

Tesi di dottorato Alessandro Sini



**Università degli Studi di Sassari**  
**Dipartimento di Chimica**  
**Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze e Tecnologie Chimiche**  
**Indirizzo Scienze Chimiche**

**Sintesi, Reattività, Chiralità in Complessi di Pt(II)**

**Tesi di Dottorato di:**  
**Dott. Alessandro Sini**

**Il Supervisore**  
**Prof. Sergio Stoccoro**

**Il Coordinatore**  
**Prof. Giuseppe Baldovino Suffritti**

**XXII Ciclo, 2006-2009**

**That which does not kill us make us stronger**

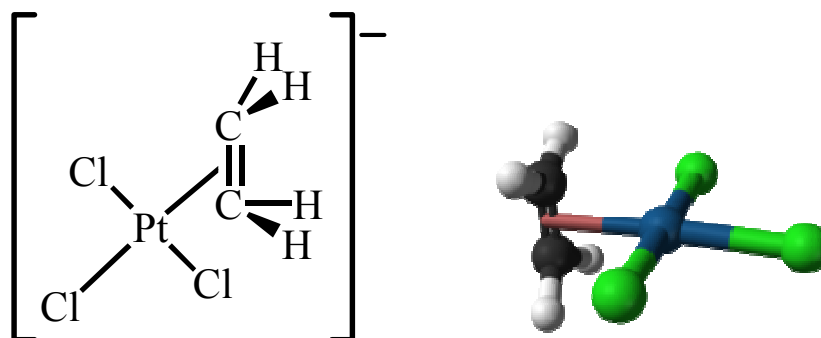
**Friedrich Wilhelm Nietzsche**

## INTRODUZIONE

Il Platino è presente in natura come elemento e le sue leghe naturali sono note da molto tempo. Le popolazioni precolombiane del Sudamerica lo usavano come sostituto dell'argento. La sua scoperta è attribuita ad Ulloa nel 1736 che lo chiamò “*platina del Pinto*” (che significa “piccolo argento del fiume Pinto”) per la sua somiglianza con l'argento. Il primo a portarlo in Europa fu però Charles Wood nel 1803<sup>1</sup>.

La chimica del platino riguarda soprattutto gli stati d'ossidazione +2 e +4 sebbene esistano alcuni composti formalmente negli stati d'ossidazione +1 e +3. Nello stato di ossidazione 0 esistono importanti gruppi di complessi<sup>1</sup> ad esempio con fosfine terziarie in cui la geometria di coordinazione è tetraedrica mentre nello stato d'ossidazione +2 e +4 è rispettivamente quasi esclusivamente quadrato planare e ottaedrica (casi in cui le configurazioni elettroniche,  $d^8$  e  $d^6$ , impongono la geometria).

Una caratteristica importante degli stati d'ossidazione +2 e +4 è che vi sono numerosi esempi di complessi metallorganici in cui il Pt è coordinato a frammenti organici (alchili ed arili) e/o molecole organiche. Il primo esempio di complesso organometallico  $\sigma$ -alchilico di Pt(IV) fu il sale di Pope  $[PtI(Me)_3]_4$ , mentre sicuramente è da citare il sale di Zeise che, grazie alla risoluzione della sua struttura, diede una notevole spinta allo sviluppo della chimica organometallica

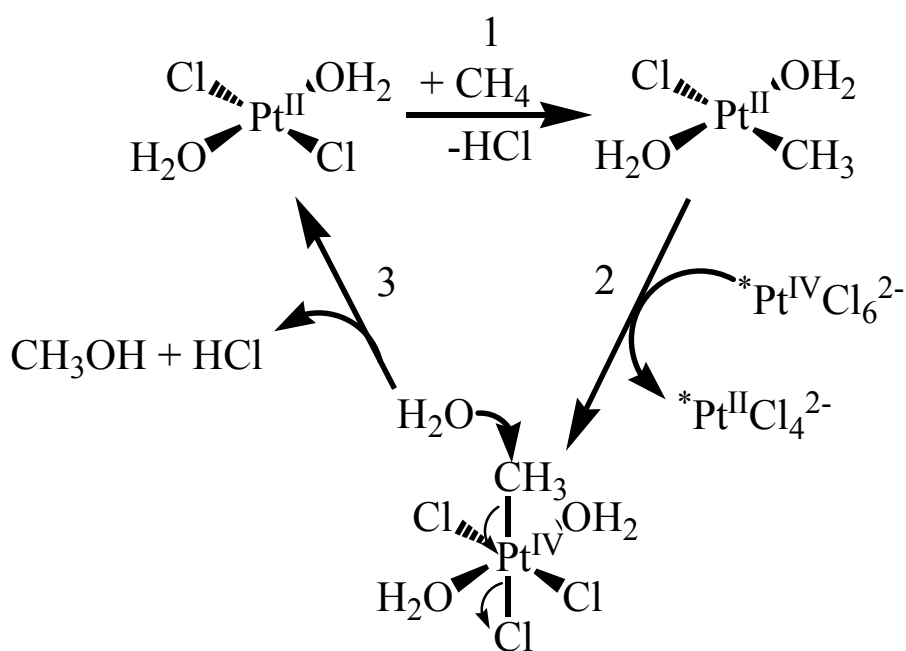


anione del sale di Zeise

In passato la presenza di ingenti giacimenti di minerali di platino in Russia determinò lo sviluppo dei primi studi sui complessi di questo metallo proprio agli albori della chimica di coordinazione. Tra questi molti riguardarono la cinetica delle reazioni di sostituzione e la scoperta del *trans*-effetto.<sup>2</sup> Infatti i composti di platino sono inerti e questo ha permesso di studiarne la cinetica con più facilità rispetto, per esempio, a palladio e nichel i cui complessi sono labili. Comunque i composti di platino trovano applicazione in vari campi tra i quali:

- catalisi
- biologia e farmacologia
- fotochimica e fotofisica

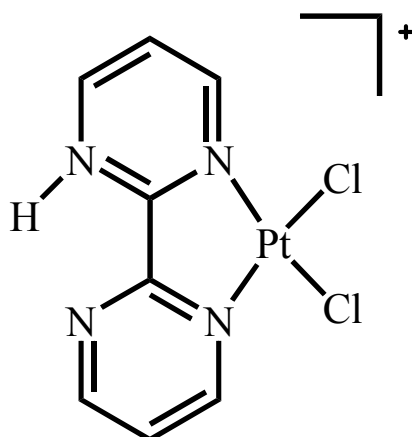
Per quanto riguarda il primo, la funzionalizzazione selettiva di legami C-H di idrocarburi<sup>3</sup> in condizioni blande è una delle sfide più difficili ed allo stesso tempo più promettenti della chimica odierna. Per funzionalizzazione s'intende una reazione che da un alcano R-H porti ad un composto R-X. Tra i sistemi catalitici che permettono non solo di attivare legami C-H, ma anche di funzionalizzarli, vi sono quelli di Pt(II). Subito dopo la scoperta che sali di platino in soluzione acquosa catalizzano lo scambio H/D negli idrocarburi saturi, fu sviluppato un ciclo catalitico basato su questo sistema, detto "ciclo di Shilov".<sup>4</sup>



Ciclo di Shilov

Quest'ultimo sistema è catalitico rispetto al Pt(II) ma molto costoso in quanto usa come ossidante il Pt(IV) in quantità stechiometrica.

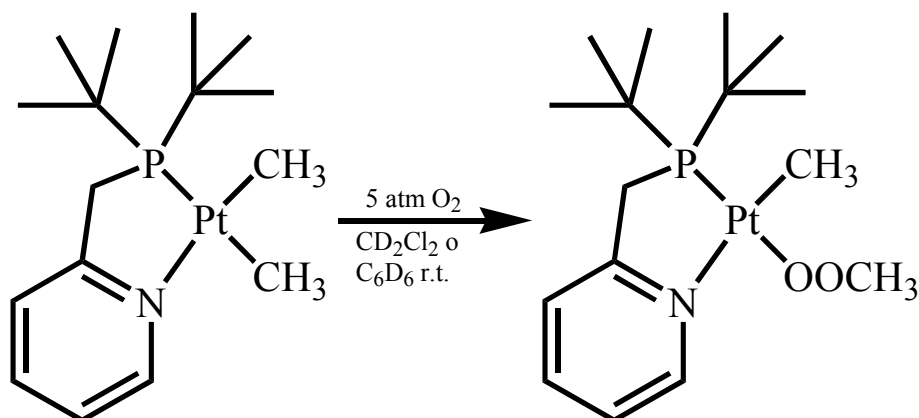
Nel 1998 è stato sintetizzato da R. Periana<sup>5</sup> un complesso di platino(II) con la biperimidina che, in presenza di acido solforico concentrato, è in grado di convertire il metano a metanolo (attraverso un intermedio di bisolfato di metile) con una resa del 70 %.



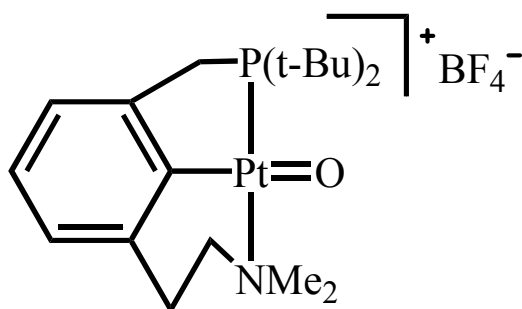
catalizzatore di Periana

Più di recente sono stati svolti altri studi sulla funzionalizzazione catalitica di alcani e su altri processi di ossidazione che mirano ad utilizzare come ossidante l'ossigeno molecolare<sup>6</sup> in quanto più economico, abbondante e non nocivo per l'ambiente. Allo scopo di ottenere la funzionalizzazione catalizzata dal platino con l'ossigeno come ossidante sono stati recentemente riportati parecchi esempi di reazioni stechiometriche di alchil complessi di platino. Specie di dialchilplatino(II) possono essere ossidate in solventi protici a idrossido complessi di platino(IV) evidenziando in alcuni casi come intermedi specie idroperosso di Pt(IV). E' stata riportato che anche la reazione di complessi alchil-idrurici di Pt(IV) con ossigeno molecolare forma idroperossocomplessi di Pt(IV) stabili. Da notare che in alcuni casi l'ossigeno non reagisce con il gruppo alchilico o arilico legato al metallo. Al contrario si osserva l'ossidazione del Pt(II) o, nel caso in cui il complesso di partenza sia un complesso alchil-idrurico di Pt(IV), l'inserzione dell'ossigeno molecolare nel legame Pt-H. Nel caso di alchil complessi di Pt(II) si ottiene

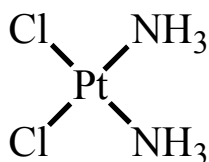
l'inserzione del diossigeno nel legame Pt-C, a dare intermedi potenzialmente importanti nello sviluppo di nuovi sistemi catalitici per la funzionalizzazione di alcani con ossigeno molecolare.<sup>3a</sup>



Un altro derivato interessante da menzionare è un ossocomplesso terminale di Pt(IV),<sup>7</sup> considerato importante intermedio in diversi processi quali l'ossidazione catalitica di molecole organiche, le trasformazioni enzimatiche ossidative e l'attivazione del diossigeno su superfici metalliche.



