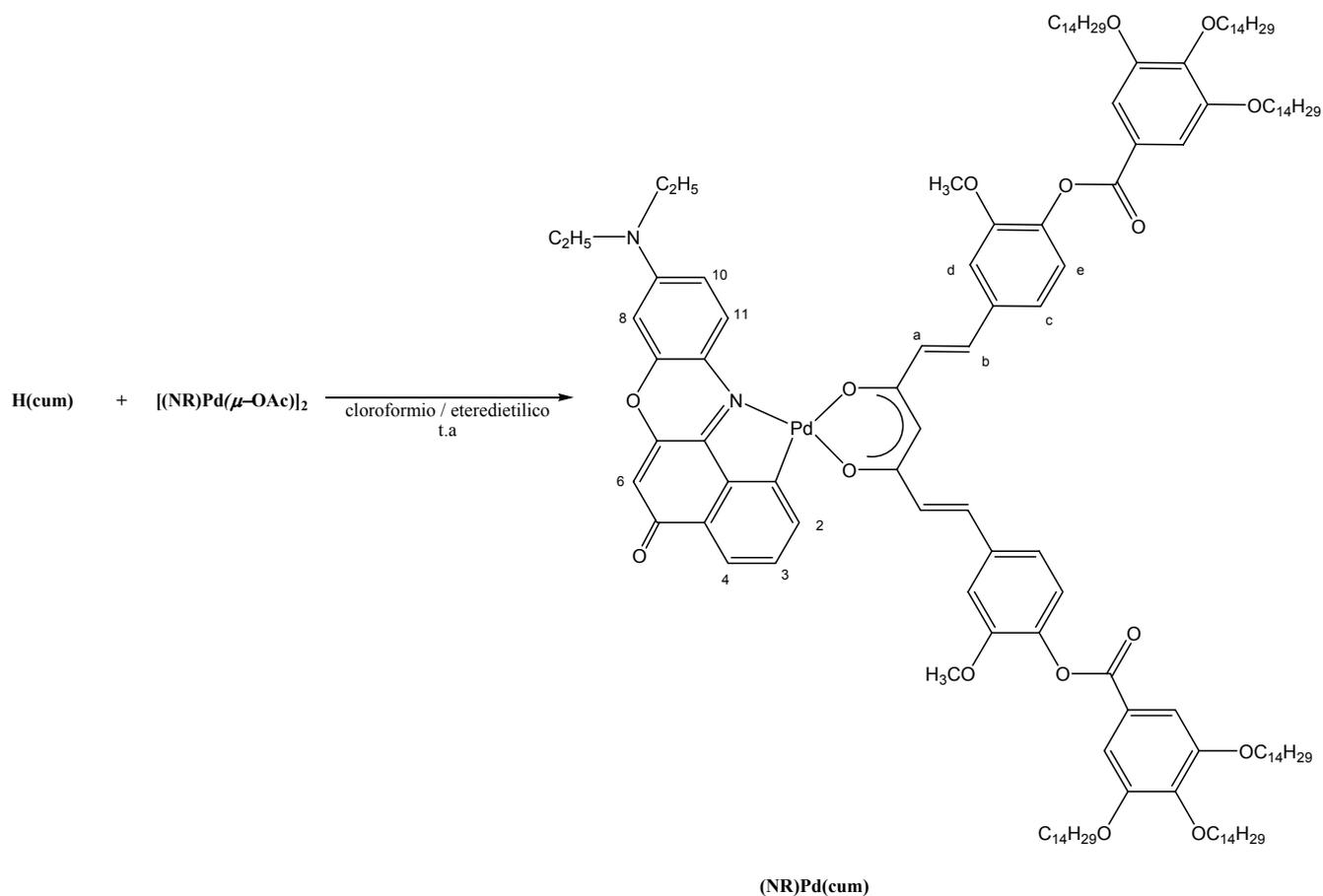
ha reso possibile la sintesi del prodotto **H(cum)** (Schema 4.2). L'estere è un solido di colore giallo, è stato ottenuto con una resa del 76% e presenta un punto di fusione di 77 °C. Dallo spettro IR è possibile distinguere gli stretching dei gruppi alifatici tra 2852-2922 cm^{-1} e lo stretching C=O della funzione esterea a 1736 cm^{-1} .

Lo spettro H^1 NMR, registrato in cloroformio deuterato, mostra, oltre la scomparsa della risonanza del protone ossidrile, i caratteristici tripletti e multipletti dei protoni dei gruppi alifatici ed il singoletto di area uno del protone del gruppo acetilacetato a valori di δ di 5.59.

La sintesi del complesso mononucleare di palladio(II), **(NR)Pd(cum)**, è stata effettuata seguendo la stessa procedura utilizzata per **(NR)Pd(cur)**,^{6,9} (Schema 4.3). Il complesso **(NR)Pd(cum)** è un solido di colore verde scuro, è stato ottenuto con una resa del 85% ed è stato caratterizzato per spettroscopia IR e H^1 NMR ed analisi elementare.

Lo spettro H^1 NMR mostra la scomparsa delle risonanze del gruppo acetato del complesso di partenza, **[(NR)Pd(μ -OAc)]₂**, i segnali relativi alle catene alifatiche del legante acetilacetato ed il singoletto di area uno del protone compreso tra i due gruppi coordinanti al palladio a 6.10 δ . Lo spettro IR non presenta grosse variazioni rispetto al legante non complessato, **H(cum)**.

Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase



Schema 4.3

Il complesso, **(NR)Pd(cum)**, presenta in soluzione proprietà luminescenti (**Figura 4.4**) (diclorometano: $\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$; $\phi = 23\%$), l'emissione è centrata sul legante **H(NR)** e non è perturbata dalla metallazione.¹⁰

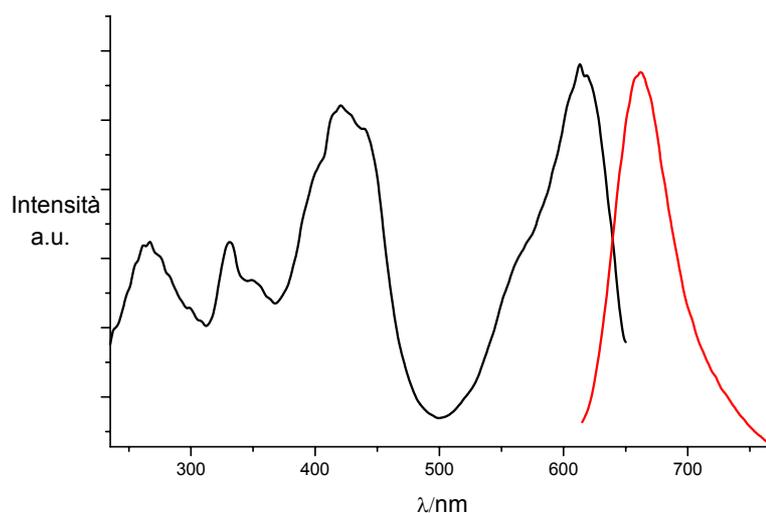


Figura 4.4

Il complesso **(NR)Pd(cum)** presenta mesomorfismo. Il comportamento termico del complesso è stato analizzato utilizzando la microscopia ottica in luce polarizzata (POM) e la calorimetria differenziale a scansione (DSC), le due tecniche hanno consentito di rilevare una mesofase colonnare discotica, (**Figura 4.5**), che permane in un ampio intervallo di temperatura: tra 35.3 (18.56 J/g) e 173.0 °C (2.35 J/g).

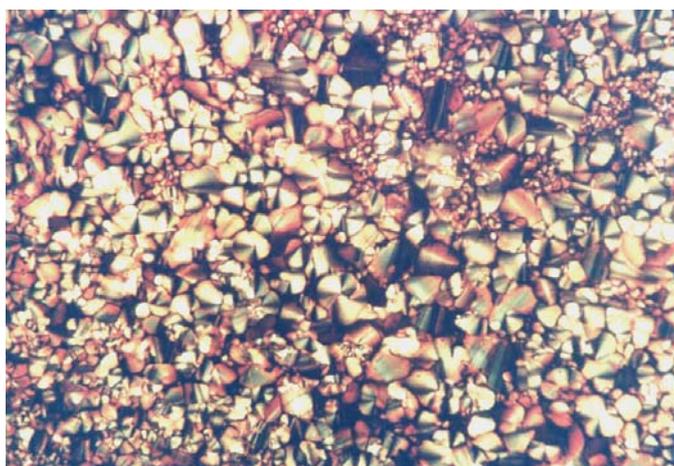


Figura 4.5

Nel ciclo di raffreddamento la mesofase colonnare è ristabilita a 172.1 °C (1.77 J/g), con la stessa testura, e rimane inalterata fino alla completa solidificazione, che si osserva a 9.3 °C (17.42 J/g). Un'ulteriore conferma della natura colonnare della mesofase è stata ottenuta tramite la diffrazione a raggi X su polveri (PXRD). Lo spettro registrato nel ciclo di riscaldamento a 160 °C mostra (**Figura 4.6**) il tipico pattern di una mesofase colonnare rettangolare, caratterizzato da due picchi di riflessione nella regione a basso angolo a 46.3 Å e 37.9 Å attribuibili alla periodicità intracolonna e due picchi larghi nella regione ad ampio angolo a 4.5 Å ed a 3.4 Å attribuibili all'impaccamento colonnare. I picchi intermedi potrebbero essere dovuti a tilt della struttura colonnare a differenti angoli.

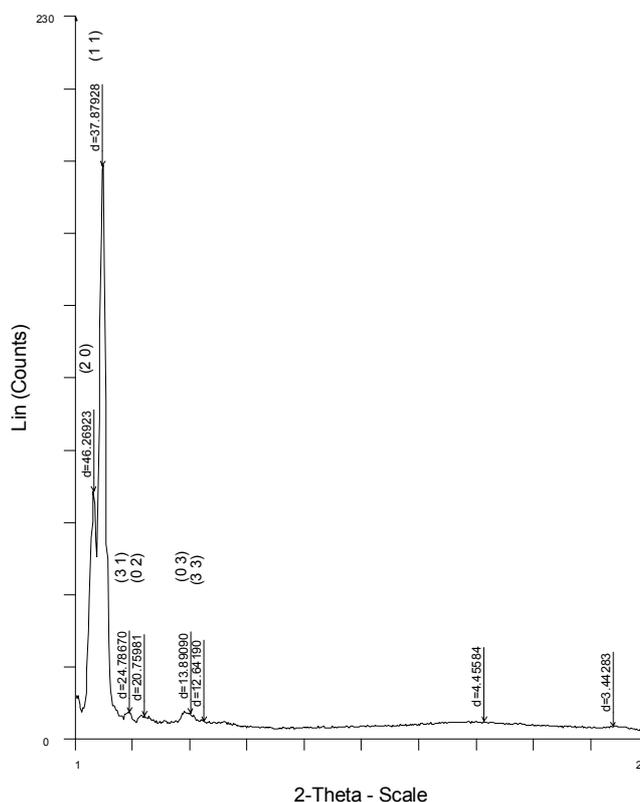


Figura 4.6

Le costanti del reticolo della fase rettangolare sono: $a = 92.5 \text{ \AA}$ e $b = 41.5 \text{ \AA}$; entrambi i parametri sono notevolmente più grandi rispetto alla lunghezza calcolata della molecola (circa 37 \AA). In particolare il parametro a è approssimativamente doppio rispetto al

valore calcolato ne segue che probabilmente le molecole si dispongono all'interno della sezione colonnare in maniera antiparallela¹¹ generando una fase discotica per appaiamento di molecole che singolarmente hanno una geometria molecolare a semi-disco; andamento noto, in particolare, in presenza di gruppi, ad esempio carbonilici, in grado di dare origini ad interazioni intermolecolari mediante ponti ad idrogeno(Figura 4.7).¹²

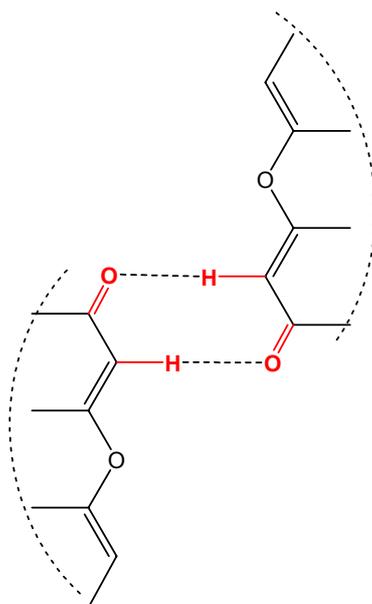


Figura 4.7

Se una tale interazione operasse anche nel caso del composto descritto potrebbe essere la giustificazione alla formazione di dimeri con molecole antiparallele ed una geometria complessiva discotica in grado di creare una mesofase colonnare **Figura 4.8**.

Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase

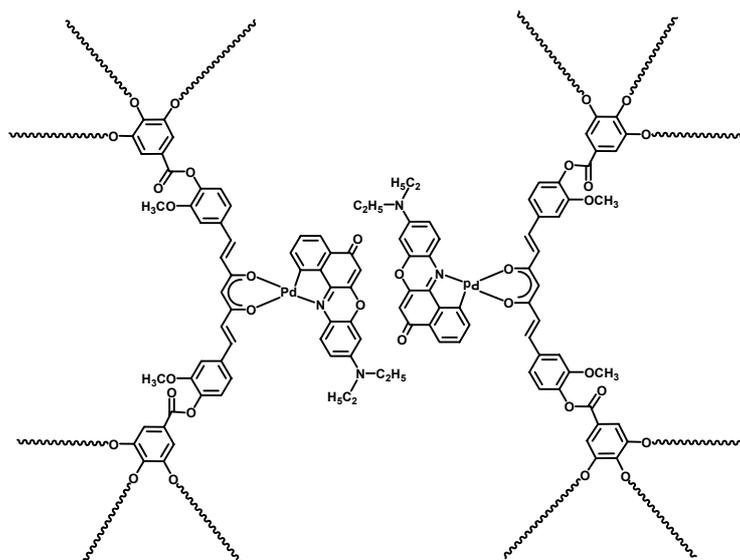


Figura 4.8

Nel ciclo di raffreddamento la mesofase colonnare rimane inalterata fino allo stato solido **Figura 4.8**.

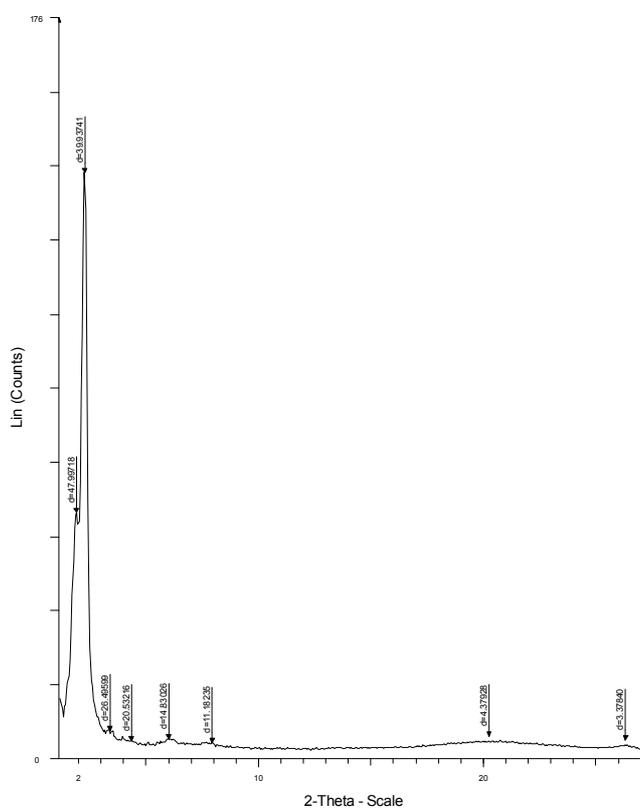


Figura 4.9

Il complesso presenta una debole intensità di emissive ($\lambda_{em} = 610$ nm) anche nella mesofase (**Figura 4.10**).

