



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA

**SINTESI DI PRECURSORI POLINUCLEARI A BASE DI RAME E
DERIVATI DEL TIOFENE**

RELATORE: CH.MO PROF. EUGENIO TONDELLO

CORRELATRICE: DOTT.SSA SILVIA GROSS

CONTRORELATRICE: DOTT.SA BARBARA SCOLARO

LAUREANDO: MICHELE ANDOLFO

ANNO ACCADEMICO 2004 - 2005

Abbreviazioni e acronimi

2-TAA	acido 2-tienil acetico
2-TAC	acido 2-tiofen carbossilico
3-TAA	acido 3-tienil acetico
AFM	Atomic Force Microscopy
BE	Binding Energy
COSY	Correlation spettroscopy
DPQ	2,3-bis(2-piridile)chinossalina
DPQ-COOH	(2,3-di-piridin-2-il-chinossalin-6-il)-carbossilico
DPQ-OEt	estere etilico dell'acido (2,3-di-piridin-2-ile)-6-chinossalinilico
DPQ-OH	(2,3-di-piridin-2-il-chinossalin-6-il)-metanolo
Et	Etile
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
HMBC	Hetero Multiple Bond Correlation
HMQC	Hetero Multiple Quantum Correlation
ⁱ Pr	Isopropile
Me	Metile
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spettroscopy
OMc	Metacrilato
TOCSY	Total Correlation Spettroscopy

INTRODUZIONE

La sintesi di composti di coordinazione e metallorganici con leganti contenenti gruppi funzionali organici reattivi, riveste una notevole importanza nell'odierna scienza e tecnologia dei materiali. La particolare struttura e natura chimica di tali leganti rende tali composti i precursori per la sintesi di composti e materiali dotati delle proprietà desiderate. Ne è un importante esempio la presenza di gruppi funzionali polimerizzabili per la realizzazione di oligomeri e di materiali ibridi inorganico-organico, i quali presentano nuove interessanti caratteristiche e funzionalità.

La letteratura recentemente fornisce, numerosi esempi di tali nuovi materiali ibridi evidenziandone la possibilità di utilizzo, come matrici, polimeri specifici e funzionali, quali ad esempio quelli semiconduttori/conduttori, o polimeri di larga scala industriale; il risultato che ne deriva è una vasta applicazione nei più svariati campi tecnologici e produttivi.

Un aspetto particolare e innovativo è rappresentato da quelli che vengono definiti i sistemi polimerici a centro metallico; si tratta di un sistema metallico (cluster, complesso, particella, etc.) con leganti funzionalizzati in maniera tale da poter dar corso ad una reazione di polimerizzazione.

L'obiettivo dell'attività di ricerca durante l'internato di tesi è stato focalizzato allo sviluppo di cluster metallici caratterizzati dalla presenza di due classi di leganti funzionalizzati: gli **acidi carbossilici** del tiofene e le **basi di Schiff** che hanno come scheletro la struttura del DPQ [2,3-bis(2-piridile)chinossalina].

I leganti del primo tipo sono stati scelti poiché possono dare origine a complessi polinucleari metallo-carbossilato ed essere successivamente utilizzati per copolimerizzare il cluster in una matrice polimerica

basata sul nucleo del tiofene. Uno degli aspetti principali del lavoro di tesi è stato l'utilizzo di questi precursori per realizzare sistemi che coniugassero le proprietà del centro metallico con le proprietà elettriche di semiconduttore/conduttore proprie del politiofene. Per le proprietà magnetiche si sono affrontati composti del rame (II) pur sapendo che ha scarsa capacità di formare complessi ad alta nuclearità e tendenza a dare la classica struttura a lanterna. Per le proprietà catalitiche e fotocatalitiche si sono studiati composti del titanio (IV).

La seconda classe di composti che si è inteso realizzare si basa sul DPQ, una base di Schiff con due anelli piridinici particolarmente utile per la formazione di complessi. Nel lavoro di tesi sono stati studiati i complessi con ioni rame.

La caratterizzazione dei composti ottenuti è stata condotta attraverso tecniche convenzionali, quali la risonanza magnetica nucleare (NMR), la diffrazione di raggi X a cristallo singolo e la spettroscopia infrarossa (IR).

La presente tesi è articolata in 5 capitoli. Nel *primo capitolo* vengono descritte le sintesi effettuate con diversi tipi di acidi carbossilici del tiofene e sali di rame(II), sia le reazioni con alcossidi di metalli di transizione dei primi gruppi come titanio (IV) e zirconio (IV) per formare oxo-cluster. Nel primo caso sono risultate di grande interesse le strutture polimeriche a lanterna, sviluppate con vari tipi di acidi carbossilici. Per quanto riguarda le reazioni con alcossidi di metalli di transizione, sono stati effettuati tentativi di sintesi di nuovi oxo-cluster con alcossidi di titanio, che si sono mostrati più reattivi rispetto a quelli di zirconio (da sottolineare le notevoli applicazioni nell'ambito di dispositivi polimerici conduttori).

Nel *secondo capitolo* vengono affrontate le sintesi e la caratterizzazione della base di Schiff DPQ e le sue modifiche per l'inserimento in matrice polimerica. In tale capitolo vengono anche analizzate le numerose sintesi condotte con acetato di rame, finalizzate alla formazione di un cluster tetranucleare.

Nel *terzo capitolo* vengono descritte le tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei composti ottenuti.

Nel *quarto capitolo* è riportata la descrizione dei vari parametri utilizzati nelle sintesi e negli esperimenti effettuati.

Nel *quinto capitolo* sono riassunte le conclusioni dell'attività di ricerca e vengono illustrate le prospettive dischiuse dai risultati conseguiti per eventuali sviluppi futuri di questa classe di materiali.

CAPITOLO PRIMO

ACIDI CARBOSSILICI DEL TIOFENE E COMPLESSI CON Cu(II), Ti(IV) E Zr(IV)

1.1 Gli acidi carbossilici del tiofene: proprietà e potenziali applicazioni

Gli acidi carbossilici del tiofene risultano di particolare interesse perché coniugano la capacità di coordinarsi ad un centro metallico con la presenza di un anello tiofenico che può fungere da monomero per una eventuale polimerizzazione.

Esistono svariati acidi carbossilici del tiofene, ma le differenze tra questi vengono identificate da due aspetti principali: la posizione del carbossile sull'anello tiofenico e la lunghezza della catena di cui fa parte il carbossile.

L'obiettivo del lavoro sperimentale è quello di sintetizzare composti polinucleari di metalli di transizione (oxocluster) funzionalizzati con leganti carbossilici da utilizzare come precursori per la sintesi di materiali ibridi inorganici-organici in cui i cluster metallici sono omogeneamente distribuiti e chimicamente leganti all'interno di una matrice politiofenica conduttrice.

A questo scopo sono state identificate tre molecole da utilizzare in queste sintesi.

L'acido 2-tienil carbossilico e l'acido 2-tienil acetico sono stati scelti principalmente per la loro facile reperibilità, come leganti-prova per identificare con esattezza le procedure sperimentali da applicare all'acido 3-tienil acetico. Quest'ultimo, infatti,

riveste maggiore interesse in quanto ha le due posizioni di polimerizzazione (2 e 5) libere. La maggiore facilità di polimerizzazione degli oxocluster sintetizzati con questo legante deriva dall'averne due posizioni libere.

Di notevole interesse scientifico e tecnologico è il poter coniugare le proprietà magnetiche di un centro metallico con quelle conduttrici di una particolare matrice organica, nel nostro caso il politiofene [E. Coronado 2000]. Infatti la sintesi di nuovi materiali che possano coniugare più proprietà potrebbe portare numerosi vantaggi anche dal punto di vista applicativo (riduzione del numero di materiali usati, semplificazione nelle procedure di assemblaggio). In questo contesto ci si è rivolti alle proprietà magnetiche del rame (II). Le sintesi condotte con questo metallo hanno portato a risultati molto interessanti, che verranno trattati in dettaglio nel prosieguo del capitolo.

Inoltre esperimenti sono stati condotti utilizzando alcossidi dei metalli della prima parte della serie di transizione (zirconio e titanio): gli alcossidi di titanio sono stati utilizzati per sintetizzare oxocluster (è tuttavia da verificare che l'attività fotocatalitica dell'oxocluster sia confrontabile a quella della titania) che potessero avere proprietà fotocatalitiche, mentre quelli di zirconio sono stati individuati con l'obiettivo di aumentare le proprietà di stabilità termica del materiale finale.

1.2 Acido 3-tienil acetico

L'acido 3-tienil acetico (3-TAA) è un particolare acido carbossilico.

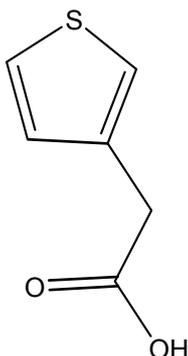


Figura 1.1 Acido 3-tienil acetico

L'anello tiofenico è legato in posizione 3 (sito meno reattivo del tiofene) alla catena carbossilica ed è separata da uno spaziatore (il CH₂) dal gruppo carbossilico. Quest'ultimo è un aspetto fondamentale per una successiva polimerizzazione, in quanto il carbossile è relativamente distante dall'anello e non sottrae densità elettronica ad esso, rendendo meno reattive le posizioni 2 e 5.

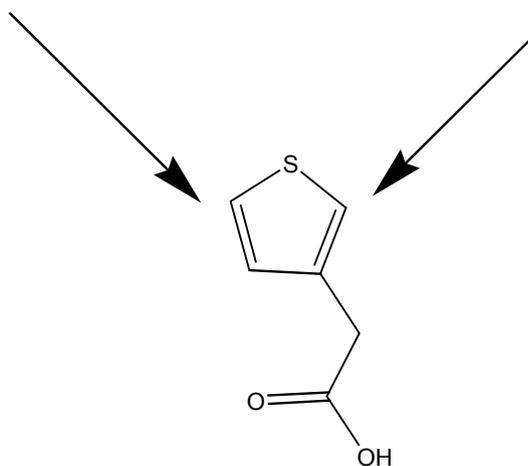


Figura 1.2 Siti liberi di polimerizzazione

Il legante è stato caratterizzato, attraverso spettroscopia NMR (spettro riportato in appendice), prima di procedere alle varie sintesi in quanto nelle sintesi con titanio e zirconio è stato anidrificato con una particolare procedura che verrà descritta nella parte sperimentale.

Per identificare meglio i diversi solventi in cui effettuare le sintesi, sono state eseguite varie prove di solubilità del legante che riportiamo in tabella 1.1:

SOLVENTE	SOLUBILITÀ
Diclorometano	Solubile (1 mg di acido in 10 ml di solvente)
Etanolo	Molto solubile
Acetone	Solubile (1 mg di acido in 1.5 ml di solvente)
Acqua	Solubile (1 mg di acido in 15 ml di solvente) Molto solubile (con solvente quasi all'ebollizione)

Tabella 1.1 Prove di solubilità

1.2.1 Dimero di rame polimerico

Dopo aver utilizzato l'acetato di rame come reagente di partenza e non avendo notato nessuna coordinazione da parte del 3-TAA (le analisi IR in appendice evidenziano la presenza di acetato di rame non reagito), si è ricorso come precursore il carbonato basico di rame ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Si è quindi proceduto alla sintesi (descritta nel capitolo 5, paragrafo 5.1.2) usando come solvente acqua e piccole aggiunte di etanolo per rendere migliore la solubilità del legante in soluzione. Dopo circa due ore, si osserva lo sviluppo di CO₂, a seguito della coordinazione del 3-TAA. Dopo 24 ore si formano cristalli che restano sulla superficie della soluzione. Dopo essere stati adeguatamente raccolti, sono stati sottoposti ad analisi raggi X a cristallo singolo.

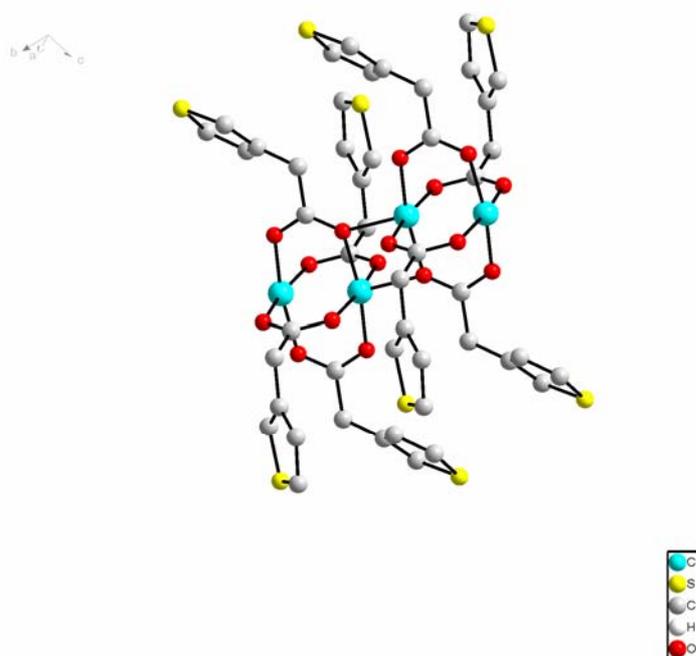


Figura 1.3 Struttura del $(\text{Cu}_4\text{S}_8\text{O}_{16}\text{C}_{48}\text{H}_{32})_n$

La struttura si compone di unità dinucleari $[\text{Cu}_2(\text{3-TAA})_4]$ costituite da due atomi di rame e quattro molecole di legante deprotonato che, attraverso i gruppi carbossilato, agiscono da leganti bidentati formando ponti *syn-syn* tra i due ioni Cu(II). L'unità asimmetrica contiene un atomo metallico e due molecole di legante che generano per simmetria l'unità dinucleare.

L'unità Cu-Cu (2.581(2) Å) e gli atomi di ossigeno degli ioni carbossilato di ciascun legante 3-TAA e del suo equivalente per

simmetria sono pressoché coplanari e i due piani formano un angolo diedro di $88.9^\circ(1)$.

L'orientazione dell'anello tiofenico rispetto al piano Cu-carbossilato nei due leganti è sostanzialmente diverso benché tale differenza non sembri essere determinata dall'esistenza di particolari interazioni inter o intra-catena.

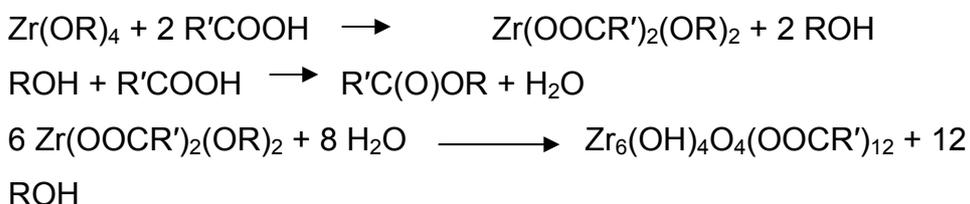
L'angolo diedro tra il "miglior" piano contenente il gruppo carbossilato e quello calcolato per l'anello tiofenico $45.12^\circ(0.29^\circ)$ e $60.48^\circ(0.39^\circ)$ nonché gli angoli di torsione C-CH₂-C-O (46° e 168° , 88° e 90°) evidenziano la diversità geometrica e conformazionale dei due leganti.

La coordinazione dello ione Cu(II) può essere descritta come una piramide a base quadrata in cui le posizioni equatoriali sono occupate da quattro atomi di ossigeno degli ioni acetato dei quattro leganti $\mu\text{-}\eta^2$ e la posizione apicale da un atomo di ossigeno del gruppo carbossilico di un'unità [Cu₂(3-TAA)₄] vicina. Le unità di nucleari sono difatti tra loro connesse attraverso ponti doppi Cu-O...Cu asimmetrici che coinvolgono uno degli atomi di ossigeno (e quindi anche il suo equivalente per simmetria) di un legante 3-TAA (O...Cu 2.243(3) Å). Si formano così catene polimeriche a zig-zag che si sviluppano lungo l'asse cristallografico **b**, tra le quali non si osserva alcuna interazione di rilievo.

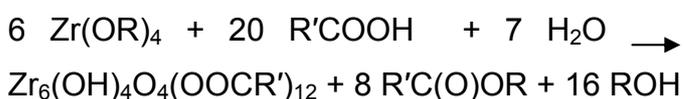
1.2.2 Sintesi con alcossidi di titanio e zirconio

Per ottenere oxocluster con titanio e zirconio si è proceduto utilizzando un metodo di sintesi già estesamente applicato ad alcossidi di zirconio, afnio, tantalio e titanio con acidi carbossilici lineari.

In particolare, per la sintesi del cluster di titanio è stata seguita quella dell'analoga sintesi dei cluster di zirconio [Kickelbick, G.; Schubert, U. (1999); Kickelbick, G.; Feth, M.; Bertagnolli, H.; Puchberger, M.; Holzinger, D.; Gross, S. (2002)]:



La reazione di somma è:



Attraverso analoghi percorsi di reazione sono già stati preparati, partendo da butossido di zirconio e da un eccesso di acido metacrilico, diversi tipi di oxocluster di zirconio [Trimmel, G.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Schubert, U. (2001); Moraru, B.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Trimmel, G.; Schubert, U. (2001)].

Quindi sono state effettuate svariate sintesi variando i rapporti molari tra i reagenti. Sono stati usati due tipi di alcossidi: il tetra-*i*-propossido di titanio e il tetra-*n*-butossido di zirconio. In tabella sono riportate le varie sintesi effettuate e i risultati ottenuti.

ALCOSSIDO	Alcossido:3-TAA	RISULTATI
Zr(O ^{<i>n</i>} Bu) ₄	1:2	Gelificato
Zr(O ^{<i>n</i>} Bu) ₄	1:3	Stabile
Zr(O ^{<i>n</i>} Bu) ₄	1:7	Gelificato
Zr(O ^{<i>n</i>} Bu) ₄	1:10	Gelificato

Ti(O ^{<i>i</i>} Pr) ₄	1:2	Gelificato
-------------------------------------------	-----	------------

Ti(O'Pr)₄	1:3	Precipitato Cristallino
Ti(O'Pr) ₄	1:5	Gelificato
Ti(O'Pr) ₄	1:7	Gelificato
Ti(O'Pr) ₄	1:10	Gelificato
Ti(O'Pr) ₄	1:20	Gelificato

Tabella 1.2 Sintesi e risultati ottenuti

L'analisi NMR del precipitato cristallino, ottenuto dalla reazione di titanio tetra-*i*-propossido e 3-TAA in rapporto 1:3, non ha potuto però dare esiti positivi in quanto i cristalli molto reattivi si sono degradati in fretta.

1.3 Acido 2-tienil acetico

L'acido 2-tienil acetico ha la catena con il carbossile in posizione 2.

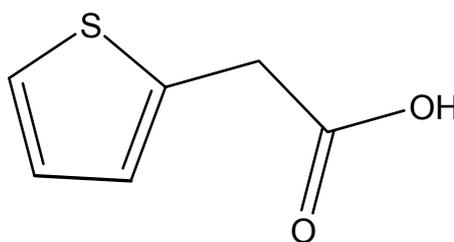


Figura 1.4 Acido 2-tienil acetico

Uno dei due siti di polimerizzazione è occupato e quindi la polimerizzazione sarà meno favorita da un punto di vista statistico rispetto all'analogo acido 3-tienil acetico. Inoltre si può ragionevolmente ipotizzare la formazione di un polimero con

peso molecolare basso in quanto l'acido 2-tienil acetico va ad aumentare la velocità di terminazione di catena politiofenica.