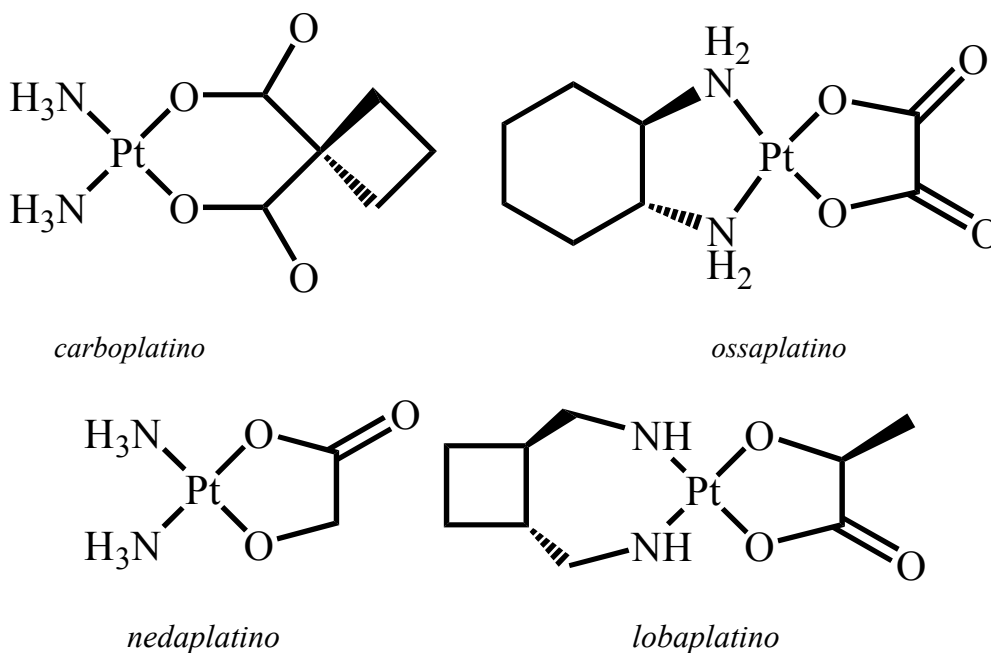
In campo biologico e farmacologico il *cisplatino* (*cis*-diamminodichloroplatino(II)) è il capostipite di una numerosa serie di composti con proprietà antitumorali, molto utilizzato essendo efficace nella cura di svariati tipi di cancro.<sup>8</sup>



*cisplatino*

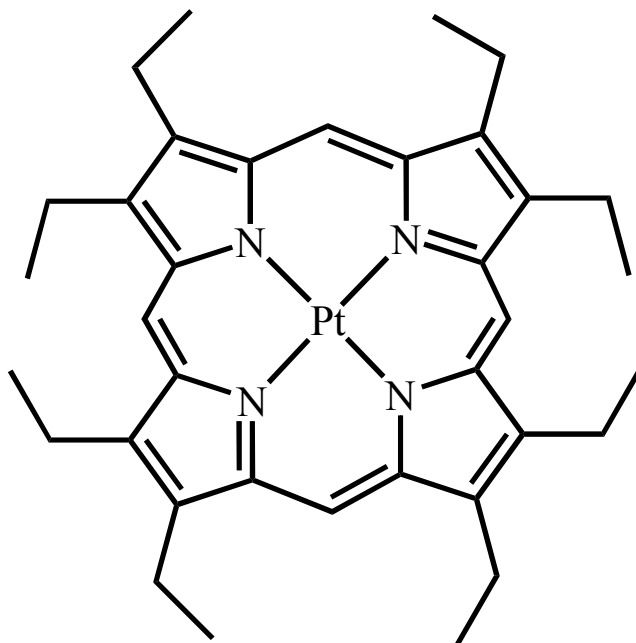
La citotossicità del cisplatino è dovuta al legame che forma con il DNA ed alla formazione di cross-link covalenti. Infatti il legame del cisplatino con il DNA causa significative distorsioni della struttura ad elica inibendo sia la replicazione che la trascrizione del DNA.<sup>9</sup> Purtroppo questo

complesso ha un'alta tossicità generale (es. nefrotossicità e neurotossicità) che causa numerosi effetti collaterali. Inoltre la sua bassa solubilità in acqua ne limita ulteriormente l'utilizzo. Per questo motivo negli ultimi trent'anni migliaia di complessi di platino sono stati sintetizzati e testati come potenziali agenti antitumorali; tra questi solo pochi sono stati approvati per l'uso clinico come ad esempio il *carboplatino*, l'*ossaplatino*, il *nedaplatino* e il *lobaplatino*.<sup>10</sup>



Considerando infine il settore della fotofisica e della fotochimica negli ultimi decenni si sono sviluppati molti studi sulle proprietà degli stati eccitati dei complessi di platino(II), soprattutto quelli riguardanti la luminescenza.<sup>11</sup> Numerosi complessi di Pt(II) con la biperidina semplice o la terpiridina non sono significativamente luminescenti a temperatura ambiente poiché gli stati d-d centrati sul metallo sono soggetti ad un'efficiente disattivazione non radiativa che causa un cammino di decadimento per lo stato emissivo. I complessi di Pt(II) con leganti ciclometallati sono invece dei buoni emettitori poiché il campo dei leganti molto forte del carbonio ciclometallato aumenta l'energia degli stati d-d, diminuendo il loro effetto disattivante. Questa strategia ha condotto a complessi di platino(II) che emettono in soluzione a temperatura ambiente, sia dagli stati di carattere principalmente  $\pi-\pi^*$ , sia dagli stati MLCT.<sup>11</sup> Questo genere di complessi trova varie applicazioni quali l'elettroluminescenza, la sensitizzazione dell'ossigeno singoletto<sup>12</sup> e gli

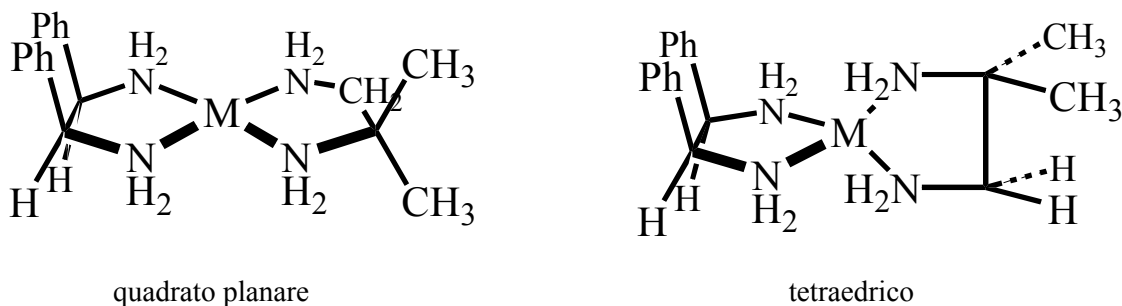
OLEDs<sup>13</sup> (organic light emitting devices). Tra i tanti esempi di complessi luminescenti di Pt(II) si può citare il PtOEP<sup>14</sup>, ottaetilporfirinplatino(II):



PtOEP

Un aspetto dei composti di coordinazione, tanto importante quanto trascurato in letteratura rispetto ai composti organici, è la *chiralità*,<sup>15</sup> sebbene recentemente ci sia stato un rinnovato interesse soprattutto nei settori della catalisi enantioselettiva, della chimica bioinorganica e della chimica supramolecolare.<sup>16</sup> Tuttavia è importante ricordare che il problema fu affrontato già agli esordi della chimica di coordinazione. Alfred Werner<sup>17</sup> per primo dimostrò che i complessi di Co(III) e Pt(IV), con sei leganti differenti o con tre leganti chelanti sono chirali a causa della geometria molecolare ottaedrica dovuta alla configurazione elettronica  $d^6$ . Al contrario i complessi di platino(II) hanno configurazione elettronica  $d^8$  e geometria quadrato planare per questo motivo raramente mostrano chiralità.<sup>18</sup> Infatti il piano di coordinazione, definito dai quattro atomi donatori dei leganti e dallo ione metallico centrale, costituisce di solito un piano di simmetria. Storicamente un'eccezione a questa regola generale fu usata per escludere che i complessi di Pt(II) e Pd(II) fossero tetraedrici.<sup>19</sup>





Come illustrato sopra, se questo complesso avesse una struttura quadrato planare non avrebbe un piano di simmetria e sarebbe quindi chirale, mentre se fosse tetraedrico avrebbe un piano di simmetria, definito dal metallo e dai due atomi di azoto dell'isobutylendiammina, e non potrebbe essere chirale. Essendo stata provata sperimentalmente l'attività ottica di questo tipo complessi, si deduce che la loro geometria deve essere quadrato planare.

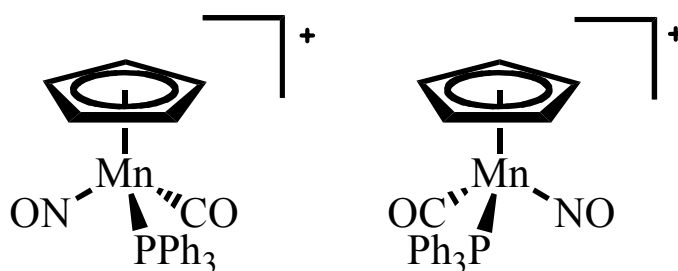
Inoltre, considerando i composti di coordinazione, si deve fare anche un discorso più ampio riguardante l'*isomeria*,<sup>20</sup> la quale può presentarsi in vari modi. Si parla infatti di *isomeri costituzionali* quando gli stessi atomi sono legati in maniera differente, mentre quando due molecole contengono gli stessi atomi legati in modo identico, ma con disposizione spaziale differente, si parla di *stereoisomeri*. Questi ultimi possono essere divisi in due classi: i *diastereoisomeri* e gli *enantiomeri*.

