



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di laurea magistrale in Chimica e  
Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

**Sintesi e reattività di  
nuovi complessi di Pt(0)  
con leganti bidentati a  
struttura chinolinica**

—

Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

**Relatore**

Prof. Fabiano Visentin

**Correlatore**

Dott. Claudio Santo

**Laureando**

Michele Piva

Matricola 830114

**Anno Accademico**

2015/2016



# INDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>ASPETTI GENERALI</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>PLATINO COME CATALIZZATORE</b>	<b>1</b>
<b>1.3</b>	<b>LEGANTI</b>	<b>2</b>
<b>1.4</b>	<b>SCOPO DELLA TESI</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>STRUMENTAZIONE</b>	<b>5</b>
<b>2.2</b>	<b>SOLVENTI</b>	<b>5</b>
<b>2.3</b>	<b>SINTESI LEGANTI</b>	<b>6</b>
2.3.1	SINTESI DEI PRECURSORI CHINOLINICI	6
2.3.2	SINTESI DEI LEGANTI CHINOLINICI	8
2.3.3	SINTESI DEI LEGANTI FOSFINOCHINOLINICI	10
<b>2.4</b>	<b>SINTESI PRECURSORE Pt(DBA)<sub>2</sub></b>	<b>12</b>
<b>2.5</b>	<b>SINTESI COMPLESSI DI Pt(0)</b>	<b>13</b>
2.5.1	SINTESI DIRETTA COMPLESSI BIDENTATI NS	13
2.5.2	SINTESI PER SCAMBIO DI COMPLESSI FOSFOROCHINOLINICI DA COMPLESSI NSPM	31
2.5.3	SINTESI DI COMPLESSI CARBENICI DA COMPLESSI NSPM	36
2.5.4	SINTESI PER SCAMBIO DI COMPLESSI ALCHINICI DA COMPLESSI DI [(TTBQ)Pt( $\eta^2$ -DMFU)]	39
2.5.5	ADDIZIONI OSSIDATIVE	40
<b>2.6</b>	<b>STUDI PRELIMINARI DI REATTIVITÀ</b>	<b>43</b>
2.6.1	FORMAZIONE DI COMPLESSI CARBENICI	43
2.6.2	ADDIZIONI OSSIDATIVE SU COMPLESSI TIOCHINOLINICI	44
2.6.3	REAZIONI DI SCAMBIO ALCHINICO	45
<b>2.7</b>	<b>STUDI CINETICI MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA UV-VISIBILE</b>	<b>46</b>
<b>3</b>	<b>RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>SINTESI DEI LEGANTI BIDENTATI</b>	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>SINTESI DEI COMPLESSI OLEFINICI DI PLATINO(0)</b>	<b>49</b>
3.2.1	SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COMPLESSI TIOCHINOLINICI	49
3.2.2	SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COMPLESSI FOSFOCHINOLINICI	56
3.2.3	SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COMPLESSI CARBENICI-N-ETEROCICLICI	62
<b>3.3</b>	<b>SINTESI DI COMPLESSI ALCHINICI DI Pt(0)</b>	<b>65</b>

<b>3.4</b>	<b>REAZIONI DI ADDIZIONE OSSIDATIVA</b>	<b>68</b>
<b>3.5</b>	<b>STUDI CINETICI DI REAZIONI DI SCAMBIO OLEFINICO</b>	<b>76</b>
3.5.1	DETERMINAZIONE COSTANTI CINETICHE	76
3.5.2	DETERMINAZIONE MECCANISMO REAZIONE	81
3.5.3	DATI CONCLUSIVI PROVE CINETICHE	82
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>84</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>86</b>

---

# 1 INTRODUZIONE

## 1.1 Aspetti generali

Il platino (Pt), elemento con numero atomico 78, prende il suo nome dallo spagnolo “platina”, diminutivo di “plata” (argento) poiché i conquistatori iberici lo trovarono nelle miniere della Colombia nel XV secolo cercando l’argento. La sua scoperta viene attribuita allo scienziato spagnolo Antonio de Ulloa e a Don Jorge Juan y Santacilia, che tra il 1735 e il 1745 parteciparono ad una spedizione in Perù su ordine di Filippo V di Spagna. Catturati dagli inglesi durante il viaggio di ritorno in patria, non poterono pubblicare le loro scoperte prima del 1748. Nel 1741 Charles Wood riuscì ad isolare l’elemento, reclamandone così la scoperta.

Il platino è un metallo della terza serie di transizione e presenta una reattività inferiore rispetto al nichel e al palladio assieme ai quali costituisce il gruppo 10. Le sue somiglianze con il palladio sono molteplici: in entrambi i metalli gli stati di ossidazione più comuni sono 0 e +2, a cui corrispondono le configurazioni elettroniche rispettivamente  $d^{10}$  e  $d^8$ . I bassi stati di ossidazione e l’alto numero di elettroni negli orbitali  $d$ , rendono sia il palladio che il platino, nelle configurazioni più comuni, metalli a carattere principalmente “soft”.

## 1.2 Platino come catalizzatore

La natura dei complessi dei metalli del gruppo 10 un esteso utilizzo come catalizzatori omogenei in numerosi processi industriali. Grazie alla loro efficacia è infatti possibile ottenere pregiati prodotti di chimica fine. Sicuramente i complessi di palladio svolgono il ruolo più importante, poiché le caratteristiche del metallo permettono la creazione di complessi con il giusto equilibrio tra stabilità e reattività, rendendoli efficienti e facilmente riciclabili. Il loro impiego è fondamentale in quella classe di reazioni nota con la generica denominazione di cross-coupling<sup>[1]</sup> ormai imprescindibili nella chimica organica.

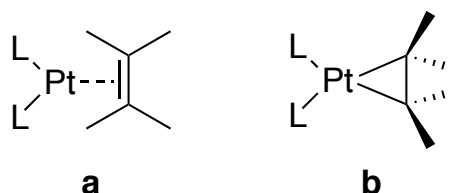
Sebbene meno utilizzati, i complessi di platino si sono ritagliati una loro specificità funzionando particolarmente bene in alcuni processi. Tra di essi sono da ricordare le reazioni di idrogenazione degli alcheni e degli alchini<sup>[2]</sup>, la idrogenazione degli alchini<sup>[3]</sup> e la dimerizzazione dei dieni coniugati.<sup>[4][5]</sup>

Una caratteristica comune in questi processi è il fatto che la loro efficienza si può ricondurre alla relativa facilità, seppur meno marcata rispetto a quella del palladio, con cui il metallo alterna gli stati di ossidazione 0 e +2 durante le varie fasi dei cicli catalitici. Le reazioni più frequenti in tali processi sono sequenze di addizione ossidative/eliminazioni riduttive, per attuare le quali uno dei requisiti necessari è la possibilità di disporre di un sito di coordinazione libero (un orbitale  $d$  a bassa energia vuoto). Questo è possibile usando complessi a 16 elettroni, o complessi a 18 elettroni con dove un legante che possa venire facilmente espulso liberando un sito di coordinazione.

## 1.3 Leganti

Anche nei processi catalitici che coinvolgono il platino, è fondamentale la scelta dei leganti da coordinare attorno al centro metallico. È necessario, infatti, che tra essi ve ne sia almeno uno che presenti una ragionevole labilità, in modo che si possa liberare un sito di coordinazione, consentire la formazione del legame con uno dei substrati organici coinvolti, ed innescare così il processo catalitico. In questo contesto una valida opzione è rappresentata dai complessi Pt( $\eta^2$ -olefina), per i quali la debolezza del legame Metallo-alchene (seppur con diverse gradazioni a seconda della tipologia di alchene) rende agevole il rilascio dell'olefina.

Il legame platino-olefina può essere descritto dalle seguenti formule limite.

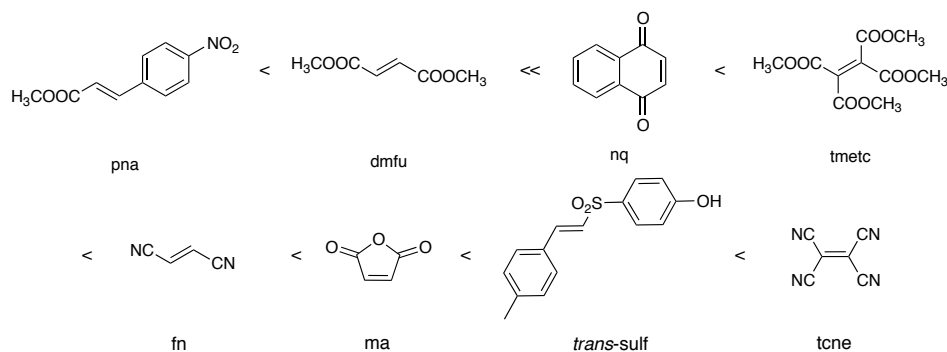


**Schema 1.1 a)** Modello Dewar-Chatt-Duncanson **b)** Modello Metallaciclopropanico

La prima formula (*Schema 1.1 a*) stabilisce che la formazione del legame Metallo-olefina avviene mediante la donazione di una coppia di elettroni dall'orbitale  $\pi$  del legame C=C a un orbitale vuoto  $d$ , di opportuna simmetria ed energia, del metallo. Quest'ultimo a sua volta retrodona una coppia di elettroni  $d$  all'orbitale vuoto  $\pi^*$  dell'olefina ( $\pi$ -retrodonazione), rafforzando il legame tra l'alchene e il centro metallico. Come conseguenza si ha una diminuzione dell'ordine di legame C=C e l'allungamento di quest'ultimo, osservabile sperimentalmente.<sup>[6][7]</sup> La seconda formula (*Schema 1.1 b*) illustra il caso limite in cui la  $\pi$ -retrodonazione è tale da generare una struttura metallaciclopropanica in cui i carboni alchenici subiscono una re-ibridazione da  $sp^2$  a  $sp^3$  e si legano al centro metallico attraverso due legami  $\sigma$ .

Si può pertanto dedurre che un'efficiente  $\pi$ -retrodonazione stabilizzerà il legame Pt-olefina, rendendo il complesso termodinamicamente più stabile; al contrario, una scarsa  $\pi$ -retrodonazione renderà il legame Pt-olefina più labile, facilitando il rilascio e la sostituzione del legante. Per favorire la  $\pi$ -retrodonazione è conveniente utilizzare dei leganti spettatori che siano degli efficienti  $\sigma$ -donatori e che possano pertanto di incrementare la densità elettronica sul centro metallico. Un altro fattore che può contribuire a rendere più efficiente la  $\pi$ -retrodonazione è un aumento delle capacità elettrone-attraenti dell'alchene, possibile attraverso un'accurata scelta dei sostituenti. Per ottenere un potenziale catalizzatore (L-L)Pt( $\eta^2$ -olefina) (L=legante), è necessario che il legame Pt-olefina sia sufficientemente stabile da consentire di isolare e poter manipolare il complesso e allo stesso tempo sufficientemente labile da poter liberare facilmente un sito di coordinazione. Studi accurati di reazioni di scambi olefinici su complessi del tipo (L-L)Pd( $\eta^2$ -olefina) hanno consentito di definire un ordine di stabilità indipendente dal legante spettatore L-L (*Schema 1.2*).<sup>[8]</sup>

La serie di seguito riportata può essere ragionevolmente ritenuta valida anche per gli omologhi complessi di Pt(0).



**Schema 1.2** Sequenza di stabilità da determinazione delle costanti  $K_e$  di scambio olefinico  
 $[(L-L)Pd(\eta^2\text{-olefina1})] + \text{olefina2} \rightleftharpoons [(L-L)Pd(\eta^2\text{-olefina2})] + \text{olefina1}$

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il mio lavoro di tesi ha precedentemente sintetizzato complessi del tipo  $(L-L')Pt(\eta^2\text{-olefina})$ , limitandosi però ad utilizzare come leganti spettatori bidentati L-L' piridil-tioeteri e piridil-carbaldiminici.<sup>[9]</sup>

Può essere pertanto interessante a questo punto elaborare nuove metodologie di sintesi per ottenere dei complessi olefinici di platino con leganti bidentati L-L' con caratteristiche diverse da quelli già impiegati, (per esempio con strutture più rigide o atomi donatori diversi). La scelta nello specifico è ricaduta su chelanti a struttura chinolinica recanti come seconda funzione coordinante un gruppo tioeterico o difenil-fosfinico e su leganti carbenici N-etreociclici. In particolare, i leganti chinolinici hanno dimostrato in altri contesti, di essere in grado di conferire ai loro complessi un comportamento talvolta sorprendente.<sup>[10][11][12]</sup>

Va precisato che due sono le strategie sintetiche maggiormente utilizzate per ottenere complessi olefinici di platino(0). La prima, limitata a leganti di-fosfinici, prevede la riduzione dei corrispondenti complessi del tipo  $[(P-P)PtCl_2]$  in presenza dell'olefina entrante. Il riducente che consente di ottenere rese ottimali dipende dalla fosfina utilizzata. I più usati sono  $NaBH_4$ ,  $Li[BHEt_3]$ ,  $Na[BHEt_3]$ .<sup>[13]</sup>

Un processo alternativo, e più versatile, prevede l'uso di precursori di Pt(0). Tra i più utilizzati vi sono  $Pt(COD)_2$ ,  $Pt(\eta^2\text{-nb})_3$  e il  $Pt(dba)_2$ . Tutti questi substrati presentano la comune caratteristica di essere sufficientemente stabili, e quindi agevolmente conservabili e maneggiabili. Inoltre, possono potenzialmente consentire di introdurre simultaneamente diverse tipologie sia di olefina che di leganti spettatori.

## 1.4 Scopo della tesi

Questo lavoro di tesi si prefigge di:

- Elaborare delle strategie di sintesi per preparare nuovi complessi olefinici di Platino(0) stabilizzati da leganti spettatori bidentati a struttura chinolinica eteroditopica.
- Elaborare delle strategie di sintesi per preparare nuovi complessi olefinici di Platino(0) stabilizzati da leganti spettatori carbenici N-eterociclici.
- Definire nel dettaglio le caratteristiche strutturali di questi nuovi complessi.
- Accertare l'affinità dei substrati di Platino(0) verso i leganti alchidici.
- Valutare la reattività dei composti ottenuti rispetto alle importanti reazioni di addizione ossidativa con alogeni propargilici ed allenilici.
- Valutare dal punto di vista termodinamico e, principalmente, cinetico la facilità di rimozione del legante alchenico.



# 2 PARTE SPERIMENTALE

## 2.1 Strumentazione

Gli spettri infrarossi sono stati ottenuti mediante spettrofotometro FT/IR Spectotrum One Perkin Elmer®. Gli spettri  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR sono stati registrati mediante spettrofotometro NMR Bruker® Advance 300.

Gli spettri Uv-Vis sono stati ottenuti tramite spettrofotometro Lambda 40 Uv-Vis Perkin Elmer®. L'analisi matematica dei dati ricavati durante le prove sperimentali è stata effettuata con l'utilizzo di software quali OriginPro® versione 7.5.

Per i calcoli teorici DFT e l'elaborazione delle strutture ottimizzate sono stati utilizzati come software Gaussian 09' (funzionale M06 con Basis Set LAN2TZ(f) per il centro metallico, 6-31G(d,p) per gli atomi più leggeri e LANL2DZ (d,p) per gli alogeni) e Spartan 08' (funzionale EDF2 con Basis Set LACVP\*\*: 6-31G(d,p) per gli atomi leggeri e LANL2DZ per il centro metallico).

Tutti i calcoli tengono inoltre conto degli effetti di solvatazione (diclorometano) con modello di solvatazione CPCM.

## 2.2 Solventi

Per la sintesi dei complessi sono stati usati i seguenti solventi:

- tetraidrofurano (THF) commerciale trattato con setacci 3A e successivamente distillato in atmosfera di Ar;
- diclorometano commerciale, distillato in atmosfera controllata di Ar.

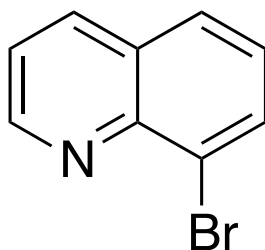
Per gli studi spettrofotometrici è stato usato cloroformio commerciale conservato in presenza di argento metallico.

Tutti gli altri solventi sono stati utilizzati come forniti commercialmente senza trattamenti.

## 2.3 Sintesi leganti

### 2.3.1 Sintesi dei precursori chinolinici

#### 2.3.1.1 Sintesi di 8-bromo chinolina



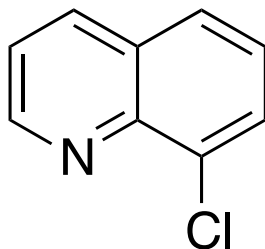
In un pallone da 100 ml a due colli si inseriscono 10.13 g (58.89 mmol) di 2-bromoanilina e 31 ml di acido metansolfonico. Si munisce un collo con un refrigerante e l'altro con imbuto gocciolatore e sotto agitazione si porta il sistema alla temperatura di 125°C con un bagno ad olio. Si aggiungono quindi in sequenza 8.24 g (36.61 mmol) di acido *meta*-nitrobenzensolfonico di sodio e 0.48 g (2.112 mmol) di FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, e lentamente dall'imbuto gocciolatore 4 ml (58.08 mmol) di glicerolo. Si effettuano poi altre due aggiunte di glicerolo di 4 ml (58.08 mmol) a distanza di circa 3 ore una dall'altra (in totale se ne inseriscono 12 ml, pari a 174.2 mmol). Dopo l'ultima addizione si lascia il sistema sotto vigorosa agitazione a 125°C per 12 ore, al termine delle quali si porta la soluzione marrone/nerastra molto densa a temperatura ambiente, si trasferisce in un pallone da 500 ml (si può eventualmente aggiungere un opportuno volume di acqua distillata per facilitare l'operazione) e si addiziona una soluzione acquosa al 30% di NaOH, finché non raggiunge un pH di 14, raffreddando il pallone con un bagno a ghiaccio. Si estrae a questo punto la fase organica con dietilere e la si tratta con una soluzione satura di H<sub>2</sub>O/NaCl, ponendo infine ad anidrificare con MgSO<sub>4</sub>. Dopo filtrazione su gooch si tira a secco in rotavapor la soluzione giallognola ottenendo un olio bruno che viene asciugato ulteriormente in pompa.

Si ottengono 10.46 g corrispondenti ad un 85% di resa.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ :** 7.43 (dd, 1H, J = 8.1, 7.5 Hz, H<sup>6</sup>), 7.49 (dd, 1H, J = 8.3, 4.2 Hz, H<sup>3</sup>), 7.82 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H<sup>5</sup>), 8.08 (dd, 1H, J = 7.5, 1.2 Hz, H<sup>7</sup>), 8.19 (dd, 1H, J = 8.3, 1.6 Hz, H<sup>4</sup>), 9.07 (dd, 1H, J = 4.2, 1.6 Hz, H<sup>2</sup>).

Il precursore 8-bromo-2-metil chinolina, utilizzato di seguito è stato invece trovato già sintetizzato presso il gruppo di ricerca presso cui si è lavorato.<sup>[14]</sup>

## 2.3.1.2 Sintesi di 8-cloro chinolina



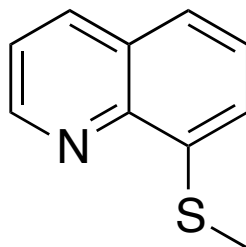
In un pallone da 100 ml a due colli si inseriscono 7.47 g (58.57 mmol) di 2-cloroanilina e 31 ml di acido metansolfonico. Si dota uno dei due colli con un refrigerante e l'altro con un imbuto gocciolatore e, sotto agitazione, si porta il sistema alla temperatura di 125°C avvalendosi di un bagno ad olio. Si aggiungono quindi in sequenza 8.25 g (36.61 mmol) di acido *meta*-nitrobenzensolfonico di sodio, 0.48 g (2.112 mmol) di FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O e 4 ml (58.08 mmol) di glicerolo, utilizzando l'imbuto gocciolatore. Si effettuano poi altre due aggiunte di glicerolo di 4 ml (58.08 mmol) a distanza di 3 ore una dall'altra (in totale sono inseriti 12 ml di glicerolo, 174.23 mmol). Dopo l'ultima addizione si lascia il sistema sotto vigorosa agitazione a 125°C per 12 ore, al termine delle quali si porta la soluzione marrone/nerastra molto densa a temperatura ambiente, e si aggiunge una soluzione acquosa al 30% di NaOH fino a viraggio basico, raffreddando il pallone con un bagno a ghiaccio. Si estrae la fase organica così ottenuta con dietil etere; lavando più volte l'estratto con una soluzione satura di H<sub>2</sub>O/NaCl. Si anidrifca quindi la soluzione eterea con MgSO<sub>4</sub>, la si filtra su gooch e si tira a secco al rotavapor ottenendo un olio bruno che viene asciugato ulteriormente in pompa.

Si ottengono 5.21 g corrispondenti ad una resa del 55%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ : 7.47-7.53 (m, 2H, H<sup>6</sup>, H<sup>3</sup>), 7.78 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H<sup>5</sup>), 7.87 (dd, 1H, J = 7.5, 1.2 Hz, H<sup>7</sup>), 8.21 (dd, 1H, J = 8.3, 1.7 Hz, H<sup>4</sup>), 9.08 (dd, 1H, J = 4.2, 1.7 Hz, H<sup>2</sup>).

## 2.3.2 Sintesi dei leganti chinolinici

### 2.3.2.1 Sintesi di 8-(metiltio)chinolina (TMQ)

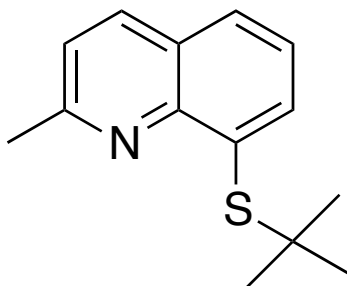


In un pallone da 100 ml munito di refrigerante si 5.21 g (31.85 mmol) di 8-clorochinolina e 50 ml di dimetilsolfossido. Si aggiungono quindi nell'ordine: 4.07 g (58.07 mmol) di sodio metantioato e 1.63 g (29.04 mmol) di KOH. Il sistema sotto vigorosa agitazione è quindi riscaldato ad 80°C con un bagno ad olio e così mantenuto per 24 ore (monitorando il decorso della reazione mediante TLC). Alla fine si riporta la soluzione bruna a temperatura ambiente. Si aggiungono quindi 50 ml di acqua e si estrae la miscela risultante con dieteletere; la fase organica è poi trattata con acqua distillata e da ultimo con una soluzione satura di NaCl/H<sub>2</sub>O. Si anidrifca con MgSO<sub>4</sub>, si filtra su gooch e si concentra al rotavapor la soluzione giallognola ottenendo un solido giallino che viene asciugato ulteriormente in pompa.

Si ottengono 2.54 g pari ad una resa del 44%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 2.60 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 7.40-7.60 (m, 4H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>), 8.15 (dd, 1H, J = 8.3, 1.7 Hz, H<sup>4</sup>), 8.96 (dd, 1H, J = 4.2, 1.8 Hz, H<sup>2</sup>).

## 2.3.2.2 Sintesi di 8-(tert-butiltio)-2-metil chinolina (TtBQ-Me)



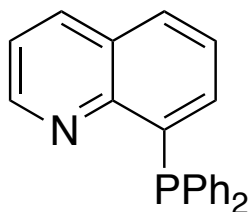
In un pallone da 250 ml dotato di refrigerante si inseriscono 5.55 g (24.99 mmol) di 8-bromo-2-metil chinolina e 50 ml di dimetilsolfossido. Una volta sciolta la chinolina si aggiungono in sequenza: 18.5 ml (164.3 mmol) di 2-metil-2-propanolo e 12.29 g (219.0 mmol) di KOH. Si scalda il sistema con un bagno ad olio prima a 80°C per 48 ore e poi a 110°C fino a completamento della reazione (monitorandone mediante TLC il grado di avanzamento). Dopo aver riportato la soluzione bruna a temperatura ambiente si aggiungono 50 ml di acqua distillata e si estrae con dietil etere; separata la fase organica la si lava con acqua distillata e a seguire con una soluzione satura di NaCl/H<sub>2</sub>O. Si anidifica con MgSO<sub>4</sub> anidro, si filtra su gooch direttamente in un pallone e si concentra al rotavapor la soluzione marrone scura ottenendo un olio bruno che viene asciugato ulteriormente in pompa. Si purifica il prodotto sciogliendolo a caldo in esano e riponendolo prima in frigo per un paio d'ore e quindi in freezer per 24 ore. Il solido ottenuto è infine filtrato su gooch. Dalle acque madri è possibile ricavare una nuova aliquota di prodotto.

Si ottengono complessivamente 5.00g di prodotto corrispondenti ad una resa del 86%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 1.40 (s, 9H, tBu), 2.81 (s, 3H, quinoline-CH<sub>3</sub>), 7.31 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H<sup>3</sup>), 7.44 (dd, 1H, J = 8.1, 7.2 Hz, H<sup>6</sup>), 7.77 (dd, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, H<sup>5</sup>), 8.00 (dd, 1H, J = 7.2, 1.4 Hz, H<sup>7</sup>), 8.04 (d, 1H, J = 8.40 Hz, H<sup>4</sup>).

## 2.3.3 Sintesi dei leganti fosfinochinolinici

### 2.3.3.1 Sintesi di 8-(difenilfosfino)chinolina (DPPQ)

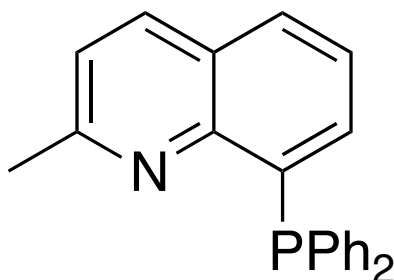


In un pallone da 100 ml a due colli si inseriscono 4.10 g (19.66 mmol) di 8-bromochinolina ed un'ancoretta magnetica. Si colloca su un collo un setto poroso e sull'altro una coda collegata con un palloncino di gas inerte (Argon). Si porta il sistema in atmosfera inerte e poi si iniettano 20 ml di THF anidro. Si prepara un bagno freddo di acetone e N<sub>2</sub> liquido a -78°C collocandolo poi sotto il pallone. Una volta che il sistema si è stabilizzato a questa temperatura, sotto forte agitazione si aggiungono goccia a goccia 9.70 ml (19.32 mmol) di una soluzione 2M di n-butillitio in cicloesano (la soluzione si scurisce). Si lascia agire per una trentina di minuti, dopo di che si inseriscono molto lentamente 3.47 ml (19.32 mmol) di cloro difenilfosfina. Si lascia in agitazione per 30 minuti prima a -78°C e poi a -40°C per altri 30 minuti. Si sostituisce quindi il bagno di acetone/N<sub>2</sub> liquido con uno di acqua e ghiaccio, portando il sistema a circa 0°C, temperatura mantenuta per circa 60 minuti. Da ultimo si aumenta la temperatura a 30°C e si lascia così la miscela altri 60 minuti (durante quest'innalzamento graduale della temperatura la miscela di reazione a poco a poco si schiarisce). A questo punto dopo aver aggiunto dell'acqua distillata si trasferisce la miscela di reazione in un pallone da 250ml e si tira a secco in rotavapor. Il residuo ottenuto è estratto con diclorometano e la soluzione è trattata prima con una soluzione al 5% di NaHCO<sub>3</sub> ed in seguito con acqua distillata. Si anidrifica quindi con MgSO<sub>4</sub>, si filtra su gooch e si tira a secco al rotavapor ottenendo un olio giallo scuro. L'olio è poi sciolto nella minima quantità di diclorometano, ottenendo la precipitazione del prodotto per aggiunta di dietil etere. Si filtra il solido così ottenuto su gooch, lavandolo un paio di volte con etere ed altrettante con pentano e collocandolo infine in essiccatore sotto vuoto. Si ottengono 1.60 g di un solido giallino pari ad una resa del 25%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ :** 7.12-7.16 (m, 1H, H<sup>7</sup>), 7.27-7.35 (m, 10H, PPh<sub>2</sub>), 7.39-7.47 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>), 7.53 (d, 1H, J = 8.1 Hz, H<sup>5</sup>), 8.18 (d, 1H, J = 8.3 Hz, H<sup>4</sup>), 8.89 (d, 1H, J = 4.2 Hz, H<sup>2</sup>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ:** -13.7.

## 2.3.3.2 Sintesi di 8-(difenilfosfino)-2-metil chinolina (DPPQ-Me)



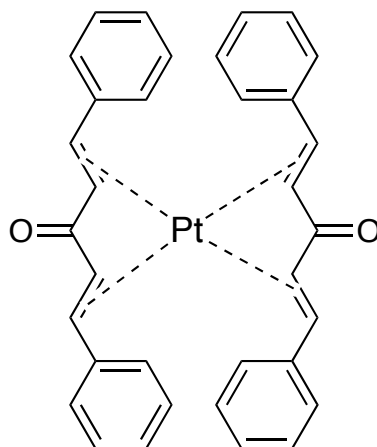
In un pallone da 100 ml a due colli si inseriscono 4.010 g (18.056 mmol) di 8-bromo-2-metil chinolina ed un'ancoretta magnetica. Si pone su un collo un setto poroso e sull'altro una coda collegata con un palloncino di gas inerte (Argon). Sotto atmosfera inerte si iniettano 20 ml di THF anidro. Si prepara un bagno freddo di acetone e N<sub>2</sub> liquido a -78°C collocandolo sotto il pallone. Una volta che il sistema si è stabilizzato a questa temperatura, sotto forte agitazione si aggiungono goccia a goccia 9.01 ml (18.01 mmol) di *n*-butil litio in soluzione 2M in cicloesano, osservando il deciso inscurimento della miscela di reazione. Si lascia in agitazione per una trentina di minuti, dopo di che si inseriscono molto lentamente 3.23 ml (18.01 mmol) di cloro difenilfosfina. Si lascia in agitazione per 30 minuti prima a -78°C e poi a -40°C per altri 30 minuti. Si sostituisce quindi il bagno di acetone/N<sub>2</sub> liquido con uno di acqua e ghiaccio, portando il sistema a circa 0°C, temperatura a cui si mantiene per circa 60 minuti. Da ultimo si aumenta la temperatura a 30°C e si lascia così la miscela per altri 60 minuti (durante quest'innalzamento graduale della temperatura la soluzione di reazione si schiarisce progressivamente). A questo punto dopo aver aggiunto dell'acqua distillata si trasferisce la miscela di reazione in un pallone da 250ml e si tira a secco in rotavapor. Il residuo ottenuto è estratto con diclorometano e la soluzione è trattata prima con una soluzione al 5% di NaHCO<sub>3</sub> ed in seguito con acqua distillata. Si anidrifica quindi con MgSO<sub>4</sub>, si filtra su gooch e si tira a secco al rotavapor ottenendo un olio giallo scuro. Il prodotto così ottenuto è ricristallizzato in cicloesano con la stessa procedura seguita per il legante precedente.

Si ottengono 2.481 g di un solido bianco corrispondenti ad una resa del 42%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 2.59 (s, 3H, quinoline-CH<sub>3</sub>), 7.07-7.11 (ddd, 1H, J= 7.1, 3.8, 1.4 Hz, H<sup>7</sup>), 7.26 (d, 2H, J= 8.4 Hz, H<sup>3</sup>), 7.32-7.39 (m, 11H, , H<sup>6</sup>, PPh<sub>2</sub>) 7.76 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H<sup>5</sup>), 8.03 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H<sup>4</sup>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ**: -13.3.

## 2.4 Sintesi precursore Pt(dba)<sub>2</sub>



In un pallone a 3 colli si sono sciolti in 80 ml di etanolo assoluto 2.4 g (29 mmoli) di acetato di sodio e 1.92 g (8.19 mmoli) di dibenzilidenacetone (dba). Il sistema, mantenuto in atmosfera inerte di argon, è scaldato a refluxo utilizzando un bagno ad olio. In un bicchierino a parte si sciolgono 1.2 g (2.89 mmoli) di  $K_2PtCl_4$  in circa 15 ml di acqua distillata scaldando opportunamente la miscela che viene quindi aggiunta a quella calda di dba e acetato di sodio. Si lascia così per altri 10 minuti alla fine dei quali si toglie il riscaldamento lasciando raffreddare lentamente la soluzione scura che è infine posta in frigo per circa 24 ore. Il precipitato microcristallino viola ottenuto è quindi separato per filtrazione su gooch (G4), e lavato velocemente con etanolo per eliminare l'acetato di sodio rimasto adsorbito e a seguire con etere etilico, per eliminare il dba (in entrambi i solventi il composto è leggermente solubile come attestano le acque di lavaggio leggermente colorate). Il solido finale è infine seccato sotto vuoto.

Si è ottenuta una resa del 55%.

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ): 1647; 1595; 1342; 1184; 986; 762; 702.

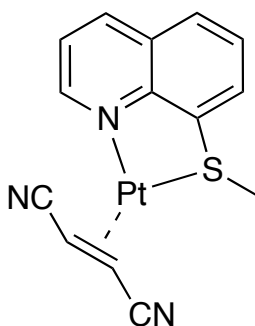


## 2.5 Sintesi complessi di Pt(0)

I complessi di Pt aventi tutti il medesimo legante ancillare sono stati sintetizzati in maniera analoga, viene quindi riportata per esteso solo la prima sintesi. Per i successivi complessi in cui cambia solo l'olefina utilizzata vengono riportati solo le variazioni delle condizioni operative, le rese e le rispettive caratterizzazioni.

### 2.5.1 Sintesi diretta complessi bidentati NS

#### 2.5.1.1 Sintesi $[(TMQ)Pt(\eta^2-fn)]$



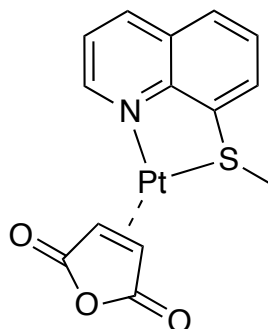
In un pallone da 100 ml, sotto atmosfera inerte (Ar), si sciolgono in 30 ml di THF anidro 0.0602 g di 8-(metiltio)chinolina (0.343 mmol), 0.0480 g di fumaronitrile (0.605 mmol) e 0.2050 g di  $Pt(dba)_2$  (0.309 mmol). Si mantiene il sistema sotto vigorosa agitazione per 60 minuti a temperatura ambiente e altri 60 minuti a 45°C. La soluzione viene quindi tirata a secco e il residuo ridisciolti in  $CH_2Cl_2$ . La miscela ottenuta viene trattata con carbone attivo, filtrata su celite, e quindi ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante. La precipitazione del prodotto finale è indotta per aggiunta di etere etilico. Il solido di color sabbia è filtrato su gooch, lavato più volte con etere etilico e quindi con *n*-pentano ed infine posto ad asciugare in essicatore sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0769 g di complesso con una resa del 57%.

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 2.79 (d, 1H, J = 7.8 Hz,  $J_{PtH} = 89.1$  Hz, CH=CH), 3.05 (s,  $J_{PtH} = 49.0$  Hz, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.11 (d, 1H, J = 7.8 Hz,  $J_{PtH} = 82.5$  Hz, CH=CH), 7.68 (dd, 1H, J = 8.4, 4.9 Hz, H<sup>3</sup>), 7.81 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, H<sup>6</sup>), 8.02 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H<sup>5</sup>), 8.23 (dd, 1H, J = 7.3, 1.2 Hz, H<sup>7</sup>), 8.65 (dd, 1H, J = 8.4, 1.5 Hz, H<sup>4</sup>), 9.70 (dd, 1H, J = 4.9, 1.5 Hz,  $J_{PtH} = 35.5$  Hz, H<sup>2</sup>).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 4.7 (CH,  $J_{PtC} = 406$  Hz CH=CH), 9.9 (CH,  $J_{PtC} = 422$  Hz, CH=CH), 29.1 (CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>), 123.3 (C, CN), 123.5 (C, CN), 123.9 (CH,  $J_{PtC} = 41$  Hz, C<sup>3</sup>), 128.9 (CH, C<sup>6</sup>), 130.2 (CH, C<sup>5</sup>), 130.7 (C,  $J_{PtC} = 25$  Hz, C<sup>10</sup>), 136.3 (C,  $J_{PtC} = 31$  Hz, C<sup>9</sup>), 136.8 (CH, C<sup>7</sup>), 138.8 (CH, C<sup>4</sup>), 147.8 (C, C<sup>9</sup>), 157.4 (CH,  $J_{PtC} = 47$  Hz, C<sup>2</sup>).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{CN}$  2200.