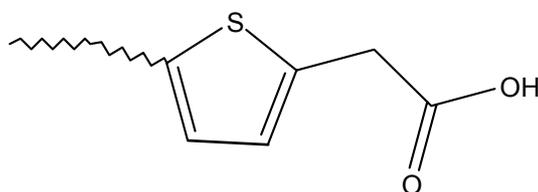


Figura 1.5 Terminatore di catena polimerica

Il 2-TAA è stato riscontrato essere assai puro e con solubilità analoghe al 3-TAA. Esso è stato anidrificato come riportato nella parte sperimentale.

L'acido è stato anche caratterizzato con spettroscopia IR (Fig 1.7) nella quale spicca la presenza del gruppo carbossilico a 1688 cm^{-1}

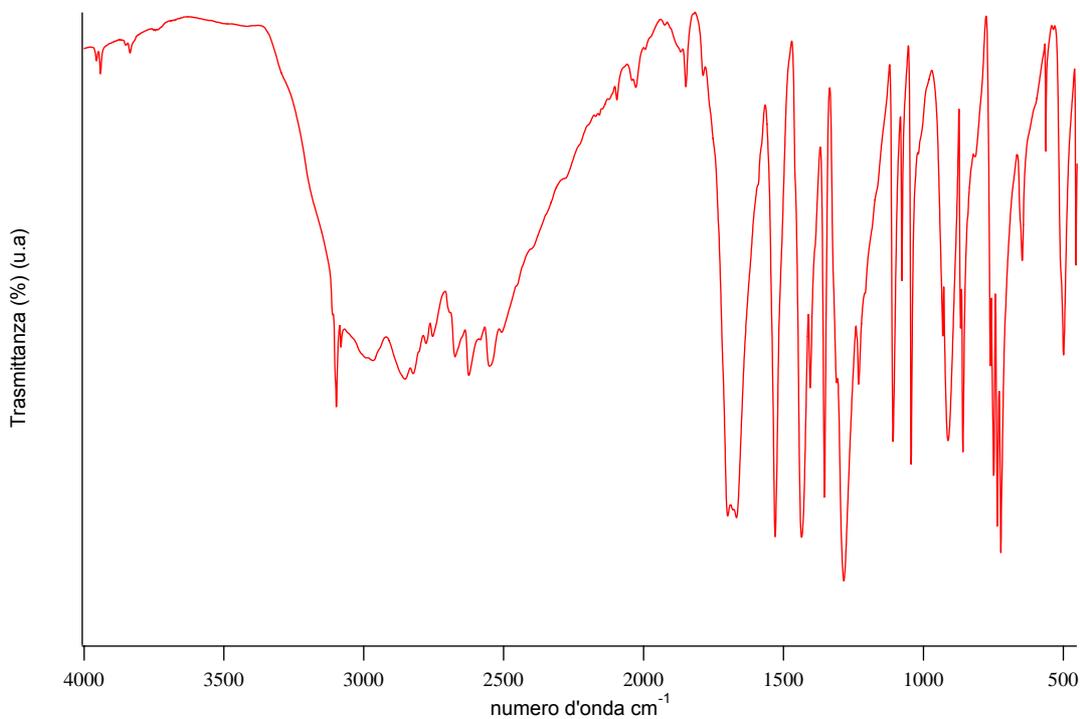


Figura 1.6 Spettro FT-IR del 2-TAA

1.3.1 Dimero di rame(II)

Queste sono state le prime sintesi effettuate utilizzando acidi carbossilici del tiofene e carbonato basico di rame (le sintesi sono riportate in dettaglio nel capitolo 4 al paragrafo 4.1.2). Tali esperimenti sono stati effettuati con lo scopo di ottimizzare i parametri di reazione, in particolare: solvente, rapporto tra metallo e acido e temperatura di reazione. I due solventi principali utilizzati in questa sintesi sono stati acqua e etanolo. Si è cercato il giusto rapporto in modo da poter accelerare la formazione dei cristalli e la dissoluzione totale dei reagenti. Dopo varie prove si è notato che bastavano piccole quantità di etanolo per disciogliere i reagenti.

Sono stati utilizzati tre rapporti di concentrazione tra metallo e legante: 1:2, 1:1, 2:1. Le varie sintesi condotte con questi rapporti hanno portato tutte alla formazione di $[\text{Cu}_4(2\text{-TAA})_8]_{\infty}$, come evidenziato dalle analisi di diffrazione di raggi X a cristallo singolo.

Si è quindi deciso di usare il rapporto 1:2 che è quello che dava una maggiore resa e un minor consumo di reagenti, visto che il rapporto metallo:legante all'interno del dimero di rame è appunto di 1:2.

Dalla ricerca bibliografica è emerso un articolo [Dewinsky (2004)] in cui è stato sintetizzato lo stesso composto, ma con metodi diversi e che richiedono maggior tempo di sintesi (3 giorni rispetto alle 24 ore della sintesi da noi utilizzata).

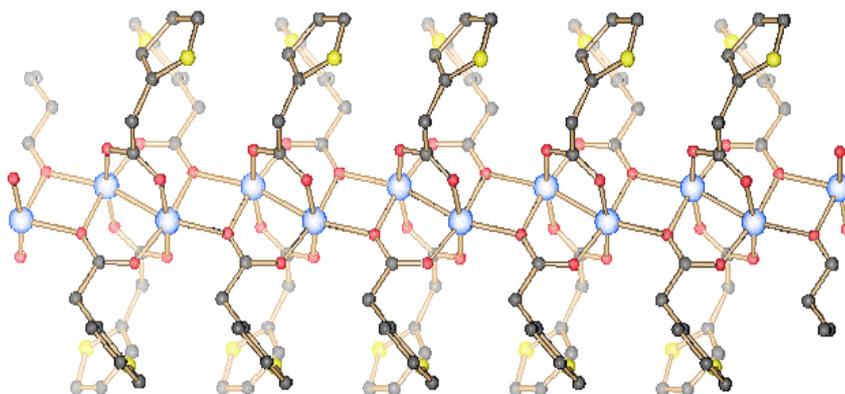


Fig 1.7 Struttura di $[\text{Cu}_4(2\text{-TAA})_8]_\infty$

Il nucleo del composto è costituito da un'unità dinucleare di atomi di rame e quattro anioni bidentati che formano un ponte *syn-syn* con il metallo. Nell'unità successiva si ha un'inversione di simmetria; gli atomi di ossigeno dei gruppi carbossilati opposti formano un quasipiano insieme con l'unità Cu-Cu. Entrambi i piani si intersecano lungo Cu-Cu formando un angolo diedro di 89.7° . Gli atomi di rame sono posti in un centro di coordinazione che si può approssimare a una piramide quadrata. I quattro atomi di ossigeno dell'anione acetato formano un piano equatoriale e il Cu è sopra di esso di 0.4717 \AA . La posizione apicale è occupata da un ossigeno del carbossilato di una unità $[\text{Cu}_2(\text{COO})_4]$ vicina.

Inoltre dall'analisi FT-IR si può notare la scomparsa del segnale del carbossile (1688 cm^{-1}), mentre compare quello del carbossilato (1580 cm^{-1})

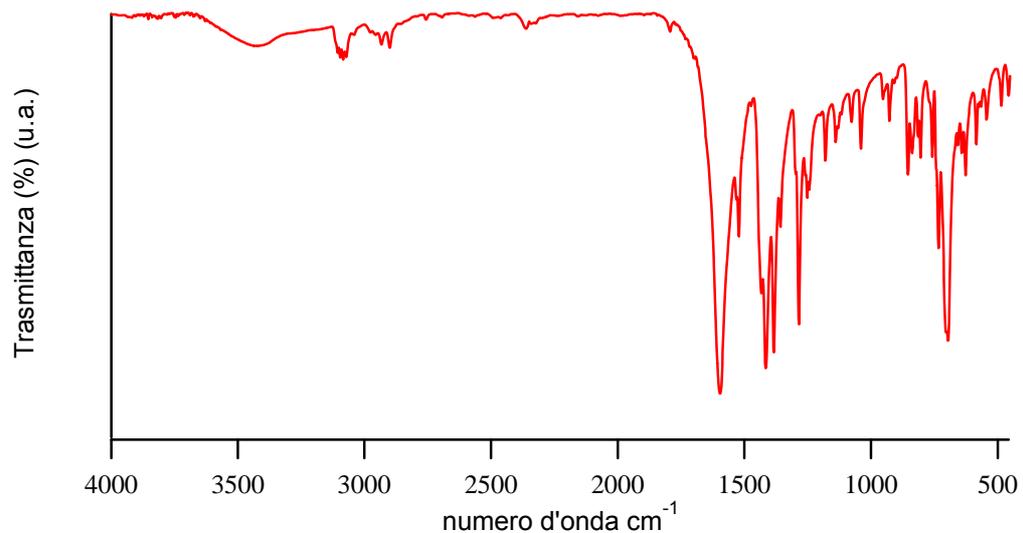


Figura 1.8 Spettro FT-IR del $[\text{Cu}_4(2\text{-TAA})_8]_\infty$

1.3.2 Reazioni con alcossidi di titanio e zirconio

Con l'obiettivo di coniugare le proprietà tipiche della matrice politiofenica con le proprietà fotocatalitiche del biossido di titanio, si è proceduto alla sintesi di precursori inorganici di titanio che avessero come leganti gli acidi carbossilici del tiofene. La reazione riportata precedentemente nel paragrafo 1.2.2 prevede l'idrolisi e la condensazione degli alcossidi a dare la formazione di oxocluster. Sono state effettuate varie prove utilizzando rapporti diversi tra metallo e legante.

ALCOSSIDO	Alcossido:2-TAA	RISULTATI
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	1:2	Gelificato
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	1:3	Stabile
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	1:7	Stabile
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	1:10	Gelificato

$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1:2	Gelificato
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	1:3	Precipitato Cristallino

Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:5	Stabile
Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:7	Gelificato
Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:10	Gelificato
Ti(O ⁱ Pr) ₄	1:20	Gelificato

Tabella 1.2 Sintesi e risultati ottenuti

Dal rapporto Ti(OⁱPr)₄:2-TAA si è ottenuto un precipitato cristallino. Purtroppo la natura reattiva del cluster non ha permesso una identificazione attraverso diffrazione di raggi X a cristallo singolo, in quanto il composto degradava velocemente. In più si è provato ad eliminare il solvente presente, ma questa operazione ha portato alla gelificazione del composto. Queste indicazioni hanno consentito anche di ottimizzare la reazione trattata nel paragrafo 1.2.2.

1.3.3 Riarrangiamento molecolare con trietanolamina

Uno degli scopi di questo lavoro di tesi era quello di poter sintetizzare oxocluster di rame a media ed alta nuclearità con dei leganti adeguati ad una successiva incorporazione in matrice organica. Dopo aver ottenuto il dimerico di rame descritto nel paragrafo 1.3.1 si è pensato di utilizzare un legante quale la trietanolamina che potesse scalzare alcuni dei leganti presenti per dare origine ad un riarrangiamento strutturale del cluster. È noto infatti che la trietanolamina, caratterizzata da notevole mobilità conformazionale, può agire come chelante e, grazie all'azione concertata dell'atomo di azoto e quello di ossigeno ossidrilico, può fungere da ottimo coordinante nei

confronti di un centro metallico, spesso sostituendo parte dei leganti presenti.

A questo proposito, è stata disciolta in etanolo una modesta quantità del dimero precedentemente sintetizzato ed è stato aggiunto un leggero eccesso di trietanolamina. Dopo circa 30 giorni sono precipitati dei cristalli di colore azzurro (i cristalli di partenza erano di color verde smeraldo). Purtroppo questi non si sono rivelati adatti alla diffrazione di raggi X a cristallo singolo e si sta a tutt'oggi tentando di ricristallizzarli.

1.4 Acido 2-tiofen carbossilico

L'ultimo acido carbossilico preso in questione è l'acido 2-tiofen carbossilico (2-TAC).

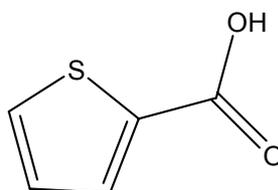


Figura 1.9 acido 2-tiofen carbossilico

1.4.1 Dimero di rame

Le sintesi svolte con carbonato basico di rame hanno seguito quelle fatte con il 2-TAA. Quindi si è proceduto a utilizzare il rapporto metallo:legante 2:1. La sintesi ha portato alla

formazione di cristalli che sono in fase di analisi di diffrazione di raggi X a cristallo singolo.

CAPITOLO SECONDO

SINTESI E FUNZIONALIZZAZIONI DI UNA BASE DI SCHIFF: IL DPQ (2,3-bis(2- piridil)chinossalina)

2.1 Il legante: descrizione e proprietà

Il DPQ (2,3-bis(2-piridil)chinossalina) è una base di Schiff di elevato potere coordinante dovuto ai 4 atomi di azoto, formando un anello a 5 atomi oppure formando un anello a 7 atomi.

Nella prima configurazione lo ione metallico è coordinato ad un azoto pirazinico e ad uno piridinico come mostrato in figura 2.1:

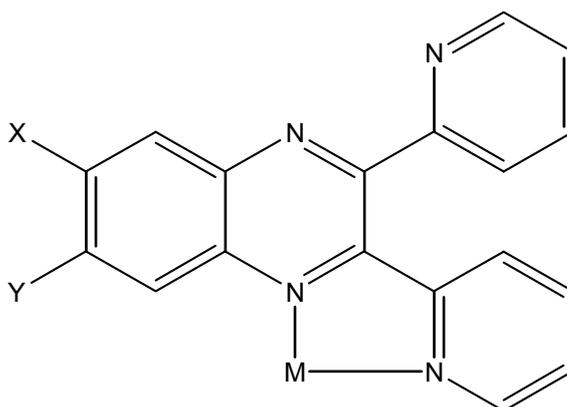


Figura 2.1 Coordinazione con anello a 5 atomi

Metalli che formano queste strutture sono il Co(II) [Inorg. Chim. Acta 181 (1991) 51], il Ru(II) [Inorg. Chem. 26 (1987) 578; Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 2075] e il Rh(III) [Inorg. Chem. 29 (1990) 3926].

Nella seconda configurazione lo ione metallico viene coordinato dai due atomi di azoto degli anelli piridilici come in Fig. 2.2.

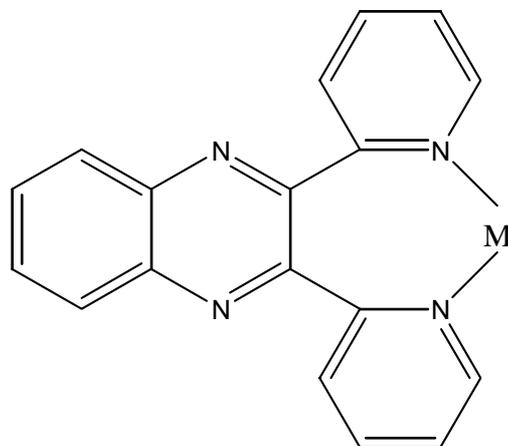


Figura 2.2 Coordinazione con anello a 7 atomi

In questa configurazione sono noti in letteratura composti con il Cu(II) [Inorg. Chim. Acta 162 (1989) 97] e il Ni(II) [Inorg. Chim. Acta 177 (1990) 161].

È noto che il Cu(II) [Inorg. Chim. Acta 286 (1999) 62-66] forma un cluster tetranucleare molto interessante per le proprietà magnetiche, essendo caratterizzato da un'elevata simmetria. Inoltre il DPQ si presta, in fase di sintesi del legante, alla funzionalizzazione per un successivo inserimento in una matrice polimerica. Il legante infatti si sintetizza utilizzando una o-fenilendiammina e il 2-2'dipiridile. Scegliendo opportunamente un'ammina funzionalizzata con un gruppo reattivo in posizione 3 e/o 4, il cluster potrà essere incorporato all'interno di una matrice organica.

Le funzionalizzazioni effettuate in questo lavoro di tesi sono due: una con un gruppo carbossilico (con l'obiettivo di introdurre il cluster in matrici di tereftalati), l'altra con un gruppo OH (per polimeri a base di glicoli e poliuretani).

2.2 Precursori utilizzati

Nella sintesi del legante sono state utilizzate diverse ammine, al fine di avere, nella struttura finale del DPQ gli opportuni gruppi funzionali. Le o-fenilendiammine usate sono di seguito riportate, con una breve descrizione relative al loro utilizzo successivo.

3,4-dicloro,o-fenilendiammina

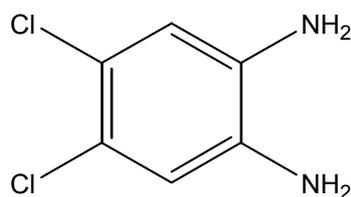
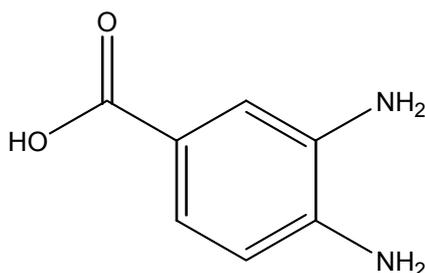


Figura 2.3 3,4-dicloro,o-fenilendiammina

2-carbossil-o-fenilendiammina



2.4 2-carbossil-o-fenilendiammina

La diammina in questione è stata usata per la sintesi del DPQ-COOH, per la successiva esterificazione, per la riduzione del gruppo carbossilico per sintetizzare il DPQ-OH.

2-2'dipiridile

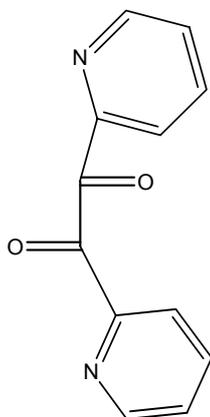


Figura 2.5 2-2'dipiridile

Il chetone è stato utilizzato per varie diammine.

Viene anche riportato (Fig. 2.6) lo schema di reazione della formazione dei vari DPQ.