I diastereoisomeri sono stereoisomeri che non sono l'uno l'immagine speculare dell'altro. I diastereoisomeri hanno caratteristiche chimiche e fisiche diverse; un esempio noto a questo proposito sono i diastereoisomeri *cis* e *trans* del diamminodichloroplatino(II); il primo, precedentemente menzionato, è un agente antitumorale mentre il secondo non ha usi terapeutici.

Gli enantiomeri sono stereoisomeri che sono l'immagine speculare, non sovrapponibile, l'uno dell'altro. Questo significa che gli enantiomeri sono privi di un piano di simmetria o di un centro d'inversione ovvero, più in generale, di un asse di rotazione impropria: si parla in questo caso di molecole chirali.

Si può quindi definire *chirale* una molecola che non è sovrapponibile alla sua immagine speculare, in caso contrario la molecola è invece *achirale*. Nei composti di coordinazione la

chiralità può essere dovuta a diversi fattori. Nella maggior parte dei casi la presenza di un centro stereogenico (singolo e configurazionalmente stabile) è una condizione sufficiente, ma non necessaria, per la chiralità (*chiralità centrale*). Generalmente si pensa che questo tipo di chiralità riguardi la chimica organica ma in realtà anche un metallo può essere un centro di chiralità come, per esempio, il complesso di Mn(I) con quattro leganti diversi e geometria di coordinazione tetraedrica, mostrato in figura, del quale esistono due enantiomeri:



Ad ogni modo la chiralità può esistere anche in molecole prive di centri chirali. Esistono infatti molecole che possiedono assi di chiralità (*chiralità assiale* o *elicale*) o piani di chiralità (*chiralità planare*). Nel primo caso la chiralità può, per esempio, essere dovuta alla rotazione impedita intorno ad un singolo legame (*atropoisomeria*).<sup>21</sup> Il secondo caso, la presenza di un piano di chiralità, è meno semplice e chiaro della chiralità centrale o della chiralità assiale. Il piano di chiralità è un piano che contiene il maggior numero possibile di atomi della molecola ma non tutti; infatti la chiralità è dovuta solamente al fatto che almeno un atomo o un gruppo di atomi (di solito più di uno) non è contenuto nel piano di chiralità.

Di conseguenza in questi sistemi è possibile avere complessi chirali partendo da complessi achirali in diversi modi:

- utilizzando leganti chirali;
- utilizzando leganti achirali nella sintesi di complessi a chiralità centrale, assiale o planare;
- combinando i due metodi precedenti ovvero utilizzando leganti chirali nella sintesi di complessi a chiralità centrale, assiale o planare.

Tra i molti complessi di platino che mostrano le caratteristiche sopraccitate molti contengono leganti azotati; per questo motivo durante il dottorato mi sono occupato prevalentemente di complessi di platino con leganti azotati in particolare contenenti nuclei piridinici.

Durante la mia tesi di laurea avevo osservato che i complessi di cui mi occupavo con piridine sostituite in alfa mostravano chiralità (nello spettro  $^1\text{H}$  NMR i metili del dimetilsolfossido legato al Pt erano diastereotopici) quindi inizialmente ho voluto proseguire il lavoro per approfondire questo particolare aspetto.

In seguito, sempre durante il primo anno di dottorato, ho svolto un periodo di studio e ricerca presso il laboratorio del Prof. P. Rigo dell'Università degli Studi di Udine dove mi sono invece occupato di complessi di Pt(II) con la dicicloesilxililfosfina e la difenilxililfosfina.

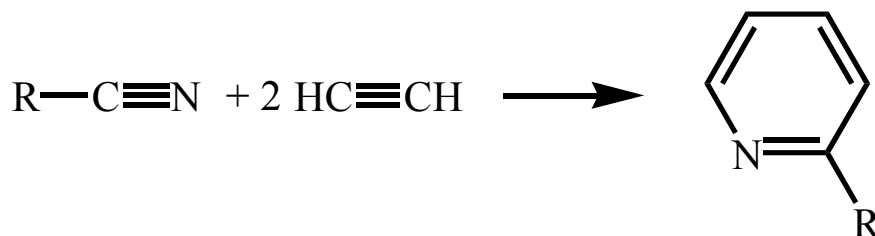
Tornato a Sassari ho ripreso il mio lavoro con i leganti piridinici ed ho sintetizzato complessi con la S-(-)-nicotina (che può essere considerata una piridina sostituita in beta) un legante interessante in quanto chirale e biologicamente attivo. Successivamente ho sintetizzato una piridina chirale, la S-(-)-2-metossietilpiridina, che mi ha permesso di ottenere complessi chirali sia per chiralità centrale che assiale. Un altro legante da me sintetizzato è stato l'1,2-bis(2-piridil)benzene con il quale ho potuto preparare complessi a chiralità planare.

Infine mi sono occupato di chiarire alcuni aspetti riguardanti le reazioni col monossido di carbonio di una serie di complessi con la 2,2'-bipiridina e 6-metil-2,2'-bipiridina.

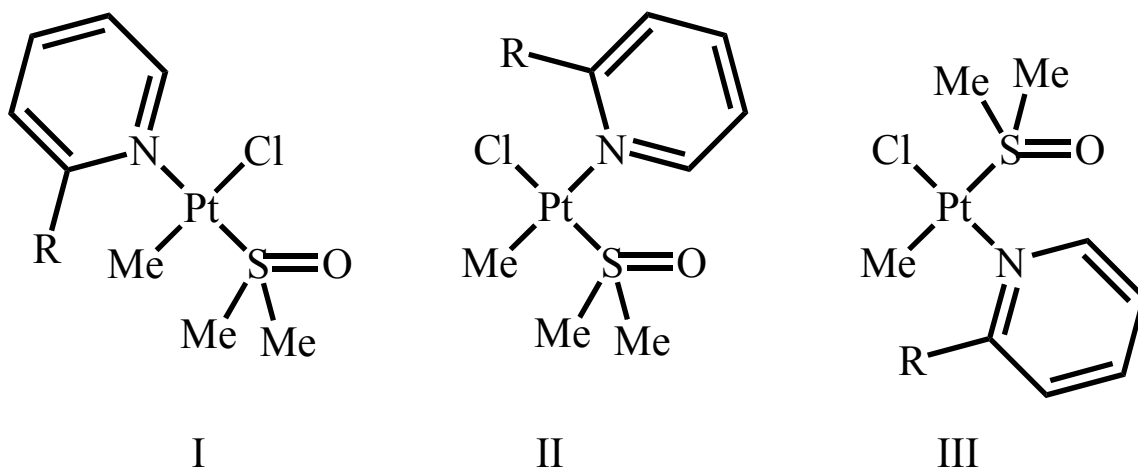
## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Complessi con le 2-R-piridine

Nella prima parte del dottorato ho proseguito il mio lavoro di tesi di laurea, che aveva riguardato la sintesi e lo studio di alcuni nuovi complessi organometallici di Pt(II) con piridine sostituite in posizione 2.<sup>22</sup> L'intermedio di platino di partenza è stato il *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)], del quale è stata messa a punto la sintesi.<sup>23</sup> I leganti sono stati per la maggior parte sintetizzati per ciclotrimerizzazione del corrispondente nitrile con acetilene sotto pressione in presenza del catalizzatore di Bonnemman (R= 2,6-xilile, *o*-tolile, *m*-tolile, mesitile).<sup>24</sup>



La reazione con le 2-R-piridine (R= *m*-tolile; mesitile; benzile; vinile; etile; *iso*-propile; neopentile; *tert*-butile) ha portato alla formazione di addotti 1:1 [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] (R= *m*-tolile **1**; mesitile **2**; benzile **3**; vinile **4**; etile **5**; *iso*-propile **6**; *neo*-pentile **7**; *tert*-butile **8**) anche operando in eccesso di legante. Questo è molto probabilmente dovuto al fatto che la perdita della prima molecola di DMSO rende la seconda più  $\pi$  acida, portando ad un legame più forte con il centro metallico e rendendone più difficile la sostituzione. Gli addotti sono stati estesamente analizzati e caratterizzati per via spettroscopica, in particolare <sup>1</sup>H NMR. Lo spettro protonico evidenzia che dei tre possibili isomeri geometrici, *trans*-Me-Pt-Cl (o *cis*-(C,N)), *trans*-Me-Pt-py<sup>R</sup> (o *trans*-(C,N)) e *trans*-Me-Pt-DMSO, che i derivati [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] possono avere, solo il primo è sempre presente in soluzione, come si può facilmente prevedere dal fatto che si trovano in *trans* il gruppo a più alta *trans* influenza (CH<sub>3</sub>) con quello con la *trans* influenza più bassa (Cl):



Il secondo è presente in tracce solamente nei casi in cui il sostituito della piridina è aromatico (R= *m*-tolile, mesitile, benzile) mentre il terzo non è mai stato osservato. Con la piridina vinilica e con quelle alchiliche il primo isomero è quindi l'unico presente in soluzione. Un discorso a parte merita il complesso **8**, quello con la *tert*-butilpiridina, ottenuto con bassissima resa molto probabilmente a causa dell'elevato ingombro sterico del sostituito.

In particolare negli spettri  $^1\text{H}$  NMR, registrati a temperatura ambiente, si osservano due segnali per i gruppi metilici del DMSO (complessi **1-8**) e del sostituito isopropilico (**6**), così come per i protoni geminali del gruppo benzile, etile e neopentile (**3, 5, 7** rispettivamente): in altre parole si tratta di gruppi di protoni *diastereotopici*.<sup>25</sup> Il fatto che si osservino dei protoni diastereotopici non è banale e affinché questo accada sono necessarie due condizioni ovvero natura non simmetrica dei leganti piridinici e rotazione bloccata dell'anello piridinico intorno al legame Pt-N. In questo modo il complesso risulta essere chirale, con chiralità di tipo assiale (chiralità che i chimici organici chiamano atropoisomeria) almeno nella scala di tempo NMR. Non sempre la spia di chiralità, dei protoni diastereotopici, è evidente poiché può sempre capitare che i protoni diastereotopici casualmente siano coincidenti come succede per l'addotto con la 2-etilpiridina, **5**, nel caso in cui si registri lo spettro  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . In questo solvente si osserva un singoletto con satelliti a  $\delta$  3.44, integrante per sei protoni, relativo ai metili del DMSO ( $^3J_{\text{Pt-H}} = 26.6$  Hz) ed un multipletto a  $\delta$  3.48 integrante per due protoni relativo ai protoni del gruppo  $\text{CH}_2$ . "Titoloando con benzene deuterato" o addirittura registrando direttamente lo spettro in benzene deuterato si possono invece

osservare due singoletti con satelliti a  $\delta$  3.15 e 3.11, integranti entrambi per tre protoni, attribuibili ai metili del DMSO ( $^3J_{\text{Pt-H}} = 27.1$  e  $26.4$  Hz rispettivamente) e due multipletti a  $\delta$  3.52 e 3.36 integranti ciascuno per un protone ed attribuibili ai protoni del  $\text{CH}_2$  del gruppo etilico. Irraggiando i protoni del gruppo  $\text{CH}_3$  dell'etile, i segnali dei protoni geminali del gruppo  $\text{CH}_2$  appaiono come rami di un sistema di spin AB.