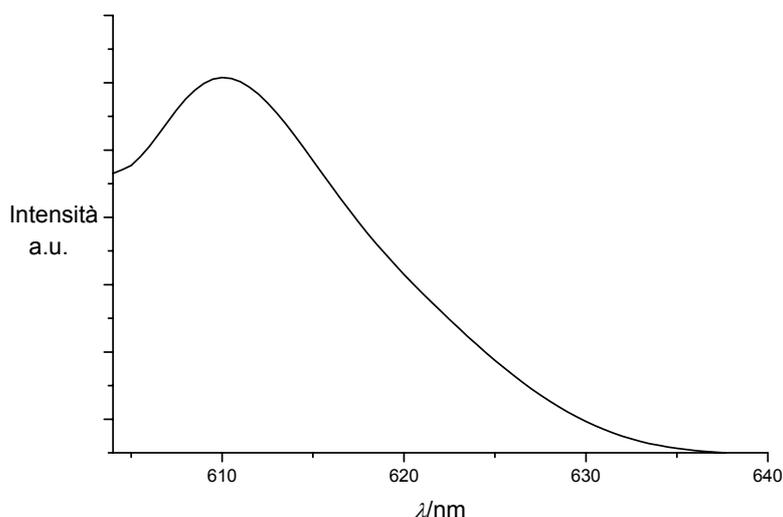


Figura 4.10

La debole intensità rilevata potrebbe essere attribuita al fenomeno di scattering osservato anche in altri metallomesogeni emissivi noti in letteratura.¹³

Il complesso, **(NR)Pd(cum)**, presenta proprietà liquido cristalline in un ampio intervallo di temperatura e proprietà emissive in soluzione e nella mesofase; la preparazione di un tale complesso consente di proporre un protocollo di sintesi valido per la realizzazione di sistemi luminescenti a temperatura ambiente e nella mesofase, consentendo così la progettazione di nuovi materiali molecolari utilizzabili nel campo dei dispositivi elettro-ottici.

4.2 Procedure di sintesi

4.2.1 Sintesi dei complessi di Rosso Nilo, **H(NR)**

La sintesi del complessi binucleare con due gruppi acetato a ponte, [(**IV**)Pd(μ -OAc)]₂, è stata effettuata seguendo la procedura riportata in letteratura.^{6b,10}

(**NR**)Pd(**cur**)

Ad una sospensione di [(**NR**)Pd(μ -OAc)]₂ (0.14 mmol, 0.13 g) in metanolo (10 mL) viene aggiunta una soluzione metanolica contenente la curcuma, **H(cur)** (0.27 mmol, 0.10 g). La sospensione è mantenuta sotto agitazione per 72 h; quindi il solido formatosi viene filtrato, lavato con etanolo e ricristallizzato da cloroformio/etanolo. Si ottiene un prodotto di colore verde scuro. Resa: 0.20 g (93%). P. f. > 280 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 686, 766, 934, 1024, 1235, 1269, 1394, 1512 (stretching simmetrico C—O), 1594 (stretching asimmetrico C—O), 3052, 3074, 3430 (stretching O-H). Non è stato possibile registrare lo spettro ¹H NMR a causa della scarsa solubilità nei comuni solventi. Analisi calcolata (%) per C₄₁H₃₆O₈N₂Pd: C, 62.24; H, 4.59; N, 3.54; sperimentale (%): C, 61.47; H, 4.49; N, 3.32.

4.2.1.1 Funzionalizzazione del legante **H(cur)**

La sintesi dei leganti metil tri-alcossibenzoato, **A**, acido tri-alcossibenzoico e, **B**, **H(cum)** è stata effettuata seguendo la procedura riportata in letteratura.⁸

A

Ad una sospensione di metil-3,4,5-triidrossibenzoato (5.43 mmol, 1.00 g) in cicloesano (30 mL) viene aggiunta il potassio carbonato (27.69 mmol, 3.84 g), il bromoalcano, C₁₄H₂₉Br, (4.60 mmol, 4.67 g) ed una quantità catalitica di ioduro di potassio. La miscela di reazione viene riscaldata a riflusso per 72 h. Il cicloesano residuo è eliminato tramite l'azeotropo acqua-metanolo. Il grezzo di reazione viene estratto da diclorometano e successivamente gli estratti organici vengono anidrificati su sodio solfato. Dopo evaporazione del solvente, si ottiene un prodotto bianco. Resa: 3.56 g (86%). P. f. 75 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 721, 763, 963, 1132, 1228, 1337, 1588, 1717 (stretching C=O), 2980-2919

Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase

(stretching alifatici). Il prodotto è stato utilizzato senza effettuare ulteriori caratterizzazioni.

B

Ad una sospensione di metil-3,4,5-tris(tetradecilossi)benzoato, **A**, (2.20 mmol, 1.70 g) in etanolo (20 mL) viene aggiunta una soluzione acquosa di idrossido di potassio (4.40 mmol, 0.25 g). La miscela di reazione viene riscaldata a riflusso per 24 h. L'etanolo residuo è eliminato a pressione ridotta ed il grezzo di reazione è ottenuto per precipitazione con una soluzione acquosa (20 mL) di acido cloridrico (5 mL). Il solido formatosi viene purificato per ricristallizzazioni successive da etere di petrolio. Si ottiene un solido di colore bianco. Resa: 1.53 g (91%). P. f. 67 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 720, 763, 989, 1122, 1228, 1334, 1431, 1587, 1682$ (stretching C=O), 2980-2920 (stretching alifatici). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 0.90$ (t, 9 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.30 (m, 66 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.85 (m, 6H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.05 (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.30 (s, 2 H). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{49}\text{H}_{90}\text{O}_5$: C, 77.57; H, 11.87; sperimentale (%): C, 77.59; H, 11.90.

H(cum)

Ad una soluzione di curcuma (0.119 mmol, 0.044 g) in diclorometano anidro (20 mL) viene aggiunto l'acido tri-alcossibenzoico, **B**, (0.237 mmol, 0.180 g), dicicloesilcarbodiimide (0.237 mmol, 0.048 g) e pirrolidinopiridina (0.037 mmol, 0.035 g). La miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente in corrente di azoto per una settimana. I sali formati vengono filtrati su colonna di celite, dopo evaporazione del solvente e ricristallizzazione da cloroformio/etanolo si ottiene un solido di colore giallo. Resa: 1.40 g (76%). P. F. 77 °C. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 544, 721, 752, 968, 1194, 1300, 1467, 1632, 1736 (C=O), 2852-2922 (stretching alifatici). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 0.88$ (t, 18H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.29 (m, 120H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.45 (m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.85 (m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.43 (s, 6H, OCH_3), 3.94 (m, 12H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.59 (s, 1H, OCCHCOH), 6.67 (d, 2H, H^a), 7.17-7.25 (m, 4H, $\text{H}^{e,c}$), 7.39 (s, 2H, H^d), 7.41 (s, 4H, H^f), 6.69 (d, 2H, H^b), 16.80 (br s, 1H,

Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase

OCHCOH). Analisi calcolata (%) per C₁₁₉ H₁₉₆ O₁₄: C, 77.22; H, 10.67; sperimentale (%): C, 77.16; H, 10.48.

(NR)Pd(cum)

Ad una soluzione del legante **H(cum)** (0.14 mmol, 0.25 g), in etere dietilico (10 mL) viene aggiunta una soluzione di [(NR)Pd(μ -OAc)] (0.07 mmol, 0.06 g) in cloroformio (10 mL). La miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 98 h; il grezzo di reazione viene filtrato e successivamente ricristallizzato da cloroformio/etanolo. Si ottiene un solido di colore verde scuro. Resa 0.26 g, (85%). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 544, 752, 798, 957, 1119, 1157, 1302, 1467, 1547, 1620, 1736 (C=O), 2853-2924 (stretching alifatici). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 0.86-0.89 (m, 18H, -OCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₃), 0.90-1.76 (m, 120H, -OCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₃), 1.79-1.84 (m, 30H, -OCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₃; NCH₂CH₃), 3.26-3.87 (m, 4H, NCH₂CH₃), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 4.06-4.10 (m, 12H, -OCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₃), 6.10 (s, 1H, OCCHCO), 6.16 (s, 1H, H⁶), 6.36 (d, 2H, H^a), 6.95 (d, 1H, H⁸), 7.10-7.22 (m, 9H, H^{2,4,10}; H^{e,c,b}), 7.43 (s, 2H, H^d), 7.45 (s, 4H, H^f), 7.54 (t, 1H, H³), 9.13 (d, 1H, H¹¹). Analisi calcolata (%) per C₁₃₉H₂₁₂N₂O₁₆Pd: C, 73.43; H, 9.40; N, 1.23. sperimentale: C, 73.16; H, 9.50; N, 1.19.

Bibliografia

1. (a) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, **1994**, *371*, 141; (b) K.R.J. Thomas, J.T. Lin, M. Velusamy, Y.-T. Tao, C.-H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 83; (c) V. de Halleux, J.-P. Calbert, P. Brocorens, J. Cornil, J.-P. Declercq, J.-L. Bredas, Y. Geerts, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 649; (c) A.C.-A. Chen, J.U. Wallace, S.K.-H. Wie, L. Zeng, S.H. Chen, T.N. Blanton, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 204.
2. (a) R. Gimenez, M. Pinol, J.L. Serrano, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1377; (b) M.P. Aldred, A.J. Eastwood, S.M. Kelly, P. Vlachos, A.E.A. Contoret, S.R. Farrar, B. Mansoor, M. O'Neil, W.C. Tsoi, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4928; (c) M.P. Aldred, A.E.A. Contoret, S.R. Farrar, S.M. Kelly, D. Mathieson, M. O'Neal, W.C. Tsoi, P. Vlachos, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1368; X. Zhang, R. Yamaguchi, K. Moriyama, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 736.
3. S. R. Forrest, *Nature*, **2004**, *428*, 911.
4. M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini, A. Bellusci, M. La Deda, I. Aiello, T. Pugliese, *Inorg. Chem., Commun.*, in corso di stampa.
5. (a) M. Borsari, E. Ferrari, R. Grandi, M. Saladini, *Inorg. Chim. Acta.*, **2002**, *328*, 61; (b) S. Daniel, J. L. Limson, A. Dariram, G. M. Watkins, S. Daya, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, *98*, 266; (c) J. P. Annaray, K. M. Ponvel, P. Athappan, *Transition Met. Chem.*, **2004**, *29*, 722; (d) B. J. A. Jeragh, A. E. Dissouky, *Transition Met. Chem.*, **2004**, *29*, 579; (e) K. H. Thompson, K. Böhmerle, E. Polishohuk, C. Martins, P. Toleikis, J. Tse, V. Yuen, J. H. McNeill, O. Orving, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, *98*, 2063.
6. (a) I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, F. Barigelletti, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *308*, 121; (b) I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, *J. Lumin.*, **2002**, *96*, 249.
7. (a) N. Sarkar, K. Das, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *Langmuir* **1994**, *10*, 326; (b) N. Ghoneim, *Spectrochim. Acta A* **2000**, *56*, 1003.
8. K.E. Rowe, D.W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 331.

Complesso ciclopalladato luminescente in soluzione e nella mesofase

9. G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus, D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 181.
10. M. La Deda, M. Ghedini, I. Aiello, T. Pugliese, F. Barigelletti, G. Accorsi, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 857.
11. A.G. Serrette, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8879; R. Atencio, J. Barberà, C. Cativeira, F.J. Lahoz, J.L. Serrano, M.M. Zurbano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11558.
12. C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2647.
13. T. Cardinaels, K. Driesen, T. N. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemans, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6589.

Capitolo 5

Sintesi assistita dal microonde di complessi cicloplatinati

Questo capitolo descrive la sintesi di complessi cicloplatinati binucleari e mononucleari; il platino è risultato meno reattivo del palladio e per la formazione dei complessi ciclometallati è stato quindi necessario utilizzare condizioni di reazione più drastiche rispetto a quelle usate per gli analoghi complessi di palladio(II), rendendo così necessaria la predisposizione di nuovi protocolli di sintesi. A questo fine è stato considerato l'utilizzo di un sistema di riscaldamento a microonde.

5.1 Complessi cicloplatinati binucleari di 2-fenilpiridina, **H(PhPy)**, e di benzo[h]chinolina, **H(BhQ)**

La bassa reattività di platino(II) rispetto a palladio(II) nei confronti delle reazioni di ciclometallazione ha suggerito di esplorare la possibilità di assistere la reazione con microonde, MW. Rispetto alle tecniche tradizionali, il riscaldamento con le MW rivela diversi vantaggi, come la simultaneità ed uniformità di azione sull'intero volume del materiale sottoposto ad irraggiamento e la straordinaria velocità di riscaldamento (2-3 ordini di grandezza superiore a quella dei sistemi comuni).

In letteratura sono presenti numerosi esempi che documentano i notevoli vantaggi, in termini di resa e di incremento di velocità, che si possono ottenere utilizzando il riscaldamento per mezzo delle MW, **Appendice 1**.¹ Tuttavia, ad oggi, sono riportati pochi lavori in cui le MW sono applicate nella sintesi dei complessi ciclometallati.²

I leganti, di cui è nota la capacità di formare metallaccoli stabili a cinque termini,³ utilizzati per la reazione di cicloplatinazione sono stati: 2-fenilpiridina, **H(PhPy)**, e benzo[h]chinolina, **H(BhQ)**.

La sintesi del complesso binucleare $[(\text{PhPy})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2]$ è stata effettuata seguendo una modificata della procedura riportata in letteratura;^{3c} utilizzando un rapporto stechiometrico in moli tra **H(PhPy)** e K_2PtCl_4 di 1 :1 in una miscela di 2-etossietanolo-acqua ad 80 °C per 48 h (in letteratura è utilizzato un rapporto stechiometrico in moli tra

H(PhPy) e K_2PtCl_4 di 2.5 : 1 ed un tempo di reazione di 16 ore), (**Capitolo 2**). In maniera analoga è stato sintetizzato il complesso binucleare $[(\text{BhQ})Pt(\mu\text{-Cl})_2]$.

La purezza dei complessi è stata confermata dalla spettroscopia IR, ^1H NMR e dalle analisi elementari.

La sintesi dei complessi binucleari $[(\text{PhPy})Pt(\mu\text{-Cl})_2]$ e $[(\text{BhQ})Pt(\mu\text{-Cl})_2]$ è stata effettuata anche utilizzando l'irraggiamento con MW utilizzando le stesse condizioni di reazione (solvente, rapporti stechiometrici, precursore metallico) adoperate nella procedura convenzionale ed applicando una potenza di 200 W per dieci minuti.

Il riscaldamento tramite MW ha inoltre permesso di testare la fattibilità delle reazioni di ciclometallazione in tempi decisamente brevi e con delle rese confrontabili rispetto a quelle ottenute tramite le procedure tradizionali **Tabella 5.1**.

	Riscaldamento convenzionale		Microonde	
	(min)	(%)	(min)	(%)
$[(\text{PhPy})Pt(\mu\text{-Cl})_2]$	2880	75	10	55
$[(\text{BhQ})Pt(\mu\text{-Cl})_2]$	2888	77	10	75

Tabella 5.1

5.2 Complessi ciclometallati mononucleari con leganti monodentati

In letteratura^{3c} il complesso $[(\text{PhPy})Pt(\mu\text{-Cl})_2]$ è sintetizzato, come precedentemente riportato, utilizzando un rapporto stechiometrico in moli tra **H(PhPy)** e K_2PtCl_4 di 2.5 : 1 ad 80 °C per un tempo di 16 h in una miscela di 2-etossietanolo-acqua; il prodotto ottenuto viene utilizzato nello stadio successivo senza ulteriori purificazioni e senza essere caratterizzato. Una tale procedura in realtà non porta alla formazione del complesso binucleare, $[(\text{PhPy})Pt(\mu\text{-Cl})_2]$, ma ad un complesso mononucleare, **(PhPy)PtCl(HPhPy)**, (**Figura 5.1**) come confermata dalla spettroscopia ^1H NMR e dalle analisi elementari, (**Capitolo 2**).

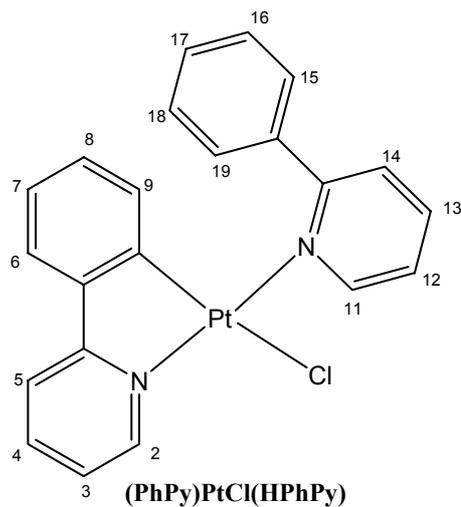


Figura 5.1

Al fine di studiare, in presenza di MW, la reattività dei complessi binucleari, $[(\text{PhPy})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2]$ e $[(\text{BhQ})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2]$, con leganti azotati monodentati sono stati considerati differenti leganti, caratterizzati da un diverso ingombro sterico (**Figura 5.2**): 4-metossipiridina, (MeOPy), 2-(2'-tienil)piridina, H(ThPy) e 2-fenilchinolina, H(PhQ).