2.5.1.2 Sintesi  $[(TMQ)Pt(\eta^2-ma)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(DBA) <sub>2</sub>	0.2053	0.309
TMQ	0.0590	0.337
ma	0.0638	0.651

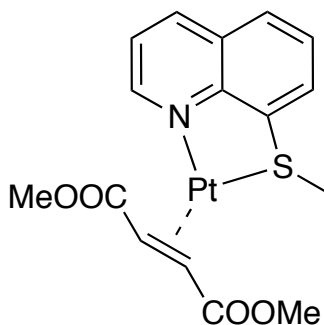
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0713 g di complesso color sabbia con una resa del 49%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 3.00 (s,  $J_{\text{PTH}} = 51.0$  Hz, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.68 (d, 1H,  $J = 3.7$  Hz,  $J_{\text{PTH}} = 83.6$  Hz, CH=CH), 3.98 (d, 1H,  $J = 3.7$  Hz,  $J_{\text{PTH}} = 82.1$  Hz, CH=CH), 7.66 (dd, 1H,  $J = 8.4, 4.9$  Hz, H<sup>3</sup>), 7.79 (dd, 1H,  $J = 8.2, 7.3$  Hz, H<sup>6</sup>), 8.00 (dd, 1H,  $J = 8.2, 1.2$  Hz, H<sup>5</sup>), 8.20 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.2$  Hz, H<sup>7</sup>), 8.63 (dd, 1H,  $J = 8.4, 1.5$  Hz, H<sup>4</sup>), 9.68 (dd, 1H,  $J = 4.9, 1.5$  Hz,  $J_{\text{PTH}} = 36.4$  Hz, H<sup>2</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 253 K, ppm) δ** : 28.7 (CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>), 29.3 (bs, CH, CH=CH), 34.3 (bs, CH=CH), 124.1 (CH,  $J_{\text{PTC}} = 42$  Hz C<sup>3</sup>), 128.9 (CH, C<sup>6</sup>), 130.4 (CH, C<sup>5</sup>), 130.5 (C,  $J_{\text{PTC}} = 26$  Hz, C<sup>10</sup>), 136.0 (C,  $J_{\text{PTC}} = 32$  Hz C<sup>8</sup>), 136.9 (CH, C<sup>7</sup>), 139.0 (CH, C<sup>4</sup>), 147.6 (C, C<sup>9</sup>), 157.4 (CH,  $J_{\text{PTC}} = 44$  Hz, C<sup>2</sup>), 173.1 (C, CO), 173.5 (C, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1795, 1723.

2.5.1.3 Sintesi  $[(TMQ)Pt(\eta^2-dmfu)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2050	0.309
TMQ	0.0590	0.337
dmfu	0.1338	0.927

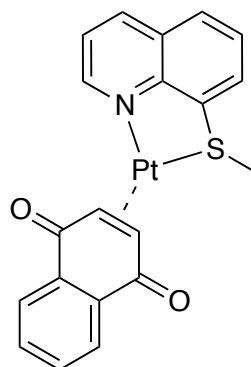
Si sono ottenuti 0.0875 g di complesso color giallo con una resa del 55%.

$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 2.94 (s,  $J_{\text{PTH}} = 50.0$  Hz, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.58 (d, 1H,  $J = 8.5$  Hz,  $J_{\text{PTH}} = 93.2$  Hz, CH=CH), 3.61 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (d, 1H,  $J = 8.5$  Hz,  $J_{\text{PTH}} = 87.3$  Hz, CH=CH), 7.62 (dd, 1H,  $J = 8.4, 4.9$  Hz, H<sup>3</sup>), 7.74 (dd, 1H,  $J = 8.2, 7.3$  Hz, H<sup>6</sup>), 7.96 (dd, 1H,  $J = 8.2, 1.2$  Hz, H<sup>5</sup>), 8.16 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.2$  Hz, H<sup>7</sup>), 8.59 (dd, 1H,  $J = 8.4, 1.5$  Hz, H<sup>4</sup>), 9.68 (dd, 1H,  $J = 4.9, 1.5$  Hz,  $J_{\text{PTH}} = 35.8$  Hz, H<sup>2</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 28.5 (CH,  $J_{\text{PTC}} = 359$  Hz CH=CH), 28.7 (CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>), 35.1 (CH,  $J_{\text{PTC}} = 350$  Hz, CH=CH), 50.6 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 50.7 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 123.7 (CH,  $J_{\text{PTC}} = 40$  Hz C<sup>3</sup>), 128.4 (CH, C<sup>6</sup>), 129.7 (CH, C<sup>5</sup>), 130.6 (C,  $J_{\text{PTC}} = 22$  Hz, C<sup>10</sup>), 136.2 (CH, C<sup>7</sup>), 137.1 (C,  $J_{\text{PTC}} = 32$  Hz C<sup>8</sup>), 137.9 (CH, C<sup>4</sup>), 147.7 (C, C<sup>9</sup>), 156.0 (CH,  $J_{\text{PTC}} = 43$  Hz, C<sup>2</sup>), 174.3 (C,  $J_{\text{PTC}} = 60$  Hz, CO), 176.4 (C,  $J_{\text{PTC}} = 60$  Hz, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1686.

2.5.1.4 Sintesi  $[(TMQ)Pt(\eta^2-nq)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(DBA) <sub>2</sub>	0.2048	0.308
TMQ	0.0609	0.347
nq	0.0976	0.617

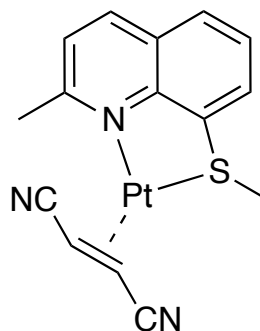
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0779 g di complesso color verdastro con una resa del 48%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 2.82 (s,  $J_{\text{PtH}} = 51.2$  Hz, 3H, SCH<sub>3</sub>), 4.44 (d, 1H,  $J = 6.3$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 75.6$  Hz, CH=CH), 4.68 (d, 1H,  $J = 6.3$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 71.4$  Hz, CH=CH), 7.43-7.52 (m, 2H, aryl-nq), 7.76-7.74 (m, 2H, H<sup>3</sup>,H<sup>6</sup>), 7.93 (dd, 1H,  $J = 8.2, 1.2$  Hz, H<sup>5</sup>), 7.99-8.04 (m, 2H, aryl-nq), 8.13 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.2$  Hz, H<sup>7</sup>), 8.54 (dd, 1H,  $J = 8.4, 1.5$  Hz, H<sup>4</sup>), 9.32 (dd, 1H,  $J = 4.9, 1.5$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 35.7$  Hz, H<sup>2</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 28.2 (CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>), 44.5 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 320$  Hz CH=CH), 52.0 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 287$  Hz, CH=CH), 124.0 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 40$  Hz C<sup>3</sup>), 125.0 (CH, aryl-nq), 125.2 (CH, aryl-nq), 128.6 (CH, C<sup>6</sup>), 130.0 (CH, aryl-nq), 130.6 (C, C<sup>10</sup>), 131.0 (CH, aryl-nq), 131.1 (CH, C<sup>5</sup>), 136.0 (C, aryl-nq), 136.2 (CH, C<sup>7</sup>), 136.6 (C, C<sup>8</sup>), 136.7 (C, aryl-nq), 138.4 (CH, C<sup>4</sup>), 148.0 (C, C<sup>9</sup>), 153.9 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 32$  Hz, C<sup>2</sup>), 184.8 (C, CO), 188.7 (C, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1622, 1583.

2.5.1.5 Sintesi  $[(TMQ-Me)Pt(\eta^2-fn)]$ 

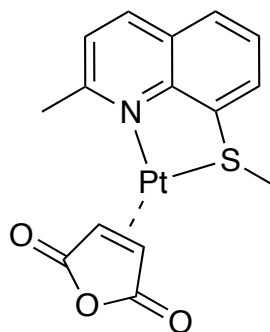
In un pallone da 100 ml si sciolgono 0.0645 g di 2-metil-8-(metiltio)chinolina (0.341 mmol), 0.0485 g di fumaronitrile (0.621 mmol) e 0.2015 g di  $Pt(DBA)_2$  (0.304 mmol) in 30 ml di THF anidro. Si mantiene il sistema in atmosfera inerte con argon e sotto vigorosa agitazione, per 60 minuti a 45°C. La miscela di reazione viene quindi tirata a secco e il residuo ridisciolto in  $CH_2Cl_2$ . La soluzione ottenuta viene trattata con carbone attivo, filtrata su celite, ed infine ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante. La precipitazione del prodotto finale è ottenuta con aggiunta di etere etilico. Il solido risultante viene filtrato, lavato più volte con etere etilico e *n*-pentano ed infine essiccato sottovuoto.

Si sono ottenuti 0.0729 g di complesso (polvere marrone chiara) con una resa del 52%.

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$ :** 2.86 (d, 1H, J = 7.8 Hz,  $J_{PtH} = 87.7$  Hz, CH=CH), 3.02 (s,  $J_{PtH} = 50.2$  Hz, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.03 (d, 1H, J = 7.8 Hz,  $J_{PtH} = 86.7$  Hz, CH=CH), 3.29 (s, 3H,  $J_{PtH} = 8.0$  Hz, CH<sub>3</sub>-quinoline), 7.68-7.75 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>), 7.93 (dd, 1H, J = 8.1, 1.2 Hz, H<sup>5</sup>), 8.13 (dd, 1H, J = 7.3, 1.2 Hz, H<sup>7</sup>), 8.42 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H<sup>4</sup>).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$ :** 2.8 (CH,  $J_{PtC} = 395$  Hz CH=CH), 10.4 (CH,  $J_{PtC} = 410$  Hz, CH=CH), 29.1 (CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>), 32.9 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-quinoline), 123.4 (C, CN), 123.9 (C, CN), 124.5 (CH,  $J_{PtC} = 40$  Hz, C<sup>3</sup>), 127.5 (CH, C<sup>6</sup>), 128.9 (C, C<sup>10</sup>), 130.2 (CH, C<sup>5</sup>), 135.6 (C,  $J_{PtC} = 32$  Hz, C<sup>8</sup>), 136.5 (CH, C<sup>7</sup>), 138.8 (CH, C<sup>4</sup>), 148.7 (C, C<sup>9</sup>), 165.5 (CH, C<sup>2</sup>).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{CN}$  2196.

2.5.1.6 Sintesi [(TMQ-Me)Pt( $\eta^2$ -ma)]

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2050	0.309
TMQ-Me	0.0651	0.344
ma	0.0630	0.642

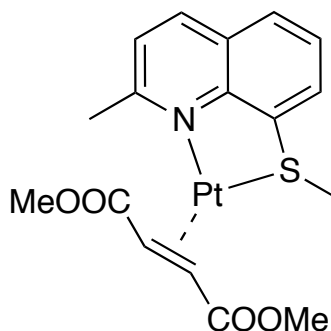
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0748 g di complesso color sabbia con una resa del 50%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 2.98 (s,  $J_{\text{PtH}} = 52.3$  Hz, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 9.3$  Hz, CH<sub>3</sub>-quinoline), 3.82 (d, 1H,  $J = 3.8$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 80.7$  Hz, CH=CH), 3.98 (bd, 1H,  $J = 3.8$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 82.2$  Hz, CH=CH), 7.65-7.71 (m, 2H, H<sup>3</sup>,H<sup>6</sup>), 7.90 (dd, 1H,  $J = 8.1, 1.2$  Hz, H<sup>5</sup>), 8.09 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.2$  Hz, H<sup>7</sup>), 8.39 (d, 1H,  $J = 8.4$ , H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 27.1 (bs, CH, CH=CH), 28.8 (CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>), 32.8 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-quinoline), 34.7 (bs, CH=CH), 124.5 (CH, C<sup>3</sup>), 127.4 (CH, C<sup>6</sup>), 128.8 (C, C<sup>10</sup>), 130.1 (CH, C<sup>5</sup>), 135.8 (C, C<sup>8</sup>), 136.3 (CH, C<sup>7</sup>), 138.7 (CH, C<sup>4</sup>), 148.6 (C, C<sup>9</sup>), 165.8 (CH, C<sup>2</sup>), 173.6 (C, CO), 174.0 (C, CO). (the incipient decomposition renders the Pt-satellites not detectable).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1795, 1723.

2.5.1.7 Sintesi  $[(TMQ-Me)Pt(\eta^2-dmfu)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2035	0.307
TMQ-Me	0.0643	0.340
Dmfu	0.1343	0.931

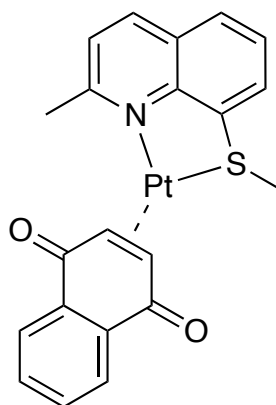
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0852 g di complesso color giallo con una resa del 53%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ**: 2.92 (s,  $J_{\text{PtH}} = 52.1$  Hz, 3H, SCH<sub>3</sub>), 3.15 (s, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 8.5$  Hz, CH<sub>3</sub>-quinoline), 3.46 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 88.4$  Hz, CH=CH), 3.61 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.84 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 85.2$  Hz, CH=CH), 7.63-7.70 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>), 7.89 (dd, 1H,  $J = 8.0, 1.3$  Hz, H<sup>5</sup>), 8.09 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.3$  Hz, H<sup>7</sup>), 8.39 (d, 1H,  $J = 8.4$ , H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ**: 28.0 (CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>), 28.5 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 349$  Hz CH=CH), 32.8 (CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{PtC}} = 28$  Hz, CH<sub>3</sub>-quinoline), 34.3 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 404$  Hz, CH=CH), 50.5 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 50.7 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 124.0 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 27$  Hz C<sup>3</sup>), 126.9 (CH, C<sup>6</sup>), 128.8 (C,  $J_{\text{PtC}} = 27$  Hz, C<sup>10</sup>), 129.6 (CH, C<sup>5</sup>), 135.7 (CH, C<sup>7</sup>), 136.3 (C,  $J_{\text{PtC}} = 23$ , Hz C<sup>8</sup>), 138.0 (CH, C<sup>4</sup>), 148.4 (C, C<sup>9</sup>), 165.4 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 38$  Hz, C<sup>2</sup>), 175.4 (C,  $J_{\text{PtC}} = 58$  Hz, CO), 175.5 (C,  $J_{\text{PtC}} = 55$  Hz, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1686.

2.5.1.8 Sintesi  $[(TMQ-Me)Pt(\eta^2-nq)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2020	0.304
TMQ-Me	0.0645	0.340
nq	0.0972	0.614

$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

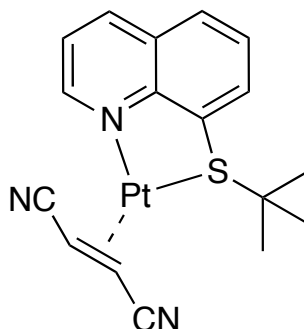
Si sono ottenuti 0.0856 g di complesso color verdastro con una resa del 50%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 298 K, ppm) δ**: 2.79 (s, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 51.1$  Hz, SCH<sub>3</sub>), 3.18, (s, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 9.2$  Hz quinoline-CH<sub>3</sub>), 4.55, 4.59 (AB system, 2H,  $J = 6.6$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 74.7, 71.7$  Hz, CH=CH), 7.42 -7.49 (m, 2H, aryl naphtoquinone), 7.58 -7.63 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>), 7.83 (dd, 1H,  $J = 8.1, 1.2$  Hz, H<sup>5</sup>), 7.93 -8.00 (m, 2H, aryl naphtoquinone), 8.02 (dd, 1H,  $J = 7.4, 1.2$ , H<sup>7</sup>), 8.33 (d, 1H,  $J = 8.4$ , H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 253 K, ppm) δ**: 25.2 (bs, CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>), 30.8 (CH<sub>3</sub>, quinoline-CH<sub>3</sub>), 44.0 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 305$  Hz, CH=CH), 50.0 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 337$  Hz, CH=CH), 124.3 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 31$  Hz, C<sup>3</sup>), 124.9 (CH, aryl naphtoquinone), 125.3 (CH, aryl naphtoquinone), 127.0 (CH, C<sup>6</sup>), 128.7 (C,  $J_{\text{PtC}} = 28$  Hz, C<sup>10</sup>), 129.7 (CH, C<sup>5</sup>), 131.2 (CH, aryl naphtoquinone), 131.3 (CH, aryl naphtoquinone), 135.7 (CH, C<sup>7</sup>), 135.8 (C, C<sup>8</sup>), 136.1 (C, aryl naphtoquinone), 136.2 (C, aryl naphtoquinone), 138.3 (CH, C<sup>4</sup>), 148.2 (C, C<sup>9</sup>), 166.7 (C,  $J_{\text{PtC}} = 40$  Hz, C<sup>2</sup>), 188.3 (C, CO), 188.6 (C, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1627, 1586.



2.5.1.9 Sintesi [(TtBQ)Pt( $\eta^2$ -fn)]

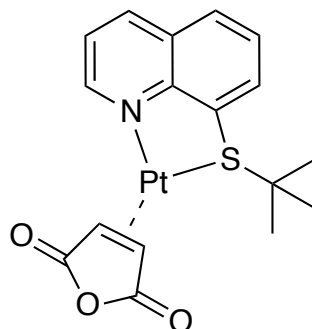
In un pallone da 100 ml sotto atmosfera inerte (Ar) si sciolgono in 30 ml di THF anidro 0.0745 g di 8-(*tert*-butiltio)chinolina (0.343 mmol), 0.0490 g di fn (0.628 mmol) e 0.2025 g di Pt(DBA)<sub>2</sub> (0.302 mmol). Si mantiene il sistema sotto vigorosa agitazione, per 60 minuti a 45°C. al termine dei quali la miscela di reazione viene tirata a secco e il residuo ridisciolti in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La soluzione risultante viene quindi trattata con carbone attivo, filtrata su celite e quindi ridotta a piccolo volume avvalendosi di un evaporatore rotante. L'aggiunta di etere etilico, consente di ottenere la precipitazione del prodotto finale, che dopo essere stato filtrato, viene essiccato sotto vuoto. Il solido si presenta come una polvere color sabbia.

Si sono ottenuti 0.0916 g di complesso con una resa del 61%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 1.49 (s, 9H, *t*Bu), 2.79 (d, 1H, J = 7.9 Hz, J<sub>PtH</sub> = 87.3 Hz, CH=CH), 3.12 (d, 1H, J = 7.9 Hz, J<sub>PtH</sub> = 88.2 Hz, CH=CH), 7.63 (dd, 1H, J = 8.4, 4.9 Hz, H<sup>3</sup>), 7.76 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, H<sup>6</sup>), 8.02 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H<sup>5</sup>), 8.16 (dd, 1H, J = 7.3, 1.3 Hz, H<sup>7</sup>), 8.60 (dd, 1H, J = 8.4, 1.6 Hz, H<sup>4</sup>), 9.71 (dd, 1H, J = 4.9, 1.6 Hz, J<sub>PtH</sub> = 32.7 Hz, H<sup>2</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 4.8 (CH, J<sub>PtC</sub> = 426 Hz CH=CH), 9.8 (CH, J<sub>PtC</sub> = 416 Hz, CH=CH), 30.6 (CH<sub>3</sub>, J<sub>PtC</sub> = 20 Hz, CMe<sub>3</sub>), 58.0 (C, CMe<sub>3</sub>), 123.5 (C, CN), 123.8 (CH, J<sub>PtC</sub> = 41 Hz, C<sup>3</sup>), 124.1 (C, CN), 128.2 (CH, C<sup>6</sup>), 130.7 (C, J<sub>PtC</sub> = 27 Hz, C<sup>10</sup>), 130.8 (CH, C<sup>5</sup>), 133.1 (C, J<sub>PtC</sub> = 31 Hz, C<sup>8</sup>), 138.4 (CH, C<sup>7</sup>), 138.5 (CH, C<sup>4</sup>), 149.5 (C, C<sup>9</sup>), 157.1 (CH, J<sub>PtC</sub> = 47 Hz, C<sup>2</sup>).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{CN}}$  2201.

2.5.1.10 Sintesi [(TtBQ)Pt( $\eta^2$ -ma)]

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2020	0.304
TtBQ	0.0732	0.335
am	0.0624	0.636

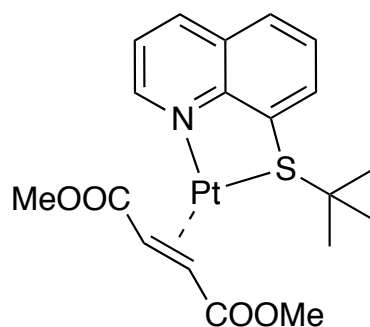
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0891g di complesso color verdastro con una resa del 57%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 1.44 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 3.66 (d, 1H, J = 3.7 Hz, J<sub>PtH</sub> = 83.4 Hz, CH=CH), 4.01 (d, 1H, J = 3.7 Hz, J<sub>PtH</sub> = 82.7 Hz, CH=CH), 7.60 (dd, 1H, J = 8.4, 4.9 Hz, H<sup>3</sup>), 7.74 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, H<sup>6</sup>), 8.00 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H<sup>5</sup>), 8.13 (dd, 1H, J = 7.3, 1.2 Hz, H<sup>7</sup>), 8.57 (dd, 1H, J = 8.4, 1.5 Hz, H<sup>4</sup>), 9.65 (dd, 1H, J = 4.9, 1.5 Hz, J<sub>PtH</sub> = 36.4 Hz, H<sup>2</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, T = 273 K, ppm)  $\delta$**  : 29.2 (bs, CH, CH=CH), 30.2 (bs, CH<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>), 34.3 (CH, J<sub>PtH</sub> = 354 Hz, CH=CH), 58.3 (C, CMe<sub>3</sub>), 124.0 (CH, J<sub>PtC</sub> = 42 Hz C<sup>3</sup>), 128.2 (CH, C<sup>6</sup>), 130.6 (C, J<sub>PtC</sub> = 27 Hz, C<sup>10</sup>), 130.9 (CH, C<sup>5</sup>), 132.6 (C, J<sub>PtC</sub> = 31 Hz C<sup>8</sup>), 138.6 (CH, C<sup>7</sup>), 138.7 (CH, C<sup>4</sup>), 149.3 (C, C<sup>9</sup>), 156.9 (bs, CH, C<sup>2</sup>), 173.3 (C, CO), 174.9 (C, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1798, 1728.

2.5.1.11 Sintesi [(TtBQ)Pt( $\eta^2$ -dmfu)]

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2034	0.306
TtBQ	0.0734	0.337
dmfu	0.2219	1.538

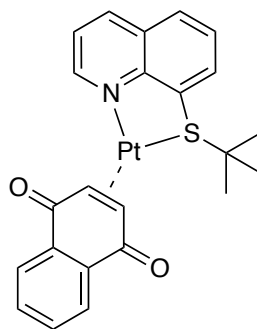
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0926 g di complesso color giallo con una resa del 54%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 1.42 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 3.64 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.66 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.73 (d, 1H, J = 8.7 Hz, J<sub>PtH</sub> = 91.0 Hz, CH=CH), 3.94 (d, 1H, J = 8.7 Hz, J<sub>PtH</sub> = 88.2 Hz, CH=CH), 7.55 (dd, 1H, J = 8.3, 4.9 Hz, H<sup>3</sup>), 7.68 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz, H<sup>6</sup>), 7.94 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H<sup>5</sup>), 8.11 (dd, 1H, J = 7.3, 1.2 Hz, H<sup>7</sup>), 8.52 (dd, 1H, J = 8.3, 1.5 Hz, H<sup>4</sup>), 9.74 (dd, 1H, J = 4.9, 1.5 Hz, J<sub>PtH</sub> = 35.0 Hz, H<sup>2</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 29.1 (CH, J<sub>PtC</sub> = 377 Hz CH=CH), 30.5 (CH<sub>3</sub>, J<sub>PtC</sub> = 19 Hz, CMe<sub>3</sub>), 35.6 (CH, J<sub>PtC</sub> = 346 Hz, CH=CH), 50.8 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 50.9 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 56.7 (C, CMe<sub>3</sub>), 123.6 (CH, J<sub>PtC</sub> = 40 Hz C<sup>3</sup>), 127.7 (CH, C<sup>6</sup>), 130.3 (CH, C<sup>5</sup>), 130.6 (C, J<sub>PtC</sub> = 23 Hz, C<sup>10</sup>), 134.1 (C, J<sub>PtC</sub> = 33 Hz C<sup>9</sup>), 137.4 (CH, C<sup>4</sup>), 138.1 (CH, C<sup>7</sup>), 147.7 (C, C<sup>9</sup>), 155.7 (CH, J<sub>PtC</sub> = 44 Hz, C<sup>2</sup>), 174.9 (C, J<sub>PtC</sub> = 60 Hz, CO), 176.9 (C, J<sub>PtC</sub> = 60 Hz, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1697, 1686.

2.5.1.12 Sintesi  $[(TtBQ)Pt(\eta^2-nq)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2030	0.306
TtBQ	0.0750	0.345
nq	0.0984	0.622

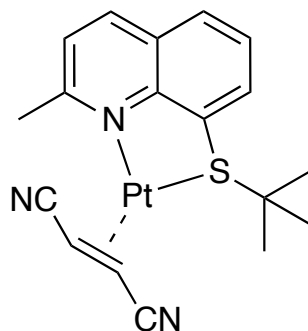
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0932 g di complesso color verdastro con una resa del 53%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 1.21 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 4.49 (d, 1H, J = 6.4 Hz, J<sub>PtH</sub> = 73.4 Hz, CH=CH), 4.70 (d, 1H, J = 6.4 Hz, J<sub>PtH</sub> = 70.3 Hz, CH=CH), 7.44-7.53 (m, 2H, aryl-nq), 7.64-7.69 (m, 2H, H<sup>3</sup>,H<sup>6</sup>), 7.93 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz, H<sup>5</sup>), 7.91-7.94 (m, 3H, aryl-nq, H<sup>7</sup>), 8.48 (dd, 1H, J = 8.4, 1.5 Hz, H<sup>4</sup>), 9.37 (dd, 1H, J = 4.9, 1.5 Hz, J<sub>PtH</sub> = 36.4 Hz, H<sup>2</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 30.1 (CH<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>), 44.7 (CH, J<sub>PtC</sub> = 342 Hz CH=CH), 52.9 (CH, J<sub>PtC</sub> = 276 Hz, CH=CH), 124.0 (CH, J<sub>PtC</sub> = 39 Hz, C<sup>3</sup>), 125.3 (CH, aryl-nq), 125.8 (CH, aryl-nq), 127.9 (CH, C<sup>6</sup>), 130.4 (C, C<sup>10</sup>), 130.5 (CH, C<sup>5</sup>), 131.0 (CH, aryl-nq), 131.4 (CH, aryl-nq), 133.0 (C, J<sub>PtC</sub> = 32 Hz, C<sup>8</sup>), 136.5 (C, aryl-nq), 136.9 (C, aryl-nq), 137.9 (CH, C<sup>7</sup>), 138.0 (CH, C<sup>4</sup>), 149.9 (C, C<sup>9</sup>), 152.9 (CH, J<sub>PtC</sub> = 28 Hz, C<sup>2</sup>), 184.3 (C, CO), 190.5 (C, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1639, 1616.

2.5.1.13 Sintesi [(TtBQ-Me)Pt( $\eta^2$ -fn)]

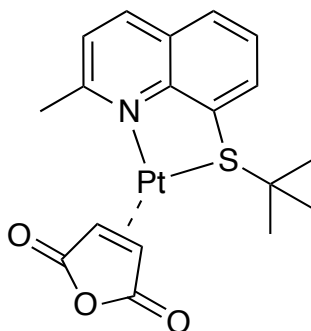
In un pallone da 100 ml, si sciolgono, sotto atmosfera inerte (Ar), 0.0791 g di 2-metil-8-(*tert*-butiltio)chinolina (0.341 mmol), 0.0483 g di fumaronitrile (0.619 mmol) e 0.2050 g di Pt(DBA)<sub>2</sub> (0.309 mmol) in 30 ml di THF anidro. Si mantiene la soluzione per circa un'ora a 45°C sotto efficiente agitazione. Trascorso questo tempo la miscela di reazione è tirata a secco ed il residuo risultante è ridisciolti in diclorometano. La soluzione ottenuta viene trattata con carbone attivo e dopo essere stata filtrata su celite è ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante. La precipitazione del prodotto finale è indotta dall'aggiunta di etere etilico; il solido, che si presenta come polvere color sabbia, viene separato per filtrazione su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0805 g di complesso con una resa del 52%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ :** 1.41 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 2.82 (d, 1H, J = 7.8 Hz, J<sub>PtH</sub> = 86.1 Hz, CH=CH), 2.96 (d, 1H, J = 7.9 Hz, J<sub>PtH</sub> = 87.5 Hz, CH=CH), 3.24 (s, 3H, J<sub>PtH</sub> = 8.6 Hz quinoline-CH<sub>3</sub>), 7.63-7.69 (m, 2H, H<sup>3</sup> H<sup>6</sup>), 7.96 (dd, 1H, J = 8.1, 1.4 Hz, H<sup>5</sup>), 8.08 (dd, 1H, J = 7.3, 1.4 Hz, H<sup>7</sup>), 8.40 (d, 1H, J = 8.4, Hz, H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ :** 2.1 (CH, J<sub>PtC</sub> = 404 Hz CH=CH), 10.0 (CH, J<sub>PtC</sub> = 437 Hz, CH=CH), 30.2 (CH<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>), 32.5 (CH<sub>3</sub>, quinoline-CH<sub>3</sub>), 57.3 (C, CMe<sub>3</sub>), 123.8 (C, CN), 124.0 (C, CN), 124.2 (CH, J<sub>PtC</sub> = 27 Hz, C<sup>3</sup>), 126.9 (CH, C<sup>6</sup>), 128.7 (C, J<sub>PtC</sub> = 26 Hz, C<sup>10</sup>), 130.9 (CH, C<sup>5</sup>), 132.3 (C, J<sub>PtC</sub> = 27 Hz, C<sup>8</sup>), 138.4 (CH, C<sup>7</sup>), 138.5 (CH, C<sup>4</sup>), 150.4 (C, C<sup>9</sup>), 164.9 (CH, J<sub>PtC</sub> = 40 Hz, C<sup>2</sup>).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>CN</sub> 2196.

2.5.1.14 Sintesi [(TtBQ-Me)Pt( $\eta^2$ -ma)]

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2015	0.304
TtBQ-Me	0.0785	0.339
am	0.0618	0.630

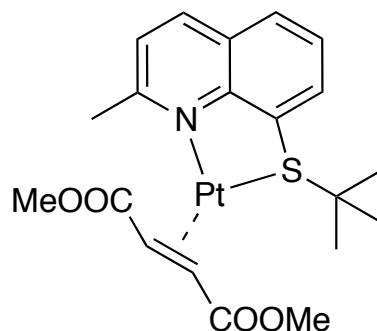
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0965g di complesso color marrone con una resa del 61%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 1.37 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 3.21 (s, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 8.8$  Hz quinoline-CH<sub>3</sub>), 3.77 (d, 1H,  $J = 3.9$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 81.8$  Hz, CH=CH), 3.86 (d, 1H,  $J = 3.9$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 82.9$  Hz, CH=CH), 7.61-7.66 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>), 7.94 (dd, 1H,  $J = 8.1, 1.3$  Hz, H<sup>5</sup>), 8.05 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.3$  Hz, H<sup>7</sup>), 8.37 (d, 1H,  $J = 8.4$ , H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 26.4 (CH,  $J_{\text{PtH}} = 369$  Hz, CH=CH), 30.3 (s, CH<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>), 32.8 (CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{PtC}} = 28$  Hz, CH<sub>3</sub>-quinoline), 34.3 (bs, CH, CH=CH), 57.6 (C, CMe<sub>3</sub>), 124.5 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 28$  Hz, C<sup>3</sup>), 126.8 (CH, C<sup>6</sup>), 128.6 (C,  $J_{\text{PtC}} = 25$  Hz, C<sup>10</sup>), 130.9 (CH, C<sup>5</sup>), 132.3 (C,  $J_{\text{PtC}} = 32$  Hz C<sup>8</sup>), 138.3 (CH, C<sup>7</sup>), 138.4 (CH, C<sup>4</sup>), 150.3 (C, C<sup>9</sup>), 165.6 (bs, CH, C<sup>2</sup>), 173.6 (C, CO), 174.5 (C, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1798, 1731.

2.5.1.15 Sintesi [(TtBQ-Me)Pt( $\eta^2$ -dmfu)]

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2015	0.304
TtBQ-Me	0.0798	0.345
dmfu	0.1330	0.922

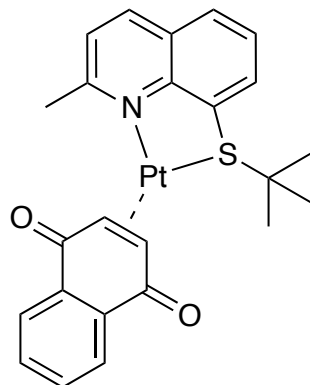
$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0765 g di complesso color giallo ocra con una resa del 45%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 1.31 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 3.19 (s, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 7.9$  Hz quinoline-CH<sub>3</sub>), 3.60 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.62 (d, 1H,  $J = 8.7$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 88.0$  Hz, CH=CH), 3.85 (d, 1H,  $J = 8.7$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 86.4$  Hz, CH=CH), 7.54-7.62 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>), 7.88 (dd, 1H,  $J = 8.1, 1.3$  Hz, H<sup>5</sup>), 8.02 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.4$  Hz, H<sup>7</sup>), 8.30 (d, 1H,  $J = 8.4$ , Hz, H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 30.0 (CH<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>), 32.5 (CH<sub>3</sub>, quinoline-CH<sub>3</sub>), 34.6 (bs, CH, CH=CH), 37.2 (bs, CH, CH=CH), 50.7 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 50.8 (CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>), 55.9 (C, CMe<sub>3</sub>), 124.1 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 27$  Hz C<sup>3</sup>), 126.3 (CH, C<sup>6</sup>), 128.6 (C, C<sup>10</sup>), 130.3 (CH, C<sup>5</sup>), 133.6 (C, C<sup>8</sup>), 137.4 (CH, C<sup>7</sup>), 137.9 (CH, C<sup>4</sup>), 150.4 (C, C<sup>9</sup>), 165.0 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 39$  Hz, C<sup>2</sup>), 176.1 (C, CO), 176.6 (C, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1686.

2.5.1.16 Sintesi  $[(TtBQ-Me)Pt(\eta^2-nq)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2025	0.305
TtBQ-Me	0.0781	0.338
nq	0.0970	0.613

$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

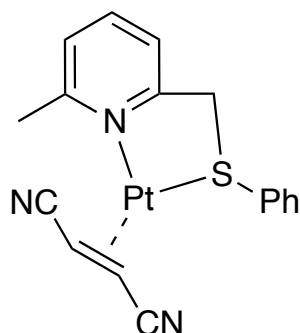
Si sono ottenuti 0.1106 g di complesso color verdastro con una resa del 61%.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 1.30 (bs, 9H, <sup>t</sup>Bu), 3.21 (bs, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 8.8$  Hz quinoline-CH<sub>3</sub>), 4.55, 4.58 (AB system, 2H,  $J = 6.6$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 74.4, 73.0$  Hz, CH=CH), 7.40-7.56 (m, 4H, aryl-nq, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>), 7.81 (dd, 1H,  $J = 8.0, 1.3$  Hz, H<sup>5</sup>), 7.94 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.3$  Hz, H<sup>7</sup>), 8.00-8.09 (m, 2H, aryl-nq), 8.24 (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz, H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 30.1 (CH<sub>3</sub>, CMe<sub>3</sub>), 31.2 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-quinoline), 43.3 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 344$  Hz CH=CH), 50.3 (bs, CH, CH=CH), 124.6 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 34$  Hz, C<sup>3</sup>), 125.4 (CH, aryl-nq), 125.5 (CH, aryl-nq), 126.4 (CH, C<sup>6</sup>), 128.5 (C, C<sup>10</sup>), 130.5 (CH, C<sup>5</sup>), 131.2 (CH, aryl-nq), 131.2 (CH, aryl-nq), 133.0 (C, C<sup>8</sup>), 136.3 (C, aryl-nq), 136.4 (C, aryl-nq), 137.8 (CH, C<sup>7</sup>), 138.0 (CH, C<sup>4</sup>), 150.4 (C, C<sup>9</sup>), 166.3 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 31$  Hz, C<sup>2</sup>), 190.9 (C, CO); a CO signal is not detected.

