



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex
D.M. 270/2004*)
in chimica

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Sintesi e caratterizzazione di complessi eterobimetallici a base di elementi dei blocchi *d* e *f*.

Relatore

Ch.mo Prof. Albertin Gabriele

Correlatori

Dott. Bortoluzzi Marco

Dott. Battistel Dario

Dott. Enrichi Francesco

Laureando

Riccardo Rumonato

Matricola 805710

Anno Accademico

2012 / 2013

Indice

1	INTRODUZIONE	2
1.1	Complessi eterobimetallici d/f	3
1.1.1	Proprietà luminescenti dei lantanidi Ln e dei complessi Ln-M(d).	3
1.1.2	Complessi luminescenti Re-Ln e Pt-Ln con 2,2' bi piridina (Bpym) come legante a ponte.	10
1.1.3	Complessi Cr(III)/Ln(III).	11
1.1.4	Commutazione redox di luminescenza: interruttori molecolari.	16
1.1.5	Complessi elicati d/f.	20
1.1.6	Fe/Gd in MRI.	23
1.1.7	Bioconiugato Vit. B12.	25
1.1.8	Sistema Eu/Cu/(s)-alanina.	26
1.2	Leganti.	28
1.2.1	1,10-fenantrolin-5,6-dione.	28
1.2.2	3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato.	38
1.3	Scopo della tesi.	42
2	PARTE SPERIMENTALE	43
2.1	Reagenti e solventi.	43
2.2	Calcoli computazionali.	43
2.3	Strumentazione.	44
2.4	Preparazione dei leganti.	45
2.4.1	1,10-fenantrolin-5,6-dione (Phd).	45
2.4.2	3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato [K(pyacac)].	46
2.5	Preparazione dei complessi precursori.	47
2.6	Sintesi dei nuovi complessi.	53
3	RISULTATI E DISCUSSIONE	63
3.1	Complessi con il legante 1,10-fenantrolin-5,6-dione.	63
3.2	Studi elettrochimica sui derivati di renio del legante Phd.	85
3.3	Complessi con il legante pyacac.	91
4	CONCLUSIONI	100
5	BIBLIOGRAFIA	101

1. INTRODUZIONE:

Negli ultimi anni molti gruppi di ricerca si sono concentrati sulla sintesi e sullo studio della reattività e delle proprietà di nuovi complessi eterometallici d/f a causa delle loro peculiari caratteristiche e delle possibili applicazioni in molteplici campi. Infatti, l'uso di complessi eterometallici d/f si estende ad una vasta gamma di settori, con applicazioni che vanno dalla biologia^[1,2] (modellazione di siti attivi di enzimi e sintesi di bioconjugati di molecole biologicamente attive), alla medicina diagnostica^[3] (nuovi agenti di contrasto in *magnetic resonance imaging* MRI ad alta efficienza e studi rillassometrici in MRI), alla formulazione di nuovi composti con proprietà fisiche modulabili per applicazioni tecnologiche (elementi fotoattivi in sistemi ottici^[4], interruttori molecolari^[5,6], amplificatori di segnale nella regione NIR in fibre ottiche a base di silicio^[7], materiali magnetici^[8] e/o luminescenti^[9]). Parallelamente, la ricerca sta indagando i meccanismi d'interazione tra i metalli presenti in questi composti al fine di predirne le proprietà chimico-fisiche.

I complessi eteropolimetallici sono caratterizzati dalla presenza di due o più centri metallici appartenenti a blocchi diversi (d/f), i quali possono essere interconnessi da uno o più leganti a ponte o da un legante bi- o poli-dentato, quest'ultimo in grado di coordinare selettivamente gli ioni metallici in siti specifici sfruttando la loro diversa affinità verso determinati atomi donatori.

Le proprietà che manifestano questi composti misti d/f non sono in genere semplicemente dovute alla combinazione delle proprietà intrinseche di ogni singolo ione metallico aggiunto, ma spesso sono dovute all'interazione tra i vari ioni metallici presenti. Questa interazione può essere associata alla vicinanza spaziale tra gli atomi metallici, ma di solito la comparsa di nuove proprietà molecolari è dovuta all'interazione degli ioni d ed f attraverso i legami dei leganti congiungenti tali centri. Le scarse capacità di sovrapposizione degli orbitali 4f in ioni Ln^{3+} impediscono la formazione di legami diretti M(d)-M(f). Per questi motivi la scelta della combinazione degli ioni metallici e dei leganti usati per la costruzione del complesso è fondamentale per lo sviluppo di sistemi che abbiano caratteristiche chimico-fisiche di potenziale interesse applicativo.

1.1 Complessi eterometallici d/f

1.1.1 Proprietà luminescenti dei lantanidi (Ln) e dei complessi Ln-M(d):

Ad eccezione del Lu^{3+} , tutti gli ioni trivalenti dei lantanidi contengono elettroni non appaiati e sono paramagnetici (Tabella 1.1).

Tabella 1.1: Configurazione elettronica degli ioni trivalenti dei lantanidi.

Simbolo	Elemento	Configurazione elettronica ione M^{3+}
La	Lantanio	$[\text{Xe}]4f^0$
Ce	Cerio	$[\text{Xe}]4f^1$
Pr	Praseodimio	$[\text{Xe}]4f^2$
Nd	Neodimio	$[\text{Xe}]4f^3$
Pm	Promezio	$[\text{Xe}]4f^4$
Sm	Samario	$[\text{Xe}]4f^5$
Eu	Europio	$[\text{Xe}]4f^6$
Gd	Gadolinio	$[\text{Xe}]4f^7$
Tb	Terbio	$[\text{Xe}]4f^8$
Dy	Disprozio	$[\text{Xe}]4f^9$
Ho	Olmio	$[\text{Xe}]4f^{10}$
Er	Erbio	$[\text{Xe}]4f^{11}$
Tm	Tulio	$[\text{Xe}]4f^{12}$
Yb	Itterbio	$[\text{Xe}]4f^{13}$
Lu	Lutezio	$[\text{Xe}]4f^{14}$

In un qualsiasi ione Ln^{3+} gli spin di tutti gli elettroni vengono accoppiati insieme e addizionati vettorialmente, determinando il numero quantico di spin S. La composizione dei momenti angolari orbitali dei singoli elettroni porta a un momento angolare orbitale totale, caratterizzato dal numero quantico L. L'interazione tra momento angolare orbitale e momento angolare di spin è molto intensa nel caso dei lantanidi ed è descritta attraverso il numero quantico J, i cui valori possibili dipendono da S e da L. Per un dato ione Ln^{3+} sono possibili numerosi stati elettronici caratterizzati da diversi valori di S, L e J. Il valore di S determina la molteplicità $(2S + 1)$, indicata ad apice. Al valore di L viene associato un simbolo (per

esempio; S con $L=0$, F con $L=3$, G con $L=4$). Il valore di J varia da $|L + S|$ a $|L - S|$ ed è indicato a pedice. Lo stato fondamentale viene determinato seguendo le regole di Hund. La forza di accoppiamento spin-orbita rende solitamente elevata la separazione dello stato fondamentale dagli stati eccitati caratterizzati da diversi valori di J . Fanno eccezione gli ioni Sm^{3+} ed Eu^{3+} , per i quali sono popolati in condizioni ordinarie anche alcuni stati eccitati, con conseguente influenza sulle loro proprietà. L'entità dell'accoppiamento spin-orbita è solitamente dell'ordine di migliaia di cm^{-1} . L'influenza dei leganti può portare alla separazione di un livello caratterizzato da un certo insieme di numeri quantici S , L e J in un insieme di sottolivelli. Tale perdita di degenerazione è nota come *effetto Stark* ed è caratterizzata da energie relativamente basse, tipicamente dell'ordine di centinaia di cm^{-1} , oltre un ordine di grandezza inferiore rispetto a quanto si osserva comunemente nei complessi degli elementi del blocco d .

Gli ioni Ln^{3+} , caratterizzati da guscio f parzialmente occupato, assorbono radiazione elettromagnetica, in particolare nelle regioni del visibile e del vicino infrarosso. Le transizioni $f \rightarrow f$ hanno però bassi coefficienti di assorbimento, non essendoci cambio di parità degli orbitali. Dato che il campo dei leganti non altera in modo rilevante le energie dei vari livelli, le frequenze di assorbimento sono scarsamente dipendenti dalla sfera di coordinazione. La simmetria del campo dei leganti influenza principalmente le intensità relative delle transizioni $f \rightarrow f$.

Uno ione Ln^{3+} in stato eccitato può decadere allo stato fondamentale seguendo un percorso radiativo. Tale emissione avviene nell'intervallo del visibile per diversi ioni, come ad esempio Sm^{3+} (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$, $J=5/2-11/2$, arancio), Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J=0-4$, rosso), Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J=6-3$, verde), Dy^{3+} (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$, $J=15/2-13/2$, giallo). Altri ioni danno emissione luminescente nel vicino infrarosso, come Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Infine, ioni come il Pr^{3+} danno emissioni sia nel visibile sia nel vicino infrarosso. Come gli spettri di assorbimento, anche gli spettri di emissione degli ioni dei lantanidi sono costituiti da bande molto strette date le caratteristiche degli orbitali $4f$ in tali elementi. Tutti i composti di uno stesso lantanide hanno spettri di emissione caratterizzati da bande con sostanzialmente le stesse frequenze. La simmetria della sfera di coordinazione influenza le intensità relative delle singole transizioni mentre la loro struttura fine, come detto in precedenza, è dipendente dalla perdita di degenerazione dei livelli per *effetto Stark*. Infine, i tempi di vita delle emissioni dei lantanidi sono ordini di grandezza maggiori rispetto a quelle dei comuni composti organici fluorescenti o rispetto a quelle generate da alcuni complessi di metalli del blocco d ^[10]. La purezza

cromatica e i tempi di vita sono i due motivi principali dell'impiego di ioni Ln^{3+} per applicazioni nel campo dell'ottica. Purtroppo la fotoluminescenza dei comuni sali dei lantanidi è molto debole, in primo luogo a causa dei bassissimi coefficienti di assorbimento. Per incrementare la fotoluminescenza si possono sintetizzare complessi di ioni Ln^{3+} con leganti aventi elevate capacità di assorbimento della radiazione, i quali possono trasferire l'energia assorbita al centro metallico. Quest'ultimo può infine tornare allo stato fondamentale mediante una transizione radiativa. L'assorbimento di radiazione da parte del legante seguito da emissione da parte del centro metallico è un fenomeno noto come effetto antenna. Il trasferimento di energia dall'antenna al lantanide può avvenire attraverso diversi meccanismi. Nel percorso più comune lo stato emittente dello ione Ln^{3+} può essere popolato attraverso un trasferimento energetico da parte di livelli eccitati dei leganti coordinati, in particolare dallo stato di tripletto. L'efficienza del trasferimento dipende dalle energie relative degli stati energetici dell'antenna rispetto al livello risonante del centro metallico. Lo stato eccitato dell'antenna deve possedere un'energia sufficientemente superiore rispetto al livello emittente dello ione Ln^{3+} per ridurre la possibilità del *back-energy transfer*; al contempo una separazione energetica troppo elevata rende competitivi processi di decadimento radiativo a carico dell'antenna. Esempi di comuni leganti-antenna sono costituiti dai β -dichetonati e dai derivati dell'acido dipicolinico, oltre a numerosi chelanti ossigeno- e azoto-donatori, come ad esempio l'8-idrossichinolinato.

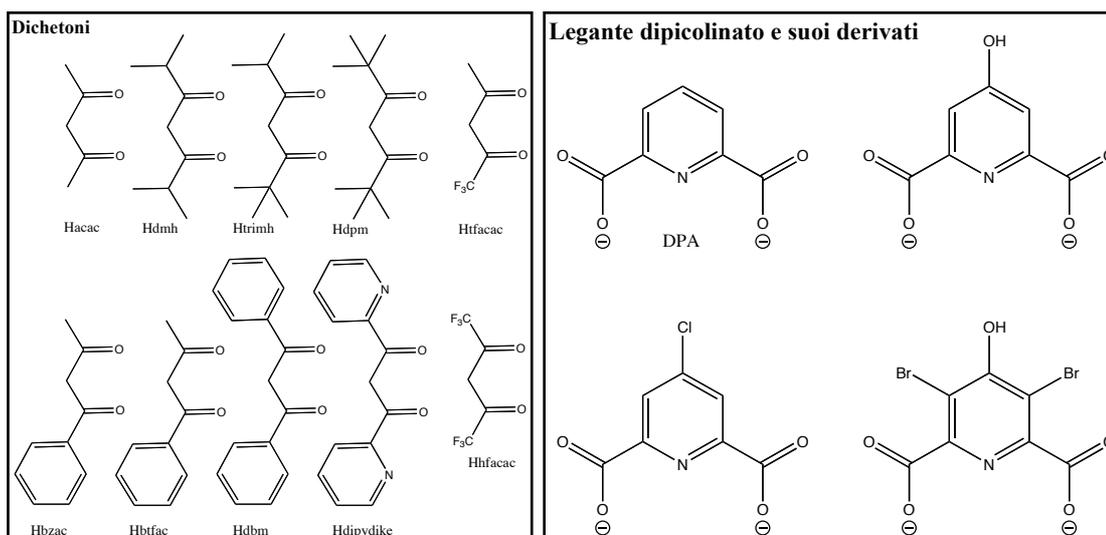


Figura 1.1: Esempi di composti dichetonati e di derivati dell'acido dipicolinico usati come leganti.

La luminescenza dei complessi β -dichetonati può essere ampiamente modulata variando la simmetria del complesso e variando i sostituenti (-R) sui leganti β -dichetonati. Inoltre, anche la natura di eventuali basi di Lewis presenti nella sfera di coordinazione influisce sulle proprietà luminescenti del complesso stesso^[11]. I β -dichetonati legano il centro metallico attraverso i due atomi di ossigeno; il carbonio centrale è legato normalmente a un atomo di idrogeno, mentre i sostituenti ai due carbonili possono essere gruppi alchilici, fluoruri alchilici, gruppi aromatici o eterocicli.

I β -dichetonati più comuni sono le basi coniugate dei dichetoni riportati in Figura 1.1. La deprotonazione sul ponte metilenico richiede una base relativamente debole grazie alla stabilizzazione per risonanza della base coniugata che si forma. La scelta dei sostituenti (-R) influisce sulle proprietà fisiche dei corrispondenti composti di coordinazione, dato che in funzione di -R variano le energie degli stati eccitati di tripletto e singoletto e l'efficacia del trasferimento energetico antenna-lantanide. Uno dei limiti dei comuni β -dichetonato complessi dei lantanidi è la relativamente scarsa fotostabilità. I β -dichetonato complessi sono suddivisi in tre classi principali: tris-complessi, addotti con basi di Lewis di β -dichetonati ternari e tetrakis-complessi. I complessi neutri tris(β -dichetonati) hanno 3 leganti bidentati e, dato che la sfera di coordinazione è insatura, si formano oligomeri in cui i leganti si dispongono a ponte tra più centri metallici. Composti mononucleari si formano per aggiunta di basi di Lewis neutre mono- o polidentate ossigeno- o azoto-donatrici, che vanno a saturare la sfera di coordinazione. Le principali strategie di sintesi comunemente adottate si basano su reazioni di metatesi tra sali di β -dichetonati e sali di lantanidi (cloruri o nitrati) in solventi come acqua o etanolo.

Il legante dipicolinato (DPA) deriva dall'acido dipicolinico (acido 2,6-piridindicarbossilico). Tale legante e i suoi derivati sono in grado di legare molto efficacemente i centri metallici di tipo Ln^{3+} .

Anche questi leganti sono in grado di aumentare l'intensità della fotoluminescenza al centro metallico grazie all'effetto antenna^[12]. La coordinazione avviene attraverso gli atomi di ossigeno dei gruppi carbossilato e via l'atomo di azoto piridinico. I complessi $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ hanno suscitato notevole interesse perché è impedita la coordinazione di molecole di acqua, inoltre è possibile modulare le caratteristiche fotoluminescenti variando semplicemente i sostituenti sull'anello aromatico^[13].

I complessi dei metalli d possiedono caratteristiche che li rendono particolarmente adatti a essere utilizzati come antenne per l'intensificazione e/o la modulazione della luminescenza a carico degli ioni Ln^{3+} . In particolare^[14]:

1. L'alta efficienza di assorbimento di radiazioni, che può variare in un intervallo compreso tra il vicino ultravioletto e il vicino infrarosso ed è spesso dovuta a meccanismi come il MLCT (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*);
2. L'eccitazione nei complessi di metalli d porta spesso a uno stato eccitato di tripletto caratterizzato da una lunga vita, il quale può trasferire in modo efficiente l'energia a livelli energetici a minore energia di ioni Ln^{3+} ;
3. La possibilità di utilizzare complessi d come antenne aventi elevata stabilità chimica e fotochimica, al contrario degli usuali leganti organici che spesso sono più sensibili alle condizioni esterne o sono afflitti da fenomeni di fotodecomposizione;
4. Le eventuali proprietà redox possedute dal metallo d sono sfruttabili per modulare le caratteristiche del sistema semplicemente applicando delle perturbazioni esterne, principio su cui si basano i cosiddetti "interruttori molecolari".

I gruppi di ricerca di Van Veggel e Parker sono stati tra i primi ad aver utilizzato come antenne dei complessi di metalli del blocco d per aumentare l'emissione di ioni Ln^{3+} . Nel 2000 questi gruppi hanno sintetizzato i primi due emettitori NIR nei quali un composto di un lantanide manifesta un aumento della sua luminescenza a causa dell'interazione di uno ione Ln^{3+} con un cromoforo-antenna costituito da un complesso di un metallo di transizione. In particolare, il gruppo di Van Veggel e collaboratori ha sintetizzato e studiato dei complessi di rutenio tris-bipiridinici e di tipo ferrocenico legati a frammenti contenenti gadolinio(III), neodimio(III) e itterbio(III) (Figura 1.2), mentre i complessi di Parker erano basati su un sistema porfirinico di Pd legato a complessi di neodimio(III) e itterbio(III) (Figura 1.3).

Van Veggel e collaboratori hanno evidenziato un'intensificazione dell'emissione da parte dello ione lantanide attribuita a un trasferimento di energia dallo stato di tripletto del cromoforo. Tale interazione è stata dimostrata comparando gli spettri di eccitazione luminescente del complesso con lo spettro di assorbimento del frammento metallico. Ulteriori prove del trasferimento energetico sono state ottenute dallo studio dei tempi di vita delle emissioni luminescenti dallo ione lantanide e dal cromoforo.

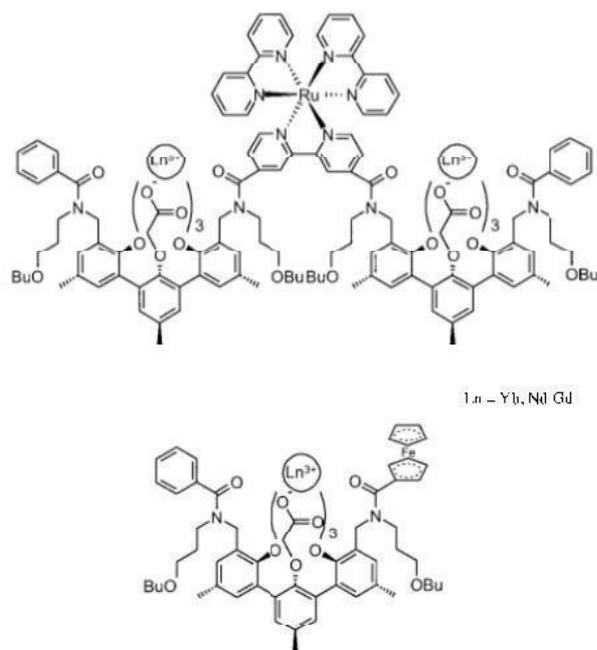


Figura 1.2: Complessi eterometallici d/f; in alto RuLn₂, in basso FeLn.

Negli spettri di emissione si è osservata, nel complesso Yb₂-Ru, una banda a 975nm attribuibile alla transizione ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, mentre nel complesso Nd₂-Ru si è osservata la presenza di due bande a 1060 nm e a 1330 nm attribuibili rispettivamente alle due transizioni ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Tali emissioni sono in parte sovrapposte alla coda della banda di emissione dell'antenna originata dal decadimento dallo stato eccitato di tripletto MLCT, che presenta il suo massimo a 660 nm.

Nei complessi Ln₂-Ru la luminescenza attribuita all'antenna ha velocità di decadimento di 420 ± 10 ns. Durante il trasferimento di energia dall'antenna allo ione lantanide l'intensità di luminescenza di quest'ultimo aumenta con una velocità coincidente con il decadimento dello stato di tripletto dell'antenna, a riprova dell'influenza del complesso d sulla luminescenza del centro f.

Il meccanismo proposto da Van Veggel per il trasferimento energetico si basa sulla sovrapposizione tra gli orbitali di frontiera del cromoforo e gli orbitali 4f del lantanide; l'efficienza del trasferimento dipende strettamente dal grado di sovrapposizione tra questi gruppi di orbitali.

Sempre il gruppo di van Veggel ha svolto studi analoghi sui complessi nei quali il frammento

metallico d era costituito da un complesso di tipo ferrocenico funzionalizzato con un gruppo ammidico (Figura 1.2), ottenendo risultati analoghi a quelli ottenuti con i complessi Ln₂Ru descritti in precedenza^[15].

I composti studiati dal gruppo di ricerca Parker sono basati su un complesso Pd-porfirina, il quale ha un'energia dello stato di tripletto corrispondente all'intervallo di 580-830 nm. Questo livello energetico presenta caratteristiche tali da permettere l'interazione con gli stati eccitati dei lantanidi, Yb³⁺ (980 nm) e Nd³⁺ (880 nm). L'eccitazione del sistema Pd-porfirina provoca un'intensa emissione luminescente a carico dello ione Ln. Parker e collaboratori hanno anche dimostrato che l'aggiunta di un oligonucleotide o di DNA di vitello in una soluzione aerata aumenta l'intensità della emissione dei lantanidi di un fattore 2. Tale incremento è stato attribuito al fatto che il DNA o l'oligonucleotide si legano al complesso porfirinico, impedendo così allo stato eccitato della porfirina di essere disattivato dall'azione dell'ossigeno molecolare^[16].

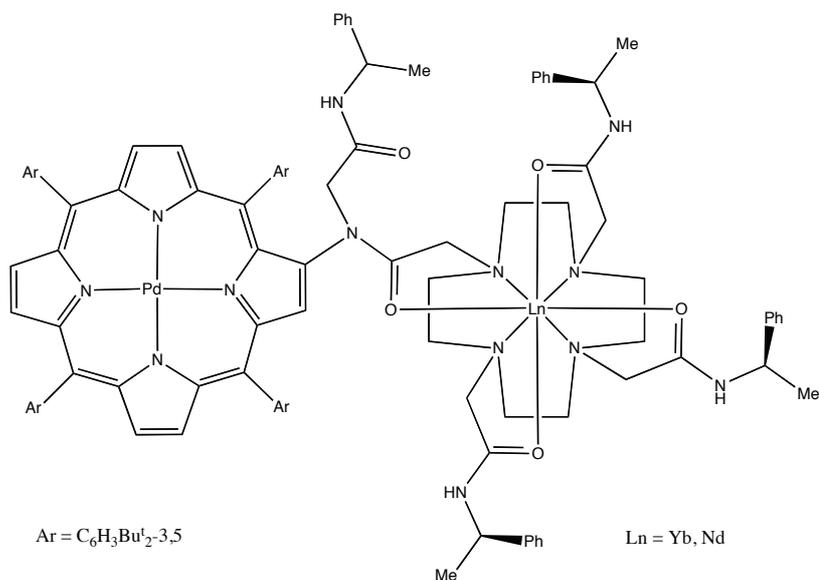


Figura 1.3: Complessi eterometallici Pd-Ln.

Dopo questi primi esempi altri gruppi di ricerca hanno esplorato queste tipologie di composti, focalizzando la loro attenzione sulle proprietà luminescenti e sintetizzando complessi eterobimetallici d/f nei quali si è ottenuto un rilevante aumento della luminescenza, in particolare nella regione del NIR. Tra questi gruppi i più importanti vanno citati quelli di

Faulkner e Coe, di Yanagida, Pikramenu, Warde e Beer; di seguito sono riportati alcuni esempi che utilizzano diverse tipologie di ponti e metalli d.

1.1.2 Complessi luminescenti Re-Ln e Pt-Ln con 2,2'-bipiridina (bpym) come legante a ponte

In questi studi, si è scelto di utilizzare complessi mononucleari già approfonditamente indagati in precedenza, quali $\text{Re}(\text{bpym})(\text{CO})_3\text{Cl}$ e $\text{Pt}(\text{bpym})(\text{C}_9\text{H}_4\text{F}_3)_2$ (bpym = 2,2'-bipirimidina), riportati in Figura 1.4.

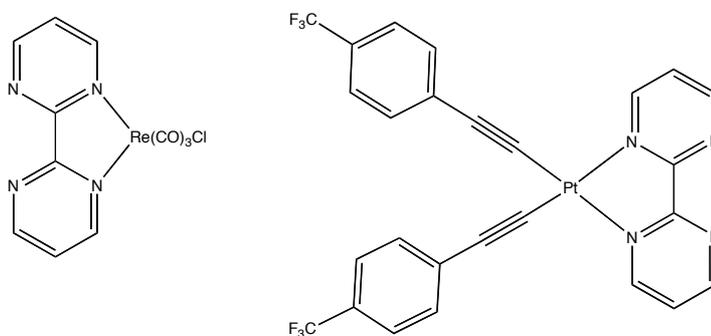


Figura 1.4: Complessi mononucleari di Re e Pt.

Questi complessi monometallici del blocco d manifestano un'intensa luminescenza associata a una transizione di tipo MLCT. Nei corrispondenti nuovi complessi bimetallici d/f, tale luminescenza viene del tutto soppressa a beneficio di quella dello ione Ln^{3+} . I ricercatori sono stati anche in grado di determinare il grado d'interazione tra i metalli d e f. Al fine di sintetizzare i complessi bimetallici d/f i complessi mononucleari di Re e Pt sono stati fatti reagire con composti tris- β -dichetonati di lantanidi aventi formula $\text{Ln}(\text{dike})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, dove dike = ${}^t\text{BuC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (fod) oppure $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$ (Hfacac) e Ln è Nd, Gd, Er, Yb, ottenendo i complessi riportati in Figura 1.5.

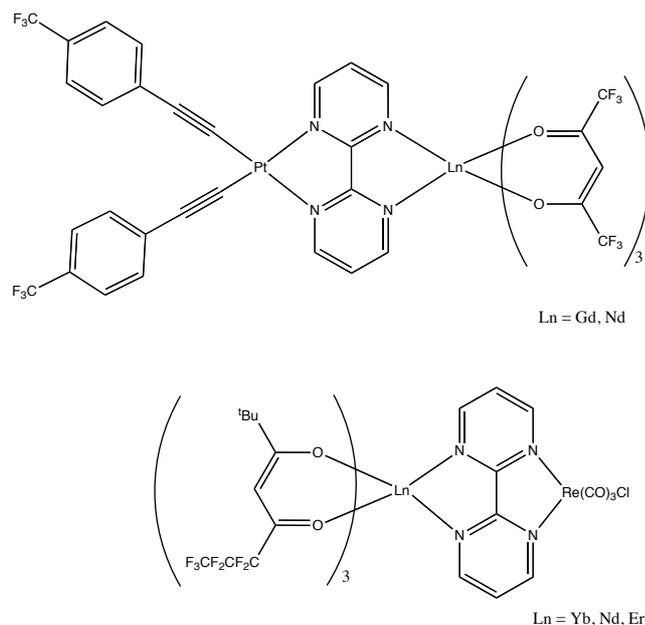


Figura 1.5: Complessi eterobimetallici $(C_9H_4F_3)_2Pt(bpy)_3Ln(dike)_3$ e $(CO)_3ClRe(bpy)_3Ln(dike)_3$.

Come già accennato in precedenza, in questi complessi avviene un elevato assorbimento associato a una transizione di tipo MCLT, che porta a uno stato eccitato avente un'energia tale per cui avviene un rapido e quantitativo trasferimento al livello risonante dello ione lantanide. Si è osservato che in soluzione, rispetto allo stato solido, si ha una diminuzione della luminescenza da parte dello ione lantanide e una parziale ricomparsa della luminescenza proveniente dal frammento contenente il centro metallico d. Questo fenomeno è stato giustificato ipotizzando che in soluzione vi sia una parziale dissociazione del sistema, che impedisce il quantitativo trasferimento energetico dal sistema antenna contenente il centro metallico d allo ione lantanide^[14].

1.1.3 Complessi Cr(III)-Ln(III)

Kaizaki e collaboratori hanno sintetizzato e studiato una serie di complessi eterobimetallici d/f aventi formula generale $[(acac)_2Cr(ox)Ln(HBPz_3)_2]$ con $(ox = C_2O_4; acac = acetilacetato; HBPz_3 = idrotris(pirazol-1-il)borato)$, riportati in Figura 1.6.

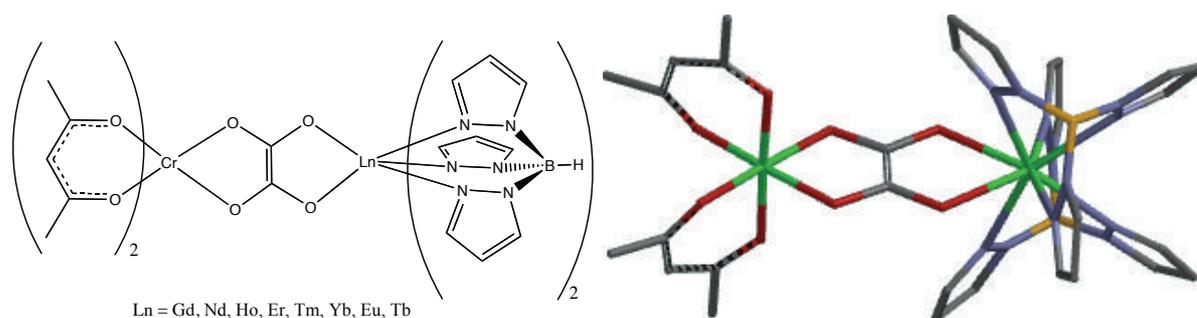


Figura 1.6: Complessi eterobimetallici $[(acac)_2Cr(ox)Ln(HBPz_3)_2]$.

Nel caso di $Ln = Gd$ si ha la presenza di un'interazione antiferromagnetica tra i due centri metallici. Studi fotofisici su questi complessi hanno dimostrato che vi è sempre un'interazione tra il Cr e il Ln. Si è riscontrato che per $Ln = Nd, Ho, Er, Tm, Yb$ si ha luminescenza ad opera dello ione Ln grazie alla trasmissione di energia dal frammento a base di Cr. Per questi lantanidi i livelli energetici risonanti giacciono a energia inferiore rispetto allo stato eccitato del complesso di Cr ed è quindi possibile il passaggio dallo stato eccitato del sistema a base del centro metallico d a quello del lantanide, seguito dal decadimento allo stato fondamentale attraverso processi radiativi. Al contrario non si è riscontrata la medesima luminescenza nei complessi con $Eu(III)$ o $Tb(III)$. Questo risultato è dovuto al fatto che gli stati eccitati di questi ioni sono ad energie superiori rispetto a quelli dei centri Ln^{3+} considerati precedentemente ed è possibile un trasferimento di energia dal Ln al Cr (*back-energy-transfer*), seguito da decadimento attraverso meccanismi non radiativi^[17].

Sempre Kaizaki e collaboratori hanno svolto studi analoghi su un'altra serie di complessi, simili ai primi, aventi formula generale $[(acac)_2Cr(\mu-bpypz)Ln(hfacac)_3]$ ($bpypz = 3,5$ -di(2-piridil)pirazolato; $hfacac =$ esafluoroacetilacetato) e riportati in Figura 1.7. Studiando questa seconda serie di complessi è stato osservato un comportamento analogo a quello riscontrato con il ponte ossalato. Tuttavia, le proprietà luminescenti differiscono leggermente a causa della minor distanza tra i centri metallici Cr-Ln (circa il 20% in meno) e per il fatto che la sostituzione dell'ossalato con $bpypz$ causa un abbassamento energetico degli stati eccitati implicanti l'atomo di cromo^[18].

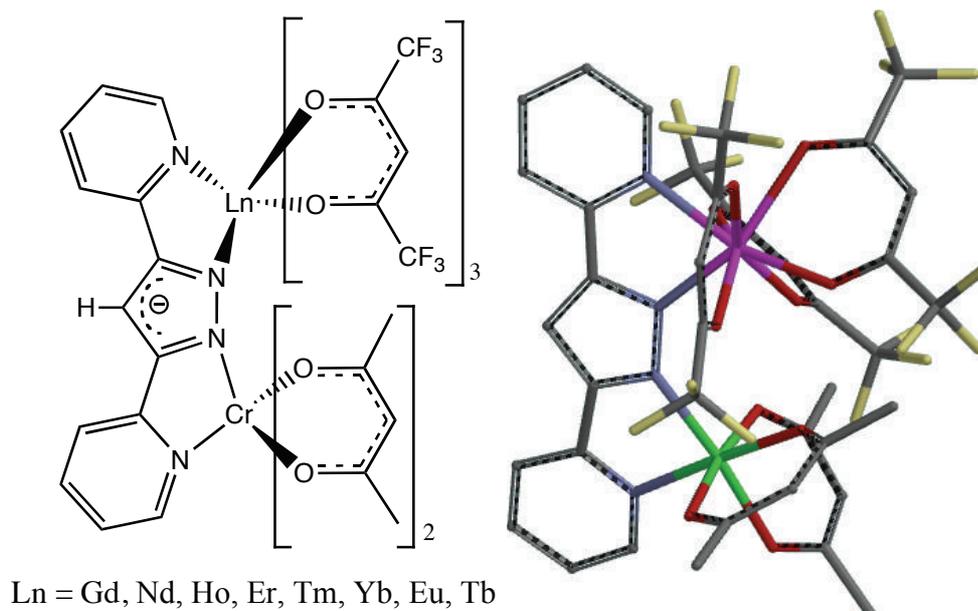


Figura 1.7: Complessi eterobimetallici $[(\text{acac})_2\text{Cr}(\mu\text{-bpypz})\text{Ln}(\text{hfacac})_3]$.

Faulkner e collaboratori hanno sintetizzato e studiato svariati sistemi eterometallici d/f. Un caso particolarmente significativo è costituito dalla serie di complessi illustrati in Figura 1.8, i quali utilizzano come frammento d un derivato del complesso tris-fenantrolinico di rutenio. Tale specie presenta un forte assorbimento nel visibile grazie ad un'intensa MLCT e vi è un'efficiente trasmissione dell'energia agli stati eccitati degli ioni Nd(III) e Yb(III), i quali manifestano una luminescenza NIR intensificata. Tale luminescenza è presente anche in soluzione^[19].

I leganti ciclenici^[20], costituenti tale complesso, sono capaci di incapsulare il centro metallico Ln^{3+} e in grado di proteggerlo da eventuali molecole di solvente che comportano quenching vibrazionale. Tali leganti evitano inoltre la formazione di specie polinucleari scarsamente luminescenti.

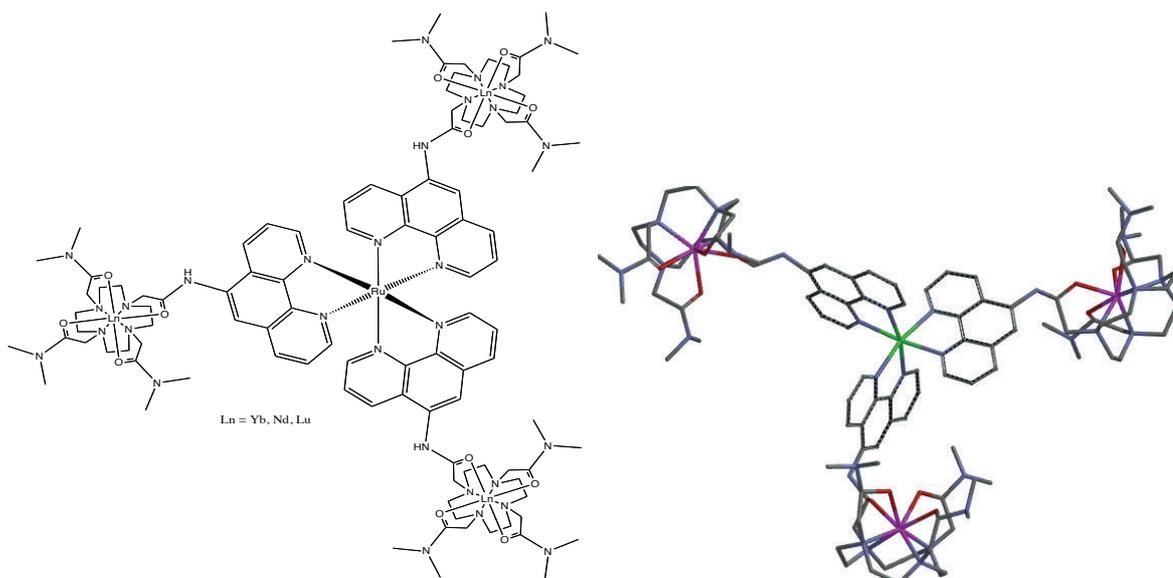


Figura 1.8: Complessi eterometallici d/f sintetizzati e studiati da Faulkner e collaboratori.

I cicleni (Figura 1.9) sono una famiglia di composti derivati del 1,4,7,10-tetrazociclododecano, funzionalizzati con quattro sostituenti contenenti atomi donatori, uno per atomo di azoto.