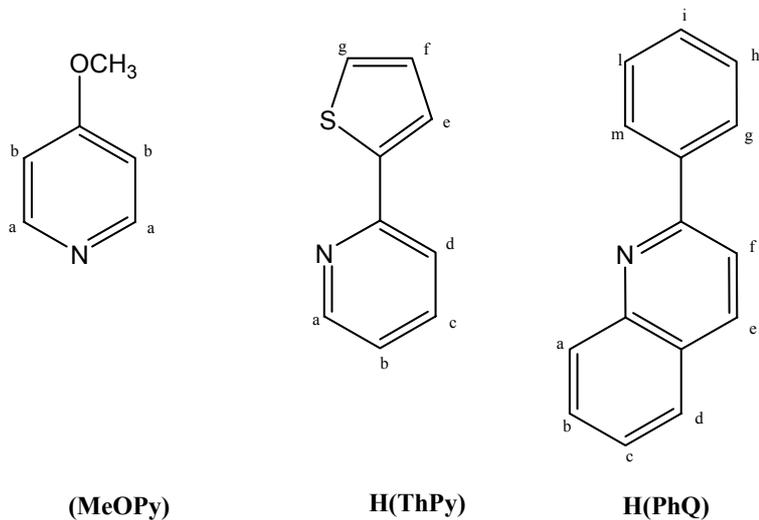
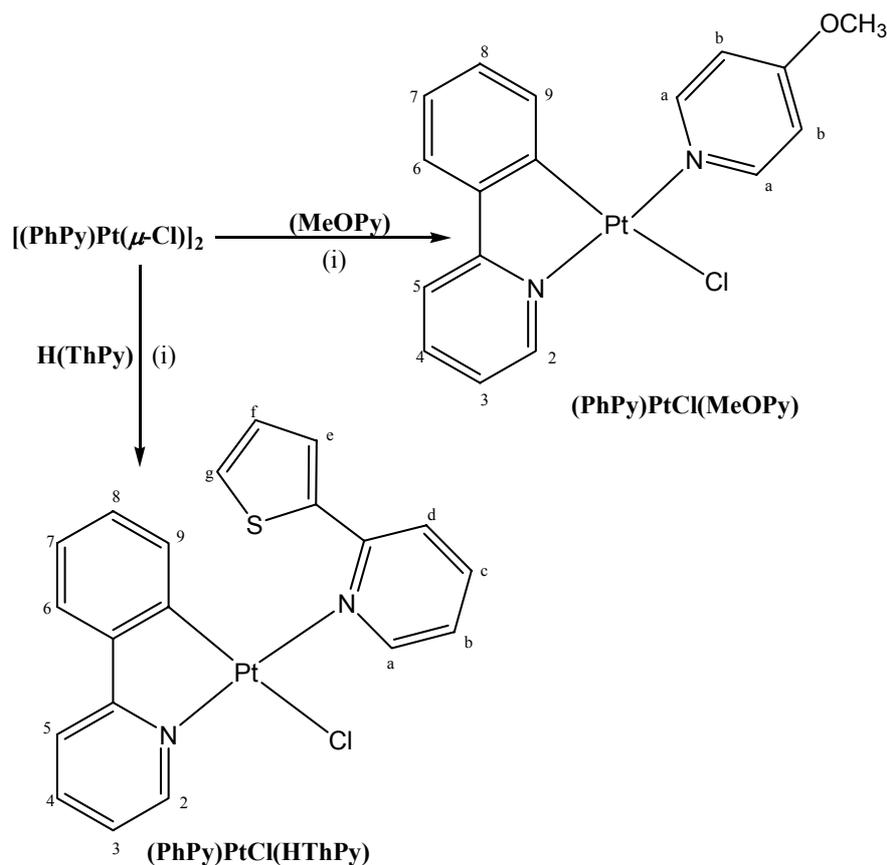


Figura 5.2

5.2.1 Complessi cicloplatinati con leganti monodentati di H(PhPy)

Il complesso binucleare [(PhPy)Pt(μ -Cl)]₂ reagendo (Schema 5.1) con due equivalenti di (MeOPy) e H(ThPy) forma i derivati mononucleari (PhPy)PtCl(MeOPy) e (PhPy)PtCl(HThPy). Questi prodotti (solidi di colore giallo) sono stati ottenuti con rese superiori al 75% e sono stati caratterizzati per spettroscopia IR e H¹ NMR ed analisi elementare. Gli spettri H¹ NMR mostrano i tre satelliti relativi al nucleo del ¹⁹⁵Pt; lo spettro IR di (PhPy)PtCl(MeOPy) presenta lo stretching dei C-H metilici tra i 2950 e i 2843 cm⁻¹, le restanti bande non presentano grosse variazioni rispetto al complesso binucleare [(PhPy)Pt(μ -Cl)]₂. I complessi mononucleari presentano punti di fusione rispettivamente di 240 °C, per (PhPy)PtCl(MeOPy), e di 260 °C, per (PhPy)PtCl(HThPy).

Il maggiore ingombro sterico caratterizzante la benzo[h]chinolina, H(BhQ) e, la 2-fenilchinolina, H(PhQ), rispetto a (MeOPy) e H(ThPy) è la probabile causa dell'insuccesso della sintesi degli omologhi complessi mononucleari, (PhPy)PtCl(HBhQ) e (PhPy)PtCl(HPhQ).



(i) 2-etossietanolo/acqua, 48 h, 80 °C

Schema 5.1

Il riscaldamento con MW ha reso possibile la sintesi dei complessi $(\text{PhPy})\text{PtCl}(\text{HPhPy})$, $(\text{PhPy})\text{PtCl}(\text{MeOPy})$ e $(\text{PhPy})\text{PtCl}(\text{HThPy})$, a partire dal complesso binucleare $[(\text{PhPy})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$ utilizzando condizioni di reazione analoghe a quella riportate nello **Schema 5.1** in tempi però più brevi (10 minuti rispetto alle 48 ore necessarie con la procedura convenzionale) e con rese confrontabili alle rese ottenute tramite la procedura classica, in particolare le MW consentono inoltre di ottenere il complesso $(\text{PhPy})\text{PtCl}(\text{HPhPy})$ con una resa quantitativa (**Tabella 5.2**).

	Riscaldamento convenzionale		Microonde (150 W)	
	(min)	(%)	(min)	(%)
(PhPy)PtCl(HPhPy)	768	80	10	quantitativa
(PhPy)PtCl(MeOPy)	2880	88	10	70
(PhPy)PtCl(HThPy)	2880	75	10	65

Tabella 5.2

Per i complessi, **(PhPy)PtCl(MeOPy)** e **(PhPy)PtCl(HThPy)** è stato possibile determinare la struttura molecolare mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Il complesso **(PhPy)PtCl(MeOPy)** cristallizza nel gruppo spaziale triclino P-1; l'analisi a raggi X ha confermato la stechiometria proposta sulla base dei dati analitici; una molecola di 2-fenilpiridina coordina per ciclometallazione lo ione metallico, platino(II), la sfera di coordinazione è completata da uno ione cloruro e dal legante 4-metossipiridina; inoltre nella struttura cristallina è presente una molecola di solvente, diclorometano (**Figura 5.3**).

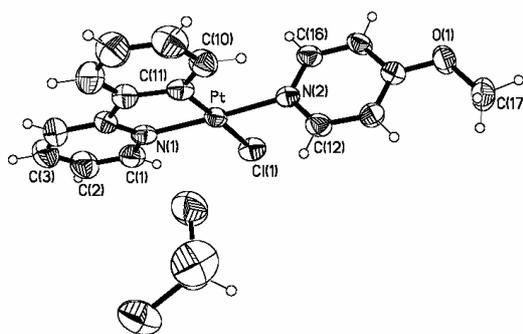


Figura 5.3

La geometria di coordinazione intorno allo ione metallico è di tipo planare-quadrata distorta come si può osservare dalle distanze e dagli angoli di legame riportati nella **Tabella 5.3**.

Pt-C(11)	1.968(5)
Pt-N(2)	2.014(4)
Pt-N(1)	2.015(4)
Pt-Cl(1)	2.4126(12)
C(11)-Pt-N(2)	95.87(19)
C(11)-Pt-N(1)	81.00(19)
N(2)-Pt-N(1)	176.77(15)
C(11)-Pt-Cl(1)	177.75(16)
N(2)-Pt-Cl(1)	86.34(11)
N(1)-Pt-Cl(1)	96.80(12)

Tabella 5.3, distanze [Å] ed angoli di legame

Il complesso **(PhPy)PtCl(HThPy)** cristallizza nel gruppo spaziale monoclinico, $P_{2(1)/n}$, con due molecole nell'unità asimmetrica (**Figura 5.4**).

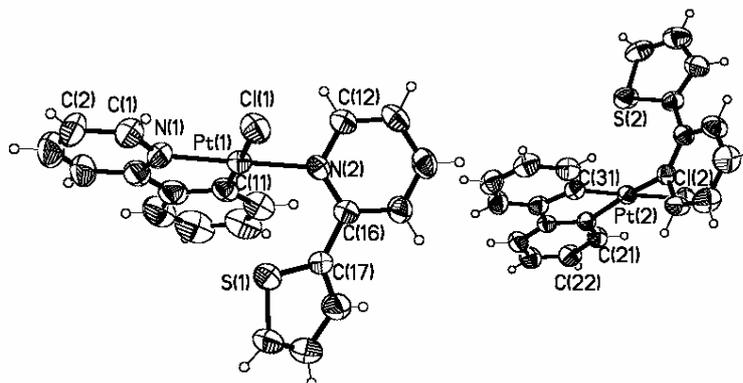


Figura 5.4

Una molecola di 2-fenilpiridina coordina per ciclometallazione lo ione metallico platino(II). La sfera di coordinazione è completata da uno ione cloruro e dal legante 2-(2'-tienil)piridina. La geometria di coordinazione intorno allo ione metallico, in entrambe le molecole dell'unità asimmetrica, è di tipo planare-quadrata distorta, come si può osservare dalle lunghezze e dagli angoli di legame riportati nella **Tabella 5.4**.

Pt(1)-C(11)	1.976(5)
Pt(1)-N(1)	2.015(4)
Pt(1)-N(2)	2.027(3)
Pt(1)-Cl(1)	2.4050(12)
Pt(2)-C(31)	1.981(4)
Pt(2)-N(3)	2.021(3)
Pt(2)-N(4)	2.032(3)
Pt(2)-Cl(2)	2.4236(12)
C(11)-Pt(1)-N(1)	81.53(18)
C(11)-Pt(1)-N(2)	95.02(17)
N(1)-Pt(1)-N(2)	175.77(15)
C(11)-Pt(1)-Cl(1)	177.95(13)
N(1)-Pt(1)-Cl(1)	97.36(12)
N(2)-Pt(1)-Cl(1)	86.17(10)
C(31)-Pt(2)-N(3)	81.55(16)
C(31)-Pt(2)-N(4)	93.39(16)
N(3)-Pt(2)-N(4)	170.49(14)
C(31)-Pt(2)-Cl(2)	174.96(12)
N(3)-Pt(2)-Cl(2)	95.29(10)
N(4)-Pt(2)-Cl(2)	90.28(10)

Tabella 5.4, distanze [Å] ed angoli di legame

In soluzione, gli spettri elettronici dei complessi monodentati di **H(PhPy)** mostrano i massimi di assorbimento e di emissione riportati nella seguente **Tabella 5.5** (l'asterisco indica spalle o deboli bande, le misure sono state effettuate in soluzione di diclorometano).

	λ_{em} nm, ($\epsilon M^{-1} cm^{-1}$)	λ_{em} , nm
(PhPy)PtCl(HPhPy)	257 (34262.10), 279*, 316*, 350 (4669.40), 400 (2496.19)	488, 522
(PhPy)PtCl(MeOPy)	246 (18730.98), 258 (18982.33), 282*, 316*, 345 (3267.6), 399 (2133.80)	490, 520
(PhPy)PtCl(HThPy)	256 (28447.22), 279*, 314 (13468.77), 350*, 400 (2222.90)	564, 606

Tabella 5.5

Le bande a minor energia, osservate negli spettri di assorbimento, (**Figura 5.5**) potrebbero essere attribuite a transizioni con trasferimento di carica MLCT e le altre bande a transizioni $\pi-\pi^*$ perturbate dal metallo.⁴

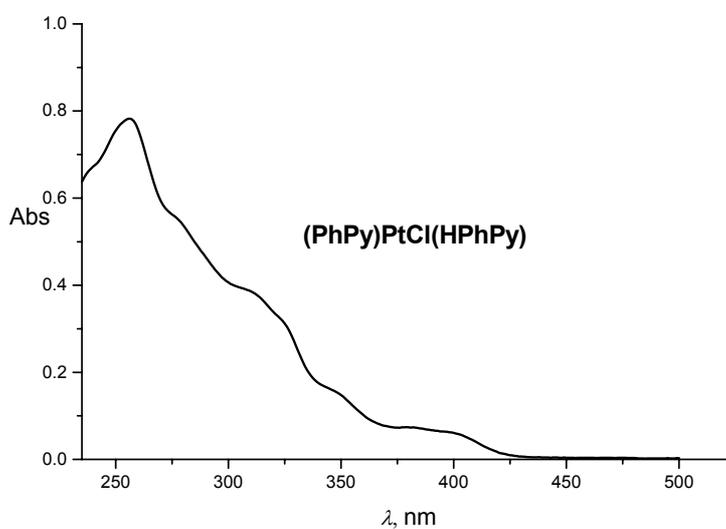


Figura 5.5

In soluzione i complessi presentano una debole emissione (**Figura 5.6**) che potrebbe essere generata dal mescolamento di stati LC ed MLCT.⁴

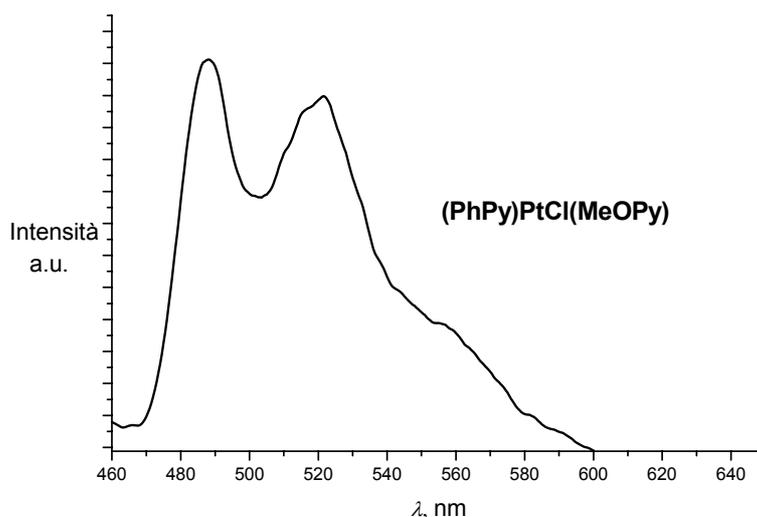


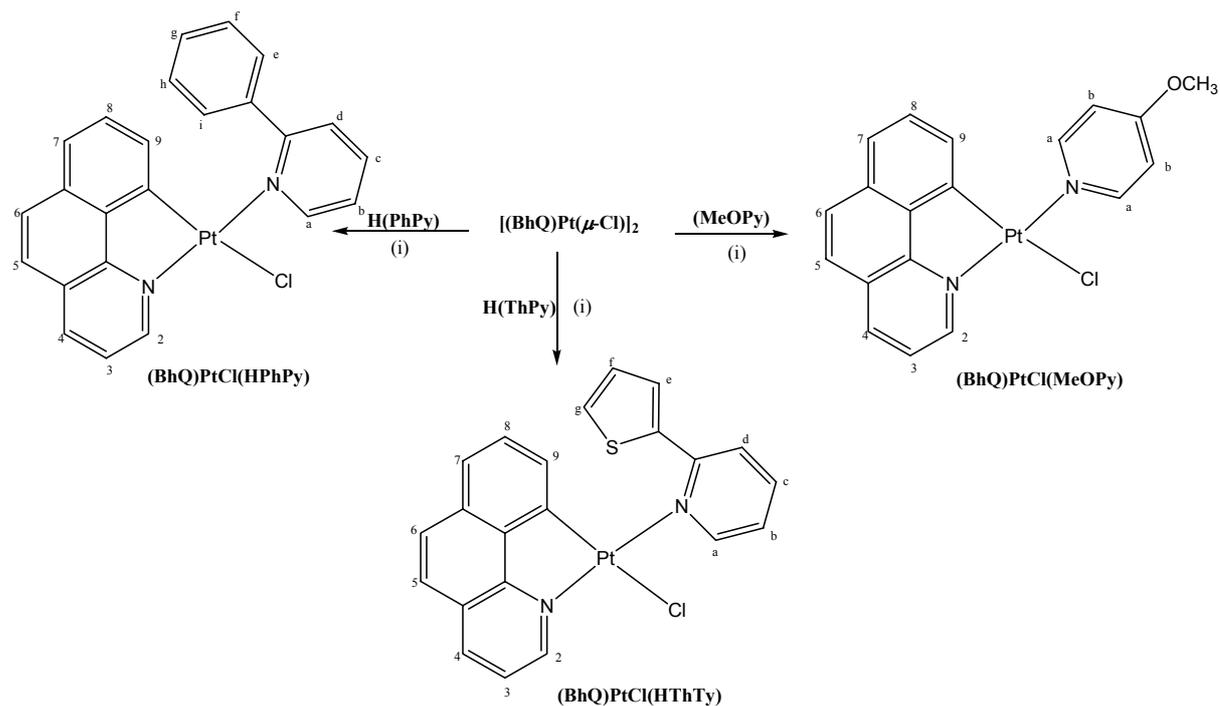
Figura 5.6

5.2.2 Complessi cicloplatinati con leganti monodentati di H(BhQ)

L'intermedio binucleare a ponte cloro $[(\text{BhQ})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$ è stato fatto reagire, come riportato nello **Schema 5.2**, con due equivalenti di (MeOPy), H(ThPy) e H(PhPy) per dare i complessi monodentati $(\text{BhQ})\text{PtCl}(\text{MeOPy})$, $(\text{BhQ})\text{PtCl}(\text{HThPy})$ e $(\text{BhQ})\text{PtCl}(\text{PhPy})$.