Del complesso **4**, con la vinilpiridina, è stata risolta la struttura mediante diffrazione ai raggi X che ha confermato i dati analitici e spettroscopici.

QuickTime™ e un  
decompressore  
sono necessari per visualizzare quest'immagine.

**ORTEP di 4. Distanze (Å) ed angoli selezionati (°):** Pt-C= 2.045, Pt-S= 2.184, Pt-Cl= 2.408, Pt-N= 2.066; C<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>N= 86.55, N<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>Cl= 89.38, Cl<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>S= 91.44, S<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>C= 92.64.

Nella struttura lo ione metallico presenta l'attesa geometria quadrato planare con angoli e distanze nella norma e confrontabili con quelle di sistemi simili. La distanza Pt-Cl di *ca.* 2.41 Å è da razionalizzare in termini dell'elevata influenza *trans* del gruppo metile. Il legante piridinico si dispone quasi perpendicolarmente rispetto al piano di coordinazione, come in altri casi presenti in letteratura, a causa della tendenza del legante a attenuare l'ingombro sterico cercando però di favorire una debole interazione di tipo  $\pi$ , tra legante e metallo, che sarebbe nulla con una disposizione perfettamente perpendicolare.

Come già detto aggiungendo  $\text{py}^{\text{R}}$  in eccesso a  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{py}^{\text{R}})\text{Cl}(\text{Me})]$  non avviene alcuna ulteriore reazione di sostituzione. Il DMSO può invece essere sostituito dal CO, facendo gorgogliare il gas in una soluzione dell'addotto in diclorometano, per ottenere nuovi complessi di formula  $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{py}^{\text{R}})\text{Cl}(\text{Me})]$  (R=2-xilile, **9**, 2-etile **10**). Anche in questo caso i dati  $^1\text{H}$  NMR suggeriscono la presenza in soluzione di un solo isomero geometrico (*trans*-Me-Pt- $\text{py}^{\text{R}}$ ) e la rotazione libera intorno al legame Pt-N, dovuta molto probabilmente all'elevata *trans*-influenza del metile legato al Pt. Di conseguenza, sempre in riferimento alla scala temporale NMR, nel caso di questi composti non possiamo parlare di molecole chirali. Del complesso **9** è stata risolta la struttura ai raggi X che conferma la disposizione prima formulata in base ai dati analitici e spettroscopici.

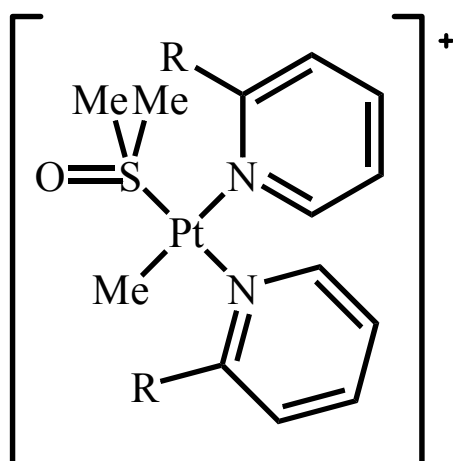
QuickTime™ e un  
decompressore  
sono necessari per visualizzare quest'immagine.

**ORTEP di 9. Distanze (Å) ed angoli selezionati (°):** Pt-C(Me)= 2.072, Pt-C(CO)= 1.813, Pt-Cl= 2.309, Pt-N= 2.161; C(Me)<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>Cl=89.65, Cl<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>N=88.26, N<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>C(CO)=97.51, C(CO)<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>C(Me)= 84.65.

Oltre all'attesa geometria quadrato planare intorno al platino, in questo caso si può osservare una inversione di configurazione rispetto al composto di partenza. Il legante Me si trova ora contro la piridina ed il CO va a collocarsi in *trans* al cloruro. Dal valore della distanza Pt-Cl di *ca.* 2.31 Å

possiamo stabilire che l'influenza *trans* del metile è superiore a quella del carbonile (cfr. con Pt-Cl=2.41 per il cloro in *trans* al metile nella specie **4**). Infine anche in questo caso la piridina è disposta quasi perpendicolarmente al piano di coordinazione. Purtroppo non è stato possibile isolare in stato solido il complesso **10** a causa della forte tendenza a decomporsi.

Allo scopo di ottenere l'attivazione di legami C-H sui sostituenti dei leganti piridinici, il complesso [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] (R= arile) erano stati trattati con Ag[PF<sub>6</sub>] in diclorometano o, alternativamente, in acetone. Non era stata riscontrata alcuna attivazione di legami C-H ed erano state ottenute invece delle inattese specie cationiche formulate come [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)<sub>2</sub>(Me)]<sup>+</sup> con due leganti piridinici in posizione *cis*, come era stato evidenziato dai dati analitici e di spettroscopia <sup>1</sup>H NMR.



Non si era riusciti a spiegare il perché di questa reazione neppure con la ricerca in letteratura di reazioni simili. L'unica ipotesi che avevamo potuto fare era che una volta astratto lo ione cloruro lo spostamento di piridina da una specie all'altra poteva risultare favorito da interazioni  $\pi$ - $\pi$  dei nuclei piridinici e nuclei aromatici dei sostituenti delle piridine stesse (non per niente delle due possibili geometrie quella che si otteneva era la *cis* nonostante l'ingombro sterico di questi leganti).

Visto l'andamento di quest'ultima reazione si è pensato di sintetizzare complessi con due leganti piridinici facendo reagire gli addotti [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] con Ag[PF<sub>6</sub>] in presenza di una mole di piridina. Si è messa a punto una strategia per ottenere complessi cationici con due piridine



uguali o con con due piridine diverse. Sono stati isolati e caratterizzati nuovi complessi  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{py}^{\text{R}})_2(\text{Me})][\text{PF}_6]$ , R= 2-*o*-tolile **11**, R= 2-*p*-tolile **12**, R= 2-*m*-tolile **13**, R= 2-mesitile **14**, R=2-etile **15**, ed il termine “misto”  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{py}^{\text{R}})(\text{py}^{\text{R}'}) (\text{Me})][\text{PF}_6]$ , R= 2-xilile, R'= 2-*p*-tolile **16** nel quale la 2-xililpiridina è in *trans* al DMSO e la 2-*p*-tolilpiridina in *trans* al Me. In tutti questi i complessi le piridine si trovano sempre in *cis* con i sostituenti disposti head to tail, ovvero uno sopra ed uno sotto il piano di coordinazione, come facilmente evidenziabile ad esempio nel caso del derivato **14**, dallo shift dei protoni metilici in posizione 2 e 6 dei sostituenti arilici.

La risoluzione delle strutture ai raggi X del complesso con le due 2-(*o*-tolil)piridina, **11**, e di quello con la 2-(2,6-xilil)piridina e con la 2-(*p*-tolil)piridina, **16** ha confermato appieno i dati NMR.

QuickTime™ e un  
decompressore  
sono necessari per visualizzare quest'immagine.

**ORTEP di 11. Distanze (Å) ed angoli selezionati (°):** Pt-C= 2.057, Pt-S= 2.158, Pt-N<sub>1</sub>(*trans*Me)= 2.135, Pt-N<sub>2</sub>(*trans*-S)= 2.082; N<sub>1</sub>^Pt^N<sub>2</sub>= 89.22, N<sub>2</sub>^Pt^C= 90.73, C^Pt^S= 88.68, S^Pt^N<sub>1</sub>=92.64.

QuickTime™ e un  
decompressore  
sono necessari per visualizzare quest'immagine.

**ORTEP di 16. Distanze (Å) ed angoli selezionati (°):** Pt-C= 2.045, Pt-S= 2.187, Pt-N<sub>1</sub>(*trans*-S)= 2.072, Pt-N<sub>2</sub>(*trans*-Me)= 2.152; N<sub>1</sub>^Pt^N<sub>2</sub>= 92.01, N<sub>1</sub>^Pt^C= 86.66, C^Pt^S= 89.33, S^Pt^N<sub>2</sub>= 92.00.

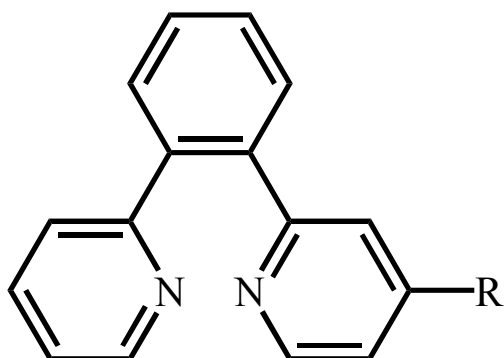
Le due strutture confermano la disposizione *cis* dei due leganti piridinici head to tail favorita da interazioni  $\pi$ - $\pi$  degli anelli aromatici. Come è evidente da un confronto delle due distanze Pt-N la *trans*-influenza del metile è superiore a quella del DMSO.

Anche per questi derivati cationici si è osservata la rotazione impedita dei nuclei piridinici intorno al legame Pt-N, come evidenziato, negli spettri <sup>1</sup>H NMR, da due distinti segnali per i metili dei DMSO. Anche in questo caso la presenza di metili diastereotopici è una spia della chiralità dei complessi (sempre nella scala di tempo NMR), una chiralità di tipo assiale per cui valgono le considerazioni fatte precedentemente nel caso degli addotti neutri con la sostanziale differenza che per questi complessi sono presenti due elementi di chiralità (due assi di chiralità). Per questo motivo sono possibili quattro stereoisomeri (*MM*, *PP*, *MP*, *PM*: per il significato di questi descrittori di chiralità vedi dopo nei complessi con la nicotina): in tutti i casi, tranne il complesso **15** con la 2-etilpiridina, l'analisi <sup>1</sup>H NMR evidenzia un solo set di segnali attribuibili ad una delle due coppie di

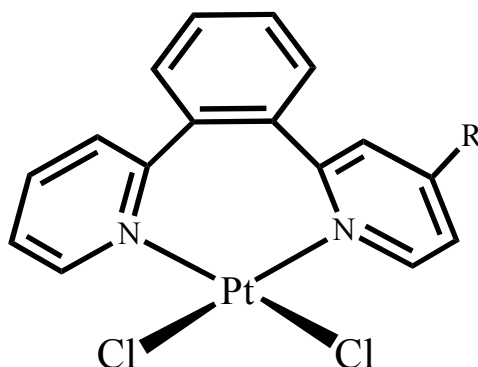
enantiomeri. Nel caso del composto **15** invece ci sono due set di segnali attribuibili alle due coppie di enantiomeri, in relazione diastereomerica tra esse. Questo fatto è ascrivibile in questo caso alla mancanza di interazioni  $\pi$ - $\pi$  dei due leganti piridinici.