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1641, 1625.



2.5.1.17 Sintesi  $[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)]$ 

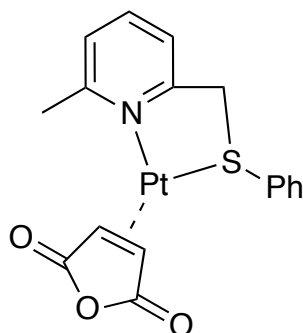
In un pallone da 100 ml e sotto atmosfera inerte (Ar), si sciolgono in 30 ml di THF anidro 0.0730 g di 6-metil-2-(metiltiometil)piridina, (0.339 mmol), 0.0485 g di fumaronitrile (0.621 mmol) e 0.2030 g di  $Pt(DBA)_2$  (0.305 mmol). La miscela di reazione viene mantenuta sotto vigorosa agitazione per 60 minuti a 45°C al termine dei quali viene tirata a secco sotto vuoto a temperatura ambiente. Il residuo risultante viene ridissolto in diclorometano e la soluzione ottenuta è trattata con carbone attivo, filtrata su celite e ridotta a piccolo volume al rotavapor. La precipitazione del prodotto finale è ottenuta per aggiunta di etere etilico; il solido biancastro risultante è filtrato su gooch ed ed essiccato sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0823 g di complesso con una resa del 55%.

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 2.72-2.98 (bm, 2H, CH=CH), 3.07 (s, 3H, pyridine- $CH_3$ ), 4.58-4.72 (bm, 2H, Pyridine- $CH_2$ ), 7.32-7.43 (bm, 5H,  $H^3, H^5$ , Ph), 7.60-7.68 (bm, 2H, Ph), 7.79 (t, 1H, J = 7.7 Hz,  $H^4$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 2.3 (bs, CH, CH=CH), 10.4 (bs, CH=CH), 31.0 ( $CH_3$ ,  $J_{PtC} = 29$  Hz, pyridine- $CH_3$ ), 50.2 (bs  $CH_2$ , pyridine- $CH_2$ ), 120.4 (CH,  $J_{PtC} = 23$  Hz,  $C^3$ ), 123.4 (C, CN), 124.4 (CH,  $J_{PtC} = 24$  Hz,  $C^5$ ), 125.4 (C, CN), 128.4 (CH, Ph-CH), 129.0 (CH, Ph-CH), 129.6 (CH, Ph-CH), 130.5 (C, Ph-CH), 131.6 (bs, CH, Ph-CH), 132.5 (bs, CH, Ph-CH), 138.2 (CH,  $C^4$ ), 158.4 (C,  $C^2$ ), 162.3 (CH,  $C^6$ ).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{CN}$  2201.

2.5.1.18 Sintesi  $[(NSPM)Pt(\eta^2-ma)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
Pt(dba) <sub>2</sub>	0.2005	0.302
NSPM	0.0749	0.349
am	0.0621	0.633

$t_{\text{reaz}}$ : 60 min a 45°C.

Si sono ottenuti 0.0814 g di complesso color sabbia con una resa del 53%.

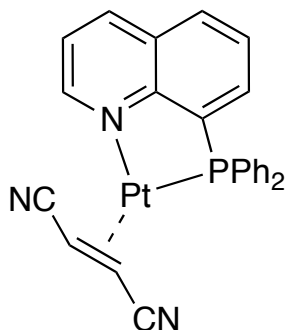
**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 3.04 (bs, 3H, pyridine-CH<sub>3</sub>), 3.77, 3.84 (AB system, 2H, J = 3.9 Hz,  $J_{\text{Pt-H}} = 85.1, 85.1$  Hz, CH=CH), 4.64 (bs, 2H, Pyridine-CH<sub>2</sub>), 7.31-7.42 (bm, 5H, H<sup>3</sup>,H<sup>5</sup>, Ph), 7.58 (bs, 2H, Ph), 7.71 (t, 1H, J = 7.7 Hz, H<sup>4</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, T = 298 K, ppm) δ** : 26.3 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 363$  Hz, CH=CH), 31.4 (bs, CH<sub>3</sub>, pyridine-CH<sub>3</sub>), 34.3 (bs, CH=CH), 50.4 (bs, CH<sub>2</sub>, pyridine-CH<sub>2</sub>), 120.2 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 23$  Hz, C<sup>3</sup>), 124.4 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 24$  Hz, C<sup>5</sup>), 129.6 (CH, Ph-CH), 130.1 (CH, Ph-CH), 131.7 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 37$  Hz, Ph-CH), 138.1 (CH, C<sup>4</sup>), 158.4 (C, C<sup>2</sup>), 162.7 (CH, C<sup>6</sup>), 173.2 (C, CO), 174.1 (C,CO); Ph-C not detectable.

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{C=O}}$  1795, 1728.

## 2.5.2 Sintesi per scambio di complessi fosforochinolinici da complessi NSPM

### 2.5.2.1 Sintesi $[(DPPQ)Pt(\eta^2-fn)]$



In un pallone da 50 ml in atmosfera inerte (Ar), vengono sciolti in 12 ml di  $CH_2Cl_2$  anidro 0.0600 g di  $[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)]$  (0.123 mmol) e 0.0385 g di 8-(difenilfosfino)chinolina (0.123 mmol). La miscela viene mantenuta, sotto agitazione per 15 minuti a temperatura ambiente; trascorso questo periodo di tempo si tratta la soluzione con carbone attivo e la si filtra su celite. Dopo aver ridotto a piccolo volume all'evaporatore rotante il prodotto finale di color giallo chiaro, viene precipitato con etere etilico, filtrato ed essiccato sotto vuoto.

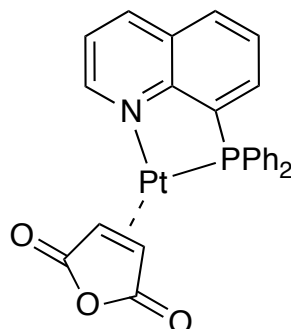
Si sono ottenuti 0.0642 g di complesso con una resa del 86%.

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 2.57 (dd, 1H,  $J_{HP} = 10.3$  Hz,  $J_{CH=CH} = 8.2$  Hz,  $J_{PtH} = 61.5$  Hz, CH=CH), 3.35 (dd, 1H,  $J_{CH=CH} = 8.2$  Hz,  $J_{HP} = 2.2$  Hz,  $J_{PtH} = 80.4$  Hz, CH=CH), 7.40-7.81 (m, 12H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>, PPh<sub>2</sub>), 8.06-8.14 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>), 8.60 (dt, 1H, J = 8.4, 1.4 Hz, H<sup>4</sup>), 9.70 (ddd, 1H, J = 5.0, 1.6, 0.9 Hz,  $J_{PtH} = 29.6$  Hz, H<sup>2</sup>).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , T = 253 K, ppm)  $\delta$  :** 8.4 (d, CH,  $J_{P-C} = 3.5$  Hz,  $J_{PtC} = 401$  Hz, CH=CH), 14.4 (d, CH,  $J_{P-C} = 54$  Hz,  $J_{PtC} = 267$  Hz CH=CH), 124.0 (C, CN), 124.2 (CH,  $J_{PtC} = 34$  Hz, C<sup>3</sup>), 124.6 (d,C,  $J_{PtC} = 8$  Hz CN), 128.8 (d, CH,  $J_{PtC} = 7$  Hz, C<sup>6</sup>), 130.1 (d, C,  $J_{PC} = 7$  Hz, C<sup>10</sup>), 131.8 (CH, C<sup>5</sup>), 136.0 (d, C,  $J_{PC} = 45$  Hz, C<sup>8</sup>), 138.7 (CH, C<sup>7</sup>), 139.0 (CH, C<sup>4</sup>), 152.9 (d, C,  $J_{PC} = 20$  Hz, C<sup>9</sup>), 159.1 (CH,  $J_{PtC} = 24$  Hz, C<sup>2</sup>).

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 31.5 ( $J_{Pt-P} = 3842$  Hz).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ): 2200; 2190.

2.5.2.2 Sintesi  $[(DPPQ)Pt(\eta^2\text{-ma})]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
$[(NSPM)Pt(\eta^2\text{-ma})]$	0.0608	0.120
DPPQ	0.0381	0.122

$t_{\text{reaz}}$ : 15 min a  $T_{\text{amb}}$ .

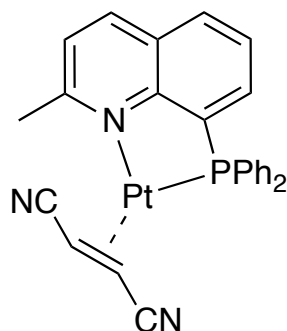
Si sono ottenuti 0.0590 g di complesso color sabbia con una resa del 81%.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 3.54 (dd, 1H,  $J_{\text{HP}} = 10.8$  Hz,  $J_{\text{CH=CH}} = 3.8$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 58.8$  Hz, CH=CH), 4.26 (dd, 1H,  $J_{\text{CH=CH}} = 3.8$  Hz,  $J_{\text{HP}} = 2.2$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 82.2$  Hz, CH=CH), 7.38-7.69 (m, 11H, H<sup>3</sup>, PPh<sub>2</sub>), 7.77 (ddd, 1H, J = 7.4, 7.5, 1.0 Hz, H<sup>6</sup>), 8.04-8.12 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>), 8.57 (dt, 1H, J = 8.4, 1.3 Hz, H<sup>4</sup>), 9.82 (ddd, 1H, J = 4.9, 1.7, 0.9 Hz,  $J_{\text{PtH}} = 30.4$  Hz, H<sup>2</sup>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T = 253 K, ppm)  $\delta$**  : 32.8 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 356$  Hz CH=CH), 39.0 (d, CH,  $J_{\text{P-C}} = 40$  Hz,  $J_{\text{PtC}} = 219$  Hz CH=CH), 124.2 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 34$  Hz, C<sup>3</sup>), 128.8 (d, CH,  $J_{\text{PtC}} = 7$  Hz, C<sup>6</sup>), 130.1 (d, C,  $J_{\text{PC}} = 7$  Hz, C<sup>10</sup>), 131.8 (CH, C<sup>5</sup>), 135.9 (d, C,  $J_{\text{PC}} = 46$  Hz, C<sup>8</sup>), 138.6 (CH, C<sup>7</sup>), 138.9 (CH, C<sup>4</sup>), 152.8 (d, C,  $J_{\text{PC}} = 19$  Hz, C<sup>9</sup>), 158.6 (d, CH,  $J_{\text{PC}} = 4$  Hz,  $J_{\text{PtC}} = 23$  Hz, C<sup>2</sup>), 173.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 5$  Hz, C, CO), 175.1 (C, CO).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 32.1 ( $J_{\text{Pt-P}} = 3939$  Hz).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C=O}}$  1793, 1725.

2.5.2.3 Sintesi  $[(DPPQ-Me)Pt(\eta^2-fn)]$ 

In un pallone da 50 ml vengono fatti reagire in 12 ml di  $CH_2Cl_2$  anidro e sotto atmosfera inerte (Ar), 0.0629 g di  $[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)]$  (0.129 mmol) con 0.0464 g di 2-metil-8-(difenilfosfino)chinolina (0.141 mmol). La miscela viene mantenuta, sotto vigorosa agitazione, per 15 minuti a temperatura ambiente al termine dei quali è trattata con carbone attivo e filtrata su celite. Si riduce quindi a piccolo volume all'evaporatore rotante e si ottiene la precipitazione del prodotto finale (di colore verdastro) aggiungendo etere etilico. Dopo aver filtrato su gooch e lavato accuratamente con etere dietilico e *n*-pentano il solido è posto ad essiccare sotto vuoto.

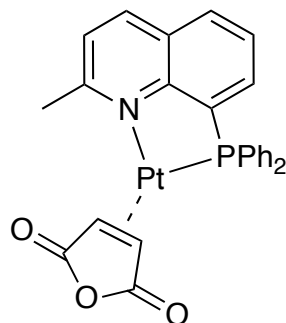
Si sono ottenuti 0.0746 g di complesso con una resa del 96%.

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 2.61 (dd, 1H,  $J_{HP} = 10.5$  Hz,  $J_{CH=CH} = 8.2$  Hz,  $J_{PtH} = 59.8.5$  Hz, CH=CH), 2.98 (dd, 1H,  $J_{CH=CH} = 8.2$  Hz,  $J_{HP} = 2.5$  Hz,  $J_{PtH} = 89.9$  Hz, CH=CH), 3.32 (s, 3H,  $J_{PtH} = 8.4$  Hz quinoline- $CH_3$ ), 7.41-7.74 (m, 12H,  $H^3, H^6, PPh_2$ ), 7.94-8.04 (m, 2H,  $H^5, H^7$ ), 8.41 (dd, 1H,  $J = 8.4, 1.4$  Hz,  $H^4$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , T = 253 K, ppm)  $\delta$  :** 5.4 (d, CH,  $J_{P-C} = 3.0$  Hz,  $J_{PtC} = 389$  Hz CH=CH), 14.8 (d, CH,  $J_{P-C} = 57$  Hz,  $J_{PtC} = 271$  Hz, CH=CH), 33.6 ( $CH_3$ ,  $J_{PtC} = 19$  Hz,  $CH_3$ -quinoline), 123.6 (C, CN), 124.5 (CH,  $J_{PtC} = 23$  Hz,  $C^3$ ), 125.3 (d, C,  $J_{PtC} = 8$  Hz CN), 127.4 (d, CH,  $J_{PtC} = 6$  Hz,  $C^6$ ), 131.3 (d, C,  $J_{PC} = 7$  Hz,  $C^{10}$ ), 131.9 (CH,  $C^5$ ), 138.7 (d, C,  $J_{PC} = 46$  Hz,  $C^8$ ), 138.3 (CH,  $C^7$ ), 139.1 (CH,  $C^4$ ), 153.8 (d, C,  $J_{PC} = 19$  Hz,  $C^9$ ), 165.3 (CH,  $J_{PtC} = 20$  Hz,  $C^2$ ).

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 30.0 ( $J_{Pt-P} = 3930$  Hz).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{CN}$  2190.

2.5.2.4 Sintesi  $[(DPPQ-Me)Pt(\eta^2-ma)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
$[(NSPM)Pt(\eta^2-ma)]$	0.0635	0.126
DPPQ-Me	0.0450	0.137

$t_{\text{reaz}}$ : 15 min a  $T_{\text{amb}}$ .

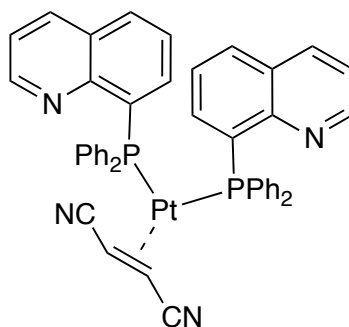
Si sono ottenuti 0.0692 g di complesso color verdastro con una resa del 89%.

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 3.29 (s, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 8.6$  Hz quinoline- $\text{CH}_3$ ), 3.64 (dd, 1H,  $J_{\text{HP}} = 11.1$  Hz,  $J_{\text{CH=CH}} = 4.0$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 55.3$  Hz, CH=CH), 4.04 (dd, 1H,  $J_{\text{CH=CH}} = 4.0$  Hz,  $J_{\text{HP}} = 2.6$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 83.2$  Hz, CH=CH), 7.38-7.72 (m, 11H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^6$ , PPh<sub>2</sub>), 7.94-8.02 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^7$ ), 8.00 (dd, 1H,  $J = 8.4, 1.4$  Hz,  $\text{H}^4$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T = 253 K, ppm)  $\delta$**  : 30.2 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 349$  Hz CH=CH), 33.3 ( $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{PtC}} = 18$  Hz,  $\text{CH}_3$ -quinoline), 39.0 (d, CH,  $J_{\text{P-C}} = 42$  Hz,  $J_{\text{PtC}} = 222$  Hz CH=CH), 124.5 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 26$  Hz,  $\text{C}^3$ ), 127.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 6$  Hz, CH,  $\text{C}^6$ ), 128.3 (d, C,  $J_{\text{PC}} = 8$  Hz,  $\text{C}^{10}$ ), 131.9 (CH,  $\text{C}^5$ ), 134.1 (d, C,  $J_{\text{PC}} = 46$  Hz,  $\text{C}^8$ ), 138.3 (CH,  $\text{C}^7$ ), 139.0 (CH,  $\text{C}^4$ ), 153.6 (d, C,  $J_{\text{PC}} = 19$  Hz,  $\text{C}^9$ ), 165.7 (C,  $J_{\text{PtC}} = 20$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 173.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 5$  Hz, C, CO), 174.6 (C, CO).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 30.6 ( $J_{\text{Pt-P}} = 4133$  Hz).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C=O}}$  1793, 1725.

2.5.2.5 Sintesi  $[(DPPQ)_2Pt(\eta^2-fn)]$ 

In un pallone da 100 ml sciolgono in 30 ml di THF anidro ed in atmosfera inerte (Ar) 0.2094 g di 8-(difenilfosfino)chinolina (0.668 mmol), 0.0497 g di fumaronitrile (0.637 mmol) e 0.2025 g di  $Pt(DBA)_2$  (0.305 mmol). La miscela viene mantenuta, sotto vigorosa agitazione, per 60 minuti a 45°C. Trascorso questo periodo di tempo la soluzione è stata tirata a secco ed il residuo ridisciolto in  $CH_2Cl_2$ . Dopo trattamento con carbone attivo e filtrazione su celite, la soluzione risultante è ridotta a piccolo volume. Il prodotto finale viene precipitato per aggiunta etere etilico, filtrato ed essiccato sotto vuoto; esso si presenta come polvere color marrone chiaro.

Si sono ottenuti 0,1090 g di complesso con una resa del 40%.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  : 1.90 (d, 2H,  $J_{HP} = 6.3$  Hz,  $J_{PTH} = 60.9$  Hz, CH=CH), 7.10-7.491 (m, 26H,  $H^3$ ,  $H^6$ ,  $PPh_2, H^7$ ), 7.77 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz,  $H^5$ ), 8.12 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz,  $H^4$ ), 8.69 (bd,  $H^2$ ).

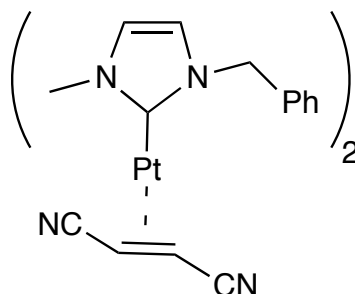
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  : 21.3 (d, CH,  $J_{P-C} = 40$  Hz,  $J_{PtC} = 250$  Hz CH=CH), 121.4 (CH,  $C^3$ ), 125.7 (C, CN), 128.2 (CH,  $C^6$ ), 130.3 (CH,  $C^5$ ), 133.7 (CH,  $C^7$ ), 136.1 (CH,  $C^4$ ), 148.0 (C,  $C^9$ ), 148.9 (CH,  $C^2$ ).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  : 19.5 ( $J_{Pt-P} = 3959$  Hz);  $C^{10}$  and  $C^{10}$  not detectable.

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{CN}$  2200.

## 2.5.3 Sintesi di complessi carbenici da complessi NSPM

### 2.5.3.1 Sintesi $[(CH_3IMCH_2Ph)_2Pt(\eta^2-fn)]$



In un pallone da 50 ml e sotto atmosfera inerte (Ar) vengono sciolti in 7 ml di  $CH_2Cl_2$  anidro 0.0401 g di  $[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)]$  (0.082 mmol). Alla soluzione così ottenuta si aggiungono 0.0592 g di  $[(CH_3IMCH_2Ph)AgBr]$  (0.164 mmol) osservandone durante le 4 ore in cui viene mantenuta sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente il suo progressivo intorbidimento. La miscela di reazione è quindi filtrata su millipore, per eliminare l'argento bromuro precipitato, e la soluzione limpida risultante è quindi ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante. La precipitazione del prodotto finale è ottenuta per aggiunta di una miscela etere etilico ed *n*-esano, ed il solido risultante di color bianco viene filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

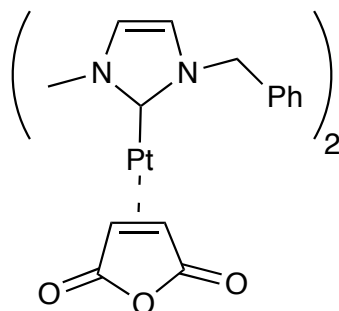
Si sono ottenuti 0.0383 g di complesso con una resa del 76%.

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 2.04 (s, 2H,  $J_{PtH} = 56.8$  Hz, CH=CH), 3.72 (s, 3H,  $J_{PtH} = 5.4$  Hz,  $NCH_3$ ), 5.23, 5.28 (ABX system, 2H,  $J_{HH} = 15.1$  Hz,  $J_{PtH} = 7.7$  Hz, N- $CH_2$ ), 6.73 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz,  $J_{PtH} = 11.4$  Hz, CH=CH Im), 6.81 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz,  $J_{PtH} = 11.4$  Hz, CH=CH Im), 7.00-7.03 (m, 4H, Ph *m*-H), 7.26-7.29 (m, 6H, Ph *o*-H, Ph *p*-H).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 4.8 (CH,  $J_{PtC} = 256$  Hz, CH=CH), 37.5 ( $CH_3$ ,  $J_{PtC} = 36$  Hz,  $NCH_3$ ), 53.6 ( $CH_2$ ,  $J_{PtC} = 38$  Hz,  $NCH_2$ ), 119.9 (CH,  $J_{PtC} = 34$  Hz, CH=CH Im), 121.9 (CH,  $J_{PtC} = 37$  Hz, CH=CH Im), 127.2 (CH, Ph *o*-C), 127.7 (C,  $J_{PtC} = 47$  Hz, CN), 127.9 (CH, Ph *p*-C), 128.8 (CH, Ph *m*-C), 136.3 (C, Ph *i*-C), 178.6 (C,  $J_{PtC} = 1345$  Hz, NCN).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{CN}$  2184.



2.5.3.2 Sintesi  $[(CH_3IMCH_2Ph)_2Pt(\eta^2-ma)]$ 

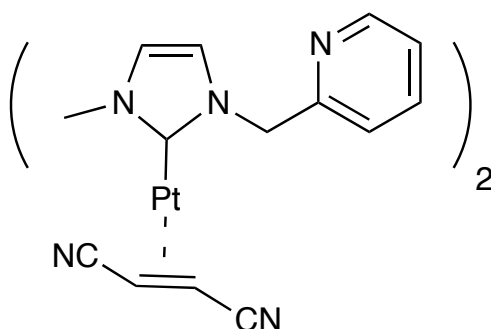
Reagenti	Massa (g)	mmol
$[(NSPM)Pt(\eta^2-ma)]$	0.0502	0.099
$[(CH_3IMCH_2Ph)AgBr]$	0.0723	0.200

$t_{\text{reaz}}$ : 180 min a  $T_{\text{amb}}$ .

Si sono ottenuti 0.0430 g di un complesso color bianco avorio con una resa del 68%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 298\text{ K}$ , ppm)  $\delta$  : 2.23 (s, 2H,  $J_{\text{PtH}} = 48.4\text{ Hz}$ , CH=CH), 3.65 (s, 3H,  $J_{\text{PtH}} = 5.7\text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_3$ ), 5.08, 5.18 (AB system, 2H,  $J_{\text{HH}} = 15.1\text{ Hz}$ , N- $\text{CH}_2$ ), 6.68 (d, 1H,  $J = 2.0\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{PtH}} = 11.4\text{ Hz}$ , CH=CH Im), 6.79 (d, 1H,  $J = 2.0\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{PtH}} = 11.4\text{ Hz}$ , CH=CH Im), 6.84-7.02 (m, 4H, Ph  $m$ -H), 7.18-7.31 (m, 6H, Ph  $o$ -H, Ph  $p$ -H).

Fast decomposition of the product prevents the recording of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum.

2.5.3.3 Sintesi  $[(CH_3IMCH_2Pyr)_2Pt(\eta^2-fn)]$ 

Reagenti	Massa (g)	mmol
$[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)]$	0.0403	0.082
$[(CH_3IMCH_2Pyr)AgBr]$	0.0596	0.165

$t_{\text{reaz}}$ : 6 h a  $T_{\text{amb}}$ .

Si sono ottenuti 0.0361 g un complesso color arancione chiaro con una resa del 71%.

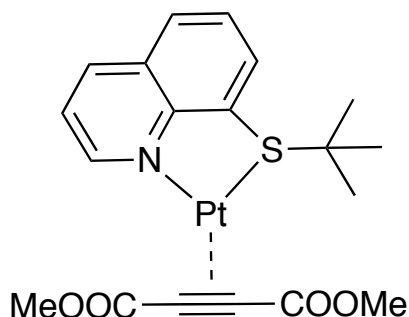
**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$**  : 1.97 (s, 2H,  $J_{PtH} = 56.8$  Hz, CH=CH), 3.71 (s, 3H,  $J_{PtH} = 5.4$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 5.25, 5.25 (ABX system, 2H,  $J_{HH} = 15.4$  Hz,  $J_{PtH} = 6.2$  Hz, N-CH<sub>2</sub>), 6.82 (d, 1H, J = 2.0 Hz,  $J_{PtH} = 11.3$  Hz, CH=CH Im), 6.91 (d, 1H, J = 2.0 Hz,  $J_{PtH} = 10.9$  Hz, CH=CH Im), 7.08 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H<sup>3</sup>), 7.17 (ddd, 1H, J = 7.8, 4.9, 0.9 Hz, H<sup>5</sup>), 7.60 (td, 1H, J = 7.8, 1.8 Hz, H<sup>4</sup>), 8.51 (ddd, 1H, J = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, H<sup>6</sup>).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$** : 4.9 (CH,  $J_{PtC} = 259$  Hz, CH=CH), 37.5 (CH<sub>3</sub>,  $J_{PtC} = 36$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 55.4 (CH<sub>2</sub>,  $J_{PtC} = 36$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 120.6 (CH,  $J_{PtC} = 34$  Hz, CH=CH Im), 121.8 (CH,  $J_{PtC} = 37$  Hz, CH=CH Im), 121.8 (CH, C<sup>3</sup>), 122.7 (CH, C<sup>5</sup>), 122.7 (C,  $J_{PtC} = 46$  Hz, CN), 137.1 (CH, C<sup>4</sup>), 149.2 (CH, C<sup>6</sup>), 156.1 (C, C<sup>2</sup>), 178.6 (C,  $J_{PtC} = 1345$  Hz, NCN).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{CN}$  2184.

## 2.5.4 Sintesi per scambio di complessi alchinnici da complessi di [(TtBQ)Pt( $\eta^2$ -dmfu)]

### 2.5.4.1 Sintesi [(TtBQ)Pt( $\eta^2$ -DMA)]



In un pallone da 50 ml, sotto atmosfera inerte (Ar), vengono fatti reagire in 8 ml di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro 0.0500 g (0.090 mmol) di [(TtBQ)Pt( $\eta^2$ -dmfu)] con 0,0141 g (0.099 mmol) di dimetil but-2-indioate (DMA). La miscela viene mantenuta, sotto vigorosa agitazione, per 10 minuti a temperatura ambiente ed è quindi ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante. La precipitazione del prodotto finale viene ottenuta per aggiunta di etere etilico; il solido giallo ocra è filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0388 g di complesso con una resa del 70%.

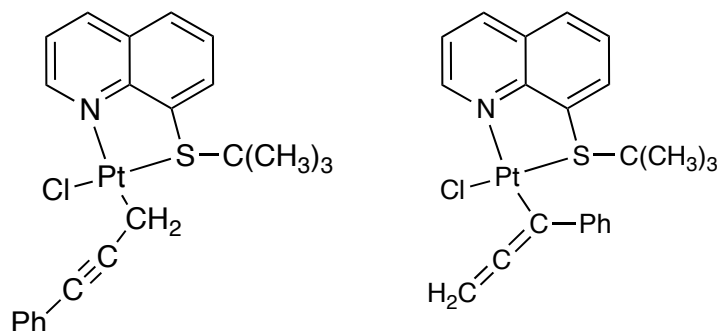
**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 1.47 (s, 9H,  $t\text{Bu}$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.92 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.53 (dd, 1H, J = 8.4, 4.9 Hz,  $\text{H}^3$ ), 7.69 (dd, 1H, J = 8.2, 7.3 Hz,  $\text{H}^6$ ), 7.93 (dd, 1H, J = 8.2, 1.2 Hz,  $\text{H}^5$ ), 8.13 (dd, 1H, J = 7.3, 1.2 Hz,  $\text{H}^7$ ), 8.48 (dd, 1H, J = 8.4, 1.5 Hz,  $\text{H}^4$ ), 10.29 (dd, 1H, J = 4.9, 1.5 Hz,  $J_{\text{PtH}} = 37.6$  Hz,  $\text{H}^2$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 30.1 ( $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{PtC}} = 20$  Hz,  $\text{CMe}_3$ ), 51.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 52.0 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 56.5 (C,  $\text{CMe}_3$ ), 109.4 (C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 118.9 (C,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 123.8 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 41$  Hz  $\text{C}^3$ ), 127.5 (CH,  $\text{C}^6$ ), 130.3 (CH,  $\text{C}^5$ ), 130.5 (C,  $J_{\text{PtC}} = 24$  Hz,  $\text{C}^{10}$ ), 134.5 (C,  $J_{\text{PtC}} = 27$  Hz  $\text{C}^8$ ), 137.0 (CH,  $\text{C}^4$ ), 137.8 (CH,  $\text{C}^7$ ), 149.7 (C,  $\text{C}^9$ ), 158.2 (CH,  $J_{\text{PtC}} = 50$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 159.5 (C, CO), 161.7 (C, CO).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{C=O}}$  1750,1680;  $\nu_{\text{C-O}}$  1216.

## 2.5.5 Addizioni ossidative

### 2.5.5.1 Sintesi $[(\text{TtBQ})\text{PtCl}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}\equiv\text{CPh})] / [(\text{TtBQ})\text{PtCl}(\eta^1\text{-C}(\text{Ph})=\text{C}=\text{CH}_2)]$



In un pallone codato da 50 ml sono posti a reagire in 5 ml di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro e sotto atmosfera di inerte (Ar) 0.0400 g (0.0719 mmol) di  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta\text{-dmfu})]$  e 0.0325 (0.2157 mmol) di 3-cloro-1-fenil-propino. La miscela viene lasciata a  $28^\circ\text{C}$  sotto vigorosa agitazione per 27 ore terminate le quali viene trattata con carbone attivo e filtrata su millipore. Dopo aver ridotto a piccolo volume la soluzione risultante i prodotti finali vengono precipitati con aggiunta di etere etilico. Il solido color rosa ottenuto viene quindi separato per filtrazione su gooch ed essiccato sottovuoto.

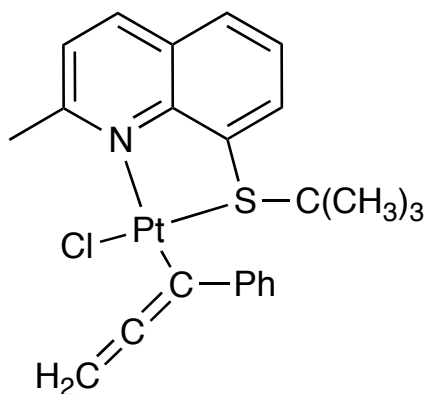
Si sono ottenuti 0.0224 g di composto con una resa del 55% costituiti da una miscela praticamente equimolare dei tautomeri allenilico e propargilico.

**Isomero propargilico (50%)  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T = 298 K, ppm, selected peaks)  $\delta$  :** 1.41 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 2.69, 2.82 (AB system, 2H,  $J = 14.2$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 100.7, 108.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Pt}$ ), 8.57 (dd, 1H,  $J = 8.3, 1.5$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 9.99 (dd, 1H,  $J = 5.1, 1.5$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 19.2$  Hz,  $\text{H}^2$ ).

**Isomero allenilico (50%)  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 1.32 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 4.56 (bs, 2H,  $J_{\text{PtH}} = 39.6$  Hz,  $\text{CH}_2=$ ), 8.61 (dd, 1H,  $J = 8.3, 1.5$  Hz,  $\text{H}^4$ ), 10.07 (dd, 1H,  $J = 5.1, 1.5$  Hz,  $J_{\text{PtH}} = 20.4$  Hz,  $\text{H}^2$ ).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $\text{cm}^{-1}$ ): (*isomero propargilico*)  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  2187;

(*isomero allenilico*)  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1905.

2.5.5.2 Sintesi  $[(TtBQ-Me)PtCl(\eta^1-C(Ph)=C=CH_2)]$ 

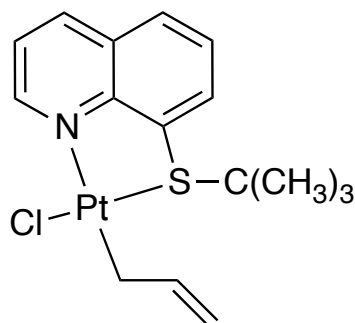
In un pallone codato da 50 ml sotto atmosfera di inerte (Ar) vengono messi a reagire, sciolti in 5 ml di  $CH_2Cl_2$  anidro, 0.0400 g (0.0701 mmol) di  $[(TtBQ)Pt(\eta^2-dmfu)]$  e 0.0325 (0.2157 mmol) di 3-cloro-1fenilpropino. La miscela viene lasciata a  $28^\circ C$  sotto vigorosa agitazione per 18 ore al termine delle quali viene trattata con carbone attivo e filtrata su millipore. La soluzione risultante è quindi ridotta a piccolo volume all'evaporatore rotante e la precipitazione del prodotto finale si induce mediante aggiunta di etere etilico. Il solido marrone chiaro ottenuto viene filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Si sono ottenuti 0.0330 g di composto con una resa del 81% .

**$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 1.23 (s, 9H,  $tBu$ ), 3.34 (s, 3H, quinoline- $CH_3$ ), 4.59-4.67 (AB system, 2H,  $J = 9.8$  Hz,  $J_{PtH} = 42.1$  Hz,  $CH_2=$ ), 7.55 (d, 1H,  $J = 8.5$ ,  $H^3$ ), 7.63 (dd, 1H,  $J = 8.0, 7.3$  Hz,  $H^6$ ), 7.85-7.88 (m, 2H, Ph), 7.96-8.02 (m, 2H,  $H^5, H^7$ ), 8.35 (d, 1H,  $J = 8.5$ , Hz,  $H^4$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , T = 253 K, ppm)  $\delta$  :** 28.3 ( $CH_3$ ,  $CMe_3$ ), 28.4 ( $CH_3$ , quinoline- $CH_3$ ), 57.4 (C,  $CMe_3$ ), 68.9 ( $CH_2$ ,  $CH_2=$ ), 76.2 (C,  $PhC=$ ), 125.3 (CH, Ph), 126.3 (CH,  $C^3$ ), 126.9 (CH,  $C^6$ ), 127.6 (CH, Ph), 128.2 (C,  $C^{10}$ ), 129.1 (CH, Ph), 130.5 (C,  $C^8$ ), 131.2 (CH,  $C^5$ ), 135.2 (CH,  $C^7$ ), 138.1 (CH,  $C^4$ ), 142.2 (C, Ph), 149.5 (C,  $C^9$ ), 166.8 (CH,  $C^2$ ), 204.7 (C,  $=C=$ ).

Bande IR caratteristiche in pastiglia di KBr ( $cm^{-1}$ ):  $\nu_{C=C} 1907$ .