I complessi (solidi di colore giallo) sono stati ottenuti con rese superiori al 65%. È stato possibile registrare lo spettro ^1H NMR solo per il complesso $(\text{BhQ})\text{PtCl}(\text{MeOPy})$, a causa della scarsa solubilità gli spettri ^1H NMR dei complessi $(\text{BhQ})\text{PtCl}(\text{HThPy})$ e $(\text{BhQ})\text{PtCl}(\text{PhPy})$ sono poco risolti, il complesso $(\text{PhPy})\text{PtCl}(\text{MeOPy})$ mostra i tre satelliti relativi al nucleo del ^{195}Pt ; lo spettro IR del complesso presenta lo stretching dei C-H metilici tra i 2950 e i 2843 cm^{-1} , le restanti bande non presentano grosse variazioni rispetto all'intermedio binucleare $[(\text{BhQ})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$. I complessi presentano punti di fusione superiori a $240\text{ }^\circ\text{C}$.

Sintesi assistita dal microonde di complessi cicoplatinati



Schema 5.2

La reazione di sintesi dei complessi monodentati di **H(BhQ)**, effettuata in regime di MW nelle stesse condizioni di reazione mostrate nello **Schema 5.2**, ha ridotto notevolmente i tempi di reazione (10 minuti rispetto alle 48 ore necessarie per via classica) mantenendo inalterate le rese (**Tabella 5.6**); probabilmente per ragioni di natura sterica né la procedura classica né l'irraggiamento con MW ha reso possibile la sintesi del complesso contenente il più ingombrante legante **H(PhQ)**.

	Riscaldamento convenzionale		Microonde	
	(min)	(%)	(min)	(%)
(BhQ)PtCl(MeOPy)	2880	65	10	68
(BhQ)PtCl(HThPy)	2880	78	10	72
(BhQ)PtCl(PhPy)	2880	70	10	58

Tabella 5.6

Per il complesso **(PhPy)PtCl(MeOPy)** è stato inoltre determinata la struttura molecolare mediante studi di diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Il complesso cristallizza nel gruppo spaziale monoclinico, $P_{2(1)/n}$. L'analisi a raggi X ha messo in evidenza la formazione di un complesso in cui una molecola di benzo[h]chinolina coordina per ciclometallazione lo ione metallico platino(II), la sfera di coordinazione è completata da uno ione cloruro e dal legante 4-metossipiridina (**Figura 5.7**). La geometria di coordinazione intorno allo ione metallico, è di tipo planare-quadrata distorta, come si può osservare dalle distanze e dagli angoli di legame riportati nella **Tabella 5.7**.

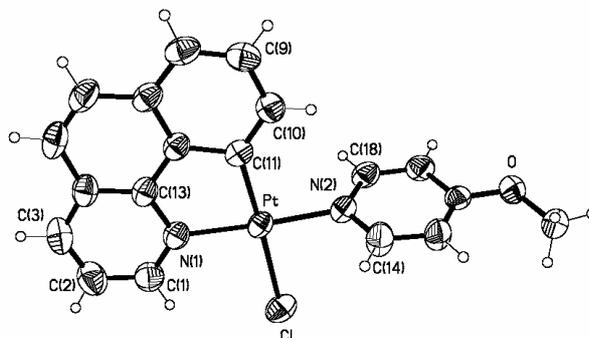


Figura 5.7

Pt-C(11)	1.981(2)
Pt-N(2)	2.024(2)
Pt-N(1)	2.029(2)
Pt-Cl	2.3904(7)
C(11)-Pt-N(2)	94.47(9)
C(11)-Pt-N(1)	82.91(9)
N(2)-Pt-N(1)	176.93(7)
C(11)-Pt-Cl	177.14(7)
N(2)-Pt-Cl	87.78(6)
N(1)-Pt-Cl	94.89(6)

Tabella 5.7, distanze [\AA] ed angoli di legame

In soluzione, gli spettri elettronici dei complessi monodentati di **H(BhQ)** mostrano i massimi di assorbimento e di emissione riportati nella seguente **Tabella 5.8** (l'asterisco indica spalle o deboli bande, le misure sono state effettuate in soluzione di diclorometano).

Le bande a minor energia, osservate negli spettri di assorbimento, (**Figura 5.8**), potrebbero essere attribuite a transizioni con trasferimento di carica MLCT e le altre a transizioni LC perturbate dal metallo.⁴

	λ_{em} nm, ($\epsilon M^{-1} cm^{-1}$)	λ_{em} , nm
(BhQ)PtCl(MeOPy)	259 (22518.60), 279*, 308*, 357*, 410 (1144.77)	460
(BhQ)PtCl(HThPy)	253 (39546.19), 276*, 310 (11092.39), 334*, 416 (5625)	492, 512
(BhQ)PtCl(PhPy)	552 (16167.81), 292 (11663.23), 300 (10803.22), 332*, 355*, 417(1427.55)	561, 605

Tabella 5.8

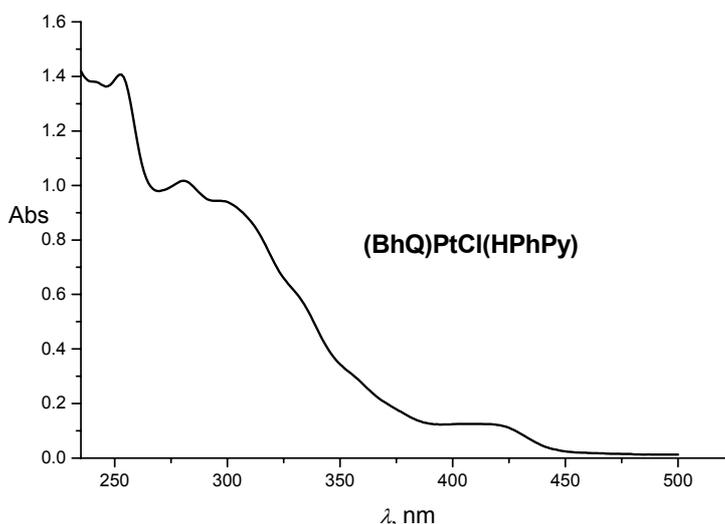


Figura 5.8

I complessi, in soluzione di diclorometano, presentano (**Figura 5.9**) una debole emissione, l'emissione sembrerebbe essere generata dal mescolamento di stati LC ed MLCT.⁴

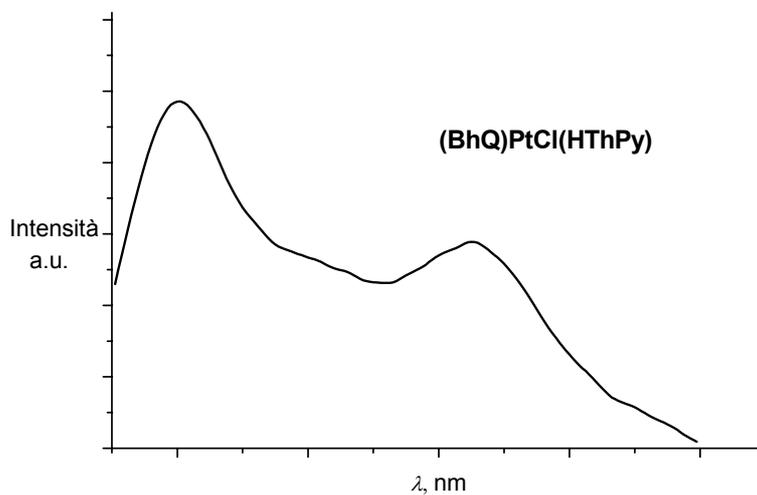


Figura 5.8

E' stata studiata la reattività di complessi di platino(II) nei confronti di leganti azotati; la sintesi è stata effettuata sia seguendo procedure tradizionali che irraggiando le miscele di reazione con MW; le MW hanno permesso di ridurre notevolmente i tempi di reazione. E' stato possibile risolvere la struttura a raggi X di alcuni dei complessi sintetizzati inoltre, sono state studiate le proprietà fotofisiche di tutta la serie di complessi.

5.3 Procedure sperimentale

La sintesi dei complessi binucleari con cloro a ponte, $[(\text{PhPy})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$ e $[(\text{BhQ})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$, è stata effettuata seguendo una modificata della procedura riportata in letteratura.^{3c}

La sintesi dei complessi effettuata in regime di microonde è stata effettuata utilizzando una potenza di 150 W per un tempo di erogazione di 10 minuti.

5.3.1 Sintesi di complessi cicloplatinati con leganti monodentati di H(PhPy)

(PhPy)PtCl(HPhPy)

Ad una soluzione di K_2PtCl_4 (1.20 mmol, 0.50 g) in acqua (3 mL) si aggiunge la 2-fenilpiridina (2.40 mmol, 0.87 g) in 2-etossietanolo (9 mL); la miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione in corrente di azoto a 80 °C per 16 h. Dopo raffreddamento della sospensione risultante, il solido formatosi viene filtrato, lavato con acqua e ricristallizzato da cloroformio/etanolo. Si ottiene un solido di colore giallo. Resa: 0.51 mg, 80%. P.f. 235 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 478, 551, 734, 749, 1030, 1068, 1162, 1271, 1471, 1485, 1562, 1582, 1610, 4501, 3111$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 6.12$ (d, 1H, $J = 9$ Hz, $J(^{195}\text{Pt-H}^2) = 33$ Hz, H^2), 6.90 (t, 1H, $J = 6.9$ Hz, H^3), 7.02 (t, 1H, $J = 7.65$ Hz, H^4), 7.36 (m, 5H, $\text{H}^{5,8,12,16,18}$), 7.50 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, H^{17}), 7.62 (d, 1H, $J = 9$ Hz, H^6), 7.70 (t, 1H, $J = 6.9$ Hz, H^{14}), 7.80 (t, 1H, $J = 7$ Hz, H^7), 7.95 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz, H^{13}), 8.10 (m, 2H, $\text{H}^{15,19}$), 9.19 (d, 1H, $J = 5.70$ Hz, $J(^{195}\text{Pt-H}^1) = 45$ Hz, H^{11}), 9.58 (d, 1H, $J = 6$ Hz, $J(^{195}\text{Pt-H}^2) = 39$ Hz, H^9). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{Pt}$: C, 48.94; H, 3.17; N, 5.19; sperimentale (%): C, 48.78; H, 3.25; N, 5.35.

La procedura di sintesi dei complessi monodentati **(PhPy)PtCl(MeOPy)** e **(PhPy)PtCl(HThPy)** è uguale per entrambi i complessi per cui sarà descritta dettagliatamente solo quella relativa al composto **(PhPy)PtCl(MeOPy)**; per **(PhPy)PtCl(HThPy)** sono riportati solo i dati analitici.

(PhPy)PtCl(MeOPy)

Ad una sospensione di $[(\text{PhPy})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})]_2$ (0.08 mmol, 0.06 g) in 2-etossietanolo (15 mL) si aggiunge la 4-metossipiridina (0.17 mmol, 0.02 g) in); la

Sintesi assistita dal microonde di complessi cicoplatinati

miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione a 80 °C per 48 h. Dopo raffreddamento della sospensione risultante, il solido formatosi viene filtrato e ricristallizzato da cloroformio/etanolo.

Si ottiene un solido di colore giallo. Resa: 0.07 mg, 88%. P.f. 245 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 586, 631, 750, 793, 730, 755, 821, 1013, 1070, 1160, 1297, 1439, 1507, 1563, 1617, 2843-2950$ (stretching C-H metilici), 3063. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 3.97$ (s, 3H, OCH_3), 6.29 (d, 1H, $J = 7$ Hz, H^2), 6.97 (t, 1H, $J = 9$ Hz), 7.07 (t, 1H, $J = 9$ Hz), 7.10 (d, 2H, $J = 7$ Hz, $\text{H}^{\text{b,b}}$), 7.38 (t, 1H, $J = 9$ Hz), 7.90 (d, 1H, $J = 6.9$ Hz), 8.16 (m, 2H), 8.68 (d, 1H, $J = 7$ Hz, $\text{H}^{\text{a,a}}$), 9.50 (td 1H, $J = 5.6$ Hz, H^9). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{OPt}$: C, 41.35; H, 3.06; N, 5.67; sperimentale (%): C, 41.38; H, 3.29; N, 5.34. I cristalli adatti all'indagine strutturale sono stati ottenuti in tubi di vetro per diffusione di diclorometano. Le dimensioni dei cristalli utilizzati nell'analisi diffrattometrica sono: 0.40 x 0.20 x 0.02.

(PhPy)PtCl(HThPy)

Solido di colore giallo. Resa: 0.05 mg, 75%. P.f. 258 °C_{dec.} IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 478, 588, 630, 754, 878, 1069, 1176, 1272, 1470, 1557, 1548, 1608, 3057$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 6.25$ (d, 1H, $J = 7.5$ Hz, $J(^{195}\text{Pt}-\text{H}^2) = 23.7$ Hz, H^2), 6.87 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz), 7.00 (m, 2H), 7.15 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H), 7.26 (td, 1H, $J = 6$ Hz, $J = 1.8$ Hz), 7.38 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz), 7.41 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.62 (d, 1H), 7.90 (m, 3H), 8.02 (d, 1H, $J = 3.6$ Hz), 9.25 (d, 1H, $J = 5.70$ Hz, $J(^{195}\text{Pt}-\text{H}^1) = 46$ Hz, H^{a}), 9.74 (d, 1H, $J = 6$ Hz, $J(^{195}\text{Pt}-\text{H}^2) = 40$ Hz, H^9). Analisi calcolata (%) per $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{SPt}$: C, 44.00; H, 2.77; N, 5.13; sperimentale (%): C, 44.20; H, 3.05; N, 5.23. I cristalli adatti all'indagine strutturale sono stati ottenuti in tubi di vetro per diffusione di diclorometano. Le dimensioni dei cristalli utilizzati nell'analisi diffrattometrica sono: 0.32 x 0.28 x 0.16.

5.3.2 Sintesi di complessi cicloplatinati con leganti monodentati di H(BhQ)

La procedura di sintesi dei complessi monodentati di H(BhQ) è uguale per entrambi i complessi per cui sarà descritta dettagliatamente solo quella relativa al composto **(BhQ)PtCl(MeOPy)**; per tutti gli altri sono riportati solo i dati analitici.

(BhQ)PtCl(MeOPy)

Ad una sospensione di [(BhQ)Pt(μ -Cl)]₂ (0.06 mmol, 0.09 g) in 2-etossietanolo (15 mL) si aggiunge la 4-metossipiridina (0.14 mmol, 0.03 g) in); la miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione a 80 °C per 48 h. Dopo raffreddamento della sospensione risultante, il solido formatosi viene filtrato e ricristallizzato da cloroformio/etanolo.

Solido di colore giallo. Resa: 0.06 mg, 78%. P.f. 268 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 473, 588, 659, 818, 858, 1002, 1070, 1291, 1330, 1450, 1563, 1614, 2983 (stretching C-H metilici), 3059. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 3.98 (s, 3H, OCH₃), 6.96 (d, 1H, J = 9 Hz, H²), 7.10 (d, 2H, J = 6 Hz, H^{b,b}), 7.51 (m, 3H), 7.75 (t, 1H, J = 9 Hz), 8.27 (d, 1H, J = 9 Hz), 8.90 (d, 1H, J = 6 Hz, H^{a,a}), 9.84 (d 1H, J = 6 Hz, H⁹). Analisi calcolata (%) per C₁₉H₁₅ClN₂O₂Pt: C, 44.07; H, 2.92; N, 5.41; sperimentale (%): C, 44.38; H, 3.09; N, 5.34. I cristalli adatti all'indagine strutturale sono stati ottenuti in tubi di vetro per diffusione di diclorometano. Le dimensioni dei cristalli utilizzati nell'analisi diffrattometrica sono: 0.46 x 0.40 x 0.20.