## Complessi con 1,2-bis(2-piridil)benzene

Avendo quasi per caso sintetizzato complessi a chiralità assiale ci siamo posti l'obiettivo di ottenere complessi a *chiralità planare* con leganti achirali. Da quanto osservato in precedenza per ottenere derivati chirali sono necessari opportuni leganti non simmetrici. Tra questi abbiamo ritenuto un buon candidato il legante bidentato, potenzialmente chelante, 1,2-bis(2-piridil)benzene monosostituito (dpb-R):

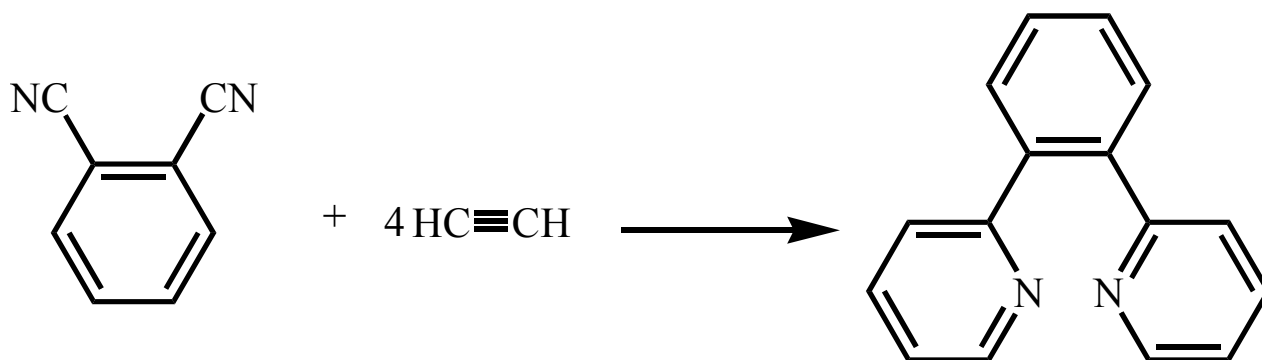


perché una coordinazione chelata porterebbe l'anello aromatico centrale fuori dal piano di coordinazione, come è possibile evidenziare dalla costruzione di un modellino molecolare del complesso chelato di platino(II) qui riportato:



Risultando però piuttosto complessa la sintesi di questo legante non simmetrico, si è preferito sintetizzare dapprima il legante più semplice senza sostituenti ed eseguire alcune prove di coordinazione sul platino in quanto la reattività del dpb con ioni di metalli di transizione è poco conosciuta: non ci risultano complessi di Pt(II) con questo legante.<sup>26</sup>

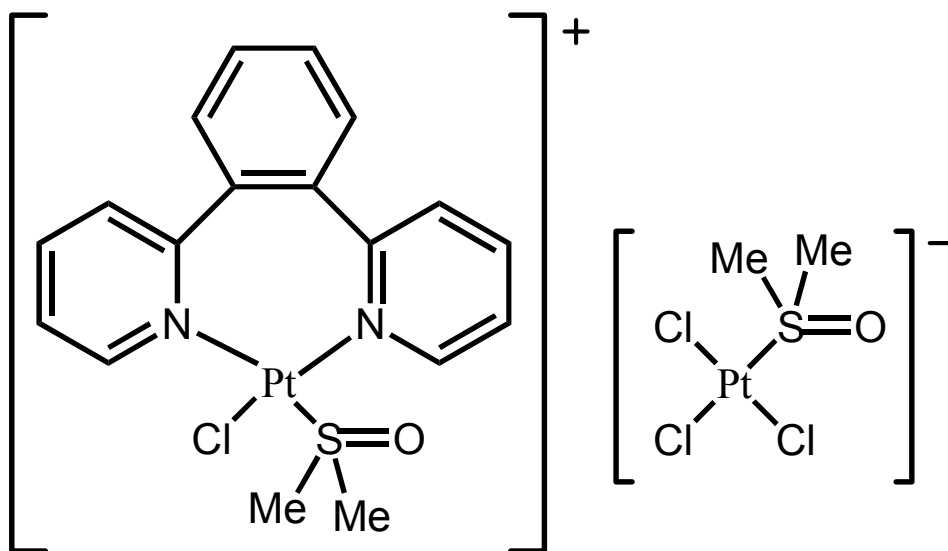
Il dpb è stato sintetizzato a partire dall'1,2-dicianobenzene per ciclotrimerizzazione con acetilene sotto pressione (13 atm) in presenza del catalizzatore di Bonnemann, con una sintesi differente da quanto riportato in letteratura.



La prima reazione effettuata è stata quella del *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] con il dpb, in diclorometano, a temperatura ambiente. La miscela di reazione evolve da un'iniziale sospensione ad una soluzione di colore giallo da cui, dopo circa un'ora, (il tempo di reazione favorisce la resa del prodotto finale) inizia a precipitare una polvere di colore giallo pallido. Il precipitato dopo essere stato recuperato, lavato con etere e seccato sotto vuoto costituisce il primo taglio mentre un secondo taglio si ottiene elaborando la soluzione delle acque madri. Le analisi elementari e gli spettri <sup>1</sup>H NMR in DMSO deuterato del primo campione danno ragione della formulazione del complesso chelato [Pt(dpbc)<sub>2</sub>], (**17**). Nello spettro i sei segnali nella zona dei protoni aromatici, attribuibili ai dodici protoni del legante e leggermente spostati rispetto a quelli del legante libero, evidenziano la presenza di un sistema simmetrico contenente quindi un piano simmetria che preclude la chiralità del composto. Un'altra particolarità dello spettro è l'assenza delle satelliti del segnale del protone H6 a 8.92 ppm (quello in orto all'azoto piridinico). Attribuendo questo fatto ad un fenomeno di

scambio col solvente DMSO lo spettro  $^1\text{H}$  NMR di **17** è stato registrato in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (in cui il composto è risultato poco solubile) e dopo molti accumuli è stato possibile vedere il segnale del protone H6 con le sue satelliti ( $^3J_{\text{Pt-H}} = 47.2$  Hz), come conferma di quanto supposto.

Chiedendoci cosa avvenisse prima della formazione del precipitato abbiamo pensato di elaborare la reazione dopo 30 minuti ottenendo un composto sotto forma di polvere gialla. Nello spettro  $^1\text{H}$  NMR, nella zona aromatica, sono presenti i segnali del legante dpb; in questo caso poiché si contano più di sei segnali per i dodici protoni aromatici si può dedurre che il sistema non è più simmetrico come prima. A campi più alti, tra  $\delta$  3.70 e  $\delta$  3.00 nella zona dei metili dei solfossidi sono presenti tre segnali (uno integrante per sei protoni e due integranti per tre protoni ciascuno), ognuno accoppiato con il platino. Pensando inizialmente che si trattasse di una miscela di composti abbiamo ricristallizzato il campione più volte ottenendo sempre lo stesso spettro  $^1\text{H}$  NMR avente gli stessi valori di integrale. Abbiamo allora formulato il composto come  $[\text{Pt}(\text{dpb})(\text{DMSO})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]$  (**18**):



Per confermare l'isolamento di un tale intermedio ionico la reazione precedente è stata ripetuta in presenza di un eccesso di  $\text{K}[\text{PF}_6]$  allo scopo di ottenere lo scambio dell'anione complesso,  $[\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]$ , con  $[\text{PF}_6]^-$ . Effettivamente elaborando la reazione dopo trenta minuti si isola il complesso  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{dpb})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ , **19**, nel cui spettro  $^1\text{H}$  NMR manca il segnale relativo al

solfossido (quello con valore di integrale uguale a sei) dell'anione e con uno spettro del  $^{31}\text{P}$  caratterizzato dalla presenza del multipletto a  $\delta$  -143.3 tipico dell'anione  $[\text{PF}_6]^-$ .

Dopo questo risultato è stato possibile attribuire con certezza i tre segnali relativi ai metili del DMSO presenti nello spettro della specie **18**: quello a  $\delta$  3.37 con una  $^3J_{\text{Pt-H}}$  di 21.4 Hz integra il doppio rispetto agli altri due e corrisponde ai due metili del DMSO dell'anione mentre gli altri due segnali a  $\delta$  3.62 e 3.07, entrambi con  $^3J_{\text{Pt-H}}$  di circa 20 Hz, integrano per tre protoni ciascuno e si riferiscono ai metili del DMSO del catione che sono quindi *diastereotopici*. Questo significa che il catione di **18** è chirale e più precisamente possiede una *chiralità planare* dovuta alla conformazione spaziale che assume il legante bidentato nella chelazione ed al fatto che gli altri due leganti, Cl e DMSO, che chiudono la sfera di coordinazione dello ione Pt(II), sono differenti, impedendo la presenza di un piano di simmetria. Naturalmente anche per il catione del composto **19** possiamo per le stesse motivazioni parlare di chiralità planare. Numerosi tentativi di ottenere cristalli adatti per l'analisi cristallografica ai raggi X non hanno avuto finora successo.

A questo punto si è pensato di cambiare il precursore di platino per cui il dpb è stato fatto reagire con il meno simmetrico *trans*- $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}(\text{Me})]$  a temperatura ambiente, in diclorometano ottenendo una soluzione che, elaborata dopo 20 ore, ha portato all'isolamento di un composto che su basi analitiche e spettroscopiche è stato formulato come  $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}(\text{Me})]$ , **20**. Dallo spettro  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  si può dedurre che la molecola non è simmetrica (due segnali per i protoni in alfa ai due atomi di azoto: uno a  $\delta$  8.86 con  $^3J_{\text{Pt-H}} = 61.5$  Hz azoto in *trans* al cloro e uno a  $\delta$  8.86  $^3J_{\text{Pt-H}}$  non valutabile azoto in *trans* al metile); inoltre è presente il segnale del metile legato al Pt a  $\delta$  0.69 ( $^2J_{\text{Pt-H}} = 78.5$  Hz). La mancanza di un piano di simmetria dovuto alla presenza dei due leganti differenti (Cl e Me) fa sì che questo complesso chelato **20** non sia sovrapponibile alla sua immagine speculare ed è quindi chirale: purtroppo a differenza dei complessi **18** e **19**, dove i metili del DMSO diastereotopici rappresentano una spia della chiralità, in **20** tale spia viene a mancare per cui la chiralità può essere solamente supposta almeno in soluzione.