2.5.5.3 Sintesi  $[(TtBQ)PtCl(\eta^1\text{-allile})]$ 

In un pallone codato da 50 ml sotto atmosfera inerte (Ar) vengono disciolti in 8 ml di  $CH_2Cl_2$  anidro 0.0509 g (0.091 mmol) di  $[(TtBQ)Pt(\eta^2\text{-dmfu})]$  e 0.0254 mg (0.332 mmol) di cloruro di allile. La miscela viene lasciata a temperatura ambiente sotto vigorosa agitazione per 4 ore ; dopo averla ridotta a piccolo volume, trattata con carbone attivo e filtrata su millipore si induce la precipitazione del prodotto finale mediante aggiunta di etere etilico. Il solido arancione chiaro così ottenuto è filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto..

Si sono ottenuti 0.0373 g di composto con una resa del 83% .

**$^1H\text{-NMR}$  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 1.33 (s, 9H,  $t\text{-Bu}$ ), 2.88, 2.93 (AB part of an ABX system, 2H,  $J_{AB} = 8.3$ ,  $J_{AC} = J_{BC} = 8.8$  Hz,  $J_{PtH} = 108.9$ , 80.6 Hz, Pt- $CH_2$ ), 4.72 (dd, 1H, J = 9.9, 2.8 Hz,  $J_{PtH} = 15.2$  Hz, = $CH_2$ ), 5.06 (d, 1H, J = 17.1 Hz,  $J_{PtH} = 14.6$  Hz, = $CH_2$ ), 6.20 (m, 1H, CH=), 7.66-7.76 (m, 2H, H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>), 8.06-8.12 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>), 8.55 (dd, 1H, J = 8.2, 1.4 Hz, H<sup>4</sup>), 9.91 (dd, 1H, J = 5.0, 1.4 Hz,  $J_{PtH} = 17.4$  Hz, H<sup>2</sup>).

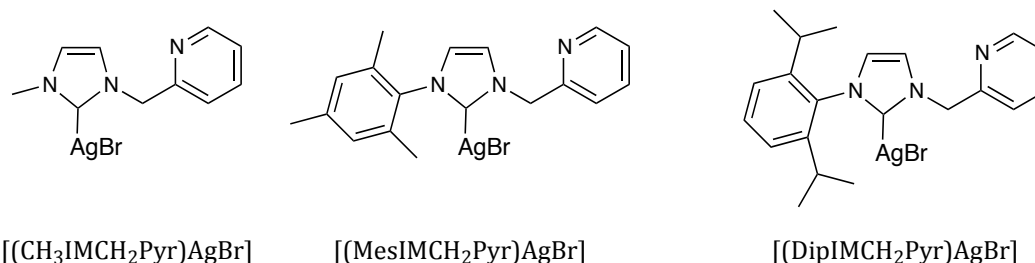
**$^{13}C\{^1H\}\text{-NMR}$  ( $CD_2Cl_2$ , T = 298 K, ppm)  $\delta$  :** 1.3 ( $CH_2$ ,  $J_{PtC} = 583$  Hz, Pt $CH_2$ ), 28.9 ( $CH_3$ ,  $J_{PtC} = 30$  Hz,  $CMe_3$ ), 59.0 (C,  $CMe_3$ ), 107.1 ( $CH_2$ ,  $J_{PtC} = 38$  Hz, = $CH_2$ ), 123.7 (CH,  $J_{PtC} = 39$  Hz, C<sup>3</sup>), 127.4 (CH, C<sup>6</sup>), 130.4 (C,  $J_{PtC} = 21$  Hz, C<sup>10</sup>), 131.1 (CH, C<sup>5</sup>), 131.4 (C,  $J_{PtC} = 32$  Hz, C<sup>8</sup>), 135.7 (CH,  $J_{PtC} = 21$  Hz, C<sup>7</sup>), 137.9 (CH, C<sup>4</sup>), 146.2 (CH,  $J_{PtC} = 51$  Hz, CH=), 148.9 (C, C<sup>9</sup>), 150.9 (CH, C<sup>2</sup>)

## 2.6 Studi preliminari di reattività

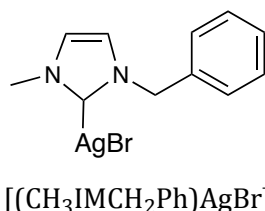
### 2.6.1 Formazione di complessi carbenici

Prima di effettuare le sintesi sono state condotte delle prove preliminari sulle reazioni di scambio tra i complessi  $[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)]$ ,  $[(NSPM)Pt(\eta^2-ma)]$  e vari carbeni per determinare, in ciascun caso, l'esito della reazione, eventuali sottoprodotti, e stabilire i tempi di reazione.

Sono stati utilizzati i seguenti complessi  $[(NHC)AgBr]$ :



**Schema 2.1** Complessi d'argento con carbeni piridil sostituiti.



**Schema 2.2** Complessi d'argento con carbeni benzil sostituiti.

L'andamento delle reazioni è stato monitorato mediante spettroscopia  $^1H-NMR$ , le prove in tubo sono state eseguite in  $CDCl_3$  a  $T=298$  K.

Di seguito sono riportate tutte le prove eseguite con le relative concentrazioni.

$$[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)] \cong 1.8 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[(CH_3IMCH_2Py)AgBr] \cong 1.8 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/carbene 1:1

$$[(NSPM)Pt(\eta^2-ma)] \cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[(CH_3IMCH_2Py)AgBr] \cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/carbene 1:1

$$[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)] \cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[(MesIMCH_2Py)AgBr] \cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/carbene 1:1

$$[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)] \cong 1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[(CH_3IMCH_2Ph)AgBr] \cong 3.4 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/carbene 1:2

$$[(NSPM)Pt(\eta^2-fn)] \cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[(DIPP-IMCH_2Py)AgBr] \cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/carbene 1:1

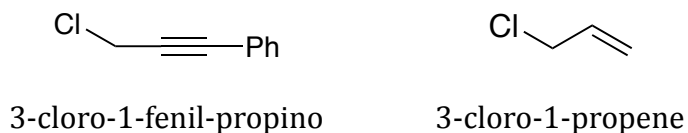
$$[(NSPM)Pt(\eta^2-ma)] \cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[(CH_3IMCH_2Ph)AgBr] \cong 3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/carbene 1:2

## 2.6.2 Addizioni ossidative su complessi tiochinolinici

Gli studi di addizione ossidativa sono stati effettuati su vari complessi tiochinolinici, che presentano coordinata l'olefina dmfu, utilizzando il 3-cloro-1-fenil-propino e il 3-cloro-1-propene. Lo scopo è stato quello di indagare sulla formazione dei prodotti, eventuali sottoprodotti e determinare i tempi di reazione.



**Schema 2.3** Alogenuri organici usati nelle addizioni ossidative.

L'andamento delle reazioni è stato monitorato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ , le prove in tubo sono state eseguite in  $\text{CDCl}_3$  a  $T=298\text{ K}$ .

Di seguito sono riportate tutte le prove eseguite con relative concentrazioni.

$[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] \cong 1.6 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 3-cloro-1-fenil-propino  $\cong 3.3 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 Rapporto stechiometrico complesso/propargile 1:2.06

$[(\text{TMQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] \cong 1.7 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 3-cloro-1-fenil-propino  $\cong 3.4 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 Rapporto stechiometrico complesso/propargile 1:2

$[(\text{TtBQ-Me})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] \cong 1.5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 3-cloro-1-fenil-propino  $\cong 3.3 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 Rapporto stechiometrico complesso/propargile 1:2.2

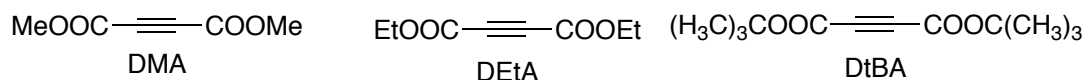
$[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] \cong 1.6 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 3-cloro-1-fenil-propino  $\cong 5.2 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 Rapporto stechiometrico complesso/propargile 1:3.2

$[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] \cong 1.6 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 3-cloro-1-propene  $\cong 3.2 \cdot 10^{-2}\text{ M}$   
 Rapporto stechiometrico complesso/propargile 1:2



### 2.6.3 Reazioni di scambio alchinico

Prima di effettuare le sintesi sono state condotte delle prove preliminari sulle reazioni di scambio tra il complesso  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$  e gli alchini scelti per determinare, in ciascun caso, l'esito della reazione, eventuali sottoprodotti, e stabilire i tempi di reazione.



Schema 2.4 Carbeni utilizzati.

L'andamento delle reazioni è stato monitorato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ , le prove in tubo sono state eseguite in  $\text{CDCl}_3$  a  $T=298\text{ K}$ .

Di seguito sono riportate tutte le prove eseguite con relative concentrazioni.

$$[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] \cong 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{DMA} \cong 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/alchino 1:1

$$[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] \cong 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{DEtA} \cong 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/alchino 1:1.6

$$[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] \cong 1.6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{DtBA} \cong 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Rapporto stechiometrico complesso/alchino 1:1

## 2.7 Studi cinetici mediante spettrofotometria UV-visibile

Come primo passo sono state eseguite delle prove preliminari per definire le miglior condizioni operative registrando degli spettri di assorbanza nel tempo ( $\Delta t = 2 \text{ min}$ ) aggiungendo ad una soluzione di complesso iniziale di platino  $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (in  $\text{CHCl}_3$ )  $120 \mu\text{L}$  di olefina/alchino, pari a una concentrazione di  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . L'intervallo di assorbanza esplorato è compreso tra i 280 e i 550 nm.

Una volta individuata, per ciascuna reazione, la lunghezza d'onda dove è massima l'escursione spettrale tra il complesso iniziale e quello finale, si sono svolte una serie di prove lavorando alla suddetta lunghezza d'onda, registrando degli spettri di assorbanza contro il tempo per diverse aggiunte di olefina/alchino entrante.

Quest'ultime erano tali da essere almeno 10 volte la concentrazione del complesso iniziale, ed essere perciò considerate approssimativamente costanti per tutto il decorso della reazione.

Nelle reazioni in cui la velocità di scambio era troppo elevata da poter essere seguita in queste condizioni si è lavorato con aggiunte di olefina/alchino prossime allo stechiometrico.

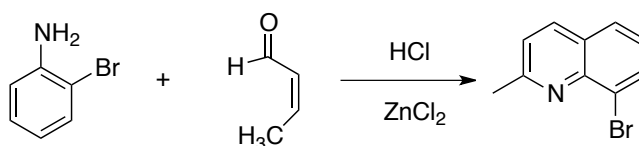
# 3 RISULTATI e DISCUSSIONE

## 3.1 Sintesi dei leganti bidentati

I leganti spettatori a struttura chinolinica utilizzati sono stati ottenuti grazie a protocolli di sintesi ampiamente collaudati dal gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il lavoro di tesi. Nel dettaglio, le preparazioni si articolano sempre in due fasi distinte:

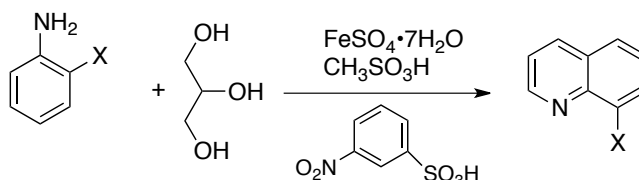
- Sintesi di una chinolina sostituita in posizione 8 con un alogeno.
- Sostituzione dell'alogeno per introdurre la seconda funzione coordinante tiopiridinica o difenilfosfinica.

Per quello che riguarda il primo stadio, le metodiche si differenziano a seconda che si voglia ottenere o meno una chinolina metilata in posizione 2. Nel primo caso la sintesi è di fatto una versione migliorata della reazione di Doebner-Miller<sup>[15][16]</sup>, nella quale lo  $ZnCl_2$  viene utilizzato per favorire la separazione del prodotto desiderato dalla miscela di reazione.



**Schema 3.1** Sintesi 8-bromo-2-metil chinolina.

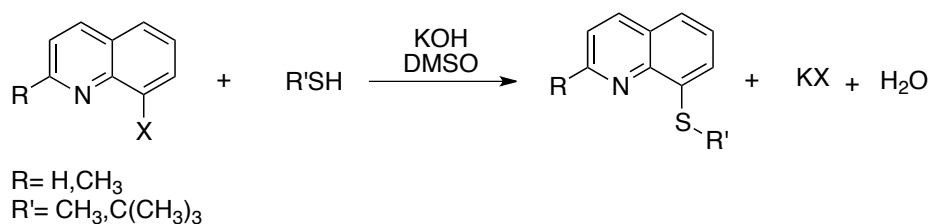
Nel secondo caso si utilizza un protocollo sintetico che rappresenta una variante semplificata ed ottimizzata della reazione di Skraup<sup>[17]</sup> che è di seguito schematizzata.



**Schema 3.2** Sintesi 8-bromo/cloro chinolina.

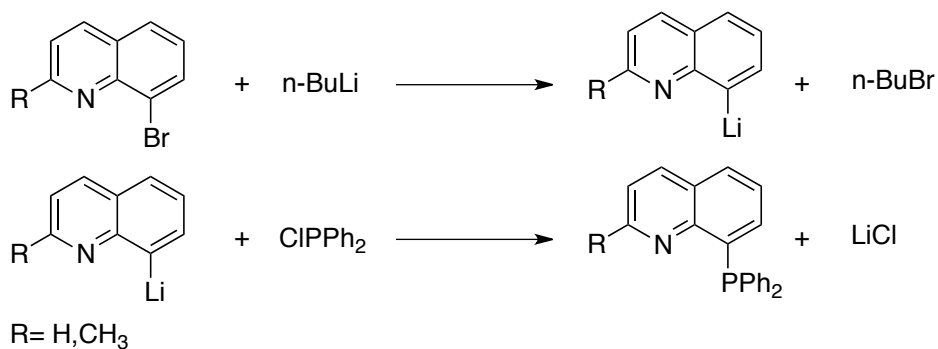
Il meccanismo del processo non è ancora stato completamente chiarito, ma le semplificazioni sperimentali e le ottime rese ottenibili ne hanno consigliato l'impiego in alternativa al più classico processo di Sandmejer che, come è noto, prevede l'intermediazione di un sale di diazonio.

Il secondo stadio della sintesi dei leganti spettatori prevede una sequenza di reazioni finalizzate alla sostituzione dell'alogeno in posizione 8 con una funzione tioeterea o fosfinica. Nel primo caso si tratta semplicemente di operare una sostituzione nucleofila aromatica: l'attacco è portato dal tiolato generato *in situ* dal rispettivo tiolo avvalendosi di una base forte.



**Schema 3.3** Sintesi TMQ, TMQ-Me, TtBQ, TtBQ-Me.

Leggermente più articolata è invece la preparazione del legante fosfochinolinico; essa prevede il passaggio attraverso un intermedio ottenibile per reazione tra la chinolina sostituita e il *n*-butillitio. La successiva aggiunta della clorofosfina porta alla formazione del prodotto desiderato (attacco nucleofilo dell'intermedio al fosforo della clorofosfina).



**Schema 3.4** Sintesi DPPQ, DPPQ-Me.

## 3.2 Sintesi dei complessi olefinici di Platino(0)

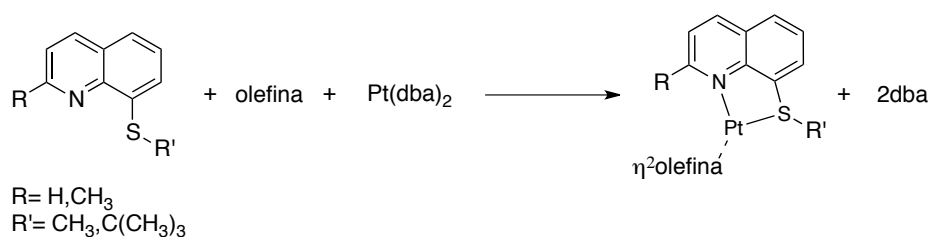
Il precursore che è risultato più proficuo da utilizzare è il  $\text{Pt}(\text{dba})_2$  (dba: dibenzilidenacetone). Tale composto presenta due importanti requisiti che lo rendono adatto ai nostri scopi. In primo luogo, una volta preparato è facile da conservare per lunghi periodi senza particolari precauzioni. Tale stabilità si estende in genere anche in soluzione; a questo proposito il tetraidrofurano (THF) appare il solvente più adatto alle nostre necessità garantendo al nostro precursore sufficiente solubilità e livelli di decomposizione accettabili.

Un secondo vantaggio garantito da questo composto deriva dal fatto che il dba è un legante labile e quindi facilmente rimpiazzabile con un'ampia gamma di leganti spettatori e di olefine.

La metodica per la sua preparazione, già descritta in letteratura<sup>[18]</sup>, prevede l'utilizzo di  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , che viene ridotto in presenza di etanolo e acetato di sodio, ed immediatamente complessato e stabilizzato dal dba aggiunto. Il protocollo di sintesi è stato tuttavia ottimizzato, per quel che concerne tempi e temperatura di reazione, assicurando una buona e riproducibile resa.

### 3.2.1 Sintesi e caratterizzazione di complessi tiochinolinici

La sintesi di questa prima classe di composti è piuttosto agevole in quanto la tipologia di leganti utilizzati consente di ottenere i complessi desiderati aggiungendo simultaneamente al precursore  $\text{Pt}(\text{dba})_2$  l'olefina prescelta ed il legante bidentato a struttura chinolinica.



**Schema 3.5** Sintesi complessi tiochinolinici.

La scelta del solvente (THF), della temperatura e dei tempi di reazione è stata definita con una serie di test preliminari, consentendo di ottenere, come dettagliatamente descritto nel capitolo 2, rese comprese tra il 50% e il 60%, assolutamente accettabili per questa classe di composti. Va specificato che la separazione dei prodotti dalla miscela di reazione non presenta particolari difficoltà, e i solidi isolati sono conservabili per mesi (anche se tenuti precauzionalmente in freezer). La stabilità in soluzione è variabile, a seconda del composto e del solvente, ma ne consente una esaustiva caratterizzazione NMR. Attraverso tale tecnica si è potuto accertare con accuratezza l'identità dei prodotti ottenuti.

Innanzitutto, la coordinazione del legante tiochinolinico è testimoniata dalla presenza negli spettri  $^1\text{H}$ NMR e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di tutti i segnali ad esso riconducibili. Tali segnali risuonano tutti a campi più bassi, in modo più o meno significativo, rispetto ai corrispondenti segnali del legante libero.

Questo fatto è una conseguenza prevedibile del depauperamento della densità elettronica sul legante a seguito della sua coordinazione sul centro metallico. Negli spettri protonici tale effetto risulta particolarmente marcato per quegli atomi che giacciono più vicini al centro di coordinazione, ed è sempre accompagnato da accoppiamento di questi con il  $^{195}\text{Pt}$ . Infatti, nei complessi con i leganti TMQ (8-(metiltio)chinolina) e TMQ-Me (2-metil-8-(metiltio)chinolina), si nota che i protoni del gruppo S-CH<sub>3</sub> risuonano mediamente a chemical shift di circa 0.4 ppm più elevati che nel legante libero, ed evidenziano i due satelliti dovuti all'accoppiamento con il  $^{195}\text{Pt}$  con un'elevata costante di accoppiamento (circa 50Hz). Nei complessi TMQ e TtBQ (8-(tert-butiltio)chinolina) il protone in posizione 2 (in *orto* rispetto all'azoto chinolinico) presenta un segnale, in media, con un chemical shift più elevato di 0.3-0.7 ppm rispetto al legante libero e una costante di accoppiamento  $J_{\text{Pt-H}} \approx 35$  Hz. Infine, nei complessi TMQ-Me e TtBQ-Me (8-(*tert*-butiltio)-2-metil chinolina), lo stesso effetto si presenta nei protoni metilici in *orto* all'azoto con  $\Delta\nu \approx 0.4$  ppm e  $J_{\text{Pt-H}} \approx 8-9$  Hz.

Effetti analoghi si registrano anche negli spettri  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, nei quali va particolarmente menzionata la presenza di satelliti per diversi segnali dei carboni chinolinici, con costanti di accoppiamento  $J_{\text{Pt-C}}$  di alcune decine di Hz.

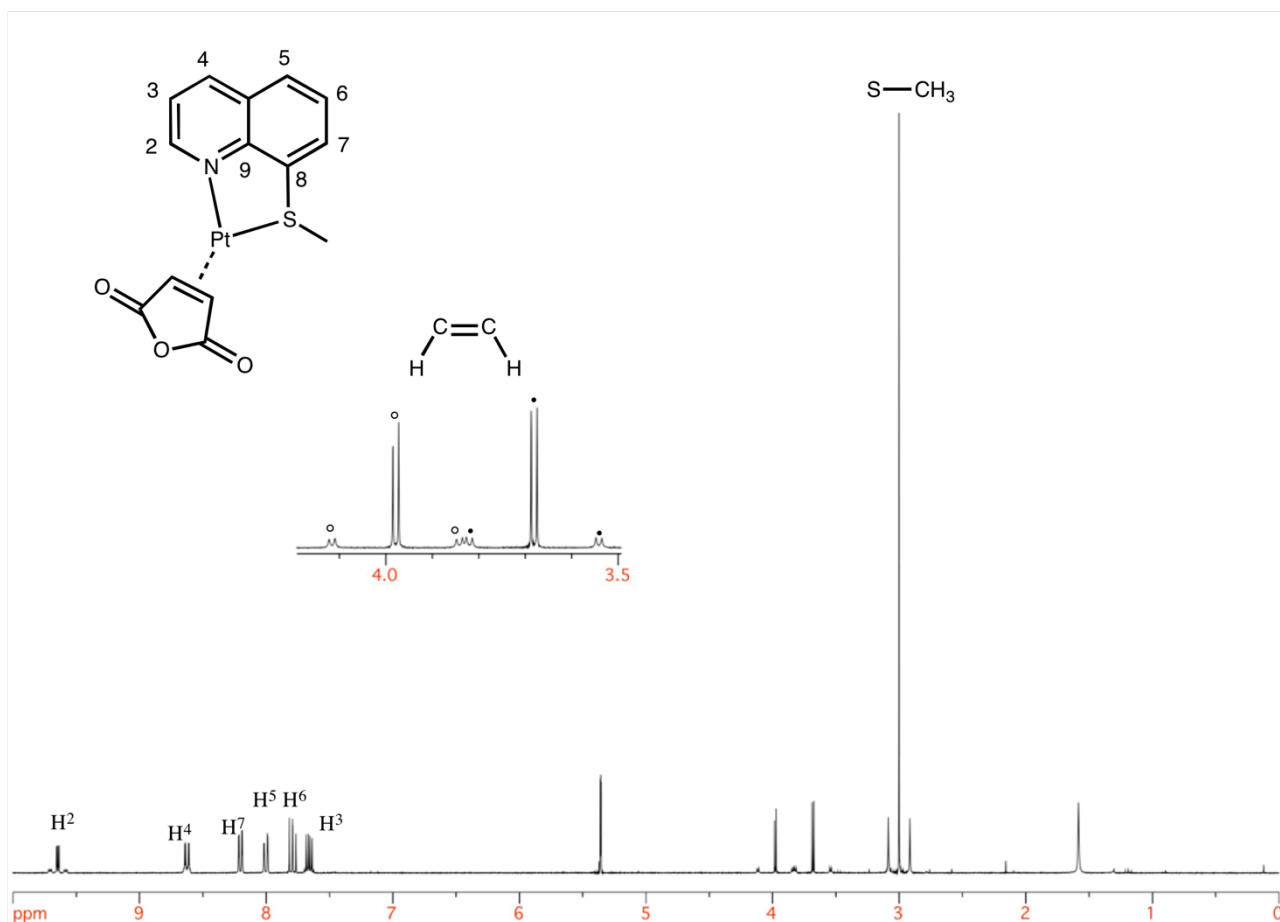


Figura 3.1 Spettro  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{TMQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-ma})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.

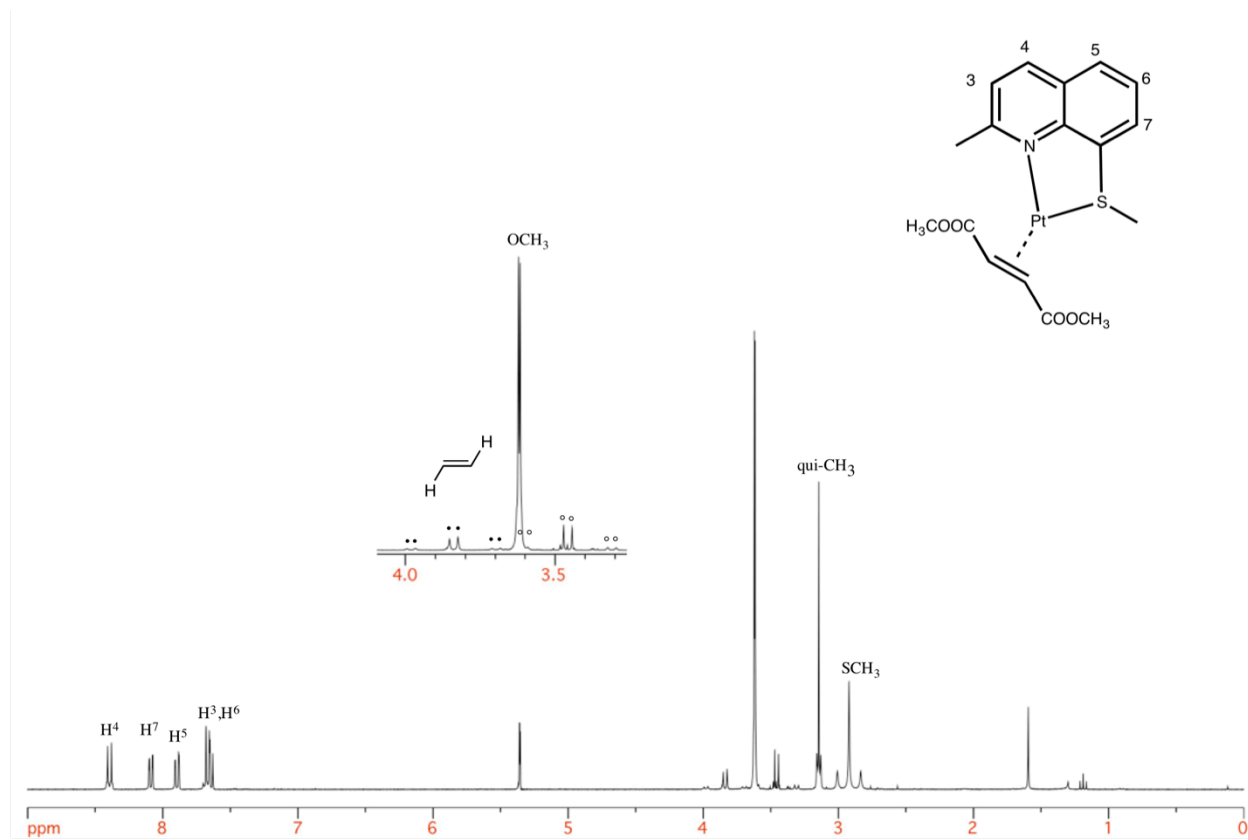


Figura 3.2 Spettro  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{TMQ-Me})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K

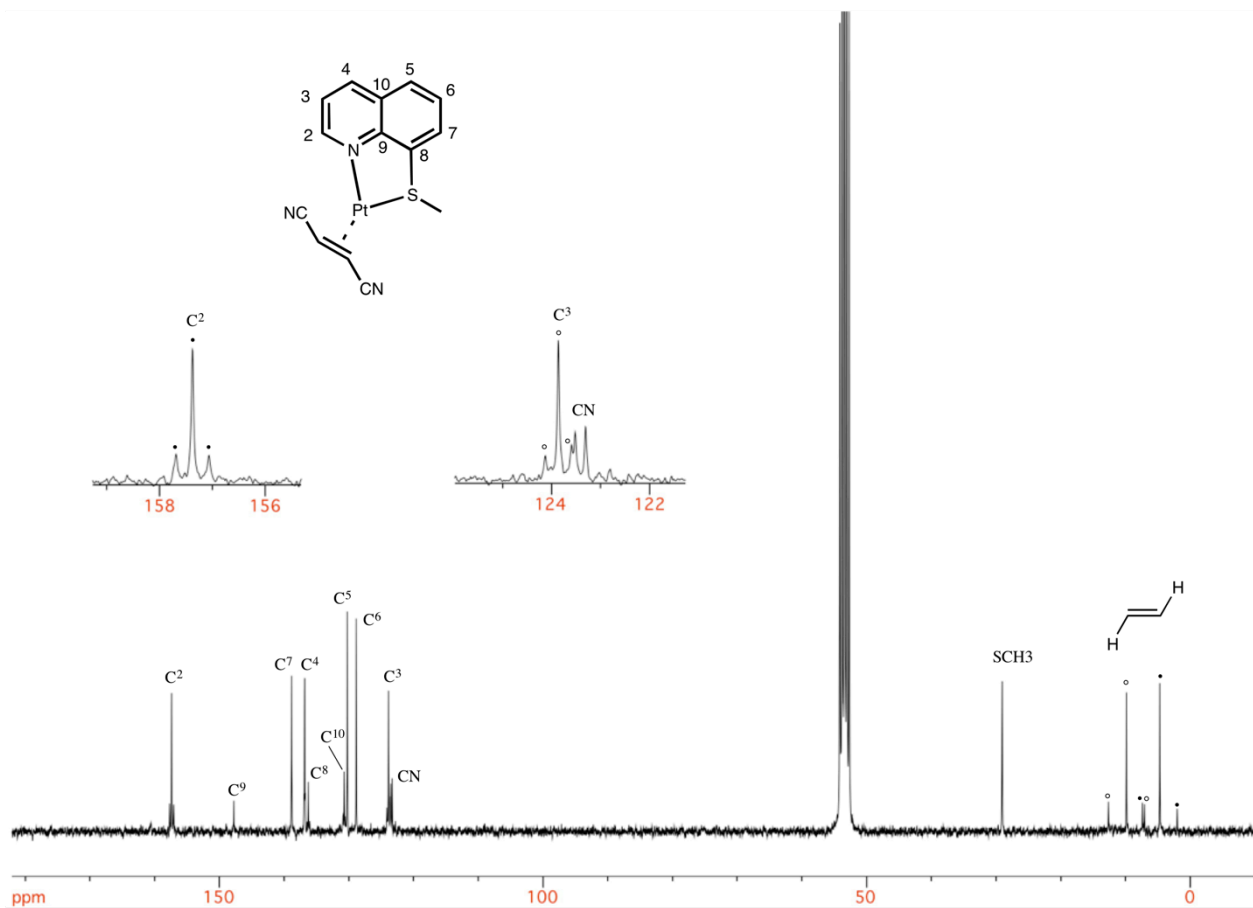


Figura 3.3 Spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di  $[(\text{TMQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-fn})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.

Gli spettri NMR (*Fig. 3.1, 3.2 e 3.3*) consentono inoltre di raccogliere prove incontrovertibili circa l'avvenuta coordinazione dell'olefina sul centro metallico. Essa è testimoniata da una serie di evidenze che possono venire così riassunte:

- a) essendo il legante spettatore eteroditopico, la coordinazione di ciascuna olefina (tutte simmetriche) comporta una diversificazione dei segnali dei protoni e dei carboni alchenici, oltre che dei relativi sostituenti. Così, negli spettri  $^1\text{H}$ NMR, i due diversi protoni olefinici generano una coppia di doppietti (sistema AX) o in alcuni casi un sistema del secondo ordine (sistema AB). Le costanti di accoppiamento variano a seconda dell'olefina: 7.8-7.9 Hz per il fumaronitrile, 3.7-3.9 Hz per l'anidride maleica, 8.4-8.7 Hz per il dimetilfumarato e 6.3-6.6 Hz per il naftochinone.
- b) la coordinazione e quindi la prossimità con l'atomo di platino genera tanto negli spettri  $^1\text{H}$ NMR che  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, i classici satelliti dovuti all'accoppiamento, rispettivamente, del protone e del carbonio olefinico con l'isotopo  $^{195}\text{Pt}$ . Le costanti di accoppiamento variano a seconda dell'olefina ma rientrano nel range 70-90 Hz ( $J_{\text{Pt-H}}$ ), e 300-400 Hz ( $J_{\text{Pt-C}}$ ). Talvolta sono visibili i satelliti dei segnali appartenenti ai sostituenti sul carbonio olefinico, come nel caso di carboni carbonilici ( $J_{\text{Pt-C}} \approx 60$  Hz).
- c) Un'ultima prova della coordinazione dell'alchene sul centro metallico è il consistente abbassamento dei chemical shifts dei protoni e dei carboni olefinici. Questo fatto è una diretta conseguenza della  $\pi$ -retrodonazione del centro metallico sull'olefina coordinata. L'entità della diminuzione dei chemical shifts è di circa 3 ppm per i protoni, e di circa 100 ppm per i carboni olefinici.

Per completezza va infine segnalato che l'analisi degli spettri IR dei prodotti conferma l'avvenuta coordinazione dell'olefina; infatti, i picchi dei segnali dovuti agli stretching del gruppo nitrilico (per i complessi con il fumaronitrile) e del gruppo carbonilico (per i complessi con il dimetilfumarato, anidride maleica e naftochinone) presentano frequenze significativamente diverse da quelle dell'alchene libero (*Fig. 3.4, 3.5*).



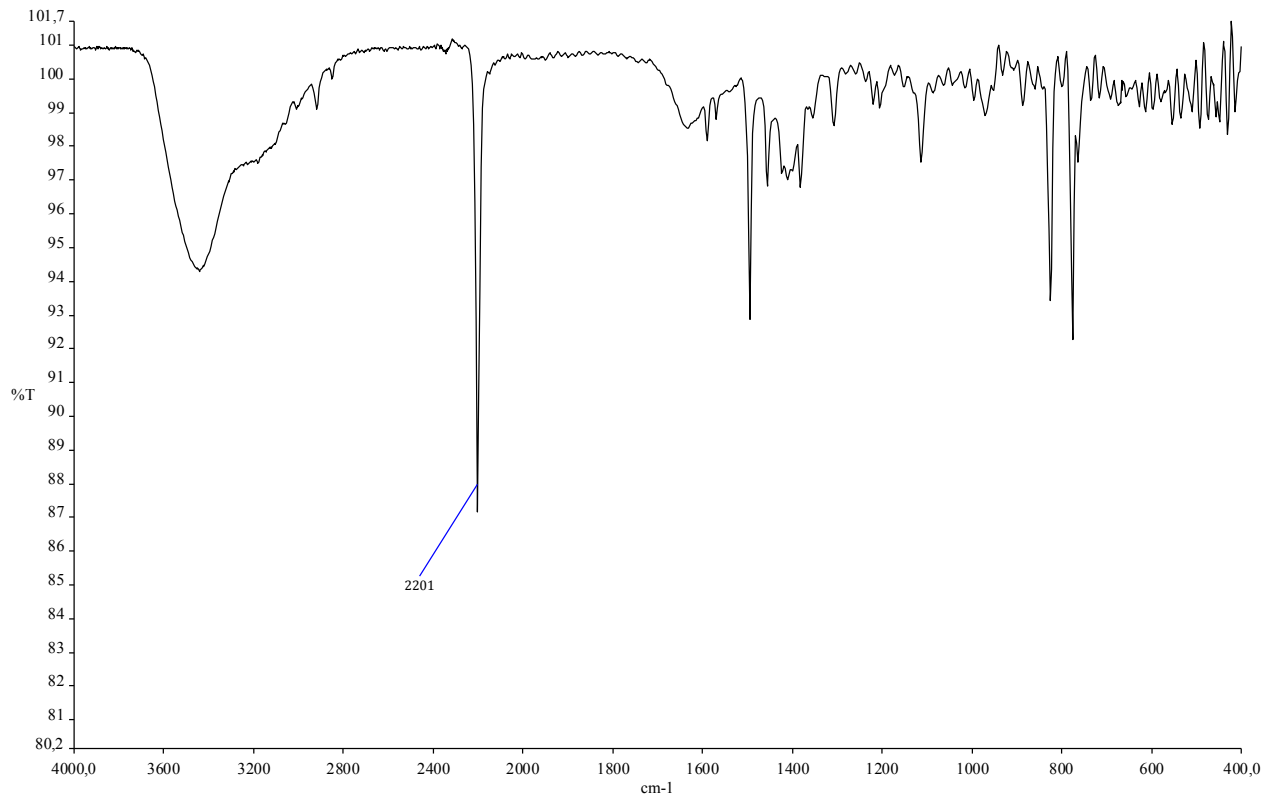


Figura 3.4 Spettro IR del complesso [(TMQ)Pt(η<sup>2</sup>-fn)] in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>), banda caratteristica stretching ν<sub>CN</sub>.