(BhQ)PtCl(HThPy)

Solido di colore giallo. Resa: 0.05 mg, 70%. P.f. 194 °C_{dec}. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 629, 770, 836, 1080, 1217, 1329, 1451, 1603, 1621, 3081. Lo spettro ¹H NMR, a causa della scarsa solubilità del complesso nei comuni solventi deuterato per spettroscopia, è poco risolto. Analisi calcolata (%) per C₂₂H₁₅ClN₂S₂Pt: C, 46.36; H, 2.65; N, 4.91; sperimentale (%): C, 42.88; H, 2.46; N, 4.73.

(BhQ)PtCl(HPhPy)

Solido di colore giallo. Resa: 0.07 mg, 65%. P.f. 178 °C. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 519, 658, 798, 835, 1160, 1329, 1450, 1582, 1607, 3055. Lo spettro ¹H NMR, a causa della scarsa solubilità del complesso nei comuni solventi deuterato per spettroscopia, è poco risolto. Analisi calcolata (%) per C₂₄H₁₇ClN₂Pt: C, 51.12; H, 3.04; N, 4.97; sperimentale (%): C, 48.28; H, 3.51; N, 5.36.

Bibliografia

1. (a) D. Stueriga, M. Delmotte, *Microwaves in Organic Synthesis*, ed. A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; (b) D. M. P. Mingos, *Microwaves-Assisted Organic Synthesis*, ed. P. Lidsrom, J. P. Tierney, Blackwell, Oxford, **2004**.
2. (a) K. Saito, N. Matsusue, H. Kanno, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2004**, *43*, 2733; (b) B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M. A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2005**, *24*, 53.
3. (a) I. Aiello, A. Crispini, M. Ghedini, M. La Deda, F. Barigelletti, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *308*, 121; (b) I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, *J. Lumin.*, **2002**, *96*, 249; (c) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3055; (d) M. La Deda, M. Ghedini, I. Aiello, T. Pugliese, F. Barigelletti, G. Accorsi, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 857.
4. (a) M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, L. Chassot, P. Jolliet, A. von Zelewsky, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, *122*, 375; (b) L. Chassot, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2814; (c) C. A. Craig, F. O. Garces, R. J. Watts, R. Palmans, A. J. Frank, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *97*, 193.

Capitolo 6

Conclusioni

Il presente lavoro di ricerca è stato portato a termine attraverso tutti i passaggi previsti dal progetto iniziale che prevedeva la sintesi, la caratterizzazione e lo studio della stabilità, della reattività, delle proprietà fotofisiche ed elettroniche di nuovi sistemi ciclopalladati con l'obiettivo di preparare nuovi materiali molecolari adatti per applicazioni nel campo dell'elettro-ottica.

L'interesse è stato principalmente focalizzato sulla determinazione sperimentale, confrontata e sostenuta da studi computazionale, della localizzazione dei livelli energetici degli orbitali di frontiera (HOMO e LUMO). Un tale tipo di indagine è correlata alla fotogenerazione; una condizione necessaria affinché ci sia fotogenerazione consiste nel diminuire la velocità di ricombinazione delle cariche e ciò può essere favorito dalla localizzazione dell'HOMO ed il LUMO su frammenti separati di una stessa molecola; al fine di comprendere i vari meccanismi fisico-chimici che caratterizzano le proprietà elettroniche dei sistemi sintetizzati è stato effettuato uno studio sistematico per identificare gli effetti specifici dei metalli (palladio(II) e platino(II)) e dei leganti.

La fotoconduzione è una proprietà a cui contribuisce fotogenerazione e trasporto di carica. La maggiore mobilità di carica indotte dall'ordine caratterizzante i cristalli liquidi discotici di tipo colonnare ha stimolato l'estensione della sintesi a sistemi fotoattivi mesogeni.

In conclusione i punti chiave ed i risultati ottenuti dal lavoro sperimentale precedentemente descritto possono essere riassunti nel modo seguente.

1. I leganti (**Figura 6.1**) utilizzati nelle reazioni di ciclopalladazione: azobenzene, **H(Azo)**, 2-fenilpiridina, **H(PhPy)**, benzo[h]chinolina e **H(BhQ)**, Rosso Nilo, **H(NR)**, si sono dimostrati sufficientemente reattivi verso la reazione di ortometallazione ed hanno consentito la sintesi, in condizioni blande e con buone rese, di complessi binucleari con due gruppi acetato a ponte.

Conclusioni

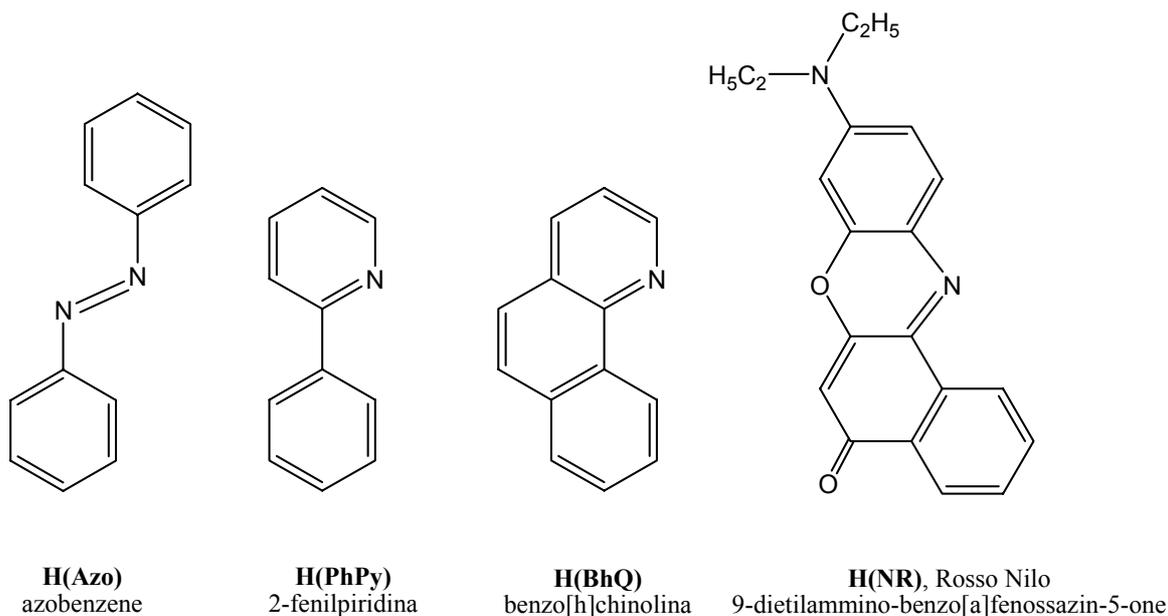


Figura 6.1

2. La minore reattività del platino nei confronti della reazione di ciclometallazione ha indotto la necessità di utilizzare condizioni di reazione più drastiche rispetto a quelle usate per gli analoghi complessi di palladio(II) inoltre, la differente reattività di questi metalli nei confronti della reazione di ciclometallazione ha reso necessaria la predisposizione di protocolli di sintesi non convenzionali basati sull'utilizzo di un sistema di riscaldamento a microonde (MW).

Il riscaldamento tramite MW ha permesso di testare la fattibilità delle reazioni di ciclometallazione in tempi decisamente brevi e con delle rese confrontabili rispetto a quelle ottenute tramite le procedure tradizionali. Le reazioni effettuate in regime di microonde hanno così reso possibile la sintesi di una nuova serie di complessi mononucleari con leganti azotati monodentati coordinati al platino(II) (**Figura 6.2**).

Conclusioni

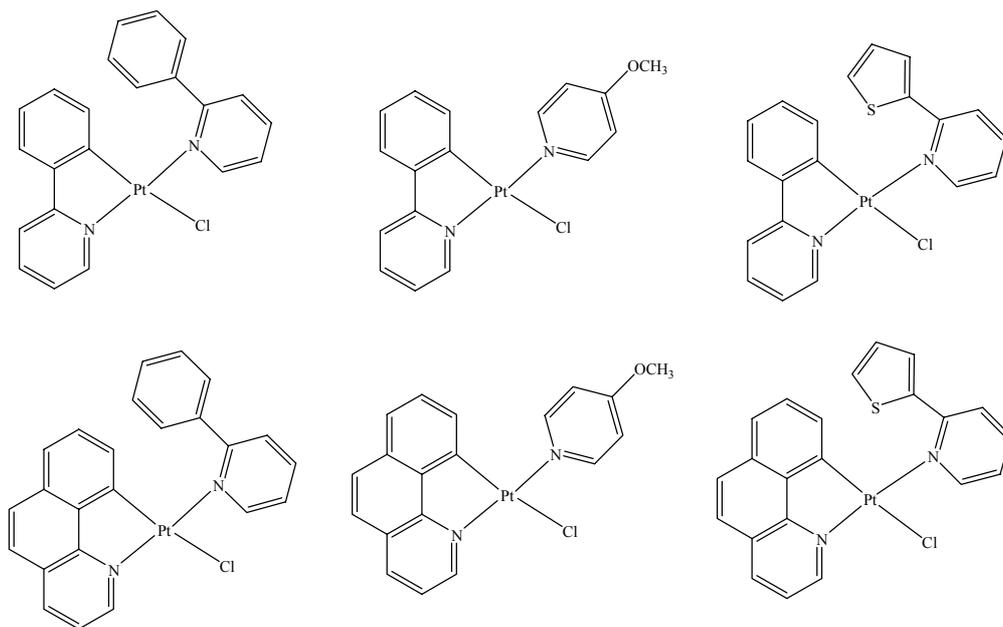
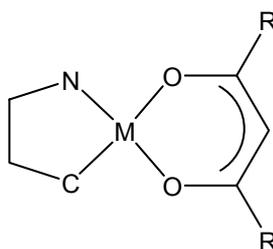


Figura 6.2

3. L'utilizzo di leganti monoanionici chelanti, acetilacetone ed esafluoroacetilacetone, ha reso possibile la sintesi di derivati mononucleari (**Figura 6.3**) a partire dai complessi binucleari ciclopalladati e cicloplatinati. La sintesi è stata effettuata a temperatura ambiente utilizzando quantità stechiometriche di reagenti. Va però sottolineato che il legante β -dichetonico fluorurato dà prodotti con rese relativamente più basse e con tempi di reazione più lunghi.



M = Pd(II) e Pt(II)
R = CH₃ e CF₃,

Figura 6.3

Conclusioni

4. I leganti **H(PhPy)**, **H(BhQ)** e **H(NR)** sono inoltre stati utilizzati per la sintesi di complessi ciclometallati ionici (**Figura 6.4**) contenenti chelanti N[^]N neutri: etilendiammina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, N,N,N,N'-tetrametiletetilendiammina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 4,7-fenantrolina e 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina.

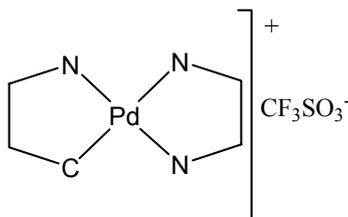


Figura 6.4

5. Sono state studiate le proprietà fotofisiche dei complessi mononucleari ciclometallati. Tra i complessi sintetizzati i complessi di palladio(II) con il Rosso Nilo mostrano una resa quantica di emissione molto elevata, in particolare quella di **(NR)Pd(hfacac)** è del 50% e in quanto tale è la più alta fino ad oggi riportata per complessi di palladio(II).

Le proprietà di luminescenza, per i complessi del Rosso Nilo, sono state studiate in vari solventi a differente polarità e viscosità, la natura del solvente influenza il profilo spettrale e la resa quantica di emissione dei complessi. Il complesso ionico del Rosso Nilo presenta le stesse caratteristiche fotofisiche degli analoghi complessi neutri ovvero le transizioni elettroniche sono principalmente localizzate sul frammento ciclometallato, tuttavia la resa quantica di emissione risulta essere inferiore (10%) rispetto ai complessi neutri il che potrebbe significare che la natura neutra del legante chelante favorisce la disattivazione di tipo radiativo; non è stato possibile tuttavia ultimare la caratterizzazione fotofisica del complesso a causa della sua modesta solubilità.

La presenza del centro metallico platino(II) comporta una diminuzione della resa quantica di emissione mentre la natura elettronica del gruppo esafluoroacetilacetato ha la capacità di attenuare l'effetto disattivante del centro metallico.

Conclusioni

6. Poiché le proprietà fotofisiche del Rosso Nilo non risultano influenzate dalla ciclopalladazione tale frammento molecolare è stato usato nella complessazione con derivati della curcuma, legante, disponibile come prodotto naturale, con un sito chelante tipo acetilacetone e con gruppi periferici funzionalizzabili con leganti in grado di indurre geometrie molecolari promesogeniche, anche di tipo discotico colonnare.

Il complesso (**Figura 6.5**) presenta proprietà liquido cristalline in un ampio intervallo di temperatura e proprietà emissive in soluzione e nella mesofase; la preparazione di un tale complesso consente di proporre un protocollo di sintesi valido per la realizzazione di sistemi luminescenti a temperatura ambiente e nella mesofase; i complessi luminescenti nella mesofase sono piuttosto rari e, poiché l'emissione polarizzata e la maggiore mobilità di carica indotte dall'ordine possono migliorare le prestazioni dei dispositivi elettro-ottici, i cristalli liquidi luminescenti sono materiali molecolari di grande interesse applicativo.

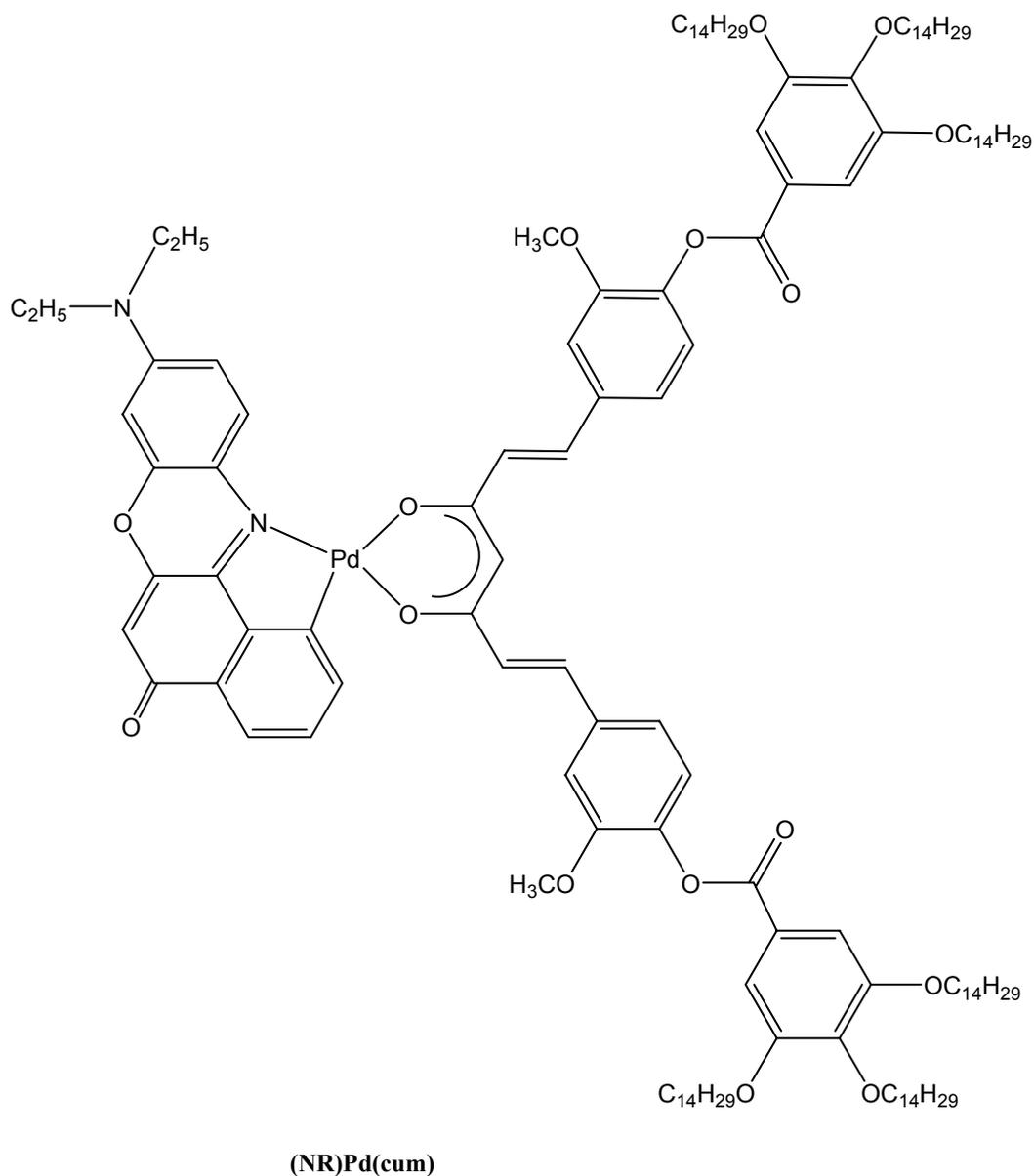


Figura 6.5

7. Sono state analizzate le proprietà elettrochimiche dei complessi mononucleari asimmetrici di palladio(II) e platino(II); l'utilizzo della spettroscopia UV/visibile combinate con misure di voltammetria ciclica ha consentito di effettuare una stima della localizzazione e dell'energia degli orbitali di frontiera (HOMO-LUMO). I dati ottenuti sperimentalmente risultano del tutto in accordo con i calcoli TD-DFT (eseguiti dal gruppo di ricerca diretto dal prof. Lelj); il doppio approccio, sperimentale e computazionale, ha consentito di testare gli effetti dei leganti

Conclusioni

ciclotmetallati, **H(Azo)**, **H(PhPy)**, **H(BhQ)** e **H(NR)**) dei leganti ancillari, (acetilacetone ed esafluoroacetilacetone) e, dei metalli, (palladio(II) e platino(II)), sulla localizzazione dei livelli energetici degli orbitali di frontiera (HOMO-LUMO). Nei complessi contenenti come legante ciclotmetallato il Rosso Nilo e come legante ancillare l'acetilacetone l'HOMO ed il LUMO risultano entrambi localizzati principalmente sul frammento ciclotmetallato analogamente ai complessi contenenti i leganti **H(Azo)**, **H(PhPy)**, **H(BhQ)**.