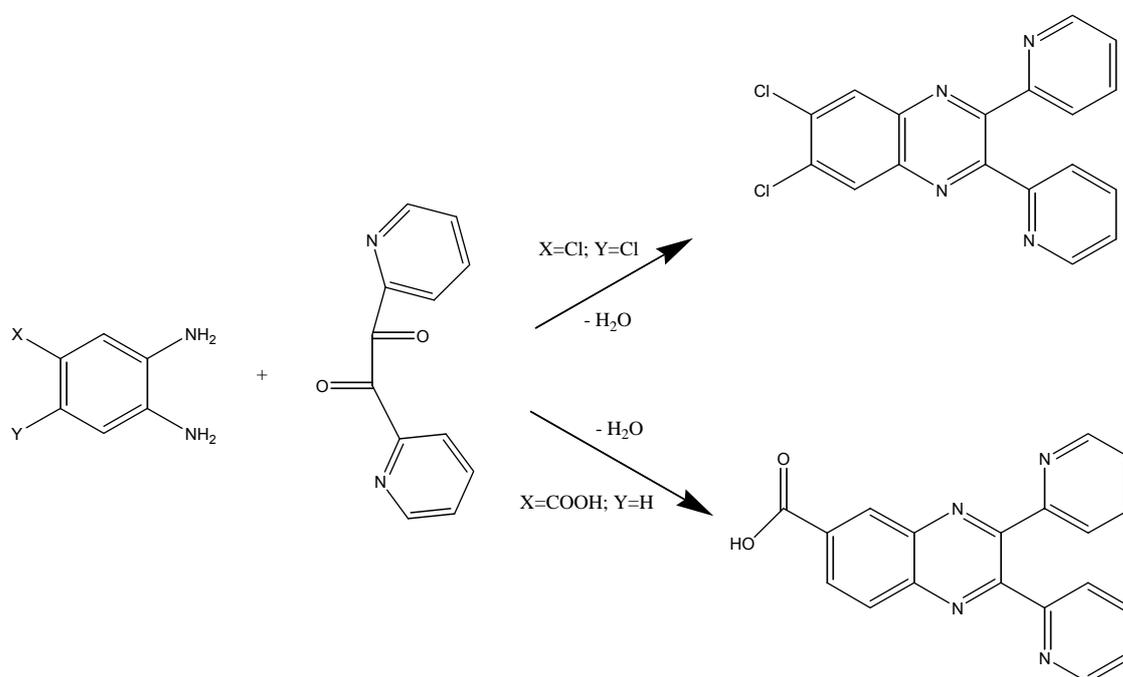


Figura 2.6 Schema generale di formazione delle vari diammine

2.3 Caratterizzazione dei composti sintetizzati

Durante l'internato di tesi sono state sintetizzate 4 basi di Schiff: DPQ-Cl₂, DPQ-COOH, DPQ-OEt e DPQ-OH. Per la caratterizzazione di questi composti sono state utilizzate due tecniche: la spettroscopia infrarossa FT-IR e la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR). In particolare la seconda è stata ampiamente utilizzata per l'analisi e la risoluzione delle strutture, al fine di caratterizzare il DPQ-OH e gli intermedi della sua sintesi.

Si è fatto uso di misure NMR sia di tipo monodimensionale che bidimensionale. I nuclei osservati sono stati il protone (¹H) ed il carbonio (¹³C).

2.4 Caratterizzazione DPQ-Cl₂

Le operazioni di sintesi per la preparazione di questa molecola (vedere schema di reazione generale, figura 2.6) sono riportate nella parte sperimentale con la caratterizzazione, come tutte quelle degli altri leganti chinossalinici; eccezione è fatta per il DPQ-OH, la cui sintesi, trattandosi di un composto nuovo in letteratura, viene descritta per intero nel paragrafo 2.7.

2.5 Caratterizzazione DPQ-COOH

La caratterizzazione dell'acido (2,3-di-piridin-2-il-chinossalin-6-il)-carbossilico (DPQ-COOH) è stata condotta sia con NMR che con FT-IR.

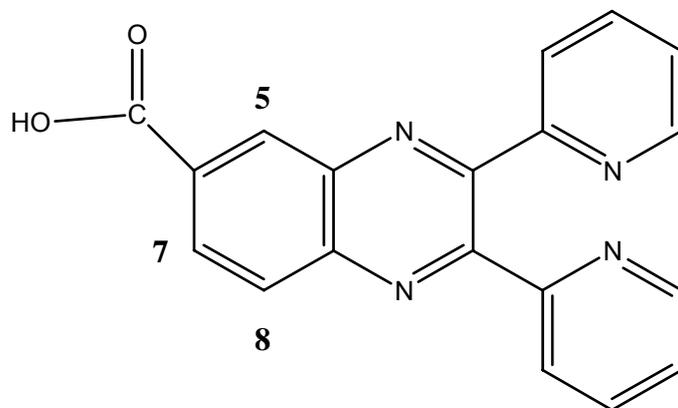


Figura 2.7 DPQ-COOH

Lo spettro ^1H NMR dell'acido (2,3-di-piridin-2-il-chinossalin-6-il)-carbossilico è molto simile allo spettro, nella parte a campi bassi del corrispondente estere etilico DPQ-OEt (trattato nel paragrafo successivo).

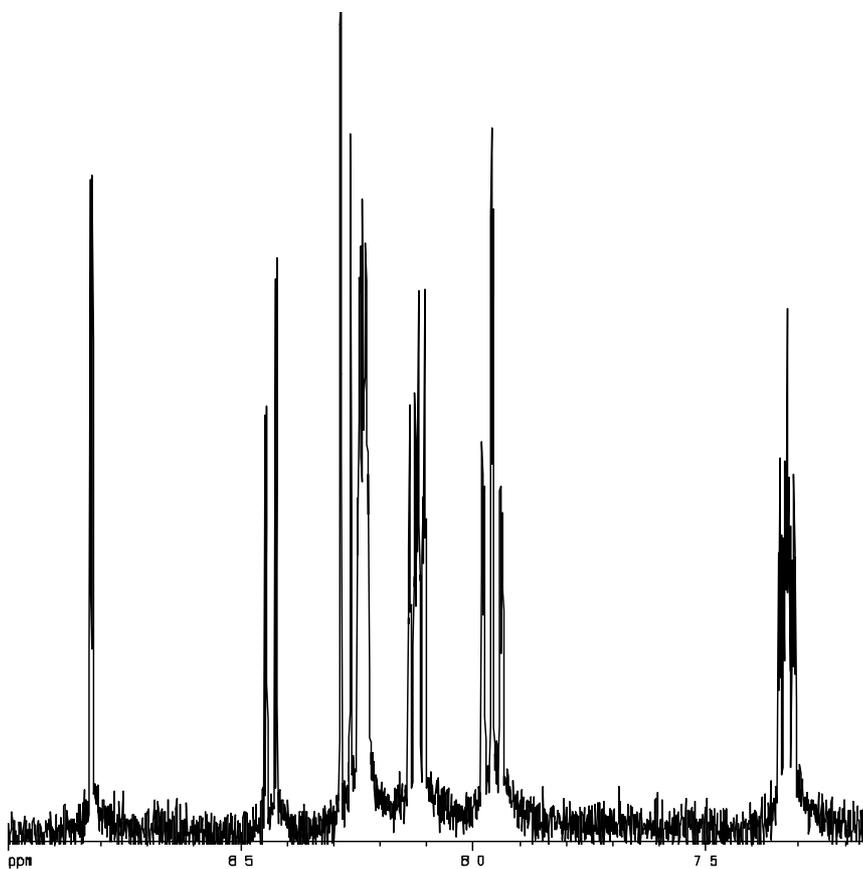


Figura 2.8 Spettro ^1H NMR dell'acido DPQ-COOH in CDCl₃, T 298 K

Questo è ragionevole in quanto, a *determinare* i valori di *chemical shift* è pur sempre un gruppo carbossilico, in questo caso legato ad un atomo di idrogeno (anziché ad un gruppo metilico come nel DPQ-OH). In particolare, si osservano due gruppi di segnali:

δ 8.820 (1H), 8.8436 (1H), 8.273 (1H), attribuibili ai protoni H5, H7 e H8;

δ 8.237 (2H), 8.119 (2H), 7.958 (2H), 7.324 (2H), attribuibili ai protoni dei due anelli piridilici.

Non si nota il picco del carbossile, che si può invece vedere a circa 1706 cm^{-1} nello spettro FT-IR:

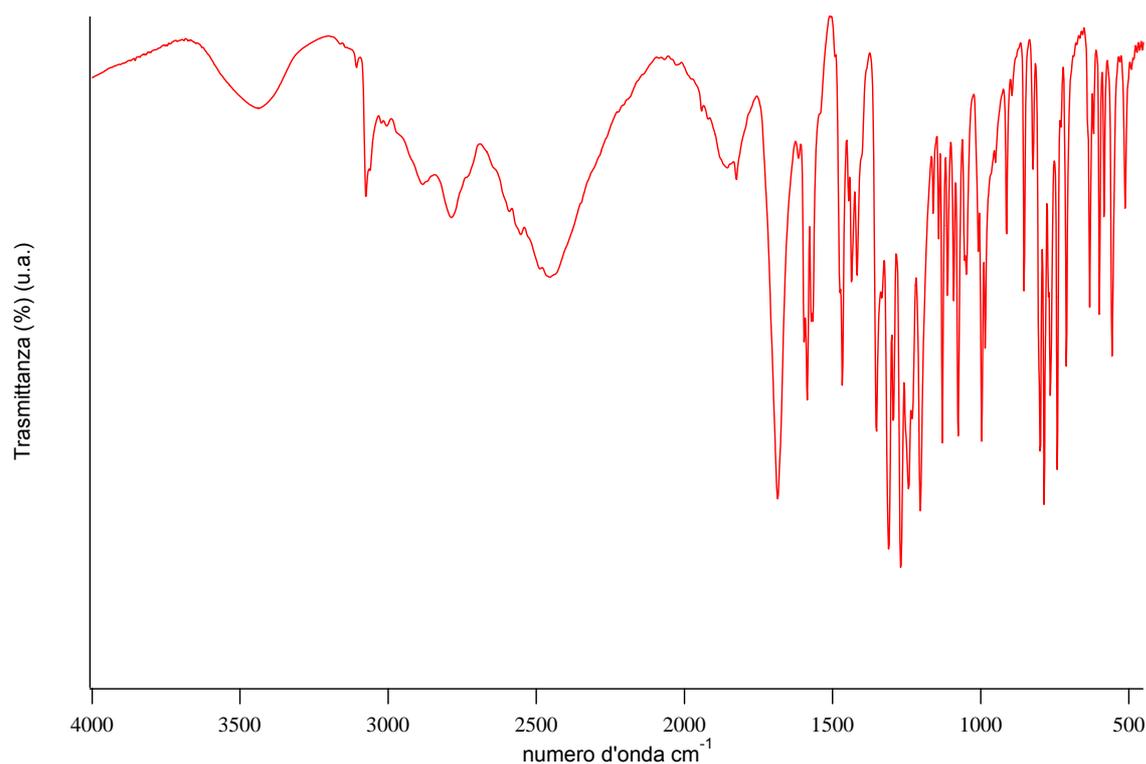


Figura 2.8 Spettro FT-IR del DPQ-COOH

2.6 Caratterizzazione di DPQ-OEt

Nel caso dell'estere etilico dell'acido (2,3-di-piridin-2-ile)-6-chinossalinilico (che chiameremo DPQ-OEt) la assegnazione

delle risonanze ai vari nuclei di idrogeno è problematica date le piccole differenze (come si vedrà in seguito) nei valori di spostamento chimico osservate.

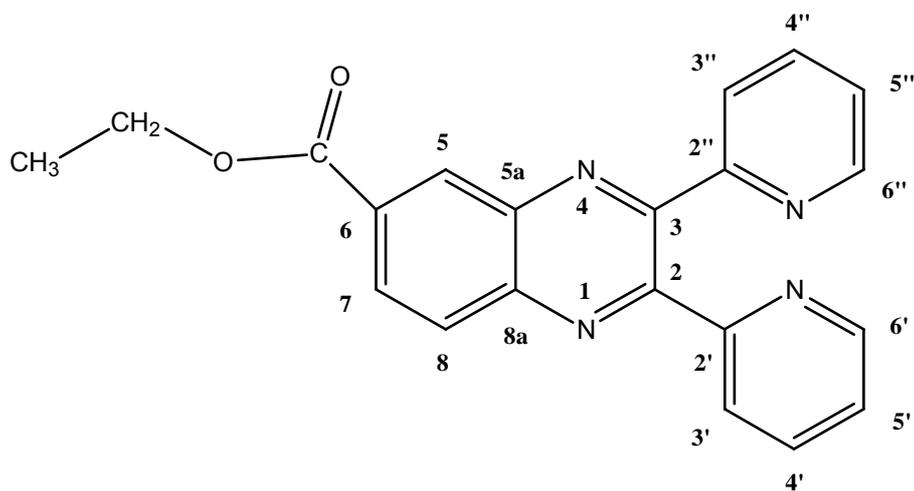


Figura 2.9 DPQ-OEt e relativa numerazione delle posizioni

Lo spettro ^1H NMR (Fig. 2.10) è composto, nella zona a campi alti, da un tripletto a δ 1.462 e un quartetto a δ 4.480 dovuti rispettivamente ai protoni metilici e metilenici del gruppo etile. La costante di accoppiamento $^3J_{\text{H,H}}$ che si misura è pari a 7.1 Hz.

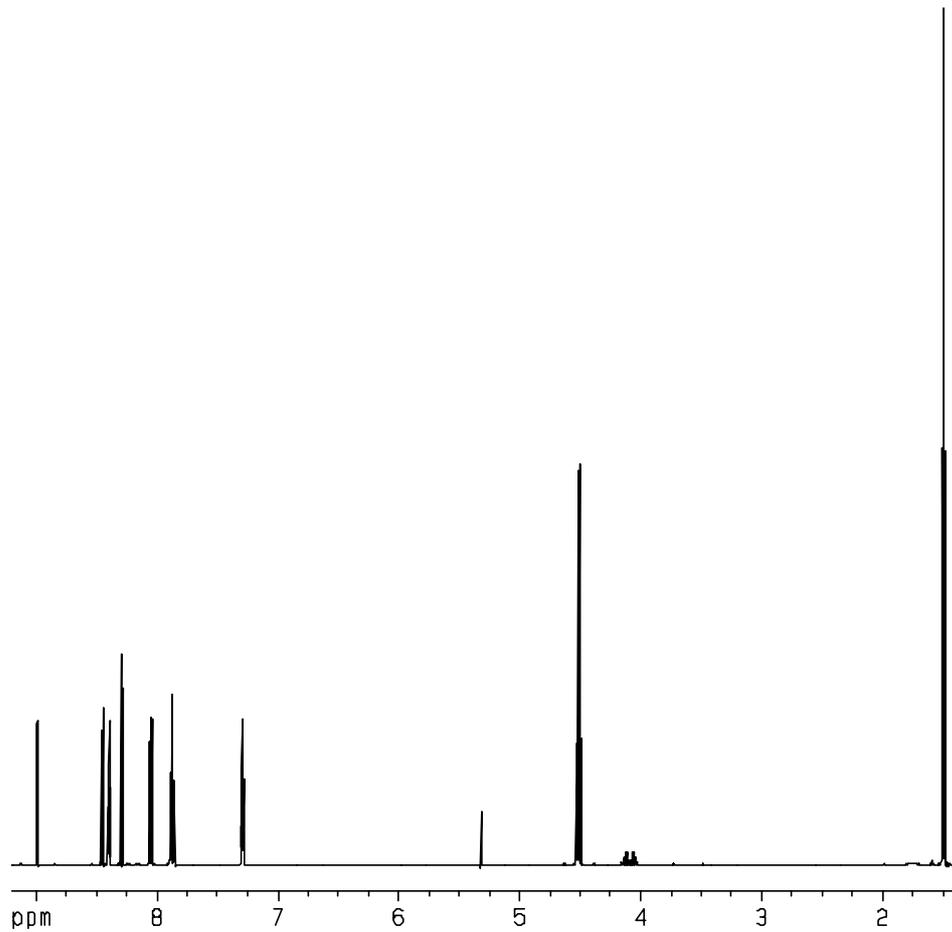


Figura 2.10 Spettro ^1H NMR del DPQ-OEt in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz

Nella zona di risonanze dei protoni aromatici (Fig. 2.11), grazie agli esperimenti COSY (Fig. 2.12) e TOCSY (Fig. 2.13) è stato possibile individuare due serie di segnali, le cui aree integrano nel rapporto 3:8.

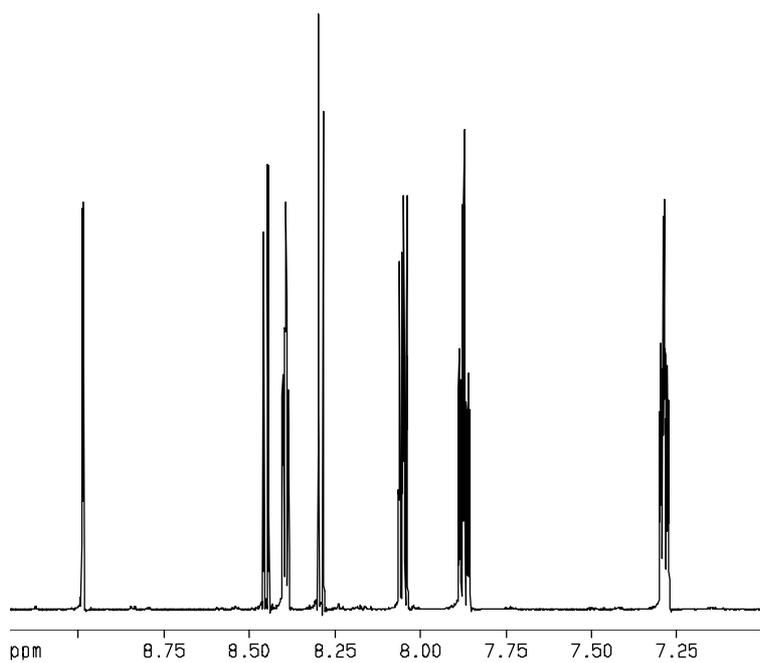


Figura 2.11 Spettro ^1H NMR del DPQ-OEt in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz (zona dei protoni aromatici)

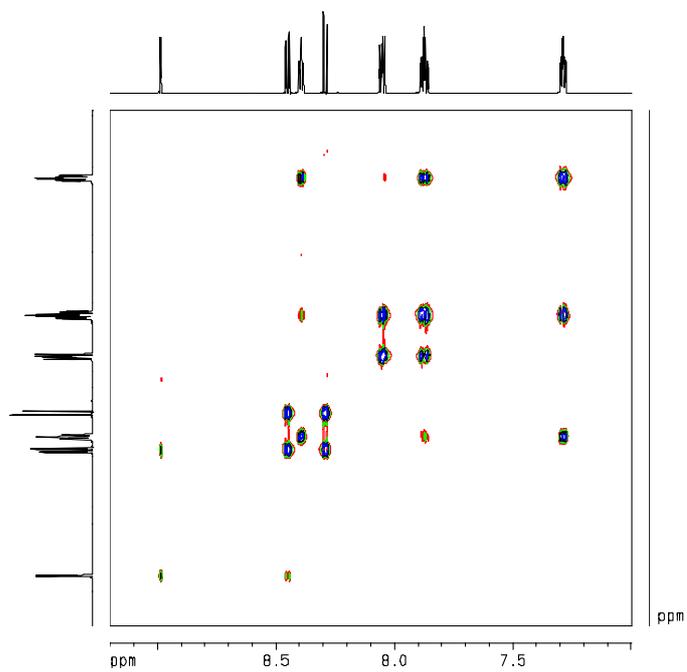


Figura 2.12 Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY NMR del DPQ-OEt in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz (zona dei protoni aromatici)

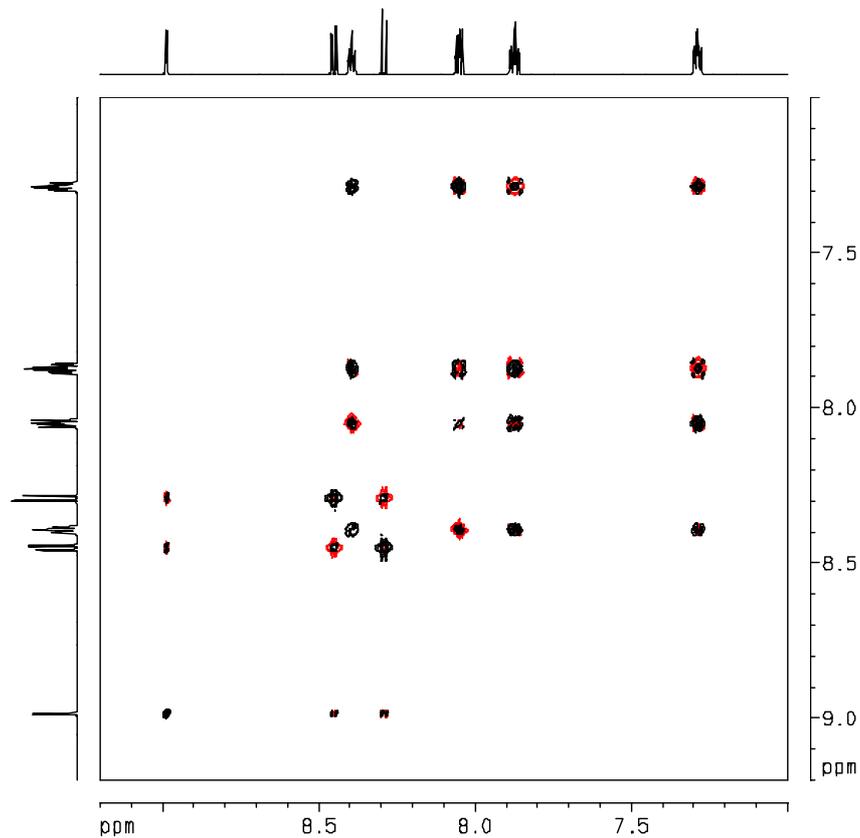


Figura 2.13 Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ TOCSY NMR del DPQ-OEt in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz (zona dei protoni aromatici)

Osserviamo, dunque: tre segnali, a δ 8.957 (doppietto, $^4J = \text{ca. } 2$ Hz), δ 8.420 (doppietto di doppietti, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = \text{ca. } 2$ Hz) e δ 8.260 (doppietto, $^3J = 8.8$ Hz); questi tre segnali vengono assegnati ai tre protoni del sistema di spin H_5 , H_7 e H_8 . Il segnale a δ 8.957 viene assegnato ad H_5 perché non *contiene* costanti di accoppiamento a tre legami $^3J_{\text{H,H}}$. Nella misura NOESY (Fig. 2.14) si rileva prossimità nello spazio tra i protoni metilenici del gruppo estereo sia con H_5 che con il segnale a δ 8.420, che viene quindi senz'altro assegnato ad H_7 . Quindi il segnale che risuona a δ 8.260 viene attribuito ad H_8 .