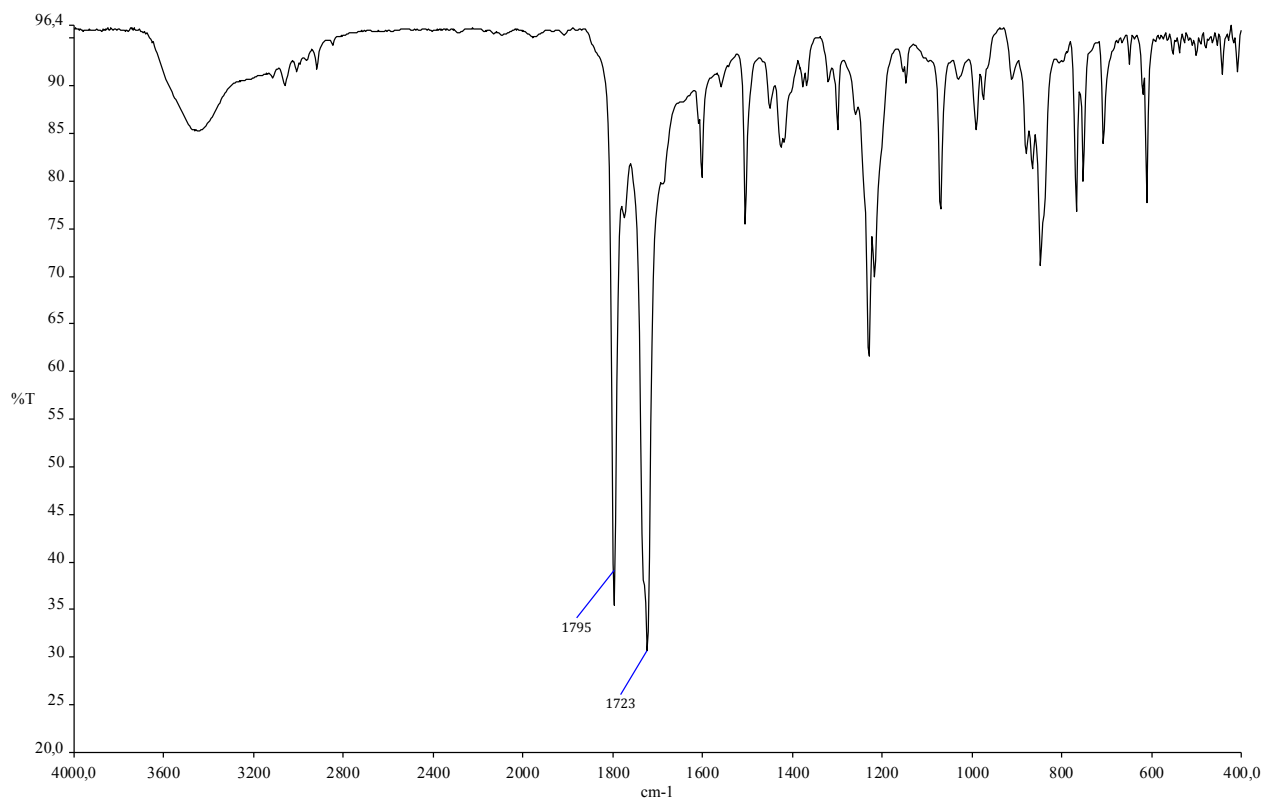
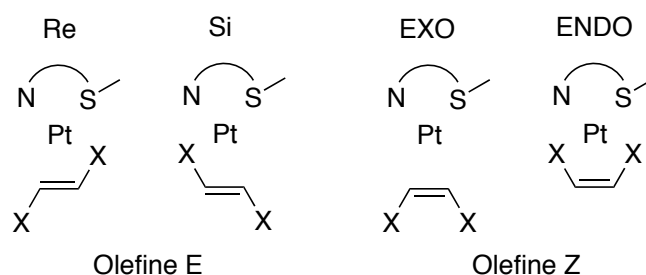


Figura 3.5 Spettro IR del complesso [(TMQ-Me)Pt(η<sup>2</sup>-am)] in pastiglia di KBr (cm<sup>-1</sup>), bande caratteristiche stretching ν<sub>C=O</sub>.

L'analisi degli spettri  $^1\text{H NMR}$  registrati a temperatura variabile permette infine di ottenere importanti informazioni sulla struttura dei nuovi complessi sintetizzati. Il discorso prende avvio dall'osservazione che, in tutti i casi esaminati, gli spettri acquisiti a temperatura ambiente, denotano la presenza di un set di segnali riconducibili ad un'unica specie. In realtà è noto che nei composti olefinici con metalli del 10° gruppo l'alchene giace perpendicolare al piano di coordinazione.<sup>[9][19]</sup> Questa condizione, in presenza di leganti spettatori come quelli tiochinolinici, in cui il sostituito sullo zolfo può trovarsi sopra o sotto il piano di coordinazione, dovrebbe implicare la formazione di due diastereoisomeri, (ciascuno in realtà costituito da una coppia di enantiomeri), secondo la rappresentazione fornita nello *Schema 3.6* sia per i complessi con olefine E che Z.



**Schema 3.6** Diastereoisomeri con relative coppie di enantiomeri.

Questa ipotesi trova conferma abbassando la temperatura della soluzione (in un intervallo variabile tra  $-30^\circ\text{C}$  e  $-50^\circ\text{C}$ ) a cui vengono registrati gli spettri protonici. Si può così osservare, in tutti i casi presi in esame, il differenziarsi di molti picchi in due distinti segnali, in genere di diversa intensità (*Fig. 3.6*). Questo fatto ben si accorda con la presenza dei due distinti diastereoisomeri ipotizzati, ed è da attribuirsi al blocco, in queste condizioni, del veloce scambio della coppia di elettroni utilizzati dallo zolfo per legarsi al platino. Questo tipo di comportamento era già stato ravvisato in altri contesti con tipologie di leganti simili. <sup>[9][20]</sup> Nella *Tabella 3.1* si riportano i rapporti tra l'isomero più abbondante ed il suo antagonista. Calcoli DFT sembrerebbero indicare essere favorito l'isomero *endo* nel caso dei complessi con olefine di tipo Z e l'isomero *Re* nel caso di complessi con olefine di tipo E.

	<b>E</b>		<b>Z</b>	
	<b>fn</b>	<b>dmf</b>	<b>ma</b>	<b>nq</b>
<b>TMQ</b>	1.5 <sup>c</sup>	4 <sup>c</sup>	1.35 <sup>c</sup>	1.6 <sup>c</sup>
<b>TMQ-Me</b>	2 <sup>d</sup>	3 <sup>c</sup>	3 <sup>b</sup>	5 <sup>b</sup>
<b>TtBQ</b>	1.5 <sup>b</sup>	/	2 <sup>b</sup>	1.8 <sup>c</sup>
<b>TtBQ-Me</b>	2.3 <sup>b</sup>	2.8 <sup>b</sup>	1.2 <sup>b</sup>	6.5 <sup>a</sup>
<b>NSPM</b>	1.5 <sup>b</sup>	/	1.2 <sup>b</sup>	/

**Tabella 3.1** Rapporto abbondanza tra isomeri. Spettri in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Temperature di registrazione spettri espressi in K: **a** 233, **b** 223, **c** 203, **d** 193.

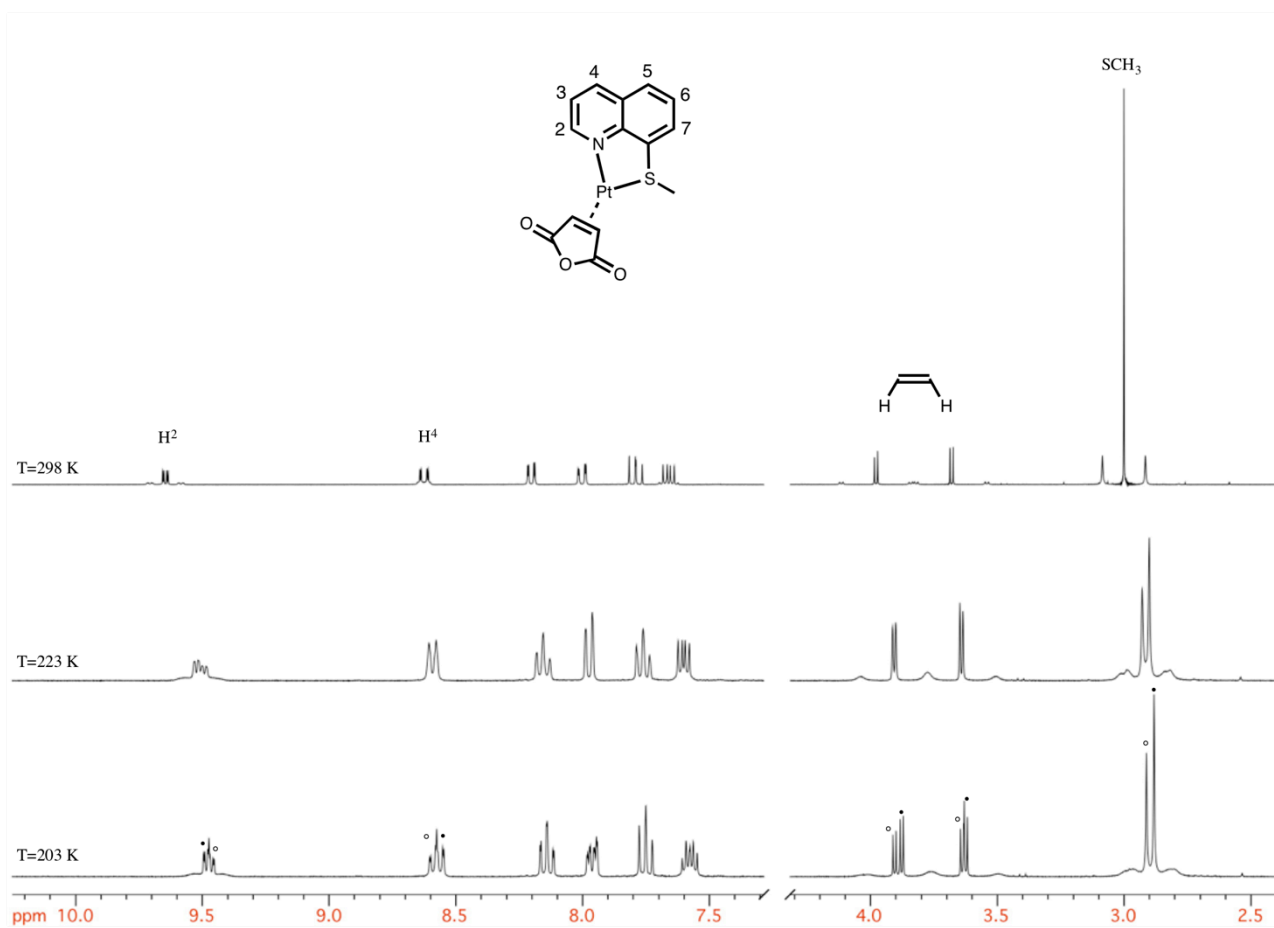
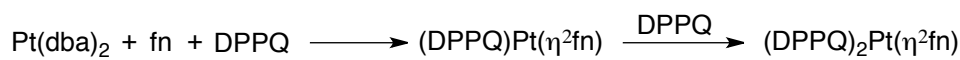


Figura 3.6 Spettri  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{TMQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-ma})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a varie temperature.

### 3.2.2 Sintesi e caratterizzazione di complessi fosfochinolinici

Per la sintesi dei complessi fosfochinolinici è stata adottata, in prima battuta, la stessa procedura messa a punto per la preparazione dei complessi con leganti spettatori tiochinolinici. Nel dettaglio si sono poste a reagire, nelle medesime condizioni sperimentali (1 ora a 45°C),  $\text{Pt}(\text{dba})_2$  e DPPQ (8-(difenilfosfino)chinolina) (rapporto stechiometrico 1:1) in presenza di fumaronitrile, ed è stato possibile isolare un prodotto solido secondo le metodiche già utilizzate.

Tuttavia l'analisi NMR di questo prodotto ha rivelato che esso è in realtà costituito da una miscela di specie differenti: oltre all'atteso  $[(\text{DPPQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-fn})]$  si è potuta anche osservare la formazione del complesso  $[\kappa\text{-P}(\text{DPPQ})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-fn})]$  (in rapporto circa 1.7:1) (Fig. 3.7). In quest'ultimo derivato due molecole di DPPQ sono entrate nella sfera di coordinazione ancorandosi al centro metallico mediante il più efficiente atomo donatore di fosforo. La conclusione che si può trarre è che nelle condizioni operative usate è diventata competitiva l'entrata della seconda fosfinochinolina sul composto chelato formatosi in prima istanza (Schema 3.7).



Schema 3.7 Sintesi  $[(\text{DPPQ})_2\text{Pt}(\eta^2\text{fn})]$ .

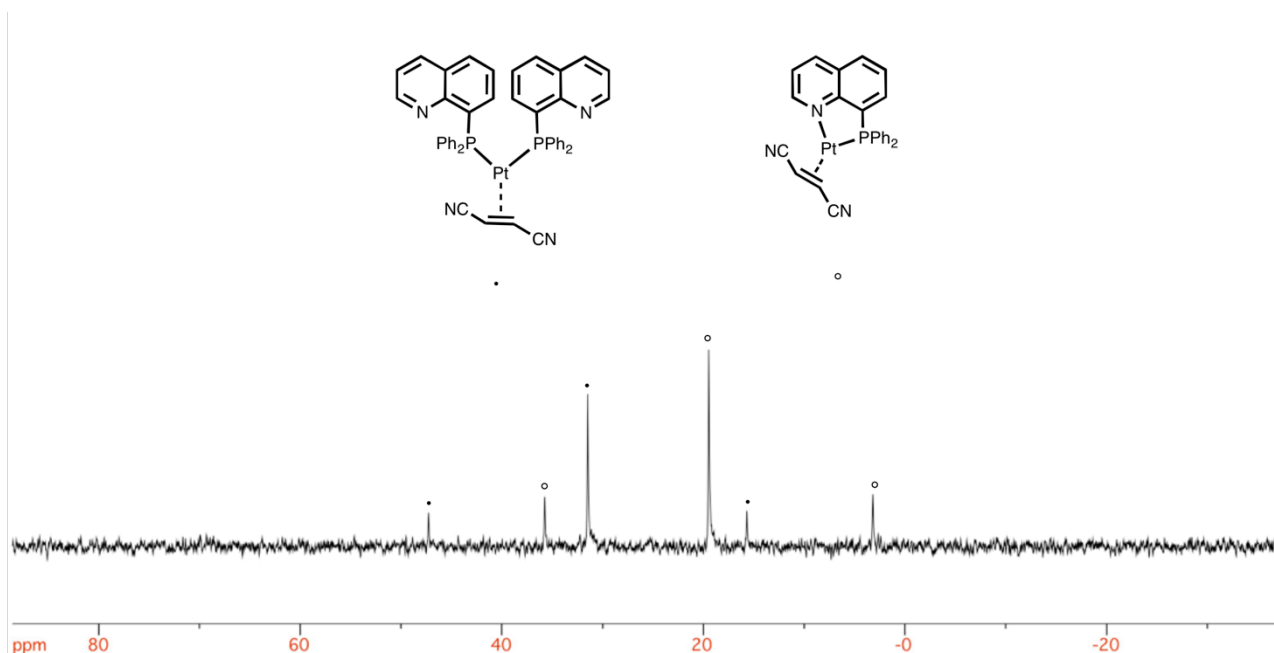


Figura 3.7 Spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR della miscela di prodotti ottenuti dalla reazione  $\text{Pt}(\text{dba})_3 + \text{DPPQ} + \text{fn}$  (45°C) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.

Va specificato che non essendo il  $\text{Pt}(\text{dba})_2$  completamente solubile nel solvente, la reazione procede in fase parzialmente eterogenea. In questa situazione il DPPQ in soluzione si trova sempre in eccesso rispetto al precursore di platino, anche se i due reattivi sono stati mescolati in rapporto stechiometrico 1:1.

Il comportamento diverso registrato in questa circostanza rispetto alle analoghe reazioni condotte nei sistemi con i leganti tiochinolinici è da attribuire alla maggiore efficienza come nucleofilo del fosforo rispetto allo zolfo.

Si è potuto inoltre verificare che l'aggiunta di un ulteriore equivalente di DPPQ, in un tubo NMR contenente la miscela di reazione, porta alla formazione esclusiva del complesso  $[(DPPQ)_2Pt(\eta^2-fn)]$ .

Sulla scorta di queste informazioni si è ripetuta la sintesi usando un eccesso di DPPQ rispetto al precursore di  $Pt(dba)_2$  (circa 2.2 :1), allo scopo di ottenere selettivamente il prodotto contenente due fosfochinoline. Il risultato è stato quello atteso e il composto isolato è costituito esclusivamente dal complesso  $[\kappa-P(DPPQ)_2Pt(\eta^2-fn)]$ . L'identificazione del prodotto appare inequivocabile analizzando gli spettri NMR (Fig. 3.8).

Innanzitutto nello spettro protonico le integrazioni dei picchi relativi ai segnali dei leganti spettatori e dell'olefina indicano essere due il rapporto tra queste due componenti del complesso. Inoltre come conseguenza della maggior simmetria del composto, i protoni dell'olefina sono chimicamente equivalenti (generano un sistema A'ABB') e presentano due satelliti per l'accoppiamento con il  $^{195}Pt$ .

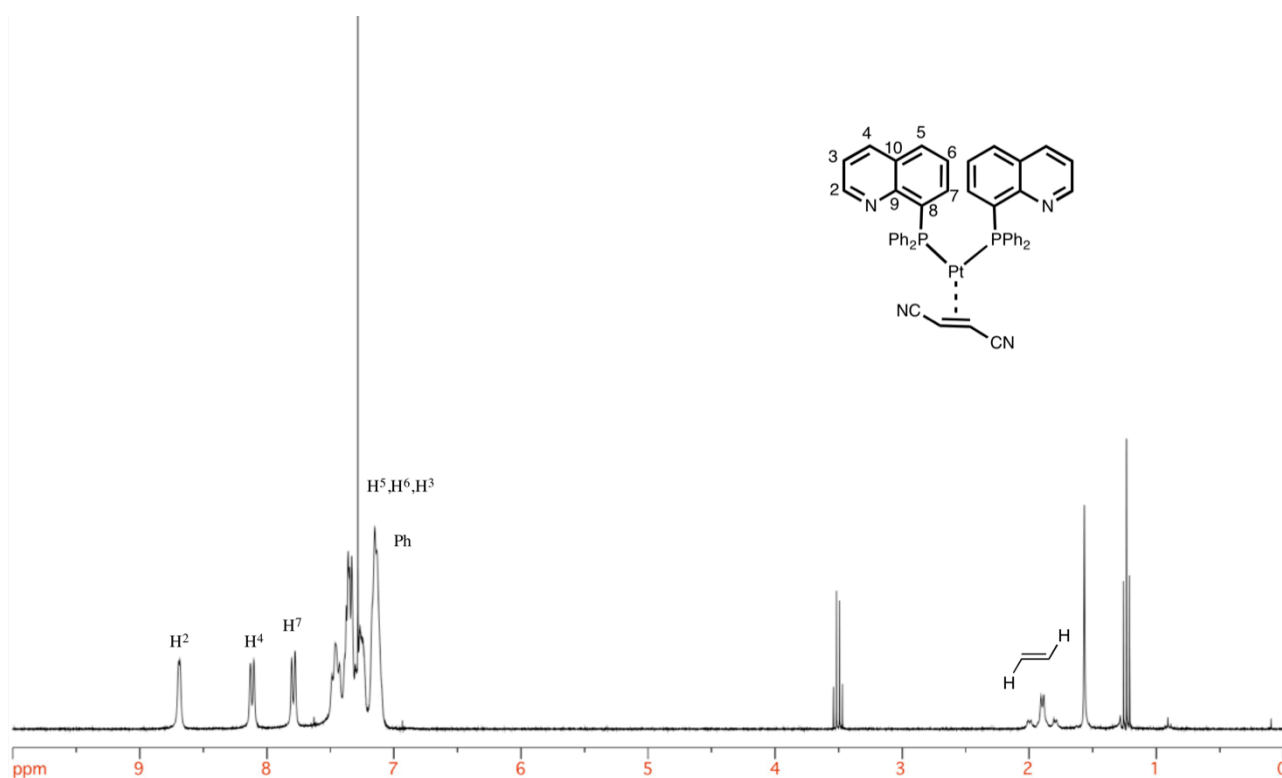


Figura 3.8 Spettro  $^1H$ NMR di  $[(DPPQ)_2Pt(\eta^2-fn)]$  in  $CDCl_3$  a 298 K.

La coordinazione dei due leganti spettatori via fosforo è invece testimoniata dalla costante di accoppiamento  $J_{Pt-P}$  ( $\approx 400$  Hz) ricavabile dallo spettro  $^{31}P\{^1H\}$ NMR. Viceversa la mancata coordinazione dell'azoto sul centro metallico può essere dedotta dall'assenza dei satelliti nei segnali del protone in posizione 2 e dei carboni  $C^2$  e  $C^9$ , i più prossimi all'atomo di azoto, nonché dai valori di chemical shift molto vicini a quelli corrispondenti del legante libero.

Per cercare di aggirare le difficoltà incontrate nella preparazione dei complessi chelati con le fosfochinoline si è deciso di elaborare una strategia di sintesi diversa rispetto a quella usata per le tiochinoline. Il problema sembra essere di natura sostanzialmente cinetica, ed è originato dal fatto che, nelle condizioni di reazioni usate, diventa competitiva l'entrata di una seconda molecola di legante nella sfera di coordinazione del platino. Partendo da questo presupposto si è pensato di utilizzare un differente precursore metallico che, da un lato risultasse completamente solubile nell'ambiente di reazione (in modo da non trovarsi mai in eccesso di legante fosfochinolinico) e al contempo sufficientemente reattivo da rendere evitabile l'innalzamento della temperatura di reazione.

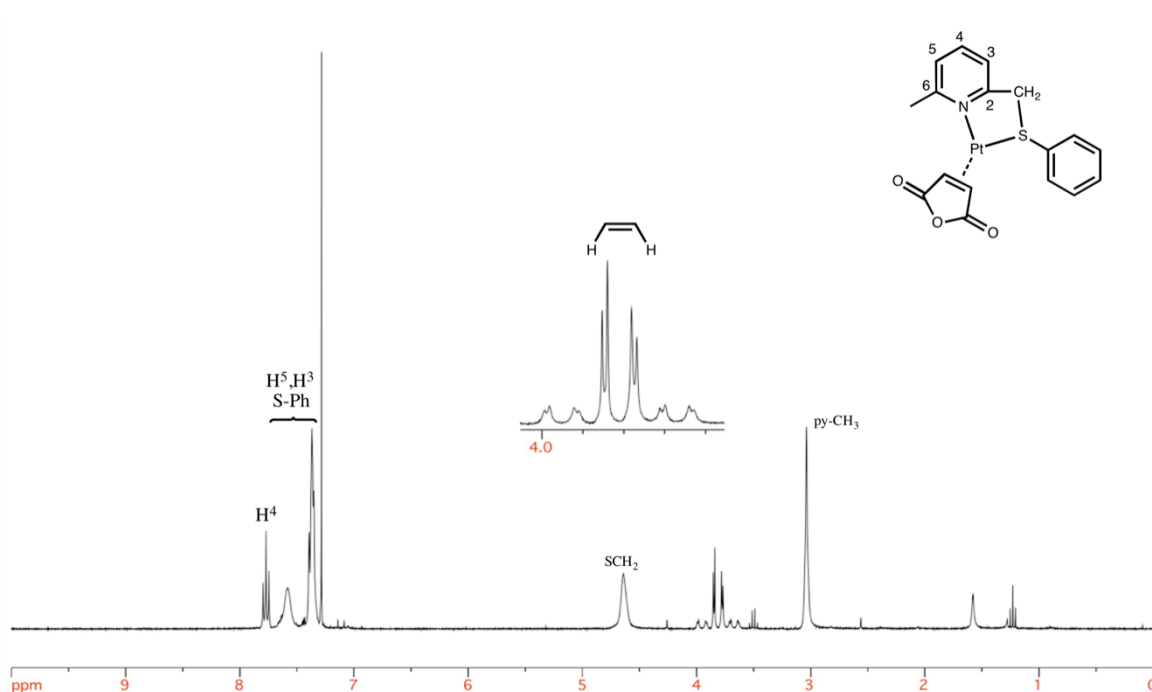
Basandoci sull'esperienza maturata dal gruppo di ricerca su complessi di palladio<sup>[19]</sup>, una buona opzione è sembrata essere la preparazione di una specie intermedia contenente già l'olefina prescelta e inoltre dotata di un legante ancillare abbastanza labile da poter poi essere scalzato in condizioni blande dalla fosfochinolina. Un legante con queste caratteristiche è stato identificato nella 6-metil-2-(metiltiometil)piridina (NSPM). Esso ha assicurato una certa stabilità ai complessi olefinici di Pt(0) (ha atomi donatori analoghi a quelli delle tiochinoline) ed è stato facilmente sostituito considerata la labilità indotta dalla forte distorsione del suo anello chelato.

Perciò sempre partendo da Pt(dba)<sub>2</sub> si sono messe a punto le condizioni operative per preparare i complessi (NSPM)Pt(η<sup>2</sup>-olefina). Purtroppo sono state ottenute rese accettabili di prodotto solo utilizzando come olefina il fumaronitrile e l'anidride maleica. Impiegando il dimetilfumarato e il naftochinone, infatti, i composti isolati risultano inquinati da impurezze di non facile identificazione.

La caratterizzazione spettroscopica dei complessi [(NSPM)Pt(η<sup>2</sup>-fn)] e [(NSPM)Pt(η<sup>2</sup>-am)] si fonda sugli stessi presupposti individuati precedentemente per i complessi con le tiochinoline. In particolare negli spettri <sup>1</sup>HNMR (Fig. 3.9) e <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR la coordinazione del legante tiopiridinico è testimoniata dalla presenza di tutti i picchi ad esso riconducibili, posizionati a campi leggermente più bassi rispetto ai corrispondenti segnali del legante libero, e dal differenziarsi dei protoni del gruppo CH<sub>2</sub>S che, a seguito della coordinazione dello zolfo al centro metallico, diventano diastereotopici.

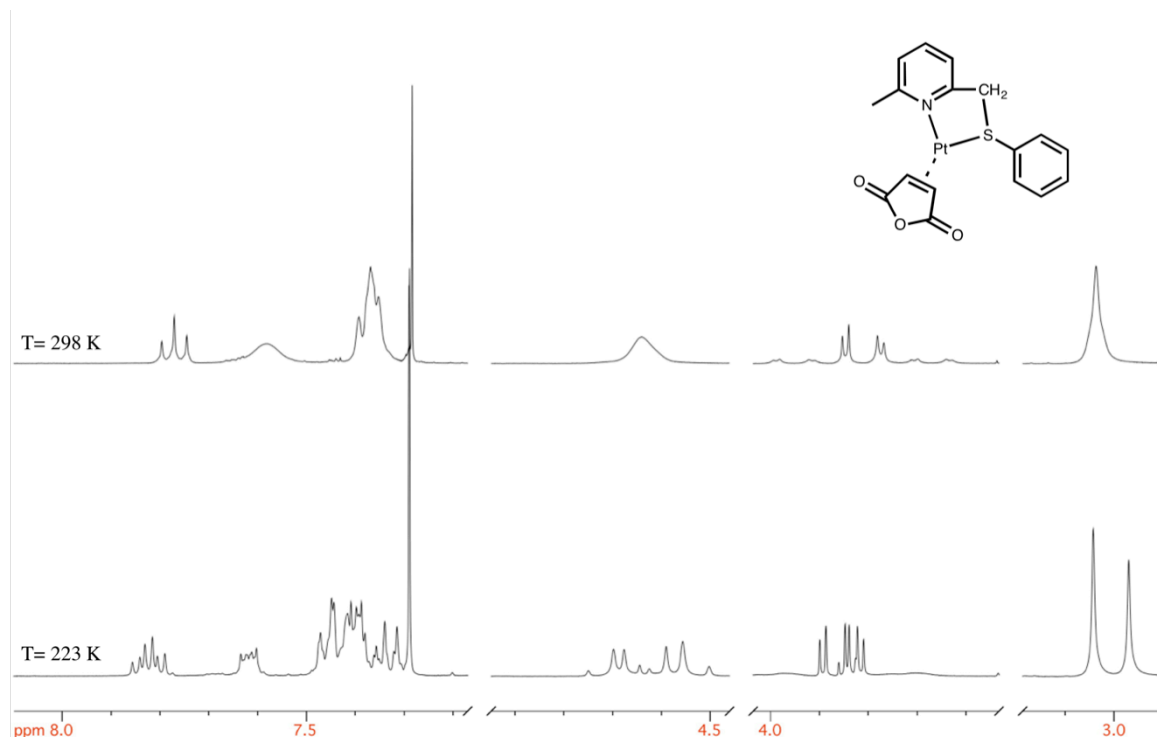
La coordinazione dell'olefina è altresì confermata dal differenziarsi dei segnali dei protoni e dei carboni olefinici (da imputarsi anche in questo caso alla eteroditopicità del legante spettatore), dal loro accoppiamento con il <sup>195</sup>Pt (con conseguente presenza dei satelliti), nonché dal loro chemical shift a campi sensibilmente più bassi rispetto a quelli registrati quando l'olefina è libera.

Un'ulteriore conferma è rappresentata dalla presenza nello spettro IR del complesso [(NSPM)Pt(η<sup>2</sup>-fn)] di un intenso segnale 2200 cm<sup>-1</sup> corrispondente allo stretching ν<sub>CN</sub> del gruppo nitrilico, e in quello del complesso [(NSPM)Pt(η<sup>2</sup>-ma)] del picco a 1795 cm<sup>-1</sup> relativo allo stretching ν<sub>CO</sub> del gruppo carbonilico.



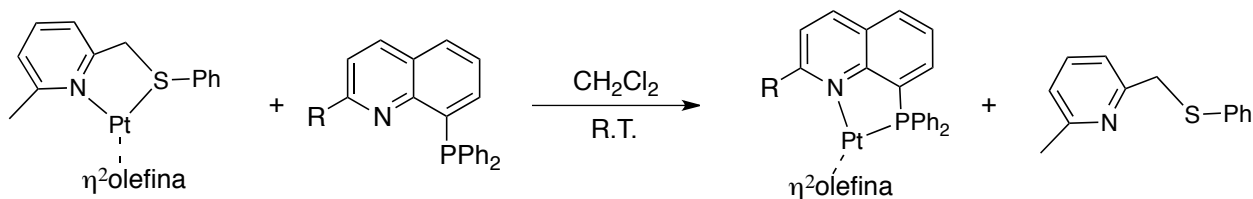
**Figura 3.9** Spettro  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{NSPM})\text{Pt}(\eta^2\text{-ma})]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

Da ricordare infine che, anche in questo caso, abbassando la temperatura a  $-50^\circ\text{C}$ , si osserva il blocco della cosiddetta inversione dello zolfo con il delineararsi della consueta coppia di diastereoisomeri (rapporto 1:1.2) (Fig.3.10).



**Figura 3.10** Spettri  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{NSPM})\text{Pt}(\eta^2\text{-ma})]$  in  $\text{CDCl}_3$  a diverse temperature.

Una volta preparati, i nuovi precursori sono stati subito testati nelle seguenti reazioni:



R= H, CH<sub>3</sub>

**Schema 3.8** Sintesi [(DPPQ)Pt(η<sup>2</sup>olefina)] e [(DPPQ-Me)Pt(η<sup>2</sup>olefina)].

Si è potuto così prendere atto che l'aggiunta di una quantità stechiometrica di legante fosfochinolinico è sufficiente a garantire a temperatura ambiente (in diclorometano), la formazione esclusiva dei complessi chelati desiderati. Questo conferma che, almeno in queste condizioni, la forma chelata è quella termodinamicamente più stabile.

Innanzitutto la coordinazione del dente chinolinico è attestata dal posizionamento a campi particolarmente bassi del protone in posizione *orto* all'azoto per i complessi [(DPPQ)Pt(η<sup>2</sup>-fn)] e [(DPPQ)Pt(η<sup>2</sup>-ma)] e del sostituito metilico (per i complessi [(DPPQ-Me)Pt(η<sup>2</sup>-fn)], e [(DPPQ-Me)Pt(η<sup>2</sup>-ma)]). In tutti due i casi è inoltre evidente la presenza dei satelliti dovuti all'accoppiamento con il <sup>195</sup>Pt (rispettivamente J<sub>Pt-H</sub> ≈ 30 Hz e J<sub>Pt-H</sub> ≈ 9 Hz). Riscontri analoghi si sono osservati sugli spettri <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR mentre la grande costante di accoppiamento (J<sub>Pt-P</sub> ≈ 400 Hz) osservata nello spettro <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR conferma l'ampioe scontata coordinazione del fosforo (Fig. 3.11).

Nella zona degli spettri NMR in cui sono confinati i segnali olefinici è possibile trarre ulteriori informazioni a conferma della natura dei complessi. Innanzitutto sia i protoni che i carboni olefinici sono chimicamente diversi in ragione della chelazione del legante spettatore. Nello spettro protonico i segnali dei primi assumono la forma di un doppietto di doppietti (sempre con rispettivi satelliti) originata dall'accoppiamento dei due protoni vicinali tra loro e con il fosforo del legante. E' possibile tra l'altro in questo modo distinguere il protone olefinico in *trans* al fosforo (J<sub>H-P</sub> ≈ 1.0-1.1 Hz) da quello in *cis* (J<sub>H-P</sub> ≈ 2-2.3 Hz). Analogamente negli spettri <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR il carbonio olefinico in *trans* al fosforo risuona a campi più alti e, anche in questo caso, è distinguibile da quello in *cis* per l'elevata costante di accoppiamento J<sub>Pt-C</sub> ≈ 40-60 Hz (Fig. 3.12).