L'introduzione del gruppo elettron-attrattore, esafluoroacetilacetone, determina nei complessi di **H(NR)** la delocalizzazione del LUMO sull'intera molecola mentre nei complessi contenenti gli altri leganti, la localizzazione del HOMO sul frammento ciclotmetallato e del LUMO sul legante ancillare ne deriva che i complessi **(Azo)Pd(hfacac)**, **(PhPy)Pd(hfacac)**, **(BhQ)Pd(hfacac)** ed **(Azo)Pt(hfacac)**, **(PhPy)Pt(hfacac)**, **(BhQ)Pt(hfacac)** potrebbero possedere migliori di fotogenerazione e/o fotoconduzione.

Lo sviluppo futuro del lavoro sperimentale effettuato nel triennio del dottorato di ricerca sarà quello duplice di testare le potenziali proprietà di fotogenerazione e di trasporto di carica dei complessi e di sintetizzare sistemi liquido cristallini, del tipo **(NR)Pd(cum)**, utilizzando come frammento ciclotmetallante differenti cromofori in modo da ottenere meallomesogeni di tipo discotico colonnare emissivi, in soluzione e nella mesofase, in regioni differenti dello spettro elettromagnetico rendendo maggiormente versatile l'applicabilità di sistemi di questo genere nel campo dei dispositivi basati sulla foto/elettro conversione.

Appendice

A.1 Riscaldamento per mezzo di microonde

Il riscaldamento per mezzo di microonde si realizza in un forno che usa un dispositivo chiamato magnetron, (**Figura A.1**), che fa oscillare un fascio elettronico ad una frequenza molto alta, producendo così una radiazione di microonde (MW). Le MW una volta generate raggiungono la camera di irradiazione del forno dove interagiscono con la miscela di reazione. Il magnetron è sostanzialmente un diodo termoionico provvisto di un anodo e di un catodo riscaldato direttamente. Al riscaldarsi del catodo, gli elettroni tendono ad essere rilasciati ed attratti in direzione dell'anodo. L'anodo presenta un certo numero di piccole cavità ognuna delle quali si comporta come un circuito. L'anodo è costituito, dunque, da una serie di circuiti regolati per oscillare su una specifica frequenza, tipicamente 2.45 GHz per i forni a MW domestici. Un campo magnetico, particolarmente intenso, è indotto assialmente attraverso l'anodo ed ha l'effetto di "guidare gli elettroni" nel loro percorso verso il catodo, facendo sì che essi collidano solo con una delle due pareti di ogni singola cavità. Gli elettroni, deflessi dal campo magnetico, attraversano lo spazio delle cavità e inducono una piccola carica nel circuito. Per aumentare la potenza del dispositivo, numerose cavità sono tra loro collegate. Tale collegamento, crea una corrente oscillante all'interno della cavità che provoca l'emissione di un'onda elettromagnetica dall'antenna. Le pareti riflettenti del forno e l'utilizzo di una base di vetro girevole, come supporto per il contenitore di reazione, permettono di ottimizzare l'assorbimento delle MW e, quindi, di incrementare l'efficienza del forno.¹

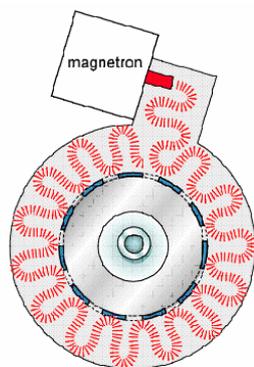


Figura A.1

Appendice: Riscaldamento per mezzo di microonde

Il riscaldamento per mezzo di microonde sfrutta la capacità delle sostanze chimiche di assorbire le radiazioni elettromagnetiche e di trasformarla in energia termica. L'energia viene assorbita con una intensità diversa da sostanza a sostanza, e con tempi sorprendentemente brevi.²

Le microonde sono onde elettromagnetiche che si posizionano nella regione dello spettro compresa tra le radiazioni infrarosse e quelle che usualmente vengono chiamate radiofrequenze (**Figura A.2**). Le lunghezze d'onda caratteristiche delle microonde sono comprese tra 1 cm ed 1 metro, e ad esse corrispondono rispettivamente frequenze di 30GHz e 300MHz. Gli apparecchi domestici o industriali usano una frequenza di 2.45 gigahertz (Ghz) ad una potenza di 400-900 Watts. La frequenza di 2.45 Ghz si usa perché l'acqua assorbe l'energia elettromagnetica più velocemente, dando così modo al campione di riscaldarsi rapidamente. Le molecole si allineano con il campo elettrico molto rapidamente ed oscillano intorno al proprio asse (**Figura A.3**).

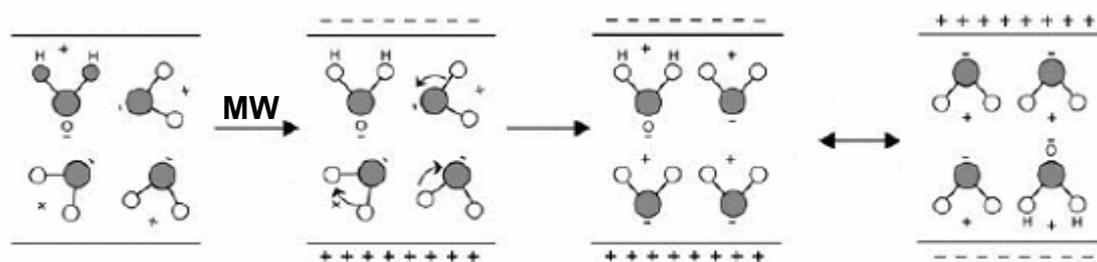


Figura A.3

Le microonde vengono utilizzate già da moltissimo tempo nei laboratori chimici per particolari applicazioni spettroscopiche, queste tuttavia, si distinguono completamente dal riscaldamento dielettrico a cui sono imputati gli effetti cinetici osservati. Per chiarire le sostanziali differenze tra la spettroscopia a microonde e il riscaldamento vero e proprio mediato da microonde, occorre fare alcune precisazioni. Nella spettroscopia le molecole vengono studiate in fase gas nella regione compresa tra 3 e 60 GHz,³ in questo intervallo di frequenze le molecole presentano transizioni tra stati quantici rotazionali; è dunque possibile osservare bande corrispondenti al massimo assorbimento di radiazione elettromagnetica, in corrispondenza proprio di queste transizioni; a queste è dunque associata una certa energia definita da:

$$E = \frac{J(J + 1)h^2}{8\pi I^2} \quad (1)$$

Dove J è il numero quantico rotazionale, I il momento di inerzia ed h la costante di Planck. Gli spettri di piccole molecole sono molto ben definiti e possono essere facilmente distinte transizioni di stato rotazionale di ampiezza inferiore al MHz. Questo tuttavia resta vero solo per molecole di dimensioni ridotte, che possano essere osservate allo stato gassoso; allo stato solido o liquido dove le molecole non sono generalmente libere di muoversi liberamente, non si è in grado di osservare alcuno spettro. È dunque proprio nelle fasi solida e liquida che diventano rilevanti gli effetti legati al riscaldamento dielettrico.

L'origine di questo effetto è legato sostanzialmente alla capacità di un campo elettrico di esercitare una forza sulle particelle cariche elettricamente; se queste sono libere di muoversi liberamente nel mezzo viene indotta nello stesso una corrente. Se tuttavia le particelle cariche sono vincolate in una certa regione dello spazio, esse tenderanno a muoversi opponendo una forza contraria a quella esercitata dal campo, finché non si avrà una forza risultante nulla, situazione corrispondente ad una polarizzazione dielettrica.⁴⁻⁶ Responsabili del riscaldamento del corpo sottoposto a radiofrequenze sono sia la polarizzazione menzionata, sia le correnti eventualmente indotte, il riscaldamento dipenderà dunque sia dalla frequenza del campo, sia dalla potenza irradiata, ma a differenza della citata spettroscopia non si hanno effetti legati a stati energetici quantizzati.

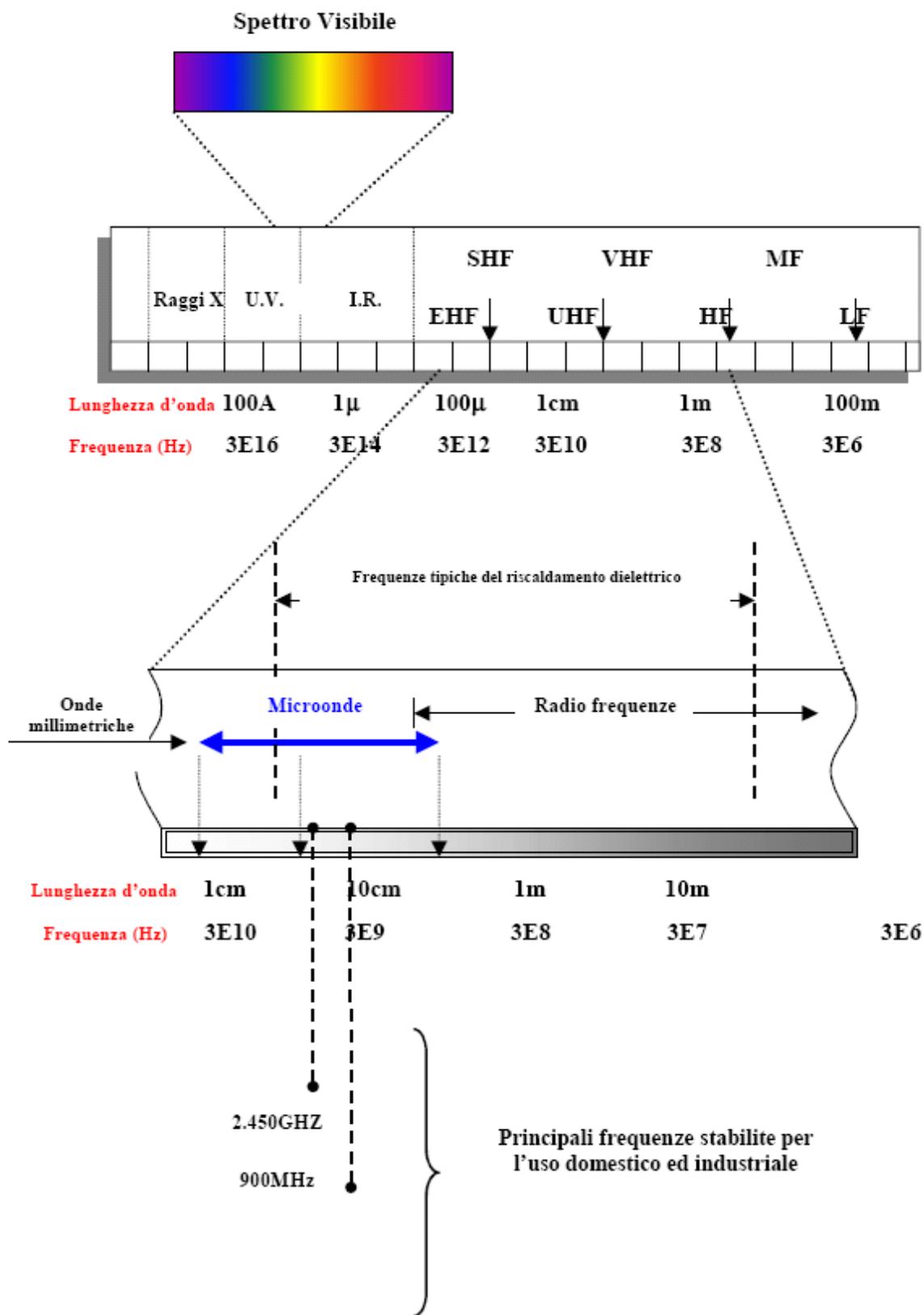


Figura A.2

A.1.1 Polarizzazione dielettrica

Come già accennato, uno dei fenomeni che provoca il riscaldamento nella materia irraggiata da microonde è dato dalla possibilità del campo elettrico di polarizzare le cariche presenti nel materiale e nell'impossibilità della polarizzazione di seguire i repentini cambiamenti di verso del campo elettrico. Questa particolare polarizzazione, che viene a crearsi, può essere scomposta in una serie di contributi (2):

$$\alpha_f = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (2)$$

dove α_e è la polarizzazione elettronica, essa è legata alla disposizione degli elettroni attorno ai rispettivi nuclei sotto l'effetto di un campo; α_a è la polarizzazione atomica relativa alla disposizione reciproca dei nuclei, dovuta alla non uniforme distribuzione di carica nella molecola; α_d è la polarizzazione dipolare dovuta all'orientazione dei dipoli permanenti, α_i infine è la polarizzazione interfacciale, polarizzazione che si presenta quando si ha una concentrazione di cariche all'interfaccia tra una fase ed un'altra.

In presenza di un campo elettrico oscillante, come quello associato alla radiazione elettromagnetica, il comportamento del materiale dipende dalla scala temporale legata ai fenomeni di orientazione e disorientazione, provocati dalla frequenza della radiazione applicata. La scala temporale legata alla polarizzazione e successiva depolarizzazione elettronica e atomica, è molto più breve rispetto alla scala delle frequenze del campo variabile generato dalle microonde. E' quindi possibile trascurare i loro effetti ai fini del riscaldamento dielettrico. Al contrario i tempi caratteristici dei fenomeni di polarizzazione dei dipoli permanenti e di polarizzazione interfacciale, sono strettamente paragonabili con quelli caratteristici delle microonde. Sono questi due ultimi contributi alla polarizzazione totale che causano gli effetti termici.

A.1.2 Polarizzazione dipolare

Se si sottopongono ad irraggiamento con MW, ad una determinata potenza e per lo stesso periodo di tempo, due campioni distinti di acqua e 1,4-diossano, si rileva una temperatura decisamente più alta nel campione di acqua, (**Figura. A.4**).⁷

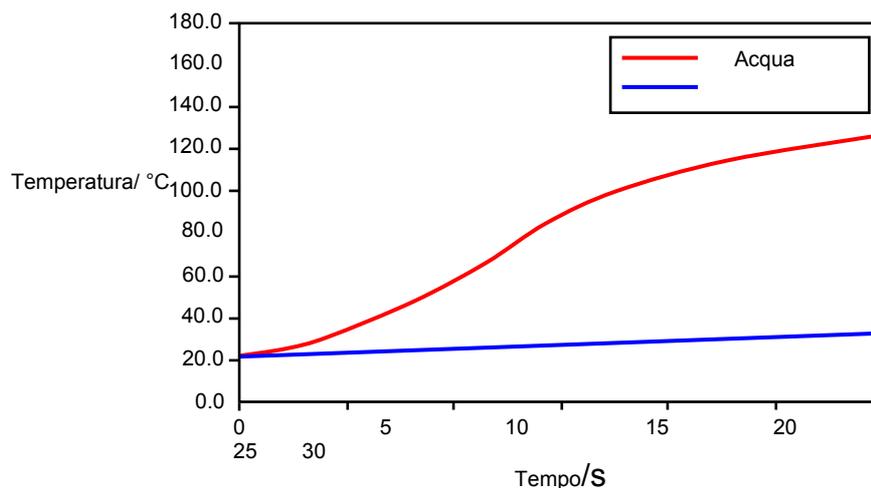


Figura. A.4

In pratica, a differenza dell'acqua, 1,4-diossano si comporta essenzialmente come una sostanza trasparente alle MW. Le ragioni di tale comportamento sono legate al fatto che, in seguito all'irraggiamento con MW, nell'acqua ha luogo una polarizzazione dipolare che invece non può avvenire nel 1,4-diossano. Infatti, le sostanze polari come l'acqua presentano un momento di dipolo permanente che, in presenza di un campo elettrico esterno, tenta di allinearsi con esso tramite una rotazione della molecola.⁷ Il campo elettrico applicato può fornire l'energia richiesta per eseguire tale rotazione.