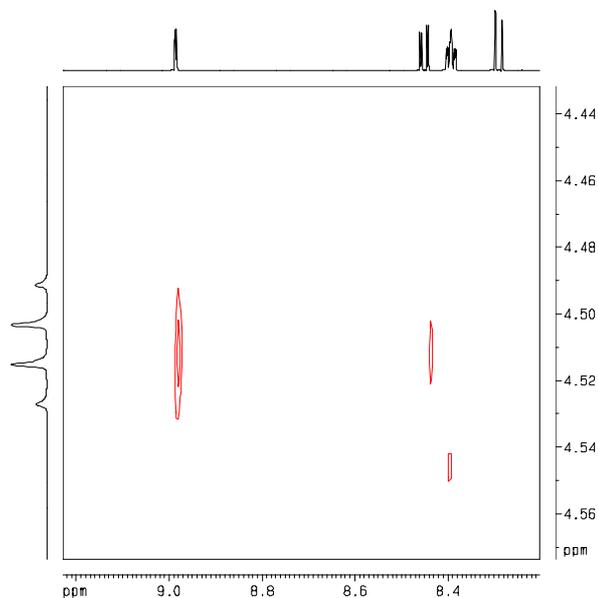


Figura 2.14 Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ NOESY NMR del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz (Interazioni tra protoni aromatici e i protoni del metilene estereo)

L'altra serie di segnali protonici corrisponde ai due gruppi piridilici. La sovrapposizione dei segnali è purtroppo molto estesa e, neppure lavorando in uno strumento operante a 600 MHz, si riesce a risolverli. Quindi, questi multipletti vengono riportati come segue: δ 8.393, δ 8.050, δ 7.823 e δ 7.287, e attribuiti (per confronto con i corrispondenti segnali del composto DPQ-OH), rispettivamente ai protoni $\text{H}_{6',6''}$, $\text{H}_{3',3''}$, $\text{H}_{4',4''}$ e $\text{H}_{5',5''}$. Le misure COSY e TOCSY confermano queste attribuzioni.

Nello spettro monodimensionale ^{13}C (Fig. 2.15) i segnali sono invece tutti risolti, come si vede nel dettaglio della porzione a campi bassi (Fig. 2.16).

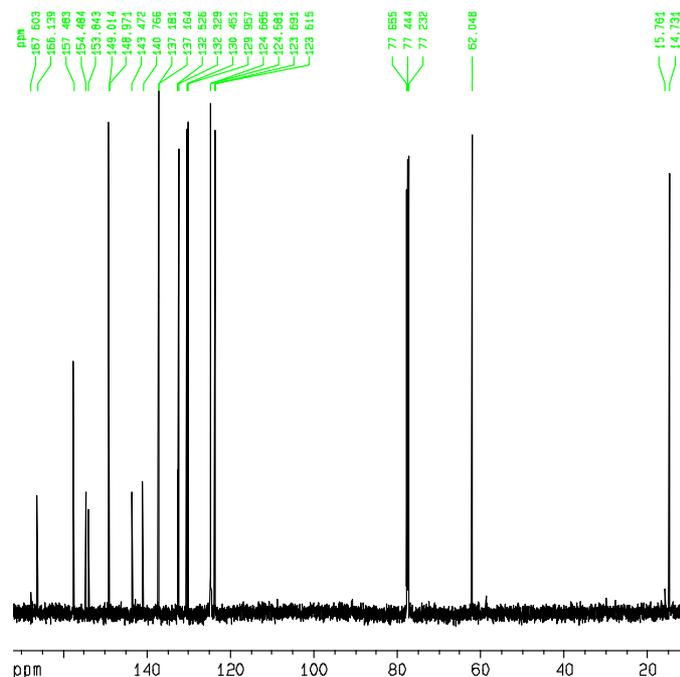


Figura 2.15 Spettro ^{13}C monodimensionale

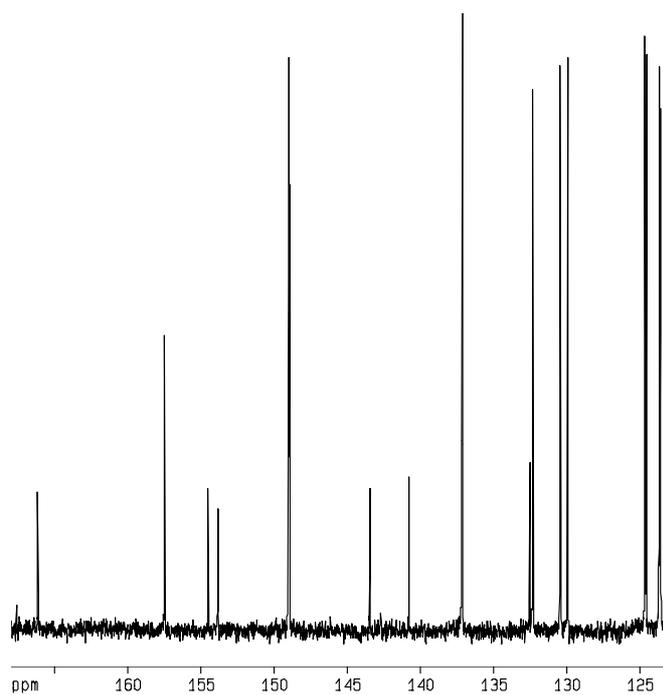


Figura 2.16 Particolare dello spettro ^{13}C a campi bassi

In particolare, il carbonile estereo risuona a δ 166.14, zona tipica di questi gruppi carbonilici, mentre gli atomi di carbonio metilenici e metilico del gruppo etile risuonano rispettivamente a δ 61.62 e δ 14.31.

Lo spettro HMQC (Fig. 2.17) è di buona qualità e si assegnano facilmente i segnali degli atomi di carbonio dell'anello non azotato (δ (C5) 131.91, δ (C7) 130.03, e δ (C8) 129.54).

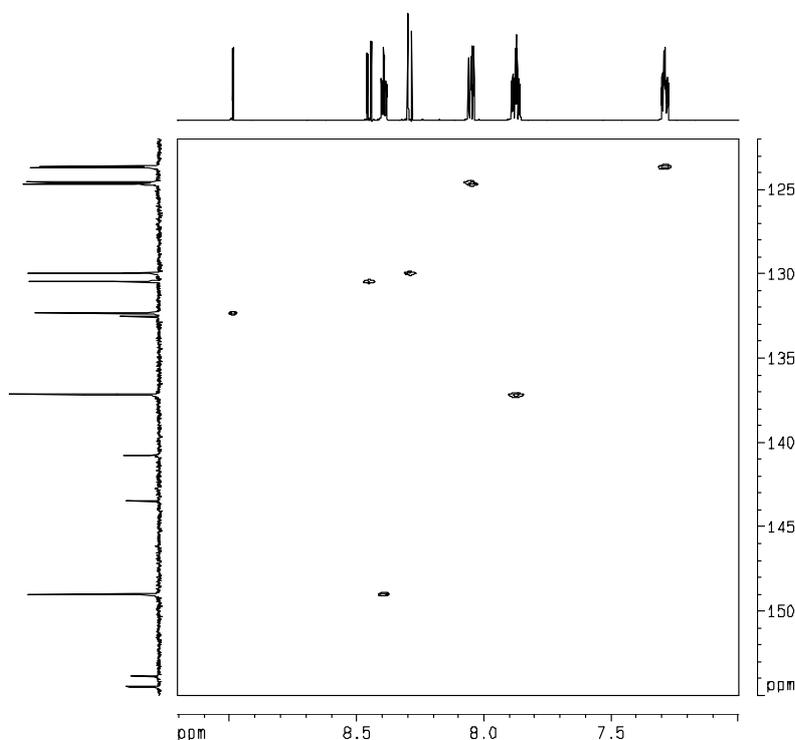


Figura 2.17 Spettro HMQC

La non completa assegnazione dei segnali dello spettro protonico si riflette anche in questa misura e quindi le attribuzioni delle risonanze degli atomi di carbonio piridilici non sono univocamente assegnate ai singoli anelli; avremo, quindi, due segnali a δ 148.59 e δ 148.55 per le posizioni $C_{6'}$, $C_{6''}$, due segnali a δ 137.76 e δ 137.74 per le posizioni $C_{4'}$, $C_{4''}$, due segnali a δ 124.26 e δ 124.16 per le posizioni $C_{3'}$, $C_{3''}$ e infine, due segnali a δ 123.27 e δ 123.19 per le posizioni $C_{5'}$, $C_{5''}$.

Analogamente, grazie alla misura HMBC (fig. 2.18), si possono assegnare univocamente le risonanze degli atomi di carbonio quaternari C_{5a} e C_{8a} (δ 143.06 e δ 140.42, rispettivamente), ma non possiamo assegnare univocamente quelle di C_2 e C_3 (i due

segnali compaiono a δ 154.07 e δ 153.42) né quelle di C_{2'} e C_{2''} (segnali a δ 157.12 e δ 157.08).

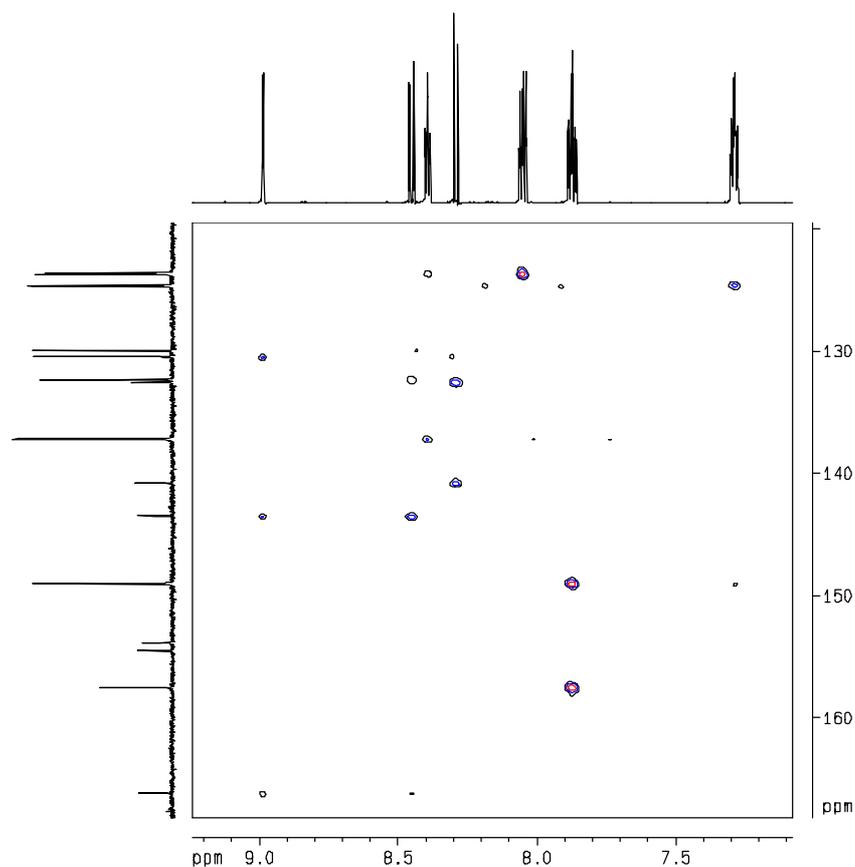


Figura 2.18 Spettro HMBC

In ogni caso, come nel caso del DPQ-OH, gli spettri NMR sia protonici che del ¹³C consentono di attribuire con certezza al composto la struttura proposta.

2.7 Sintesi e separazione del DPQ-OH

La sintesi e la separazione del DPQ-OH [(2,3-di-piridin-2-il-chinossalin-6-il)-metanolo] sono state effettuate presso i laboratori del dott. Mancin del Dipartimento ospitante.

La reazione è stata condotta partendo dall'estere (DPQ-OEt) per riduzione con NaBH₄. Dopo aver solubilizzato i due reagenti

di partenza in etanolo, con il NaBH_4 in leggero eccesso stechiometrico, la soluzione è stata portata a riflusso per un'ora. Durante tutto questo periodo l'avanzamento della reazione è stato monitorato con TLC, grazie alla quale si è evidenziata la scomparsa dei reagenti e la formazione di tre prodotti. Alla fine del riflusso la soluzione è stata separata più volte con una soluzione basica acquosa per eliminare il NaBH_4 in eccesso. Dopo questa operazione si è proceduto ad anidrificare la soluzione con MgSO_4 . La miscela, opportunamente filtrata, è stata portata a secco con evaporatore rotante e poi di nuovo analizzata via TLC. Le analisi mostrano ancora i segnali dei tre prodotti che si è dovuto procedere a separare. Dopo vari tentativi l'eluente più indicato si è rivelato essere costituito da diclorometano:acetato di etile in rapporto 3:7.

È stato gradualmente aggiunto l'eluente e le successive fasi della raccolta in provette della soluzione in uscita dalla colonna e del monitoraggio costante attraverso TLC dell'effettiva separazione dei prodotti. Conclusa la procedura, si è proceduto a far evaporare i solventi; si è notato che i primi due composti davano quantità trascurabili mentre il terzo prodotto si presentava in quantità assai più elevata. L'analisi NMR di quest'ultimo (spettri e grafici sono riportati nel paragrafo successivo) ha confermato il composto voluto.

2.8 Caratterizzazione del DPQ-OH

Il composto sintetizzato è stato caratterizzato con spettroscopia NMR.

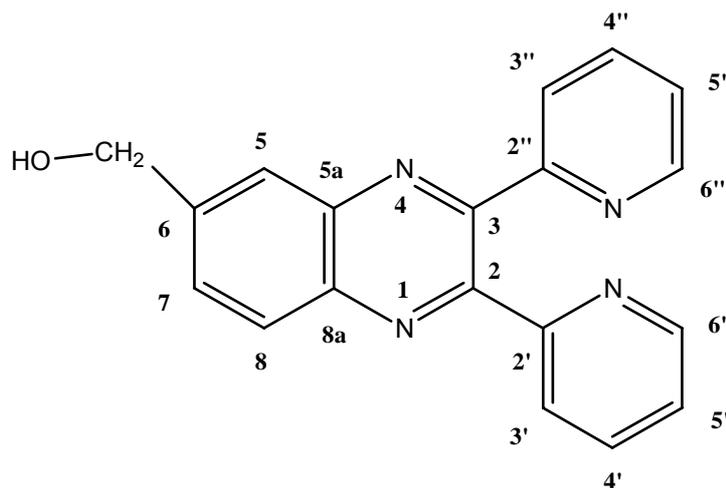


Figura 2.19 DPQ-OH e relativa numerazione delle posizioni

Nello spettro ¹H-NMR (Fig. 2.20), registrato alla frequenza di 600 MHz, si possono individuare un singoletto a δ 4.877, attribuito ai protoni del metilene carbinolico, un segnale a 5.32 dovuto alla piccola parte non deuterata del solvente, e 3 sistemi indipendenti di spin:

1. l'anello chinossalinico (nuclei numerati da 1 a 8);
2. un primo anello 2-piridilico (numerazione: 1'-6')
3. un secondo anello 2-piridilico (numerazione: 1''-6'').

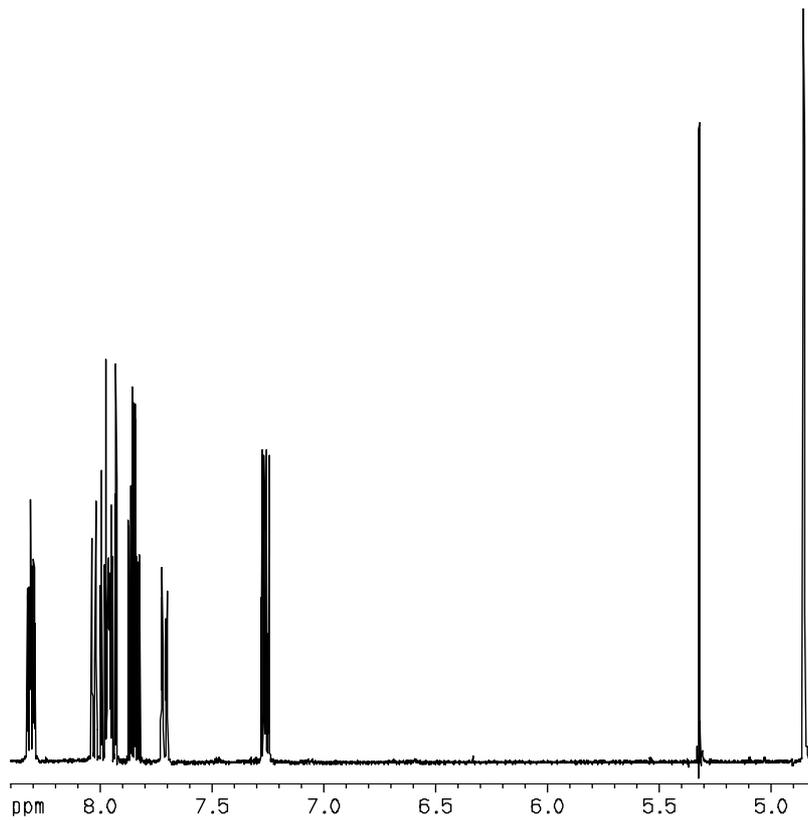


Figura 2.20 Spettro ^1H NMR del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz

I due sistemi 2-piridilici non sono né chimicamente né magneticamente equivalenti in quanto legati alle due posizioni non equivalenti 2 e 3 del sistema chinossalinico.