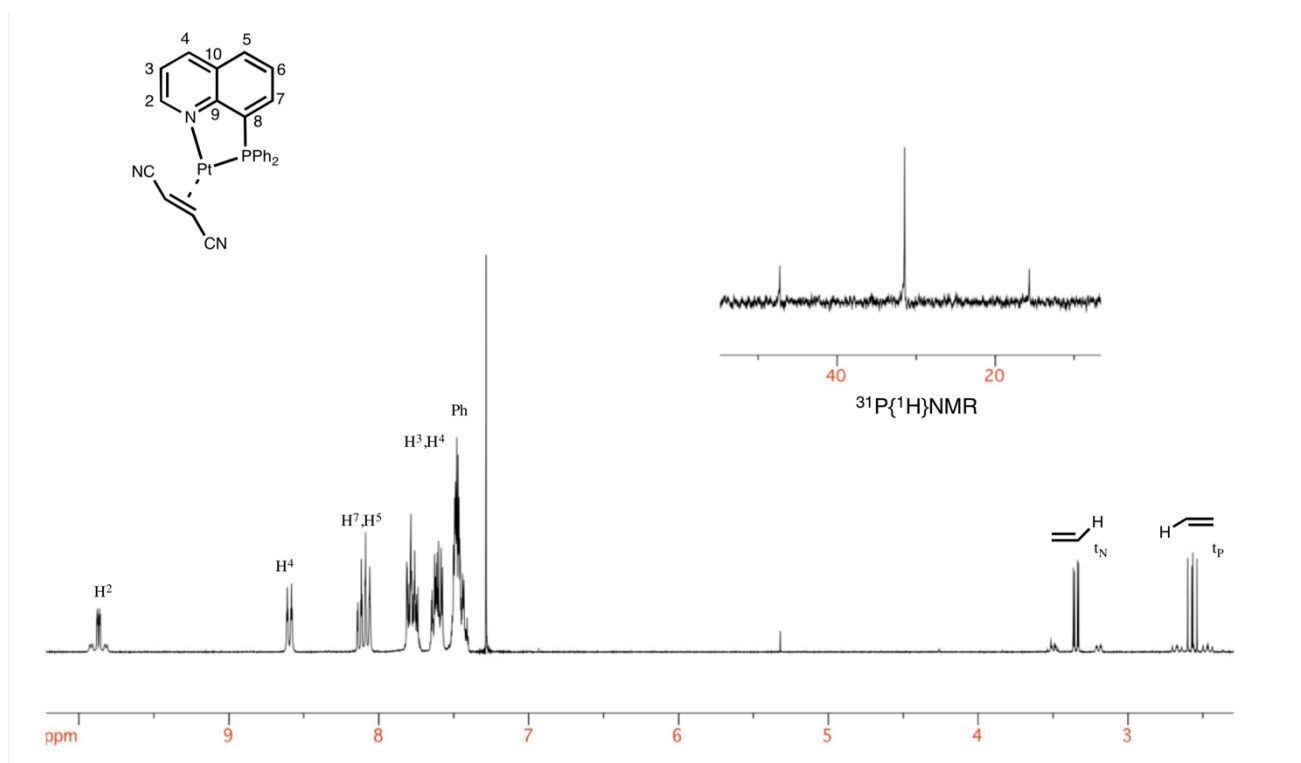


Figura 3.11 Spettro  $^1\text{H}$ NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di  $[(\text{DPPQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-fn})]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

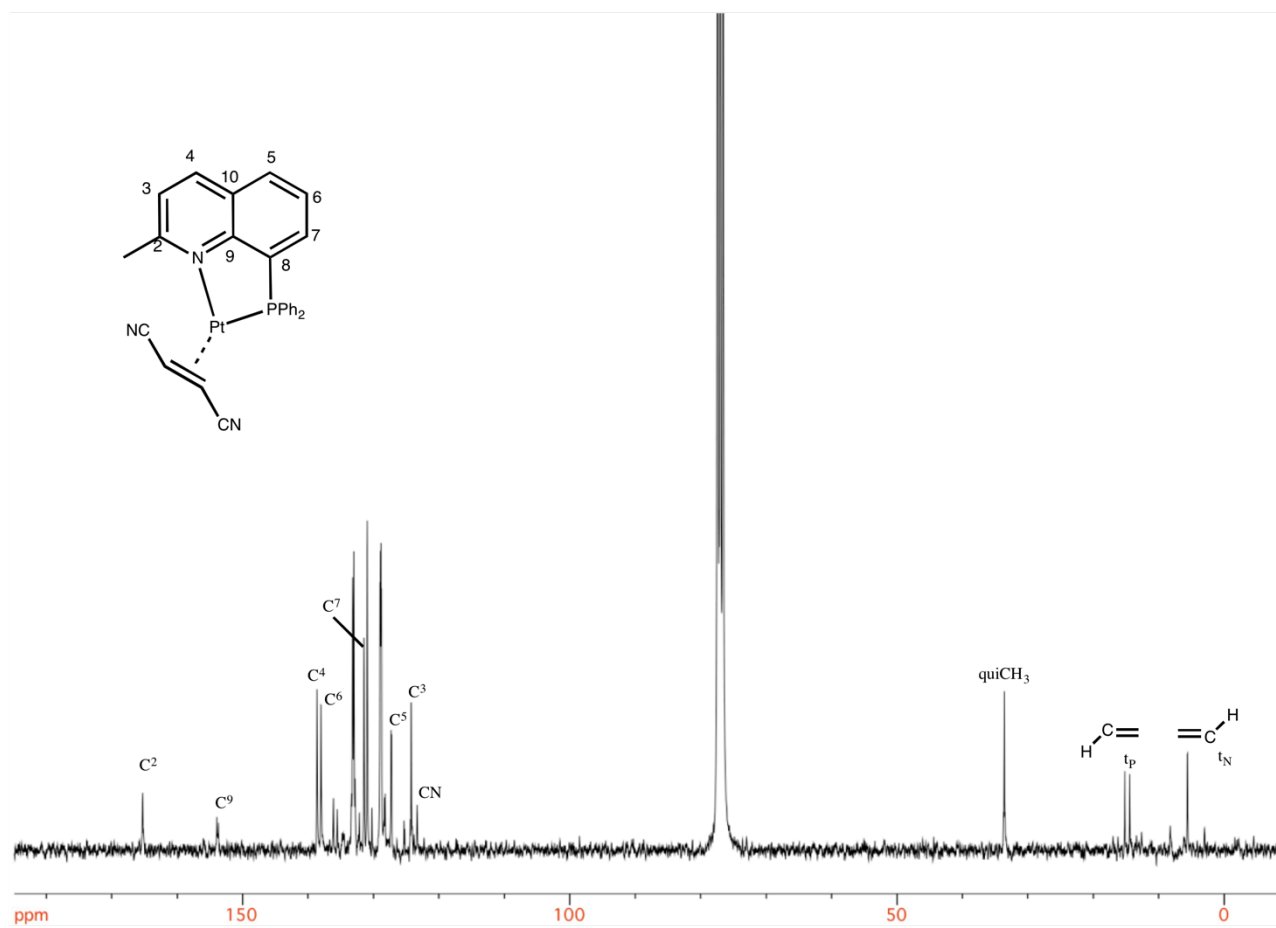
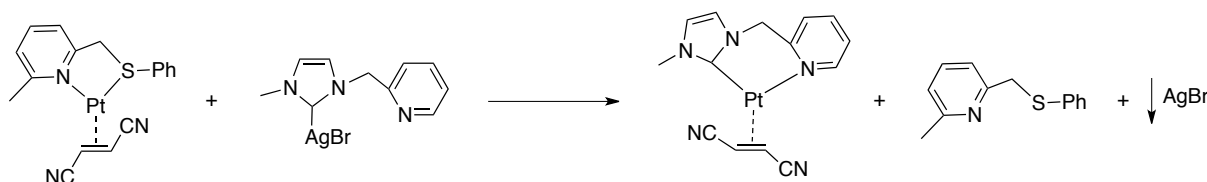


Figura 3.12 Spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di  $[(\text{DPPQ-Me})\text{Pt}(\eta^2\text{-fn})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 255 K.

### 3.2.3 Sintesi e caratterizzazione di complessi carbenici-N-eterociclici

L'interesse e l'ubiquità d'impiego dei carbeni N-eterociclici come leganti di supporto nei composti dei metalli di transizione, rappresentano una realtà consolidata nella chimica organometallica e nella catalisi omogenea degli ultimi anni. Essi vengono ormai frequentemente utilizzati in alternativa alle fosfine, in quanto in grado di garantire ai loro complessi una maggior tolleranza nei confronti dell'ossigeno e dell'umidità, e quindi in definitiva una maggior resistenza alla decomposizione anche in condizioni più drastiche o meno controllate.

Queste considerazioni sono state per noi di stimolo per tentare di sintetizzare dei complessi olefinici di Pt(0) che fossero dotati di questi innovativi leganti spettatori. Avvalendoci ancora una volta dell'esperienza acquisita dal gruppo di ricerca sui corrispondenti complessi di palladio<sup>[21]</sup>, si è ritenuto che la strategia sintetica più opportuna potesse prevedere l'utilizzo come precursori del complesso  $[(NSPM)Pt(\eta^2\text{-olefina})]$ , come fonte del frammento  $Pt(\eta^2\text{-olefina})$ , e dei derivati d'argento dei carbeni N-eterociclici, come fonti del legante di supporto. Tali complessi di argento sono noti, infatti, per la facilità con cui sono in grado di trasferire il legante carbenico ad altri centri metallici in condizioni operative particolarmente blande. La *driving force* del processo è rappresentata dalla precipitazione dell'alogenuro d'argento. Essi costituiscono l'alternativa più frequentemente impiegata quando non si può usare direttamente il carbene N-eterociclico libero.<sup>[22]</sup>



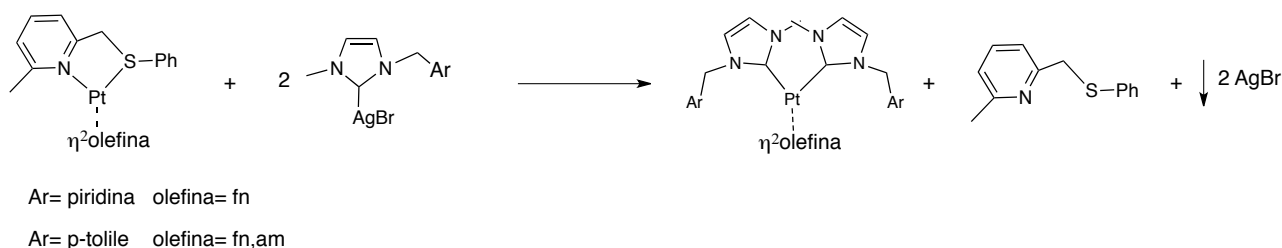
Schema 3.9 Sintesi  $[(CH_3IMCH_2Pyr)Pt(\eta^2fn)]$ .

L'idea iniziale era quella di preparare dei complessi in cui il legante spettatore fungesse da chelante ancorandosi al centro metallico sia con il dente piridinico sia con quello carbenico (Schema 3.9). In realtà, si è potuto constatare che anche lavorando con il corretto rapporto stechiometrico 1:1 tra il precursore di platino ed il complesso d'argento, si ottiene una miscela di prodotti (in rapporto circa 1:1) costituita dall'atteso complesso chelato e da quello con due molecole di legante carbenico, coordinate via carbonio. Questo esito ovviamente implica il consumo di tutto il composto d'argento e lascia nella miscela di reazione circa 1/3 del precursore di platino  $[(NSPM)Pt(\eta^2\text{-olefina})]$ .

Va detto che il processo si completa a temperatura ambiente in circa un'ora, dopo di che la composizione della miscela di reazione rimane inalterata.

E' probabile che anche in questo caso l'entrata di una seconda molecola di carbene sul complesso chelato formatosi in prima battuta sia un processo competitivo. Qualcosa del genere era già stato osservato per sistemi di palladio (II).<sup>[23]</sup> In ogni caso aggiungendo alla miscela di reazione un ulteriore equivalente del precursore di argento si ottiene come unico prodotto finale la specie bis-carbenica.

Si è quindi deciso di focalizzare i nostri studi su quest'ultima tipologia di composti, generalizzando quindi la sintesi riportata nello *Schema 3.10*.



**Schema 3.10** Complessi bis carbenici di Pt(0).

Il processo di transmetallazione richiede per ultimarsi, circa quattro ore in tutti i casi e il procedere della reazione è segnalato dal progressivo intorbidimento della soluzione a causa della precipitazione dell'argento bromuro. Quest'ultimo viene allontanato per filtrazione e i prodotti finali sono facilmente isolati per precipitazione in etere etilico. I complessi che presentano come olefina il fumaronitrile sono stabili allo stato solido e in soluzione, per tempi tali da permetterne un'esaustiva caratterizzazione NMR, mentre i complessi con anidride maleica si decompongono velocemente in soluzione.

Anche in questi casi l'analisi degli spettri NMR restituisce delle rassicuranti informazioni sulla struttura dei complessi finali. Innanzitutto negli spettri  $^1\text{H}$ NMR i rapporti d'integrazione dei segnali indicano la presenza di due leganti carbenici per ogni molecola di olefina. I protoni olefinici risuonano in un unico picco a 2 ppm (per l'identità dei due leganti spettatori monodentati) e il chemical shift molto basso è un'evidenza della forte capacità elettrondonatrice dei carbeni-N-eterociclici. Essi trasferendo, infatti, densità elettronica al centro metallico ne promuovono un'efficiente  $\pi$ -retrodonazione sull'alchene. Anche in questo caso la coordinazione dell'olefina è confermata dalla presenza dei satelliti dovuti all'accoppiamento con il  $^{195}\text{Pt}$ , sia per i protoni che per i carboni olefinici ( $J_{\text{Pt-H}} \approx 50$  Hz,  $J_{\text{Pt-C}} \approx 250$  Hz).

Per quello che riguarda invece la coordinazione dei leganti carbenici, essa trova una significativa conferma negli spettri  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR nei quali è rinvenibile il picco caratteristico del carbene coordinato a circa 180 ppm; la presenza dei due satelliti con una grande costante di accoppiamento  $J_{\text{Pt-C}} \approx 135$  Hz, non fa altro che confermare la diretta interazione con l'atomo centrale di platino.

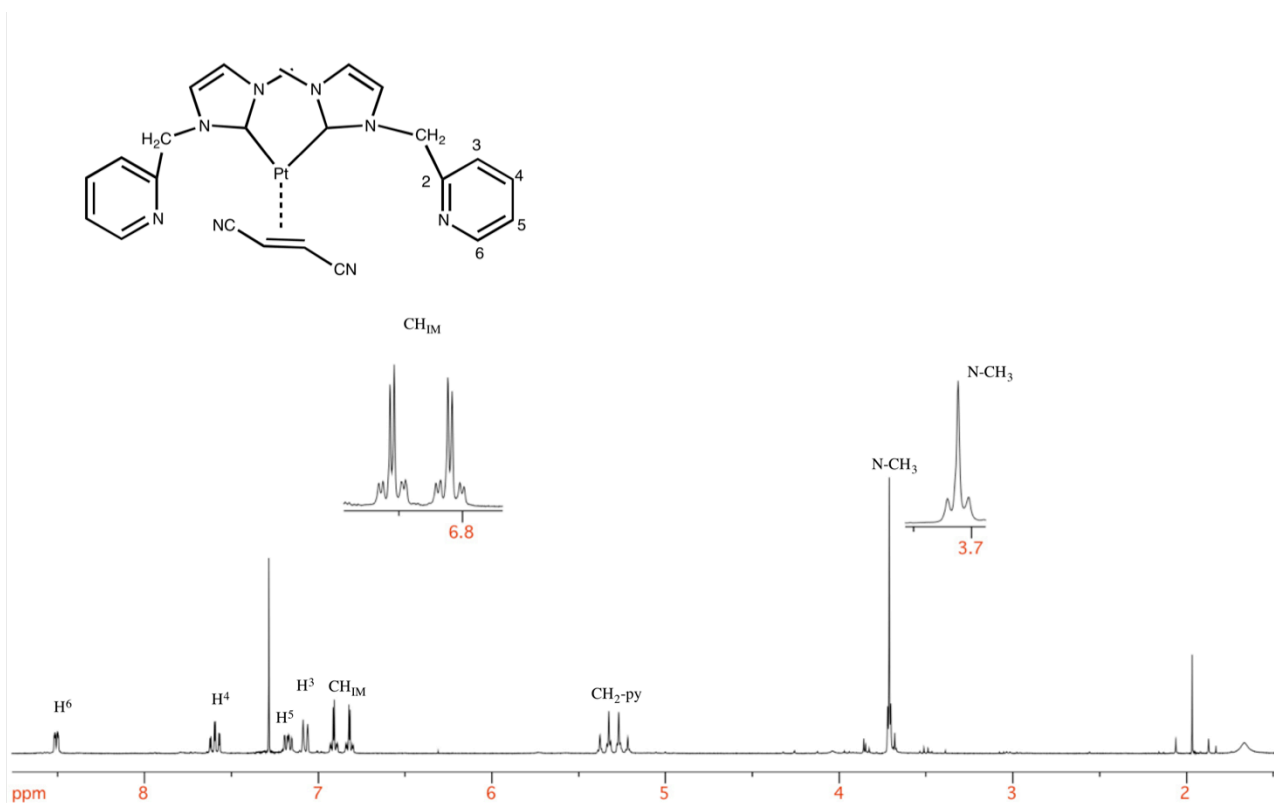


Figura 3.13 Spettro  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{Me-IM-CH}_2\text{Py})\text{Pt}(\eta^2\text{-fn})]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

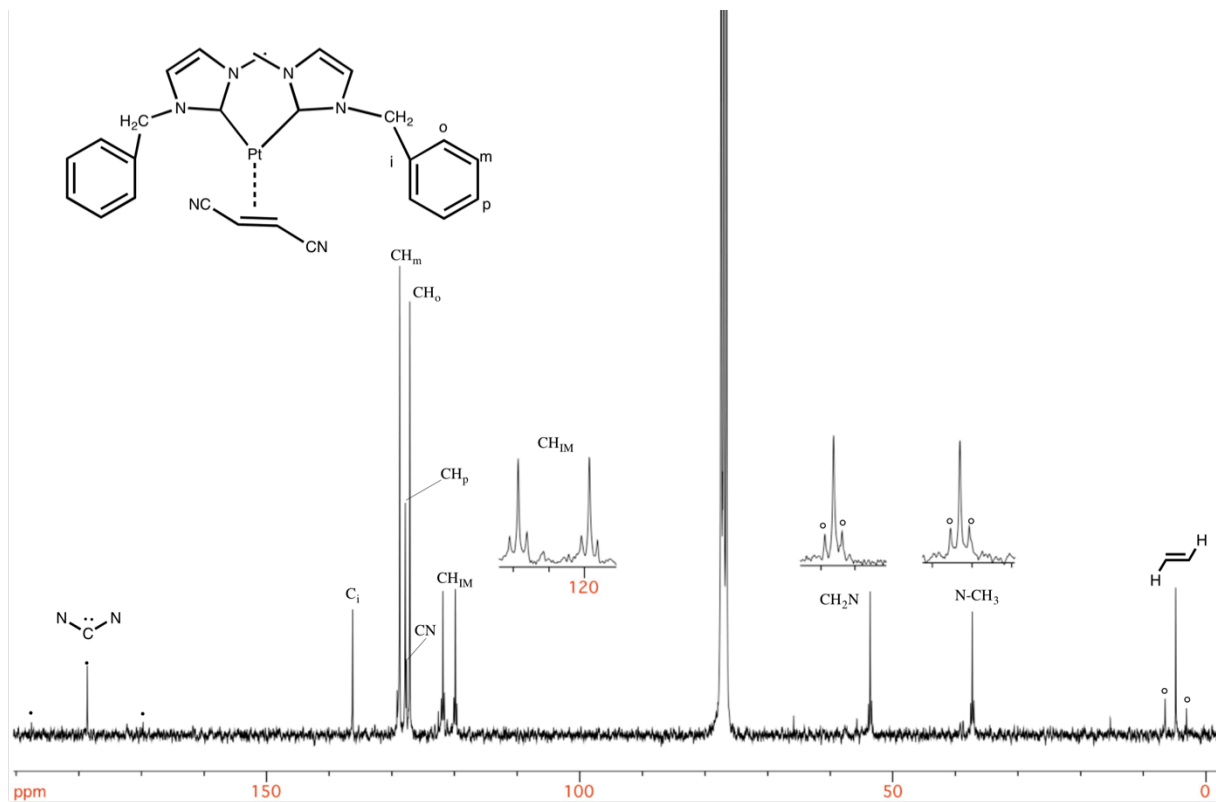
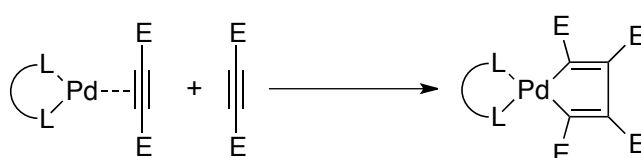


Figura 3.14 Spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di  $[(\text{Me-IM-CH}_2\text{Py})\text{Pt}(\eta^2\text{-fn})]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

### 3.3 Sintesi di complessi alchidici di Pt(0)

Incoraggiati dai risultati ottenuti nella sintesi dei complessi olefinici, si è deciso di sondare anche la possibilità di preparare complessi alchidici di Pt(0). L'esito, va detto subito non è però così scontato.

Infatti, pur considerando la maggior efficienza, a parità di condizioni, degli alchini rispetto agli alcheni di promuovere la  $\pi$ -retrodonazione e quindi in definitiva di stabilizzare il legame con il centro metallico, sovente, nei complessi di Pd(0) la coordinazione di una prima molecola di alchino è seguita da un processo di accoppiamento ossidativo che porta alla formazione di un composto palladaciclometallato (Schema 3.11).<sup>[24]</sup>

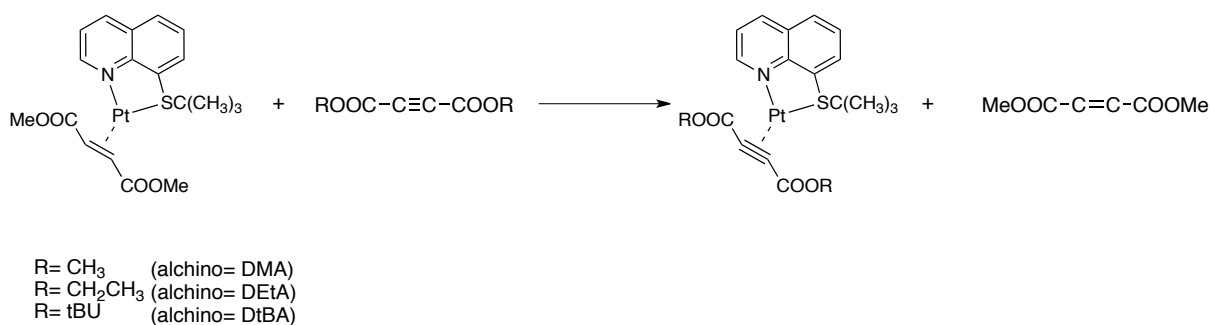


Schema 3.11 Formazione complesso palladaciclometallato

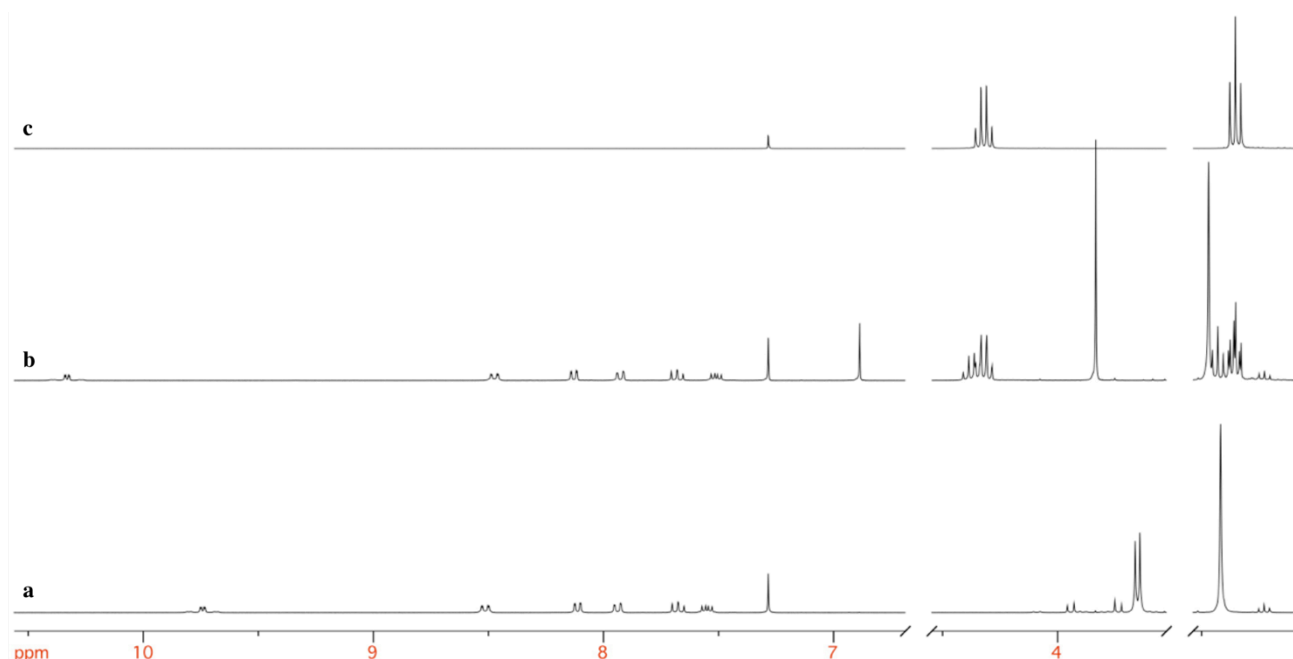
Questo comportamento è di gran lunga il più frequente a prescindere dal tipo di legante ancillare e anche prendendo la precauzione di lavorare in rigoroso rapporto stechiometrico (1:1) tra precursore di palladio e alchino.<sup>[25]</sup> Anche i complessi con i leganti tiopiridinici o tiochinolinici non si sottraggono a questa regola stringente.

Si è deciso pertanto di verificare se i derivati di Pt(0) fossero soggetti allo stesso tipo di comportamento; si sono condotti a questo proposito dei test preliminari in tubo NMR (Fig. 3.15).

Le reazioni seguite sono state le seguenti:



Schema 3.12 Sintesi complessi alchidici di Pt(0).



**Figura 3.15** Spettri  $^1\text{H}$ NMR reazione  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$  ( $1.6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) + DEtA ( $2.6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ) in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K **a**)spettro iniziale **b**)spettro miscela reazione dopo 10' **c**)spettro DEtA.

Si è potuto constatare che l'aggiunta di un leggero eccesso di alchino al composto di partenza di Pt(0) porta alla sostituzione dell'olefina e alla formazione selettiva dei complessi  $\eta^2$ -alchinici e questo a prescindere dall'ingombro sterico dei sostituenti della molecola di acetilene. Inoltre nelle condizioni sperimentali usate ( $10^{-2}$  M per entrambi i reagenti) la reazione si completa in pochi minuti. Successive aggiunte di alchino non sortiscono, anche dopo lunghi tempi di contatto, alcun effetto, permettendoci perciò di escludere la formazione dell'ipotetico platinaciclometallato. Va sottolineato che la questione non è del tutto generalizzabile e la scelta del composto di partenza è di fondamentale importanza. Infatti, utilizzando precursori aventi come olefina coordinata il fumaronitrile o l'anidride maleica, si ottengono, nelle stesse condizioni, miscele di prodotti di non facile identificazione. Identico risultato se come legante spettatore si sostituisce il TtBQ con il meno ingombrato TMQ.

Nel caso dell'alchino meno ingombrato (DMA) la sintesi è stata riprodotta anche in scala preparativa, il prodotto finale è stato facilmente isolato con una resa del 70%. La sua identificazione è basata principalmente sull'analisi dei suoi spettri NMR (Fig. 3.16 e 3.17).

Innanzitutto lo spettro  $^1\text{H}$ NMR evidenzia la presenza di tutti i segnali riconducibili al legante tiochinolinico. Essi risuonano a campi significativamente più bassi rispetto ai corrispondenti del legante libero. Particolarmente elevato è il chemical shift del protone  $\text{H}^2$  (in posizione *orto* all'atomo donatore di azoto) che risuona a 10.3 ppm, e mostra i due satelliti per l'accoppiamento con il  $^{195}\text{Pt}$  con una costante di accoppiamento  $J_{\text{Pt-H}} \approx 37.6$  Hz.

La coordinazione dell'alchino è indirettamente testimoniata dai due distinti segnali dei protoni dei sostituenti eterici  $\text{OCH}_3$ , conseguenza della ditopicità del legante spettatore tiochinolinico. D'altro canto nello spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR sono evidenti i segnali dei due carboni alchinici che cadono a 109.4 e 118.9 ppm, nettamente più bassi rispetto a quelli dell'alchino libero (152.5 ppm). Tale fatto è una conseguenza dell'elevata  $\pi$ -retrodonazione Pt-alchino.

Da ultimo va riportata la presenza negli spettri IR dell'intenso picco  $\nu_{\text{CO}}$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  relativi ai sostituenti esterei dell'alchino coordinato.

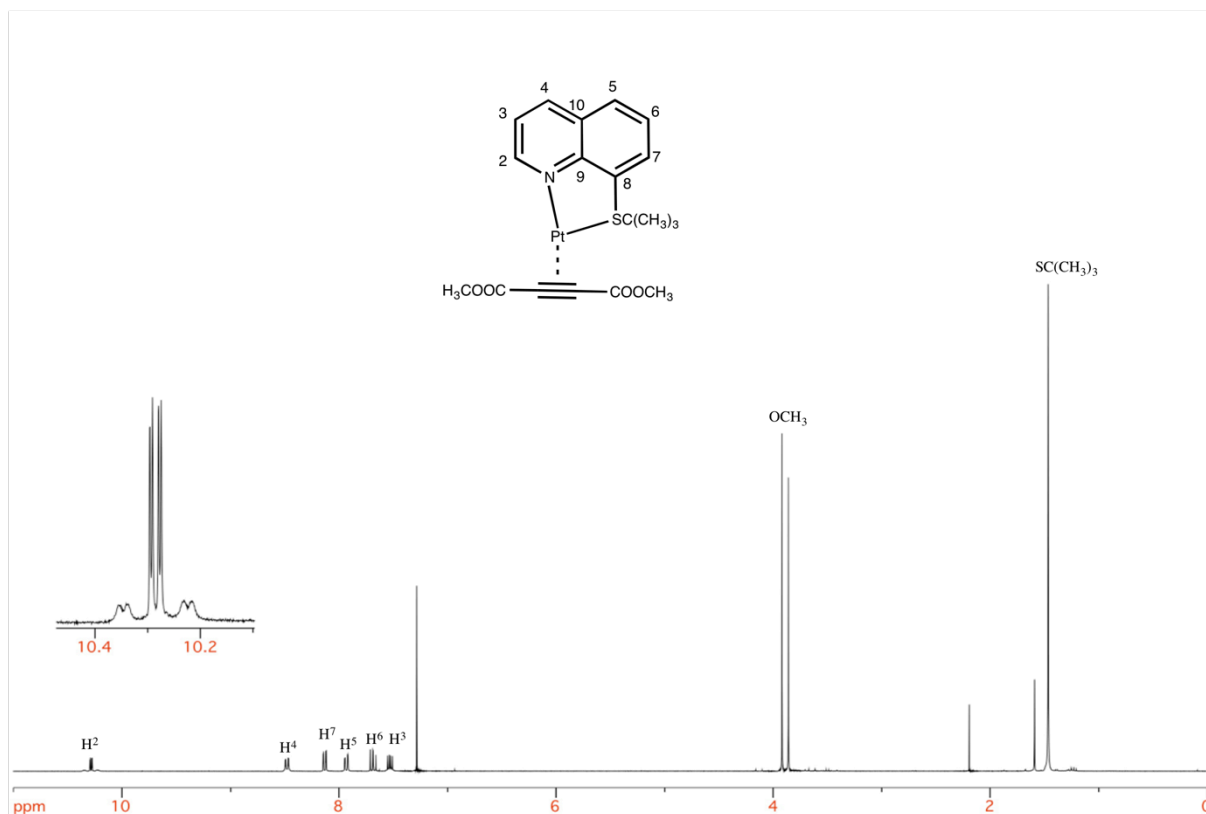


Figura 3.16 Spettro  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-DMA})]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

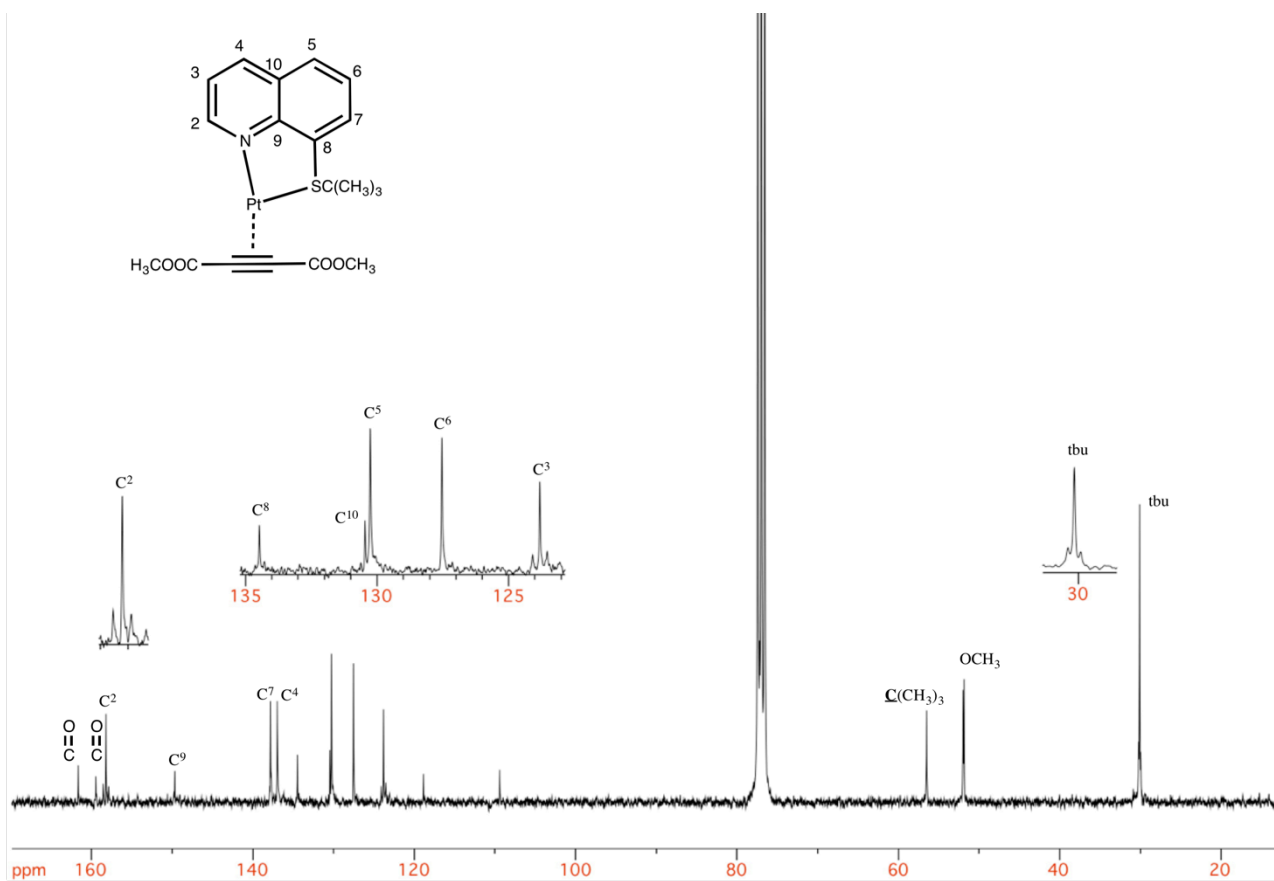


Figura 3.17 Spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-DMA})]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

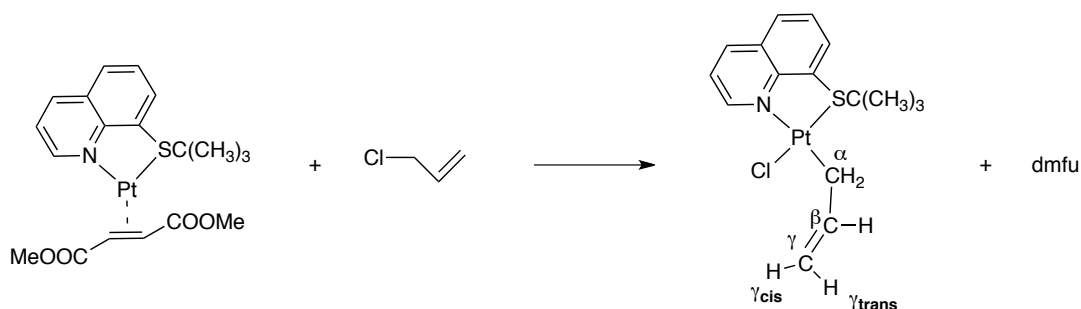
## 3.4 Reazioni di addizione ossidativa

I complessi dei metalli del gruppo 10, in stato di ossidazione zero, quando sono impiegati come catalizzatori omogenei, soprattutto nei processi di cross-coupling o negli etero cross-coupling, subiscono nella prima fase del ciclo una reazione di addizione ossidativa<sup>[26]</sup>, solitamente da parte di un alogenuro organico. Diventa perciò di generale interesse raccogliere delle informazioni che permettano di definire le caratteristiche e le modalità con cui questo tipo di processo si realizza.