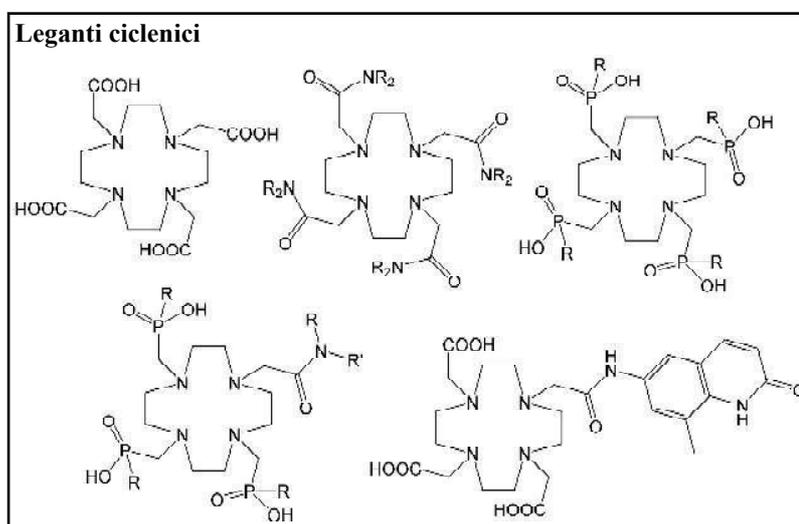
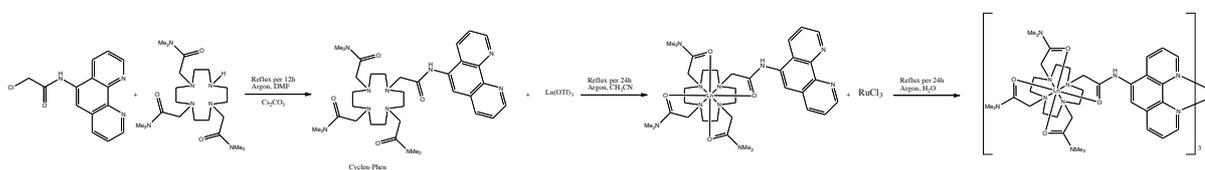


Figura 1.9: Leganti di tipo ciclenico.

I cicleni inoltre presentano la possibilità di essere funzionalizzati con diversi gruppi, come ammidi, carbossilati, fosfati e il complesso può risultare cationico, neutro o anionico a seconda della carica dei gruppi donatori. La carica complessiva influisce sui livelli energetici

e perciò sulle proprietà luminescenti del centro metallico. La sintesi dei complessi di Faulkner illustrati precedentemente è composta da diversi step sintetici (Schema 1.1).

Il legante Cyclen-Phen è ottenuto per reazione tra il gruppo NH di un cyclen tri-sostituito e una fenantrolina funzionalizzata in posizione 5 con un frammento $\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{Cl}$. Tale specie è fatta prima reagire con il triflato dell'opportuno lantanide, che viene coordinato dal frammento ciclonico attraverso quattro atomi di ossigeno e quattro di azoto, con formazione di un complesso stabile. Gli atomi di azoto fenentrolinici restano liberi e possono coordinare un centro metallico d. Nell'ultimo stadio di sintesi il prodotto finale viene infatti ottenuto per reazione di Ln-Cyclen-Phen con tricloruro di rutenio.



Schema 1.1: Sintesi dei complessi eterometallici d/f.

Nei complessi Ru-Ln_3 (Figura 1.10) i ricercatori hanno individuato una banda di assorbimento a 267 nm attribuita al cromoforo 1,10-fenantrolina e una seconda banda a 435 nm assegnata alla transizione MLCT del Ru. Nello studio delle emissioni è stato visto che usando come ione Ln il Lu^{3+} , che non presenta proprietà luminescenti, si ha una banda di emissione a circa 605 nm ascrivibile alla transizione MLCT del Ru. Per i complessi con Ln = Yb o Nd tale emissione a 605 nm non viene osservata e al contempo vi è la comparsa delle bande di luminescenza caratteristiche dei due ioni. In particolare, il complesso Ru-Yb_3 emette nella zona 930-1140 nm con un massimo a 978 nm e tale emissione è attribuibile alla transizione $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$. Il complesso Ru-Nd_3 presenta tre zone di emissione: la prima nell'intervallo 1022-1150 nm con un massimo a 1062 nm attribuita alla transizione $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; la seconda nell'intervallo tra 857 e 870 nm dovuta alla transizione $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$; la terza nella zona 1280-1456 nm attribuita alla transizione $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Queste osservazioni sperimentali hanno dimostrato la trasmissione dell'energia tra gli stati energetici dei frammenti metallici. Infatti, in presenza dello ione Lu si verifica la presenza della banda a 607 nm, mentre in presenza di ioni emettitori, quali Yb o Nd, tale banda scompare e contemporaneamente avviene un

aumento dell'intensità della luminescenza di tali ioni in confronto a quella esibita in assenza del metallo d^[19].

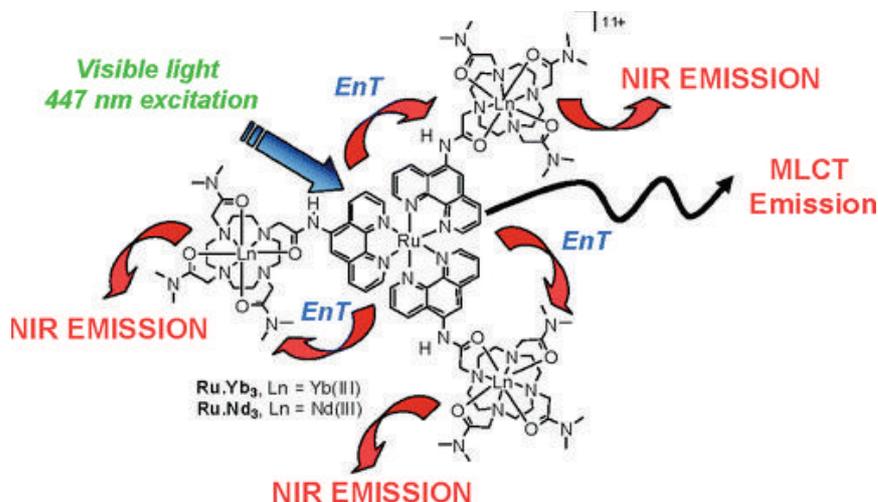


Figura 1.10: Complessi eterometallici RuLn₃.

1.1.4 Commutazione redox di luminescenza: interruttori molecolari

Rigaut e il suo gruppo di ricerca hanno incentrato i loro studi sulla sintesi di un complesso eterobimetallico di Ru-Yb (Figura 1.11), con particolare attenzione verso le proprietà luminescenti ed elettrochimiche, al fine di poter creare una molecola che a seconda dello stato redox del metallo d manifesti oppure no luminescenza a carico dello ione f. Con quest'approccio è stato ottenuto un interruttore molecolare, ovvero una molecola che manifesta due stati (on/off) in modo reversibile, veloce ed efficiente.

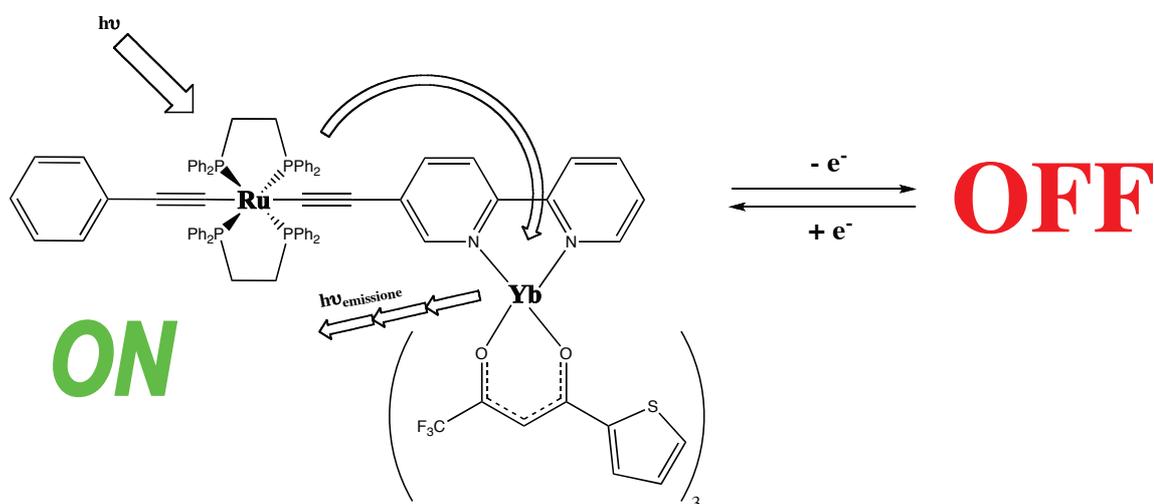
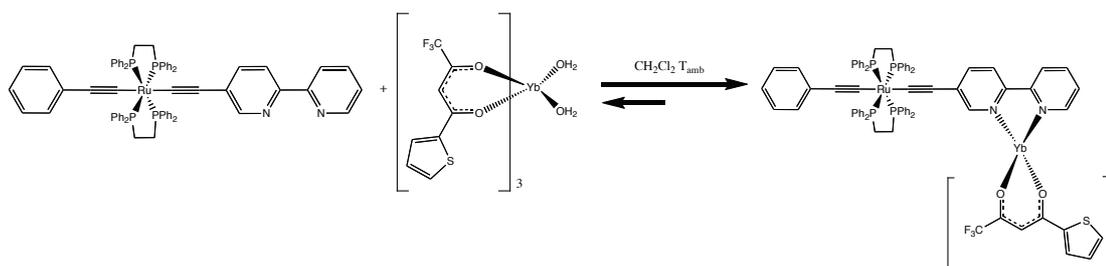


Figura 1.11: Interruttore molecolare Ru-Yb

La sfera di coordinazione del Ru è costituita da due leganti 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe), e due leganti acetilurici, uno sostituito con un anello benzenico, l'altro legato ad un frammento bipyridinico sul quale poi si coordinerà il complesso con il lantanide. I due leganti dppe sono leganti σ -donatori / π -accettori e stabilizzano gli stati di ossidazione del rutenio, inoltre conferiscono stabilità al complesso a causa dell'effetto chelante e grazie al fatto che il dppe quando si coordina al metallo forma un anello a 5 termini privo di tensioni. I leganti acetilurici formano legami Ru-C stabili e forniscono densità elettronica al centro metallico. Il complesso precursore contenente il lantanide è $\text{Yb}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ [TTA = 2-tioniltrifluoroacetato]. Le due molecole di acqua presenti nella sfera di coordinazione sono sufficientemente labili poter essere sostituite dal frammento bipyridinico (NN) attraverso una reazione tra i due complessi in CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. Il TTA è un legante di tipo β -dichetonato largamente utilizzato per la sintesi di composti di coordinazione di ioni lantanidi sia per la stabilità conferita ai complessi che per le proprietà di luminescenza indotte.



Schema 1.2: Sintesi dell'interruttore molecolare Ru-Yb.

L'assorbimento di energia associato alla transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ della bipyridina è molto più intenso in presenza del frammento a base di rutenio, perché supportato da una transizione di tipo MLCT corrispondente ad una transizione da un orbitale di antilegame $\text{Ru}(d_\pi)/\text{acetiluro}$ ad un orbitale π^* del legante a ponte. Quest'ultimo ha caratteristiche idonee per permettere la trasmissione dell'energia allo stato eccitato dello ione $\text{Yb}(\text{III}) \ ^2F_{5/2}$, seguita dal decadimento radiativo attraverso la transizione $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ caratteristica di tale centro. La transizione $\text{Yb} \ (^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2})$ è stata indagata dettagliatamente svolgendo le misure di luminescenza a bassa temperatura ed osservando cinque strette bande che cadono intorno ai 980 nm dovute all'effetto Stark.

Il gruppo di ricerca ha in seguito osservato l'estinzione della luminescenza a seguito della variazione dello stato redox del rutenio. Dalla voltammetria ciclica del complesso eterobinucleare Ru-Yb in CH_2Cl_2 , usando come elettrolita di supporto Bu_4NPF_6 , è stato individuato un processo reversibile monoelettronico per la coppia redox Ru(II)/Ru(III) (Figura 1.12), che cade a un potenziale di 0.059 V rispetto al potenziale della coppia Fc/Fc^+ usata come riferimento.

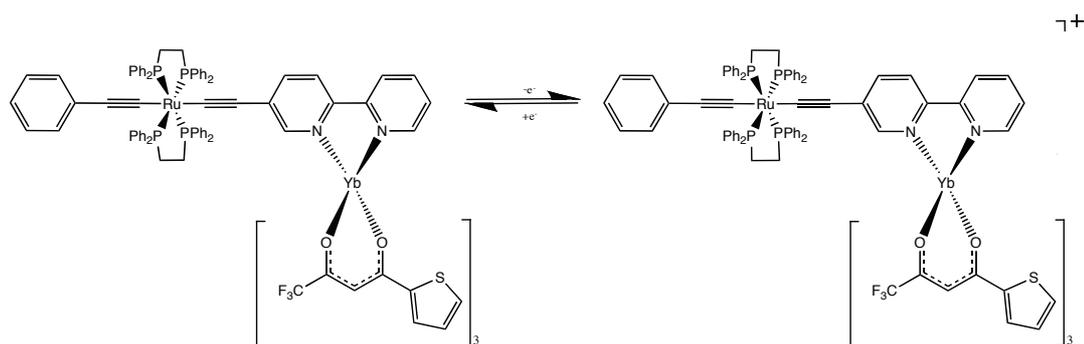
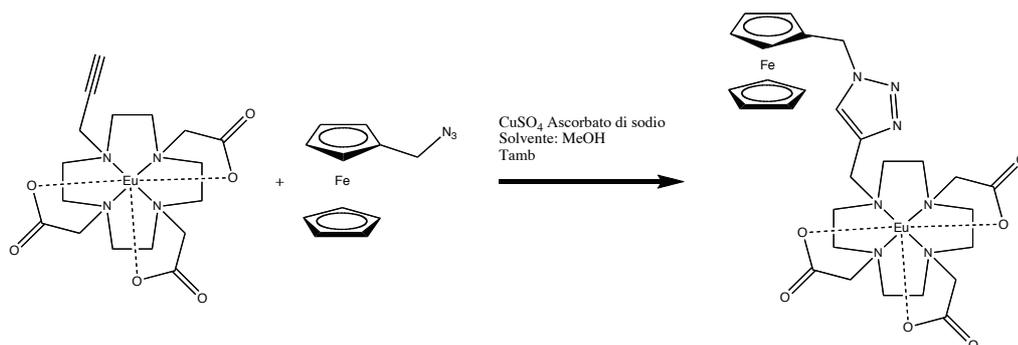


Figura 1.12: Processo redox reversibile monoelettronico del complesso Ru-Yb.

L'estinzione della luminescenza è stata attribuita a una variazione dei livelli energetici del Ru. Quando il rutenio si trova nello stato di ossidazione Ru(III) i suoi livelli energetici vengono stabilizzati e quindi portati a energie più basse. Tale stabilizzazione nel complesso eterobinucleare Ru-Yb porta i livelli energetici ad energie idonee tali per cui possa avvenire un back Energy transfer, con conseguente trasferimento di energia dallo ione Yb al Ru attraverso il legante a ponte^[6].

Un altro esempio d'interruttore molecolare è stato sintetizzato e studiato da Faulkner e collaboratori (Schema 1.3). Il funzionamento è analogo a quello in precedenza descritto e utilizza come cromoforo antenna il ferrocene, il quale presenta uno stato eccitato di tripletto e mostra una intensa MLCT caratterizzata da un elevato coefficiente di estinzione. Inoltre, il sistema ferrocenico può subire una reversibile variazione dello stato redox, che influisce sulla MLCT permettendo così di modulare l'intensità della luminescenza del lantanide.

La strategia di sintesi impiegata prevede la ciclizzazione rame-catalizzata tra il complesso di europio contenente una funzionalità alchonica e l'azidemetilferrocene.



Schema 1.3: Sintesi del complesso eterobimetallico Fe-Eu.

Nello spettro di emissione vi sono tre bande nell'intervallo tra i 575 e 725 nm. In questo caso la variazione dello stato redox del ferro non implica uno spegnimento della luminescenza ma solo una rilevante diminuzione delle intensità. Ciò è stato ascritto al fatto che il ferro in entrambi gli stati di ossidazione permette un trasferimento dell'energia allo ione europio, ma l'efficienza nei due casi è diversa e questo permette di utilizzare il ferro come modulatore della luminescenza dell'eurobio. Attraverso la voltammetria ciclica si è individuato un processo reversibile attribuito alla coppia redox Fe(II)/Fe(III) nell'intervallo di potenziale tra 0 e 0.6 V (rispetto a Ag/AgCl). Successivamente si è utilizzata la cronoamperometria in contemporanea con le misure di luminescenza per poter osservare la modulazione della luminescenza attraverso il cambiamento dello stato redox del Fe. Per effettuare le misure si è portato ciclicamente il potenziale a 0.6 V e a 0 V in modo tale da convertire durante ogni ciclo tutte le molecole presenti in soluzione o nella forma ossidata Fe(III) nella forma ridotta Fe(II). In contemporanea si è eseguita la misurazione della luminescenza delle due specie e si è riscontrato che vi è una variazione significativa della intensità della luminescenza (circa 40%). Questa modulazione è efficiente e molto riproducibile come si nota nella Figura 1.13 dove in ascissa vi è il potenziale applicato, mentre in ordinata vi è l'intensità della luminescenza che va da 0.6 per la forma ossidata a 1.0 per la forma ridotta^[5].

Per la costituzione di questa tipologia di complessi è necessario che le strutture organiche siano specificatamente progettate (vedi alcuni esempi riportati in Figura 1.15) per coordinare un metallo di transizione d tramite i siti bidentati e uno ione Ln^{3+} tramite i siti tridentati, in modo da ottenere centri d con geometria ottaedrica e centri f ennaordinati. La specificità dei siti è fondamentale perché avvenga in modo efficiente l'autoassemblaggio del complesso e per la stabilità del prodotto finale. Le distanze tra i siti coordinanti in tali strutture organiche sono progettate in modo tale da permettere alla struttura di poter facilmente assumere, una volta coordinati gli ioni, una conformazione elicoidale, che conferisce stabilità alla struttura e agevola l'interazione tra i centri metallici.

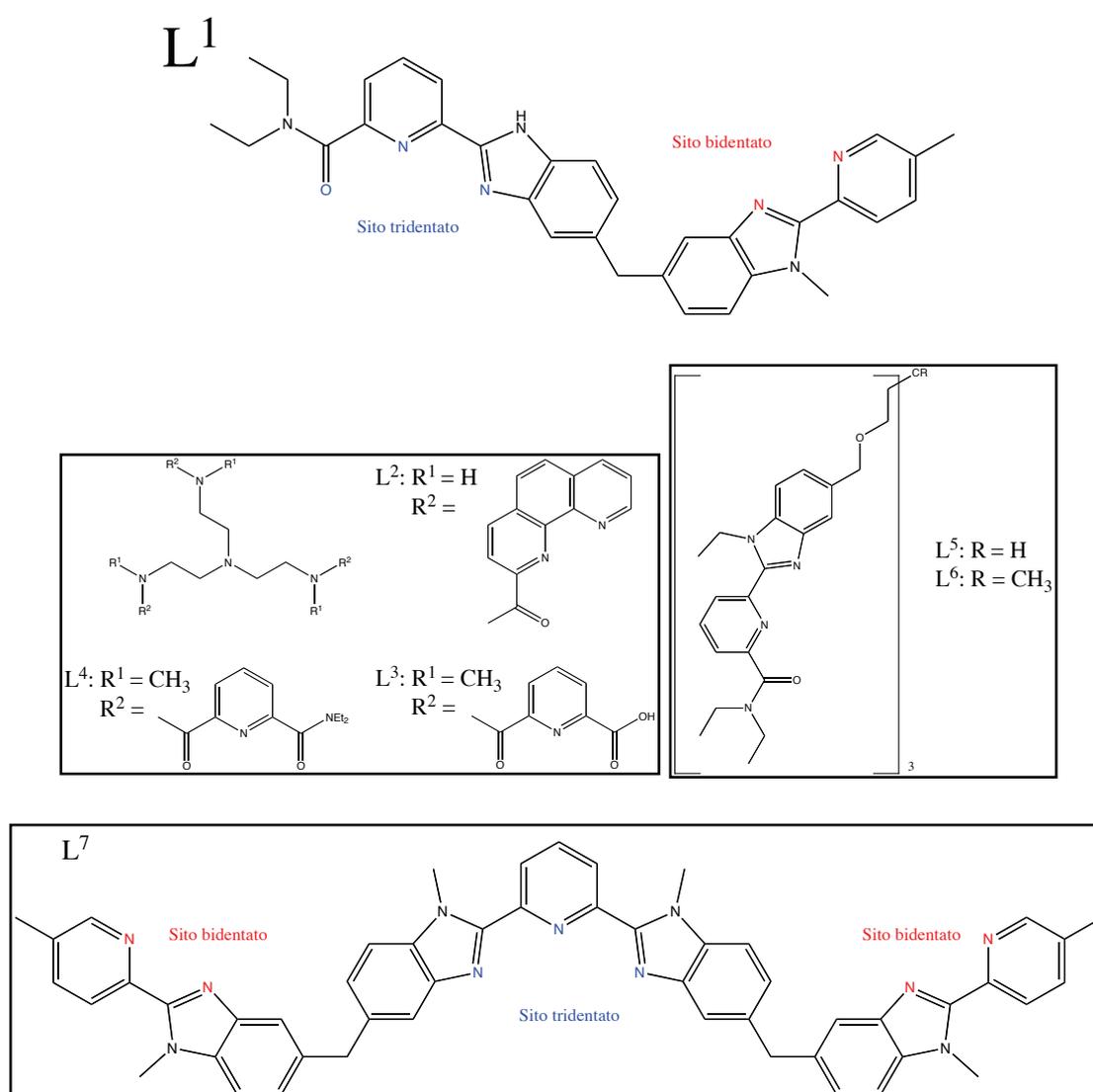
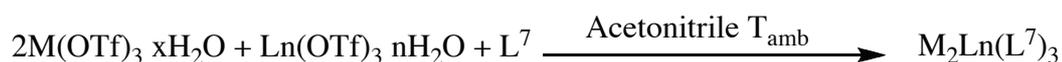


Figura 1.15: Molecole organiche progettate per la sintesi di complessi elicati polimetallici.

Questa famiglia di complessi è molto versatile, poiché la struttura organica che funge da legante può essere progettata e sintetizzata secondo le necessità. Le variabili quindi che sono di primaria importanza nella sintesi e studio di questi complessi elicati sono principalmente legate al numero e alle tipologie dei siti coordinanti, che devono possedere un'elevata specificità verso uno degli ioni presenti riuscendo a discriminarlo dagli altri. La distanza tra i vari siti determina inoltre la vicinanza spaziale tra i vari ioni metallici. La struttura organica elicoidale protegge gli ioni metallici, che si trovano all'interno con la sfera di coordinazione satura, dall'ambiente esterno. Oltre ad ottenere complessi elicati eterobimetallici d/f, utilizzando strutture organiche analoghe contenenti tre siti leganti, ad esempio L^7 , si possono ottenere complessi elicati eteropolimetallici d/f come quelli riportati in Figura 1.16, secondo lo schema di reazione (Schema 1.4):



M = Zn(II) o Cr(II)

Ln = La, Eu, Gd, Tb, Lu, Er, Yb

Schema 1.4: Sintesi dei complessi elicati $M_2Ln(L^7)_3$.

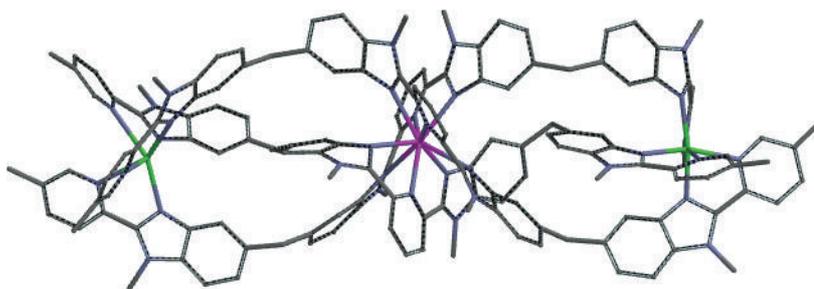


Figura 1.16: Complesso elicato eteropolimetallico $M_2Ln(L^7)_3$.

Sono stati sintetizzati e studiati numerosi complessi elicati eterobimetallici d/f con formula generale $[LnML^1_3]^{n+}$ (Figura 1.17). Le interazioni tra i centri metallici in questi composti risultano principalmente ascrivibili alla vicinanza degli stessi, piuttosto che alla delocalizzazione elettronica attraverso la struttura organica.

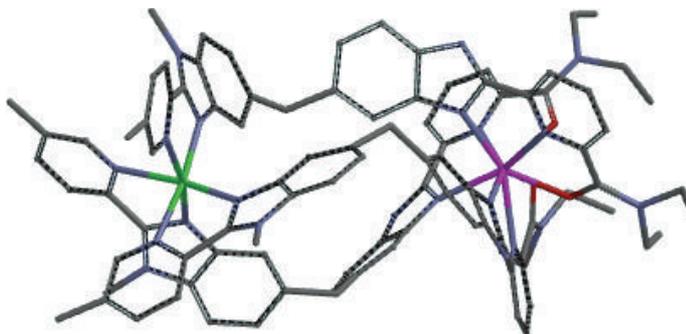
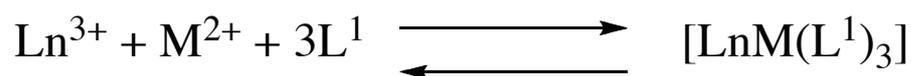


Figura 1.17: Complesso elicato eterobimetallico d/f.

Tra i numerosi risultati ottenuti fino ad oggi, quelli più interessanti ed esemplificativi dell'importanza e complessità dell'interazione tra metalli d ed f sono quelli conseguiti con le seguenti serie di complessi elicati:

$[\text{LnFeL}^1_3]^{5+}$; tale specie mostra una variazione della temperatura di transizione di spin del Fe a seconda del Ln utilizzato; tale effetto sembra essere dovuto alla variazione del raggio dei cationi lantanidi, che causa una leggera modificazione strutturale nella sfera di coordinazione del Fe permettendo così di modularne le proprietà.

$[\text{LnZnL}^1_3]^{5+}$, con Ln = Eu e Tb: tali composti si comportano come sonde luminescenti utilizzate per molteplici applicazioni, soprattutto in campo medico e biologico.^[21]

1.1.6 Fe/Gd in MRI

Le interazioni tra centri metallici d e f sono alla base di leghe attualmente impiegate come materiali magnetici ad alte prestazioni, ad esempio i sistemi Sm-Co e Fe-Nd-B. Su scala molecolare sistemi dotati di peculiari proprietà magnetiche trovano impiego per esempio nella risonanza magnetica nucleare diagnostica (MRI, *Magnetic Resonance Imaging*). Tale tecnica impiega da circa 20 anni una serie di complessi di Gd(III) come agenti di contrasto per il fatto che tale elemento presenta un elevato momento magnetico ed un caratteristico rilassamento elettronico, entrambe caratteristiche sfruttate dalla tecnica MRI.

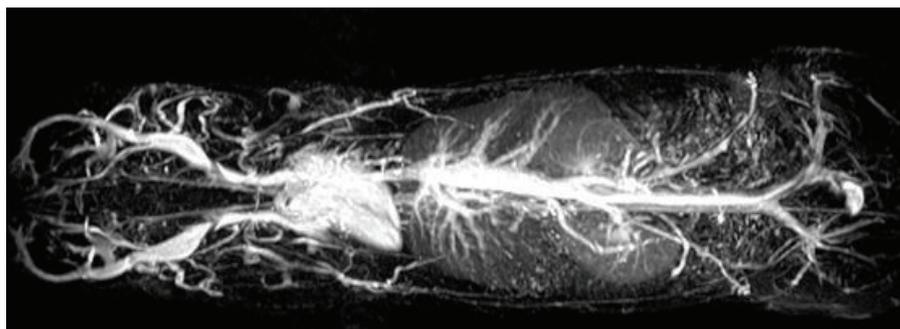


Figura 1.18: Scansioni MRI di un topo dopo aver iniettato un complesso di Gd(III) come agente di contrasto.

In particolare oggi la ricerca è orientata a trovare nuovi agenti di contrasto stabili che agiscano come sonde efficienti in presenza di parametri chimico-fisici legati a particolari condizioni fisiologiche o patologiche. Un miglioramento dei tempi di rilassamento elettronici, utile soprattutto in presenza degli alti campi magnetici dei moderni tomografi MRI, è stato ottenuto in seguito all'azione templante di ioni Fe(III) con formazione di sistemi self-assembly caratterizzati da elevata rigidità stereochimica. L'approccio usato da Raymond e collaboratori per la sintesi di questi complessi ha previsto l'utilizzo di due leganti bis-bidentati che hanno una diversa selettività nei confronti del Fe e del Gd. In particolare si sono utilizzati il legante HOPO (HOPO = 1-metil-2,3-diidrossipiridinone) specifico per il Gd e il TAM (TAM = 2,3-diidrossitereftalammide) per il Fe. Ogni legante TAM, coordinato allo ione Fe, si lega a una o due molecole di HOPO, legato allo ione Gd, portando così alla formazione del complesso trimetallico riportato in Figura 1.19, dove i tre ioni sono racchiusi da una struttura rigida e a ogni ione Gd sono coordinate 2 molecole di acqua che saturano la sua sfera di coordinazione e instaurano equilibri veloci di scambio con l'acqua esterna^[3].

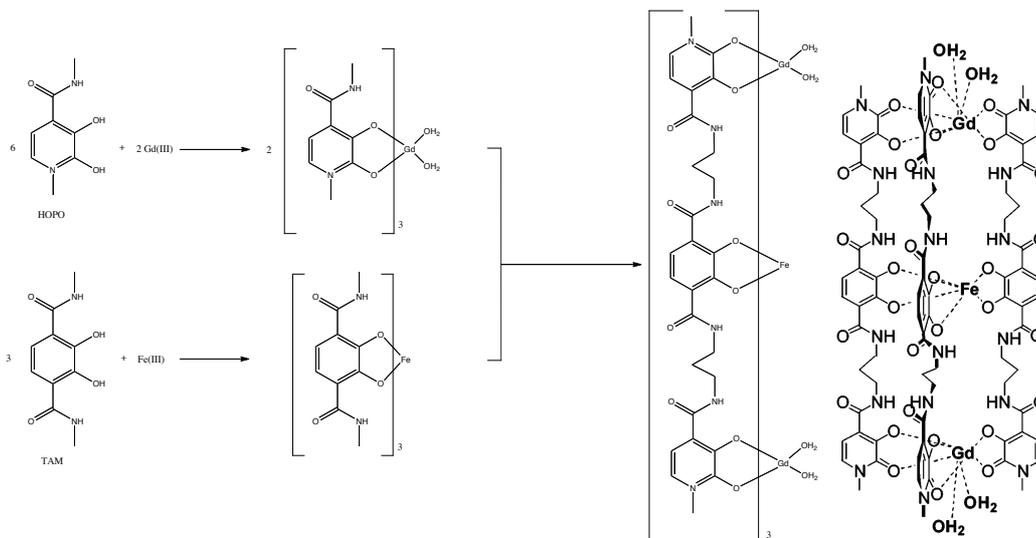


Figura 1.19: Sintesi e struttura del complesso $[Gd_2(HOPO)_6]Fe(TAM)_3$.

1.1.7 Bioconiugato Vitamina B12.

Recentemente è cresciuto l'interesse per i bioconiugati della vitamina B12 (CNCb1 dove CNCb1 = cianocobalamina), principalmente per applicazioni terapeutiche e diagnostiche. È stato verificato che i tessuti che proliferano rapidamente, come nel caso di tessuti neoplastici, necessitano di grandi quantità di CNCb1. Tramite la sintesi di bioconiugati di CNCb1 si sta cercando con ottimi risultati di veicolare in modo specifico ed efficiente all'interno delle cellule target agenti di contrasto per l'imaging (MRI) e/o agenti citotossici.

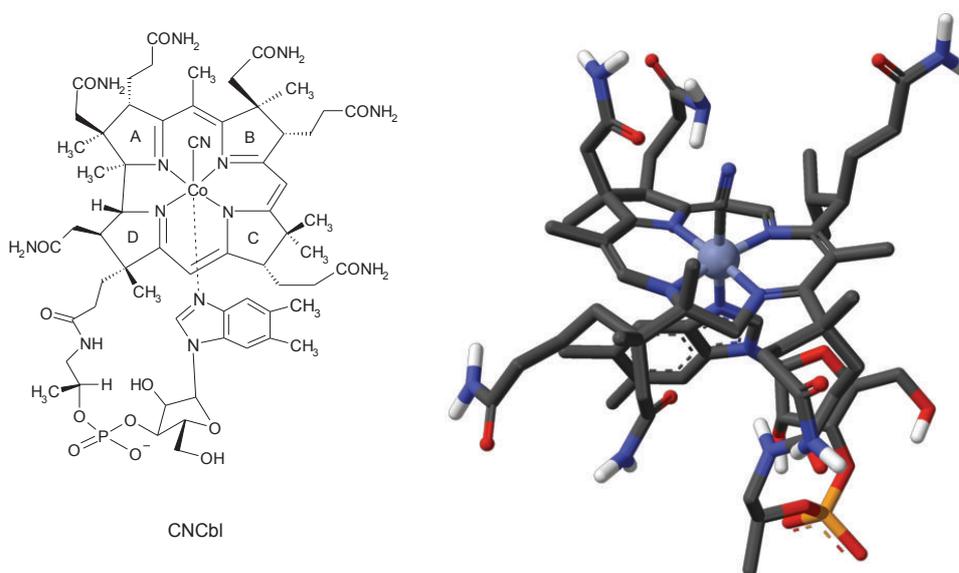


Figura 1.20: Cianocobalamina (CNCb1).

L'assorbimento della CNCb1 da parte dei mammiferi, compreso l'uomo, dall'apparato digerente all'interno della cellula coinvolge tre proteine di trasporto: l'apocorrina, il fattore intrinseco e la transcobalamina (TC). È necessario che il bioconiugato sintetizzato abbia la medesima affinità con queste tre proteine di trasporto rispetto alla CNCb1 libera, per permetterne l'ingresso all'interno della cellula. Tra tutti i gruppi funzionali facilmente modificabili presenti in CNCb1 si è intervenuto sul gruppo 5'-idrossile della CNCb1, che viene funzionalizzato tramite una reazione di esterificazione con la dianidride dell'acido dietilenetriammino-N,N,N',N'',N'''-pentacetico (DTPA) o del acido trietilenetetrammino,N,N,N',N'',N''',N''''-esacetico (TTHA). La successiva reazione con lo ione Gd^{3+} porta alla sintesi di potenziali agenti di contrasto paramagnetici del tipo CNCb1-DTPA-Gd e CNCb1-TTHA-Gd, tuttora oggetto di ricerche^[22].

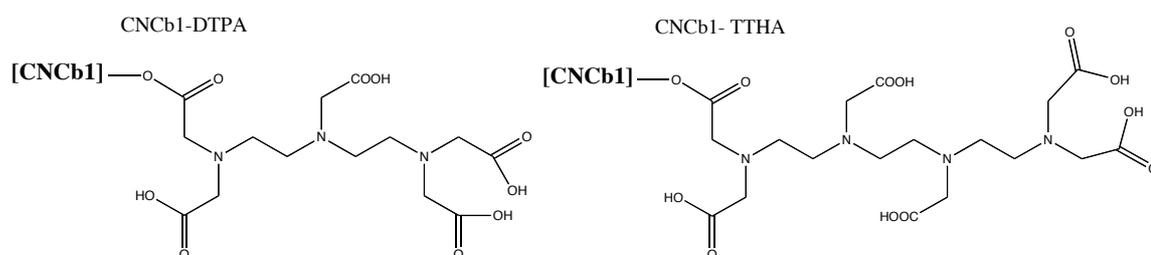


Figure 1.21: Bioconiugati della CNCb1.

1.1.8 Sistema Eu/Cu/(S)-alaninaidrossammato

Gli acidi aminoidrossammici sono una classe particolare di idrossammati largamente impiegati grazie alle loro peculiari capacità complessanti nei confronti di numerosi metalli di transizione. In particolare, gli acidi aminoidrossammici sono stati utilizzati in anni recenti per la preparazione dei metallacrown, analoghi inorganici degli eteri corona.

I complessi 15-MC-5 sono stati recentemente studiati per valutarne il possibile impiego quali nuovi agenti di contrasto utilizzabili in MRI. In particolare si è visto che in presenza di Cu(II) il leganti aminoidrossammici danno origine a composti 12-metallacrown-4 caratterizzati da 4 atomi di Cu nello scheletro del metallacrown ed una cavità in cui viene accolto un quinto ione Cu(II), mentre con gli stessi leganti aminoidrossammici si formano complessi 15-metallacrown-5 in presenza di uno ione lantanide(III), il quale va ad occupare la posizione centrale coordinandosi a 5 atomi di ossigeno della corona contenente 5 ioni Cu(II) periferici, come mostrato in Figura 1.22.

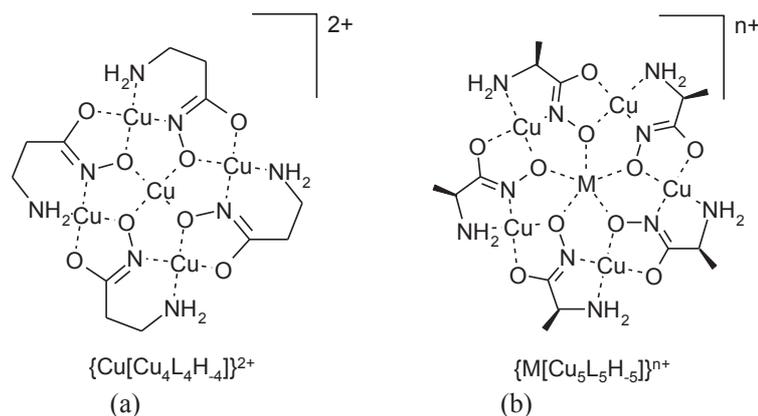


Figura 1.22: a) 12-MC-4; b) 15-MC-5 con M = Ln.