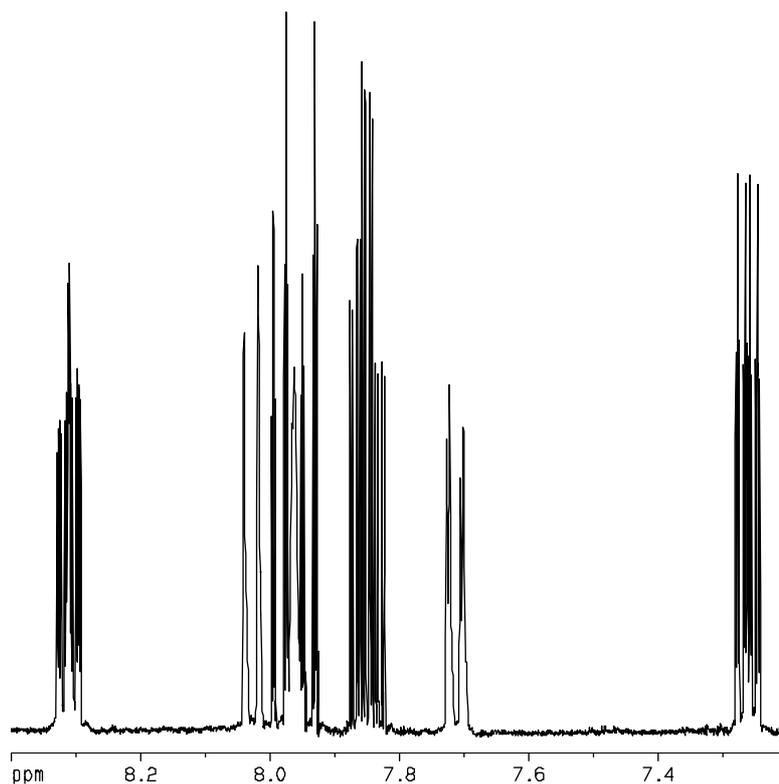


Figura 2.21 Spettro ^1H NMR del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz. Segnali dei protoni aromatici

Si è incontrata una notevole difficoltà, data la piccolissima differenza nei valori di *chemical shift*, ad assegnare le differenti risonanze ai tre sistemi sopra citati. In ogni caso, grazie ad accurate misure bidimensionali di correlazione omonucleare COSY e TOCSY (Fig. 2.22, 2.23, 2.24) possiamo fare delle semplici considerazioni.

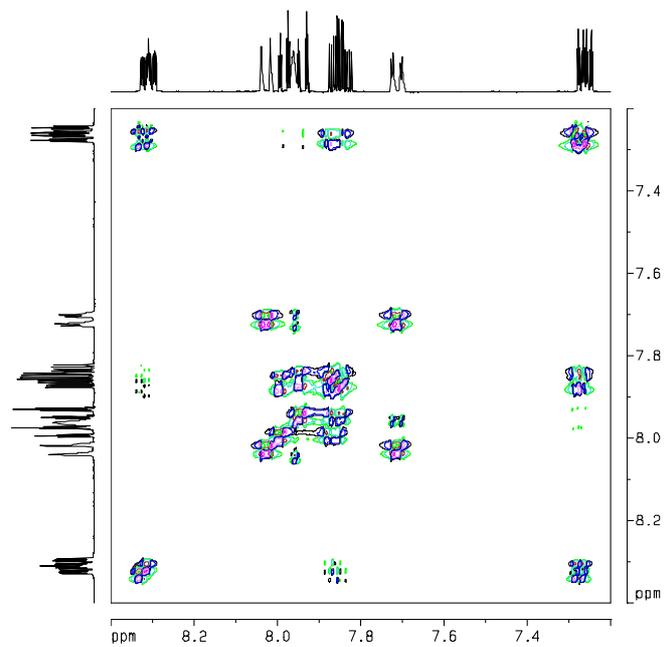


Figura 2.22 Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz
(Solo segnali dei protoni aromatici)

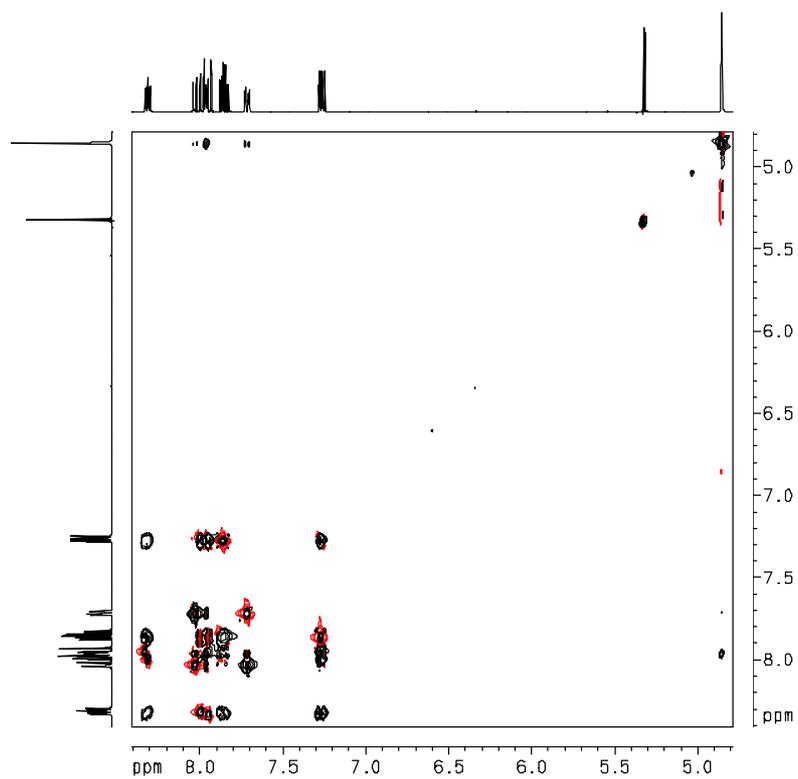


Figura 2.23 Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ TOCSY del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz.

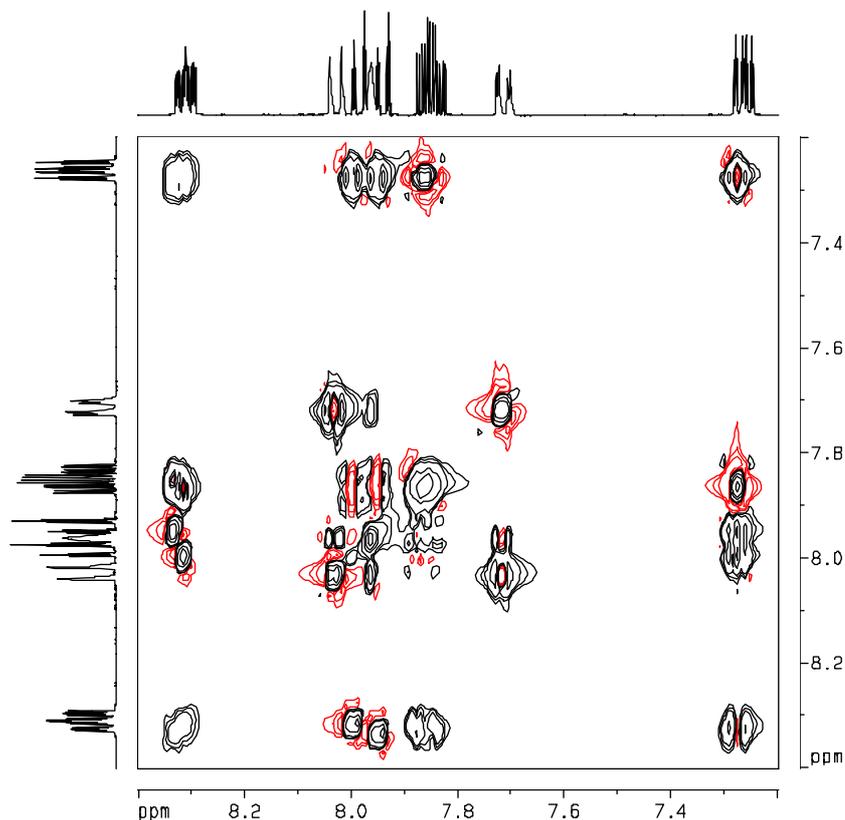


Figura 2.24 Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ TOCSY del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz
(Solo segnali dei protoni aromatici)

Osservando i valori delle costanti di accoppiamento protone-protone, è stato possibile individuare i tre gruppi di segnali ed effettuare una prima attribuzione:

1-Sistema chinossalinico.

I segnali a δ 8.059, δ 7.988 e δ 7.742 risultano connessi scalarmente tra di loro e non con gli altri protoni aromatici; deduciamo quindi che si tratti dei 3 protoni del sistema chinossalinico.

Per attribuire ai relativi nuclei queste risonanze, osserviamo che: i segnali a δ 8.059 e δ 7.742 sono sostanzialmente dei doppietti con una costante di accoppiamento $J_{\text{H,H}}$ di 8.5 Hz: quindi essi devono essere legati a atomi di carbonio contigui e vengono attribuiti ai protoni H_7 ed H_8 .

Per completare l'attribuzione, si osserva che nella misura NOESY (Fig. 2.25) si manifesta correlazione dipolare (ossia, *di vicinanza*) tra il segnale del metilene carbinolico e i segnali a δ 7.988 e δ 7.742, mentre non si osservano correlazioni di questo tipo con il segnale a δ 8.059. Quindi, si conclude che il segnale a δ 7.742 è dovuto ad H₇ e quello a δ 7.988 ad H₅, mentre il segnale a δ 8.059 deve essere attribuito al protone H₈. La mancanza di costanti 3J per il segnale a δ 7.988 conferma la sua attribuzione: infatti, H₅ non ha protoni legati a tre legami di distanza.

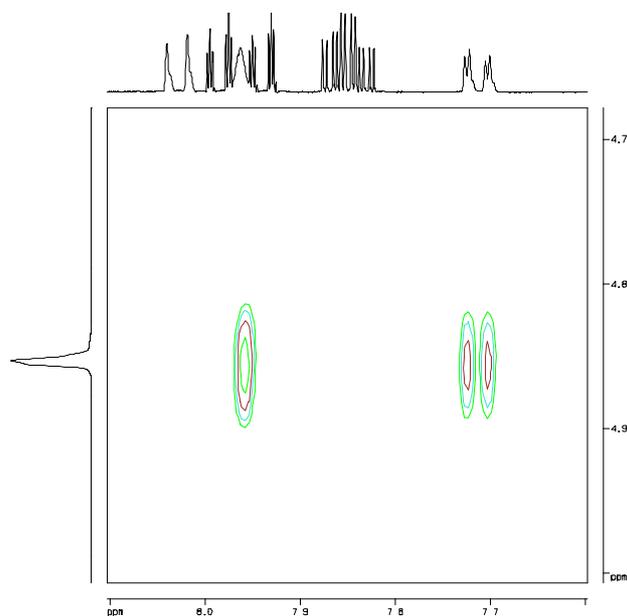


Figura 2.25 Spettro ^1H , ^1H NOESY del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 600 MHz
(Solo segnali dei protoni aromatici)

2-Sistemi 2-piridilici.

Osserviamo, nella zona dei protoni aromatici, anche i segnali dei due anelli 2-piridilici. Si tratta anche questa volta di gruppi di tipo orto-fenilenico, e quindi, per la forma dei segnali, valgono le stesse considerazioni esposte in precedenza.

I due sistemi di spin presentano notevoli sovrapposizioni, e solo un attento esame delle misure COSY e TOCSY consente di separarne le risonanze nei gruppi seguenti:

8.367 (doppietto), 7.980 (doppietto), 7.901 (tripletto), 7.315 (tripletto);

8.347 (doppietto), 8.028 (doppietto), 7.902 (tripletto), 7.302 (tripletto);

Sulla base di dati di letteratura, i segnali a δ 8.367 e δ 8.347 vengono assegnati alle posizioni 6' e 6", in quanto le risonanze dei protoni nella posizione 6 in sistemi 2-piridilici risuonano sempre ai campi più bassi. Sulla base della misura COSY, questa assunzione consente di attribuire la sequenza (H₆, H₃, H₄, H₅) ai sopra-riportati valori di *chemical shift* di entrambi gli anelli 2-piridilici.

Le correlazioni protone-protone non sono sufficienti per stabilire se l'anello con le posizioni 2'-6' sia legato in posizione 2 o 3 al sistema chinossalinico; infatti, non si riesce a rilevare nessuna interazione né scalare né dipolare tra i vari sistemi di spin della molecola. Quindi, le attribuzioni ai gruppi di protoni 2'-6' e 2"-6" in figura possono essere invertite.

Per quanto riguarda lo spettro (Fig. 2.26) del nucleo ¹³C, registrato nelle stesse condizioni, si osservano undici segnali intensi (più uno a δ 64.36, non mostrato nella figura, non mostrato nella figura) e sette meno intensi, che sono attribuiti rispettivamente agli atomi di carbonio legati ad atomi di idrogeno (quello a δ 64.36 al carbonio carbinolico) e agli atomi di carbonio quaternari.

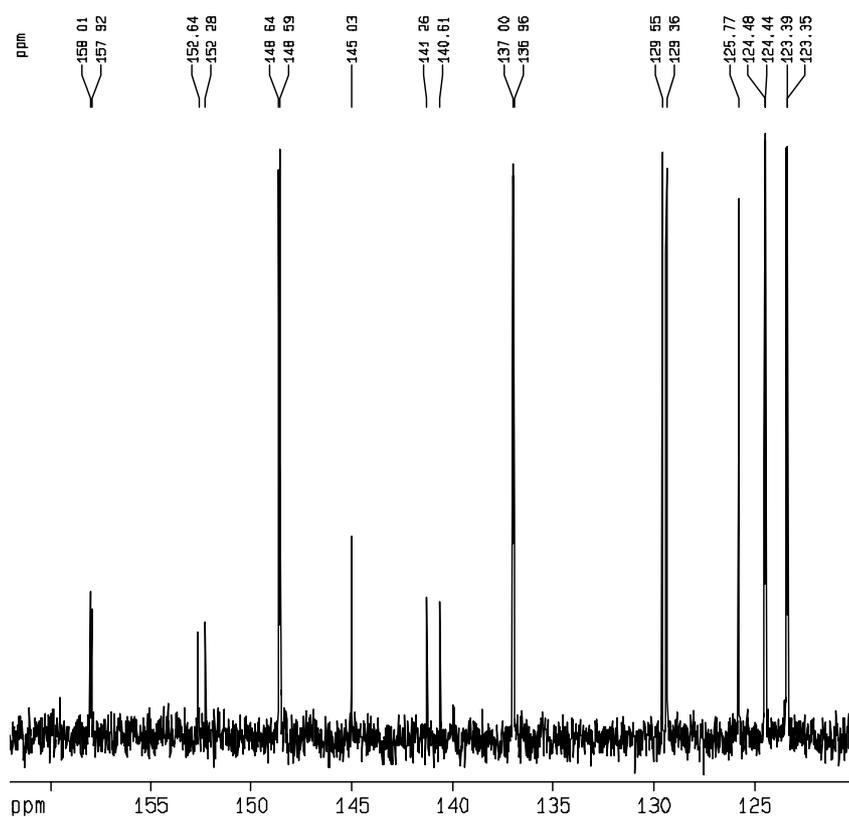


Figura 2.26 Spettro ^{13}C NMR del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, δ_0 150 MHz (non compare la risonanza a \square 64.36 del CH_2 carbinolico)

I segnali degli atomi di carbonio legati ad atomi di idrogeno vengono attribuiti eseguendo una misura di correlazione eteronucleare HMQC (Fig. 2.27).

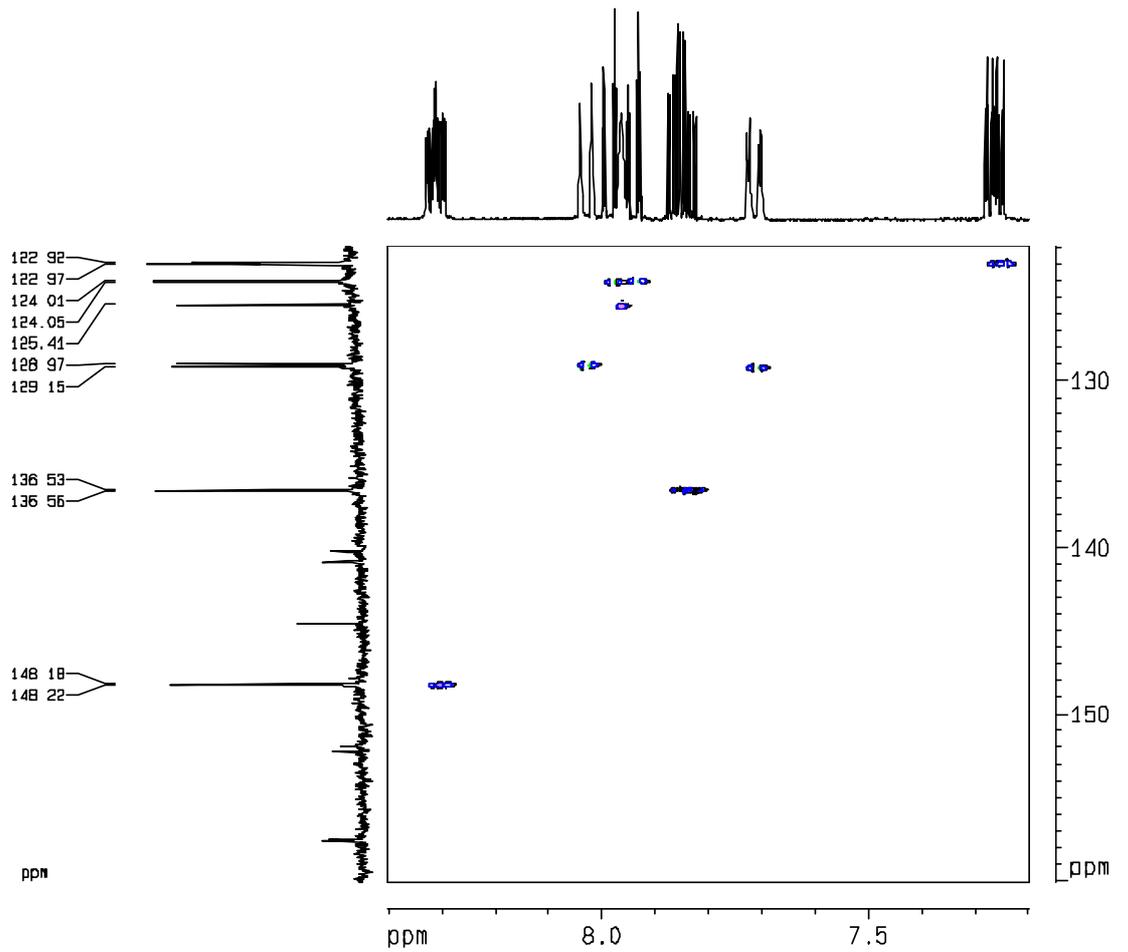


Figura 2.27 Spettro $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMQC del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, $\delta_o(^1\text{H})$ 600 MHz, $\delta_o(^{13}\text{C})$ 150 MHz.