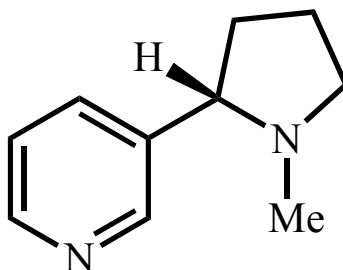
La reazione successiva è stata quella del dpb con un terzo diverso composto di platino(II) il derivato simmetrico ed elettronricco *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>]. In questo caso i tempi di reazione sono stati più brevi perchè elaborando la reazione dopo trenta minuti è stato possibile isolare il composto chelato **21**, formulato come [Pt(dpb)(Me)<sub>2</sub>] in base ai dati analitici e spettroscopici. Lo spettro <sup>1</sup>H NMR dà ragione di una specie simmetrica come deducibile dalla presenza di sei segnali nella zona aromatica attribuibili ai dodici protoni del legante dpb coordinato ed un solo segnale, integrante per sei protoni, accoppiato col Pt (<sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> di 85.5 Hz) relativo ai metili coordinati al metallo. La presenza di un piano di simmetria che tagli perpendicolarmente la molecola in due esclude la chiralità della specie.

In conclusione i fattori determinanti per la chiralità di questi derivati sono due. Il primo è la conformazione rigida del ciclo a sette termini per cui l'anello aromatico centrale del legante viene a trovarsi fuori dal piano di coordinazione dello ione Pt(II). Il secondo è che gli altri due leganti siano differenti per evitare la presenza di un piano di simmetria che impedisce la chiralità. Inoltre è auspicabile la presenza nei complessi di una spia di chiralità come per esempio il DMSO coordinato nei complessi **18** e **19**. Sarà nostro compito per il prossimo futuro sintetizzare un legante dpb-R in cui il sistema contenga ad esempio due protoni geminali capaci di mostrarsi diastereotopici quando il complesso diventa chirale.

### **Complessi con la S(-)-nicotina**

La S(-)-nicotina (= nic) [S(-)-3-(1-metil-2-pirrolidinil)piridina] è un noto alcaloide diffuso in natura nella pianta del tabacco (*Nicotiana tabacum*), concentrata particolarmente sulle foglie. In letteratura non sono molti i complessi dei metalli di transizione con la nicotina; tra i più recenti vi sono complessi della nicotina con lantanoidi<sup>27</sup> e derivati di Rh(III) che mostrano una certa attività antibatterica.<sup>28</sup> Non sono invece stati sintetizzati derivati di Pt con la nicotina ma sono noti solo alcuni complessi con amminometilnicotinato e isonicotinato.<sup>29</sup>

La nicotina può essere considerata una piridina sostituita in posizione 3 con un gruppo 2-N-metilpirrolidinico; il centro stereogenico si trova su uno degli atomi di carbonio dell'anello pirrolidinico.



S-(-)-nicotina

I complessi con le 2-R-piridine dei quali si è discusso precedentemente sono composti chirali con *chiralità assiale*. Tramite spettroscopia  $^1\text{H}$  NMR a temperatura ambiente, è stata osservata la rotazione impedita dell'anello piridinico intorno al legame Pt-N, che determina la formazione di atropoisomeri evidenziabili dalla presenza di due segnali distinti relativi ai metili del DMSO (metili diastereotopici). Considerando la “somiglianza” della nicotina con le 2-R-piridine abbiamo pensato che i complessi ottenuti con la nicotina avrebbero potuto mostrare *chiralità assiale* nella scala di tempo NMR. I descrittori di chiralità assiale sono *M* (o *aR*) e *P* (o *aS*) e poiché della nicotina è stato utilizzato un solo enantiomero, quello S, il composto finale con due elementi di chiralità potrà essere presente come miscela di due diastereoisomeri, *M/S* e *P/S* (o *aR/S* e *aS/S*) eventualmente separabili ad esempio per cristallizzazione frazionata.

In analogia con i composti con le 2-R-piridine come intermedio di Pt(II), inizialmente, è stato scelto il *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] da cui per reazione con la S-nicotina in diclorometano a temperatura ambiente, si ottiene l'adotto 1:1 [Pt(DMSO)(nic)Cl(Me)], (**22**), anche operando in eccesso di nicotina. Anche in questo caso dei tre possibili isomeri geometrici *trans*-Me-Pt-Cl, *trans*-Me-Pt-nic e *trans*-Me-Pt-DMSO si forma solo il primo come evidenziato dall'analisi dello spettro  $^1\text{H}$  NMR. Il complesso **22** è piuttosto difficile da isolare allo stato solido perché, come per altri composti con la nicotina descritti in letteratura, tende a formare un olio dal quale solo dopo numerosi lavaggi con etere dietilico e n-pentano si riesce ad ottenere il prodotto come polvere



bianca. Il composto **22**, molto simile agli addotti con le 2-R-piridine, dovrebbe mostrare chiralità assiale a causa della rotazione impedita lungo l'asse Pt-N. Sempre nello spettro  $^1\text{H}$  NMR, registrato in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  i metili del DMSO non sono diastereotopici mostrando un segnale unico integrante per sei protoni; fatto confermato registrando lo spettro in benzene deuterato. La mancanza di protoni diastereotopici significa che la rotazione dell'anello piridinico della nicotina attorno al legame Pt-N non è impedita nella scala di tempo NMR probabilmente a causa del fatto che la nicotina è una piridina sostituita in posizione 3, condizione non sufficiente a bloccare la rotazione attorno al legame Pt-N. Ad ogni modo in fase solida la situazione risulta essere differente perché le rotazioni intorno ai legami sono bloccate e si dovrebbero poter individuare i due *diastereoisomeri* attesi. La risoluzione della struttura ai raggi X del composto **22** ha confermato la formulazione proposta su basi analitiche e spettroscopiche. La struttura risulta un po' disordinata nel centro stereogenico del legante coordinato e sono in corso tentativi per ottenere cristalli migliori tali da far ottenere una migliore struttura.

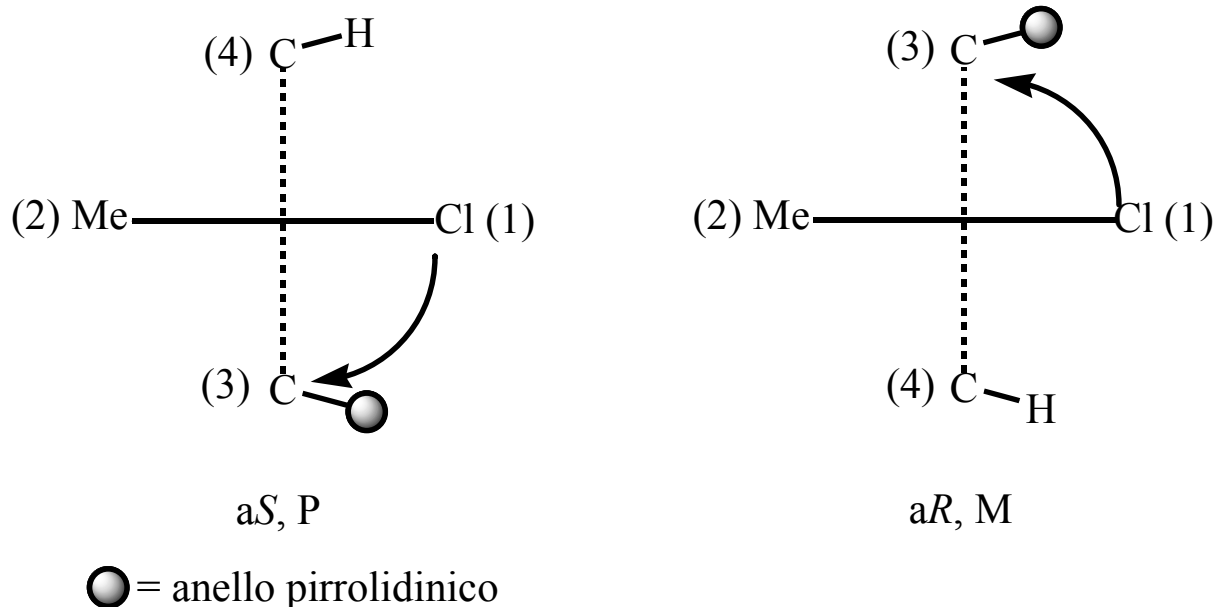
QuickTime™ e un  
decompressore  
sono necessari per visualizzare quest'immagine.

**ORTEP di 22. Distanze (Å) ed angoli selezionati (°):** Pt-C= 2.085, Pt-S= 2.187, Pt-Cl= 2.421, Pt-N= 2.064; C<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>N= 88.69, N<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>Cl= 88.88, Cl<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>S= 92.59, S<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>C= 89.87.

Dalla struttura si evince la geometria quadrato planare dello ione Pt(II) con parametri molecolari perfettamente confrontabili con quelli del complesso **4** con la 2-vinilpiridina. La nicotina risulta quasi perpendicolare al piano di coordinazione e la parte relativa al centro stereogenico è piuttosto disordinata.

Le molecole con chiralità assiale possono essere viste come eliche e la loro configurazione può essere definita *P* o *M*. Come mostrato nella figura sottostante, in questo metodo si considera solo il legante a priorità più alta (la nicotina) e si osserva la molecola dalla parte opposta (dal DMSO); per quanto riguarda i sostituenti su questo legante, i gruppi vicini precedono quelli lontani; ne risulta una proiezione in cui i sostituenti del legante a priorità più alta (l'anello pirrolidinico e l'idrogeno) si trovano sotto o sopra il piano della molecola; si assegnano le priorità secondo il numero atomico. Se collegando gli atomi dal gruppo a priorità 1 a quello a priorità 3 si gira in senso orario la configurazione è *P*, se si gira in senso antiorario la configurazione è *M*.

Alternativamente si possono usare i descrittori di chiralità assiale *aR* e *aS* corrispondenti rispettivamente a *M* e *P*.