Questa metodologia di sintesi è stata utilizzata nella sintesi del complesso 15-metallacrown-5 di Cu ed Eu $\{Eu[Cu_5(HL)_5](NO_3)_2(OH_2)_3\}(NO_3)6H_2O$, usando come reagente l'acido α -alaninaidrossammico ((S)- α -Alaha, HL). Il complesso $\{Eu[Cu_5(HL)_5](NO_3)_2(OH_2)_3\}(NO_3)6H_2O$, riportato in Figura 1.23, risulta avere una struttura quasi planare e lo ione Eu^{3+} si trova nella cavità centrale del metallacrown. Dato che gli acidi α -amminoidrossammici utilizzati nelle sintesi dei metallacrown sono chirali e otticamente puri, i loro complessi con Cu(II) e lantanidi risultano essere anch'essi otticamente attivi.

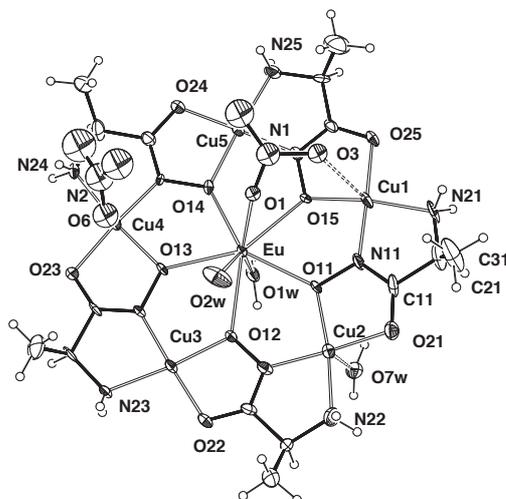


Figura 1.23: Complesso $\{Eu[Cu_5(HL)_5](NO_3)_2(OH_2)_3\}(NO_3)6H_2O$.

Specie come quella riportata in figura si sono dimostrate promettenti per il loro utilizzo come nuovi agenti di contrasto in MRI^[22]. La ricerca in questo momento è ancora in fase di sviluppo.

1.2 Leganti:

Due leganti di potenziale interesse per la sintesi di complessi eterobimetallici d/f sono l'1,10-fenantrolina-5,6-dione (Phd) e il 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato (pyacac). Tali specie sono già state impiegate per la preparazione di complessi polimetallici contenenti diversi elementi del blocco d, anche in combinazione con ioni metallici dei blocchi s, p ed f. I due leganti sono accomunati dall'aver un sistema π esteso e ossigeno e azoto quali atomi donatori.

1.2.1 1,10-Fenantrolina-5,6-dione:

L'1,10-fenantrolina-5,6-dione (Phd) è una molecola molto versatile con applicazioni in chimica organica, inorganica, biologica e nella sintesi di materiali che manifestano peculiari proprietà ottiche e/o elettroniche. Negli ultimi anni si sono studiate le proprietà di coordinazione di tale legante con metalli sia di transizione che con i lantanidi. Nella molecola Phd vi è la presenza di due siti reattivi (Figura 1.24) nei confronti dei metalli (chinonico e diimminico). La Phd può coordinarsi sfruttando sia il gruppo chinonico, formando composti O,O' coordinati^[23], sia sfruttando la basicità del gruppo diimminico formando composti N,N'-coordinati^[24]. La prevalenza di un modo di coordinazione sull'altro dipende in primis dall'hardness del centro metallico considerato.

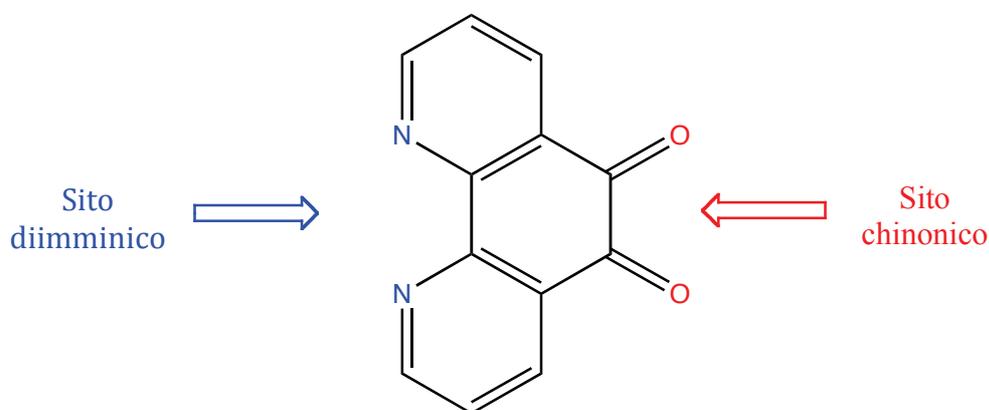


Figura 1.24: 1,10-fenantrolina-5,6-dione (Phd).

Una caratteristica interessante che presenta tale legante è che quando un metallo è coordinato alla funzionalità chinonica, quella diimminica mostra una reattività comparabile a quella del legante 1,10-fenantrolina. Quando invece uno ione metallico si lega all'azoto diimminico la funzionalità chinonica non coordinata è in grado di dar luogo, oltre alla coordinazione ad un altro centro metallico, a reazioni acido base o redox.

La funzione chinonica ha infatti proprietà ossidanti a causa della sua possibilità di poter ridursi mono- o bi-elettronicamente (Figura 1.25). Questa eventualità è dipendente dalla presenza di un centro metallico in grado di aumentare il suo stato di ossidazione di una o due unità e si possono ottenere complessi con il legante in forma chinonica se il metallo non è ossidabile, semichinonica o bis-diolata se avvengono trasferimenti rispettivamente mono- o bi-elettronici da metallo a legante.

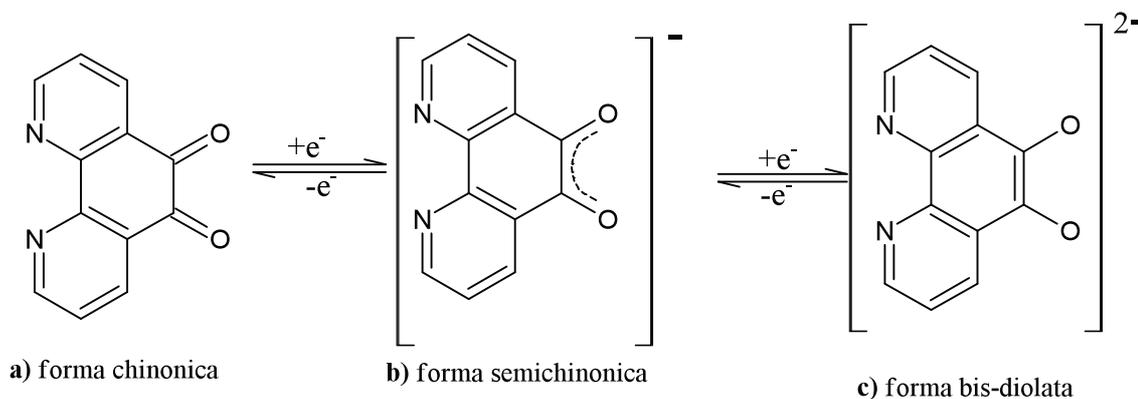
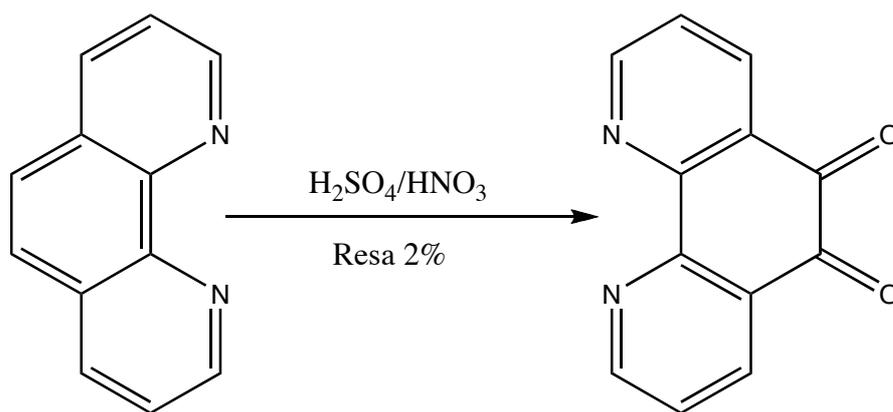


Figura 1.25: Processi redox a carico della funzionalità chinonica.

La coordinazione di Phd ad un centro metallico provoca un cambiamento della struttura del legante che causa una variazione dalle caratteristiche basiche del sito diimminico o ossido-riduttive del sito chinonico. In generale, in complessi $M(N,N^2\text{-Phd})$ il sito chinonico libero diventa più ossidante (quindi tende ad assumere le forme più ridotte ossidando il metallo che vi si coordina), rispetto alla molecola non coordinata, mentre in complessi $M(O,O'\text{-Phd})$ il legante diventa più π -acido^[25].

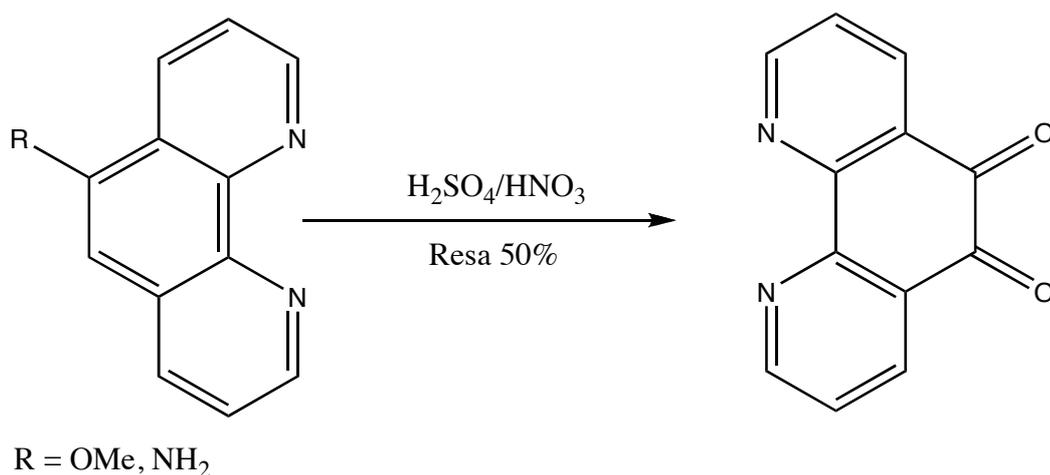
La molecola Phd è nota fin dal 1947 quando Smith e Cagle^[26] la ottennero con una resa del 2% come sottoprodotto della nitratura della fenantrolina.



Schema 1.5: Sintesi di Phd di Smith e Cagle.

Tentativi di preparazione di Phd attraverso l'ossidazione diretta della 1,10-fenantrolina con forti ossidanti, quali H_2CrO_4 , SeO_2 , V_2O_5 , HIO_3 , HIO_4 , non dettero il prodotto voluto^[27].

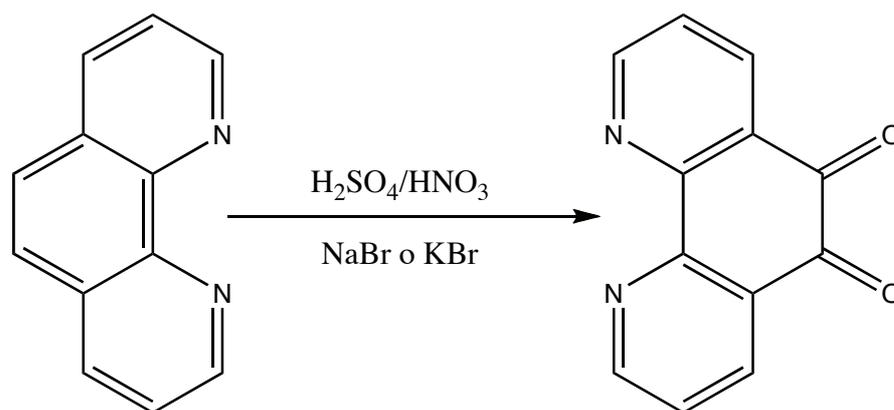
Nel 1950 Schmidt e Druey^[28] riuscirono ad ottenere Phd in buona resa (50%) per ossidazione della 5-metossi-1,10-fenantrolina. Nel 1970 Dickenson e Summers^[29] riportarono un'altra sintesi che utilizzava la 5-ammino-1,10-fenantrolina senza però significativi miglioramenti in termini di resa rispetto alla metodologia precedente.



Schema 1.6: Sintesi di Phd di Schmidt e Druey (R = OMe) e di Dickenson e Summers (R = NH₂).

Solo grazie agli studi effettuati da Gillard e collaboratori^[30,31] si riuscì ad ottenere un metodo di sintesi della Phd conveniente. Tale gruppo di ricerca, studiando il comportamento di complessi di cobalto e rutenio con l'1,10-fenantrolina, riuscirono a ossidare quest'ultima a

Phd mediante l'uso di una miscela solfonitrica in presenza di NaBr. In seguito tale metodo è stato modificato, usando con successo la miscela solfonitrica con KBr al posto di NaBr, per l'ossidazione diretta della fenantrolina (Schema 1.7), dai gruppi di Yamada nel 1992^[32], Hiort nel 1993^[33], Pampaloni nel 1999^[25] e Denisova nel 2004^[34].



Schema 1.7: Sintesi di Phd.

Tutte le sintesi riportate in letteratura non forniscono spiegazioni sulla motivazione dell'impiego degli ioni bromuro (KBr), ma si limitano a dire che in mancanza di questi la reazione non avviene.

Tuttavia si può ipotizzare che a causa dell'ambiente di reazione così drasticamente ossidante gli ioni bromuro si ossidino a bromo elementare, attaccando poi la fenantrolina e dando così il di-bromo derivato, il quale subisce una successiva ossidazione per dare il prodotto desiderato. Le preparazioni differiscono fra loro in particolari riguardanti le condizioni operative (in particolare temperature e tempi) e le modalità nell'aggiunta dei reagenti.

I primi esempi di sintesi di complessi contenenti il legante Phd risalgono al 1975 e si riferiscono ai complessi di $\text{PdCl}_2(\text{N,N}'\text{-Phd})$ e $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{O,O}'\text{-Phd})$, riportati in Figura 1.26, sintetizzati facendo reagire i complessi $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ e $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ con il legante Phd^[35]. Nella sintesi del complesso $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{O,O}'\text{-Phd})$ si verifica una riduzione a due elettroni del legante, ossidando il centro metallico da Pt(0) a Pt(II). Il complesso $\text{PdCl}_2(\text{N,N}'\text{-Phd})$ è invece il primo esempio di molecola Phd neutra coordinata.

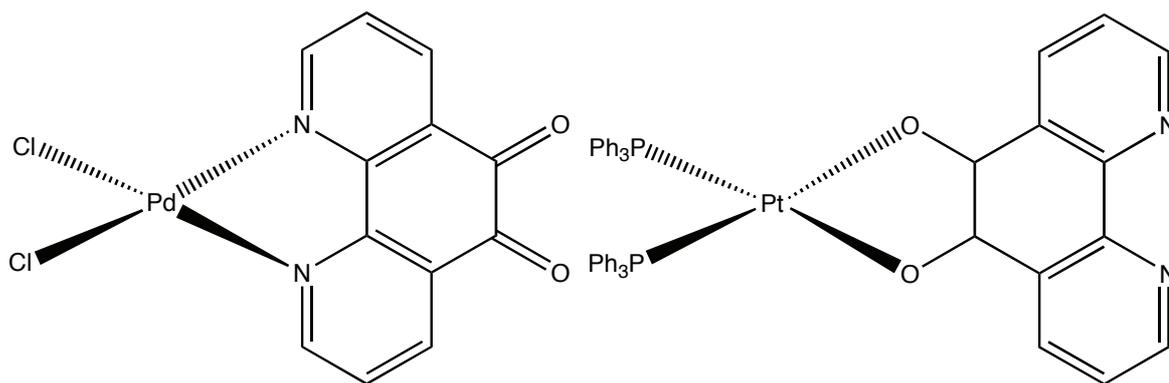
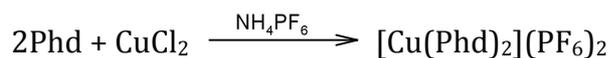
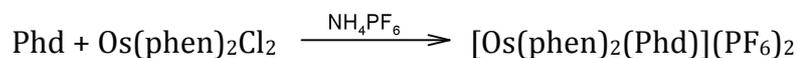
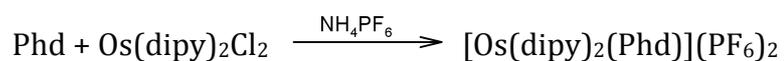
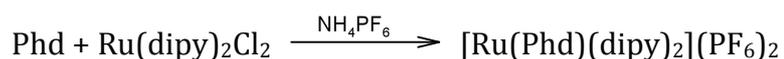
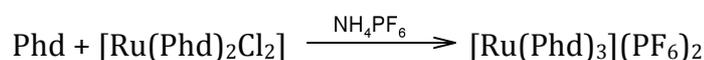
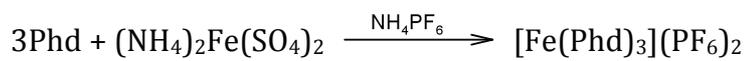


Figura 1.26: Complessi PdCl₂(Phd) e Pt(Phd)(PPh₃)₂.

In seguito Goss ed Abruña^[36], nel 1985, riportarono la sintesi e le proprietà di complessi di Fe(II), Ru(II), Co(II) e Cu(II) contenenti come leganti il Phd (legato tramite il sito diiminico), la bipyridina (dipy) e fenantrolina (phen):



Solo nel 1991 sono apparsi i primi lavori in cui il legante Phd è stato utilizzato per la sintesi di complessi binucleari^[37], nei quali tale specie risulta coordinata contemporaneamente a due metalli attraverso le due funzioni, diiminica e chinonica.

In particolare sono stati sintetizzati e studiati i complessi: $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O},\text{O}'\text{-Phd-N,N}')\text{PdCl}_2$ e $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O},\text{O}'\text{-Phd-N,N}')\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (Figura 1.27), nei quali, come visto in precedenza, il Pt risulta essere Pt(II) ed il sito chinonico è in forma bisdiolata.

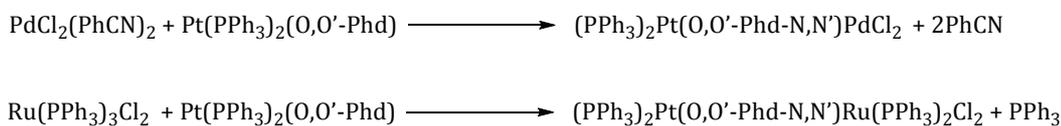


Figura 1.27: Complessi eterobimetallici con Phd come legante a ponte.

Sempre sfruttando le peculiari proprietà del legante Phd, nel 1999 Guido Pampaloni e collaboratori sono riusciti a sintetizzare e caratterizzare una notevole serie di complessi bimetallici riportati in Figura 1.28, utilizzando metalli del 4 e 5 gruppo^[25]. La forma neutra del legante è stata utilizzata per mettere in comunicazione due frammenti di tipo MCl_4 (M = metallo del gruppo 4), mentre la forma di anionica è in grado di legare attraverso gli atomi di ossigeno un frammento MCp_2 (M = Ti, Zr, V) e attraverso gli atomi di azoto un centro di Ti(IV) o Hf(IV), con leganti cloro a completare la sfera di coordinazione.

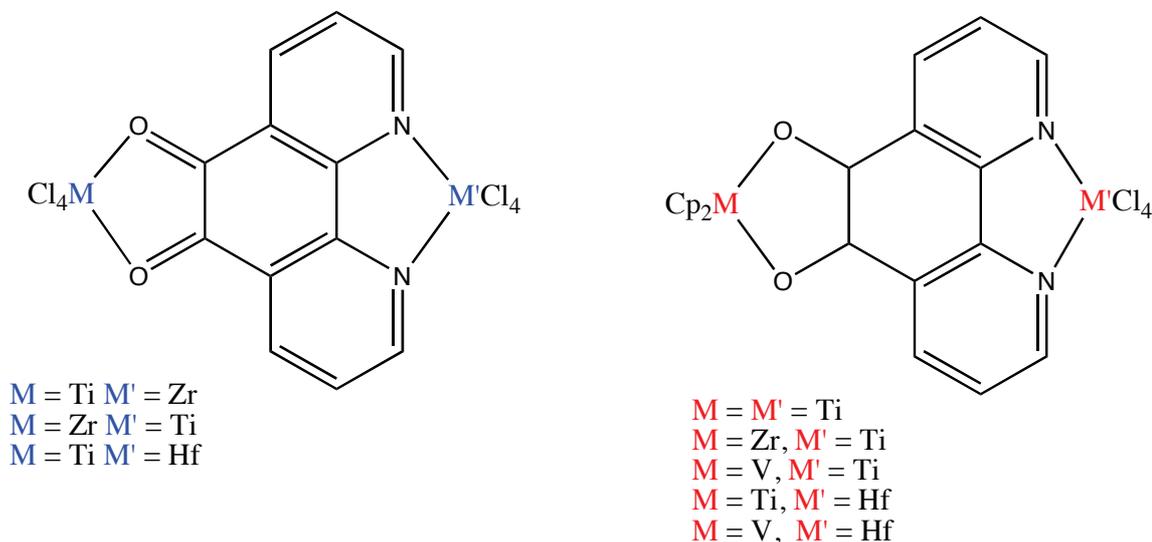


Figura 1.28: Complessi eterobimetallici con elementi dei gruppi 4 e 5.

Nel 2004 Tanaka e collaboratori^[38] hanno riportato la sintesi di complessi bi- e monometallici contenenti Ru, Pd e Pt quali $\text{Ru}[(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-tripy})\text{Cl}(\text{N},\text{N}'\text{-Phd-O},\text{O}')\text{M}(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ con M = Pd, Pt, e $\text{Ru}(\text{N},\text{N}'\text{-Phd})(\text{H}_2\text{O})(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-tripy})$, riportando per quest'ultimo composto i valori calcolati dei potenziali redox delle coppie Ru(II)/Ru(III) e Ru(III)/Ru(IV) in dipendenza dal

pH. Anche in questo caso nei complessi bimetallici il frammento chinonico è nella forma ridotta.

Natile e collaboratori^[39] sono riusciti a sintetizzare un complesso di platino pentacoordinato attraverso la reazione del sale di Zeise $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$ con Phd, ma il prodotto successivamente eliminava C_2H_4 per dare il complesso tetracoordinato planare quadrato corrispondente. Il paragone tra $PtCl_2(\eta^2-C_2H_4)(N,N'-Phd)$ e l'analogo complesso contenente fenantrolina $[PtCl_2(\eta^2-C_2H_4)(phen)]$ suggerisce che il Phd mostra una minore tendenza a formare composti pentacoordinati rispetto a quello contenente la fenantrolina. Ciò è stato attribuito alla mancanza di aromaticità dell'anello centrale del Phd e alla maggiore flessibilità del legante.

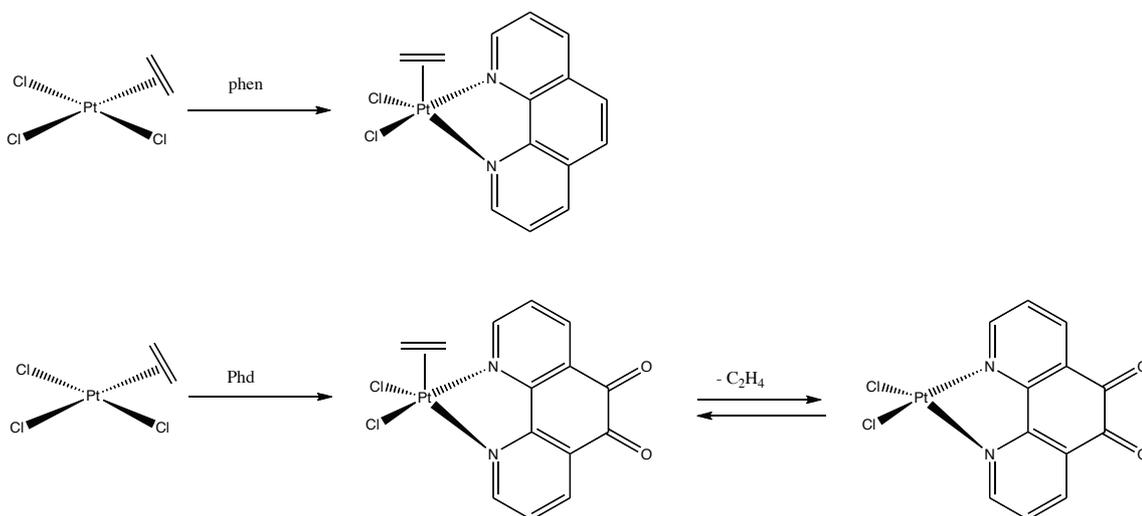


Figura 1.29: Reattività del sale di Zeise con phen (in alto) e con Phd (in basso).

Nel 2004 sono stati sintetizzati due complessi contenenti come metalli rame e argento, che sono stati studiati soprattutto dal punto di vista biochimico, poiché si sono dimostrati degli agenti antimicotici che svolgono la loro attività inibendo la crescita dei alcuni funghi patogeni in particolare della *Candida albicans*^[40]. In questi studi sull'attività biologica di questi complessi si è svolto anche un paragone con l'analogo complesso contenente la fenantrolina come legante, il quale mostra una peggiore attività dal punto di vista biologico rispetto a quella osservata per il complesso con Phd.

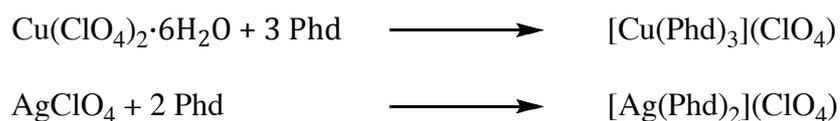


Figura 1.30: Sintesi dei complessi antimicotici a base di Cu e Ag.

Recentemente è stato riportato che il legante Phd può formare complessi con metalli della serie dei lantanidi. In particolare Ward e collaboratori^[41] hanno preparato complessi a ponte contenenti platino e un metallo appartenente alla serie 4f (La, Gd, Nd, Yb, Er); il platino è legato agli ossigeni chinonici, in forma bisdiolata, ed ha geometria quadrata planare, mentre il lantanide si coordina agli atomi di azoto diiminici saturando la sua sfera di coordinazione. Questi composti hanno la peculiarità di mostrare interazioni elettroniche tra gli elettroni d del metallo di transizione e quelli f del lantanidi. Gli spettri elettronici mostrano assorbimento di radiazione nella regione visibile dello spettro da parte del frammento contenente platino, mentre i successivi fenomeni di luminescenza sono originati dal metallo f.

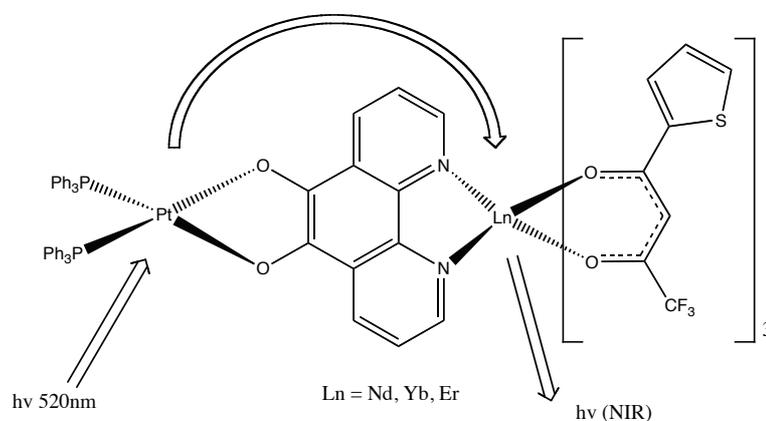


Figura 1.31: Complesso eterobimetallico $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Phd})\text{Ln}(\text{TTA})_3$.

Recentemente sono stati ottenuti composti polimetallici, riportati in Figura 1.32, partendo da complessi tris-Phd con leganti in forma ridotta, impiegando centri metallici dei gruppi 4 e 5^[42].

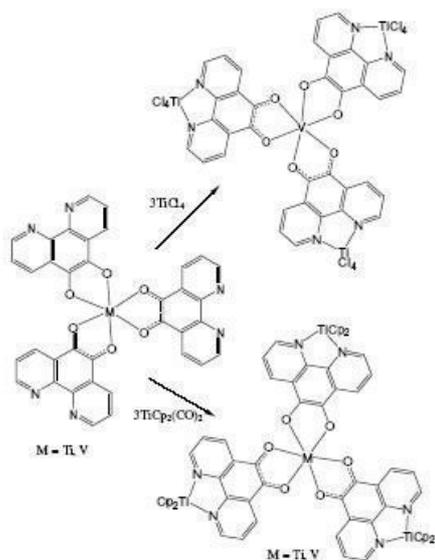


Figura 1.32: Complessi polimetallici contenenti elementi dei gruppi 4 e 5.

Il legante Phd, grazie alle sue peculiari caratteristiche, si presta inoltre a essere utilizzato come precursore per la preparazione di molteplici molecole, le quali a loro volta possono avere caratteristiche idonee come leganti. Alcuni esempi sono riportati nello Schema 1.8.

1.2.2 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato:

La molecola 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato (pyacac) presenta nella sua struttura una funzionalità β -dichetonica ed un altro gruppo donatore costituito dall'anello piridinico. Le due funzionalità risultano coniugate tra loro attraverso la struttura π della molecola dopo deprotonazione del carbonio al centro del sistema β -dichetonico. L'interazione tra due centri metallici coordinati ai due diversi siti del legante pyacac deprotonato è agevolata proprio dalla delocalizzazione del sistema π . Entrambi i siti sono in grado di fungere come leganti nei confronti di ioni metallici, perciò questa molecola può essere utilizzata nella sintesi di complessi mono-, bi- e poli-metallici. Inoltre, essendo diversa la natura dei due siti, anche le loro capacità coordinanti sono differenti e ciò conferisce a tale legante una notevole versatilità applicativa.

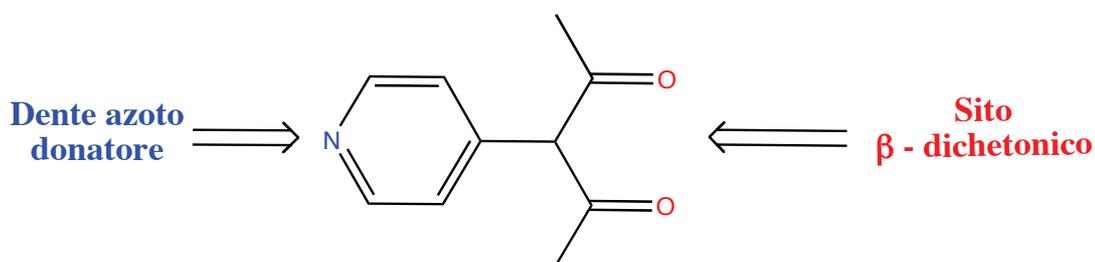
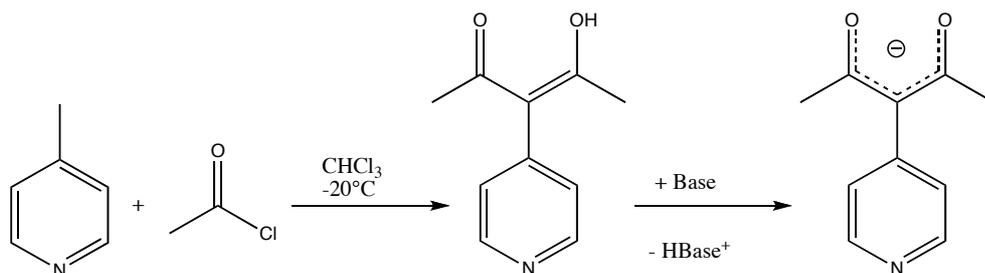


Figura 1.33: 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato (pyacac).

La sintesi di pyacac è stata riportata da Sanders e collaboratori nel 1995^[43] come una modificazione del metodo pubblicato da Nozawa nel 1986. Tale sintesi si esegue attraverso la reazione tra la 4-metilpiridina e l'acetilcloruro a bassa temperatura. Trattando successivamente il composto con una base si ottiene il legante piridin- β -dichetonato, come mostrato nello Schema 1.9.



Schema 1.9: Sintesi del legante K[pyacac].

Il legante 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato, da solo, risulta abbastanza instabile poiché è soggetto a subire reazioni di condensazione di Claisen inverse. Tuttavia, una volta coordinato ad un metallo, tale legante manifesta elevata stabilità. Sempre Sander e collaboratori hanno utilizzato tale molecola per la sintesi di complessi di alluminio del tipo $\text{Al}(\text{Pyacac})_3$, ottenuti facendo reagire $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ con il legante in presenza di NaHCO_3 . Il gruppo di ricerca di Sanders ha poi utilizzato tale complesso per lo studio e la caratterizzazione di sistemi trimerici porfirinici di Zn legati tra loro da complessi fosfinici bis-acetilurici di platino(II) ottenendo la molecola illustrata nella Figura 1.34.

Lo studio di tali sistemi è stato svolto per approfondire la modellazione di siti enzimatici a base porfirinica, però tali sistemi risultano molto flessibili a causa della loro cavità centrale. Per questo motivo è stato impiegato $\text{Al}(\text{Pyacac})_3$, che ha dimensioni ottimali per potersi inserire all'interno di tale cavità, coordinando ogni dente azotato libero del pyacac a ognuno degli ioni Zn presenti in ciascun anello porfirinico, stabilizzando l'intera struttura e permettendone quindi la caratterizzazione e lo studio.^[43]

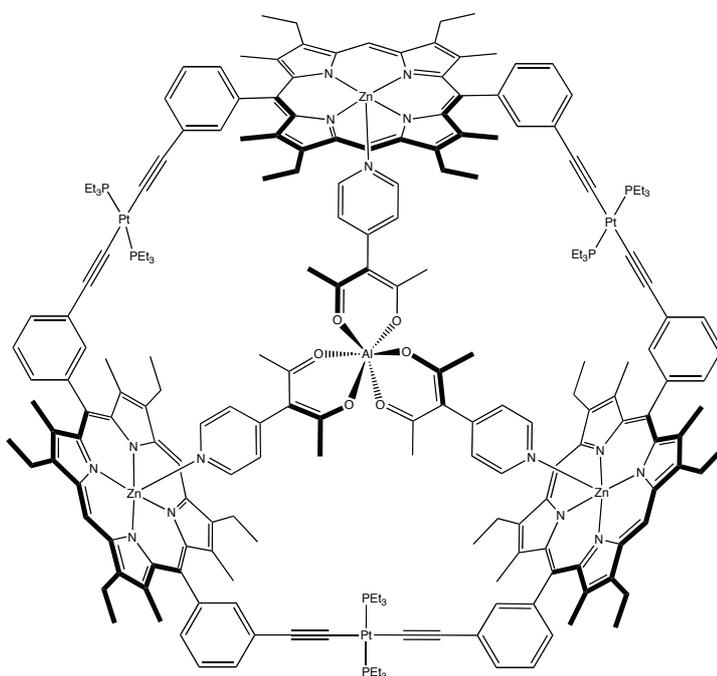
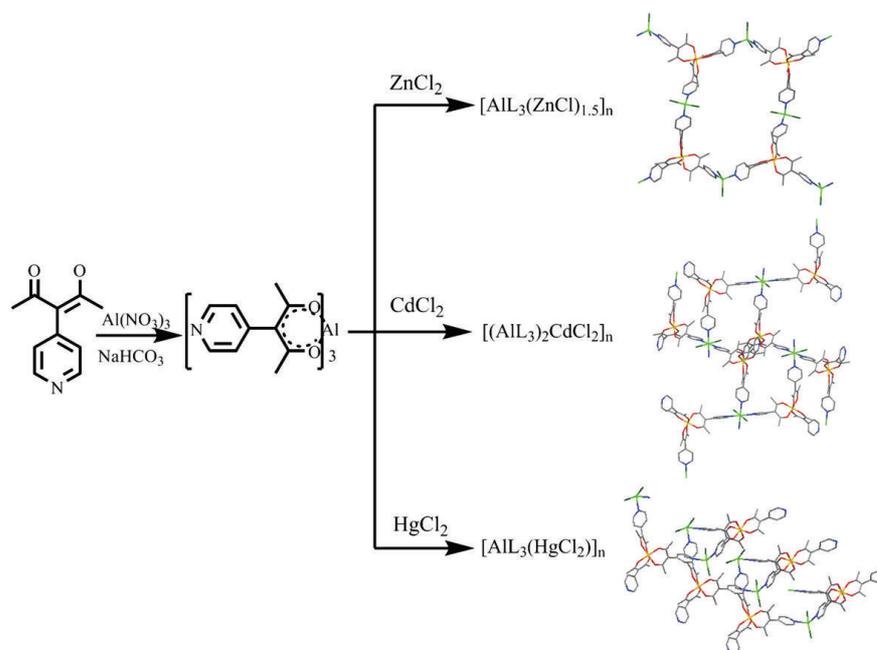


Figura 1.34: Complessi polimetallici.

Successivamente altri gruppi di ricerca hanno fatto reagire il complesso $\text{Al}(\text{Pyacac})_3$ con vari ioni metallici, come mostrato nello Schema 1.10, per ottenere complessi polimerici eterometallici^[44].



Schema 1.10: sintesi di complessi polimerici eterometallici.

Nel 2008 il gruppo di ricerca di McCusker ha sintetizzato e caratterizzato due serie di complessi tetranucleari del tipo $[\text{M}(\text{pyacac})_3(\text{Re}(\text{LL})(\text{CO})_3)_3](\text{OTf})_3$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}$; $\text{LL} =$ leganti bidentati azotati] (Figura 1.35), studiandone poi le proprietà foto fisiche ed elettrochimiche^[45].