Una porzione di questa mappa (Fig. 2.28) evidenzia con maggiore chiarezza le correlazioni che interessano i tre atomi di carbonio legati ad atomi di idrogeno dell'anello non azotato:

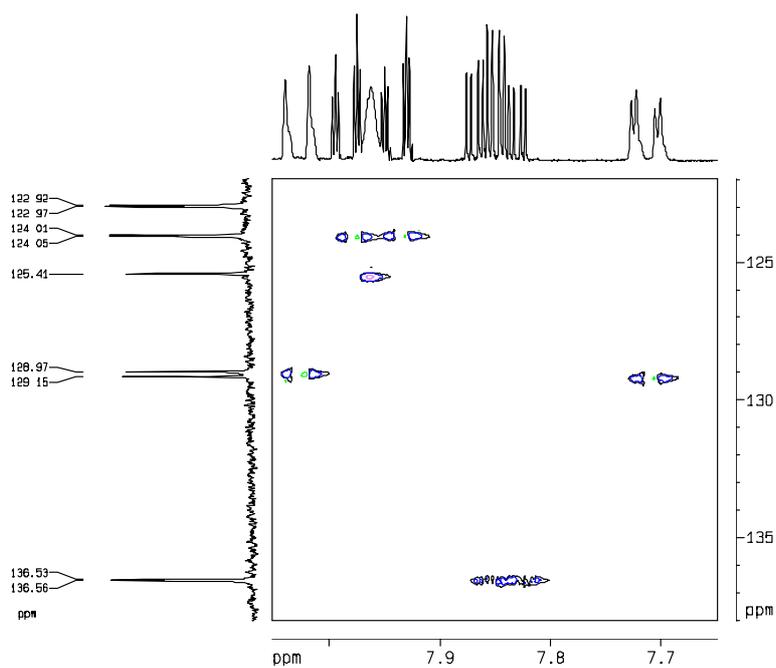


Figura 2.28 Porzione dello spettro ^1H , ^{13}C HMQC del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, $\delta_0(^1\text{H})$ 600 MHz, $\delta_0(^{13}\text{C})$ 150 MHz.

Le assegnazioni dei segnali dei protoni e degli atomi di carbonio protonati sono riassunte nel seguente schema (Fig. 2.29) :

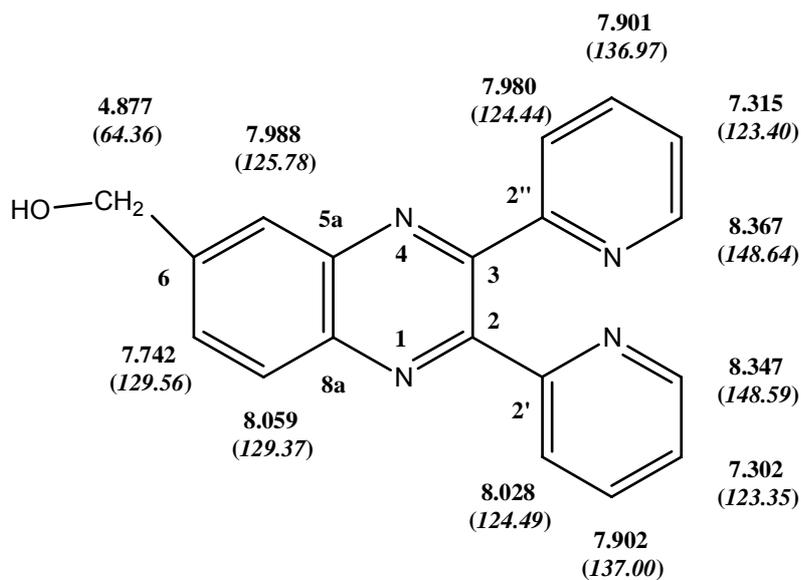


Figura 2.29 Assegnazione dei segnali degli atomi di carbonio protonati

Per quanto riguarda, invece, la attribuzione dei segnali degli atomi di carbonio quaternari, viene effettuata una misura HMBC (Fig. 2.30), nella quale si vedono chiaramente le correlazioni dei protoni del CH₂ carbinolico con gli atomi di carbonio dell'anello aromatico non azotato, sia quelli protonati (C₅, C₇ e C₈, già assegnati in precedenza) che il quaternario C₂, cui viene assegnata la risonanza a δ 145.07.

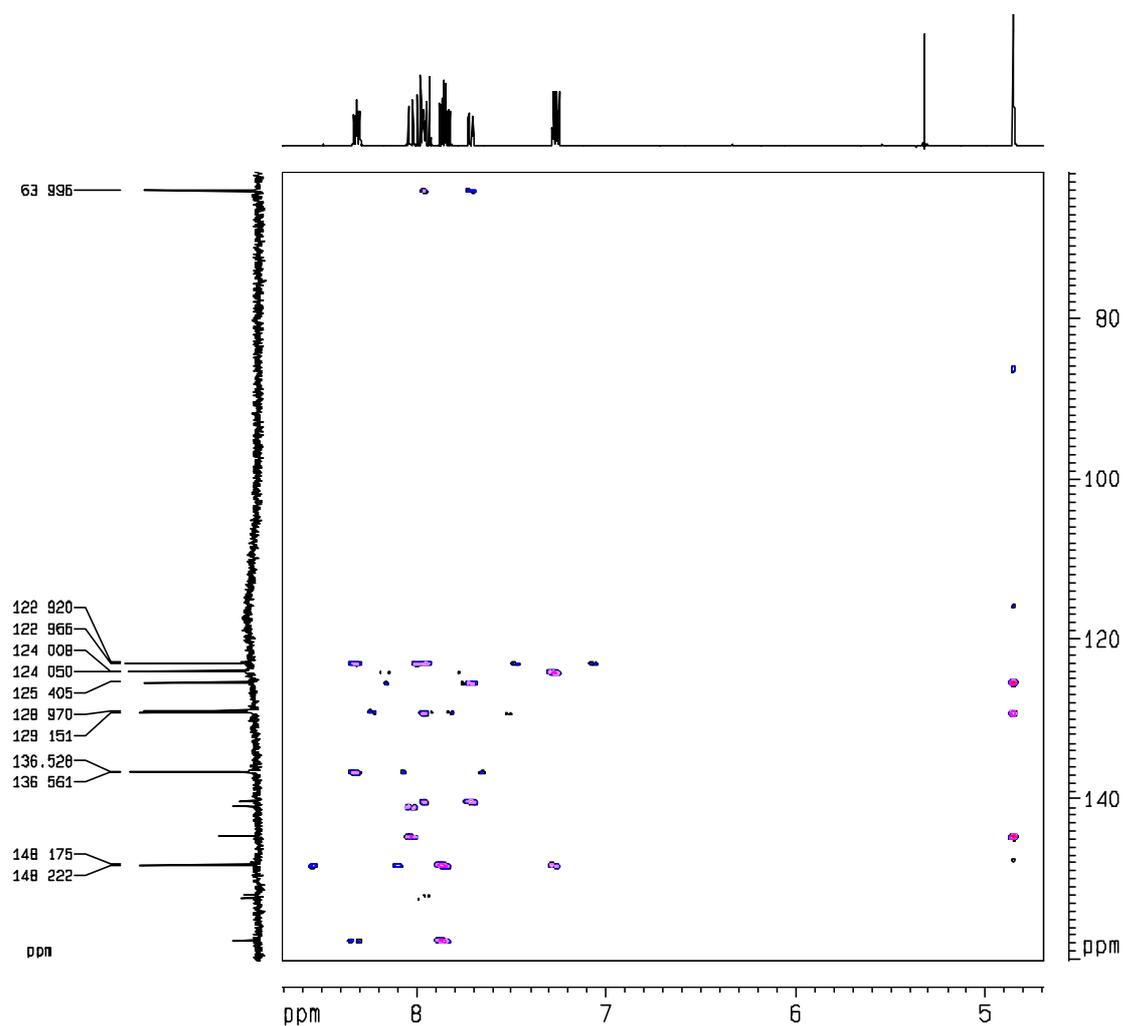


Figura 2.30 Spettro ¹H, ¹³C HMBC del DPQ-OH in CD₂Cl₂, T 298 K, $\delta_0(^1\text{H})$ 600 MHz, $\delta_0(^{13}\text{C})$ 150 MHz.

Una opportuna porzione di questa mappa bidimensionale (Fig. 2.31), limitata alle correlazioni tra i protoni aromatici e gli atomi di carbonio dei rispettivi anelli consente di attribuire le risonanze

degli atomi di carbonio quaternari e di confermare quelle degli atomi di carbonio legati ad atomi di idrogeno.

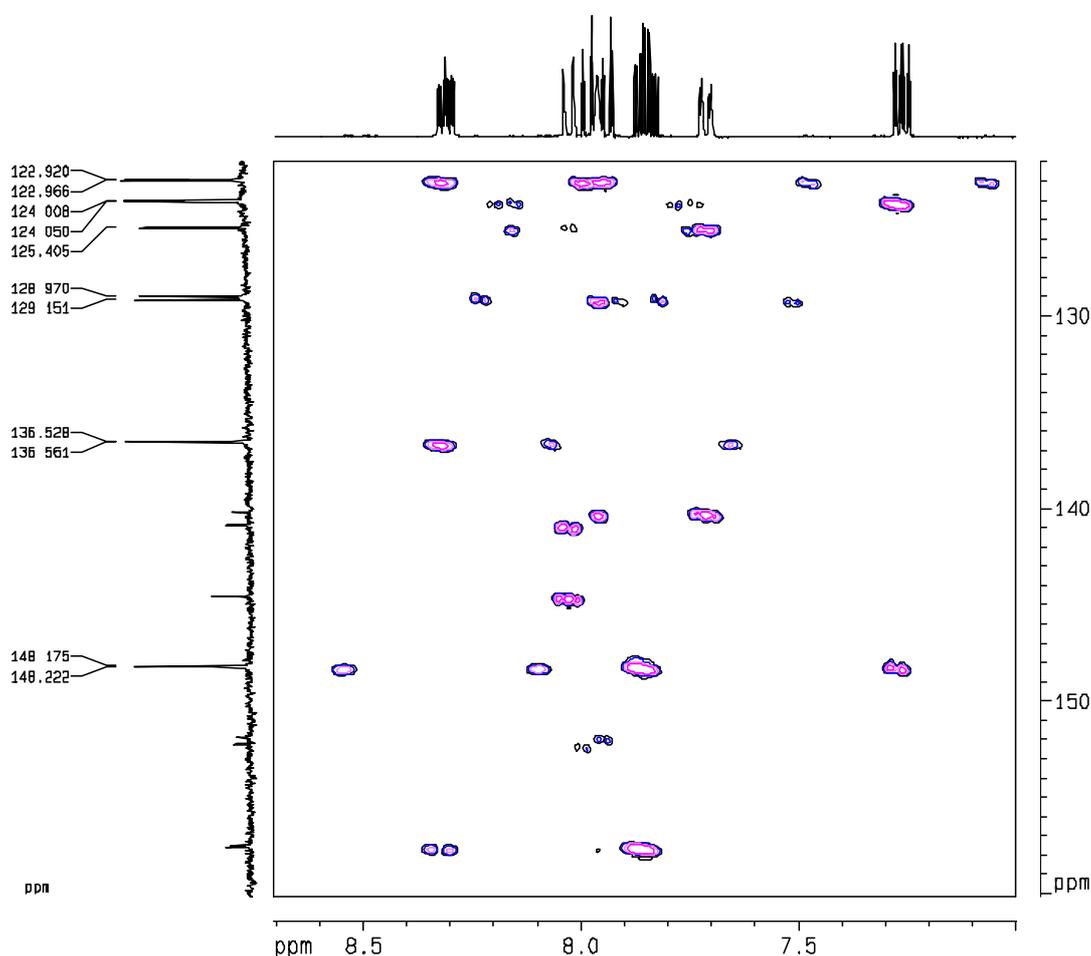


Figura 2.31 Spettro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HMBC del DPQ-OH in CD_2Cl_2 , T 298 K, $\delta_0(^1\text{H})$ 600 MHz, $\delta_0(^{13}\text{C})$ 150 MHz.

Le assegnazioni delle rispettive risonanze a C_{5a} e C_{8a} vengono effettuate tramite le loro correlazioni con i protoni H_5 , H_7 e H_8 . Occorre tener presente che, in sistemi aromatici, il valore delle costanti di accoppiamento protone-carbonio attraverso 3 legami ($^3J_{\text{C,H}}$) è di circa 7 Hz, mentre quello delle costanti attraverso 2 legami ($^2J_{\text{C,H}}$) è molto minore (ca. 1÷2 Hz). Nella misura HMBC, quindi, osserveremo correlazioni più intense tra H_5 e C_{8a} (piuttosto che con il più vicino C_{5a}), tra H_7 e C_{8a} e tra H_8 e C_{5a} . Queste osservazioni consentono di assegnare i segnali a δ 140.66 e δ 141.29 rispettivamente a C_{8a} e C_{5a} .

Per gli stessi motivi le risonanze a δ 158.01 e δ 157.93 vengono assegnate rispettivamente a C_{2''} e C_{2'}, rispettivamente, in accordo con i valori particolari di δ consueti per atomi di carbonio quaternari nella posizione 2 di anelli piridilici.

Per gli atomi di carbonio C₂ e C₃ rimangono le risonanze a δ 152.65 e δ 152.58. Per quest'ultima si osserva una correlazione con H₅, per cui essa viene assegnata a C₃ (piuttosto che a C₂ dato che si tratterebbe di una $^4J_{CH}$ piuttosto che di una $^5J_{CH}$). Sorprendentemente il segnale a δ 152.65 non correla con nessun segnale protonico (in particolare, con H₈), e viene assegnato a C₂ semplicemente perché è l'unico non assegnato. Le assegnazioni dei segnali degli atomi di carbonio non protonati sono riassunte nel seguente schema (Fig. 2.32) :

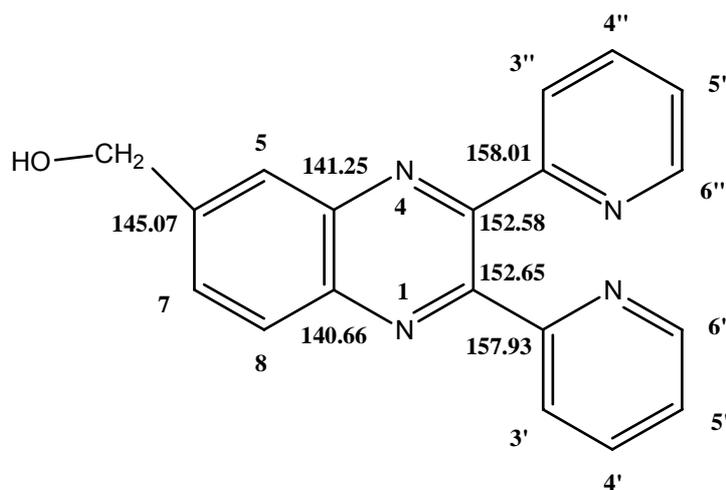


Figura 2.32 Assegnazione degli atomi di carbonio non protonati

Naturalmente, la mancata attribuzione univoca delle rispettive risonanze protoniche ai due anelli 2-piridilici si riflette anche nella attribuzione delle rispettive risonanze degli atomi di carbonio. In ogni caso, anche se l'assegnazione dei segnali non è completa, la misura consente di assegnare alla molecola la struttura proposta, sia per la *forma* dei segnali che per la

posizione delle loro risonanze nelle varie zone di frequenze degli spettri NMR sia ^1H che ^{13}C .

2.9 Reazioni con $\text{Cu}(\text{Ac})_2$

Sono state eseguite reazioni tra i leganti chinossalinici e l'acetato di rame con l'obiettivo di ottenere il cluster tetranucleare di rame. La reazione è stata condotta a riflusso due ore in acetonitrile. Dopo aver filtrato il residuo solido, si è proceduto a lasciar evaporare la soluzione. Il risultato di questa evaporazione e cristallizzazione ha portato alla formazione di un dimero di rame per il quale si è verificata la classica struttura a lanterna con due molecole di acqua in posizione apicale. Provando a cambiare le condizioni di reazione, raffreddando più o meno velocemente, cercando di forzare la reazione verso i prodotti, aggiungendo una maggior quantità di legante in fase di sintesi, non è cambiato l'esito della reazione. La reazione condotta variando tempo, temperatura e concentrazione non ha portato ad esiti diversi.

L'analisi del filtrato ha tuttavia rivelato la presenza del legante che si ritiene si sia legato in qualche modo al rame; tale deduzione è nata a causa di un cambiamento evidente del colore del filtrato, che è passato da color sabbia (DPQ-COOH) a blu scuro. Questa osservazione di carattere qualitativo è stata anche confermata da analisi IR che mostrano un elevato numero di picchi nella zona $1600\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ (anche detta zona delle impronte digitali) classica del DPQ. Si è provato allora a ricristallizzare i composti (in quanto di natura amorfa); tuttavia tentativi con svariati solventi non hanno portato buoni esiti, essendo il composto totalmente insolubile in tutti i solventi disponibili. Da ciò l'impossibilità di poter determinare la natura di questo filtrato, non avendo a disposizione nessuna tecnica utile alla risoluzione della struttura.

CAPITOLO TERZO

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

3.1 Diffrazione di raggi X a cristallo singolo

La diffrazione a raggi X è una tecnica che si basa sulla diffusione (*scattering*) coerente della radiazione X da parte di centri diffusori distribuiti spazialmente in modo regolare con distanze dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda (λ) della radiazione utilizzata. Tale tecnica consente così di ottenere dati strutturali ed informazioni sulle fasi cristalline costituenti il campione in esame, con un danneggiamento del campione che è trascurabile. La condizione di interferenza costruttiva tra i raggi X diffusi dai piani atomici di un cristallo (fig. 4.1) è descritta dalla legge di Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\vartheta = n\lambda$$

n = ordine di diffrazione;

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

d_{hkl} = distanza interplanare tra due piani reticolari con indici di Miller (hkl);

ϑ = angolo di incidenza formato dalla direzione dei raggi X e dalla famiglia di piani reticolari [Klug & Alexander (1954)].