Nei gas, tra le molecole sono presenti ampi spazi che permettono il rapido allineamento con il campo applicato, mentre nei liquidi l'istantaneo allineamento è impedito dalla presenza di altre molecole e dal loro moto termico. Nei liquidi, la capacità delle molecole polari di rispondere al campo elettrico dipende dalla frequenza del campo applicato e dalla viscosità del liquido considerato. A frequenze modeste il tempo impiegato dal campo elettrico per cambiare verso è più lungo del tempo impiegato dalle molecole per orientarsi secondo esso; si dice in questo caso che la polarizzazione è in fase con il campo elettrico applicato. Il campo in questo ultimo caso fornisce l'energia per far sì che le molecole ruotino attorno alle loro posizioni di equilibrio, parte di questa energia è poi ridistribuita sotto forma di movimento casuale delle molecole ogni volta che il dipolo viene riallineato. In queste condizioni tuttavia il trasferimento di energia è piuttosto piccolo, tanto che la temperatura difficilmente si innalza sensibilmente. Nel caso invece che il campo elettrico vari con una frequenza molto maggiore del tempo di risposta dei dipoli, essi non riescono a ruotare e non vi è alcun trasferimento di energia

al sistema. Nel campo delle frequenze utilizzate usualmente il tempo impiegato dal campo a cambiare è pressappoco simile al tempo di risposta dei dipoli; essi sono dunque sottoposti ad un certa coppia ma la polarizzazione risultante da questo movimento resta in ritardo con il cambiamento di direzione del campo elettrico. Quando il campo elettrico raggiunge la massima intensità la polarizzazione corrispondente può ancora essere relativamente bassa, mentre poi il campo inizia a diminuire, essa invece continua ad aumentare. Questo ritardo fa sì che l'acqua, o il generico dipolo, assorba energia dal campo, con conseguente riscaldamento. Esistono essenzialmente due parametri che indicano le caratteristiche dielettriche del materiale. Il primo ϵ' detto costante dielettrica rappresenta la tendenza di una molecola di essere polarizzata dal campo elettrico, il secondo ϵ'' , è invece detto perdita dielettrica e misura l'efficienza con cui l'energia trasportata dalla radiazione elettromagnetica è convertita in calore. Queste grandezze variano con la frequenza come indicato nella **Figura A.5** (ϵ_s è la costante dielettrica del materiale, ϵ_∞ valore di plateau al quale ϵ' decade e η è la viscosità del mezzo).

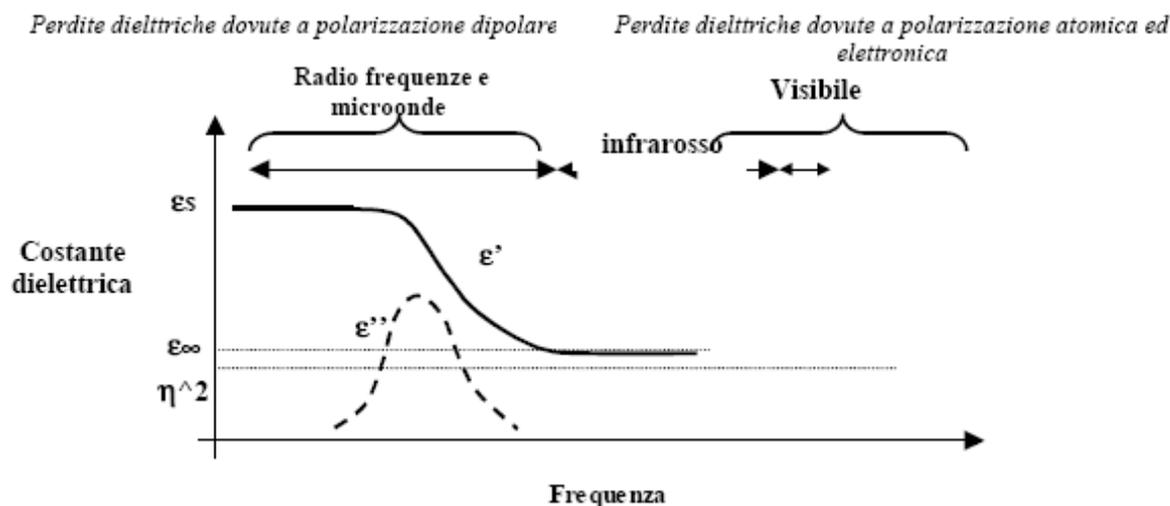


Figura A.5

Il rapporto tra perdita dielettrica e costante dielettrica definisce una grandezza detta tangente di perdita $\epsilon''/\epsilon' = \tan \delta$, essa definisce la capacità del materiale di convertire energia elettromagnetica in calore ad una data frequenza e temperatura. Nella **Figura A.6** viene mostrato l'andamento delle costanti dielettriche dell'acqua in funzione della

Appendice: Riscaldamento per mezzo di microonde

frequenza a 25°C. Da questa appare evidente l'esistenza di sensibili perdite dielettriche in un ampio intervallo di frequenze, si può inoltre notare che i principali valori di riscaldamento, valori che si hanno in corrispondenza del massimo valore di ϵ'' si ottengono per valori della frequenza attorno ai 20GHz quando invece i comuni forni domestici come già detto operano a frequenze di 2.450GHz.

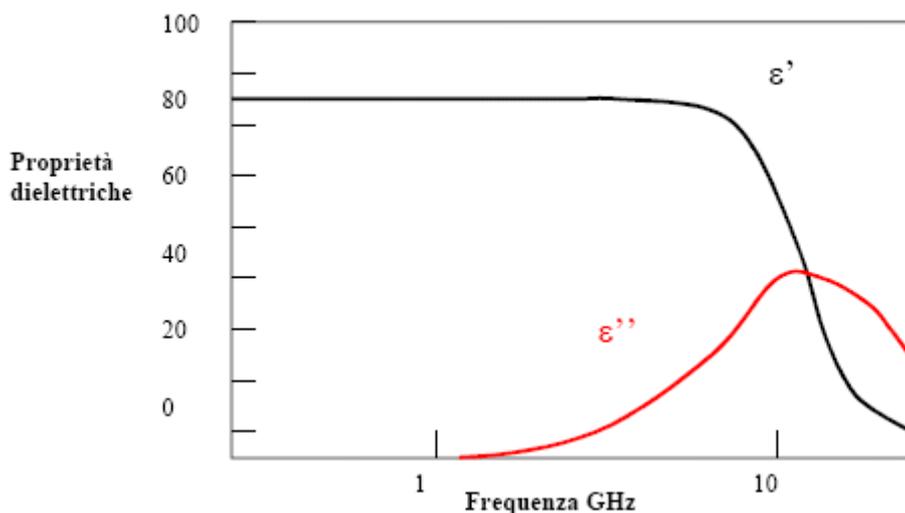


Figura A.6

La ragione pratica di questo valore di frequenza risiede nella necessità di riscaldare il cibo posto nel forno in maniera efficiente anche al suo interno. Se si assumesse una frequenza che garantisse la massima velocità di riscaldamento, si avrebbe un aumento di temperatura solo in superficie in quanto le microonde non sarebbero in grado di penetrare più a fondo nel materiale. È evidente dunque che un altro fattore essenziale nel riscaldamento con microonde è la capacità di penetrazione delle onde elettromagnetiche nel mezzo stesso. Una espressione della profondità di penetrazione, Dp , è data da :

$$Dp = \lambda_0 \sqrt{(\epsilon' / \epsilon'')} \quad (3)$$

Appendice: Riscaldamento per mezzo di microonde

dove λ_0 è la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica nel campo delle microonde.

Un altro parametro di essenziale importanza è al l'andamento dei valori delle costanti ϵ'' e ϵ' con il variare della frequenza. Questo andamento può essere ottenuto attraverso le equazioni di Debye:

$$\epsilon'_d = \epsilon'_\infty + \frac{(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (4)$$

$$\epsilon''_d = \frac{(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \omega \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (5)$$

Dove ϵ'_∞ e ϵ'_0 sono le costanti dielettriche in un campo ad altissima frequenza ed in un campo a frequenza nulla, mentre ω e τ sono la frequenza e il tempo di rilassamento che caratterizzano la velocità di incremento e il successivo decadimento della polarizzazione. Le due precedenti equazioni (4, 5) possono essere applicate a numerosi liquidi e solidi da queste può inoltre essere ricavato un risultato di straordinaria importanza ovvero che i valori massimi assunti da ϵ'' e ϵ' non dipendono dalla frequenza e dal tempo di rilassamento:

$$\epsilon''_{\max} = (\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) / 2 \quad (6)$$

dove

$$\epsilon'_d = (\epsilon'_0 + \epsilon'_\infty) / 2 \quad (7)$$

Nei liquidi si suppone generalmente che i dipoli possano orientarsi in una qualsiasi direzione, direzione poi che a sua volta cambierà in continuazione a causa della agitazione termica. L'interpretazione di Debye circa i fenomeni di rilassamento si basa sulle forze di "attrito" opposte dal mezzo. Egli ricava la seguente espressione (8) per i tempi di rilassamento di dipoli sferici, un'ipotesi sicuramente molto restrittiva ma tuttavia in grado di fornire utili indicazioni circa le variabili coinvolte:

$$\tau = 4 \pi r^3 \eta / kT \quad (8)$$

dove η è la viscosità del mezzo, r il raggio del dipolo e k è la costante di Boltzmann. Nei solidi le molecole possiedono un numero ben definito di posizioni di equilibrio a causa delle interazioni generalmente molto intense di ogni singola molecola con le molecole adiacenti. Queste sono separate da barriere di potenziale superando le quali il dipolo può passare da una posizione di equilibrio ad un'altra. Nel più semplice caso di due posizioni di equilibrio opposte, separate da una barriera di potenziale, U_a , si presenta una situazione simile a quella mostrata nella **Figura A.7**.

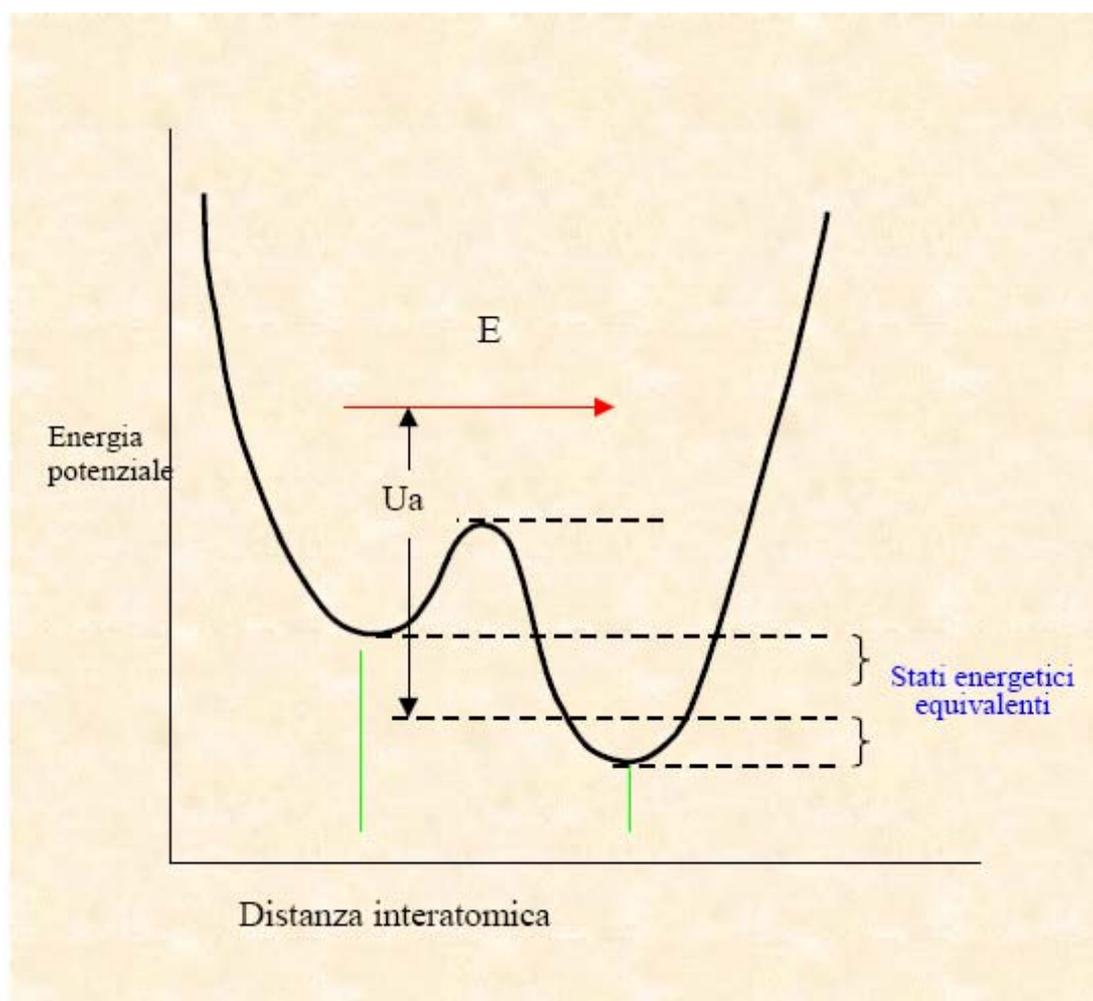


Figura A.7

Appendice: Riscaldamento per mezzo di microonde

La statistica di Boltzmann inoltre, ci permette di sapere che il numero di transizioni che possono avvenire in un dato intervallo temporale è proporzionale a $(1 - e^{-(t/\tau)})$ dove t è il tempo e τ è la costante di rilassamento. Da questa è possibile ottenere la seguente relazione (9) tra la costante di tempo di rilassamento τ e la costante dielettrica del mezzo:

$$\tau = \frac{e^{U_a/k} T (\epsilon'_0 + 2)}{n(\epsilon'_\infty + 2)} \quad (9)$$

In pratica si è constatato che diversi solidi polari come ad esempio chetoni alifatici a lunga catena e numerosi eteri hanno delle perdite dielettriche molto piccole. Questo è dovuto al fatto che allo stato solido, la differenza di energia tra le posizioni di equilibrio dei vari dipoli è molto elevata. In molti altri casi, per esempio numerosi esteri a lunga catena si ha un significativo assorbimento di microonde a temperatura ambiente, assorbimento poi, che tende a diminuire all'aumentare della temperatura.

Le caratteristiche dielettriche di numerosi solventi sono riportate nella **Tabella A.1**.⁸

Solvente	Frequenze					
	3E8 Hz		3E9 Hz		1e10 Hz	
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
H2O	77.5	1.2	76.7	12	55	29.7
NaCl (0.1M)	76	59	75.5	18.1	54	30
Heptane	1.97		1.97	2.00E-04	1.97	3.00E-03
MeOH	30.9	2.5	23.9	15.3	8.9	7.2
EtOH	22.3	6	6.5	1.6	1.7	1.10E-01
n-propanolo	16	6.7	3.7	2.5	2.3	2.00E-01
n-butanolo	11.5	6.3	3.5	1.6	0.2	
glicole etilenico	39	6.2	12	12	7	5.5
Tetracloruro di carbonio	2.2		2.2	9.00E-04	2.2	3.00E-03

Tabella A.1

A.1.3 Polarizzazione interfacciale

Una sospensione di particelle conduttrici in un mezzo non conduttore dà origine ad un materiale non omogeneo in cui la costante dielettrica dipende dalla frequenza del

campo applicato. In questa particolare situazione si ha una concentrazione di carica elettrica sull'interfaccia che varia con la frequenza; ciò provoca delle perdite localizzate note come effetto Maxwell-Wagner. L'importanza del fenomeno nel campo delle frequenze tipiche del riscaldamento dielettrico non è molto nota, tuttavia Wagner ha introdotto un modello teorico per la valutazione del costante dielettrica di perdita ϵ'' del sistema in questione:

$$\epsilon''_i = \left(\frac{9v\epsilon' f_{\max}}{1.8 * 10^{10}} \right) \left(\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (10)$$

dove v è la frazione in volume di particelle conduttrici, s è la loro conduttività in (S/m), e ϵ' la costante dielettrica.