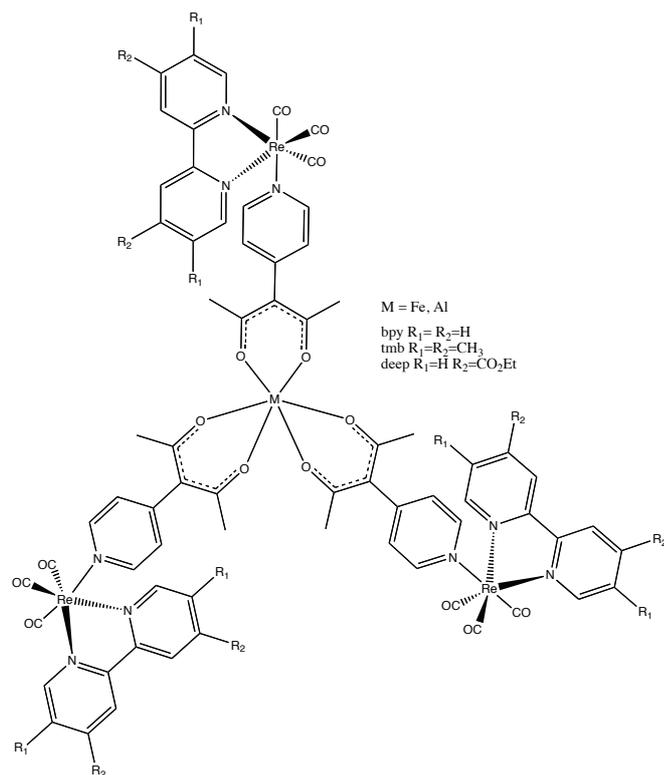


Figura 1.35: Complessi eterometallici $\{M[(O,O'-pyacac-N)Re(CO)_3(LL)]_3\}(OTf)_3$.

Sempre il gruppo di ricerca di McCusker ha poi sintetizzato e caratterizzato due serie di nuovi complessi trinucleari del tipo $M(pyacac)_2(Re(LL)(CO)_3)_2(OTf)_3$ [$M = Cu, Be$; $LL =$ leganti bidentati azotati] (Figura 1.36), studiandone poi le proprietà fotofisiche ed elettrochimiche^[46].

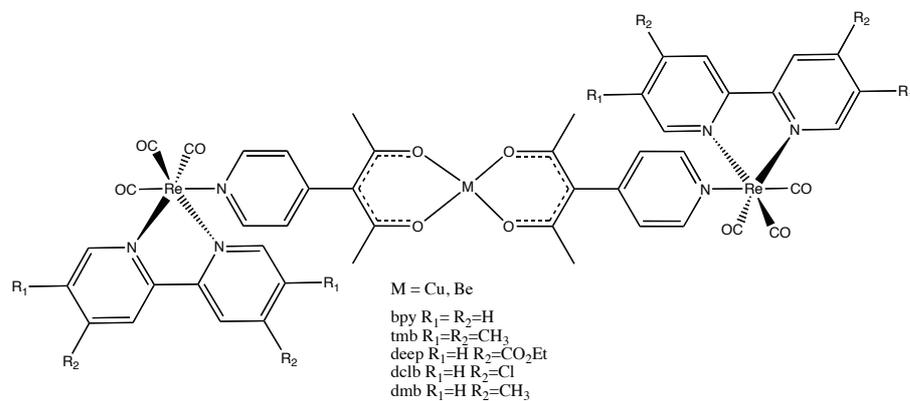


Figura 1.36: Complessi eterometallici $\{M[(O,O'-pyacac-N)Re(CO)_3(LL)]_2\}(OTf)_2$.

1.3 Scopo della tesi:

Obiettivo di questo lavoro di tesi è l'impiego dei leganti 1,10-fenantrolina-5,6-dione e 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato per la sintesi di nuovi composti di coordinazione eterobimetallici che contengano sia centri metallici del blocco d che ioni della serie dei lantanidi. In particolare, per quanto concerne gli elementi di transizione verranno considerati centri metallici appartenenti ai gruppi 7 e 8. Gli elementi del blocco f saranno scelti tra quelli aventi emissioni luminescenti nella regione compresa tra 450 e 1000 nm e prove preliminari saranno condotte impiegando l'ittrio come centro metallico modello. Oltre alle normali tecniche di caratterizzazione verranno svolte misure di fotoluminescenza ed elettrochimiche.

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 Reagenti e solventi:

I reagenti utilizzati sono prodotti commerciali del massimo grado di purezza (Aldrich, Fluka, Strem, Pressure Chemical Co.) e nella maggior parte dei casi sono stati usati senza ulteriori purificazioni.

In particolare $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, OsO_4 , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sono prodotti della ditta Pressure Chemical Co. (USA); i reagenti 1,10-fenantrolina (technical grade $\geq 90\%$), PPh_3 (99%), $\text{P}(\text{OEt})_3$, esafluoroacetilacetato, dicitlopentadiene e NaBPh_4 sono della ditta Aldrich, la 4-picolina è un prodotto Jassen, mentre LnCl_3 e $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ con $\text{Ln} = \text{Y}$, Eu e Yb sono prodotti della ditta Strem e sono stati usati come tali. L'R(-)- α -felandrene è un prodotto Fluka ed è usato come tale. Il fosfito $\text{P}(\text{OMe})_3$ è un prodotto Aldrich ed è stato purificato mediante distillazione frazionata a pressione ridotta in atmosfera inerte (N_2).

Tutti i solventi utilizzati sono stati preventivamente purificati, disaerati e anidrificati con procedure standard^[47] e conservati in atmosfera inerte.

I solventi deuterati utilizzati per la spettroscopia NMR sono prodotti "Cortec" (Parigi), contenuti in fiale e conservati in frigo a temperature di circa 4°C.

2.2 Calcoli computazionali:

L'ottimizzazione computazionale dei complessi modello aventi ittrio quale centro metallico al posto degli ioni lantanidi è stata effettuata impiegando il funzionale ibrido EDF2 in combinazione con il *basis set* polarizzato di tipo *split-valence double- ζ* LACVP**, attraverso il quale vengono rimpiazzati gli elettroni di *core* con uno pseudopotenziale relativistico nel caso degli atomi più pesanti (centri metallici, cloro e bromo). In tutti i calcoli è stato usato l'approccio *restricted*. Il software impiegato è Spartan 08 e i calcoli sono stati effettuati impiegando una workstation X86-64 basata su processori Intel Core I7.

2.3 Strumentazione:

Gli spettri infrarossi sono stati registrati utilizzando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, in un intervallo di frequenze comprese tra 4000-400 cm^{-1} . Le misure dei campioni solidi sono state eseguite disperdendo i complessi in KBr.

Gli spettri di assorbimento nella regione UV-Vis sono stati registrati in soluzione utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer Lambda 40 del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi in un intervallo tra 230 e 1100 nm.

Le misure di emissione fotoluminescente (PL) e di eccitazione fotoluminescente (PLE) sono state eseguite presso il CIVEN (coordinamento interuniversitario veneto per le nanotecnologie) con uno spettrofluorimetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3. Le misure sono state eseguite su composti allo stato solido. Lo strumento impiega una lampada allo xenon come sorgente di eccitazione, la cui lunghezza d'onda viene selezionata attraverso un monocromatore a doppio reticolo di tipo Czerny-Turner. Il sistema di rilevamento è costituito da un monocromatore a singolo reticolo iHR300 accoppiato ad un fotomoltiplicatore Hamamatsu R928.

Gli spettri NMR sono stati ottenuti utilizzando gli strumenti Bruker, modello AC 200 e AVANCE 300 del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. I campioni sono stati preparati sciogliendo i complessi nell'opportuno solvente. Negli spettri protonici (^1H NMR) è stato impiegato come standard interno la frazione parzialmente deuterata del solvente, riferita a sua volta al tetrametilsilano (TMS). Gli spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR sono stati riferiti alle risonanze del solvente impiegato, a loro volta calibrate rispetto al TMS. Per gli spettri del fosforo disaccoppiati dal protone, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, è stato usato come riferimento esterno una soluzione di acido ortofosforico, H_3PO_4 , all'85% in acqua. Nell'attribuire il *chemical shift* si è seguita la convenzione di assegnare segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al riferimento.

Gli spettri omo- ed etero-correlati (COSY, HSQC, NOESY, HMBC) sono stati ottenuti usando i programmi standard dello strumento.

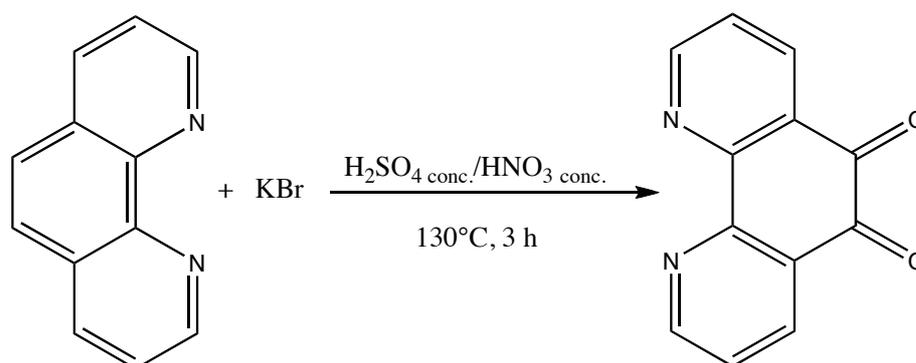
Le analisi elementari (C; H; N; Cl; Br) sono state eseguite presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell'Università di Padova.

Le misure di voltammetria ciclica sono state effettuate con un bipotenziostico CH Instruments 620b. Lo studio voltammetrico è stato condotto utilizzando una cella a due elettrodi in cui l'elettrodo lavorante è un microelettrodo a disco di Pt (12.5 μm di raggio) e il riferimento è una spirale di Pt. I potenziali vengono riportati in riferimento alla coppia $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ impiegata come riferimento interno.

2.4 Preparazione dei leganti:

2.4.1 1,10-fenantrolina-5,6-dione (Phd)

Il composto è stato preparato secondo la metodologia descritta da Denisova^[34] nel 2004 sulla base della seguente reazione:



Schema 2.1: Sintesi di 1,10-fenantrolina-5,6-dione (Phd).

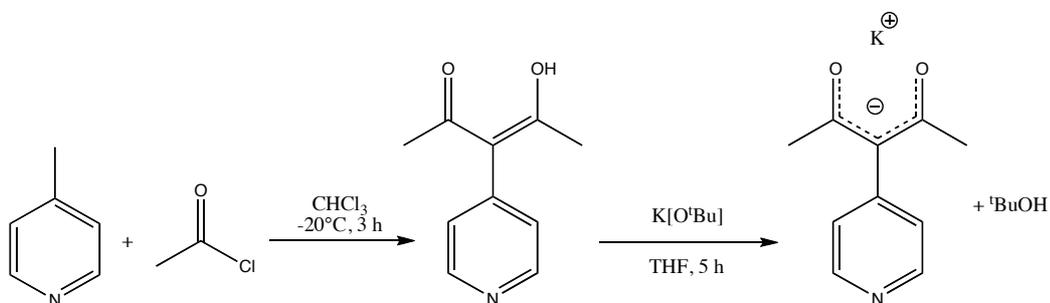
In un pallone a un collo da 500 mL, munito di ancoretta magnetica, si versano 40 mL di H_2SO_4 al 96% e 20 mL di HNO_3 al 65% e la miscela così ottenuta viene raffreddata a -196°C . Una volta congelata la miscela vi si aggiungono i reagenti solidi, macinati e miscelati utilizzando un mortaio; 22 mmol (4.361 g) di $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ e 33 mmol (3.92 g) di KBr. Si porta successivamente la miscela di reazione a temperatura ambiente sotto forte agitazione, per poi riscaldarla a 130°C per 3 h. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si neutralizza la soluzione giallo chiaro ottenuta con NaOH fino a ottenere un pH intorno alla neutralità. Durante la neutralizzazione precipita un solido, che viene filtrato su gooch, lavato con abbondante acqua distillata fredda ed essiccato sotto vuoto in presenza di P_2O_5 . Ulteriore

prodotto viene estratto dalla soluzione acquosa residua con CH_2Cl_2 (3x100 mL). Per evaporazione del solvente si ottiene il prodotto grezzo, che in seguito viene ricristallizzato da MeOH caldo ottenendo cristalli di un colore giallo intenso, che vengono filtrati ed essiccati sotto vuoto.

Resa $\geq 96\%$

2.4.2 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato (K[pyacac])

Il composto è stato preparato sulla base della metodologia descritta da Sanders nel 1995^[43] per la preparazione di 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dione, secondo la seguente serie di reazioni:



Schema 2.2: Sintesi di 3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dionato (K[pyacac]).

In un pallone a tre colli da 500 mL, munito di ancoretta magnetica e gocciolatore, si pongono 186 mmol (18.2 mL) di 4-metilpiridina in 50 mL di CHCl_3 . La soluzione viene quindi raffreddata a -20°C e si aggiungono molto lentamente (circa 75 min) sotto forte agitazione 149 mmol (10.6 mL) di acetilcloruro. Una volta terminata tale aggiunta si lascia la reazione sotto vigorosa agitazione per altre 3 h a -20°C . Dalla soluzione di colore verde intenso così ottenuta viene eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta ed il residuo solido marrone viene tritato con toluene (10 mL), ottenendo una soluzione di colore giallo. Tale soluzione viene filtrata su carta per eliminare il cloruro di 4-metilpiridinio formatosi e successivamente viene eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta. L'olio giallo ottenuto viene purificato per cromatografia usando come eluente una miscela esano/EtOAc (5:4, v:v). Per evaporazione dei solventi a pressione ridotta si ottiene il prodotto instabile Hpyacac con una resa del 26%, che viene fatto immediatamente reagire con una quantità equimolare di tert-butossido di potassio ($\text{K}[\text{O}^t\text{Bu}]$) in THF. La reazione viene effettuata portando a 196°C una soluzione di Hpyacac in THF e aggiungendo la base come solido. La

miscela di reazione viene poi fatta tornare a temperatura ambiente e lasciata sotto agitazione per 5 h. Il prodotto bianco-crema si separa come solido e viene filtrato su gooch ed essiccato a pressione ridotta dopo aver mantenuto la temperatura a -25°C per una notte. La resa di quest'ultimo passaggio sintetico risulta $\geq 88\%$.

Caratterizzazione di $\text{K}[\text{pyacac}]$

Analisi elementare per $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{KNO}_2$, teorica: C = 55.79%; H = 4.68%; N = 6.51%; trovato: C = 55.85%; H = 4.65%; N = 6.55%.

^1H NMR (CD_3OD , 298 K, δ): 8.56, 7.84 (AA'BB' spin system, 4H, $^3J_{\text{AB}} = ^3J_{\text{A'B'}} = 5.0$ Hz, $^4J_{\text{AA'}} = ^4J_{\text{BB'}} = 3$ Hz, *pyridine*); 1.89 (s, 6H, CH_3).

IR (KBr): 1630 cm^{-1} (sh), 1569 cm^{-1} (s) ν_{CO} .

2.5 Preparazione dei complessi precursori

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte impiegando opportune tecniche di tipo "Schlenk" oppure operando in *glove-box*; come gas inerte è stato utilizzato N_2 .

Una volta isolati, i prodotti sono risultati sufficientemente stabili da poter effettuare le operazioni di caratterizzazione all'aria e, solo a scopo cautelativo, sono stati conservati in freezer a -25°C .

$\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})_2$

Il complesso è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura.^[48]

A una soluzione di 2 g (7.7 mmol) di $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL di etanolo vengono aggiunti 10 mL di R(-)- α -fellandrene. La soluzione è scaldata a riflusso per 4 ore e poi raffreddata a temperatura ambiente. Il solido rosso mattone separatosi viene filtrato su gooch. Altro prodotto si ottiene evaporando le acque madri a pressione ridotta fino a metà volume e raffreddando la soluzione risultante a -25°C per una notte.

Resa $\geq 85\%$

Na₂OsCl₆

Il sale ammonico è stato preparato secondo un metodo riportato in letteratura.^[49]

L'osmio tetrossido è molto tossico e pericoloso, può causare cecità e va maneggiato con opportune precauzioni.

In una beuta da 200 mL si pongono 2 g (8 mmol) di OsO₄, 60 mL (0.72 mmol) di HCl 12 M e 20 g (100 mmol) di FeCl₂·4 H₂O.

La miscela di reazione viene agitata lentamente e riscaldata a 80 °C per 2 ore.

La soluzione cambia colore passando da verde intenso a rosso-arancio. Si decanta il contenuto della beuta in un bicchiere e si lava con 20 mL di HCl 12 M. Alla soluzione risultante vengono aggiunti, sotto agitazione, 20 mL (0.08 mol) di NH₄Cl al 20%. La miscela ottenuta si raffredda con bagno di ghiaccio. Il solido rosso formatosi, (NH₄)₂OsCl₆, viene lavato con piccole aliquote prima di acqua e poi di etanolo assoluto ed infine seccato sotto vuoto.

In un bicchiere si sciolgono 2.5 g (5.9 mmol) di (NH₄)₂OsCl₆ in 50 mL di acqua alla temperatura di 60-80 °C e la soluzione ottenuta viene fatta passare su colonna a scambio ionico riscaldata a 40-50 °C, contenente una resina stirenica anionica di granulometria pari a 50-100 mesh con gruppi paratoluensolfonici; la colonna viene precedentemente attivata usando soluzioni di NaCl. La frazione gialla raccolta viene evaporata a pressione ridotta ottenendo un solido arancione.

Os₂Cl₂(μ-Cl₂)(η⁶-*p*-cimene)₂

Questo complesso è stato preparato seguendo un metodo descritto in letteratura.^[50]

In un pallone da 100 mL si pongono 2 g (4.45 mmol) di Na₂OsCl₆, 10 mL di R(-)-α-fellandrene e 20 mL di etanolo e la miscela risultante viene posta a riflusso per 100 ore in atmosfera di argon. La sospensione ottenuta viene concentrata a metà volume mediante evaporazione del solvente a pressione ridotta e successivamente raffreddata a 0 °C per una notte. Il solido ottenuto viene filtrato, lavato con etanolo ed essiccato sotto vuoto.

ReBr(CO)₅

Il complesso è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura^[51] secondo la reazione:



In un pallone a tre colli da 100 mL si pongono 2.5 g (3.8 mmol) di $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ e 20 mL di CH_2Cl_2 . Alla soluzione ottenuta viene aggiunto, goccia a goccia, Br_2 con una siringa sotto forte agitazione fino all'ottenimento di una leggera colorazione giallina della miscela di reazione (~0.2 mL). La soluzione così ottenuta viene lasciata agitare per circa 1 ora osservando la precipitazione di un solido bianco microcristallino. Terminata la reazione viene evaporato il solvente ed il solido rimasto viene ricristallizzato solubilizzandolo a caldo (~55 °C) nella minima quantità di acetone (~30 mL) ed aggiungendo un volume doppio di metanolo. Mediante raffreddamento a -25 °C si ottiene la precipitazione completa del prodotto desiderato. Resa $\geq 95\%$.

MnBr(CO)₅

Il complesso è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura^[52] secondo la reazione:



In un pallone a tre colli da 100 mL munito di ancoretta magnetica, imbuto gocciolatore, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 2.00 g (6.3 mmol) di $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 50 mL di CS_2 e la miscela viene agitata per circa 10 minuti. Parte del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ rimane indisciolto, ma questo non influisce sulla reazione. Una soluzione contenente 0.35 mL (6.3 mmol) di Br_2 in 20 mL di CS_2 viene lentamente aggiunta (circa 30 minuti) sotto azoto attraverso un imbuto gocciolatore alla soluzione di $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Dopo un'ora di agitazione la miscela rosso scuro viene evaporata a pressione ridotta con ottenimento di una polvere arancione. Il prodotto grezzo viene sciolto in 150 mL di CH_2Cl_2 , vengono aggiunti 60 mL di esano e la soluzione viene lentamente evaporata a pressione ridotta (1.0-1.1 mbar) fino a circa 30 mL. Il precipitato giallo-arancio di $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ viene filtrato, lavato con pentano freddo (0°C) ed essiccato. Resa $\geq 90\%$.

RuCl(Cp)(PPh₃)₂

Il precursore è stato sintetizzato seguendo un metodo presente in letteratura.^[53]

In un pallone a tre colli da 1 L, munito di refrigerante a bolle, ancorotta magnetica e imbuto gocciolatore vengono aggiunti 10.5 g (40 mmol) di PPh₃ disciolti in 500 mL di etanolo. In un bicchiere da 50 mL vengono solubilizzati 2.5 g (9.61 mmol) di RuCl₃·3H₂O in 25 mL di etanolo all'ebollizione. Una volta riportata tale soluzione a temperatura ambiente vengono aggiunti 5 mL di ciclopentadiene appena distillato e la miscela risultante viene trasferita nell'imbuto gocciolatore per essere aggiunta goccia a goccia alla soluzione di PPh₃ riscaldata a riflusso. Il riscaldamento è protratto per un'ora e dopo raffreddamento si ha la formazione di un solido arancione, che viene filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Resa ≥ 90%

RuCl(Cp)(PPh₃)[P(OMe)₃]^[54]

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di entrata ed uscita di azoto, ancorotta magnetica e refrigerante a bolle, vengono sciolti 1.7 g (2.35 mmol) di RuCl(Cp)(PPh₃)₂ in 50 mL di benzene. Viene poi aggiunto un eccesso di P(OMe)₃ (1.66 mL, 14 mmol) e la soluzione viene riscaldata a riflusso per tre ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta, ottenendo un olio arancione che viene tritato con 3 mL di etanolo. Si forma un solido giallo che viene filtrato su gooch e lavato con quattro aliquote da 3 mL ciascuna di etanolo, eliminando così la PPh₃ precipitata. Il solido viene infine asciugato a pressione ridotta.

Resa ≥ 82%

RuH(Cp)(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di entrata ed uscita di azoto, ancorotta magnetica e refrigerante a bolle, vengono sciolti 0.100 g (0.17 mmol) di RuCl(Cp)(PPh₃)[P(OMe)₃] e 0.129 g (3.4 mmol) di NaBPh₄ in 25 mL di EtOH. La soluzione viene riscaldata a riflusso per un'ora. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il residuo ottenuto viene sciolto in 5 mL di benzene. La soluzione viene fatta passare attraverso una colonnina riempita con cellulosa usando come eluente benzene. La frazione contenente il prodotto viene quindi raccolta ed il solvente viene fatto evaporare a pressione ridotta. Il residuo così ottenuto viene

triturato con EtOH. Si forma un solido verde pallido, che viene filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Resa $\geq 78\%$

RuH₂[P(OEt)₃]₄

Il complesso è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura.^[55]

A 2.6 g (10 mmol) di RuCl₃·3H₂O vengono aggiunti sotto vigorosa agitazione 25 mL (0.15 mol) di P(OEt)₃. Dopo 30 minuti viene aggiunto 1 g (26 mmol) di NaBH₄ solido e la miscela viene agitata per altri 30 minuti. Successivamente si aggiungono alla miscela ulteriori 2.4 g (63 mmol) di NaBH₄ sciolti in 50 mL di EtOH anidro e la sospensione risultante è riscaldata a riflusso per 30 minuti e poi mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per un'ora e mezza.

La miscela viene evaporata a pressione ridotta e il solido risultante viene estratto con 3 porzioni da 25 mL di etere di petrolio filtrando su colonna di cellulosa (3 cm). La soluzione estratta viene evaporata a pressione ridotta e l'olio ottenuto è trattato con 6 mL di EtOH anidro. La soluzione risultante è posta a -25 °C per una notte. Il solido cristallino bianco che si separa viene filtrato su gooch ed essiccato. Altro prodotto si ottiene evaporando le acque madri a pressione ridotta fino a circa metà volume e raffreddando la soluzione risultante a -25 °C per una notte.

Resa $\geq 53\%$

Ln(HfAcAc)₃(H₂O)_n (Ln = Y, n = 3; Ln = Eu, n = 3; Ln = Yb, n = 2)

Per ottenere il complesso si utilizza il metodo modificato da Halverson, Brinen e Leto riportato in letteratura.^[56]

2g di esafluoroacetilacetone e 5 mL di acqua vengono mescolati vigorosamente al fine di ottenere esafluoroacetilacetone diidrato (Hfacac·2H₂O). Dopo circa un'ora si filtra su gooch il precipitato bianco ottenuto che viene lavato con tre aliquote di H₂O fredda (circa 2mL) ed essiccato sotto vuoto.

A 12 mL di una soluzione acquosa 1.2 M di LnCl₃ (Ln = Y, Eu, Yb) si addiziona una soluzione preparata aggiungendo a 100 mL di etere dietilico 8.7 g (0.036 mol) di Hfacac·2H₂O e 2.5 mL (0.036 mol) di NH₃ al 33%. La miscela così ottenuta viene lasciata

agitare vigorosamente per almeno un'ora, dopodiché attraverso un imbuto separatore si raccoglie la fase organica e si effettuano almeno altre 3 estrazioni dalla fase acquosa usando 50 mL di etere dietilico fresco. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta ed il prodotto solido di colore bianco così ottenuto viene ricristallizzato da esano bollente, quindi filtrato ed essiccato sotto vuoto.

Resa \geq 45% in tutti i casi

RuCl₂(PPh₃)₃

Questo complesso è stato preparato seguendo un metodo descritto in letteratura.^[57]

In un pallone da 1 L si pongono 2 g (7.7 mmol) di RuCl₃·3H₂O e 500 mL di metanolo e la miscela risultante viene posta a riflusso per 5 minuti in atmosfera di azoto. La soluzione marrone scuro viene raffreddata a temperatura ambiente e ad essa vengono aggiunti 12.1 g (46.2 mmol) di PPh₃. La miscela risultante viene nuovamente posta a riflusso per 3 ore, durante le quali si osserva la precipitazione di un solido nero. Dopo aver riportato il sistema a temperatura ambiente il solido ottenuto viene filtrato su gooch, lavato con etere dietilico ed essiccato sotto vuoto.

Resa \geq 80%

RuHCl(PPh₃)₃

Questo complesso è stato ottenuto per reazione tra 0.500g (0.52 mmol) di RuCl₂(PPh₃)₃ e 0.57 mL di una soluzione 1 M di Li[HBt₃] in THF, operando in atmosfera di argon e usando come solvente di reazione toluene (20mL). La reazione viene lasciata sotto vigorosa agitazione per almeno un'ora e mezza a temperatura ambiente. In seguito la soluzione così ottenuta viene concentrata a metà volume per evaporazione del solvente a pressione ridotta, poi filtrata su gooch ed il solido, colorato di un intenso rosa, viene essiccato sotto vuoto.

Resa \geq 86%

2.6 Sintesi dei nuovi complessi:



M = Ru (1a), Os (1b)

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita di argon e tappo forabile, si pongono 1.46 mmol del precursore $\text{M}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})_2$ e 2.94 mmol (0.618g) di Phd in 20 mL di CH_2Cl_2 . Si lascia la soluzione ottenuta sotto vigorosa agitazione per 24 h a temperatura ambiente. Durante la reazione si osserva un forte cambiamento del colore e la formazione di un precipitato solido. Successivamente la soluzione viene filtrata su gooch ed il solido ottenuto viene essiccato sotto vuoto. In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si scioglie il solido precedentemente isolato in 2 mL di EtOH e si aggiunge sotto agitazione, goccia a goccia, una soluzione contenente 3.5 mmol (1.198 g) di NaBPh_4 in 5 mL di EtOH. Finita tale aggiunta si lascia la miscela di reazione sotto vigorosa agitazione per un'ora a temperatura ambiente e a -25°C per una notte. Il solido ottenuto viene filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Resa \geq 86% (**1a**); 93% (**1b**)

Caratterizzazione di 1a

Analisi elementare per (**1a**), teorica: C = 69.05%; H = 5.04%; N = 3.50%; Cl = 4.43%; trovato: C = 69.00%; H = 5.05%; N = 3.45%; Cl = 4.45%.

IR (KBr): 1700 cm^{-1} (s) ν_{CO} .

^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 298 K, δ): 9.71 (s, br, 2H, *Phd-H*₂/*H*₉); 8.73 (s, br, 2H, *Phd-H*₄/*H*₇); 7.99 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, *Phd-H*₃/*H*₈); 7.37 (m, 8H, *BPh*₄); 6.94 (m, 8H, *BPh*₄); 6.79 (m, 4H, *BPh*₄); 6.25 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, *p-cymene*); 5.98 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, *p-cymene*); 2.78 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.29 (s, 3H, *CH*₃); 1.10 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

UV-VIS (CH_2Cl_2 , 298K): 302 nm (ϵ 12700 $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), 313 nm (ϵ 11000 $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).

Caratterizzazione di 1b

IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (s) ν_{CO}.

¹H NMR ((CD₃)₂CO, 298 K, δ): 9.70 (d, slightly br, 2H, ³J_{HH} = 5.7 Hz, *Phd-H₂/H₉*); 8.74 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.96 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.7 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, *Phd-H₃/H₈*); 7.36 (m, 8H, *BPh₄*); 6.94 (m, 8H, *BPh₄*); 6.79 (m, 4H, *BPh₄*); 6.53 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, *p-cymene*); 6.20 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, *p-cymene*); 2.65 (sept, 1H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, *CH(CH₃)₂*); 2.36 (s, 3H, *CH₃*); 1.04 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, *CH(CH₃)₂*). ¹³C {¹H} NMR ((CD₃)₂CO, 298 K, δ): 175.7 (*Phd-CO*), 165.9 (*BPh₄*, ¹J_{B-C} = 49.1 Hz), 160.7 (*Phd-C₂/C₉*), 157.1 (*Phd*), 139.5 (*Phd-C₄/C₇*), 138.0 (*BPh₄*), 132.8 (*Phd*), 131.4 (*Phd-C₃/C₈*), 127.0 (*BPh₄*), 123.3 (*BPh₄*), 99.4 (*cymene*), 98.8 (*cymene*), 79.9 (*cymene-CH*), 76.6 (*cymene-CH*), 33.0 (*CH(CH₃)₂*), 23.6 (*CH(CH₃)₂*), 19.9 (*CH₃*).

UV-VIS (CH₂Cl₂, 298K): 302 nm (ε 7700 cm⁻¹M⁻¹); 313 nm (ε 7400 cm⁻¹M⁻¹); 399 nm (ε 3300 cm⁻¹M⁻¹).

[(η⁶-*p*-cimene)MCl(Phd)]Cl (2)

M = Ru (2a), Os (2b)

In un pallone a un collo da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, si sciolgono 1.70 mmol del complesso **1** (**1a** o **1b**) in 2 mL di EtOH e si addiziona molto lentamente una soluzione contenente 1.70 mmol (0.712 g) di [Ph₄As]Cl·H₂O in 2 mL di EtOH. Finita tale aggiunta si lascia la soluzione sotto vigorosa agitazione per 2h a temperatura ambiente, successivamente si filtra per eliminare il solido formatosi. Il solvente viene rimosso a pressione ridotta e il prodotto così ottenuto viene triturato con etere dietilico, filtrato su gooch ed infine essiccato sotto vuoto.

Resa ≥ 77% (2a); 81% (2b)

Caratterizzazione di 2a

IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (s) ν_{CO}.

¹H NMR ((CD₃)₂SO, 298 K, δ): 7.89 (m, slightly br, 2H, *Phd-H₃/H₈*); 6.33 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.1 Hz, *p-cymene*); 6.08 (d, 2H, ³J_{HH} = 6.1 Hz, *p-cymene*); 2.59 (sept, 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *CH(CH₃)₂*); 2.22 (s, 3H, *CH₃*); 0.96 (d, 6H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, *CH(CH₃)₂*).

Caratterizzazione di 2b

IR: 1698 cm⁻¹ (s) ν_{CO} .

¹H NMR (CD₃CN, 298 K, δ): 9.52 (s, br, 2H, *Phd-H₂/H₉*); 8.61 (s, br, 2H, *Phd-H₄/H₇*); 7.85 (m, 2H, *Phd-H₃/H₈*); 6.34 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 6.0 Hz, *p-cymene*); 6.08 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 6.0 Hz, *p-cymene*); 2.56 (sept, 1H, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂); 2.28 (s, 3H, CH₃); 1.00 (d, 6H, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂).

Ln(Hfacac)₃(Phd) (3^{Ln}); Ln = Y, Eu, Yb

La reazione è stata condotta in *glove-box*.

In un pallone da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, sono state sciolte 1.50 mmol di Ln(Hfacac)₃(H₂O)_n in 10 mL di THF. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 1.5 mmol (0.315 g) di Phd in 10 mL di THF. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione magnetica per 24 ore a temperatura ambiente, dopo le quali è stata eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto così ottenuto è stato triturato con etere dietilico, filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

La resa per tutte le tre sintesi è risultata $\geq 80\%$

Caratterizzazione di 3^Y

Analisi elementare per (3^Y), teorica: C = 35.24%; H = 0.99%; N = 3.04%; trovato: C = 35.20%; H = 1.05%; N = 3.00%.

IR: 1709 cm⁻¹ (s) $\nu_{\text{Phd-CO}}$, 1686 cm⁻¹ (s) $\nu_{\text{Hfacac-CO}}$.

¹H NMR ((CD₃)₂SO, 298 K, δ): 8.98 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 4.7 Hz, *Phd-H₂/H₉*); 8.39 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.67 (dd, 2H, ³*J*_{HH} = 4.7 Hz, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, *Phd-H₃/H₈*). ¹H NMR ((CD₃)₂SO, 334 K, δ): 9.00 (s, br, 2H, *Phd-H₂/H₉*); 8.38 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.67 (s, br, 2H, *Phd-H₃/H₈*); 5.43 (s, very br, 6H, *Hfacac*).

Caratterizzazione di 3^{Eu}

IR: 1709 cm⁻¹ (s) ν_{Phd-CO} , 1686 cm⁻¹ (s) $\nu_{Hfacac-CO}$.

¹H NMR ((CD₃)₂SO, 298 K, δ): 8.99 (s, slightly br, 2H, *Phd-H₂/H₉*); 8.41 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.69 (m, slightly br, 2H, *Phd-H₃/H₈*); 5.44 (s, very br, 6H, *Hfacac*). ¹H NMR ((CD₃)₂SO, 333 K, δ): 9.01 (s, br, 2H, *Phd-H₂/H₉*); 8.39 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.69 (s, br, 2H, *Phd-H₃/H₈*); 5.17 (s, br, 6H, *Hfacac*).

PL (solid sample, 298 K, nm): 578 (⁵D₀ → ⁷F₀); 592 (⁵D₀ → ⁷F₁); 614 (⁵D₀ → ⁷F₂); 650 (⁵D₀ → ⁷F₃); 687, 698 (⁵D₀ → ⁷F₄). PLE (solid sample, 298 K, nm): < 350 nm (ligand excitation, max = 301 nm, 328 nm).

Caratterizzazione di 3^{Yb}

IR: 1709 cm⁻¹ (s) ν_{Phd-CO} , 1686 cm⁻¹ (s) $\nu_{Hfacac-CO}$.

¹H NMR ((CD₃)₂SO, 298 K, δ): 8.97 (dd, 2H, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, *Phd-H₂/H₉*); 8.37 (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.66 (dd, 2H, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ³J_{HH} = 8.1 Hz, *Phd-H₃/H₈*).

Reazioni tra [(η^6 -*p*-cimene)MCl(Phd)]X (M = Ru, Os; X = Cl, BPh₄) e Ln(Hfacac)₃(H₂O)_n o Ln(OTf)₃ (Ln = Y, Eu, Yb).

In un tipico esperimento ad una soluzione contenente 1.46 mmol di [(η^6 -*p*-cimene)MCl(Phd)]X (M = Ru, Os; X = Cl, BPh₄) in THF (10 mL) viene aggiunta una quantità stechiometrica di Ln(Hfacac)₃(H₂O)_n o Ln(OTf)₃ (Ln = Y, Eu, Yb). La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore; tempi più lunghi non hanno portato a significative variazioni concernenti i prodotti. Dopo concentrazione del solvente a pressione ridotta i prodotti sono stati separati per aggiunta di etere dietilico. Si riportano come esempio i dati di caratterizzazione NMR della reazione tra [(η^6 -*p*-cimene)RuCl(Phd)]Cl e Y(OTf)₃: ¹H NMR (CD₃CN, 259 K, δ): 9.52 (d, 2H, ³J_{HH} = 5.2 Hz, *Phd-H₂/H₉*); 8.63 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.92 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, *Phd-H₃/H₈*); 6.02 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, *p*-cymene); 5.83 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, *p*-cymene); 5.33 (s, br, OH); 2.66 (sept, 1H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, $\underline{CH(CH_3)_2}$); 2.21 (s, 3H, CH₃); 1.01 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, $\underline{CH(CH_3)_2}$). $\delta(OH)$ = 4.24 (298 K), 5.74 (238 K); IR (KBr): 1706 (s) ν_{CO} , 1634 (s) δ_{OH} .

MBr(CO)₃(Phd) (4)

M = Re (4a), Mn (4b)

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita di argon e tappo forabile, si pongono 1 mmol del precursore opportuno MBr(CO)₅ e 2.1 mmol (0.441 g) di Phd in 20 mL di toluene. La reazione è condotta a riflusso per 4 ore, dopodiché, dopo raffreddamento a temperatura ambiente, la soluzione viene filtrata su gooch ed il solido così ottenuto viene lavato con almeno 5 aliquote di CH₂Cl₂ (circa 5 mL) al fine di eliminare il legante in eccesso. Infine il prodotto ottenuto viene essiccato sotto vuoto.

La resa per tutte le sintesi è risultata $\geq 82\%$

Caratterizzazione di 4a

IR: 2030 cm⁻¹(s), 1943 cm⁻¹ (s), 1885 cm⁻¹ (s) 1702 cm⁻¹(s) ν_{CO}

¹H NMR ((CD₃)CO, 298 K, δ): 9.24 (s, very br, 2H, *Phd-H₂/H₉*); 8.76 (s, very br, 2H, *Phd-H₄/H₇*); 8.07 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.0 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, *Phd-H₃/H₈*). ¹H NMR (CD₃CN, 298 K, δ): 9.24 (s, br, 2H, *Phd-H₂/H₉*); 8.66 (s, br, 2H, *Phd-H₄/H₇*); 7.84 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, *Phd-H₃/H₈*).

UV-VIS (CH₃CN, 298K): 404 nm (ϵ 3500 cm⁻¹M⁻¹), 292 nm (ϵ 12800 cm⁻¹M⁻¹).

Caratterizzazione di 4b

Analisi elementare per (4b), teorica: C = 41.70%; H = 2.10%; N = 6.48%; Br = 18.49%; trovato: C = 41.75%; H = 2.05%; N = 6.50%; Br = 18.55%.