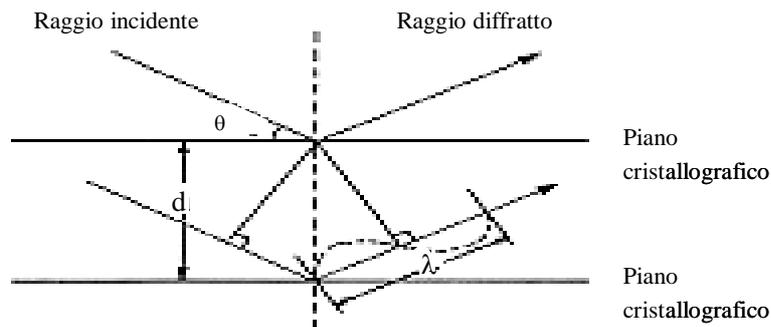


Figura 3.1. Rappresentazione geometrica della legge di Bragg.

Questa legge, elaborata in riferimento a fenomeni di riflessione, risulta di perfetta applicazione anche per processi di diffrazione. In essa si fa riferimento agli indici di Miller, espressi come hkl , e definiti dal reciproco dei valori di intersezione del piano cristallino con gli assi ortogonali. Le tecniche che sfruttano come radiazione incidente i raggi X si distinguono nella diffrattometria (*X-ray diffraction*) e nella diffrattometria su singolo cristallo (*single crystal X-ray diffraction*). La diffrattometria su singolo cristallo consente la determinazione della struttura tridimensionale di un monocristallo. La condizione di diffrazione è ottenuta su un campione montato in un capillare e irraggiato con radiazione X mediante:

- la rotazione del cristallo stesso, che porta alla successiva riflessione di diversi piani (metodi di Weisseberg e Buerger);
- l'illuminazione del cristallo con uno spettro continuo di lunghezze d'onda in una banda sufficientemente ampia da consentire che ogni gruppo di piani diffranga una lunghezza d'onda opportuna (metodo di von Laue) [Glusker & Trueblood (1985)].

I raggi diffratti vanno a colpire uno schermo costituito da una pellicola fotografica (o da un rivelatore puntuale) e lasciano impressi su di essa una serie di punti. La distribuzione, definita

spazio reciproco, di intensità $I(hkl)$ dei punti che si vengono a creare, è correlata allo spazio reale da una legge di proporzionalità inversa che lega la distanza tra i piani reciproci e la distanza tra i piani reali del cristallo.

Le dimensioni di ciascun punto sono determinate dalla diffrazione del raggio incidente da parte di ogni singolo atomo appartenente al reticolo cristallino, ed essendo la diffusione del raggio dipendente dalla densità elettronica attorno a ciascun elemento, è quindi possibile risalire agli elementi presenti nel campione [Atkins (1990)]. Dalle simmetrie ritenute permesse per il cristallo in analisi è infine possibile risalire, mediante la determinazione degli angoli di legame, alle loro distorsioni e alla loro lunghezza, alla conformazione di una molecola, alla sua configurazione assoluta o eventuali difetti fisici del cristallo in esame.

La grande sensibilità di questa tecnica nei confronti di parametri come la temperatura ha portato allo sviluppo di camere di diffrazione a basse temperature che permettono di valutare la distribuzione spaziale della densità elettronica di valenza, il potenziale elettrostatico, i gradienti di campo elettrico e eventuali domini magnetici. A temperature basse si ha infatti una diminuzione del moto termico, con conseguente maggiore definizione della densità elettronica [Stout & Jensen (1989), Glusker & Trueblood (1985)].

I parametri importanti per la risoluzione della struttura (il cosiddetto “problema della fase”) sono il fattore di diffusione f (*scattering factor*), il fattore di struttura F (*structure factor*), l'indice di disaccordo R (*residual factor*) e la temperatura.

Il fattore f di un atomo è il rapporto dell'intensità della sua diffusione rispetto a quella di un singolo elettrone posto nel centro dell'atomo stesso. Intuitivamente è facile desumere che maggiore sarà l'intorno elettronico di un atomo, maggiore sarà

lo *scattering* del raggio incidente da esso provocato. La somma delle diffuzioni provocate da tutti gli atomi della cella cristallina definisce il fattore F ed esprime l'ampiezza dell'onda diffratta rispetto al valore dell'onda incidente. Conoscendo f e F , è possibile determinare gli atomi presenti e la distribuzione della densità elettronica all'interno della cella mediante una opportuna trasformata di Fourier in tre dimensioni. Noti infine per ogni atomo un fattore di struttura calcolato (F_c) e un fattore di struttura teorico (F_0), è possibile stabilire R secondo la relazione

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}.$$

La caratterizzazione strutturale dei composti $[\text{Cu}_2(3\text{-TAA})_4]_n$ e $[\text{Cu}_4(2\text{-TAA})_8]_\infty$ è stata effettuata con uno strumento Bruker a rivelatore APEX CCD. I dati sono raccolti alla temperatura di 200 K, e il gruppo spaziale determinato con il metodo della sistematica assenza, mentre le dimensioni di cella sono state affinate utilizzando il software SAINT. Le intensità raccolte sono state corrette applicando una correzione empirica per l'assorbimento (SADABS). La struttura è stata risolta mediante l'applicazione dei metodi diretti (SHELXS97) e l'affinamento è stato eseguito con il metodo dei minimi quadrati a matrici basato su F^2 .

3.2 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)

Per la caratterizzazione dei composti sono state utilizzate anche misure di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) sia di tipo monodimensionale che bidimensionale. I nuclei osservati sono stati il protone (^1H) ed il carbonio (^{13}C).

Dalle misure di tipo monodimensionale, cioè dallo spettro "classico", si possono ricavare numerose informazioni. Ad esempio, nel caso degli spettri ^1H , il rapporto delle aree dei segnali dei vari tipi di protoni sono proporzionali (con buona approssimazione) al numero dei protoni stessi. Ma anche dalla posizione e dalla forma dei segnali protonici si possono estrarre notizie molto interessanti; infatti: protoni di tipo analogo risuonano di solito in regioni definite dello spettro; ad esempio, le risonanze dei protoni legati ad anelli aromatici appaiono tra 8.5 e 7 ppm, mentre i protoni di gruppi alchilici risuonano a campi molto più alti; la molteplicità (ossia, il numero dei segnali e la loro relativa intensità con cui si presentano i segnali dei protoni) spesso è molto semplice ed è indice del numero di protoni diversi con cui i protoni in oggetto interagiscono (ovvero, si "accoppiano" magneticamente); ad esempio, in un gruppo fenilico *orto*-disostituito (gruppo *o*-fenilenico, C_6H_4),

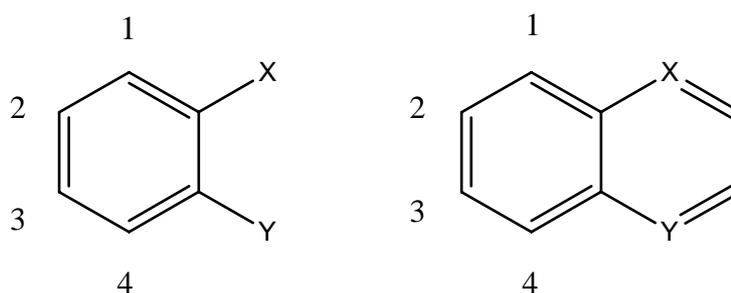


Figura 3.2 Gruppi orto-fenilenici

se la differenza tra i valori di spostamento chimico tra i protoni è di almeno 0.2 ppm, il segnale dei protoni 1 e 4 vicini ai sostituenti X e Y o ad un altro nucleo aromatico condensato ha la forma (per quanto distorta) di un doppietto, mentre quello degli altri due protoni 2 e 3 si presenta come un tripletto.

Questo comportamento deriva dal fatto che, nei sistemi aromatici, la “forma” di segnali è prevalentemente dovuta alle costanti di accoppiamento protone-protone $J_{H,H}$ tra i protoni legati ad atomi di carbonio adiacenti, ovvero separati da tre legami (si parla quindi ${}^3J_{H,H}$). Il valore di queste J varia tra di 6.5 e 8.5 Hz. Quindi, come nel caso di H_1 e di H_4 , se un protone possiede una sola 3J , esso apparirà di base come un doppietto, mentre H_2 e H_3 , che possiedono entrambi due costanti 3J , appariranno come tripletti. In realtà, i segnali sono molto più complessi per la presenza di costanti di accoppiamento a più di tre legami (ad esempio, il segnale di H_1 risente una 4J con H_3 e di una 5J con H_4 ; e così via), ma, sostanzialmente, la forma del segnale è dovuta alla 3J .

Nel caso degli spettri del ${}^{13}C$, essi vengono usualmente registrati disaccoppiando i nuclei 1H per cui il segnale di ciascun tipo di carbonio, “liberato” dagli accoppiamenti con i protoni, si presenta come un singoletto molto stretto e senza struttura fine. Interessanti informazioni si possono ricavare non solo dal valore dello spostamento chimico delle risonanze ${}^{13}C$ (per le quali valgono considerazioni analoghe a quelle svolte in precedenza per le risonanze 1H), ma anche dalla loro intensità relativa. Infatti, nel caso delle righe ${}^{13}C$, la differenza dei tempi di rilassamento T_1 dei vari tipi di atomi di carbonio non è più quasi trascurabile (come nel caso dei nuclei 1H), ma è notevole. Quindi, tenendo conto che la acquisizione degli spettri avviene mediante tecniche ad impulsi, nuclei che rilassano più velocemente daranno luogo a segnali più intensi di quelli che rilassano più lentamente (a meno che, tra un impulso ed il successivo non si aspettino tempi molto lunghi, dell'ordine dei minuti; questo, però, renderebbe assai lunga la registrazione di spettri di soluzioni diluite ottenendo rapporti segnale/rumore adeguati in tempi ragionevoli). Poiché i protoni legati ad un

atomo di carbonio tendono ad aumentarne la velocità di rilassamento, il segnale di un carbonio metilico o metilenico è usualmente più intenso di quello di un carbonio cui non sono legati direttamente protoni, come ad esempio quello di un carbonio quaternario (alchilico od aromatico). Quindi, in uno spettro ^{13}C acquisito con tempi di attesa dell'ordine di qualche secondo tra i singoli impulsi, i segnali (relativamente) poco intensi sono dovuti ad atomi di carbonio quaternari, come ad esempio gli atomi di carbonio dei nuclei aromatici cui sono legati i sostituenti.

Informazioni molto più raffinate possono essere ottenute invece dagli spettri bidimensionali. Questi spettri appaiono come "mappe" caratterizzate dalla presenza di una diagonale (che è una proiezione sul piano del foglio dello spettro monodimensionale della molecola) e di vari segnali esterni alla diagonale simili a piccole "isole" detti *cross-peaks* che sono il risultato delle interazioni tra i vari tipi di nuclei presenti.

Non si intende entrare nel dettaglio della descrizione delle modalità di acquisizione ed elaborazione delle misure bidimensionali (che esulerebbe dallo scopo di questa tesi). In ogni caso, come breve introduzione, verranno date alcune informazioni di base sui due tipi di interazioni che di solito si osservano:

J-interazioni scalari: sono quelle dovute alla interazione magnetica diretta tra i nuclei collegati da una *costante di accoppiamento*;

J-interazioni dipolari: si manifestano quando due nuclei sono sufficientemente vicini nello spazio per quanto non connessi direttamente da legami chimici.

Esempi di spettri bidimensionali generati da interazioni scalari sono gli spettri COSY e TOCSY.

In una misura COSY (**C**ORrelation **S**pectroscop**Y**) la particolare sequenza di impulsi e delay applicata al campione genera cross-peaks in corrispondenza delle interazioni scalari che si manifestano attraverso costanti di accoppiamento J di valore compreso tra 3 e 15 Hz. Verranno quindi osservate le interazioni tra i protoni orto e meta (o tra i meta e i para) di un anello aromatico (J 6-8 Hz), e così via. Come si vede, si tratta in genere di interazione che si manifestano tra protoni “distanziati” da tre legami chimici. Ovviamente, se un protone possiede più di una interazione di questa entità con vari altri protoni, rileveremo tanti cross-peaks quante sono le interazioni; ad esempio, in una catena costituita da tre gruppi metilenici del tipo $\text{CH}_{2(\alpha)}\text{-CH}_{2(\beta)}\text{-CH}_{2(\gamma)}$, per i protoni α e γ si rileverà un solo cross-peak per ciascuno con i protoni β , mentre i protoni β mostreranno due cross-peaks, uno con i protoni α e uno con i protoni γ . Ancora, in un anello aromatico monosostituito, si osserverà un cross peak tra i protoni e quelli meta, e tra i meta e il para, ma non tra gli orto ed il para. Con questo tipo di misura, se in un sistema di protoni (ad esempio aromatici) i segnali dei vari nuclei sono sufficientemente separati, una volta individuato il segnale dei protoni di testa (o di coda), con la misura COSY è possibile ottenere l’assegnazione sequenziale di tutti gli altri segnali.

Se la costante di accoppiamento tra due protoni è minore di 3 Hz (cioè se due protoni sono separati da almeno quattro legami, come nel caso di H_1 e H_3 o H_1 e H_4 in un sistema orto-fenilenico), la misura COSY non è adeguata per rilevarne l’interazione che c’è, ma è molto debole. Si ricorre allora ad una misura denominata TOCSY (**T**OTAL **C**ORrelation **S**pectroscop**Y**) nel corso della quale una appropriata sequenza di impulsi consente di trasferire magnetizzazione, dall’idrogeno al carbonio (e, quindi, rilevare interazioni) molto deboli,

caratterizzate da costanti di accoppiamento fino a ca. 0.5 Hz. Rimanendo sull'esempio del gruppo orto-fenilenico, il protone H_1 evidenzierà cross-peaks non solo con protoni H_2 , ma anche con H_3 e H_4 .

Fin qui si è parlato di interazioni tra protone e protone (interazioni omonucleari). Tuttavia, attraverso adeguate sequenze ed utilizzando appropriate apparecchiature, si possono rilevare interazioni tra nuclei diversi (ad esempio, tra 1H e ^{13}C) purché connessi da costanti di accoppiamento di opportuno valore. Si tratta, in questo caso, di interazioni eteronucleari, e il caso citato come esempio costituisce la misura più frequente e consente di determinare a quale atomo di carbonio sia legato un determinato protone (e viceversa), da cui segue la attribuzione dei segnali dello spettro di un nucleo quando siano note le assegnazioni dei segnali dell'altro nucleo.

Esistono due misure principali di correlazione eteronucleare; misura **Hetero Multiple Quantum Correlation (HMQC)**: in questi tipo di misura, opportune sequenze di impulsi e di delay consentono il trasferimento di magnetizzazione (e, quindi, di "produrre" il cross peak) unicamente tra ogni protone (o gruppo di protoni equivalenti) e l'atomo di carbonio direttamente legati, quindi, si ottengono mappe molto semplici; misura **Hetero Multiple Bond Correlation (HMBC)**: questa misura consente di correlare ogni atomo di idrogeno con tutti gli atomi di carbonio presenti nella molecola con cui vi sia una costante di accoppiamento, anche piccola. Si producono, quindi, cross peaks anche con gli atomi di carbonio quaternari che, quindi, possono venire riconosciuti. Nonostante la sequenza di impulsi consenta di eliminare quasi completamente le correlazioni "ad un legame", si ottengono mappe spesso complesse in quanto ogni protone presenta cross peaks con molti atomi di carbonio.

Un esempio di misura bidimensionale che sfrutta le interazioni dipolari sono gli spettri **Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy** (NOESY). Si tratta in genere di correlazioni omonucleari tra protoni e protoni (anche se sono possibili omocorrelazioni tra altri tipi nuclei o correlazioni tra nuclei diversi).

Nelle mappe derivanti da queste misure si osservano correlazioni che evidenziano quale protone è vicino a quali altri protoni; l'entità dell'area del cross peak è direttamente correlata alla vicinanza tra i due protoni interagenti; il fenomeno viene rilevato per nuclei distanti fino a circa 4 Å, oltre i quali la sensibilità della misura è insufficiente. Questo tipo di misure è molto utile sia per assegnare le singole risonanze sia per avere informazioni sulla struttura della molecola in esame. Nella mappa, i cross peaks derivati dall'interazione dipolare NOE presentano fase opposta a quella della diagonale.

1.4 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)

In questo lavoro di tesi, la spettroscopia IR è stata utilizzata per la caratterizzazione degli *oxocluster*, e in particolare per chiarire il tipo di coordinazione che si instaura tra i leganti monodentati, bidentati o chelanti e lo ione metallico.

I campioni sono stati analizzati sotto forma di pastiglia ottenuta dalla dispersione del campione in KBr anidro. Gli spettri sono stati acquisiti con uno spettrofotometro NEXUS 870 FT-IR (NICOLET), operante in trasmissione nell'intervallo 400-4000 cm^{-1} , con una risoluzione di 4 cm^{-1} e raccogliendo 32 scansioni.

CAPITOLO QUARTO

PARTE SPERIMENTALE

4.1 Introduzione alle procedure utilizzate nel primo capitolo

Per effettuare le sintesi descritte nel capitolo 1 è stata utilizzata la tecnica di Schlenk che consente di manipolare tutti i composti in atmosfera inerte, nel nostro caso argon. L'adozione di questa tecnica è stata resa necessaria dall'elevata sensibilità degli alcossidi utilizzati.

4.1.1 Reagenti e solventi

I reagenti e i solventi sono stati usati tal quali, eccezion fatta per gli alcossidi e i solventi utilizzati con questi che sono stati anidrificati con setacci molecolari e conservati in atmosfera inerte.

REAGENTE	PUREZZA	FORNITORE
Carbonato di rame basico	99,99%	Aldrich
2-tienil acido acetico	98%	Aldrich
3-tienil acido acetico	98%	Aldrich
2-tienil acido carbossilico	99+%	Aldrich
Trietanolammina	99+%	Fluka

ALCOSSIDI	PUREZZA	FORNITORE
Titanio isopropossido	80% in i-PrOH	ABCR
Zirconio n-Butossido	80% in n-BuOH	ABCR

SOLVENTE	PUREZZA	FORNITORE
EtOH anidro	>99.8%	Fluka
i-PrOH anidro	>99.8%	Aldrich
Acqua deionizzata		

Tabella 4.1 Reagenti e solventi utilizzati

4.1.2 Sintesi effettuate

Purificazione e anidificazione dei reagenti

Si sono utilizzate svariate procedure sia per purificare gli acidi carbossilici del tiofene, sia per anidificarli. Per quanto riguarda il 3-TAA si è notato che disciogliendolo in etanolo rimaneva un residuo insolubile in tutti i solventi utilizzati. Si è quindi proceduto a disciogliere il reagente in etanolo, a filtrare l'insoluto e successivamente a evaporare il solvente ottenendo il 3-TAA puro come evidenziato anche dall'analisi NMR. L'anidificazione dell'acido ha richiesto svariati tentativi poiché il composto sotto vuoto tende a sublimare molto facilmente. Il metodo operativo base è stato quello di utilizzare un tubo di Schlenk, sfiammato e ben pulito, in cui l'acido è stato scaldato 24 ore a 45 °C in vuoto.

Dimero di rame con acido 2-tienil acetico

Sintesi: 0.5 g (2.25 mmol) di $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ sono stati disciolti in 30 ml di acqua deionizzata. È stata aggiunta una soluzione di 1.23 g (8.25 mmol) di acido 2-tienil acetico in 40 ml di acqua deionizzata, in modo da ottenere un rapporto molare rame:acido pari a 1:2. Piccole aggiunte di etanolo sono state effettuate per aumentare la solubilità dei due composti. Posta in agitazione fino a completa solubilizzazione, la soluzione è stata poi lasciata riposare. Dopo 4 ore, i primi cristalli cominciano a formarsi sulla superficie del solvente. Opportunamente recuperati sono stati fatti asciugare su un cristallizzatore, portando alla formazione di 0.90 g (1.30 mmol) di dimero.