A.1.4 Perdite per conduzione

Via via che la concentrazione della fase conduttrice aumentata, cominciano ad esserci delle interazioni tra le particelle. La valutazione delle perdite che si verificano in questo nuovo sistema può essere fatta attraverso una semplice estensione del modello teorico proposto da Wagner. Un approccio generale al problema della polarizzazione interfacciale è stato intrapreso da Maxwell e Wagner attraverso studi su condensatori a doppio strato. Si può dunque concludere che l'effetto totale di Maxwell-Wagner può essere imputato alla duplice presenza di aree a differente costante dielettrica e differente conduttività. Questo ha portato alla introduzione di una permittività complessa uguale:

$$\epsilon_i^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)}{(1 + j\omega t)} - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (11)$$

la parte reale è esattamente quella fornita dalla teoria di Debye classica mentre il resto è un contributo dipendente dalla conduttività. Per liquidi altamente conducibili quali quelli contenenti una notevole quantità di sali il termine dovuto alle perdite per

conduzione è largamente preponderante su quello costituito dal semplice rilassamento dipolare.

A.1.5 Riscaldamento con microonde di liquidi e solidi

L'andamento della temperatura per effetto del campo elettrico variabile delle microonde è fornito dalla seguente equazione :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \text{const} \cdot \times \frac{\epsilon'' f E_{rms}^2}{\rho C_p} \quad (12)$$

dove E_{rms}^2 è l'intensità del campo, ρ la densità, e C_p il calore specifico del mezzo sottoposto ad irraggiamento. L'andamento della temperatura dovuto alla radiazione elettromagnetica ad alta frequenza (infrarosso visibile ultravioletto) è governato invece dalla seguente equazione:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{e\alpha}{\rho C_p} \left(\frac{A}{V} \right)_{\text{campione}} T^4 \quad (13)$$

dove "e" è l'emissività del campione sottoposto ad irraggiamento mentre "α" è la costante di Boltzmann. È evidente che in ogni caso l'aumento della temperatura è legato alle perdite dielettriche delle quali si è già discusso, alla capacità termica del campione, alla sua emissività come pure alla intensità del campo applicato.

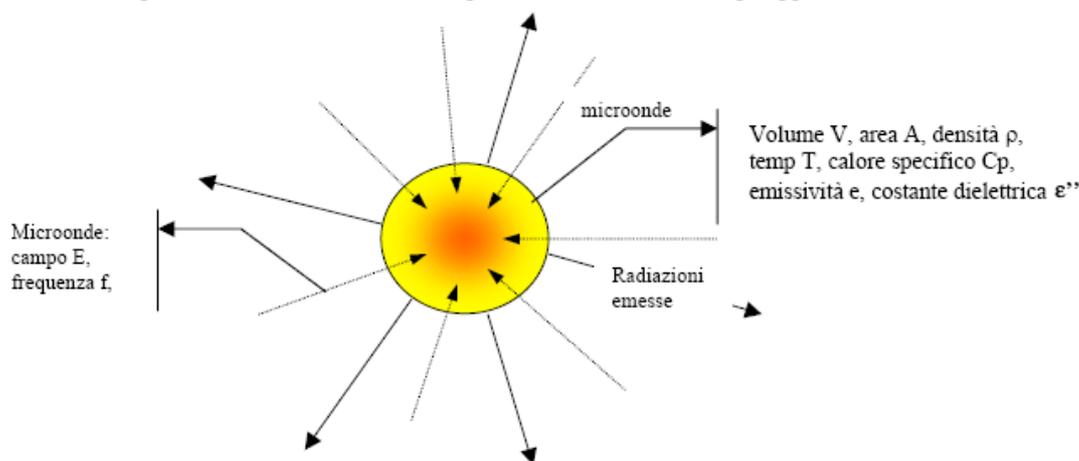


Figura A.8

Nella **Figura A.8** vengono schematizzati gli effetti che determinano l'andamento della temperatura a seguito di irraggiamento di microonde, come già mostrato si ha da un lato l'aumento di temperatura legato alla cessione di energia per perdite dielettriche, dall'altro si ha una sottrazione di energia dal corpo per effetto delle radiazioni emesse. Il fenomeno è regolato dalle equazioni sopra fornite (**12**, **13**), queste sono tuttavia applicabili solo in ristrettissimo numero di casi di particolare semplicità. È difficile infatti avere a disposizione valori di emissività per un sistema reagente, tanto più che le condizioni di irraggiamento prevedono spesso delle enormi disuniformità spaziali.⁹

Nella **Tabella A.2** sono riportate le temperature di vari solventi a seguito del riscaldamento da temperatura ambiente in un forno a microonde a 2.45GHz per un minuto a 560W di potenza. Si può notare che l'aumento di temperatura dipende fortemente dalla polarità della molecola, o meglio dal suo contenuto in gruppi polari. È possibile fare inoltre una diretta correlazione tra momento di dipolo di una molecola e la sua capacità di assorbire microonde.

<i>solvente</i>	<i>T[°C]</i>	<i>Bp[°C]</i>
Acqua	81	100
Metanolo	65	65
Etanolo	78	78
1-propanolo	97	97
1-butanolo	109	117
1-pentanolo	106	137
1-esanolo	92	158
1-clorobutano	76	78
1-bromobutano	95	101
acido acetico	110	119
etil acetato	73	77
cloroformio	49	61
Acetone	56	56
dimetil formammide	131	153
dimetil etere	32	35
esano	25	68
eptano	26	98
tetracloruro di carbonio	28	77

Tabella A.2

A.2 Effetti delle microonde

L'elevato incremento di velocità di alcune reazioni condotte in presenza di MW ha determinato un notevole interesse negli ultimi anni.¹⁰ Da quando i gruppi di Gedye e di Giguere hanno presentato i primi lavori sull'uso delle MW per accelerare le reazioni organiche, più di 2000 articoli sono stati pubblicati nell'area delle sintesi organiche assistite da MW.^{11,12} Le motivazioni dell'iniziale scarso utilizzo delle MW fino a qualche anno addietro sono da ricercare nella carenza di controllabilità e di riproducibilità del metodo e nel generale basso grado di conoscenza delle basi del riscaldamento dielettrico con MW. Inoltre, l'inflammabilità dei solventi organici e l'indisponibilità di sistemi per un adeguato controllo delle condizioni di temperatura e di pressione erano fonti di notevoli preoccupazioni.

A.2.1 Origine degli effetti delle microonde

Fin dall'introduzione delle microonde nella sintesi chimica, la notevole riduzione dei tempi di reazione, i miglioramenti nelle rese e, in alcuni casi, nella selettività rispetto a quanto si osservava con metodiche convenzionali, hanno posto interrogativi sull'esistenza o meno di "effetti specifici delle microonde".¹³ In pratica, si

cercava di capire se quanto osservato non dipendesse semplicemente da un effetto del calore generato dall'irradiazione, ma fosse dovuto a qualcosa di più particolare, legato all'interazione della miscela di reazione con le microonde. In realtà, alcuni dei primi risultati ottenuti non erano riproducibili e altri si sono rilevati difficili da interpretare, perché basati su approssimativi o infondati confronti con le condizioni classiche. Un'interpretazione corretta degli effetti delle MW deve essere necessariamente basata su dati accurati ed affidabili che sono il risultato di confronti rigorosi, tra le reazioni condotte sotto irradiazione con MW e le stesse condotte sotto riscaldamento classico, in condizioni simili di pressione, temperatura, solventi.

Dal lavoro di ricerca eseguito finora sul meccanismo alla base degli effetti delle MW sulle reazioni chimiche, sono emersi due modelli. Il primo modello proposto, presume che la notevole riduzione dei tempi di reazione osservata sotto irradiazione con MW non sia correlata ad una variazione della cinetica o del meccanismo della reazione, ma che sia semplicemente determinata dal differente regime di temperatura che si realizza con il riscaldamento dielettrico. Tale modello ritiene, quindi, che alla base dei risultati osservati ci siano degli effetti prettamente termici delle MW. La proposta alternativa presume che i notevoli incrementi di velocità delle reazioni non siano prodotti solo da un effetto termico del riscaldamento dielettrico, ma anche da specifici effetti di attivazione dovuti alle MW.

A.2.2 Effetti termici delle microonde: gradienti di temperatura invertiti

Nel riscaldamento tradizionale, dato che il calore si diffonde verso gli strati interni del materiale per convezione, possono presentarsi delle differenze notevoli tra la temperatura degli strati interni della miscela di reazione e quella delle pareti del contenitore in contatto diretto con la sorgente di calore. Nel riscaldamento dielettrico, utilizzando dei contenitori di materiale quasi trasparente alle MW, come quarzo o teflon, si possono osservare dei gradienti di temperatura invertiti rispetto a quelli che si generano con il riscaldamento classico (**Figura A.9**).¹⁴ Il riscaldamento eccessivo delle pareti del contenitore può causare effetti indesiderati, come la decomposizione di reagenti, prodotti o la disattivazione di un catalizzatore. L'irraggiamento con MW minimizza gli effetti delle pareti del contenitore e la generazione di gradienti di

temperatura invertiti può essere accompagnata da rese migliori e da incrementi della velocità di reazione.

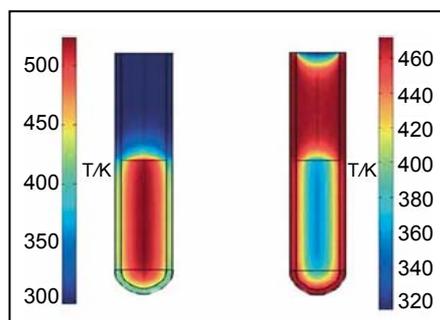


Figura A.9

A.2.3 Effetti di “surriscaldamento”

L'applicazione di un campo elettrostatico ad una soluzione contenente molecole polari produce un allineamento delle molecole con il campo esterno. Dopo la rimozione del campo, le molecole non adottano immediatamente un'orientazione “random”. Il tempo di rilassamento, τ , è una misura del tempo impiegato dalle molecole per ritornare ad uno stato “random”. Il tempo di rilassamento di un solvente decresce con l'aumento della temperatura perché le molecole possedendo una maggiore mobilità traslazionale, possono ritornare più rapidamente in uno stato “random” quando viene rimosso il campo elettrico. Dato che sia ϵ' che ϵ'' dipendono da τ , la capacità di un solvente di convertire l'energia delle MW in calore dipenderà non solo dalla frequenza, ma anche dalla temperatura. Se un solvente ha un tempo di rilassamento maggiore di 65 ps (valore che corrisponde ad una frequenza di rilassamento di 2.45 GHz), il valore della tangente di perdita aumenta con il crescere della temperatura. Pertanto, quando per effetto del riscaldamento dielettrico aumenta la temperatura, il valore della tangente di perdita cresce ed il solvente è in grado di convertire una maggiore quantità di energia, assorbita dalle MW, in calore. La velocità di riscaldamento cresce durante l'irradiazione e questi solventi possono mostrare punti di ebollizione abbastanza più alti rispetto a quelli mostrati nel riscaldamento tradizionale.^{15,16} Tale fenomeno è descritto come “surriscaldamento” ed è stato attribuito alla limitata formazione di “nuclei di ebollizione” che si presenta nel riscaldamento dielettrico con MW.¹⁶ La maggior parte dei solventi organici mostrano tempi di rilassamento maggiori di 65 ps e in alcuni casi

superiori ai 1000 ps, pertanto non è sorprendente che molti di essi presentino “surriscaldamento” sotto irradiazione con MW (**Tabella A.3**).¹⁶

Solvente	Bp/°C	Irradiazione con MW (T/°C)	Differenza	Velocità di riscaldamento (°C/s)
Acqua	100	104	4	1.01
Etanolo	79	103	24	2.06
Metanolo	65	84	19	2.11
Cloruro di metilene	40	55	15	2.16
THF	66	81	15	2.04
Acetonitrile	81	107	15	2.36
2-Propanolo	82	100	18	2.11
Acetone	56	81	25	2.23
1-Butanolo	118	132	14	1.87
1,2-Dimetossietano	85	106	21	2.54
Acetato di etile	78	95	17	1.78
2-Butanone	80	97	17	2.57
Clorobenzene	132	150	18	2.63
Tricloroetilene	87	108	21	1.54
DMF	153	170	17	2.18
1-Clorobutano	78	100	22	2.90
iso-Propilene	69	85	16	1.90

Tabella A.3

Come mostrato nella **Tabella A.3**, oltre a presentare punti di ebollizione di 10–25 °C al di sopra di quelli raggiunti con metodiche classiche, questi solventi, sotto irradiazione con MW, mostrano una notevole rapidità di riscaldamento.

A.2.4 Effetti specifici delle microonde

I risultati ottenuti irraggiando con le MW non possono essere interpretati semplicemente come una conseguenza del particolare regime termico realizzato, ma sono legati ad una diretta interazione delle MW con le molecole presenti nella miscela di reazione.

Basandosi sull'equazione di Arrhenius, scritta nella forma

$$k_v = Ae^{-(E_a/RT)} \quad (13)$$

“effetti specifici” delle MW sulle velocità di reazione derivano dalla modificazione dell'energia libera di attivazione, ΔG^\ddagger , o del fattore pre-esponenziale, A , che rappresenta la frequenza alla quale avvengono gli urti molecolari. Il fattore di frequenza

Appendice: Riscaldamento per mezzo di microonde

A , in pratica, descrive la mobilità molecolare e dipende dalla frequenza delle vibrazioni delle molecole presenti all'interfaccia di reazione. Alcuni autori, sulla base dell'incremento delle vibrazioni molecolari indotto dalle MW, hanno proposto che il fattore pre-esponenziale A possa essere influenzato dall'irradiazione, con l'effetto di aumentare la velocità di reazione.¹³

L'abbassamento dell'energia libera di attivazione ΔG^\ddagger è sicuramente un fattore determinante per l'incremento della velocità di reazione. Prendendo in considerazione il contributo dell'entalpia ΔH^\ddagger e quello dell'entropia ΔS^\ddagger

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (14)$$

si può prevedere che la grandezza del termine $-T\Delta S^\ddagger$ aumenti nelle reazioni assistite da MW rispetto a quelle condotte sotto riscaldamento classico, perché per effetto della polarizzazione dipolare sarà presente una maggiore organizzazione molecolare.

Di seguito, nella **Tabella A.4**, viene riportata una rassegna di alcune reazioni organiche nelle quali si ottengono sensibili benefici dal riscaldamento dielettrico con MW.¹⁷

Reazione	Procedura	Tempo	Resa	Rapporto di velocità
Idrolisi della Benzammide	Tradizionale	1 ora	90%	6
	MW	10 min.	99%	
Ossidazione toluene ad acido benzoico	Tradizionale	25 min.	40%	5
	MW	5 min.	40%	
Reazione tra 4-cianofenossido e cloruro di benzile	Tradizionale	12 ore	72%	240
	MW	3 min.	74%	
Esterificazione acido benzoico con metanolo	Tradizionale	8 ore	74%	96
	MW	5 min	76%	
Esterificazione acido benzoico con propanolo	Tradizionale	7.5 ore	89%	25
	MW	18 min	86%	
Esterificazione acido benzoico con n-butanolo	Tradizionale	1 ora	82%	8
	MW	7.5 min.	79%	

Tabella A.4

Bibliografia

1. <http://www.geocities.com>; <http://www.fineprint.com>
2. A. F. Harvey, *Microwave Engineering*; Academic Press: Orlando, FL, **1963**.
3. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*; van Nostrand: New York, **1945**.
4. P. Debye, *Polar Molecules*; chemical catalog: New York, **1929**.
5. H. Frohlich, *Theory of dielectrics*, 2nd Ed.; Oxford University Press: London, **1958**.
6. J. B. Hasted, *Aqueous Dielectrics*; Chapman and Hall: London, **1973**.
7. R. S. Varma, *Green Chem.*, **1999**, *1*, 43.
8. Mingos & Baghurst, *Microwave-Enhanced Chemistry*, The American Chemical Society, **12**, **1997**.
9. W. R. Tinga, *Soc. Manuf. Eng. Symp. Proc.*, **1986**, *60*, 105.
10. D. Adam, *Nature* **2003**, *421*, 571.
11. R. N. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279.
12. R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945.
13. (a) K. C. Westaway, R. N. Gedye, *J. Microwave Power* **1995**, *30*, 219; (b) F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, E. Diez-Barra, *Contemp. Org. Synth.* **1997**, *4*, 373; (c) L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199; (d) N. Kuhnert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1943–1946; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1863–1866; (e) C. R. Strauss, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3741–3743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3589.
14. C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250.
15. C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213.
16. D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Rev. Chem. Comm.* **1992**, 674.
17. (a) D. Stuerge, M. Delmotte, “*Microwaves in Organic Synthesis*”, Eds.: A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; (b) D. M. P. Mingos, “*Microwave-Assisted Organic Synthesis*”, Eds.: P. Lidström, J. P. Tierney, Blackwell, Oxford, **2004**.