IR: 2048 cm⁻¹(s), 2028 cm⁻¹ (s), 1946 cm⁻¹ (s), 1927 cm⁻¹(s), 1696 cm⁻¹(s) ν_{CO}

¹H NMR (CD₃CN, 298 K, δ): 9.41 (d, 2H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, *Phd-H₂/H₉*); 8.58 (s, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.83 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.4 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *Phd-H₃/H₈*).

UV-VIS (CH₃CN, 298K): 448 nm(ϵ 2300 cm⁻¹M⁻¹), 356 nm (ϵ 3400 cm⁻¹M⁻¹), 294nm (ϵ 9500 cm⁻¹M⁻¹) 252nm (ϵ 27100 cm⁻¹M⁻¹).

MBr(CO)₃(Phd)Ln(OTf)₃(THF) (5)

M = Re 5a^{Ln}, Ln = Y, Eu, Yb

M = Mn 5b^{Ln}, Ln = Y

Le reazioni sono state condotta in *glove-box*.

In un pallone da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, sono state sciolte 1.00 mmol del complesso **4** (**4a** o **4b**) in 10 mL di THF. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 1.00 mmol del triflato anidro dell'opportuno lantanide Ln(OTf)₃ in 10 mL di THF. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione magnetica per 72 h a temperatura ambiente, dopo le quali il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto così ottenuto è stato triturato con etere dietilico, filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

La resa per tutte le sintesi è risultata ≥ 70%

Caratterizzazione di 5a^Y

Analisi elementare per (**5a^Y**), teorica: C = 22.57%; H = 1.38%; N = 2.39%; Br = 6.83%; trovato: C = 22.65%; H = 1.40%; N = 2.30%; Br = 6.85%.

IR: 2025 cm⁻¹(s), 1931 cm⁻¹ (s), 1896 cm⁻¹ (s), 1697 cm⁻¹(s), ν_{CO}; 1638 cm⁻¹(s) δ_{OH}.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 298 K, δ): 9.28 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, *Phd-H₂/H₉*); 8.71 (dd, 2H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 7.82 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.3 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, *Phd-H₃/H₈*); 3.68 (m, slightly br, 4H, *THF*); 1.83 (m, slightly br, 4H, *THF*). ¹H NMR (CD₃CN, 298 K, δ): 9.24 (s, br, 2H, *Phd-H₂/H₉*); 8.66 (s, br, 2H, *Phd-H₄/H₇*); 7.84 (s, br, 2H, *Phd-H₃/H₈*); 3.66 (m, 4H, *THF*); 1.80 (m, 4H, *THF*).

UV-VIS (CH₃CN, 298K): 404nm (ε 2700 cm⁻¹M⁻¹).

Caratterizzazione di 5a^{Eu}

IR: 2027 cm⁻¹(s), 1931 cm⁻¹ (s), 1896 cm⁻¹ (s), 1699 cm⁻¹(s) ν_{CO}

¹H NMR (CD₃CN, 298 K, δ): 8.10 (s, very br, 2H, *Phd*); 7.88 (s, slightly br, 2H, *Phd*); 3.96 (m, 4H, *THF*); 1.67 (m, 4H, *THF*); -1.96 (s, br, 2H, *Phd*). ¹H NMR (CD₃CN, 314 K, δ): 8.00 (s, slightly br, 2H, *Phd*); 7.47 (s, very br, 2H, *Phd*); 3.89 (m, 4H, *THF*); 1.69 (m, 4H, *THF*); -0.27 (s, slightly br, 2H, *Phd*). ¹H NMR (CD₃CN, 332 K, δ): 8.10 (s, slightly br, 2H, *Phd*); 6.14 (s, very br, 2H, *Phd*); 3.84 (m, 4H, *THF*); 1.72 (m, 4H, *THF*); 1.02 (s, slightly br, 2H, *Phd*).

UV-VIS (CH₃CN, 298K): 404 nm (ϵ 1900 cm⁻¹M⁻¹).

Caratterizzazione di 5a^{Yb}

IR: 2025 cm⁻¹(s), 1931 cm⁻¹ (s), 1899 cm⁻¹ (s), 1699 cm⁻¹(s), ν_{CO} ; 1636 cm⁻¹ (s) δ_{OH} .

¹H NMR (CD₃CN, 298 K, δ): 9.17 (s, br, 2H, *Phd*); 8.61 (s, br, 2H, *Phd*); 7.80 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.8 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 4.44 (s, slightly br, 4H, *THF*); 1.84 (s, slightly br, 4H, *THF*). ¹H NMR (CD₃CN, 314 K, δ): 9.03 (s, br, 2H, *Phd*); 8.49 (s, br, 2H, *Phd*); 7.81 (dd, 2H, ³J_{HH} = 5.8 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, *Phd-H₄/H₇*); 4.24 (s, slightly br, 4H, *THF*); 1.84 (s, slightly br, 4H, *THF*).

UV-VIS (CH₃CN, 298K): 411 nm (ϵ 2900 cm⁻¹M⁻¹).

Caratterizzazione di 5b^Y

IR: 2036 cm⁻¹(s), 1933 cm⁻¹ (s), 1745 cm⁻¹ (s), 1697 cm⁻¹(s), ν_{CO} ; 1632 cm⁻¹(s) δ_{OH} .

Reazioni tra MBr(CO)₃(Phd) (M = Re, Mn) e Y(Hfacac)₃(H₂O)₃.

Le reazioni sono state condotte in *glove-box*.

In un tipico esperimento in un pallone da 50 mL munito di ancoretta magnetica sono state sciolte 1.00 mmol del complesso MBr(CO)₃(Phd) (M = Re, Mn) in 10 mL di THF. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta, goccia a goccia, una soluzione contenente 1.00 mmol (0.764 g) del precursore Y(Hfacac)₃(H₂O)₃ in 10 mL di THF. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione magnetica per 72 ore a temperatura ambiente e successivamente il solvente è stato rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto così ottenuto è stato tritato con etere dietilico, filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

[Ru(1,10-fenantrolina)[P(OEt)₃]₄][BPh₄]₂ 6

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0.26 mmol (0.200 g) del precursore RuH₂[P(OEt)₃]₄, sciogliendoli in 10 mL di toluene. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/N₂ e averla raffreddata a -196°C si aggiunge una quantità equimolare (23.5 μ L; 0.26

mmol) di acido triflico HOTf e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per un'ora. In seguito viene ripetuta la medesima addizione di acido nelle stesse condizioni. Dopo ulteriore raffreddamento a -196°C si addiziona una soluzione di 0.26 mmol (0.047 g) di 1,10-fenantrolina anidra in CH_2Cl_2 (circa 10 mL) e si lascia agitare per 24 h a temperatura ambiente. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene trattato sotto agitazione con 1.5 mL di etanolo contenente 0.78 mmol (0.267 g) di NaBPh_4 . La soluzione poi viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido verde chiaro, che viene infine filtrato su gooch e essiccato sotto vuoto.

Resa $\geq 79\%$

Caratterizzazione di 6

Analisi elementare per (6), teorica: C = 63.68%; H = 6.87%; N = 1.77%; trovato: C = 63.75%; H = 6.80%; N = 1.75%.

IR: $1580\text{ cm}^{-1}(\text{s}) \nu_{\text{CN}}$

^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 298 K, δ): 9.84 (m, slightly br, 2H, *phen-H₂/H₉*); 8.86 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, *phen-H₄/H₇*); 8.25 (s, 2H, *phen-H₅/H₆*); 8.21 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, *phen-H₃/H₈*); 7.36 (m, 16H, *BPh₄*); 6.94 (m, 16H, *BPh₄*); 6.78 (m, 8H, *BPh₄*); 4.48 (m, 12H, *phos-CH₂*); 3.64 (m, 12H, *phos-CH₂*); 1.51 (t, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, *phos-CH₃*); 0.80 (t, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, *phos-CH₃*). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 298 K, δ): 132.8, 119.1 (A_2B_2 spin system, $^2J_{\text{AB}} = 59.0$ Hz).

[Ln(pyacac)₄]K (7^{Ln}); Ln = Y, Eu, Yb

In un pallone da 100 mL, munito di ancoretta magnetica è stata sciolta 1 mmol di tricloruro del lantanide opportuno in 5 mL di acqua bidistillata. Successivamente, sotto vigorosa agitazione magnetica è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione contenente 8 mmol (1.722 g) del legante K(pyacac) in 10 mL di acqua distillata e la miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 2 ore e mezza. La soluzione viene infine filtrata su gooch ed il solido così ottenuto viene lavato con 10 aliquote di H_2O bidistillata fredda (circa 10 mL). Il prodotto così ottenuto viene essiccato sotto vuoto.

La resa per tutte le sintesi è risultata $\geq 74\%$

Caratterizzazione di 7^Y

IR: 1580 cm⁻¹(s) ν_{CN}

¹H NMR ((CD₃)₂SO, 298 K, δ): 8.51, 7.18 (AA'BB' spin system, 4H, $^3J_{\text{AB}} = ^3J_{\text{A'B'}} = 5.9$ Hz, $^4J_{\text{AA'}} = ^4J_{\text{BB'}} = 2.0$ Hz, *pyridine*); 1.65 (s, 6H, *CH*₃).

UV-VIS (CH₂Cl₂, 298K): 283 nm (ϵ 25600 cm⁻¹M⁻¹).

Caratterizzazione di 7^{Eu}

Analisi elementare per (7^{Eu}), teorica: C = 56.08%; H = 4.71%; N = 6.54%; trovato: C = 56.00%; H = 4.75%; N = 6.50%.

IR: 1585 cm⁻¹ (s) ν_{CN}

¹H NMR ((CD₃)₂SO, 298 K, δ): 7.27 (s, slightly br, 2H, *pyridine*); 4.24 (s, slightly br, 2H, *pyridine*); -1.16 (s, slightly br, 6H, *CH*₃). ¹H NMR ((CD₃)₂SO, 332 K, δ): 7.58 (s, slightly br, 2H, *pyridine*); 4.96 (s, slightly br, 2H, *pyridine*); -0.35 (s, slightly br, 6H, *CH*₃).

UV-VIS (CH₂Cl₂, 298K): 284 nm (ϵ 25100 cm⁻¹M⁻¹).

Caratterizzazione di 7^{Yb}

IR: 1583 cm⁻¹ (s) ν_{CN}

¹H NMR ((CD₃)₂SO, 298 K, δ): 4.14 (s, slightly br, 2H, *pyridine*); -3.47 (s, slightly br, 2H, *pyridine*); -8.53 (s, slightly br, 6H, *CH*₃). ¹H NMR ((CD₃)₂SO, 332 K, δ): 4.96 (s, slightly br, 2H, *pyridine*); -1.54 (s, slightly br, 2H, *pyridine*); -6.37 (s, slightly br, 6H, *CH*₃).

[RuCp(PPh₃)]P(OMe)₃[(4-picolina)]BPh₄ 8

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0.20 mmol (0.111 g) del precursore [RuHCp(PPh₃)]P(OMe)₃ sciogliendoli in 5 mL di THF. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N₂ e averla raffreddata a -196°C si aggiungono 0.22 mmol (29.9 μ L) di HBF₄·Et₂O e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per 30 min. Dopo ulteriore raffreddamento a -196°C si aggiungono 0.20 mmol (19.5 μ L) di 4-picolina e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per 24 ore. Il solvente viene poi eliminato per evaporazione a pressione ridotta e il prodotto così ottenuto viene tritato con 2 mL di etanolo contenente 0.22 mmol (0.068 g) di NaBPh₄. La soluzione viene posta in freezer per una notte

a -25°C, favorendo la precipitazione di un solido scuro che viene infine filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Resa \geq 87%

Caratterizzazione di 8

Analisi elementare per (8), teorica: C = 69.71%; H = 5.85%; N = 1.45%; trovato: C = 69.65%; H = 5.90%; N = 1.40%.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, δ): 8.16, 6.72 (AA'BB' spin system, 4H, $^3J_{\text{AB}} = ^3J_{\text{A'B'}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{AA'}} = ^4J_{\text{BB'}} = 2.0$ Hz, *picoline*); 7.80-6.78 (m, 35H, $\text{PPh}_3 + \text{BPh}_4$); 4.69 (s, 5H, *Cp*); 3.52 (d, 9H, $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$); 2.27 (s, 3H, CH_3). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, δ): 146.9, 51.8 (AB spin system, $^2J_{\text{AB}} = 70.6$ Hz).

[RuCp(PPh₃)[P(OMe)₃](N-pyacac-O,O')Y(pyacac)₃] 9

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0.20 mmol (0.111 g) del precursore $[\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ sciogliendoli in 5 mL di THF. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 e averla raffreddata a -196°C si aggiungono 0.22 mmol (29.9 μL) di $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per 30 min. Dopo nuovo raffreddamento a -196°C si aggiungono 0.20 mmol (0.166 g) del complesso **7^Y** e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per 72 ore. La soluzione così ottenuta viene filtrata su carta e poi il solvente rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Il prodotto così ottenuto viene tritato con 5 mL di etere dietilico, filtrato su gooch ed essiccato sotto vuoto.

Resa \geq 84%

Caratterizzazione di 9

Analisi elementare per (9), teorica: C = 58.88%; H = 5.17%; N = 4.16%; trovato: C = 58.80%; H = 5.25%; N = 4.10%.

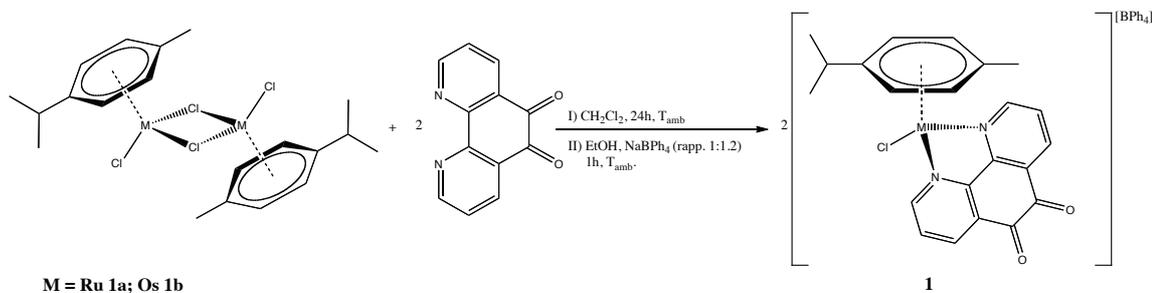
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, δ): 8.64 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, *pyridine*); 8.51 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, *pyridine*); 7.73-7.21 (m, 15H, PPh_3); 7.18 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, *pyridine*); 6.85 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, *pyridine*); 4.84 (s, 5H, *Cp*); 3.62 (d, 9H, $^3J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz, $\text{P}(\text{OMe})_3$); 1.92 (s, 18H, CH_3); 1.86 (s, 6H, CH_3). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 298 K, δ): 147.6, 52.0 (AB spin system, $^2J_{\text{AB}} = 68.9$ Hz).

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Complessi con il legante 1,10-fenantrolin-5,6-dione

Il lavoro di tesi è iniziato studiando la sintesi di nuovi complessi di rutenio aventi il legante 1,10-fenantrolin-5,6-dione (Phd) nella sfera di coordinazione. I primi tentativi hanno visto l'impiego di precursori quali $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, già ampiamente impiegati in letteratura per via della insaturazione coordinativa e della relativa labilità dei leganti fosfinici. Purtroppo in tutti i casi in cui è stato utilizzato $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ come reagente gli spettri NMR dei prodotti isolati non hanno mostrato segnali attribuibili al legante Phd. Tali risonanze non sono state osservate nemmeno impiegando $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ come precursore e in quest'ultimo caso si ha inoltre l'assenza di segnali attribuibili a protoni idrurici negli spettri NMR delle specie isolate.

Migliori risultati sono stati ottenuti partendo dal dimero $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})_2$, che reagisce con il legante Phd in diclorometano a temperatura ambiente con formazione del complesso cationico $[\text{RuCl}(\text{Phd})(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})]^+$, isolato inizialmente come sale di tetrafenilborato (**1a**). Per successiva reazione con cloruro di tetrafenilarsonio lo stesso complesso è stato inoltre ottenuto con il contro-ione cloruro, $[\text{RuCl}(\text{Phd})(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})]\text{Cl}$ (**2a**). Le buone rese di queste reazioni hanno spinto a considerare anche l'osmio come centro metallico e per reazione tra $\text{Os}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})_2$ e Phd, in condizioni analoghe a quanto descritto in precedenza, è stato ottenuto il complesso $[\text{OsCl}(\text{Phd})(\eta^6\text{-}p\text{-cimene})]^+$, isolato sia come tetrafenilborato (**1b**) che come cloruro (**2b**). Le reazioni sono rappresentate nello Schema 3.1.



Schema 3.1: Sintesi dei complessi **1a** e **1b**.

I dati provenienti dalle analisi elementari sono in accordo con le formulazioni proposte e i complessi si comportano da elettroliti 1:1. Gli spettri ^1H NMR mostrano, oltre ai segnali caratteristici del legante *p*-cimene e del contro-ione nel caso di **1a** e **1b**, tre risonanze nella regione aromatica dovute al legante Phd. La presenza di soli tre segnali suggerisce l'esistenza di un piano di simmetria attraversante il legante. Come esempi, le Figure 3.1 e 3.2 riportano gli spettri ^1H NMR di **1a** e **1b**. E' da notare che i segnali dei protoni H₂, H₉, H₄ e H₇ di Phd coordinata sono allargati, in particolare nel caso del derivato di rutenio, il che indica un comportamento flussionale a temperatura ambiente. Nel caso del derivato di osmio **2b** è stato anche registrato lo spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Figura 3.3), che è stato correlato alle risonanze protoniche mediante spettri HSQC e HMBC (Figure 3.4 e 3.5). Il segnale più diagnostico è quello attribuito agli atomi di carbonio chinonici, i quali risuonano a 175.7 ppm. Gli altri segnali ^{13}C NMR del legante Phd sono compresi tra 160.7 ppm e 131.4 ppm.

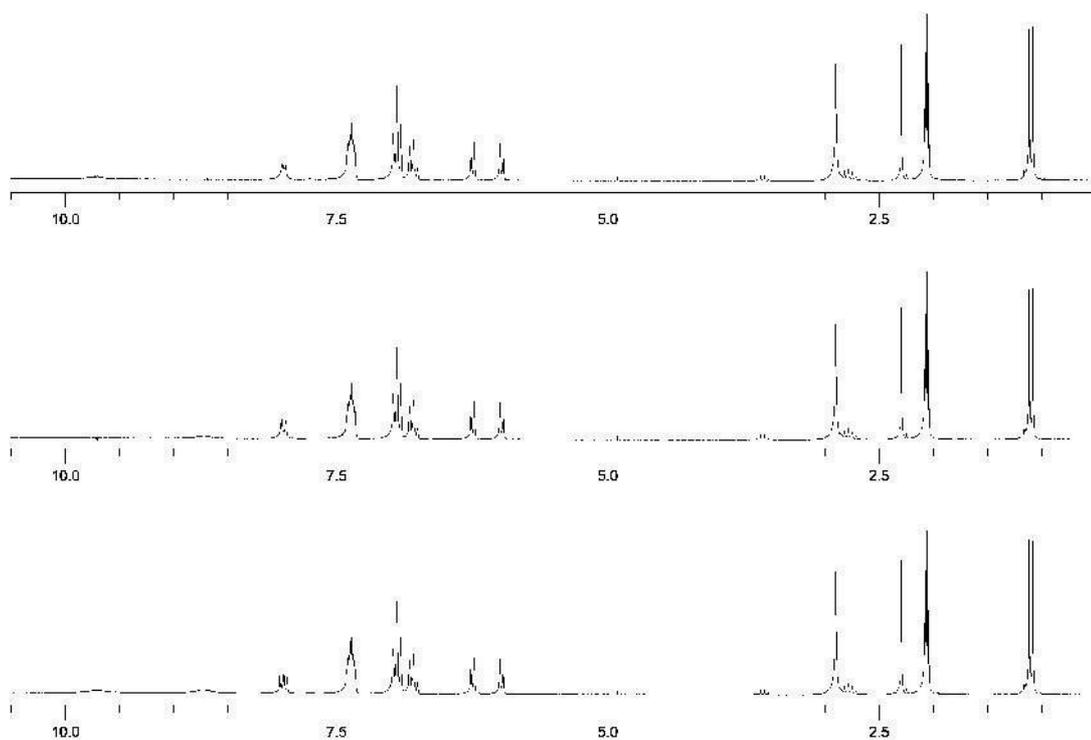


Figure 3.1: Spettri ^1H NMR e ^1H NMR con *homodecoupling* di **1a** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 298 K.

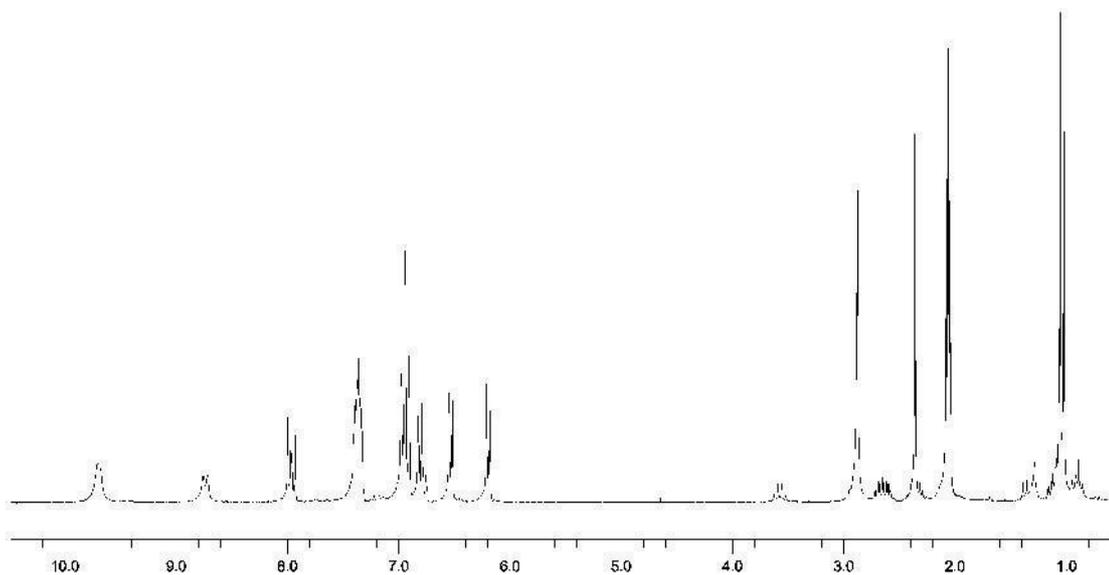


Figura 3.2: Spettro ^1H NMR di **1b** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 298 K.

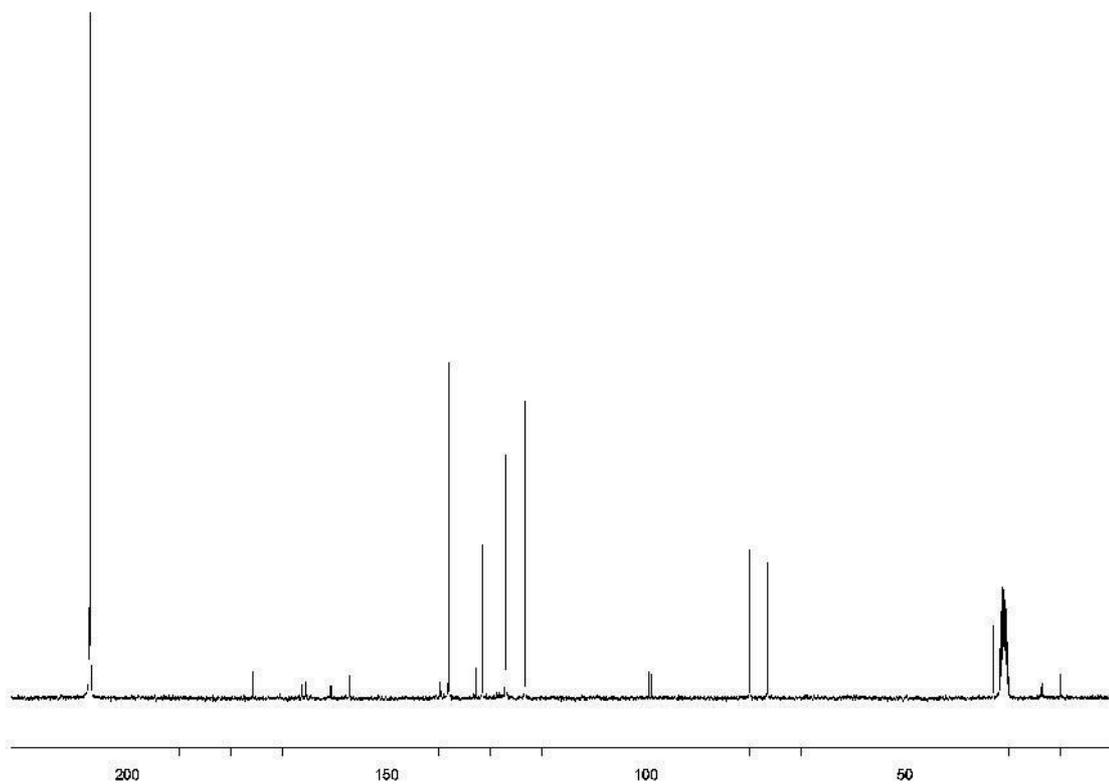


Figura 3.3: Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di **1b** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 298 K.

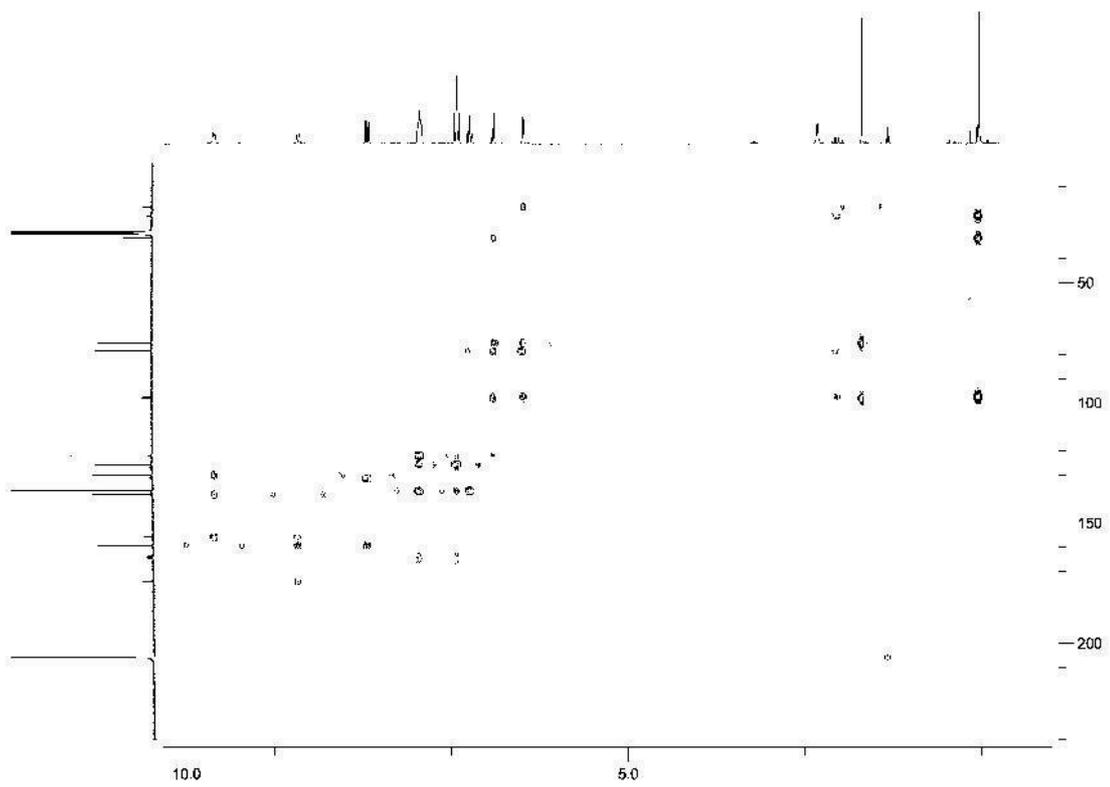


Figura 3.4: Spettro HMBC di **1b** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 298 K.

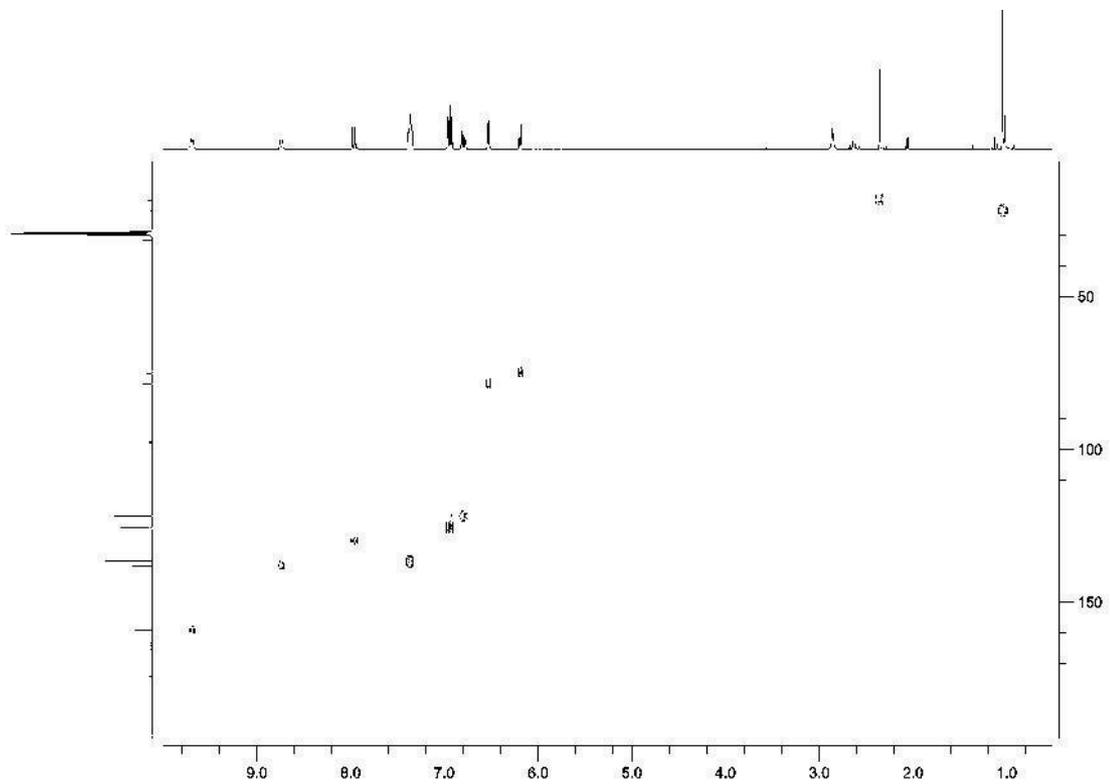


Figura 3.5: Spettro HSQC di **1b** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 298 K.

Il modo di coordinazione di Phd è stato dedotto sulla base degli spettri IR (si veda per esempio lo spettro di **1a** in Figura 3.6). Uno stiramento associato al gruppo chinonico è osservabile nei complessi a 1700 cm^{-1} , ovvero ad un numero d'onda leggermente più elevato rispetto al legante libero (1683 cm^{-1}). Tale risultato suggerisce che gli atomi di ossigeno di Phd non siano coinvolti nella coordinazione del legante ai centri metallici e che quindi Phd sia legata a rutenio e osmio attraverso gli atomi di azoto.

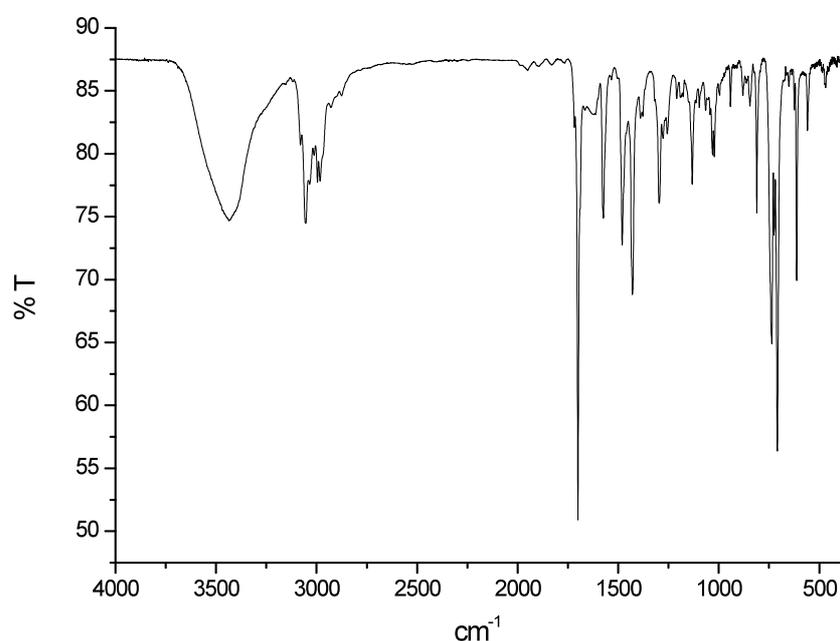


Figura 3.6: Spettro IR del complesso **1a**.

Ulteriori conferme alla struttura proposta sono state ottenute attraverso calcoli computazionali. Il confronto energetico tra $[\text{MCl}(p\text{-cimene})(\text{N},\text{N}\text{-Phd})]^+$ e $[\text{MCl}(p\text{-cimene})(\text{O},\text{O}\text{-Phd})]^+$ (Figura 3.7) ha indicato che il primo isomero è più stabile del secondo di circa 12 kcal mol^{-1} per $\text{M} = \text{Ru}$ e 13 kcal mol^{-1} per $\text{M} = \text{Os}$. Le distanze di legame calcolate per la prima sfera di coordinazione degli isomeri più stabili sono raccolte in Tabella 3.1 ed evidenziano la stretta somiglianza tra il derivato di rutenio e quello di osmio.

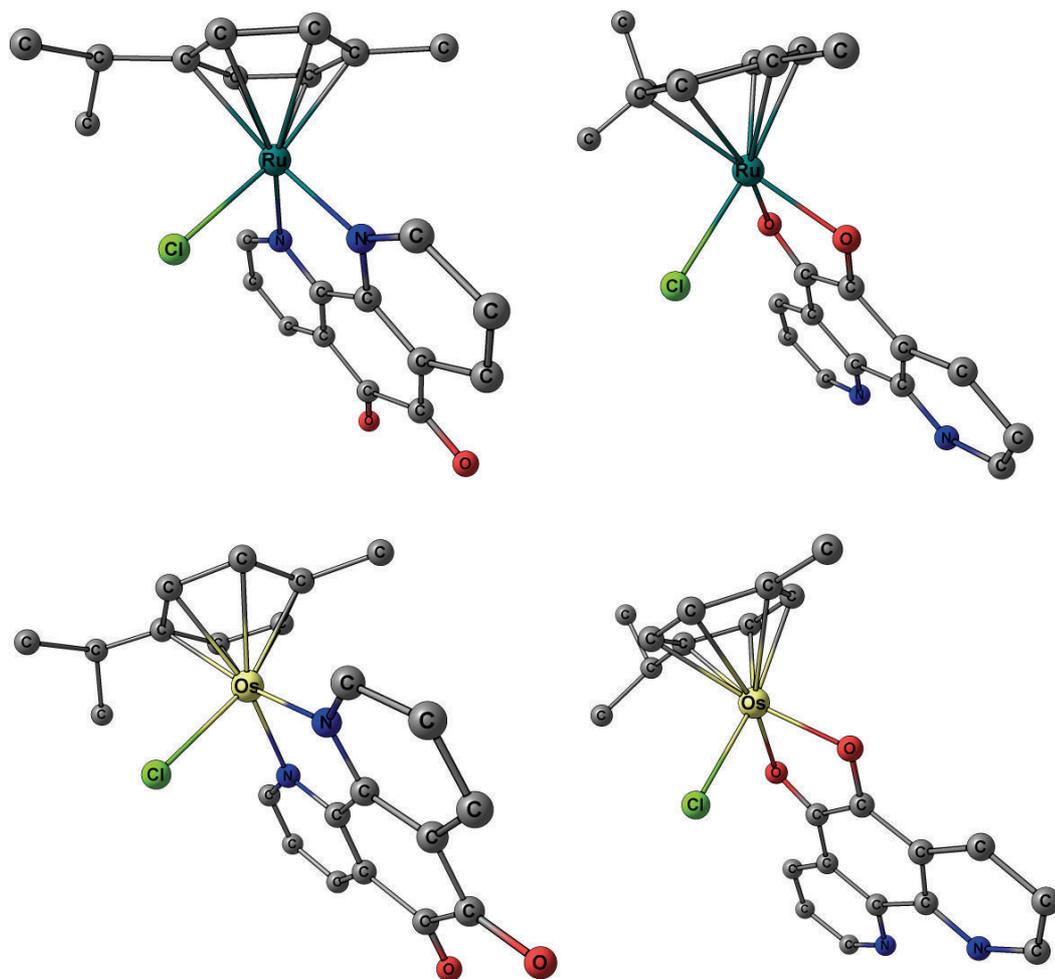


Figura 3.7: Isomeri ottimizzati computazionalmente per $[MCl(p\text{-cimene})(N,N\text{-Phd})]^+$ e $[MCl(p\text{-cimene})(O,O\text{-Phd})]^+$. Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza.

Tabella 3.1: Distanze di legame calcolate per $[MCl(p\text{-cimene})(N,N\text{-Phd})]^+$ (M = Ru, Os).

	M = Ru	M = Os
M-N	2.094	2.088
	2.093	2.086
M-Cl	2.404	2.421
M-C	2.255	2.216
	2.279	2.257
	2.331	2.310
	2.255	2.234
	2.249	2.232
	2.285	2.250

A completamento della caratterizzazione spettroscopica sono stati registrati spettri UV-Vis e quelli di **1a** e **1b** sono riportati in Figura 3.8. Gli assorbimenti per $\lambda < 300$ nm sono associati a transizioni dei sistemi π dei leganti coordinati e del controione. Il legante Phd libero esibisce anche deboli assorbimenti intorno a 370 nm che si ritrovano nei complessi, mentre gli assorbimenti per $\lambda > 400$ nm vedono probabilmente coinvolti almeno parzialmente orbitali dei centri metallici.