Allo scopo di aumentare l'ingombro nell'intorno del metallo, per bloccare la rotazione sull'asse Pt-N, è stato deciso di sintetizzare il complesso con due molecole di nicotina. Il

[Pt(DMSO)(nic)Cl(Me)] è stato trattato con una mole di nicotina in presenza di Ag[PF<sub>6</sub>]. Dopo aver separato il sale AgCl per filtrazione su celite, la soluzione è stata concentrata ottenendo un olio incolore che anche dopo trattamento con dietil etere e n-pentano non è stato possibile convertire in fase solida. Lo spettro <sup>1</sup>H NMR dell'olio in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> da ragione del fatto che il derivato ottenuto sia il *cis*-[Pt(DMSO)(nic)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], (**23**). Anche in questo caso è stato possibile verificare che i metili del DMSO non sono diastereotopici e mostrano un unico segnale. Il maggior ingombro sterico dovuto alle due molecole di legante non è stato sufficiente a bloccare la rotazione degli anelli piridinici attorno al legame Pt-N.

Si è pensato allora di sintetizzare un complesso che oltre alla nicotina contenesse anche una piridina sostituita in posizione 2. L'addotto [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], dove R= 2,6-xilile, è stato trattato con una mole di nicotina in presenza di Ag[PF<sub>6</sub>], in diclorometano, a temperatura ambiente. Come in precedenza dopo aver separato per filtrazione su celite il cloruro di argento, dalla risultante soluzione si ottiene un olio il cui spettro <sup>1</sup>H NMR evidenzia la presenza di una miscela di composti. Tra questi sono identificabili il **23** ed altri due dei tre possibili isomeri del composto desiderato ovvero [Pt(DMSO)(nic)(py<sup>R</sup>)(Me)][PF<sub>6</sub>] con *trans*-Me-Pt-nic (**24**) e con *trans*-Me-Pt-py<sup>R</sup> (**25**). L'isomero con le due piridine in *trans* ovvero quello con *trans*-Me-Pt-DMSO non è stato osservato. Anche in questo caso non siamo riusciti ad ottenere un solido né a separare i composti della miscela.

Sono stati sintetizzati altri derivati con la nicotina partendo da un precursore di Pt più semplice il *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Per reazione con la (S)-nicotina, operando in rapporto 1:1 in diclorometano, a temperatura ambiente, si ottiene complesso [Pt(DMSO)(nic)Cl<sub>2</sub>], (**26**); mentre se si opera in eccesso di legante si ottiene il [Pt(nic)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], (**27**), sostituendo quindi anche la seconda molecola di DMSO. Entrambi i composti sono stati isolati come solidi di color giallo ed ampiamente caratterizzati dal punto di vista analitico e spettroscopico. Nello spettro <sup>1</sup>H NMR del complesso **26** i metili del DMSO sono presenti con un singoletto con satelliti a δ 3.48 (<sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=18.5 Hz) e la molteplicità non cambia cambiando solvente. Si può quindi concludere che i metili non sono diastereotopici e che

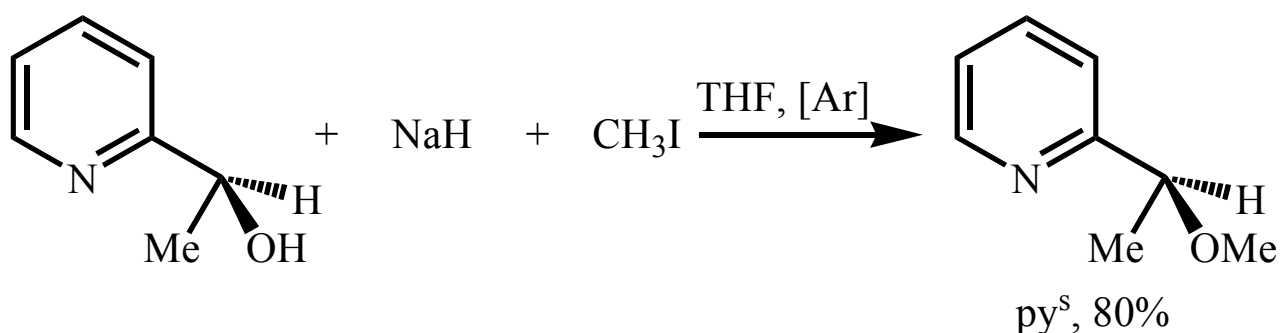
quindi la rotazione intorno al legame Pt-N dell'anello piridinico non è impedita ed il complesso non può essere chirale. Nel secondo composto **27** non è presente il DMSO come spia di chiralità per cui non si possono ricavare informazioni relative alla chiralità assiale, almeno in soluzione. Tentativi di ottenere cristalli adatti alla risoluzione delle strutture ai raggi X sono stati finora infruttuosi.

In ogni caso tutti i complessi sono chirali per la presenza del centro di chiralità nella S-(-)-nicotina (*chiralità centrale*).

### Complessi con la S-(-)-2-metossietilpiridina

Perseguendo lo scopo di ottenere complessi chirali di Pt(II) contenenti sia un centro che un asse di chiralità abbiamo cercato una piridina chirale con il centro di chiralità in alfa. Per questo si è scelto il legante otticamente attivo S-(-)-2-metossietilpiridina (=py<sup>S</sup>), ed il *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] come precursore di Pt.

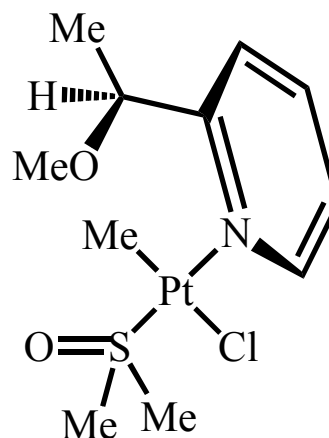
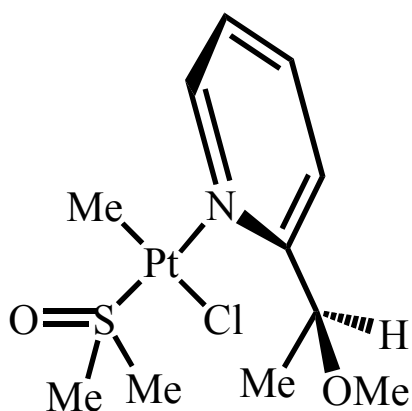
Il legante è stato sintetizzato per reazione della (S)-2-idrossietilpiridina, disponibile in commercio, con idruro di sodio e iodometano, in tetraidrofurano sotto atmosfera inerte.

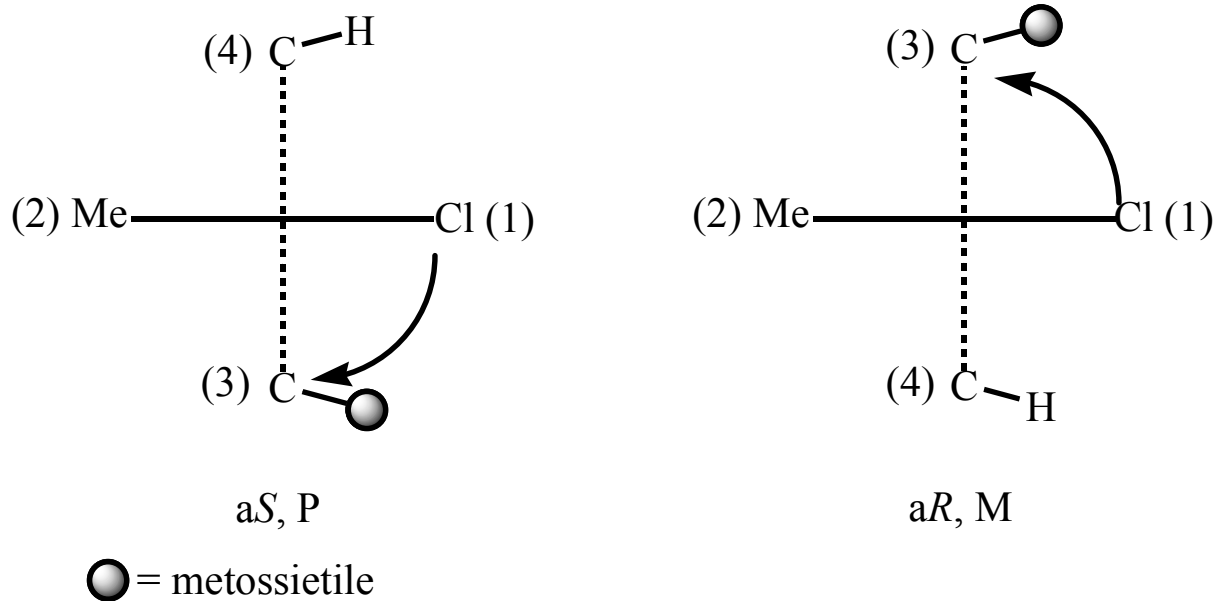


La reazione del *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] con una mole di py<sup>S</sup> in diclorometano, a temperatura ambiente porta alla formazione dell'addotto 1:1 [Pt(DMSO)(py<sup>S</sup>)Cl(Me)], (**28**), anche operando in eccesso di legante ed anche in questo caso dei tre possibili isomeri geometrici risulta, dall'analisi spettroscopica, essersi formato solo il primo ovvero *trans*-Me-Pt-Cl. Inoltre dallo spettro <sup>1</sup>H NMR,

sia in  $\text{CDCl}_3$  che in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , è evidente come questo derivato sia presente, in soluzione, come coppia di due diastereoisomeri dovuti alla rotazione impedita intorno al legame Pt-N dell'anello piridinico. In  $\text{CDCl}_3$  tutti i segnali sono sdoppiati esclusi quelli relativi ai protoni aromatici H3, H4 e H5, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  invece gli unici picchi non sdoppiati sono quelli dei protoni H3 e H4 che sono inoltre sovrapposti al picco del benzene. Confrontando i valori delle costanti di accoppiamento Pt-H del metile legato al Pt, dei metili del DMSO e degli H6 si vede che i loro valori nei due diastereoisomeri sono perfettamente confrontabili escludendo la possibilità che si tratti di isomeri geometrici. Come visto in precedenza per il complesso con la (S)-nicotina **22**, per determinare la configurazione di **28** si deve guardare la molecola dal DMSO e proiettarla sul piano; come mostrato in figura si possono avere due casi:

- il diastereoisomero *P* o *aS*
- il diastereoisomero *M* o *aR*.





Quindi, considerando anche la configurazione del centro chirale, i due diastereoisomeri vengono denominati *P/S* (o *aS/S*) e *M/S* (o *aR/S*).

La risoluzione della struttura ai raggi X ha confermato quanto formulato su basi analitiche e spettroscopiche. In figura è riportata la struttura di uno dei due diastereoisomeri del complesso **28**.

QuickTime™ e un decompressore sono necessari per visualizzare quest'immagine.