E' questo il motivo per il quale si è deciso di intraprendere uno studio su reazioni di addizione ossidativa riguardanti la nuova classe di complessi di Platino (0) da noi sintetizzati; la particolarità di questo processo è, infatti, un requisito necessario (anche se non sufficiente) per poter progettare un impiego catalitico.

Essendo il nostro studio esplorativo abbiamo scelto i substrati potenzialmente più adatti tra quelli sintetizzati e la scelta è ricaduta sui due complessi (TtBQ)Pt( $\eta^2$ -dmfu) e (TtBQ-Me)Pt( $\eta^2$ -dmfu). Essi sono tra i più stabili, soprattutto per la presenza di un legante di supporto particolarmente ingombrato, e quindi tra i più facilmente manipolabili; allo stesso tempo sono sufficientemente reattivi nei confronti delle reazioni di addizione ossidativa perché tra le olefine più impiegate il dimetilfumarato è la più labile quindi la più disponibile a liberare i siti di coordinazione necessari ad alloggiare l'alogenuro organico. Per la scelta di quest'ultimo il criterio usato è stato quello della reattività, ripiegando infine tra quelli più efficienti commercialmente disponibili, vale a dire i cloruri allilici e propargilici.<sup>[27]</sup>

La prima reazione studiata è riportata nello *Schema 3.13*.



**Schema 3.13** Sintesi [(TtBQ)PtCl( $\eta^1$ allile)].

Il suo evolversi è stato monitorato mediante spettroscopia NMR osservando così che la reazione si completa in circa cinque ore mostrando la formazione di un unico prodotto. Riprodotta su scala preparativa tale reazione ha consentito infine di isolare il composto organometallico finale allo stato solido e di procedere quindi ad una sua caratterizzazione completa.



L'analisi degli spettri NMR (Fig. 3.18 e 3.20) permette di trarre le seguenti conclusioni circa la natura del complesso ottenuto.

- a. Il frammento allilico presenta aplicità  $\eta^1$ . Questo fatto è ben evidenziato dalla presenza nello spettro  $^1\text{H}$ NMR di quattro diversi segnali assegnabili a tale residuo organico, tre dei quali, con integrazione uno, cadono nella tipica zona dei protoni olefinici (4.7-6.1 ppm) e uno con integrazione due, nella zona dei protoni alchilici (2.9 ppm).

Il protone centrale ( $\text{H}_\beta$ ) è un multipletto per l'accoppiamento con i due protoni  $\text{H}_\alpha$  e i due protoni  $\text{H}_\gamma$ .

I due protoni  $\gamma$  sono diversi tra di loro trovandosi uno in *cis* e l'altro *trans* rispetto al protone centrale  $\text{H}_\beta$ , con il quale accoppiano con due diverse e caratteristiche costanti di accoppiamento rispettivamente di 9.9 e 17.1 Hz.

Infine, i due protoni  $\alpha$ , appartenenti al carbonio direttamente legato al centro metallico, risultano diastereotopici (per la vicinanza con un centro chirale rappresentato dal dente tioetereo) e originano un multipletto complesso (parte AB di un sistema ABC, dove C è il protone  $\text{H}_\beta$ ). Da notare che l'accoppiamento con il  $^{195}\text{Pt}$ , diverso per ciascuno dei due protoni, non origina i consueti satelliti ma, considerato il rapporto delle costanti di accoppiamento, un sistema più complesso che è tuttavia possibile simulare efficacemente (Fig. 3.19).

- b. L'aplicità  $\eta^1$  trova puntuale conferma anche dall'analisi dello spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: in esso si osservano, infatti, tre distinti segnali riconducibili ai tre atomi di carbonio del frammento allilico che risuonano rispettivamente a 146.2 ppm ( $\text{C}_\beta$ ), 107.1 ppm ( $\text{C}_\gamma$ ), e 1.3 ppm ( $\text{C}_\alpha$ ). Il chemical shift particolarmente basso di quest'ultimo carbonio è una diretta conseguenza del legame con il centro metallico, come lo è pure l'elevata costante di accoppiamento  $J_{\text{Pt-C}} = 580$  Hz.
- c. Il legante di supporto funge da chelante, come dimostrato dalla presenza di tutti i segnali attesi risuonanti a campi significativamente più bassi, sia negli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. L'elevato chemical shift del protone  $\text{H}^2$  (in *orto* all'atomo donatore di azoto) oltre a dimostrare, unitamente alla presenza dei due satelliti, la coordinazione del dente chinolinico con il centro metallico, ne evidenzia la posizione *cis* rispetto all'atomo di cloro. Questo conferma la geometria proposta per il complesso.<sup>[28]</sup>

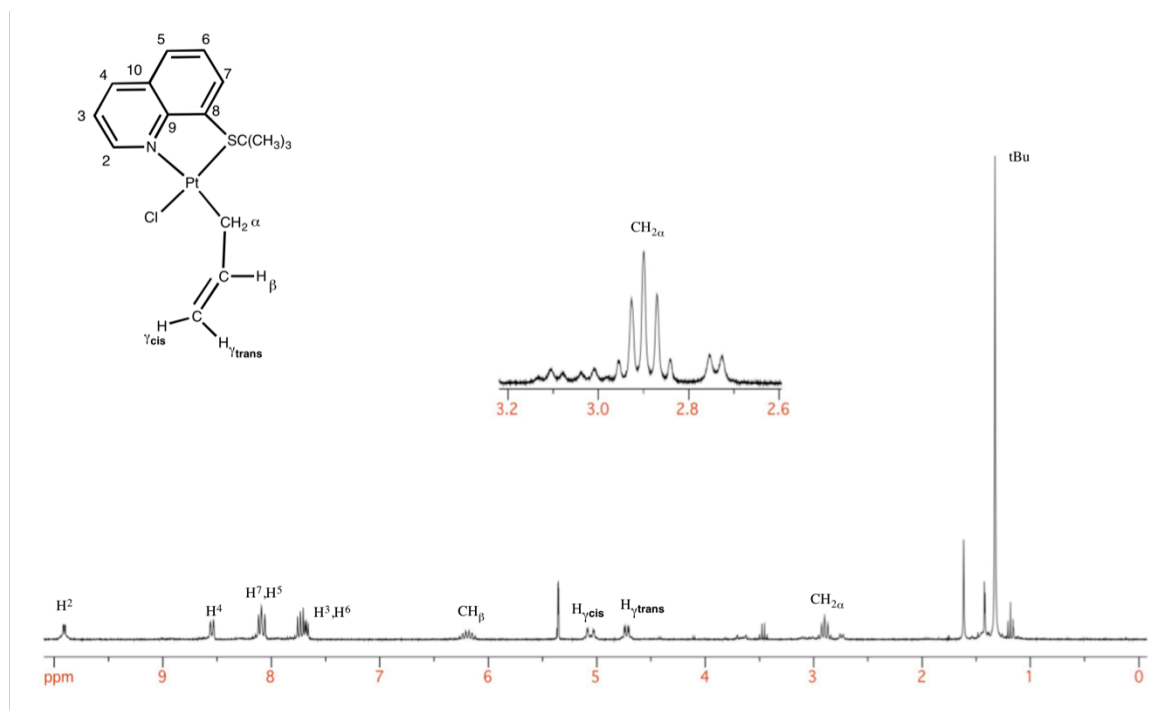


Figura 3.18 Spettro  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\text{Cl})(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)]$  in  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

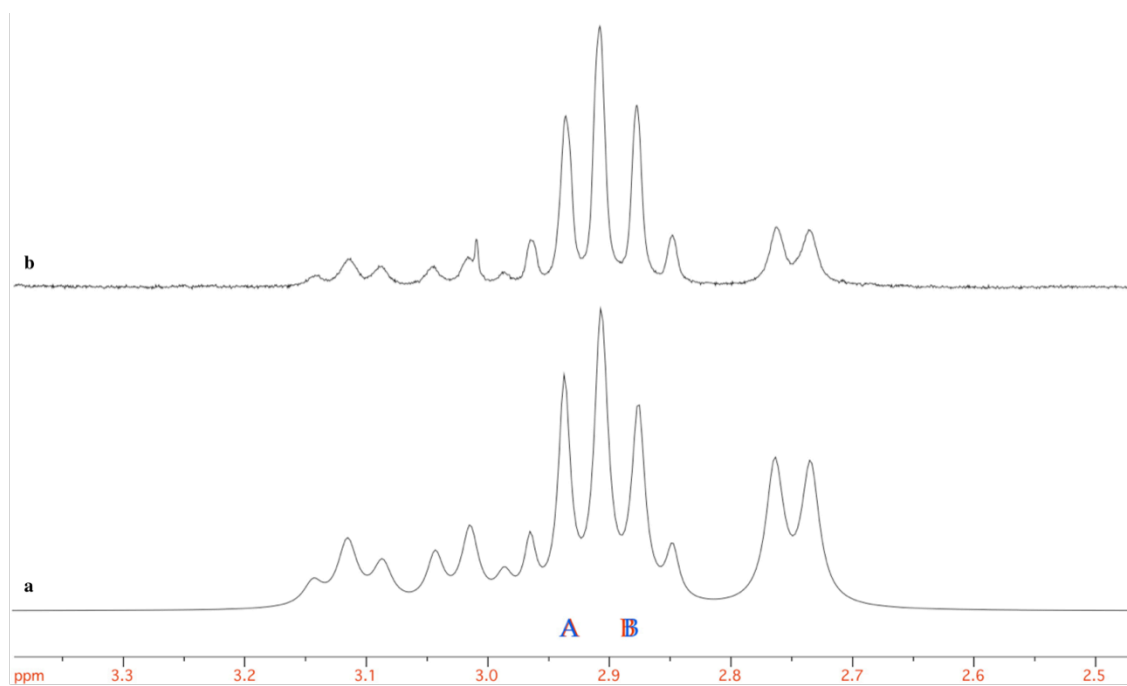


Figura 3.19 Estratto dello spettro  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\text{Cl})(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K: segnali dei protoni Pt-CH<sub>2</sub> a) spettro simulato b) spettro reale.

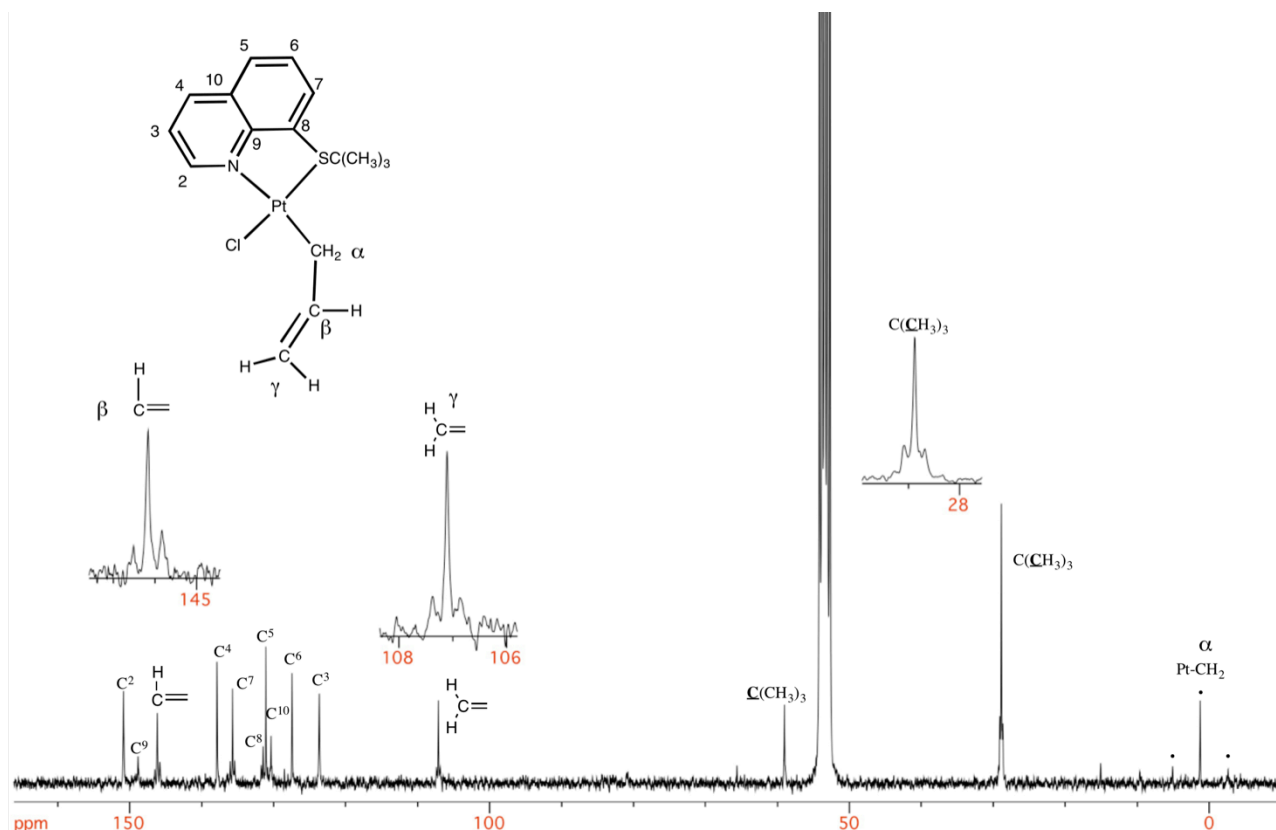


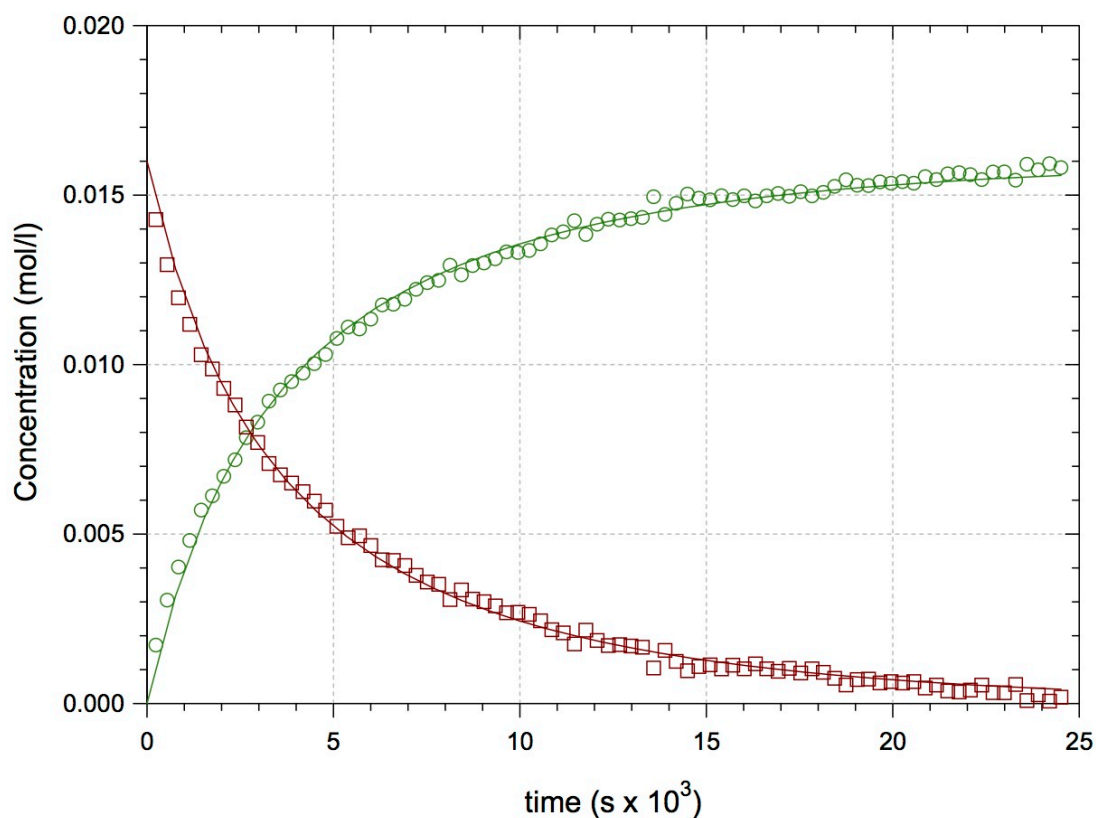
Figura 3.20 Spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\text{Cl})(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.

Va osservato che l'aplicità  $\eta^1$  è tutt'altro che scontata in considerazione soprattutto del fatto che per composti analoghi di palladio, il frammento allilico preferisce assumere la configurazione  $\eta^3$ , con conseguente fuoriuscita dello ione cloruro dalla sfera di coordinazione che va a fungere da controione nel complesso cationico risultante.<sup>[29]</sup>

E' stato possibile anche determinare la legge cinetica che governa questo processo seguendo in tubo NMR (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K) la variazione delle concentrazioni del complesso iniziale di Pt(0) ed il lento formarsi del composto di Pt(II) finale (Fig. 3.21). Si è potuto così stabilire che le variazioni di tali concentrazioni si accordano con una legge cinetica del II ordine, essendo in grado di soddisfare il seguente sistema di equazioni.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][all] \\ \frac{d[P]}{dt} = k_2[A][all] \\ [A]_0 = [A] + [P] \\ [all]_0 = [all] + [P] \end{array} \right.$$

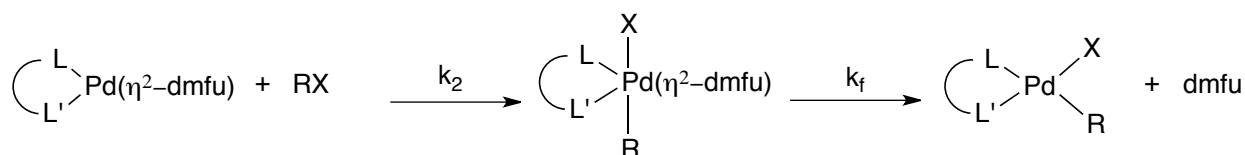
Dove [A], [P] e [all] rappresentano rispettivamente le concentrazioni nel tempo del composto iniziale di Pt(0), di quello finale di Pt(II) e di allilcloruro;  $[A]_0$  e  $[all]_0$  sono invece le concentrazioni iniziali dei due reagenti (pari rispettivamente a  $1.6 \times 10^{-2}$  M e  $2.4 \times 10^{-2}$  M).



**Figura 3.21** Andamento della concentrazione contro il tempo del complesso iniziale  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$  ( $\square$ ) e del complesso finale  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\text{Cl})(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)]$  ( $\circ$ ) durante la reazione di addizione ossidativa, seguita via  $^1\text{HNMR}$  (segnale del protone  $\text{H}^2$ ).

Dal trattamento dei dati è stato anche possibile definire il valore ottimizzato della costante di velocità del II ordine che è uguale a  $1.27 \cdot 10^{-2} \pm 0.04 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

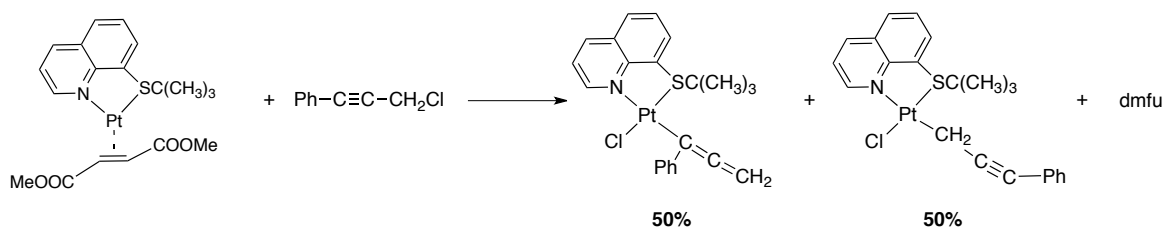
In analogia a quanto osservato per la stessa reazione condotta sull'omologo complesso di  $\text{Pd}(0)$  possiamo supporre che anche in questo caso il meccanismo di reazione sia caratterizzato da un primo stadio bimolecolare lento in cui avviene il processo di addizione ossidativa, con formazione di intermedio pentacoordinato, seguito da uno stadio veloce che prevede il rilascio della molecola di dimetilfumarato per generare il prodotto finale (Schema 3.14).<sup>[30]</sup>



**Schema 3.14** Meccanismo di reazione supposto

Va sottolineato che nel caso del palladio la costante cinetica  $k_2$  è pari a  $0.294 \pm 0.009 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , vale a dire di un ordine di grandezza più alta di quella da noi trovata per il platino. Questo fatto attesta e quantifica la maggior inerzia dei complessi di quest'ultimo elemento rispetto alle reazioni di addizione ossidativa.

La seconda reazione studiata prevede l'utilizzo dello stesso complesso e del substrato propargilico 3-cloro-1-fenil-propino.



Schema 3.15 Sintesi  $[(\text{TtBQ})\text{PtCl}(\eta^1\text{C}(\text{Ph})=\text{C}=\text{CH}_2)]$  e  $[(\text{TtBQ})\text{PtCl}(\eta^1\text{CH}_2\text{CCPh})]$ .

Come si può evincere dallo *Schema 3.15* la reazione, che impiega circa una decina di ore per ultimarsi, non è regioselettiva e produce una miscela dei due tautomeri allenilico e propargilico in rapporto sostanzialmente equivalente.

Sebbene su scala preparativa si riesca a isolare i prodotti come solidi, essi tendono a decomporsi in soluzione vanificando il tentativo di registrazione di uno spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. La natura dei prodotti è tuttavia definibile sull'analisi dello spettro  $^1\text{H}$ NMR (*Fig. 3.22*). In esso risulta evidente la presenza di due specie: raddoppiano infatti i segnali attribuibili al legante spettatore tiochinolinico. Tra questi vanno menzionati i picchi relativi ai protoni  $\text{H}^2$  che risuonano, in entrambi i tautomeri, a campi particolarmente bassi ( $\approx 10$  ppm) e testimoniano che l'azoto chinolinico coordina sul centro metallico, ponendosi in posizione in *cis* rispetto al cloro.

Nella specie propargilica diagnostico è il sistema AB (dotato di satelliti  $J_{\text{Pt-H}} = 100.7$  Hz) generato dai due protoni diastereotopici  $\text{Pt-CH}_2$ , localizzato nella zona alchilica tra 2.62-2.82 ppm.

Caratteristico, invece, dell'isomero allenilico è il segnale a 4.56 ppm, attribuibile al gruppo metilenico  $=\text{C}=\text{CH}_2$ .

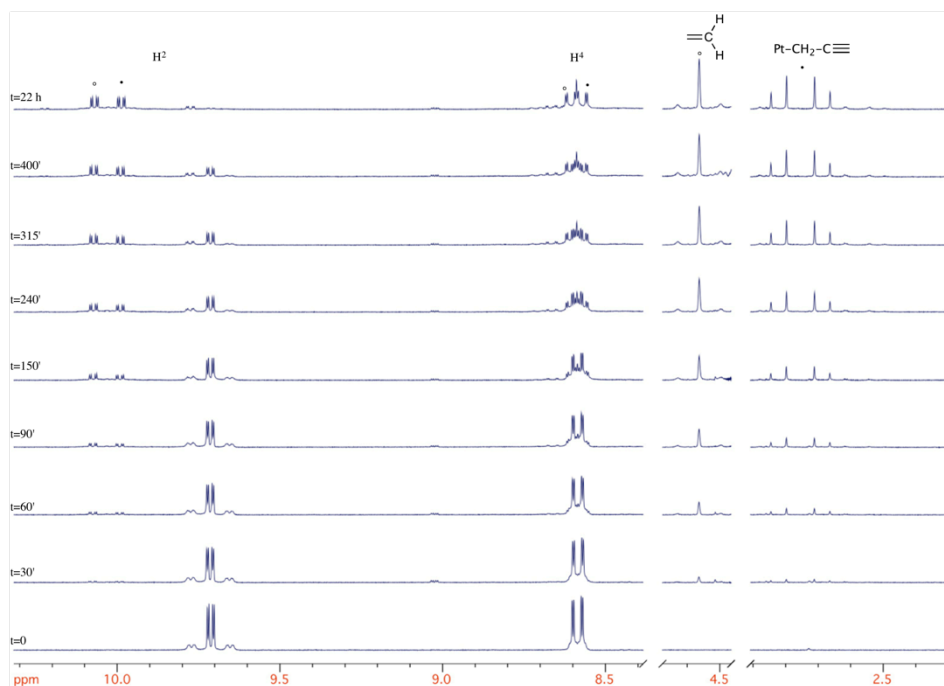
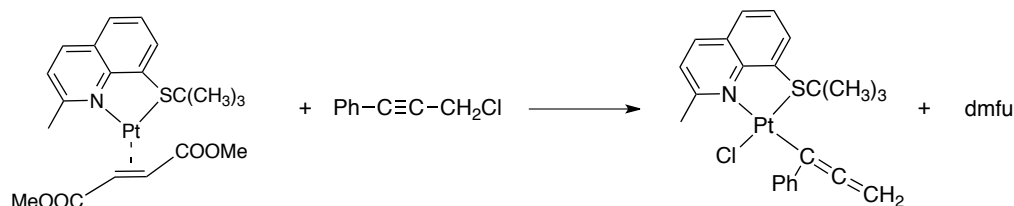


Figura 3.22 Estratto di spettri  $^1\text{H}$ NMR della reazione  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]+\text{Cl-CH}_2\text{-CCH}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.  
 •Tautomero propargilico ○Tautomero allenilico

Nello spettro IR sono rinvenibili i picchi a  $2187\text{ cm}^{-1}$  e  $1905\text{ cm}^{-1}$  attribuibili rispettivamente al tautomero propargilico e a quello allenilico.

La stessa reazione condotta con il legante tiochinolinico metilato in posizione 2 (TtBQ-Me) porta ad esiti diversi, dimostrandosi sostanzialmente regioselettiva generando il solo tautomero allenilico (Schema 3.16).



Schema 3.16 Sintesi  $[(\text{TtBQ-Me})\text{PtCl}(\eta^1\text{C}(\text{Ph})=\text{C}=\text{CH}_2)]$ .

Il prodotto ottenuto è facilmente isolabile dalla miscela di reazione e risulta inoltre sufficientemente stabile in soluzione da poterne effettuare una caratterizzazione esaustiva. Dallo spettro  $^1\text{H}$ NMR è innanzitutto evidente la coordinazione del legante di supporto come chelato. Particolarmente significativo in questo caso è l'innalzamento del chemical shift del sostituito metilico ( $\Delta\delta = 0.5$  ppm rispetto al legante libero) che conferma la coordinazione dell'azoto chinolinico e il suo posizionamento in *cis* all'atomo di cloro.

La natura allenilica del frammento organico risulta evidente dai protoni diastereotopici del gruppo  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}$  che risuonano a circa 4.6 ppm (sistema AB) e dallo spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR dai segnali riconducibili ai tre carboni allenilici a 68.9 ( $=\text{CH}_2$ ), 76.2 (Pt-C-Ph) e 204.7 ( $=\text{C}=\text{C}$ ).

Infine nello spettro IR è presente il picco (di media intensità) a  $1907\text{ cm}^{-1}$ , caratteristico del gruppo  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ .

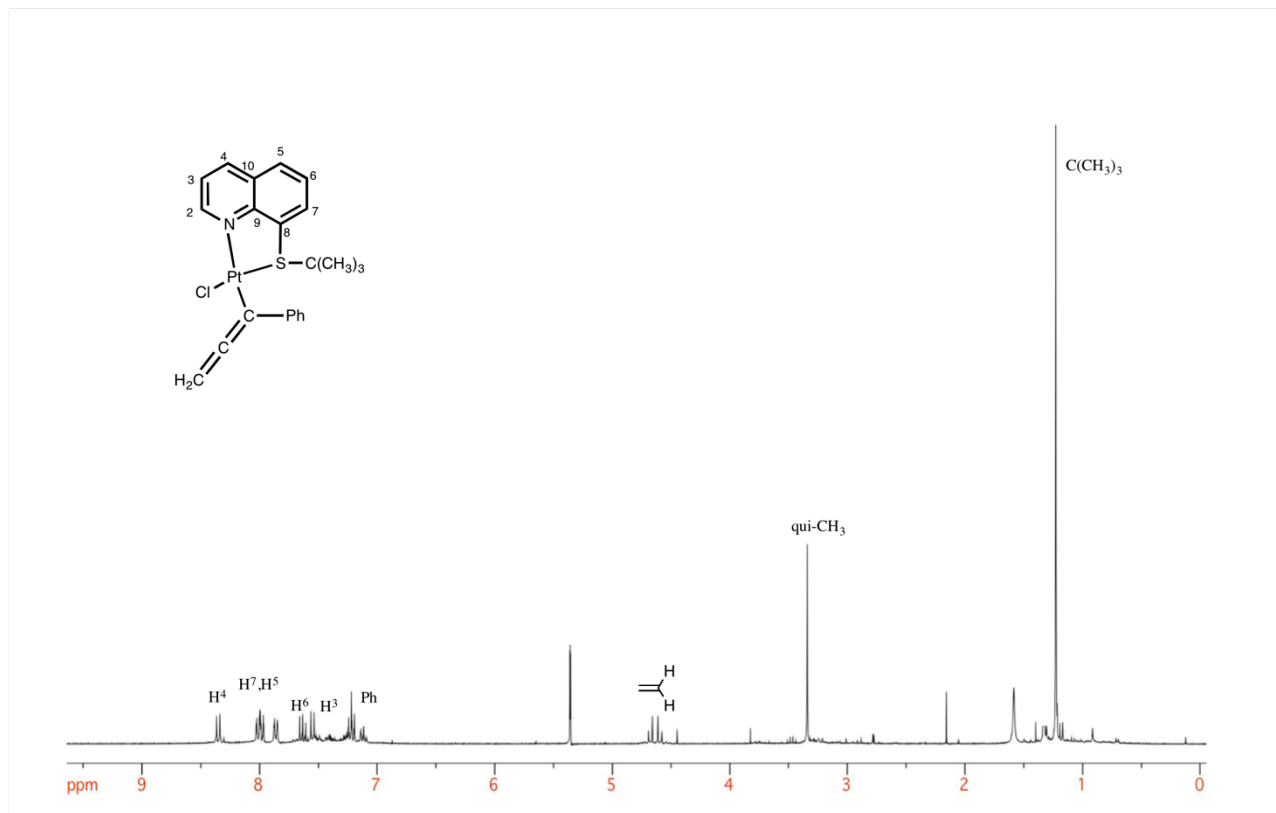


Figura 3.23 Spettro  $^1\text{H}$ NMR di  $[(\text{TtBQ-Me})\text{Pt}(\text{Cl})(\eta^1\text{-C}(\text{Ph})=\text{C}=\text{CH}_2)]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K.

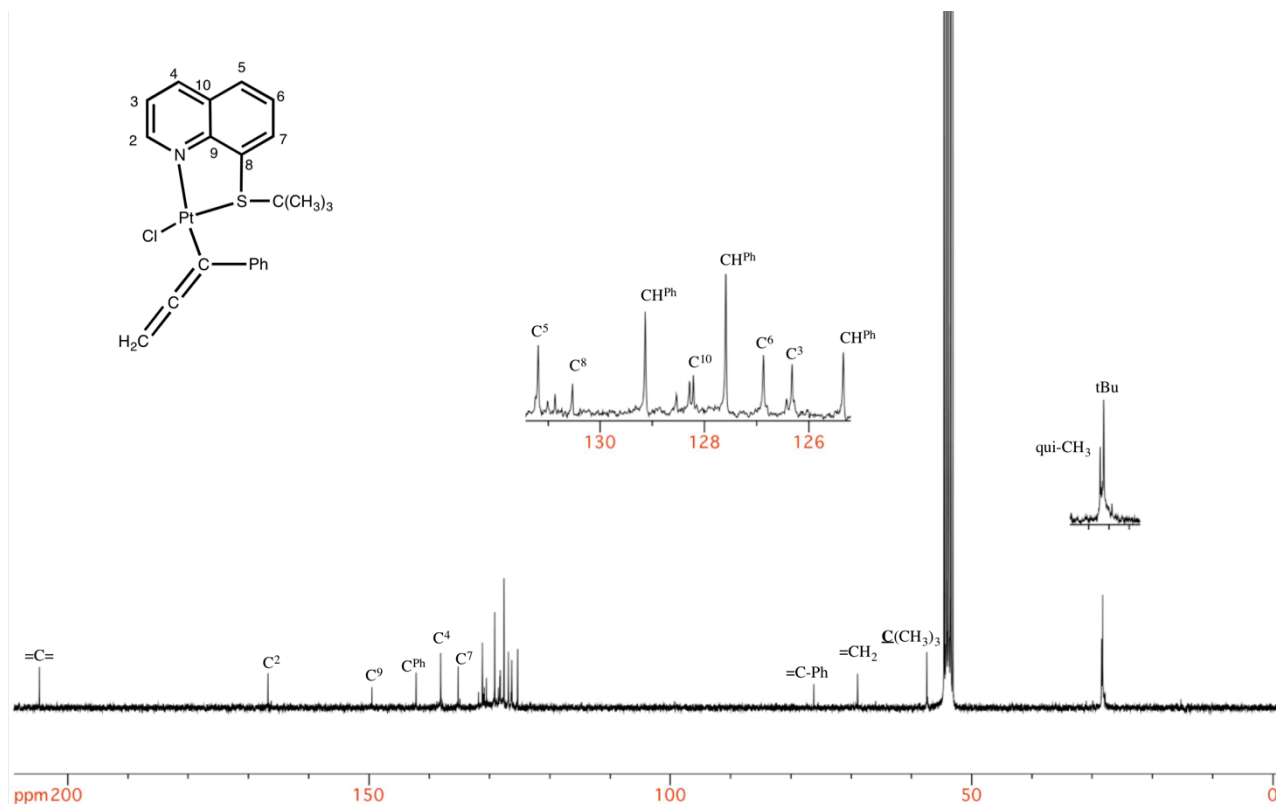


Figura 3.24 Spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di  $[(\text{TtBQ-Me})\text{Pt}(\text{Cl})(\eta^1\text{-C}(\text{Ph})=\text{C}=\text{CH}_2)]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 253 K.

Va segnalato che la stessa reazione condotta sull'omologo composto di  $\text{Pd}(0)$  porta ad una regioselettività praticamente invertita, con il derivato propargilico presente nella miscela di reazione in maniera preponderante (91%). Calcoli DFT finalizzati a calcolare le differenze di energia tra i due tautomeri sembra rendere ragione di questi esiti differenti. Infatti nel complesso con il platino l'isomero allenilico risulta più stabile di circa 0.5 Kcal/mol rispetto a quello propargilico, in quello con il palladio, viceversa, il composto propargilico è più stabile di circa 0.9 Kcal/mol.

## 3.5 Studi cinetici di reazioni di scambio olefinico

Nei processi catalitici in cui sono impiegati complessi metallici del gruppo 10 un aspetto cruciale è sempre rappresentato dalla facilità con cui possono essere liberati dei siti di coordinazione, per consentire l'accesso al centro metallico del substrato organico implicato nella reazione.

Se prendiamo in esame i complessi sintetizzati in questo lavoro di tesi, il legante candidato ad essere rilasciato per soddisfare questa esigenza è senz'altro rappresentato dall'olefina, il cui legame  $\pi$  con il centro metallico, pur rafforzato da una significativa  $\pi$ -retrodonazione, non ha di certo la forza di quello dei leganti chelati a struttura chinolinica. Ogni studio finalizzato a definire la facilità con cui l'olefina è rilasciata dal centro metallico può essere potenzialmente sfruttato in vista di un impiego catalitico di questi composti e per la comprensione del meccanismo con cui questo si esplica.