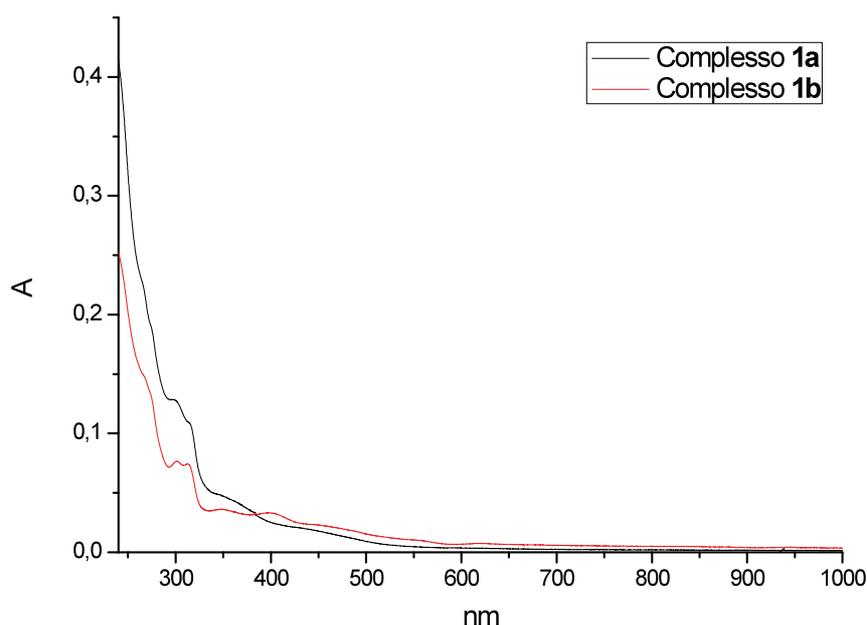


Figura 3.8: Spettri UV-Vis di soluzioni 10^{-4} M dei complessi **1a** e **1b** in CH_2Cl_2 .

Una volta isolati e caratterizzati questi complessi si è cercato di coordinare un frammento a base di ittrio o di ioni trivalenti dei lantanidi alla funzione chinonica libera. Le reazioni tra $[\text{MCl}(p\text{-cimene})(\text{Phd})]\text{X}$ e gli esafluoroacetilacetato-complessi $\text{Ln}(\text{Hfacac})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Yb}; n = 2, 3$) non hanno però portato alla formazione di complessi eterobimetallici, ma sono state sempre isolate miscele di reagenti. Per questo motivo sono stati utilizzati precursori di ittrio e di lantanidi aventi minore ingombro sterico e maggiore reattività, in particolare i triflati anidri $\text{Ln}(\text{OTf})_3$.

In Figura 3.9 è riportato come esempio lo spettro NMR del prodotto di reazione tra **2a** e $\text{Y}(\text{OTf})_3$. Le risonanze protoniche di Phd coordinata sono diverse rispetto a quelle riportate in precedenza per il precursore di rutenio e sono in particolare molto più *sharp*. Conferma

dell'avvenuta interazione tra ittrio e atomi di ossigeno di Phd si ha dallo spettro IR, in cui si osserva la scomparsa dell'intensa banda a 1700 cm^{-1} caratteristica del precursore, sostituita da un segnale meno intenso sovrapposto al piegamento O-H. La presenza dei leganti triflato è evidenziata dagli stiramenti S-O. Sfortunatamente lo spettro NMR in Figura 3.9 evidenzia anche la presenza di un intenso segnale compreso tra 4 e 5 ppm, con spostamento chimico fortemente dipendente dalla temperatura, che è stato attribuito a leganti idrosso coordinati all'ittrio. L'idrofilicità di tale centro, comune anche agli ioni Ln^{3+} qui considerati, ha probabilmente portato il prodotto ottenuto a reagire con tracce di acqua, con formazione di specie che non possono essere completamente caratterizzate in assenza di cristalli adatti alla diffrazione dei raggi X.

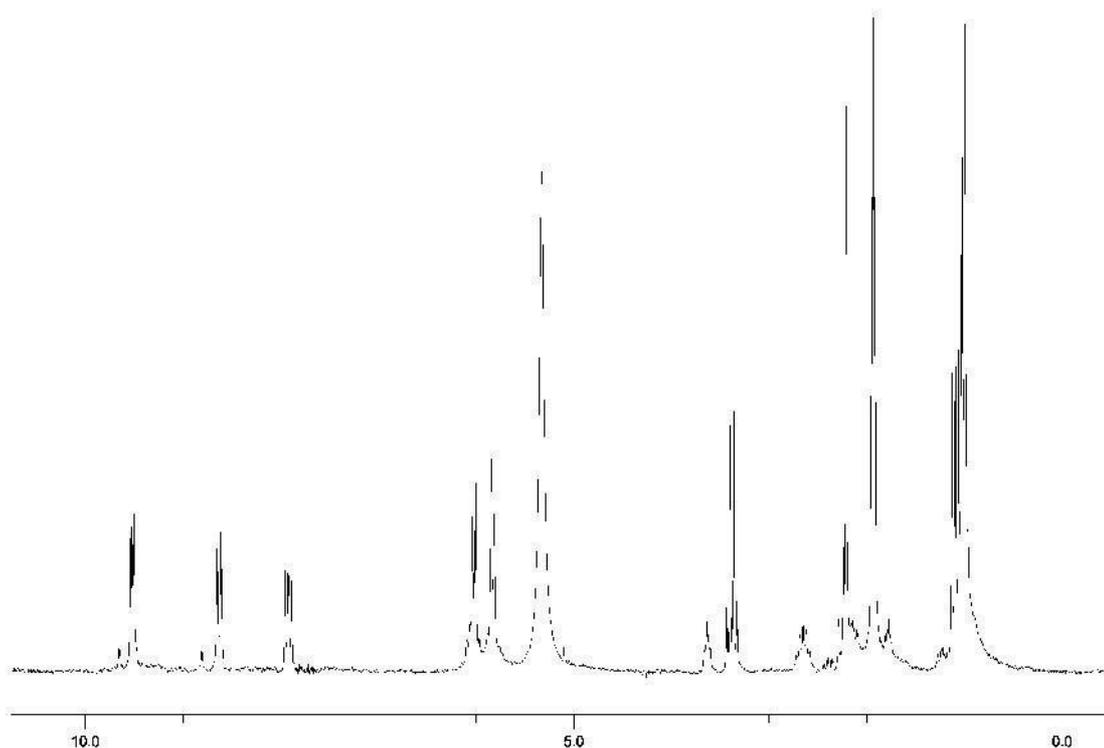
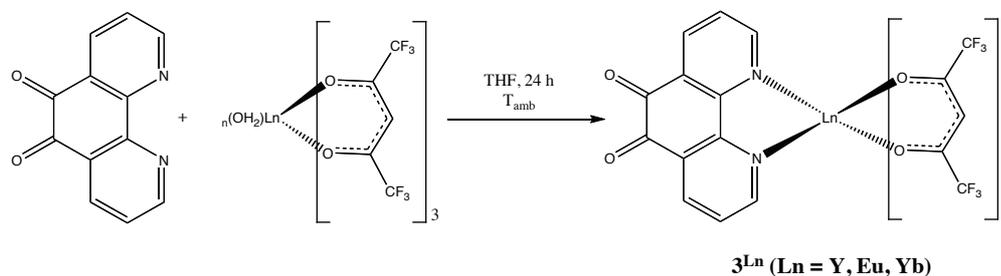


Figura 3.9: Spettro ^1H NMR del prodotto di reazione tra **2a** e $\text{Y}(\text{OTf})_3$ in CD_3CN a 259 K.

Date le evidenze di formazione di sistemi eterobimetallici, gli studi sono proseguiti tentando di coordinare prima Phd a uno ione lantanide, per poi far reagire i prodotti ottenuti con un opportuno precursore di rutenio o osmio. In particolare, il legante Phd è stato fatto reagire con

$\text{Ln}(\text{Hfacac})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Yb}; n = 2, 3$), con formazione dei complessi aventi formula $\text{Ln}(\text{Hfacac})_3(\text{Phd}) \mathbf{3}^{\text{Ln}}$ (Schema 3.2).



Schema 3.2: Sintesi dei complessi $\mathbf{3}^{\text{Ln}}$.

I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati attraverso le usuali tecniche e i dati ottenuti hanno confermato le formulazioni proposte. Gli spettri ^1H NMR mostrano tre risonanze attribuibili al legante Phd coordinato e un segnale allargato associato all'atomo di idrogeno dei leganti Hfacac. In Figura 3.10 è riportato come esempio lo spettro di $\mathbf{3}^{\text{Eu}}$, che mostra anche la forte dipendenza dei segnali ^1H NMR dalla temperatura. I due denti di Phd sono equivalenti sulla scala dei tempi NMR, come lo sono tra loro i tre leganti esafluoroacetilacetato. Il modo di coordinazione di Phd è stato dedotto dagli spettri IR dei tre complessi, che sono tra loro pressoché identici (si veda per esempio Figura 3.11). In particolare è presente una banda intorno a 1709 cm^{-1} associata alla funzione chinonica del legante. Un altro stiramento diagnostico riguarda i carbonili degli esafluoroacetilacetati e compare intorno a 1686 cm^{-1} . Come descritto in precedenza, l'elevato numero d'onda a cui si presenta lo stiramento più caratteristico di Phd indica fortemente che la coordinazione sia avvenuta attraverso il sito diimminico.

Ulteriore conferma a questo modo di coordinazione di Phd ai frammenti $[\text{Ln}(\text{Hfacac})_3]$ è stata ottenuta da simulazioni computazionali sul derivato di ittrio e le geometrie ottimizzate sono riportate in Figura 3.12. La coordinazione attraverso la funzionalità diimminica porta a prodotti circa 10 kcal mol^{-1} più stabili di quelli in cui il legame avviene attraverso in gruppo chinonico. Il complesso ha geometria antiprismatica quadrata distorta e l'isomero geometrico più stabile è quello in cui i denti di ciascun chelante si trovano sulla stessa faccia quadrata dell'antiprisma. L'altro isomero considerato, in cui ciascun chelante è a cavallo tra le due facce quadrate, è infatti meno stabile di circa 2 kcal mol^{-1} . Le distanze di legame Y-O

calcolate per la geometria più favorita sono tra loro tutte molto simili e il valore medio è pari a 2.317 Å. Anche i legami Y-N sono strettamente comparabili, con valore medio pari a 2.575 Å.

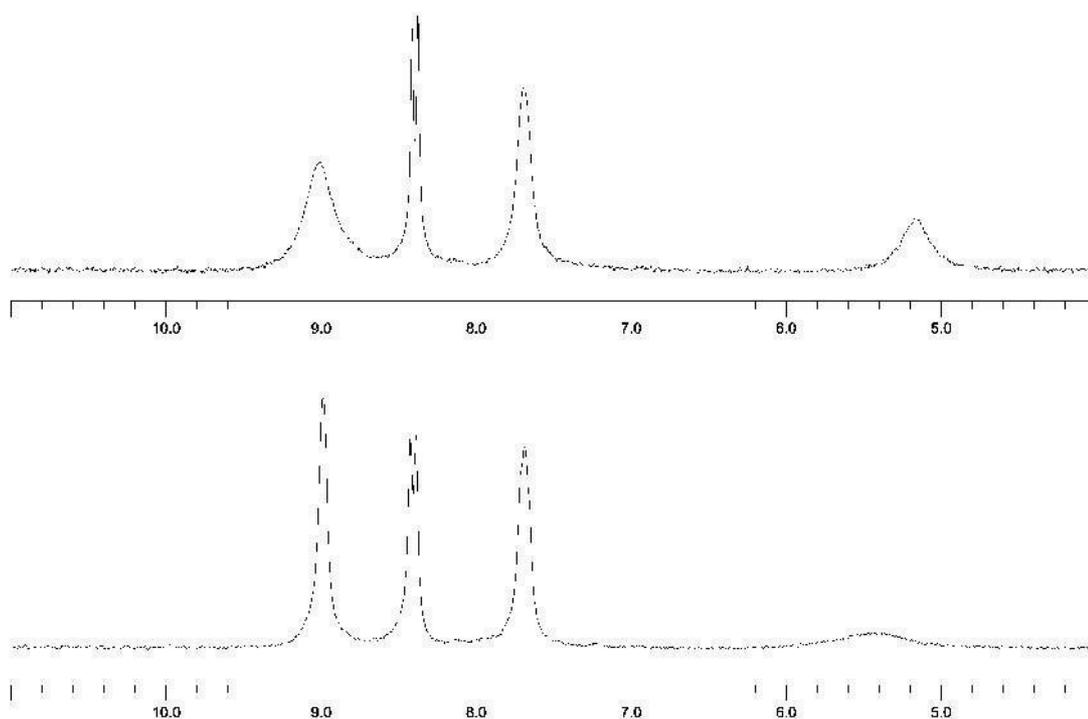


Figure 3.10: Spettri ¹H NMR del complesso **3**^{Eu} in (CD₃)₂SO: in basso, T = 298 K; in alto, T = 333 K.

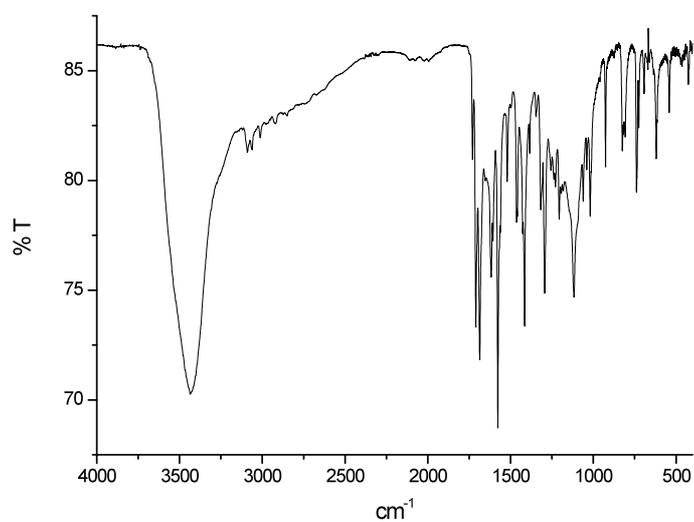


Figura 3.11: Spettri IR del complesso **3**^Y.

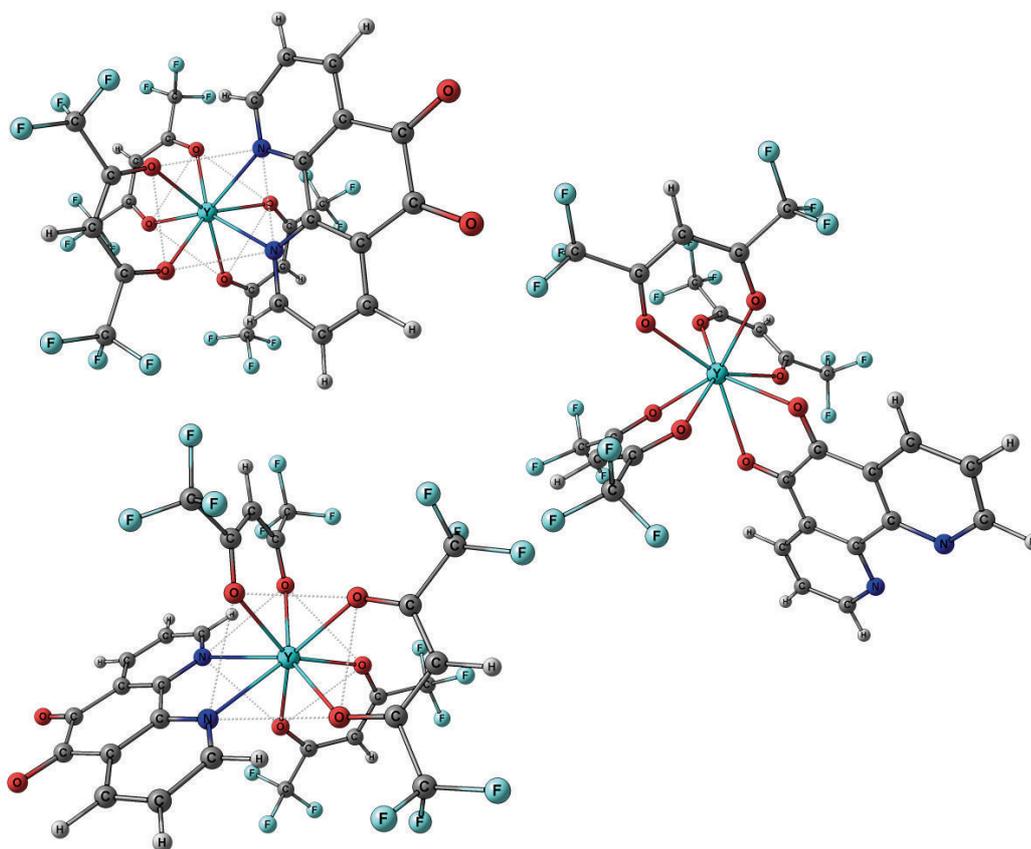


Figura 3.12: Isomeri ottimizzati computazionalmente di 3^Y .

Nel caso dei complessi 3^{Eu} e 3^{Yb} sono state effettuate anche misure di fotoluminescenza per i campioni allo stato solido. Per irraggiamento del derivato di Eu con radiazione nell'ultravioletto avente lunghezza d'onda inferiore a 350 nm sono state osservate le caratteristiche transizioni ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) dello ione Eu^{3+} (Figura 3.13). Lo spettro PLE indica che il livello risonante dello ione Eu^{3+} viene popolato per effetto-antenna da parte dei leganti coordinati, piuttosto che per eccitazione diretta del centro metallico (Figura 3.14). Al contrario, nel caso del complesso 3^{Yb} non è stato possibile osservare la tipica emissione intorno a 1000 nm. Tale differenza può essere attribuita alla diversa energia dello stato emettente nei due casi (Eu^{3+} : 17200 cm^{-1} ; Yb^{3+} : 10100 cm^{-1}), che rende più competitivi processi di decadimento non radiativo nel caso del complesso di itterbio.

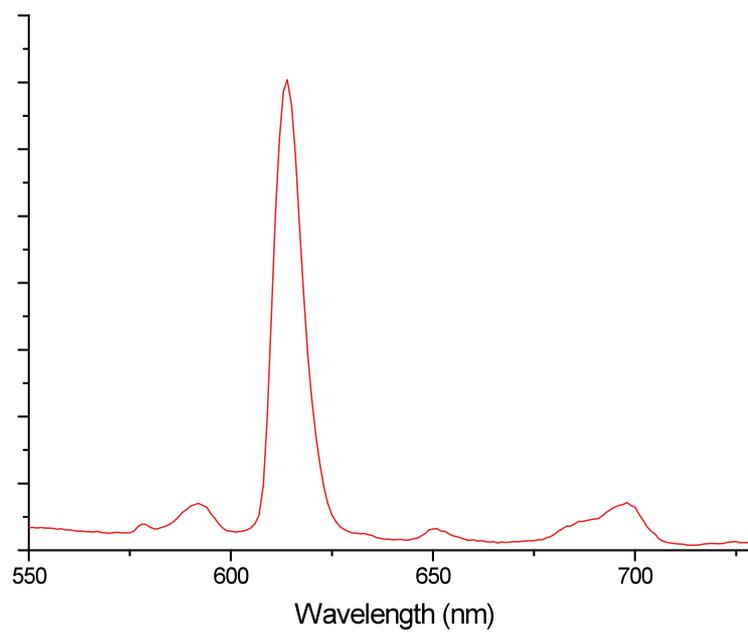


Figura 3.13: PL del complesso 3^{Eu} allo stato solido a 298 K.

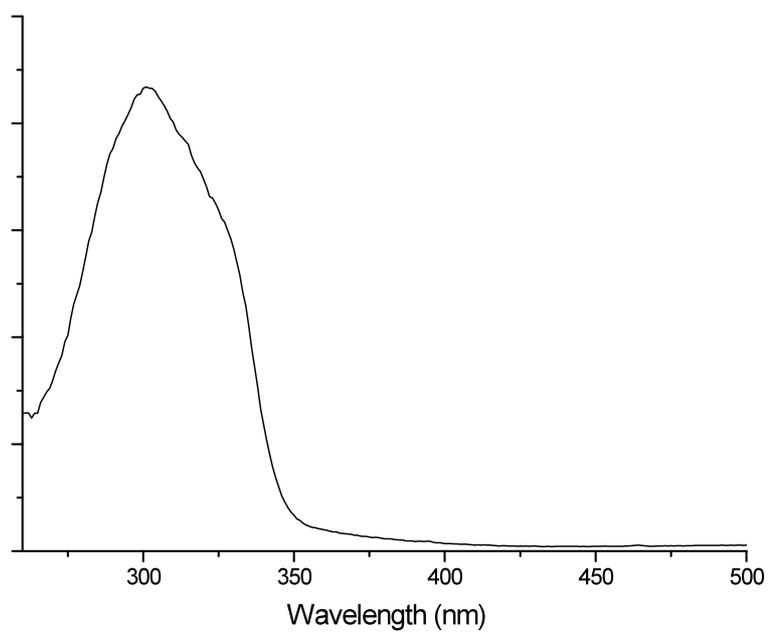
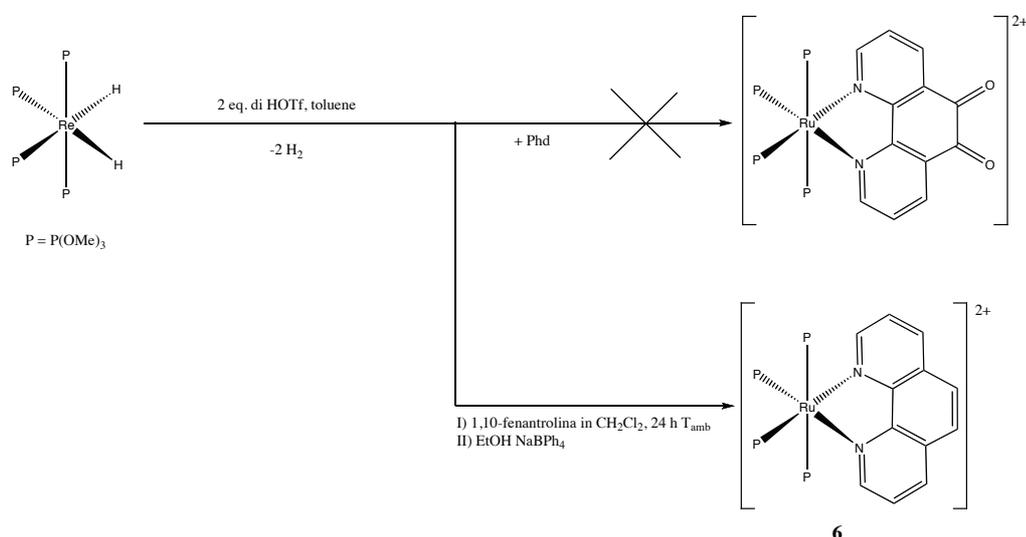


Figura 3.14: PLE del complesso 3^{Eu} allo stato solido a 298 K.

Una volta sintetizzati e caratterizzati i complessi 3^Y , 3^{Eu} , 3^{Yb} è stata indagata la loro reattività nei confronti del dimero $Ru_2Cl_2(\mu-Cl)_2(\eta^6-p\text{-cimene})_2$. In tutte le condizioni sperimentali adottate non si è osservata la rottura del dimero di rutenio ad opera del gruppo chinonico libero e sono state isolate solo miscele di reagenti.

Le difficoltà incontrate nella preparazione di complessi eterobimetallici basati su frammenti *p*-cimenici di elementi del gruppo 8 hanno spinto ad indagare un altro precursore a base di rutenio, il diidruro $RuH_2(P(OEt)_3)_4$. Per doppia protonazione dei leganti idrurici con acido trifluorico e successiva aggiunta di un equivalente di legante si è cercato di ottenere il complesso $[Ru(Phd)(P(OEt)_3)_4]^{2+}$. Tale approccio si è rivelato efficace nel corso del tirocinio per la sintesi di un derivato comparabile, il complesso fenantrolinico $[Ru(phen)(P(OEt)_3)_4]^{2+}$, che è stato isolato come sale di tetrafenilborato e caratterizzato (**6**) (Schema 3.3). Le Figure 3.15 e 3.16 mostrano gli spettri 1H NMR e $^{31}P\{^1H\}$ NMR di tale composto, che mostrano i quattro segnali protonici attesi per il legante phen coordinato e il sistema A_2B_2 determinato dai quattro atomi di fosforo legati al rutenio. Purtroppo, la sostituzione di phen con Phd nelle medesime condizioni sperimentali non ha portato all'isolamento di alcun composto in cui ci fossero evidenze di coordinazione di tale legante.



Schema 3.3: Sintesi del complesso **6**.

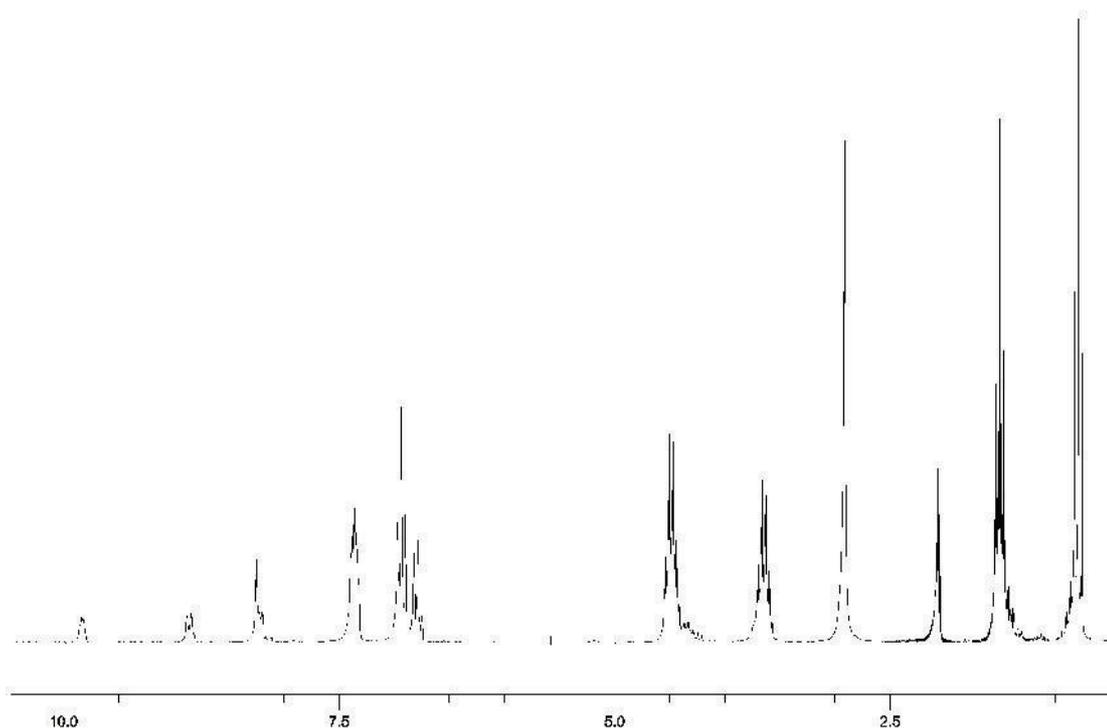


Figura 3.15: Spettro ^1H NMR del complesso **6** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 298 K.

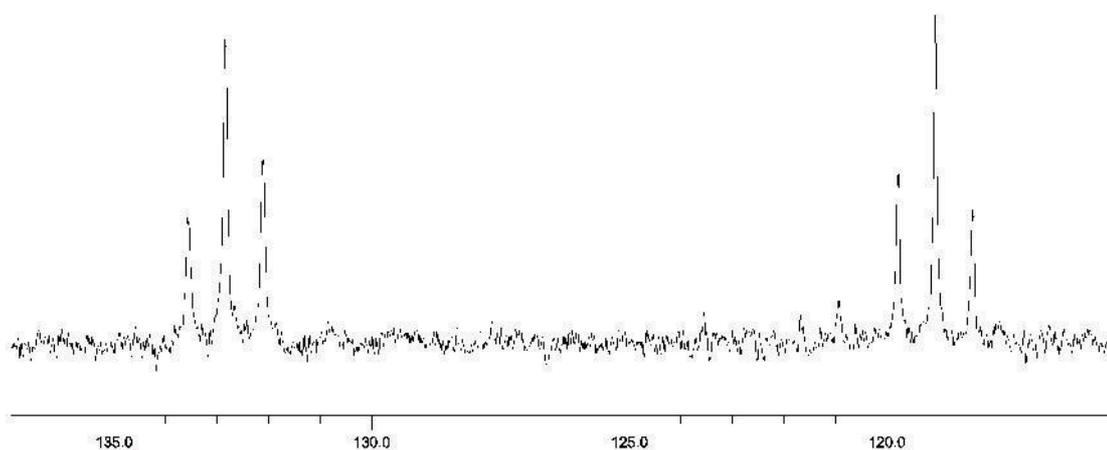
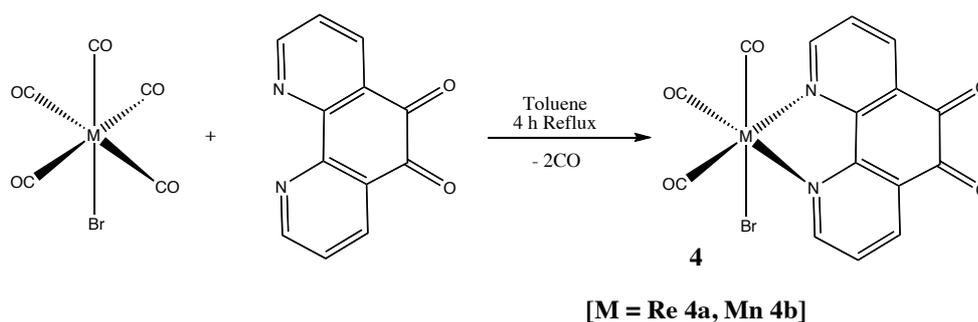


Figura 3.16: Spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **6** in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 298 K.

Le difficoltà incontrate nella sintesi dei complessi eterobimetallici è stata in parte attribuita alla natura dei frammenti metallici appartenenti al gruppo 8 scelti per queste prime sintesi. Si è quindi deciso di utilizzare complessi precursori isoelettronici a quelli precedentemente

descritti (d^6), ma appartenenti al gruppo 7 in modo da ridurre la carica positiva complessiva di un'unità. In particolare sono stati impiegati i complessi neutri $MBr(CO)_5$ [$M = Re, Mn$], i quali hanno la caratteristica di possedere due dei cinque leganti carbonilici particolarmente labili e facilmente soggetti a reazione di sostituzione.

La reazione tra i complessi $MBr(CO)_5$ e Phd è stata effettuata in toluene a refluxo per 4 ore in atmosfera di argon, come rappresentato nello Schema 3.4.



Schema 3.4: Sintesi dei complessi **4a** e **4b**.

La formazione dei complessi **4a** e **4b** sono confermate dagli spettri IR (si veda per esempio la Figura 3.17), nei quali sono presenti 3 bande intense nella zona tra 2050 cm^{-1} e 1880 cm^{-1} , caratteristiche di tre gruppi carbonilici mutualmente in posizione facciale in complessi ottaedrici^[58]. Un'altra banda intensa (a 1702 cm^{-1} per **4a**, 1696 cm^{-1} per **4b**) è associata a uno stiramento del gruppo chinonico della Phd e come visto in precedenza indica la coordinazione di tale legante attraverso il sito diiminico. L'isomero previsto dai dati IR è quindi quello rappresentato nello Schema 3.4 e tale ipotesi trova conferma dagli spettri $^1\text{H NMR}$ (Figure 3.18 e 3.19), che mostrano solo tre risonanze attribuibili ai protoni di Phd coordinata. I segnali allargati corrispondenti ai protoni H_2 , H_9 , H_4 e H_7 nel caso di $M = Re$ suggeriscono comunque una qualche forma di flussionalità sulla scala dei tempi NMR (Figure 3.18). Infine, sia per **4a** che per **4b** i calcoli computazionali sono in completo accordo con le geometrie proposte su base spettroscopica e le strutture ottimizzate sono riportate in Figura 3.20. Una selezione di distanze di legame è raccolta in Tabella 3.2.

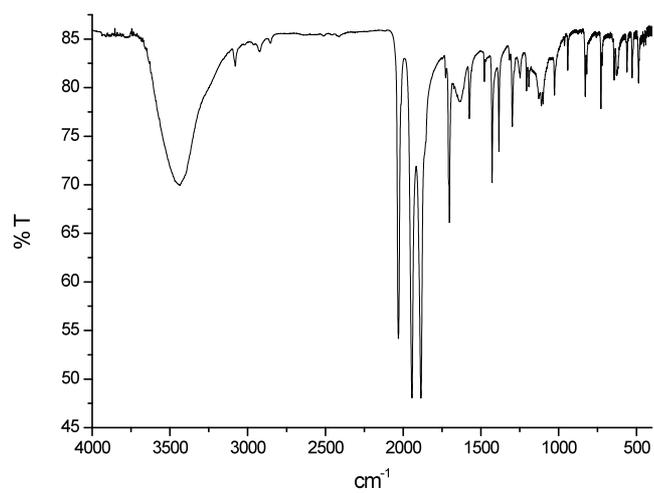


Figura 3.17: Spettro IR del complesso **4a**.

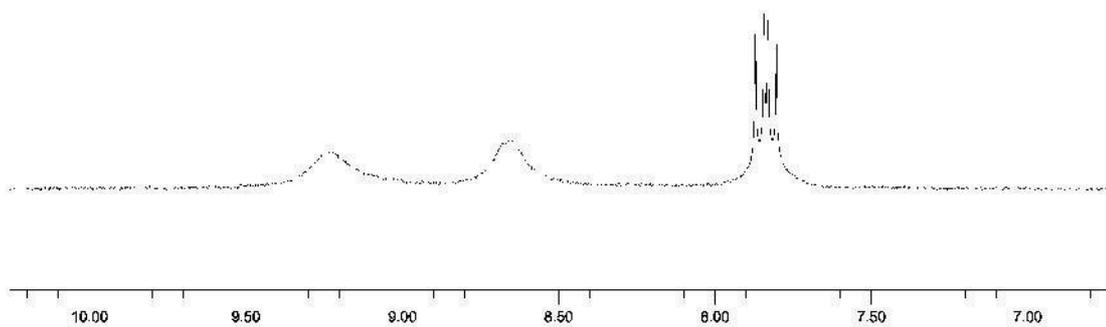


Figura 3.18: Spettro ¹H NMR del complesso **4a** in CD₃CN a 298 K.

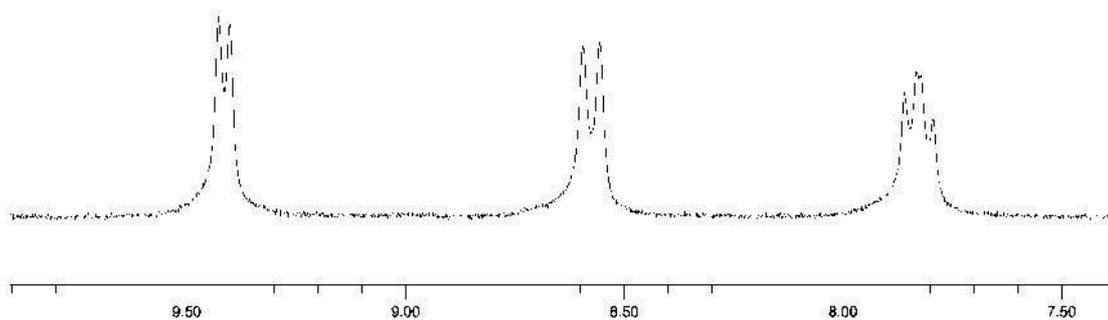


Figura 3.19: Spettro ^1H NMR del complesso **4b** in CD_3CN a 298 K.

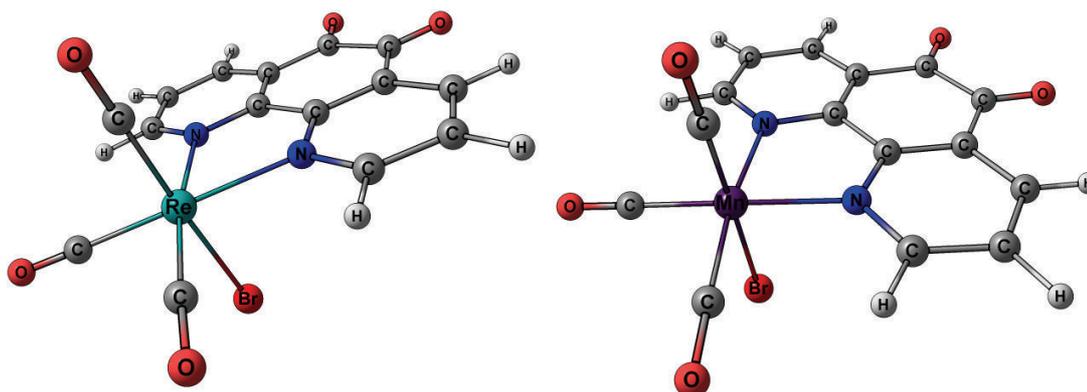


Figura 3.20: Strutture ottimizzate computazionalmente dei complessi **4a** e **4b**.

Tabella 3.2: Distanze di legame calcolate per $\text{MBr}(\text{CO})_3(\text{Phd})$ [$\text{M} = \text{Re}$ (**4a**), Mn (**4b**)].

	M = Mn	M = Re
M-N	2.055	2.188
	2.055	2.188
M-Br	2.546	2.657
M-C (trans N)	1.796	1.923
	1.796	1.923
M-C (trans Br)	1.781	1.914

Anche per queste specie la caratterizzazione è stata completata registrando gli spettri UV-Vis in soluzione (Figura 3.21). Gli spettri sono molti simili a quello di Phd libera per $\lambda < 380$ nm, mentre vedono il probabile coinvolgimento dei centri metallici gli assorbimenti centrati a 404 nm (**4a**) e 448 nm (**4b**).