Resa (%) = 57.7%

Dati cristallografici e di raffinamento della struttura $[\text{Cu}_4(2\text{-TAA})_8]_\infty$

Formula empirica	$\text{Cu}_4 \text{S}_8 \text{O}_{16} \text{C}_{48} \text{H}_{40}$
Peso molecolare	1383.55
Sistema cristallino	monoclino
Gruppo spaziale	$P 1 21/n 1$ (no. 14)
Dimensioni della cella cristallina	$a = 13.460(5) \text{ \AA}$ $b = 5.164(5) \text{ \AA}$ $c = 19.965(5) \text{ \AA}$ $\beta = 103.96(0)^\circ$
Volume	$1346.74(221) \text{ \AA}^3$
Densità (calcolata)	1.706 g/cm^3

Dimero di rame con acido 3-tienil acetico

Sintesi: 0.5 g (2.25 mmol) di $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ sono stati sciolti in 25 ml di acqua deionizzata. È stata aggiunta una soluzione di 1.34 g (9 mmol) di acido 3-tienil acetico in 50 ml di acqua, in modo da ottenere un rapporto molare rame:acido pari a 1:2. Piccole aggiunte di etanolo sono state fatte per aumentare la solubilità dei reagenti. Dopo aver agitato per due ore, si è filtrata la soluzione eliminando i reagenti in eccesso. La soluzione è stata fatta riposare e dopo una giornata i primi cristalli sono cominciati ad affiorare sulla superficie. I cristalli sono stati separati ed isolati ottenendo 0.72 g (1.04 mmol) di dimero di rame.

Resa (%) = 46.2 %

Dati cristallografici e di raffinamento della struttura $[\text{Cu}_2(3\text{-TAA})_4]_\infty$

Formula empirica	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_4\text{Cu}_2$	
Peso molecolare	691.72	
Temperatura	180 K	
Lunghezza d'onda	0.71073 Å	
Sistema cristallino	Monoclinio	
Gruppo spaziale	C 2/c	
Dimensioni della cella cristallina	a = 24.9566(15) Å	$\beta = 90^\circ$.
	b = 5.2452(3) Å	$\beta =$
		99.832(2)°.
	c = 19.5789(12) Å	$\beta = 90^\circ$.
Volume	2525.3(3) Å ³	
Z	4	
Densità (calcolata)	1.819 Mg/m ³	
Coefficiente di assorbimento	2.065 mm ⁻¹	
Dimensioni del cristallo	0.10 x 0.18 x 0.02 mm ³	
Intervalli theta di misura	da 2.00° a 26.00°.	
Indici	-30 ≤ h ≤ 30, -6 ≤ k ≤ 6, -24 ≤ l ≤ 23	
Riflessioni raccolte	10670	
Riflessioni uniche	2491 [R(int) = 0.0377]	

Correzione di assorbanza	sadabs
Dati / limitazioni / parametri	2491 / 6 / 173
G.O.F. su F ²	1.070
Indici R finali [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0458$, $wR_2 = 0.1408$
Indici R (all data)	$R_1 = 0.0531$, $wR_2 = 0.1475$
Residui elettronici, massimo e minimo	1.393 e -
1.046 e.Å ⁻³	

Dimero di rame con acido 2-tienil carbossilico

Sintesi: 0.5 g (2.25 mmol) di $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ sono stati sciolti in 30 ml di acqua deionizzata. È stata aggiunta una soluzione di 1.15 g (7.52 mmol) di acido 2-tienil carbossilico in 50 ml di acqua, in modo da ottenere un rapporto molare rame:acido pari a 1:2. Piccole aggiunte di etanolo sono state fatte per aumentare la solubilità dei reagenti. Dopo aver agitato per due ore si è filtrata la soluzione eliminando i reagenti in eccesso. La soluzione è stata fatta riposare e dopo 24 ore i primi cristalli sono cominciati ad affiorare sulla superficie. I cristalli sono stati recuperati e fatti asciugare su un cristallizzatore ottenendo 0.65 g (1.01 mmol) di dimero di rame.

Resa (%) = 44.8%

Oxocluster TiTAA

Sintesi: Utilizzando la tecnica di Schlenk, a 0.23 g (1.59 mmol) di acido 3-tienil acetico sono stati aggiunti 0.32 ml (0.53 mmol) di titanio isopropossido in soluzione all'80% di isopropanolo ottenendo un rapporto Ti:TAA pari a 1:3. Dalla soluzione si separano dopo 24 ore piccoli cristalli giallo tenue di forma prismatica.

4.2 Tecniche utilizzate nel secondo capitolo.

Tutte le sintesi di seguito descritte sono state effettuate all'aria.

4.2.1 Reagenti e solventi

REAGENTE	PUREZZA	FORNITORE
4,5 dicloro,o-fenilenendiammina	99%	Aldrich
2-carbossil-o-fenilendiammina	99%	Aldrich
2,2'piridile	98%	Aldrich
Cloruro di tienile	99%	Aldrich
Sodio Boro Idrudro	99%	Fluka

SOLVENTE	PUREZZA	FORNITORE
EtOH anidro	> 99.8%	Fluka
Diclorometano	> 99.8%	Aldrich
Acetato di etile	> 99.8%	Fluka
CD₂Cl₂	~ 99.8%	Aldrich

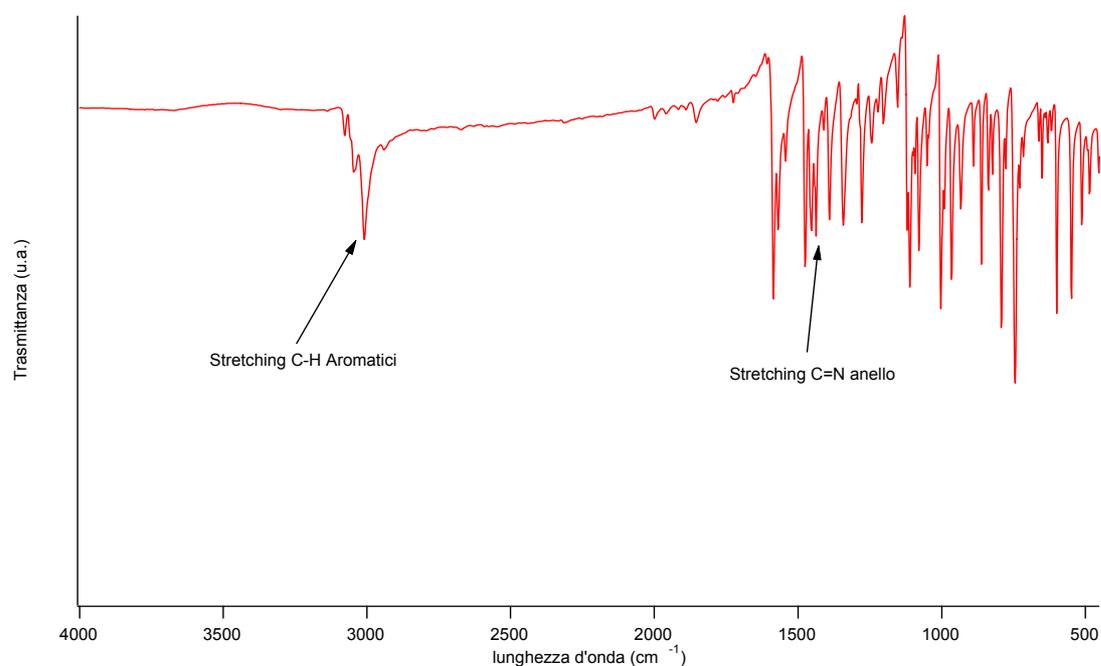
Figura 4.2 Reagenti e solventi utilizzati nelle sintesi

4.2.2 Sintesi effettuate

DPQ-Cl₂

Sintesi: La soluzione A (0.83 g (4.7 mmol) di 4,5 dicloro,o-fenilendiammina in 8 ml di etanolo) è stata aggiunta alla soluzione B (1.01 g (4.7 mmol) di 2,2'dipiridile in 12 ml di etanolo). La soluzione ottenuta è stata portata a riflusso per 8 ore. Fatta raffreddare, si è filtrato il precipitato, ottenendo 1.03 g (4.08 mmol) di prodotto.

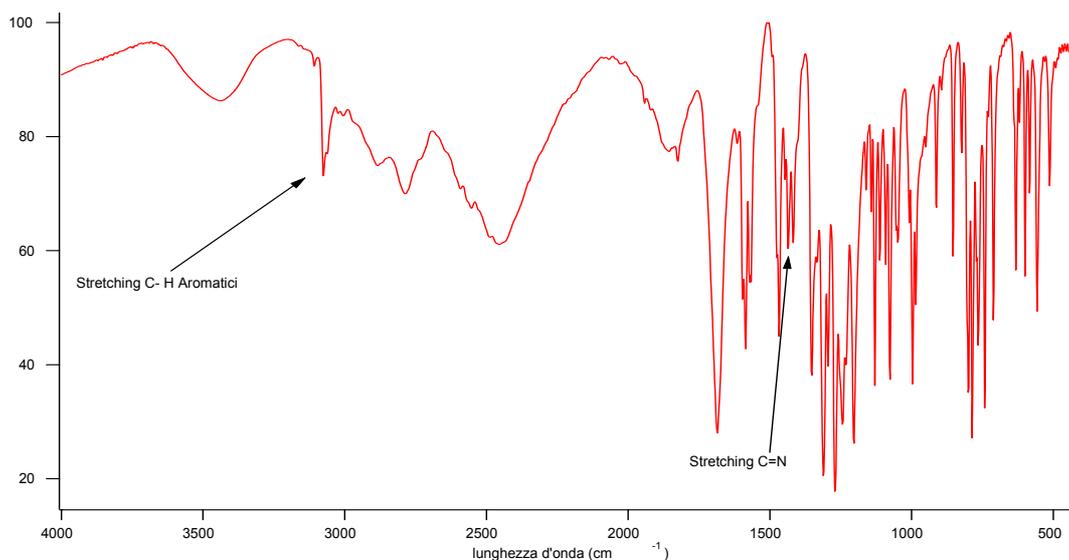
Resa (%) = 86%



DPQ-COOH

Sintesi: La soluzione A (5 g (32,9 mmol) di 2-carbossil-o-fenilendiammina in 8 ml di etanolo) è stata aggiunta alla soluzione B (7 g (32.9 mmol) di 2,2'dipiridile in 12 ml di etanolo). La soluzione così ottenuta è stata portata a riflusso per 8 ore. La soluzione fatta raffreddare, è stata filtrata ottenendo 10.43 g (31.76 mmol) di prodotto.

Resa (%) = 96.53 %



DPQ-OEt

Sintesi: Ad una sospensione di 7.80 g (23.7 mmol) di DPQ-COOH in 80 ml di etanolo raffreddata a -20 °C, sono stati aggiunti 3.8 ml di cloruro di tionile. La sospensione è stata portata a riflusso per 2 ore e quindi, dopo essere stata raffreddata il solvente è stato fatto evaporare. Il solido ottenuto è stato quindi disciolto in 50 ml di CH₂Cl₂ e questa soluzione organica è stata estratta con una miscela acquosa al 10% di NaHCO₃. La soluzione organica è stata quindi anidrificata con solfato di magnesio e il solvente è stato fatto evaporare ottenendo 2.74 g (7.69 mmol) di DPQ-OEt.

Resa (%) = 32.44%

DPQ-OH.

Sintesi: 1.73 g (4.85 mmol) di DPQ-OEt sono stati disciolti in 100 ml di etanolo. Sono stati aggiunti 0.23 g (6 mmol) di sodio boridruro. Si è portato a riflusso per 1.5 ore e si sono aggiunte 3 porzioni da 30 ml di una soluzione basica al 20 % di NaOH.

La fase organica è stata poi anidrificata con solfato di magnesio. Il solvente è stato evaporato e ha portato a 1.20 g di prodotto (miscela di prodotti). Si è proceduto quindi a separazione con colonna cromatografica a base di silice, utilizzando come eluente una miscela diclorometano:acetato di etile 3:7. Si sono ottenuti 0.56 g (1.78 mmol) di DPQ-OH puro.

Resa (%) = 36.70 %

CAPITOLO QUINTO

CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

In questo lavoro di internato di tesi si sono esplorati nuovi approcci e nuove strade per la sintesi di precursori inorganici polinucleari a base di rame, di titanio e di zirconio funzionalizzati con gruppi organici recanti unità polimerizzabili. Questi potranno poi servire per la sintesi di materiali ibridi di tipo inorganico-organico, data la natura dei leganti funzionalizzati con siti polimerizzabili. Lo sviluppo di nuovi materiali che coniughino le proprietà dei costituenti inorganici con le caratteristiche tipiche delle matrici organiche, rappresenta attualmente un ambito di ricerca molto interessante ed investe in modo notevole anche la ricerca applicata, visti gli evidenti vantaggi derivanti dalla combinazione di molteplici funzionalità in un unico materiale.

Sono stati sintetizzati dimeri di rame polimerici assemblati da derivati di acidi carbossilici del tiofene, dei quali si potranno esplorare in futuro proprietà magnetiche. Inoltre, tali cluster potranno essere utilizzati per preparare materiali ibridi per andare ad analizzare come le proprietà magnetiche del metallo e quelle di conduttore del politiofene possano interagire. Va tuttavia ottimizzata la procedura sperimentale dell'oxocluster di titanio al fine di superare problemi derivanti dalla elevata reattività dei reagenti. Sono anche stati sintetizzati nuovi leganti derivati dal DPQ [2,3-bis(2-piridile)chinossalina]. Particolare interesse riveste la sintesi del DPQ-OH il cui gruppo ossidrilico può fungere da gruppo funzionale per la realizzazione di matrici come il poliuretano o i poliesteri. Questi leganti potranno essere, infatti, utilizzati per sintetizzare precursori da inserire in

materiali ibridi. Per caratterizzare questi composti sono state usate tre tecniche principali: NMR, IR e diffrazione di raggi X a cristallo singolo. Queste tecniche hanno permesso la determinazione della struttura dei composti sintetizzati dando anche informazioni preziose per i progetti futuri, quali la struttura polimerica del dimero di rame. Questo aspetto è particolarmente interessante dal momento che, un precursore inorganico a base di rame, inglobato in matrice di polimero conduttore, può dare origine ad inedite proprietà funzionali.

Bibliografia

Atkins, P.W. (1990) *Physical Chemistry – 4th Fourth edition*, ed. Oxford University Press, Oxford.

Coronado, E.; *Nature*, 408, 2000, 447

Drozdowski, P.; Brożyna A.; Kubiak M.; *Polyhedron*, 23, (2004), 1785

Escuer, A.; Comas, T.; Ribas, J.; Xavier Solans G.; Zanchini C.; Gatteschi D.; *Inorg. Chim. Acta*, 162, (1989), 97

Escuer, A.; Vicente, R.; Comas, T.; Ribas, J.; Xavier Solans, G.; *Inorg. Chim. Acta*, 177, (1990), 161

Escuer, A.; Vicente, R.; Comas, T.; Ribas, J.; Xavier Solans, G.; Kumar, S.B.; *Inorg. Chim. Acta*, 286, (1999), 62-66

Escuer, A.; Vicente, R.; Comas, T.; Ribas, J.; Xavier Solans, G.; Gatteschi, D.; Zanchini, C.; *Inorg. Chim. Acta*, 181, (1991), 51

Glusker, J.P.; Trueblood, K.N. (1985) *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, New York.

Karadakov, P. B. ; Gerratt, J.; Raos, G. ; Cooper, D. L.; Raimondi, M.; Fusco, F.; Chem. Soc., Chem. Commun., (1994), 2075

Kickelbick, G.; Schubert, U.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1999), 1301

Klug, H.P.; Alexander, L.E. (1954) *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York.

Moraru, B.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Trimmel, G.; Schubert, U.; Monatshefte für Chemie 132, (2001), 993

Puchberger, M.; Holzinger, D.; Gross, S.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2002), 389

Rasmussen, S.C.; Richter, M.M.; Yi, E.; Place, H.; Brewer, K.J; Inorg. Chem., 29, (1990), 3926

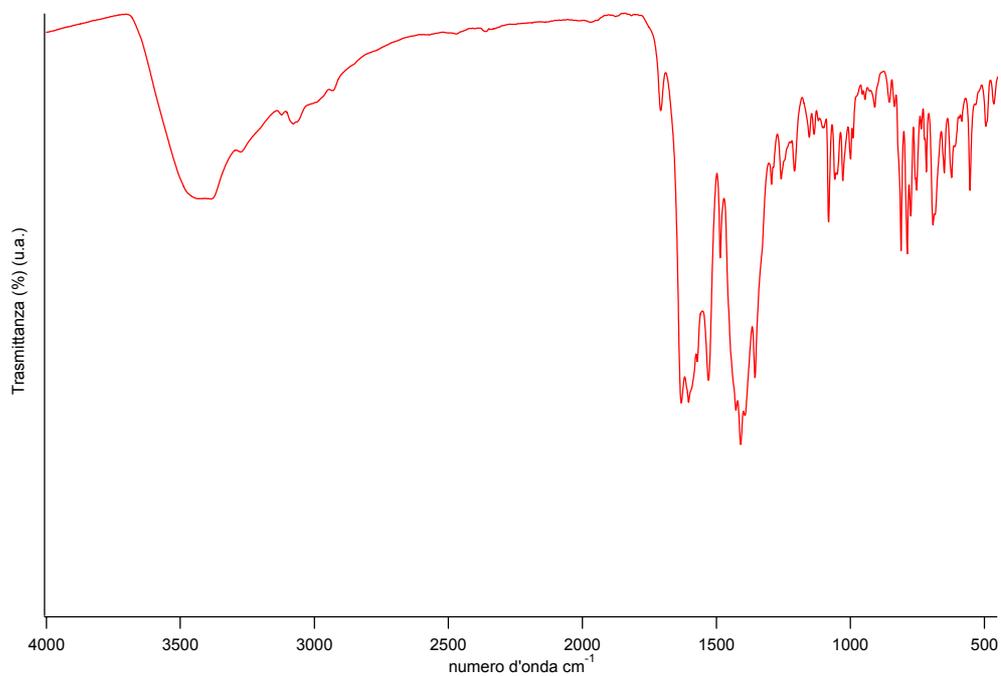
Rillema, D.P.; Taghdiri, D.G.; Jones, D.S.; Worl, L.A.; Meyer, T.J.; Levy, H.A.; Keller, C.D.; Inorg. Chem., 26, (1987), 578

Stout, G.H.; Jensen, L.H. (1989) *X-ray structure determination: a practical guide*, 2th Edition, John Wiley & Sons, New York.

Trimmel, G.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Schubert, U.; Applied Organometallic Chemistry, 15, (2001), 410

APPENDICE

Filtrato nella sintesi tra acetato di rame e legante chinossalinico
DPQ-COOH



Acetato di rame precipitato dalla sintesi con gli acidi carbossilici del
tiofene