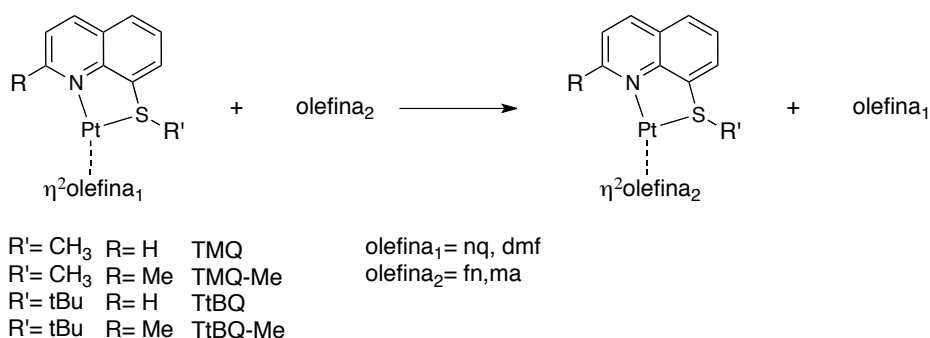
### 3.5.1 Determinazione costanti cinetiche

Nel presente lavoro la nostra attenzione è stata focalizzata sullo studio della cinetica di scambio olefina-olefina e olefina-alchino; questo processo ci permette, in qualche modo, di raccogliere, comparare e razionalizzare più informazioni possibili sulle velocità di rilascio delle olefine in dipendenza della loro natura e delle caratteristiche del legante spettatore del complesso di platino.

Alcuni studi preliminari realizzati in tubo NMR hanno consentito di appurare che il dimetilfumarato (dmf) e il naftochinone (nq) sono integralmente sostituiti usando solo un leggero eccesso tanto di anidride maleica (ma) che di fumaronitrile (fn), oltre che degli alchini dicarbossimetil-acetilene (DMA), dicarbossietil-acetilene (DEA), dicarbossiterzbutil-acetilene (DtBA); questo fatto conferma la minor efficienza, del resto già dimostrata su complessi di Pd(0), delle prime due olefine di stabilizzare i derivati di Pt(0).

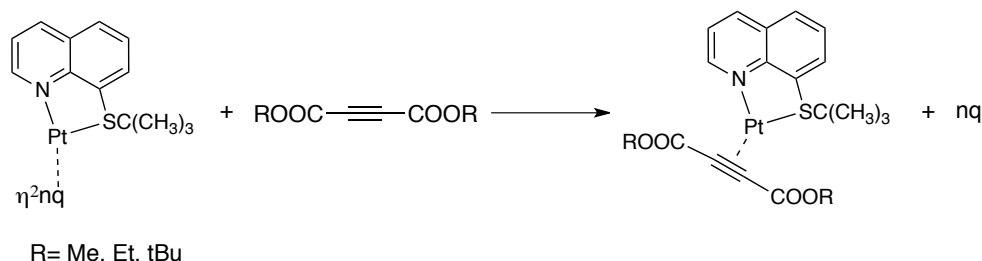
Ottenuta questa fondamentale informazione si è quindi intrapreso uno studio sistematico sulla cinetica di queste reazioni avvalendoci della spettrofotometria UV-visibile, tecnica più sensibile, veloce e versatile per il campionamento dei dati.

Nel dettaglio le reazioni da noi studiate sono riportate negli *Schemi 3.17 e 3.18*. Va sottolineato che ci si è limitati allo studio dei complessi con leganti tiochinolinici in quanto sono gli unici disponibili con il dimetilfumarato od il naftochinone coordinati. Si ritiene, tuttavia, che il set di dati desumibili dallo studio di queste reazioni sia in grado di fornirci una panoramica completa dell'effetto dei fattori sterici ed elettronici coinvolti nel processo.



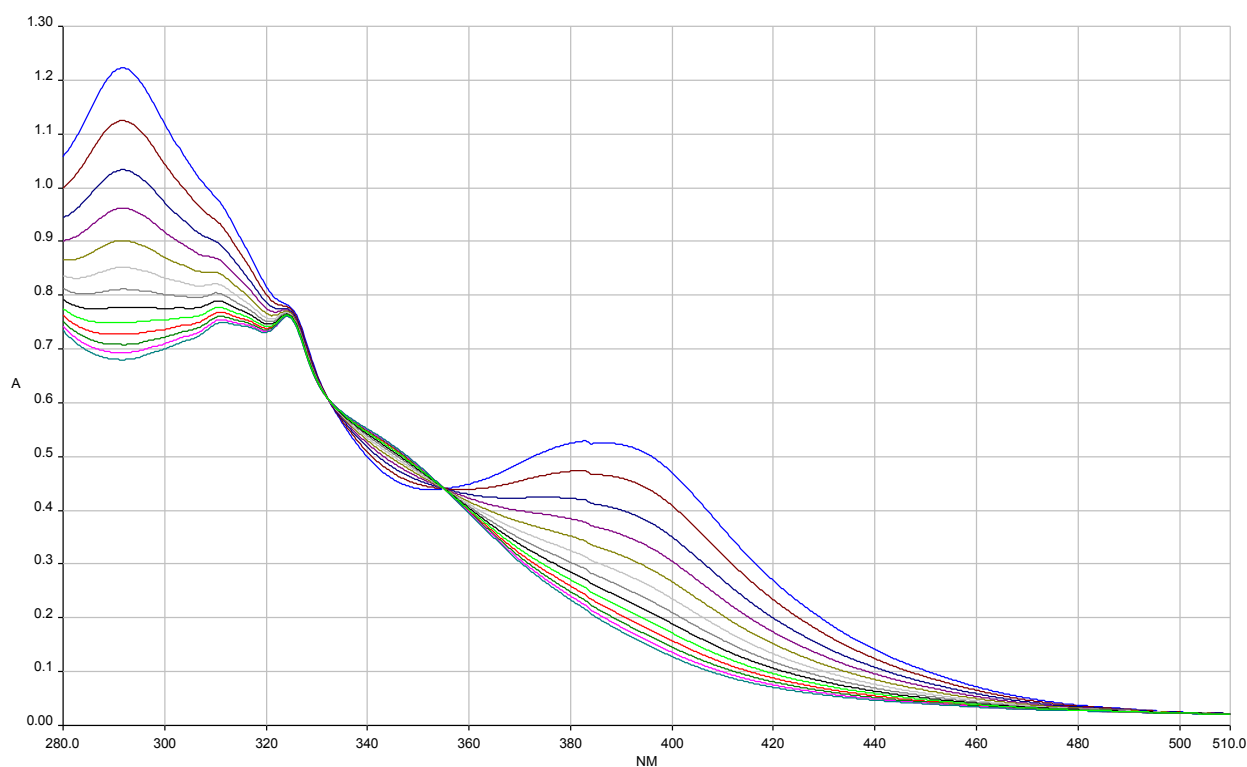
**Schema 3.17** Reazioni di scambio olefina/olefina





**Schema 3.18** Reazioni di scambio olefina/alchino.

Il procedimento da noi utilizzato per la raccolta dati prevede, in una prima battuta, di individuare la lunghezza d'onda a cui, di volta in volta, conviene lavorare in modo da avere la massima escursione spettrale nel corso della reazione. Questa informazione può essere desunta seguendo una reazione in un ampio intervallo di lunghezze d'onda (Fig. 3.25).



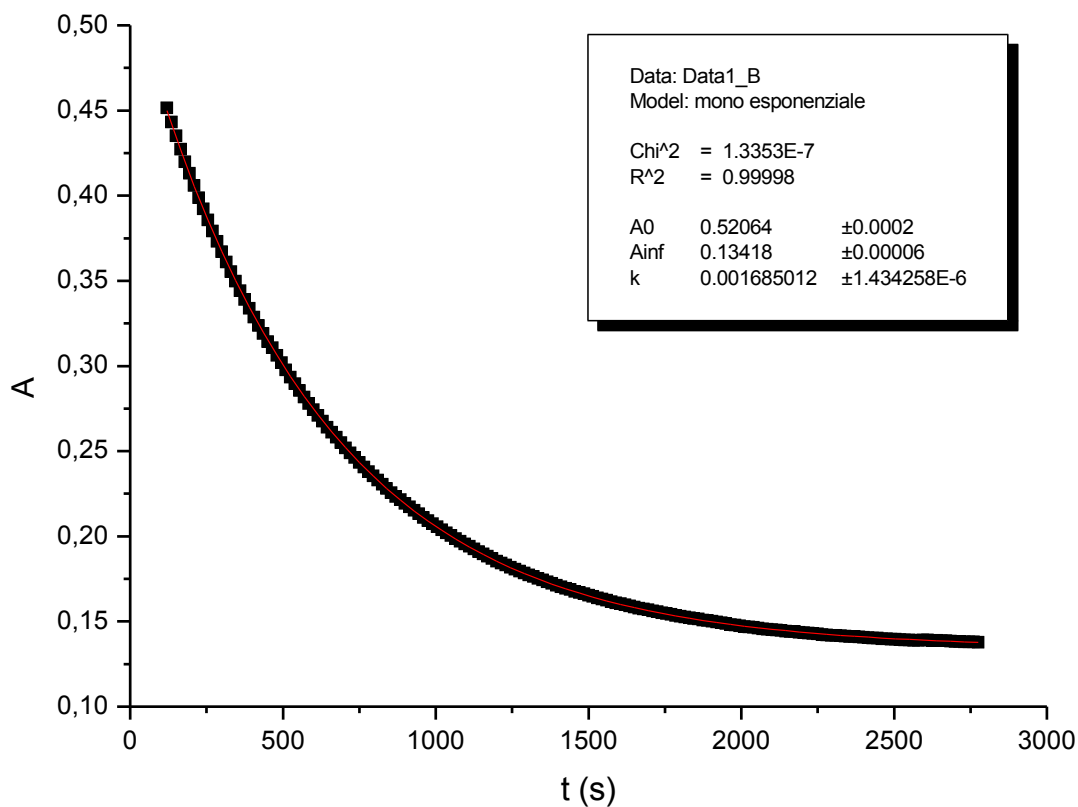
**Figura 3.25** Reazione esplorativa tra  $[(\text{TtBQ-Me})\text{Pt}(\eta^2\text{-nq})]$  e  $\text{fn}$  in  $\text{CHCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Una volta individuata la lunghezza d'onda di lavoro, sono state effettuate una serie di prove aggiungendo in cella una quantità di olefina o alchino entrante tali da risultare almeno 10 volte in eccesso rispetto alla concentrazione di complesso tiochinolico. Questo ci permette di poter considerare la loro concentrazione costante durante tutto l'evolversi della reazione.

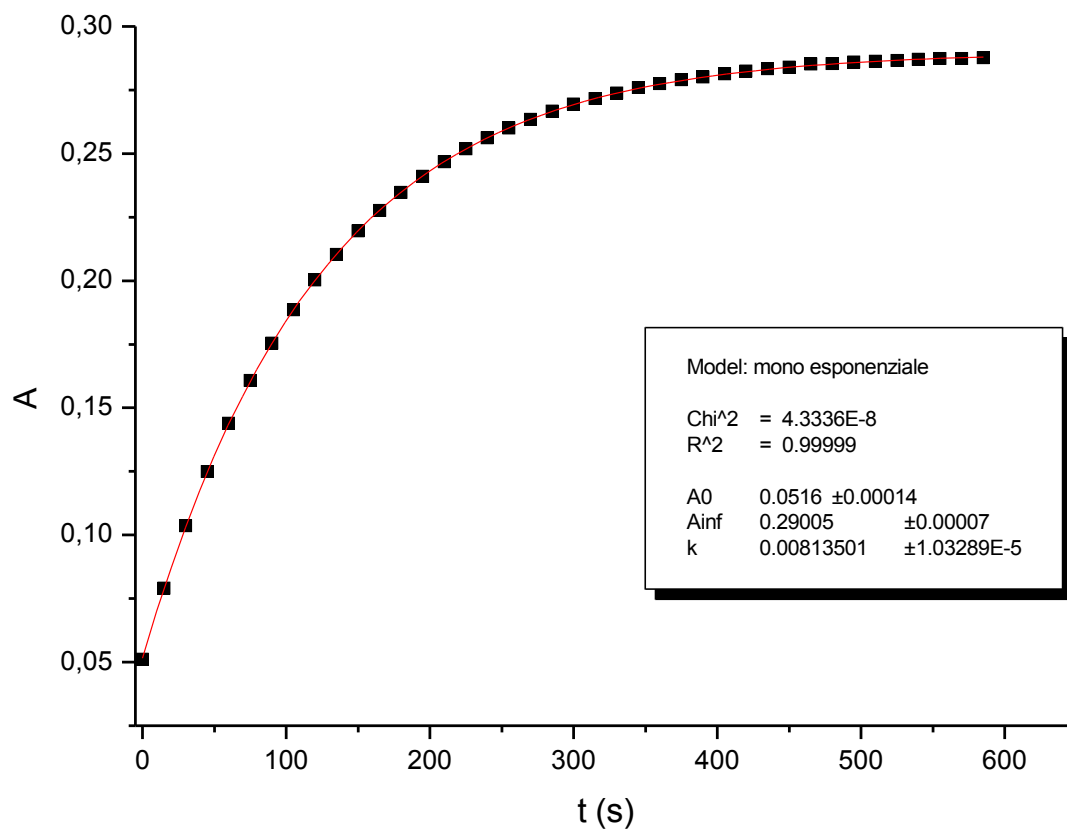
Si è potuto così provare che, in tutti quei casi in cui questa modalità operativa risulta attuabile, la variazione di assorbimento alla lunghezza d'onda prescelta registrata nel tempo, soddisfa una relazione di decadimento monoesponenziale del tipo:

$$A_t - A_\infty = (A_0 - A_\infty)e^{-tk_{obs}}$$

Dove  $A_0$  e  $A_\infty$  rappresentano rispettivamente i valori dell'assorbanza iniziale e quella finale.



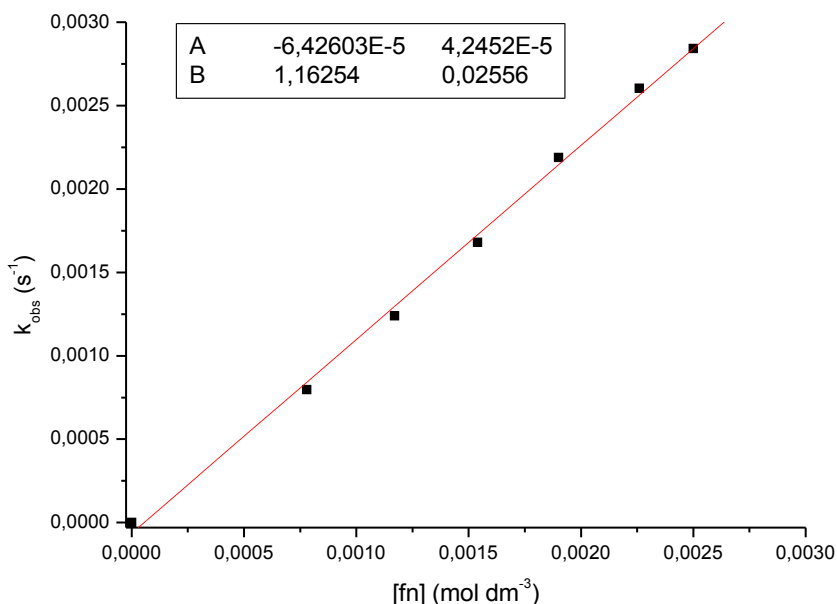
**Figura 3.26** Fitting assorbanza contro il tempo (s) della reazione:  $[(\text{TtBQ-Me})\text{Pt}(\eta^2\text{-nq})] (8 \cdot 10^{-5}\text{M}) + \text{fn} (1,54 \cdot 10^{-3}\text{M})$  in  $\text{CHCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda$  388 nm.



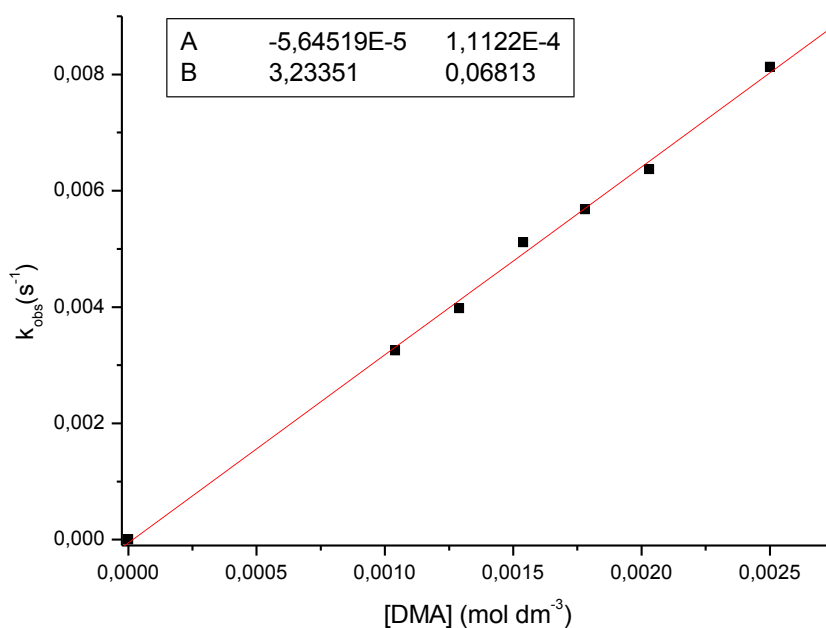
**Figura 3.27** Fitting assorbanza contro il tempo (s) della reazione:  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})] (1 \cdot 10^{-4}\text{M}) + \text{DMA} (6,25 \cdot 10^{-3}\text{M})$  in  $\text{CHCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda$  460 nm.

Questo significa che la dipendenza della legge di velocità dalla concentrazione di complesso olefinico di partenza è del primo ordine.

Ovviamente dalla regressione lineare dei dati raccolti è stato possibile determinare il valore ottimizzato della  $k_{\text{obs}}$  per ciascuna delle concentrazioni di legante entrante esplorato. Riportando poi in grafico i valori delle  $k_{\text{obs}}$  contro le rispettive concentrazioni di olefina/alchino entrante si può constatare che la funzione che meglio interpreta i dati ottenuti è quella di una retta passante per l'origine (Fig. 3.28 e 3.29).



**Figura 3.28** Fitting lineare della  $k_{\text{obs}}$  contro le concentrazioni di fn, reazione di scambio con [(TtBQ-Me)Pt( $\eta^2$ -nq)] a 25°C in CHCl<sub>3</sub>.



**Figura 3.29** Fitting lineare della  $k_{\text{obs}}$  contro le concentrazioni di DMA, reazione di scambio con [(TtBQ)Pt( $\eta^2$ -dmfu)] a 25°C in CHCl<sub>3</sub>.

Questa seconda evidenza ci permette di affermare che la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di olefina/alchino entrante è anch'essa del I ordine. Il valore della pendenza della retta desunto dal fitting lineare corrisponderà alla costante cinetica  $k_2$ , i cui valori riferiti a ciascuno degli alcheni/alchini utilizzati, sono compendati in *Tabella 3.3*.

Inoltre il valore non statisticamente significativo dell'intercetta dopo la regressione lineare, permette di escludere (o quantomeno considerare trascurabile) una via solvolitica parallela.

Possiamo a questo punto concludere che la legge di velocità che descrive le reazioni da noi studiate è del II ordine ed assume la forma:

$$-\frac{d[C]}{[t]} = k_2[C][ol_2]$$

Nel caso in cui il substrato insaturo entrante sia un alchino:

$$-\frac{d[C]}{[t]} = k_2[C][al]$$

Dove  $[C]$ =concentrazione complesso  $[ol_2]$ =concentrazione olefina entrante  $[al]$ =concentrazione alchino

Per poter tuttavia completare la nostra raccolta dei valori delle costanti cinetiche si è dovuto, in alcuni circostanze, cambiare l'approccio sperimentale al problema. Questo è accaduto in tutti quei casi in cui lavorare con almeno 10 volte in eccesso di olefina entrante precludeva la possibilità di monitorare i processi perché troppo veloci in tali condizioni. In tali situazioni si è dovuto perciò operare con rapporto di concentrazione complesso/olefina entrante prossimi allo stechiometrico, non più quindi nelle semplificate condizioni di pseudo primo ordine.

Partendo dal presupposto che la legge di velocità del secondo ordine fosse generalizzabile anche in questi casi, si sono fittati i dati di assorbanza contro il tempo utilizzando la funzione che descrive questa dipendenza:

$$[A] = \frac{[A]_0 - [A]_\infty \Delta_0}{[C]_0 e^{-k_2 \Delta_0 t} - [ol]_0}$$

Con  $[A]$ = assorbanza iniziale  $[C]_0$ = concentrazione iniziale complesso

$[A]_\infty$ =assorbanza finale  $[ol]_0$ = concentrazione iniziale olefina

$\Delta_0 = [C]_0 - [ol]_0$

Il fatto che i dati sperimentali si adattino bene a questa funzione, oltre a confermare la correttezza della nostra scelta, ci permette di determinare anche per questi processi particolarmente veloci, i valori delle costanti  $k_2$  (come media dei valori ottenuti in almeno 4 esperimenti condotti sullo stesso sistema) (*Tabella 3.3*).

### 3.5.2 Determinazione meccanismo reazione

Una volta stabilita sperimentalmente la legge di velocità il successivo passo è ipotizzare un ragionevole meccanismo di reazione che vi si accordi.

Il più semplice tra quelli proponibili, già formulato tra l'altro per reazioni analoghe di complessi di Pd(0)<sup>[30]</sup> e di Pt(0)<sup>[9]</sup>, è quello che prevede un processo monostadio associativo, che passa attraverso uno stadio attivato bis olefinico (o olefinico-acetilenico) a 18 elettroni. Una conferma di tali ipotesi ci deriva da uno studio condotto a temperatura variabile di una delle reazioni già prese sotto esame, vale a dire quella tra il complesso [(TtBQ)Pt(η<sup>2</sup>-nq)] con il dicarbossimetil-acetilene (DMA). I valori delle costanti cinetiche  $k_2$  determinate alle varie temperature sono riportati nella *Tabella 3.2*.

	15°C	25°C	35°C	45°C
<b>k (s<sup>-1</sup>)</b>	0.346±0.008	0.74±0.02	1.32±0.02	2.28±0.04

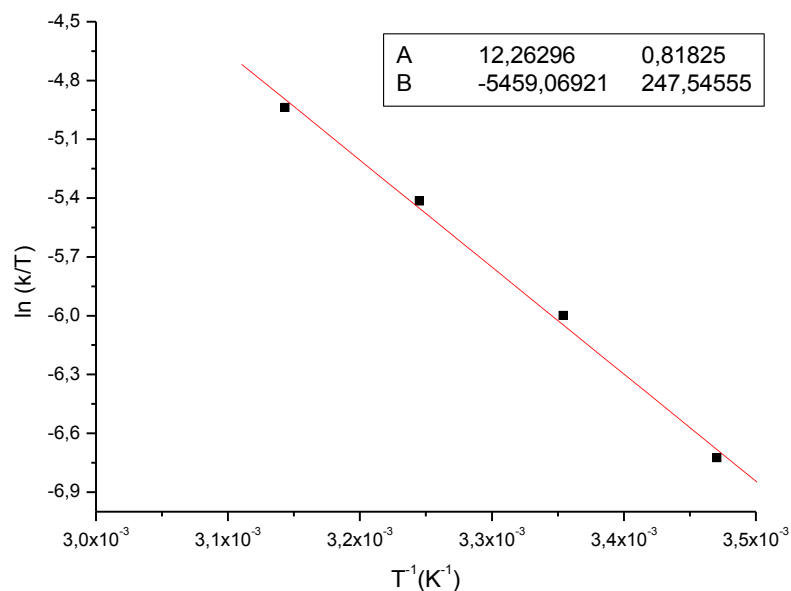
**Tabella 3.2** Costanti cinetiche determinate a varie temperatura per la reazione tra [(TtBQ)Pt(η<sup>2</sup>-nq)] e DMA.

Questi dati sono stati utilizzati per determinare dall'equazione di Eyring (*Equazione 3.1*) i valori di entalpia di attivazione  $\Delta H^\ddagger$  e di entropia di attivazione  $\Delta S^\ddagger$ .

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left(23.76 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

**Equazione 3.1** equazione di Eyring

Dal fitting lineare  $\ln(k/T)$  contro  $1/T$  (*Fig 3.3*) si sono ricavati i valori sperimentali di  $\Delta H^\ddagger=45\pm 2$  Kj/mole e di  $\Delta S^\ddagger=-95\pm 6$  J/mole. Il valore nettamente negativo dell'entropia di attivazione costituisce un importante indizio a favore del meccanismo associativo da noi sostenuto.



**Figura 3.30** Fitting lineare  $\ln(k/T)$  contro  $1/T$ .

### 3.5.3 Dati conclusivi prove cinetiche

I valori di  $k_2$  ottenuti per le reazioni tra i diversi substrati metallici e le olefine/alchini impiegati sono riportati nella *Tabella 3.3*.

	fn	am	DMA	DEA	DtBA
[(TMQ)Pt(nq)]	$(1.46 \pm 0.02) \cdot 10^3$	too fast	/	/	/
[(TMQ-Me)Pt(nq)]	$243.2 \pm 0.8$	$(2.51 \pm 0.03) \cdot 10^3$	/	/	/
[(TtBQ)Pt(nq)]	$43 \pm 1$	$150 \pm 2$	$0.74 \pm 0.02$	$0.500 \pm 0.006$	$0.243 \pm 0.004$
[(TtBQ-Me)Pt(nq)]	$1.16 \pm 0.02$	$32 \pm 1$	$0.264 \pm 0.003$	/	/
[(TtBQ)Pt(dmfu)]	$(2.27 \pm 0.03) \cdot 10^3$	too fast	$3.23 \pm 0.07$	/	/
[(TtBQ-Me)Pt(dmfu)]	$305 \pm 1$	/	$3.55 \pm 0.07$	/	/

**Tabella 3.3** Costanti cinetiche  $k_2$  ( $s^{-1}$ ).

Possiamo utilizzare a questo punto i dati raccolti per valutare quali siano i fattori in grado di influenzare la velocità del processo. Le conclusioni cui si può giungere sono riassunte nei seguenti punti.

- a.** L'ingombro sterico del legante spettatore influenza pesantemente la velocità di reazione. Si può notare, infatti, che passando dai leganti con sostituito metilico sullo zolfo (TMQ e TMQ-Me) ai rispettivi con sostituito terbutilico (TtBQ e TtBQ-Me) la costante di velocità diminuisce, a parità di olefina, di uno o due ordini di grandezza.

Parimenti l'introduzione di un sostituito metilico in posizione *orto* all'azoto chinolinico (da TMQ a TMQ-Me e da TtBQ a TtBQ-Me) ha lo stesso effetto deprimente sulla velocità di reazione. La diminuzione in questo caso si assesta a circa un ordine di grandezza.

- b.** Un ritardo di tipo sterico, seppur meno marcato, si riscontra anche nelle reazioni che riguardano il complesso (TtBQ)Pt( $\eta^2$ nq) con acetileni progressivamente più ingombrati.

Una diminuzione della velocità di reazione all'aumentare dell'ingombro sterico è, ovviamente, in perfetta sintonia con un meccanismo di tipo associativo come quello da noi proposto.

- c.** Per quanto riguarda l'olefina uscente, il dimetilfumarato è in grado di velocizzare maggiormente rispetto al naftochinone la velocità di sostituzione. Il fatto è probabilmente da imputarsi alla sua minor capacità elettroneattrattiva (già dimostrato in precedenti studi precedenti sul Pd(0)<sup>[33]</sup>, che contribuisce a destabilizzare meno lo stato attivato di-olefinico.

- d.** L'anidride maleica si rivela un gruppo entrante migliore rispetto al fumaronitrile (costante di velocità più elevate a volte di oltre un ordine di grandezza). Considerate le loro capacità di elettroneattrattive praticamente equivalenti<sup>[33]</sup>, il fatto è da attribuirsi a ragioni steriche.

- e. Il deciso rallentamento delle velocità di reazione che vedono implicati come gruppi entranti gli alchini è invece probabilmente da imputarsi a ragioni elettroniche. Essi sono, infatti, in grado di promuovere in maniera più efficiente, *ceteris paribus*, la  $\pi$ -retrodonazione rispetto alle olefine. In questo contesto, probabilmente, ciò contribuisce a destabilizzare lo stato attivato che deve coordinare contemporaneamente un'olefina ed un alchino.

# 4 CONCLUSIONI

Le considerazioni finali che si possono trarre a conclusione di questo lavoro di tesi possono essere riassunte nei seguenti punti.

- Sono stati sintetizzati e, completamente caratterizzati, una serie di nuovi complessi olefinici di Pt(0) dotati di leganti spettatori tiochinolinici. Si è tra le altre cose potuto accertare che il reciproco posizionamento dell'olefina e del legante spettatore è, all'origine del differenziarsi di ogni composto in una coppia di diastereoisomeri, ben individuabile negli spettri  $^1\text{HNMR}$  registrati a bassa temperatura.
- Sono state messe a punto due strategie di sintesi per preparare complessi con leganti spettatori fosfochinolinici  $[(\text{DPPQ})_2\text{Pt}(\eta^2\text{olefina})]$  e  $[(\text{DPPQ})\text{Pt}(\eta^2\text{olefina})]$ . Per la preparazione di quest'ultimo complesso chelato è stato necessario ricorrere all'intermediazione di nuovi precursori  $[(\text{NSPM})\text{Pt}(\eta^2\text{olefina})]$ , dei quali si sfrutta la labilità del legante ancillare tio-piridinico, 6-metil-2-(metiltiometil)piridina (NSPM) per poter introdurre in condizioni blande selettivamente una sola molecola del legante fosfochinolinico.
- Sono stati sintetizzati ed, esaustivamente caratterizzati, i primi complessi olefinici di Pt(0) con leganti di supporto carbenici N-eterociclici. Per la loro preparazione si è ricorso ad una reazione di transmetallazione che ha consentito di trasferire i leganti carbenici da un complesso di argento al platino, rimpiazzando il legante tiopiridinico labile dei precursori  $[(\text{NSPM})\text{Pt}(\eta^2\text{olefina})]$ .
- E' stata verificata la possibilità di sintetizzare dei nuovi complessi alchinnici di Pt(0) per scambio del dimetilfumarato coordinato sui complessi tiochinolinici  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$ . E' stato messo in evidenza che l'utilizzo di una quantità stechiometrica di alchino entrante è sufficiente a rimpiazzare totalmente l'olefina uscita.
- E' stato eseguito uno studio cinetico dettagliato delle reazioni di scambio olefina-olefina e olefina-alchino, sui complessi con leganti di supporto tiochinolinici. Questo studio ha permesso di stabilire che la legge di velocità è del secondo ordine con dipendenza tanto del complesso iniziale che dell'olefina/alchino entrante.

Tale risultato sottintende un meccanismo con un unico stadio associativo, confermato dal  $\Delta S^\ddagger$  significativamente negativo, e dal deciso rallentamento della velocità di reazione imposto dall'aumento di ingombro sterico del sistema (sia ad opera del legante spettatore che del gruppo entrante).

Le minori velocità di reazione registrate per l'entrata degli alchini sono invece da imputarsi alla loro maggior capacità elettrone-attrattiva che destabilizza lo stato attivato del processo.



- Sono state infine testate le reazioni di addizione ossidativa di alogenuri organici su complessi  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$  e  $[(\text{TtBQ-Me})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$ . Nel caso del substrato propargilico 3-cloro-1-fenilpropino, si è potuto constatare una regioselettività del processo nel caso del complesso  $[(\text{TtBQ-Me})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$ , a produrre esclusivamente il tautomero  $\eta^1$ -allenilico; mentre nel caso del complesso  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$  (con il legante di supporto non metilato in posizione orto all'azoto chinolinico) tale tautomero è presente in quantità equivalente con quello  $\eta^1$ -propargilico.

La reazione di  $[(\text{TtBQ})\text{Pt}(\eta^2\text{-dmfu})]$  con il cloruro di allile produce selettivamente il complesso  $\eta^1$ -allilico. Per questa reazione, monitorata mediante spettroscopia NMR, è stato anche possibile determinare la legge di velocità che risulta essere del secondo ordine, con dipendenza dalle concentrazioni sia del complesso iniziale sia dell'alogenuro di allile. Questo ci fa supporre che il meccanismo di reazione si espliciti, come per gli analoghi processi con complessi olefinici di Pd(0), passando attraverso un intermedio penta-coordinato.

Tutti i nuovi prodotti di addizione ossidativa sono stati accuratamente caratterizzati.

# 5 BIBLIOGRAFIA

- [1] E.Negishi, John Wiley & Sons, Handbok of organometallic chemistry for organic synthesis, **2002**.
- [2] T. Ishima, N. Matsuda, M. Hurata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics*, **1996**, 15, 713.
- [3] T. Sagawa, Y. Asano, F. Ozawa, *Organometallics*, **2002**, 21, 5879-5886.
- [4] G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F. Gordon, A. Stone, *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98, 3373.
- [5] G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F. Gordon, A. Stone, *Journal of the American Chemical Society*, 1978, 1839.
- [6] F.T. Koetzle, R.Bau, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2653.
- [7] P.T. Cheng, S.C.Nyburg, *Can J. Chem.*, **1972**, 50, 912.
- [8] L. Canovese, F. Visentin, *Inorganica Chimica Acta*, **2010**, 363, 2375-2386.
- [9] L.Canovese, F. Visentin, G. Chessa, C. Santo, P. Uguagliati, L. Maini, M. Polito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3696-3704.
- [10] L. Canovese, C. Santo, F. Visentin, *Organometallics*, **2008**, 27, 3577-3581.
- [11] L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, G. Chessa, V. Bertolasi, *Organometallics*, **2010**, 29, 3027-3038.
- [12] L. Canovese, F. Visentin, T. Scattolin, C. Santo, V. Bertolasi, *Dalton Trans*, **2015**, 44, 15049-15058.
- [13] D.K. Wicht, M.A. Zhuravel, R. V. Gregush, D. S. Glueck, I. A. Guzei, L. M. Lable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1998**, 17, 1412-1419.
- [14] L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, C. Levi, A. Dolmella, *Organometallics*, **2007**, 26, 5590-5601.
- [15] O. Doebner, W. Von Miller, *Ber.Dtsch*, **1881**, 14, 2812.
- [16] C. M. Leir, *J.Org. Chem. (vol.42)*, **1977**, 5, 911-913
- [17] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2a edizione, **2012**, p.1201.
- [18] K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1974**, 169.
- [19] L.Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, A. Dolmella, *J. Organometallics.*, **2000**, 601/1, 1-15.
- [20] L. Canovese, G. Chessa, F. Visentin, P. Uguagliati, *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248, 945-
- [21] L. Canovese, F. Visentin, C. Claudio, *Inorganica Chimica Acta*, **2014**, 421, 326-334.
- [22] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251, 642-670.
- [23] L. Canovese, F. Visentin, T. Scattolin, C. Santo, V. Bertolasi, *J Organomet. Chem.*, **2015**, 794, 288-300

- [24] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, C. Levi, A. Dolmella, *Organometallics*, **2005**, 24, 5537-5548.
- [25] L.Canovese, F. Visentin, C. Claudio, A. Dolmella, *J.Org. Chem.*, **2009**, 694, 411-419.
- [26] R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metal*, Wiley Interscience, New Jersey, **2005**, cap.9.
- [27] Handbook of Organometallic Chemistry for Organic Synthesis, Wiley Interscience, New York, Vol.1, **2002**.
- [28] T. Scattolin, F. Visentin, C. Santo, V. Bertolasi, L. Canovese, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 11560-11567.
- [29] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, A. Pesce, *J.Org. Chem.*, **1998**, 566, 61-71.
- [30] L.Canovese, F. visentin, C. Biz, T. Scattolin, C. Santo, V. Bertolasi, *J. Org. Chem*, **2015**, 786, 21-30.
- [31] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, P. Uguagliati, A. Dolmella, *J.Org. Chem.*, **2000**, 601, 1-15.
- [32] L.Canovese, F. Visentin, G. Chessa, C. Santo, P. Uguagliati, L. Maini, M. Polito, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 3696-3704.
- [33] L. Canovese, F. Visentin, C. Santo, *Inorganica Chimica Acta*, **2010**, 363, 2375-2386.