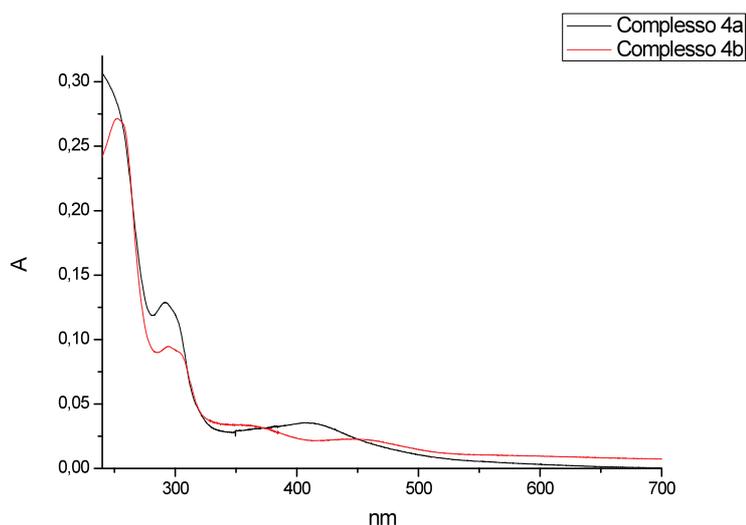
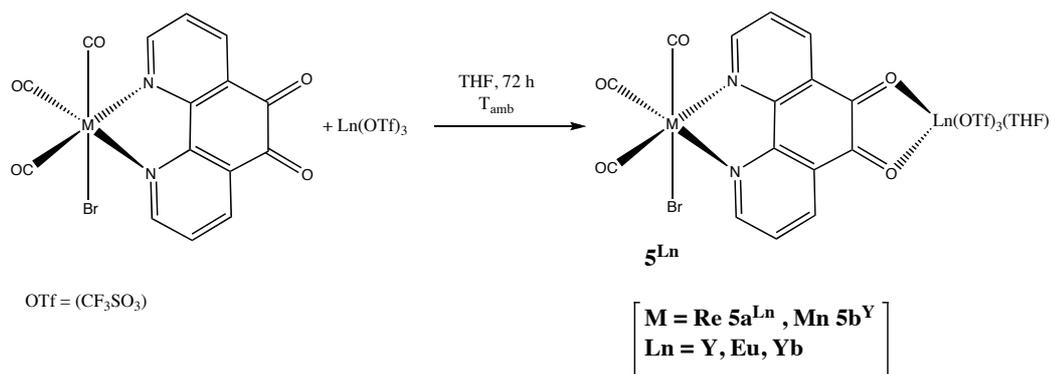


Figura 3.21: Spettri UV-Vis di soluzioni 10^{-4} M dei complessi **4a** e **4b** in CH_3CN .

I complessi **4a** e **4b** sono stati fatti reagire con i triflati anidri $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ [$\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Yb}$] in THF per 72 ore, ottenendo i complessi eterobimetallici d/f $[\text{MBr}(\text{CO})_3](\text{Phd})\text{Ln}(\text{OTf})_3(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Re}$, **5a**^{Ln}, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Yb}$; $\text{M} = \text{Mn}$, **5b**^Y) secondo lo Schema 3.5. Esperimenti preliminari utilizzando il precursore $\text{Y}(\text{Hfacac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ hanno mostrato che tale specie non reagisce con i complessi **4a** e **4b**, come già osservato in precedenza per derivati di rutenio con il legante Phd.

Per tutti i complessi **5a**^{Ln} l'interazione tra il gruppo chinonico e ioni Ln^{3+} è stata evidenziata dagli spettri ^1H NMR, con significativi cambiamenti delle risonanze di Phd rispetto al precursore **4a**. Nei casi di centri Ln con elettroni spaiati si sono osservati forti *shift* e rilassamenti paramagnetici, come osservabile per esempio negli spettri ^1H NMR registrati a temperatura variabile per **5a**^{Eu} (Figura 3.22). Ulteriori segnali protonici sono dovuti ad una molecola di THF e sia i tempi di rilassamento che i valori di spostamento chimico indicano la coordinazione ai centri Ln.



Schema 3.5: Sintesi dei complessi $\mathbf{5}^{\text{Ln}}$.

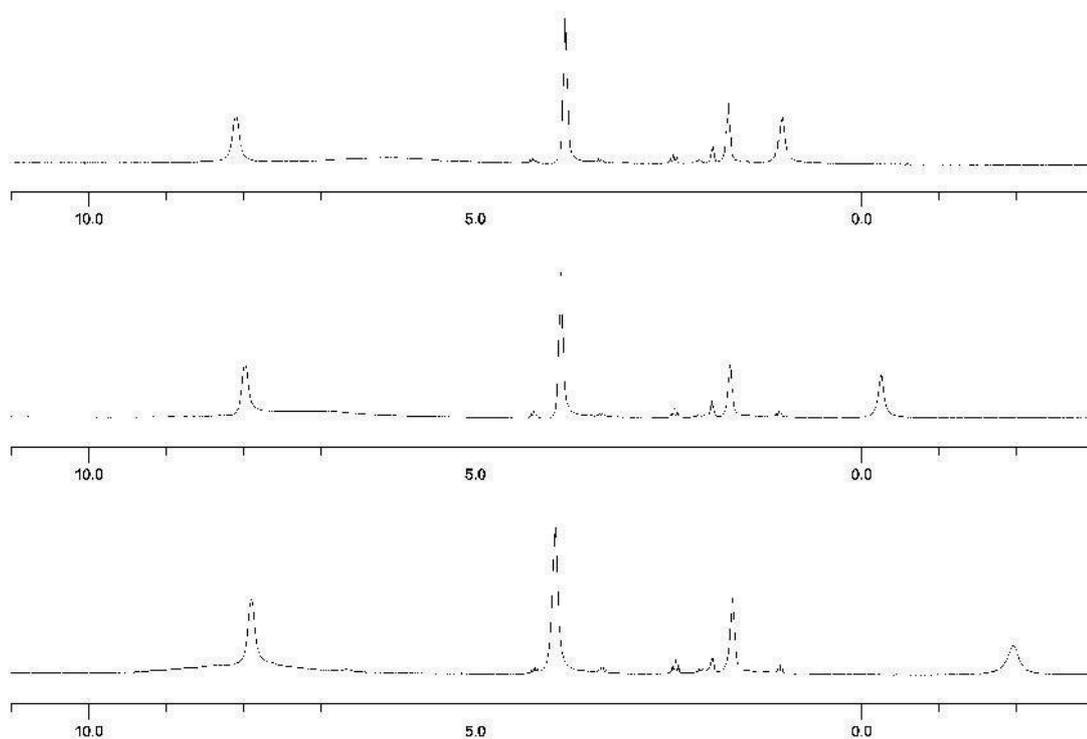


Figure 3.22: Spettri ^1H NMR del complesso $\mathbf{5a}^{\text{Eu}}$ in CD_3CN : in basso, $T = 298 \text{ K}$; al centro, $T = 314 \text{ K}$; in alto, $T = 332 \text{ K}$.

Gli spettri IR dei complessi $\mathbf{5a}^{\text{Ln}}$ mostrano in tutti i casi tre bande nella regione compresa tra 2027 cm^{-1} e 1896 cm^{-1} attribuite agli stiramenti dei tre carbonili e in accordo con una geometria facciale^[58]. La banda a circa 1700 cm^{-1} corrispondente alla funzionalità chinonica del legante Phd è molto meno intensa rispetto a quella osservata nello spettro IR del complesso $\mathbf{4a}$, in accordo con la coordinazione dello ione lantanide agli atomi di ossigeno. La

presenza dei triflati invece è confermata da bande attribuibili a stiramenti S-O. Lo spettro IR del complesso **5a^{Eu}** è riportato come esempio in Figura 3.23.

La struttura di **5a^Y** è stata ottimizzata computazionalmente come descritto in precedenza (Figura 3.24) e i dati concernenti le distanze di legame sono riportati in Tabella 3.3. La coordinazione dell'ittrio alla funzionalità chinonica non altera significativamente la sfera di coordinazione intorno al renio, come si evince dal confronto tra Tabella 3.3 e Tabella 3.2. Due dei tre leganti triflato attorno all'ittrio adottano modo di coordinazione κ^2 , mentre uno è legato attraverso solo un atomo di ossigeno. Le distanze C-O calcolate per i carbonili di Phd in **5a^Y** sono pari a 1.229 Å, meno di 0.02 Å più lunghe di quelle ottenute per il precursore **4a** (1.211 Å).

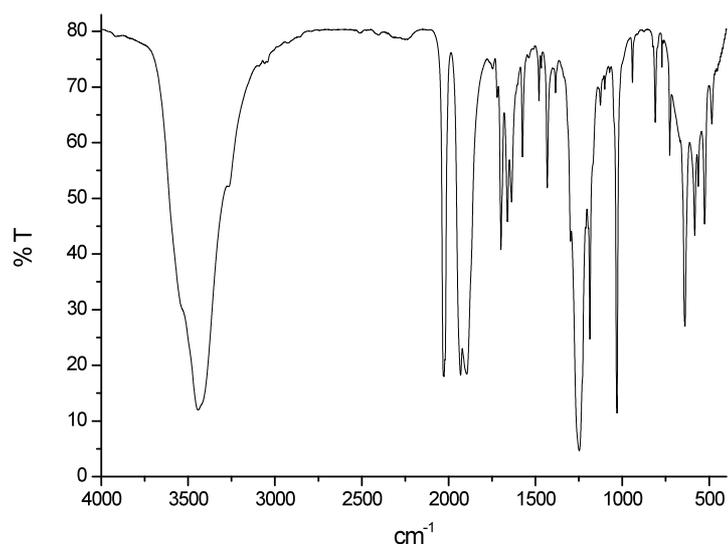


Figura 3.23: Spettro IR complesso **5a^{Eu}**

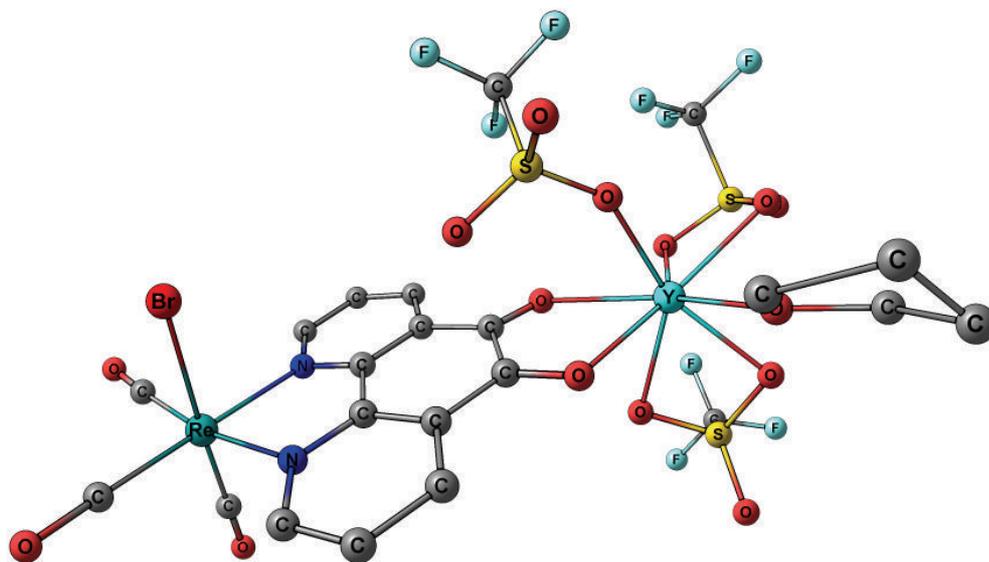


Figura 3.24: Struttura ottimizzata computazionale del complesso $5a^Y$. Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza.

Tabella 3.3: Distanze di legame calcolate per il complesso $5a^Y$.

Re-Br	2.649
Re-N	2.182
	2.185
Re-C (trans N)	1.925
	1.924
Re-C (trans Br)	1.918
Y-O (Phd)	2.412
	2.458
Y-O (THF)	2.350
Y-O (OTf, κ^2)	2.342
	2.397
	2.403
	2.412
Y-O (OTf, κ^1)	2.269

Gli spettri UV-Vis dei complessi $5a^{Ln}$ mostrano che gli assorbimenti per $\lambda > 400$ nm, associati a transizioni a cui partecipano orbitali del renio, non sono significativamente influenzati dall'introduzione nelle molecole degli ioni lantanidi. Misure di fotoluminescenza

hanno evidenziato che l'emissione proveniente dagli ioni Eu^{3+} e Yb^{3+} è sfortunatamente molto ridotta e prevalgono in tutti questi composti processi di decadimento non radiativo. L'eccitazione diretta a 394 nm dello ione lantanide nel caso di $\mathbf{5a}^{\text{Eu}}$ ha comunque permesso di raccogliere uno spettro PL in cui sono presenti le caratteristiche transizioni ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, come osservabile in Figura 3.25.

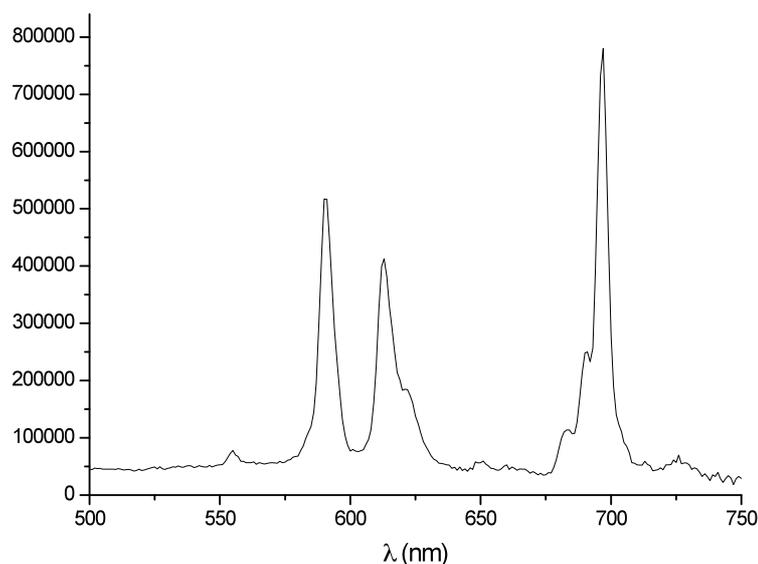


Figura 3.25: PL del complesso $\mathbf{5a}^{\text{Eu}}$ allo stato solido a 298 K.

Lo spettro IR del complesso $\mathbf{5b}^{\text{Y}}$, a base di manganese, è confrontabile con quello dell'analogo derivato di renio $\mathbf{5a}^{\text{Y}}$, suggerendo una struttura molecolare simile. Purtroppo non è stato possibile ottenere informazioni dettagliate dagli spettri NMR per via di un elevato rilassamento che ha portato all'allargamento di tutte le risonanze. Tale differente comportamento rispetto al precursore $\mathbf{4b}$ è stato imputato alla formazione di derivati di Mn^{II} per azione dell'ossigeno molecolare, che sono in grado di causare forti rilassamenti paramagnetici. La formazione spontanea di prodotti di ossidazione è stata evidenziata anche da studi elettrochimici. La voltammetria ciclica della regione anodica di $\mathbf{5b}^{\text{Y}}$ in acetonitrile, riportata in Figura 3.26, mostra un andamento di tipo cat-anodico, che indica la contemporanea presenza di due stati di ossidazione, presumibilmente $\text{Mn}(\text{I})$ e $\text{Mn}(\text{II})$. La forma del voltammogramma è in accordo con una reazione redox non reversibile. Nel caso

del complesso mononucleare **4b** la voltammetria ciclica aveva invece solo mostrato processi di ossidazione da Mn(I) a stati di ossidazione superiori (Figura 3.26).

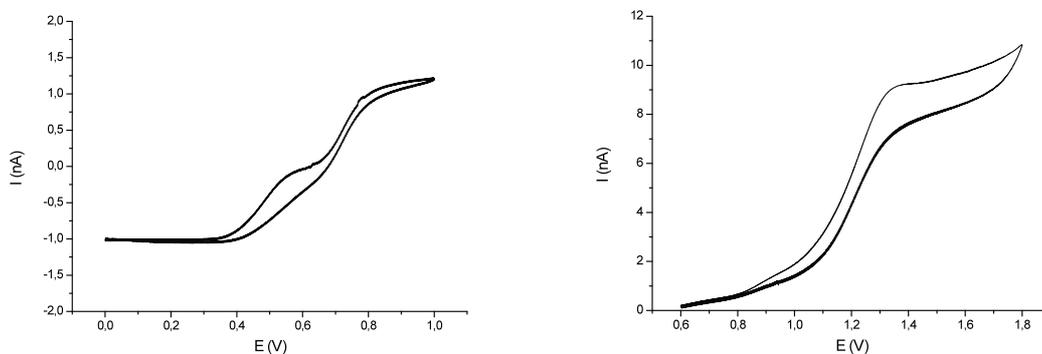


Figure 3.26: Voltammogramma del complesso **4b** (a destra) e del complesso **5b^Y** (a sinistra).

3.2 Studi elettrochimici sui derivati di renio del legante Phd

I complessi **4a** e **5a^Y** sono stati oggetto di studi elettrochimici tesi a verificare eventuali influenze della coordinazione del frammento a base di ittrio sui processi redox dei centri metallici del gruppo 7. Inizialmente è stato indagato il complesso mononucleare di renio **4a** e in Figura 3.27 è riportato un voltammogramma ciclico registrato a 50 mV s^{-1} in soluzione di acetonitrile in assenza di elettrolita di supporto.

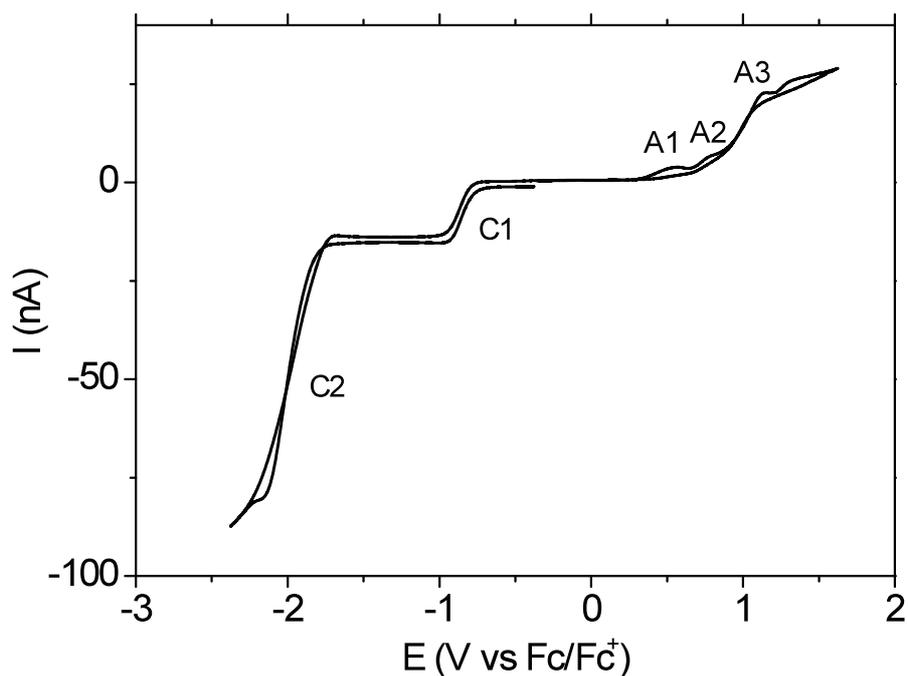


Figura 3.27: Voltammogramma ciclico del complesso **4a** registrato a 50 mV s^{-1} in soluzione di acetonitrile in assenza di elettrolita di supporto.

La molecola presenta due onde di riduzione (C1-2) e una terna di onde di ossidazione (A1-3) probabilmente correlate tra loro. Sulla base delle informazioni disponibili in letteratura, è ragionevole attribuire le onde catodiche alla riduzione del legante, mentre quelle anodiche al fenomeno di ossidazione del renio.

Per meglio comprendere il quadro voltammetrico della regione catodica di **4a** sono state registrate voltammetrie per soluzioni contenenti solo il legante Phd (Figura 3.28a) e CV a bassa velocità di scansione di **4a**.

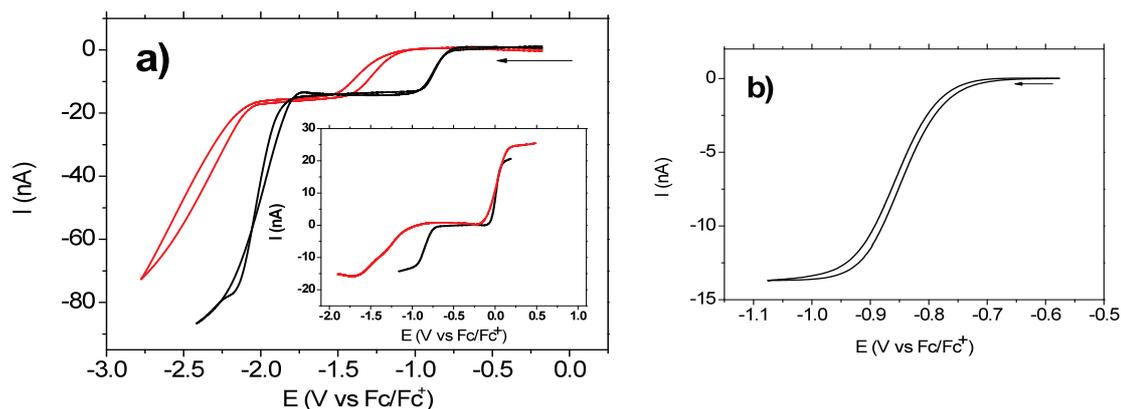


Figura 3.28: a) CV registrate a 50 mVs^{-1} in soluzione di 2 mM legante Phd (rossa) e 2 mM $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Phd})$ (nera) in MeCN. Nell'inserto sono riportate le onde in riferimento alla coppia Fc/Fc^+ aggiunto come riferimento interno. b) CV a bassa velocità di scansione (10 mVs^{-1}) della prima onda catodica di **4a**.

Come si osserva la coordinazione al renio ha come effetto uno *shift* marcato del potenziale di entrambe le onde di riduzione a potenziali meno catodici. In particolare, il potenziale ($E^{1/2}$) della prima onda, da -1.254 V si sposta a un valore di $-0.844 \text{ V vs Fc}/\text{Fc}^+$ ($\Delta E=410 \text{ mV}$). In qualche misura il renio modifica le proprietà redox del legante, rendendolo più ossidante, come già osservato in letteratura. Anche la seconda onda subisce lo stesso effetto, tuttavia il processo A-2 risulta meno ben definito ed è caratterizzato da correnti più elevate. Sulla base dei cicli successivi non è da escludere che il secondo processo comporti una passivazione dell'elettrodo.

Informazioni sulla prima onda voltammetrica di riduzione possono essere ottenute dai voltammogrammi ciclici registrati a basse velocità di scansione (Fig. 3.28 b).

Tabella 3.4: Parametri ottenuti dal voltammogramma in Figura 3.28 b.

$E^{1/2}$ (V vs Fc/Fc^+)	-0.844
$E^{1/4}$ (V vs Fc/Fc^+)	-0.802
$E^{3/4}$ (V vs Fc/Fc^+)	-0.884
Par. di Tomes (mV)	82.6
I_{ss} (nA)	13.66
D (cm^2/s)	$1.42 \cdot 10^{-5}$

Il processo redox presenta un parametro di Tokes di circa 83 mV, indicando che la reazione non è completamente reversibile. Inoltre, assumendo che la reazione sia monoelettronica ($n = 1$) è possibile calcolare il coefficiente di diffusione della molecola dalla corrente limite impiegando l'equazione (1) $I = (nFDcR)$ (Tabella 3.4).

Un dettaglio della regione anodica di **4a** è riportato in Figura 3.29. Dalla figura si osserva la presenza di tre processi ai potenziali $A1 = 0.537$ V, $A2 = 0.779$ V e $A3 = 1.14$ V. I processi osservabili potrebbero essere tutti attribuibili all'ossidazione del renio(I) a stati di ossidazione successivi secondo un meccanismo complesso.

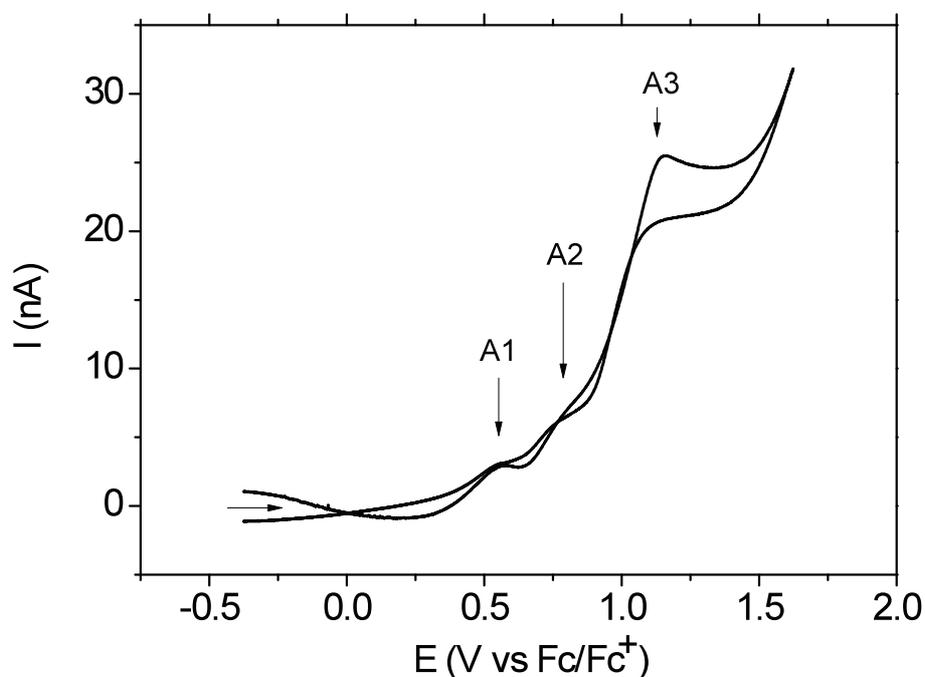


Figura 3.29: Regione anodica di **4a** (50 mVs^{-1}).

L'introduzione del centro metallico di ittrio è stata prima studiata elettrochimicamente per il derivato di renio **5a^Y**. Lo studio ciclo è stato effettuato nelle stesse condizioni sperimentali utilizzate per lo studio del complesso **4a** e ciò ha permesso di osservare che la presenza di $\text{Y}(\text{OTf})_3$ nel complesso modifica il quadro voltammetrico complessivo, come si nota nella Figura 3.30 in confronto con la Figura 3.27.

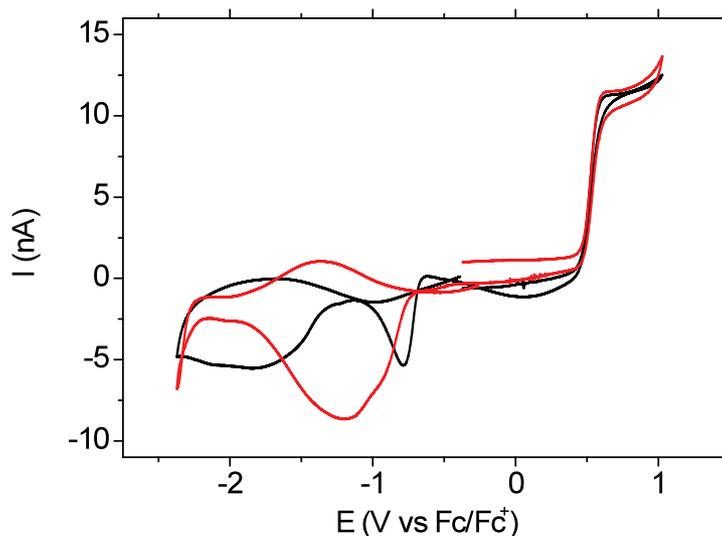


Figura 3.30: Voltammetria ciclica di $5a^Y$ effettuata in assenza (curva nera) e in presenza (curva rossa) di elettrolita di supporto (NaOTf).

Indipendentemente dalla natura dei processi elettrochimici, la presenza dello ione ittrio nel complesso $5a^Y$ porta a una complicazione dei processi di riduzione che rimangono ancora caratterizzati da una coppia di onde (in assenza di elettrolita, curva nera). Il primo processo in particolare presenta una forma a picco che nel caso dei microelettrodi potrebbe essere associata a fenomeni di adsorbimento che non si verificano per il derivato mononucleare $4a$. Il potenziale del primo picco catodico, $E = -0.78$ V, risulta leggermente più anodico rispetto al corrispondente processo in assenza di ittrio. La seconda onda di stato pseudo stazionario mostra un $E^{1/2}$ a circa -1.4 V. La presenza di ittrio anticipa leggermente i processi catodici a carico del legante, complicandone la natura tipicamente diffusiva osservata in precedenza nel complesso $4a$. Va inoltre osservato che la presenza di elettrolita di supporto (NaOTf) modifica ulteriormente il quadro voltammetrico (vedi curva rossa in Figura 3.30). In questo caso, infatti, si osserva un unico processo, tipicamente di adsorbimento, al quale corrisponde, nella scansione di ritorno, un'onda di ossidazione. Questo suggerisce che le complicazioni del processo di riduzione siano probabilmente imputabili anche alla presenza dello ione triflato, che comporta fenomeni di adsorbimento, oltre alla presenza del frammento metallico di ittrio.

La regione anodica di $5a^Y$ risulta più interessante. Come si osserva dalla Figura 3.31, la presenza di ittrio nel complesso semplifica il processo di ossidazione attribuito al renio osservato per $4a$, in quanto i tre processi distinti convergono verso un'unica onda

voltammetrica di stato stazionario, tipica per fenomeni diffusivi, come evidenziato nella curva registrata a basse velocità di scansione.

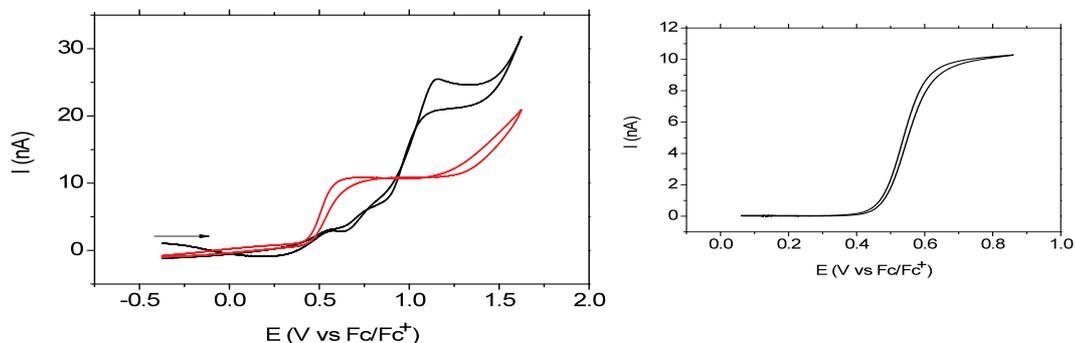


Figura 3.31: Confronto della zona anodica del complesso **4a** (curva nera) contro quella del complesso **5a^Y** (curva rossa); scansione effettuata a bassa velocità (10 mVs^{-1}) del complesso **5a^Y**.

Il processo elettrodico si semplifica quindi a un unico processo e questo fenomeno può essere interpretato supponendo che la presenza di ittrio riesca in qualche misura a stabilizzare la forma ossidata a base di renio(II) prodotta.

Tabella 3.5: Parametri voltammetrici relativi alla regione anodica di **5a^Y**

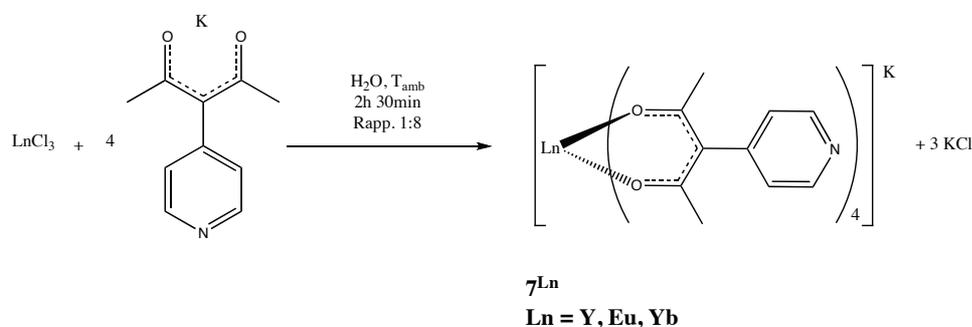
$E^{1/2}$ (V vs Fc/Fc ⁺)	0.538
$E^{1/4}$ (V vs Fc/Fc ⁺)	0.505
$E^{3/4}$ (V vs Fc/Fc ⁺)	0.575
Par. di Tomes (mV)	70.6
I _{ss} (nA)	10.14
D (cm ² /s)	$1.05 \cdot 10^{-5}$

La voltammetria registrata a bassa velocità di scansione può essere informativa del processo. Infatti dal parametro di Tomes il processo appare caratterizzato da una certa reversibilità. Inoltre, al fine di stimare l'elettronicità del processo è ragionevole assumere in prima battuta che il coefficiente di diffusione del complesso **4a** sia uguale a quello del complesso **5a^Y**. Da questo assunto, il coefficiente di diffusione dovrebbe essere quello riportato in Tabella 3.4.

Utilizzando l'equazione (1) è possibile stimare il valore di n , che risulta $n = 0.74$. Questo valore di n indica che probabilmente n sia pari a 1 per $5a^Y$ e che il coefficiente di diffusione di tale complesso sia leggermente inferiore rispetto a $4a$, risultato ragionevole considerando l'aumento di massa e dimensioni della specie. Ricalcolando quindi il coefficiente di diffusione con l'assunzione di $n = 1$ si ottengono i valori riportati in Tabella 3.5. Il processo monoelettronico potrebbe essere attribuito all'ossidazione $Re(I) \rightleftharpoons Re(II) + e^-$, quest'ultima forma stabilizzata dalla presenza dello ione ittrio. Va inoltre osservato, sempre in Figura 3.30, che il processo di ossidazione non è influenzato dalla presenza dell'elettrolita di supporto.

3.3 Complessi con il legante pyacac

La parte finale dell'internato di tesi è stata concentrata sull'impiego di pyacac [3-(piridin-4-il)pentan-2,4-dione] come possibile legante per la sintesi di complessi eterobimetallici. Complessi aventi formula generale $K[Ln(pyacac)_4]$ sono stati preparati per reazione tra i cloruri $LnCl_3$ ($Ln = Y, Eu, Yb$) in soluzione acquosa con un largo eccesso del sale di potassio del pyacac, come rappresentato nello Schema 3.6.



Schema 3.6: Sintesi Complessi 7^{Ln} .

I dati di caratterizzazione confermano le formulazioni proposte e i complessi si comportano da elettroliti 1:1. Negli spettri IR dei complessi 7^{Ln} ($Ln = Y, Eu, Yb$) si ha la presenza di una intensa banda a numeri d'onda compresi tra 1585 e 1580 cm^{-1} , attribuita ad uno degli stiramenti dei carbonili dei leganti coordinati ai centri metallici. Come esempio è riportato lo spettro IR del complesso 7^Y in Figura 3.32. Gli spettri 1H NMR mostrano nel caso del derivato di ittrio (Figura 3.33) due segnali nella regione aromatica dovuti ai protoni

magneticamente non equivalenti degli anelli piridinici e un singoletto a campi alti associato ai metili legati ai gruppi carbonilici. Le stesse tre risonanze sono presenti negli spettri dei complessi di europio e itterbio, ma il loro spostamento chimico è fortemente influenzato dallo *shift* paramagnetico, a sua volta dipendente dalla temperatura (Figure 3.34 e 3.35). In tutti i casi i quattro leganti coordinati sono risultati equivalenti sulla scala dei tempi NMR. La forte influenza dei centri paramagnetici sui segnali metilici rispetto a quelli piridinici è in accordo con la coordinazione dei leganti attraverso gli atomi di ossigeno.

L'indagine computazionale su **7^Y** ha indicato come isomero più stabile una specie avente numero di coordinazione 8 e prima sfera di coordinazione antiprismatica quadrata distorta, in cui i denti di ciascun β -dichetonato occupano la stessa faccia quadrata (Figura 3.36). La distanza di legame Y-O media calcolata è pari a 2.341 Å.

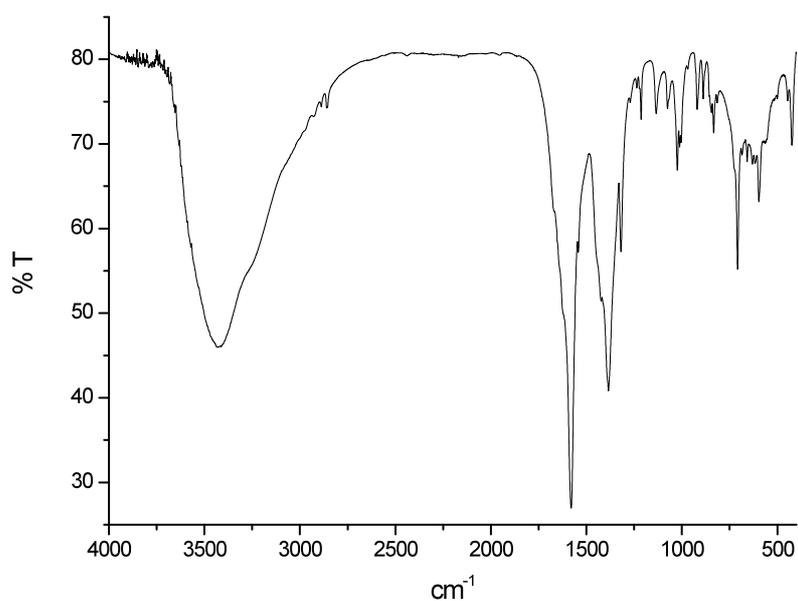


Figura 3.32: Spettro IR del complesso **7^Y**.

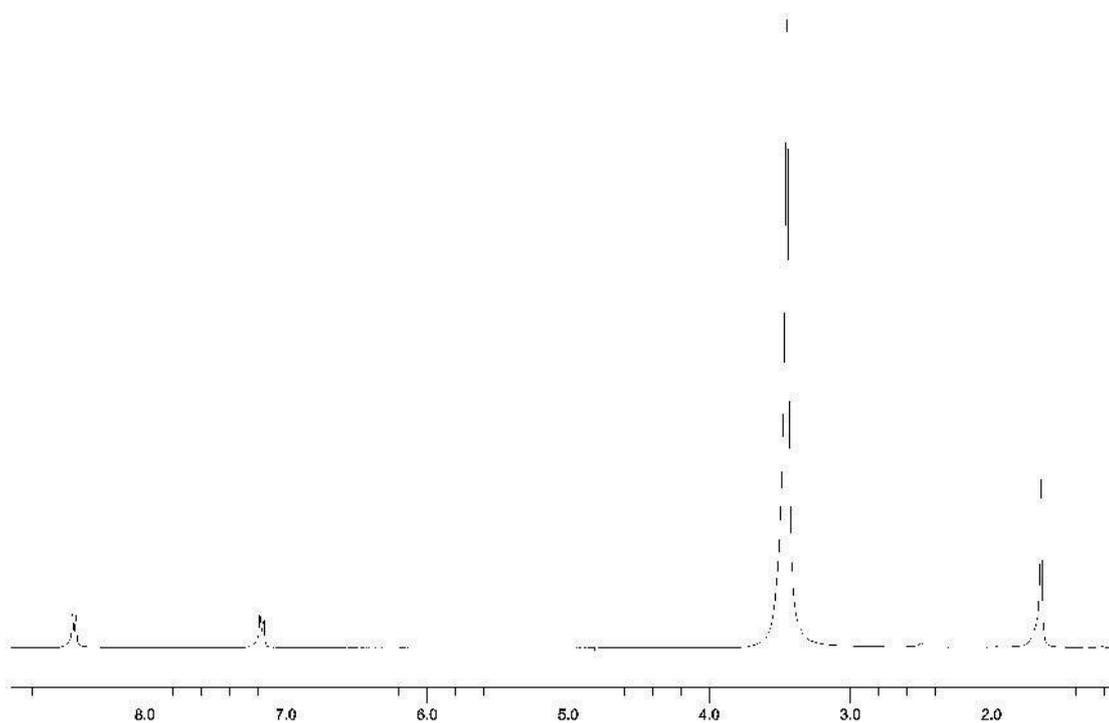


Figura 3.33: Spettro ^1H NMR del complesso 7^{Y} in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 298 K.

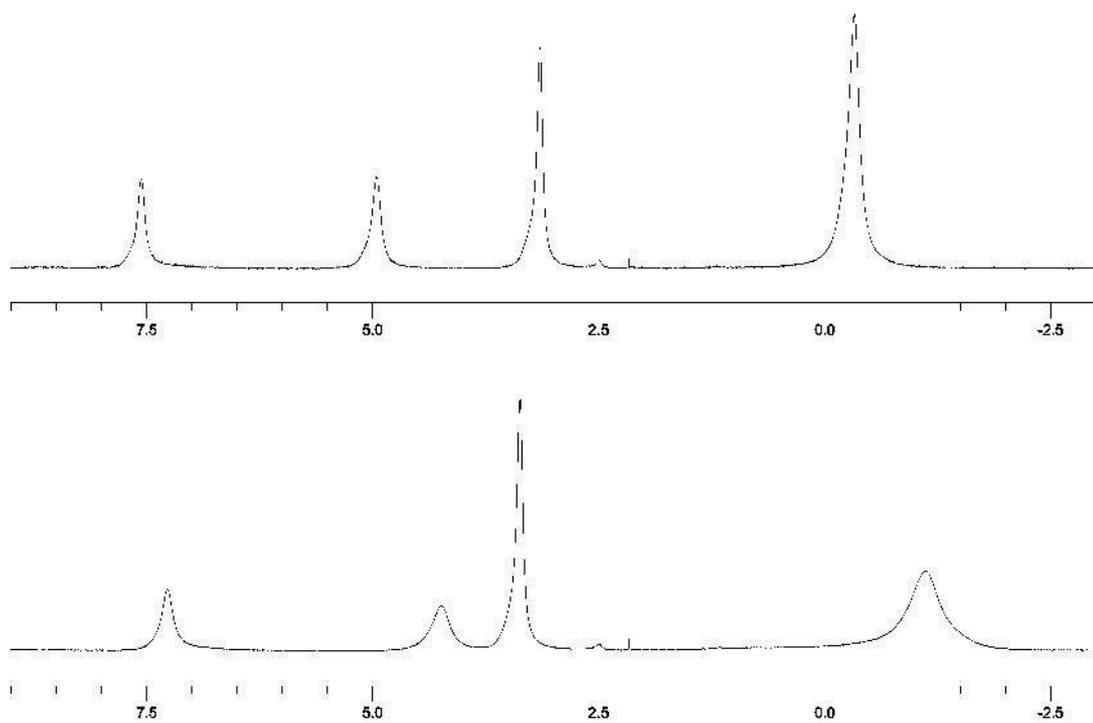


Figura 3.34: Spettro ^1H NMR del complesso 7^{Eu} in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 298 K (sotto) e a 332 K (sopra).

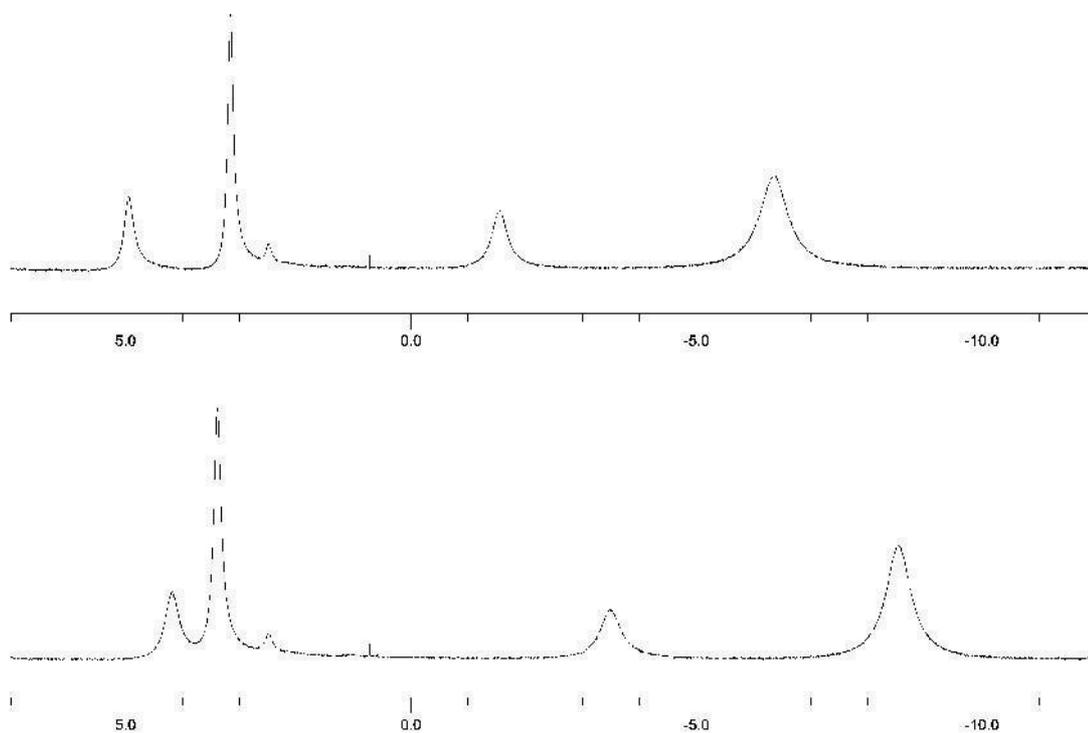


Figura 3.35: Spettro ^1H NMR del complesso 7^{Yb} in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 298 K (sotto) e a 332 K (sopra).

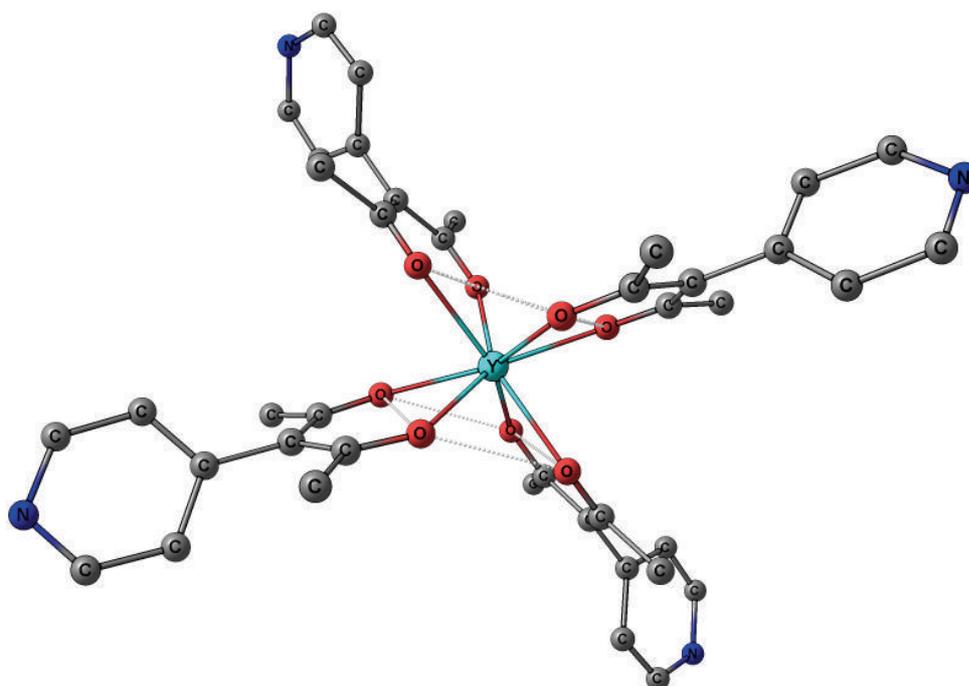


Figura 3.36: Struttura ottimizzata computazionalmente del complesso 7^{Y} . Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza.

Tutti i complessi mostrano forti assorbimenti dovuti alle transizioni dei sistemi π dei leganti per lunghezze d'onda inferiori a 350 nm. Per eccitazione in questo intervallo di lunghezze d'onda nel caso del derivato di europio 7^{Eu} si è osservato effetto-antenna, con emissioni f-f tipiche dello ione Eu^{3+} nella regione del rosso (Figura 3.37).

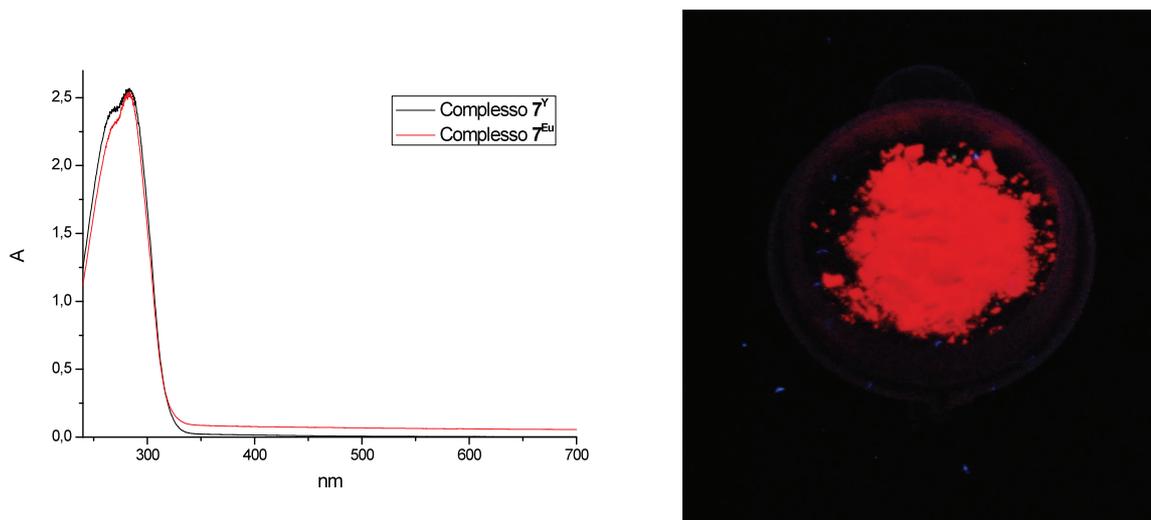


Figure 3.37: A sinistra, spettri UV-Vis di soluzioni 10^{-4} M dei complessi $7a^Y$, $7a^{Eu}$ in CH_2Cl_2 ; a destra, foto del complesso 7^{Eu} irradiato con luce ultravioletta ($\lambda_{ex} = 365$ nm).

I complessi 7^{Ln} presentano nella molecola 4 atomi di azoto donatori che possono fungere da potenziali leganti nei confronti di altri ioni metallici. Nell'ultima parte del lavoro di tesi si è cercato di coordinare il frammento cationico $[RuCp(PPh_3)P(OMe)_3]^+$ ad uno degli atomi di azoto di 7^Y . Studi preliminari sulla reazione di protonazione con acido tetrafluoroborico dell'idruro $RuHCp(PPh_3)P(OMe)_3$ e successiva coordinazione del legante 4-picolina (4-Mepy) avevano fornito infatti risultati incoraggianti, con l'isolamento del complesso $[RuCp(4-Mepy)(PPh_3)P(OMe)_3]^+$ come sale di tetrafenilborato (**8**, Schema 3.7). La Figura 3.38 riporta lo spettro 1H NMR di tale composto, in cui si osservano le risonanze di 4-Mepy coordinata, degli altri leganti ancillari e del contro-ione. Lo spettro $^{31}P\{^1H\}$ NMR conferma la formulazione proposta (Figura 3.39).

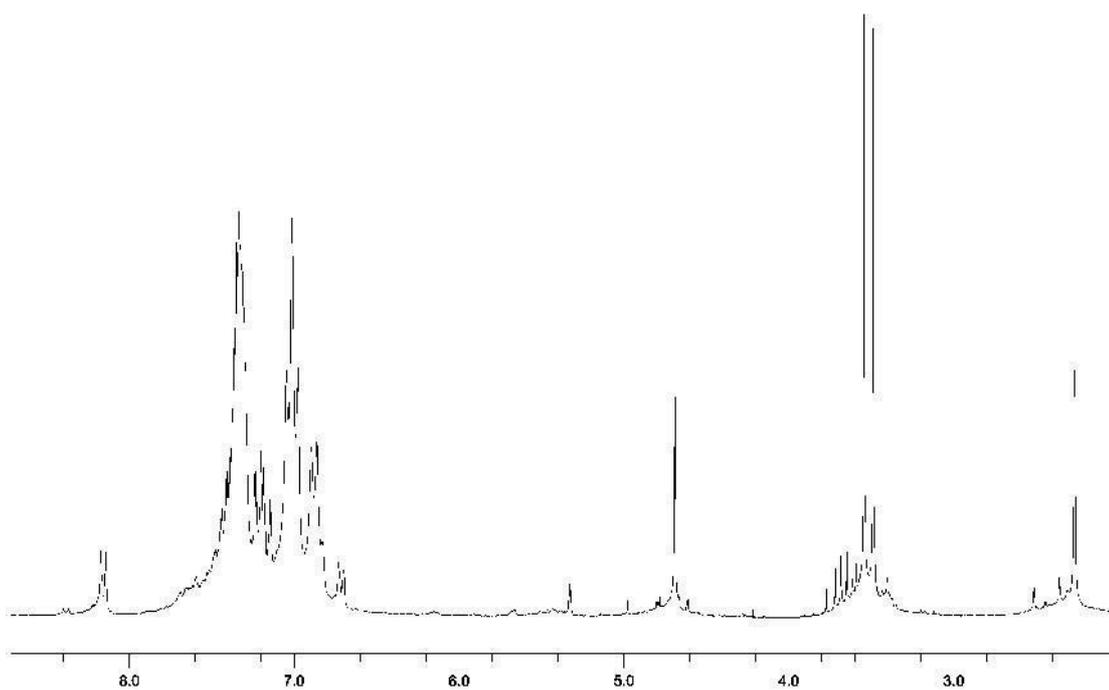


Figura 3.38: Spettro ^1H NMR del complesso **8** in CD_2Cl_2 a 298 K.

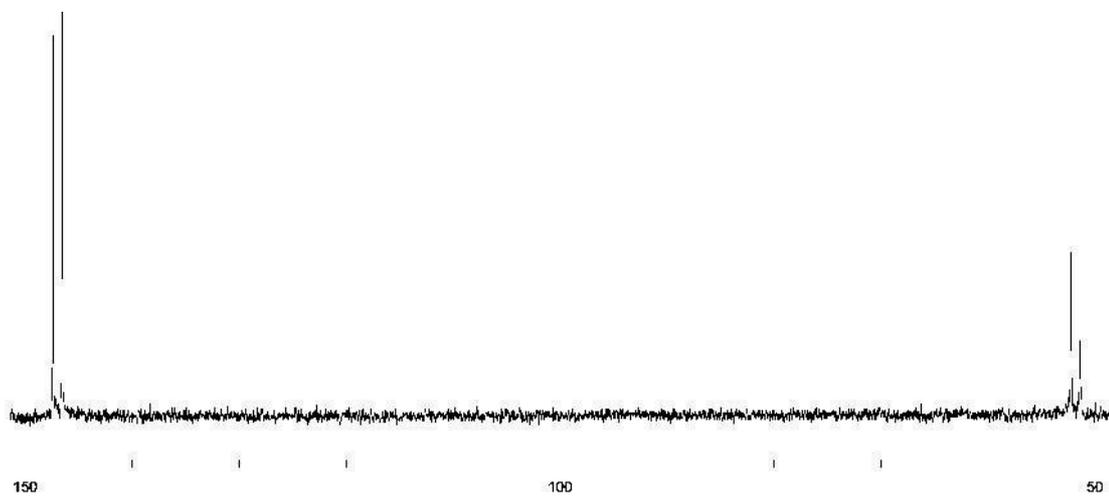
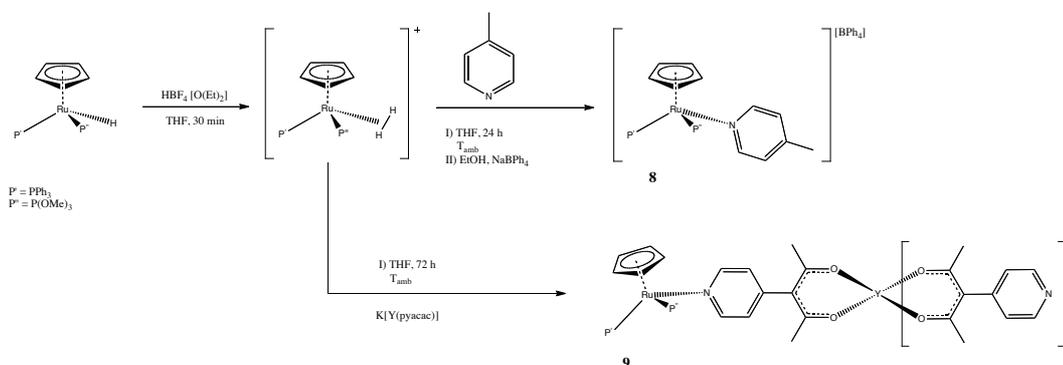


Figura 3.39: Spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **8** in CD_2Cl_2 a 298K.

La sostituzione di 4-Mepy con 7^Y nelle stesse condizioni sperimentali ha portato alla formazione del complesso eterobimetallico $\text{RuCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{N-pyacac-O},\text{O}')\text{Y}(\text{pyacac})_3$ (**9**, Schema 3.7).



Schema 3.7: Sintesi dei complessi **8** e **9**.

La formazione del complesso misto Ru/Y **9** è stata confermata in particolare dallo spettro ^1H NMR (Figura 3.40), che mostra oltre ai segnali del Cp e dei composti trivalenti del fosforo due distinti *set* di segnali attribuibili ai leganti pyacac di diversa intensità. Sono infatti presenti quattro risonanze piridiniche in zona aromatica e due singoletti nella regione alifatica, in che indica la perdita di equivalenza dei leganti coordinati all'ittrio. La spettroscopia bidimensionale NOESY (Figura 3.41) ha confermato che i segnali piridinici *orto* rispetto all'azoto e meno intensi ($\delta = 8.51$ ppm) corrispondono ad atomi di idrogeno spazialmente vicini rispetto agli altri leganti coordinati al rutenio, in particolare lo ione ciclopentadienuro e la trimetilfosfina. Lo spettro NOESY suggerisce quindi fortemente la formazione di un legame Ru-N, analogamente a quanto descritto per il complesso **8**. Infine, anche per il derivato **9** lo spettro $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR mostra un unico sistema di tipo AB (Figura 3.42).

Calcoli DFT supportano la possibile formazione della specie qui descritta e la geometria ottimizzata è mostrata in Figura 3.43. Il legame Ru-N risulta pari a 2.155 Å e la coordinazione di un dente azotato di un pyacac causa solo una lieve elongazione dei legami Y-O (media 2.401 Å) rispetto agli altri β -dichetonati coordinati (media 2.325 Å).

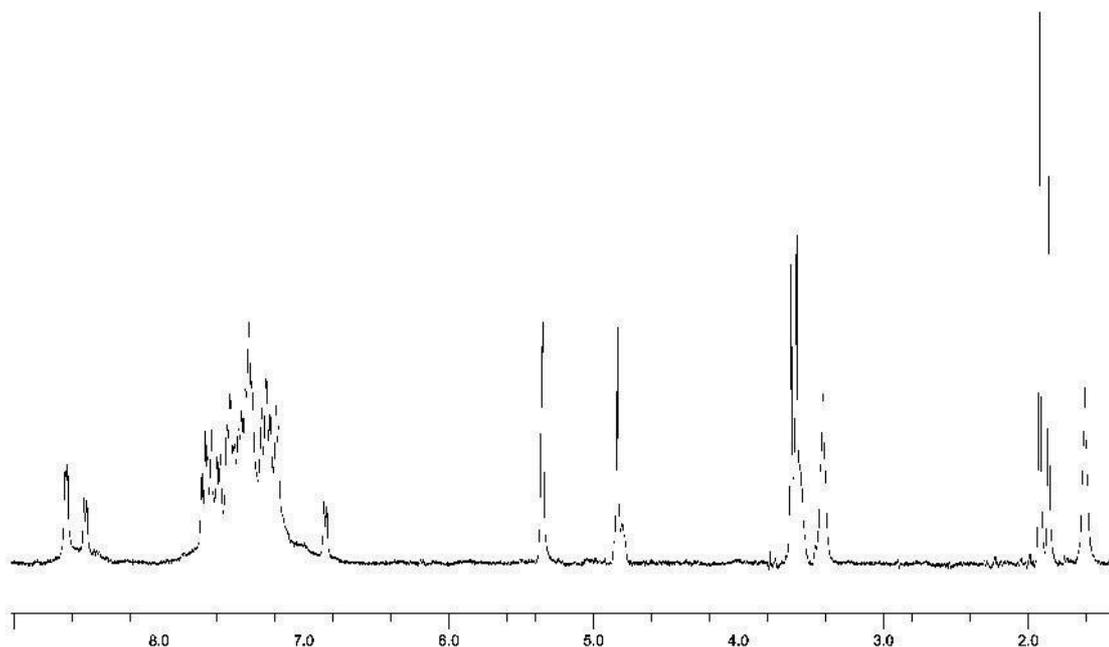


Figura 3.40: Spettro ^1H NMR del complesso **9** in CD_2Cl_2 a 298 K.

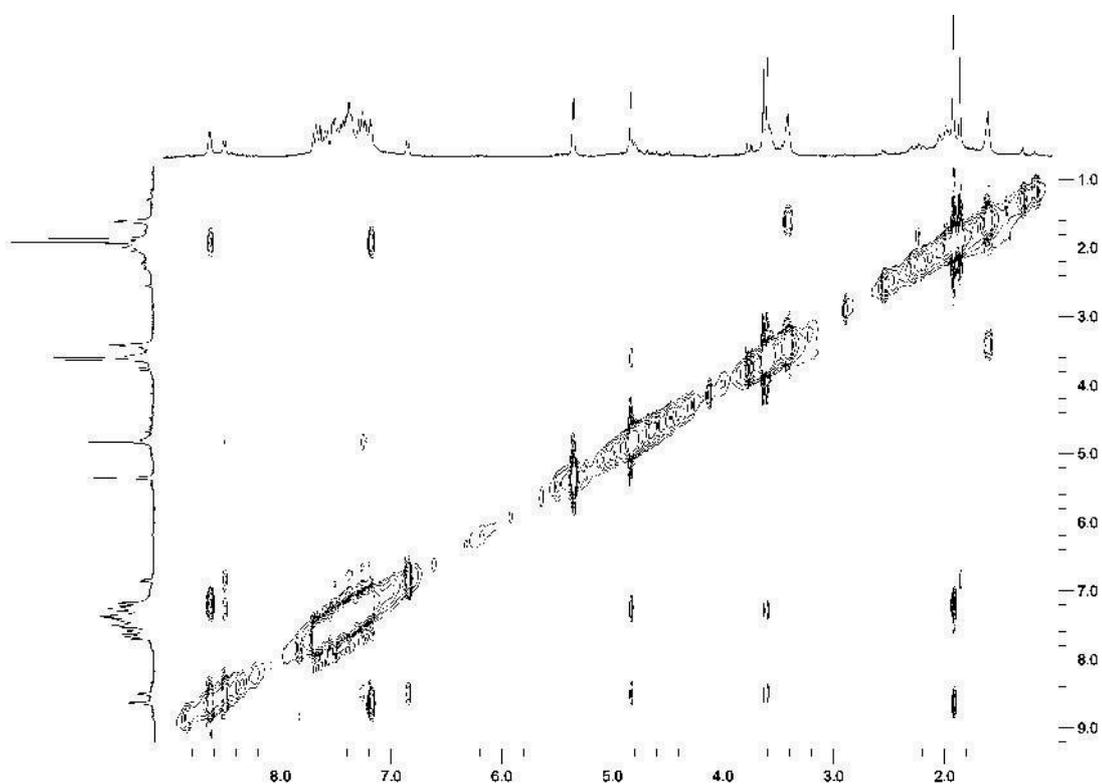


Figura 3.41: Spettro NOESY di **9** in CD_2Cl_2 a 298 K.

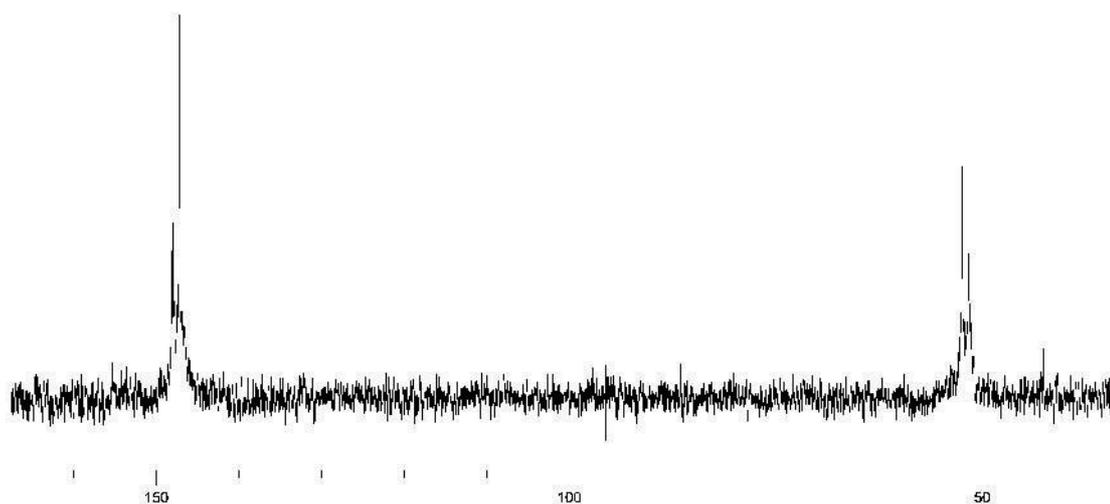


Figura 3.42: Spettro ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **9** in CD_2Cl_2 a 298 K.

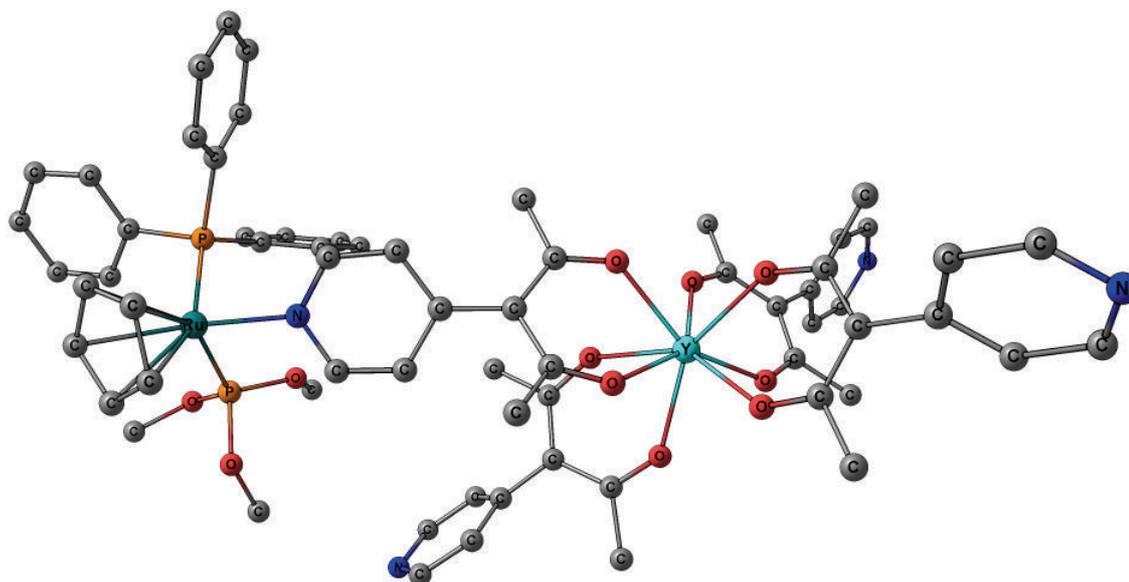


Figura 3.43: Struttura ottimizzata computazionalmente del complesso **9**. Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza.

4 Conclusioni:

In questo lavoro di tesi sono stati considerati i leganti Phd e pyacac come possibili ponti per la formazione di complessi eterobimetallici d/f. Nel caso di Phd i risultati più significativi hanno visto l'isolamento e la caratterizzazione dei derivati $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Phd})\text{Ln}(\text{OTf})_3(\text{THF})$, in cui si hanno evidenze della coordinazione del legante polidentato sia al renio, attraverso gli atomi di azoto, sia ai centri Ln, mediante gli atomi di ossigeno. L'influenza dello ione del gruppo 3 o della serie dei lantanidi sulla proprietà del frammento a base di renio è stata evidenziata da misure elettrochimiche, con un cambiamento drastico della voltammetria ciclica rispetto al corrispondente complesso mononucleare $\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Phd})$. Sfortunatamente la fotoluminescenza di tutti questi derivati si è rivelata trascurabile.

Il legante pyacac è stato impiegato con successo per la preparazione di nuovi complessi omolettici aventi formula generale $\text{K}[\text{Ln}(\text{pyacac})_4]$, nei quali la coordinazione avviene attraverso gli atomi di ossigeno. Il derivato di europio è visibilmente fotoluminescente. I denti piridinici liberi possono essere impiegati per legare altri centri metallici e nella parte finale del tirocinio è stato isolato e caratterizzato il derivato misto Ru/Y $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{N-pyacac-O,O'})\text{Y}(\text{pyacac})]$. La formazione del legame Ru-N è supportata da spettri NMR mono- e bi-dimensionali.

5 Bibliografia:

1. R. H. Holm, P. Kennepohl e E. I. Solomon, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2239.
2. S. Faulkner, J. L. Matthews, *Comprehensive Coordination Chemistry*, 2nd ed.; Ward, M. D., Ed.; Elsevier: Oxford, U. K., 9 (2004) 913 e riferimenti all'interno.
3. N. Raymond, V. C. Pierre, M. Botta, S. Aime e Kenneth, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9272.
4. Y. Wada, H. Nakashima, Y. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Sogabe, S. Yanagida, Y. Kawamura, *Angew. Chem.* 112 (2000) 365; *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 357.
5. S. Faulkner, M. Tropiano, N. L. Kilah, M. Morten, H. Rahman, J. J. Davis, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11847.
6. S. Rigaut, E. Di Piazza, L. Norel, K. Costuas, A. Bourdolle, O. Maury, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 6174.
7. Y. Wada, K. Sogabe, S. Yanagida, Y. Hasegawa, *J. Lumin.*, 101 (2003) 235 e riferimenti all'interno.
8. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, (1993).
9. P. Blaser, S. Bernhard, C. Blum, A. Beyeler, L. De Cola e V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* (1999) 190 e 155.
10. K. Binnemans, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283.
11. J. A. Fernandes, *J. Lumin.*, 113 (2005) 50.
12. N. A. Stump, G. K. Schweitzer, *Spettrosc. Lett.*, 25 (1992) 1421.
13. M. George, C. Golden, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 1739.
14. M. D. Ward, N. M. Shavaleev, G. Accorsi, D. Virgili, Z. R. Bell, T. Lazarides, G. Calogero, N. Armaroli, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 61.
15. F. C. J. M. van Veggel, S. I. Klink, H. Keizer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 4139.
16. D. Parker, A. Beeby, R. S. Dickins, S. FitzGerald, L. J. Govenlock, C. L. Maupin, J. P. Riehl, G. Siligardic, J. A. Gareth Williamsa, *Chem. Commun.*, (2000) 1183.
17. a) S. Kaizaki, M. A. Subhan, T. Sanada, T. Suzuki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4 (2001) 492; b) S. Kaizaki, M. A. Subhan, T. Sanada, T. Suzuki, *Inorg. Chim. Acta*, 353 (2003) 263.
18. S. Kaizaki, T. Tsukuda, T. Yagi, R. Kawahata, H. Nakata, A. Subhan, A. Fuyuhiko, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 1084.
19. S. Faulkner, A. M. Nonat, C. Allain, T. Gunnlaugsson, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 8449.

20. a) D. Guillaumont, H. Bazin, *Chem. Phys. Chem.*, 8 (2007) 480; b) R. Rodriguez-Cortinas, C. I. Platas, G. Guillemont, J. C. G. Bunzli, C. F. C. Geraldes, F. Avecilla, C. D. Brondino, A. de Blas, T. Rodriguez-Blas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 4658.
21. M. Cantuel, Tesi di dottorato Università di Ginevra, (2005) no. Sc. 3633 e riferimenti all'interno.
22. Consorzio interuniversitario di ricerca in chimica dei metalli nei sistemi biologici (CIRCMSB), www.circmsb.uniba.it/volumi/volume-2006.pdf, (2006) e riferimenti all'interno.
23. C.G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.*, 41 (1994) 331.
24. J. Reedijk, *Comprehensive Coordination Chemistry Vol. 2*, Pergamon Press, Oxford (1987).
25. F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pamapaloni, V. Passarelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999) 4389.
26. G. F. Smith, F. W. Cagle, *J. Org. Chem.*, 12 (1947) 781.
27. F. Linker, R. L. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 403.
28. J. Druey, P. Schimdt, *Helv. Chem. Acta.*, 33 (1950) 1080.
29. J. E. Dickenson, L. A. Summers, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 1023.
30. R. D. Gillard, E. E. Hill, R. Maskill, *J. Chem. Soc.*, (1970) 1447.
31. R. D. Gillard, E. E. Hill, R. Maskill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 1217.
32. M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65 (1992) 1006.
33. C. Hiort, P. Lincoln, B. Nordén, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 3448.
34. A. S. Denisova, M. B. Degtyareva, E. M. Dem yanchuk, A. A. Simanova, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 41 (2005) 1690.
35. A. Y. Grigis, Y. S. Sohn, A. L. Blach, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2327.
36. C. A. Goss, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 4263.
37. G. A. Fox, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2895
38. T. Fujihara, T. Wada, K. Tanaka, *Dalton Trans.* (2004) 645.
39. G. Natile, N. Margiotta, V. Bertolas, F. Capitelli, L. Maresca, A. G. G. Moliterni, F. Vizza, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 149.
40. M. McCann, B. Coyle, S. McKay, P. Kavanagh, M. Devereux, V. McKee, P. Kinsella, R. O' Connor, M. Clynes, *Biometals*, 17 (2004) 635.
41. M. D. Ward, N. M. Shavaleev, L. P. Moorcraft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 5283.

42. F. Calderazzo, G. Pampaloni, V. Passarelli, *Inorg. Chim. Acta* 2002, 330, 136
43. J. K. M. Sanders, L. G. Mackay, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1995) 2269.
44. D. Jiang Li, Q. Mo Li, Q. M. Wang, *Inorg. Chem. Comm.* 14 (2011) 1128.
45. J. K. McCusker, T. E. Knight, D. Guo, J. P. Claude, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 7249.
46. J. K. McCusker, T. E. Knight, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 2208.
47. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification Of Laboratory Chemicals*, 3rd edition, Pergamon Press, Oxford (1988).
48. J. A. Carbeza, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1985) 573.
49. F. P. Dwyer, J. W. Hogarth, R. N. Rhoda, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 206.
50. J. A. Carbeza, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1985) 577.
51. M. A. Urbancic, J. R. Sharpley, *Inorg. Synth.*, (1995) 165.
52. G. D. Michels, H. J. Svec, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3445.
53. M. J. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 79.
54. G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bortoluzzi, G. Zanardo, *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005) 1727.
55. F. Trentin, *Tesi di Laurea, Università di Venezia*, a.a. 2007/2008
56. M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. Sands, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 1275;
A. F. Halverson, J. S. Brinen and J. R. Leto, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 157.
57. P. S. Halmann, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 12 (1970) 238.
58. L. F. Wuyts, G. P. Van Der Kelen, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 19.