**ORTEP di 28. Distanze (Å) ed angoli selezionati (°):** Pt-C= 2.051, Pt-S= 2.191, Pt-Cl= 2.406, Pt-N= 2.073; C<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>N= 89.25, N<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>Cl= 87.84, Cl<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>S= 92.78, S<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>C= 90.53.

Anche in questo caso valgono le considerazioni viste in precedenza soprattutto per il disordine nel centro di chiralità.

Per ottenere la coordinazione di una seconda molecola di py<sup>s</sup> il complesso **28** [Pt(DMSO)(py<sup>s</sup>)Cl(Me)] è stato fatto reagire con una mole di py<sup>s</sup> in presenza di Ag[PF<sub>6</sub>] ottenendo il complesso *cis*-[Pt(DMSO)(py<sup>s</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>] (**29**). Lo spettro <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub> è molto complesso con un numero molto alto di segnali evidenziando la presenza di più specie. Infatti sono possibili quattro diastereoisomeri dovuti alle due rotazioni impedito sui legami Pt-N. Queste specie sono: *P/P/S* (o *aS/aS/S*), *M/M/S* (o *aR/aR/S*), *P/M/S* (o *aS/aR/S*) e *M/P/S* (o *aR/aS/S*). Sono ancora in corso tentativi di separare i diversi diastereomeri della miscela ma finora senza successo.

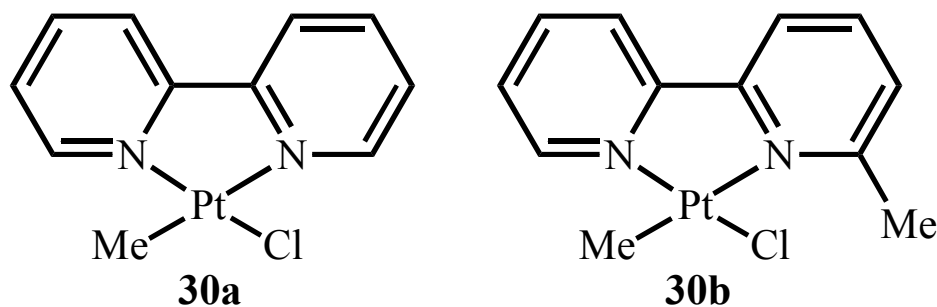
Entrambe queste reazioni sono state condotte a temperatura ambiente, in diclorometano, per un tempo medio di un'ora, con una resa del 90%.

## Complessi con la 2,2'-bipiridina e la 6-metil-2,2'-bipiridina

Dalla letteratura è noto che i complessi di palladio del tipo [Pd(N-N)(R)X] (dove X è un alogenuro, R un gruppo alchilico o arilico e (N-N) un legante azotato bidentato) sono stati studiati a lungo per le loro applicazioni nel campo della catalisi. Molti studi riguardano la reazione di questi complessi col monossido di carbonio che è di fondamentale importanza in alcuni processi industriali come la copolimerizzazione di olefine e monossido di carbonio.<sup>30</sup> Per questo motivo è disponibile una notevole quantità di dati, sia teorici che sperimentali, relativi all'inserzione del monossido di carbonio, così come delle olefine, nei legami σ palladio-carbonio. Le reazioni di inserzione di analoghi sistemi di Pt(II) sono studiate come modelli per le specie catalitiche con palladio. Proseguendo uno studio, iniziato dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi di dottorato,<sup>31</sup> mi sono occupato di reazioni di questo tipo nel tentativo di chiarire alcuni aspetti riguardanti il meccanismo.

In questo particolare contesto era da chiarire il ruolo che un sostituito in posizione 6 della bipiridina potesse avere nel processo di inserzione rispetto al caso della bipiridina semplice. A questo scopo la 2,2'-bipiridina (bipy, **a**) e la 6-metil-2,2'-bipiridina (bipy<sup>Me</sup>, **b**) sono state fatte reagire con il *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] e sono stati ottenuti gli addotti [Pt(bipy)Cl(Me)] (**30a**) e

[Pt(bipy<sup>Me</sup>)Cl(Me)] (**30b**), il primo in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente ed il secondo in acetone a refluxo. Dei due possibili isomeri geometrici, del complesso **30b**, quello che si isola è quello con il Me in *trans* all'azoto con il sostituito in alfa, molto probabilmente a causa dell'elevata *trans* influenza del gruppo Me che in questo modo attenua l'ingombro sterico dovuto al sostituito sulla bipyridina:

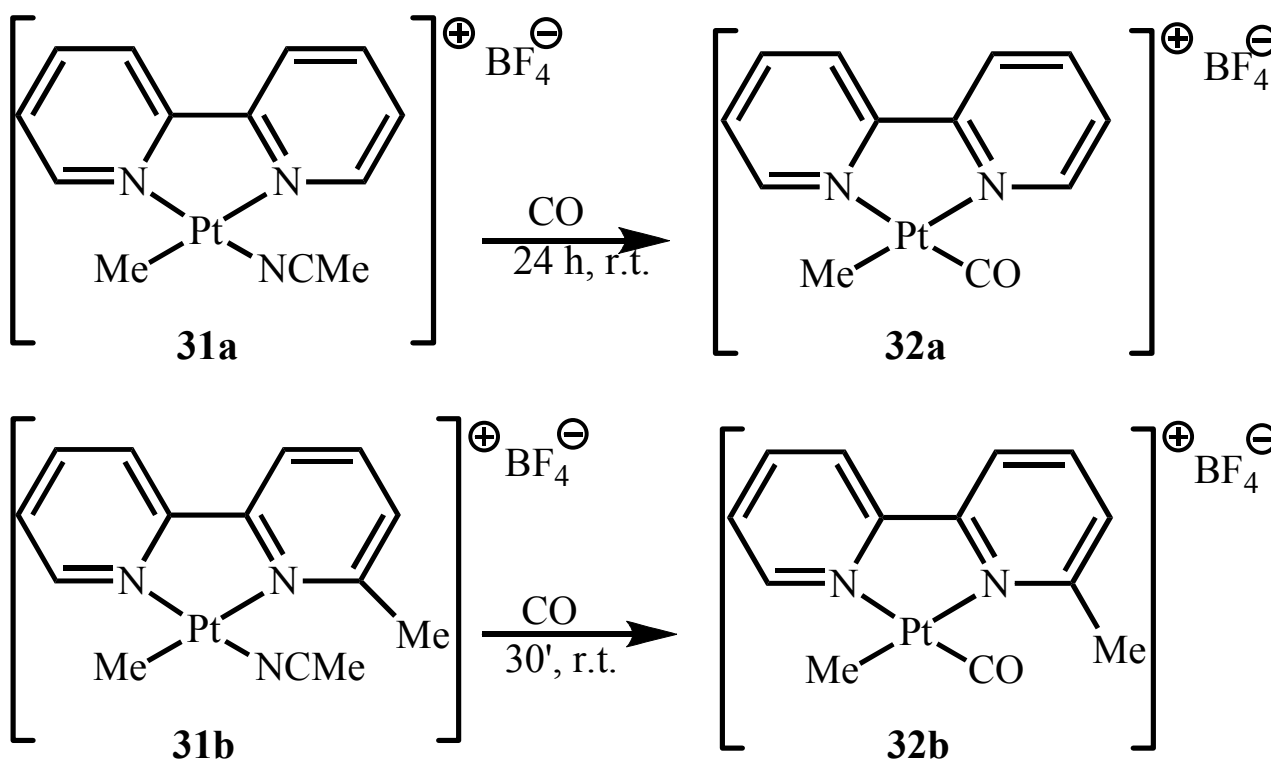


Quando questi complessi, disciolti in diclorometano, sono messi a reagire con Ag[BF<sub>4</sub>], disciolto in acetonitrile, si ha in entrambi i casi astrazione dello ione cloruro e formazione delle corrispondenti solvento specie ioniche [Pt(bipy)(CH<sub>3</sub>CN)(Me)][BF<sub>4</sub>] (**31a**) e [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(CH<sub>3</sub>CN)(Me)][BF<sub>4</sub>] (**31b**), quest'ultimo presente come isomero unico con configurazione uguale a quella del reagente, come facilmente evidenziabile dall'analisi dello spettro <sup>1</sup>H NMR.

Questi complessi sono stati fatti reagire con monossido di carbonio allo scopo di sostituire l'acetonitrile. A temperatura e pressione ambiente, in diclorometano, il CO effettivamente sostituisce l'acetonitrile per dare i corrispondenti complessi carbonilici [Pt(bipy)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>] (**32a**) e [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>] (**32b**), come confermato dai valori di stretching del carbonile nello spettro IR, a 2119 cm<sup>-1</sup> per **32a** e 2112 cm<sup>-1</sup> per **32b**, consistenti con la presenza di un carbonile terminale. In questo caso i tempi di reazione osservati sono differenti, infatti nel caso della bipyridina semplice la sostituzione dell'acetonitrile col CO richiede 24 ore, mentre in quello della bipyridina sostituita sono sufficienti trenta minuti. Questo è probabilmente dovuto al fatto che **32a** è poco solubile nel solvente di reazione per cui reagisce più lentamente rispetto a **32b** la cui

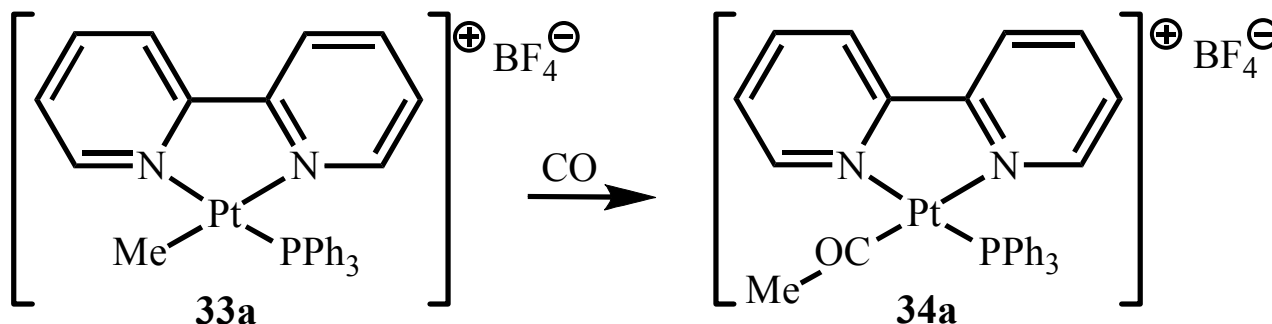


solubilità è maggiore. Per quanto riguarda **32b** si deve inoltre rilevare che anche in questo caso si forma un unico isomero nel quale è mantenuta la configurazione iniziale.



A questo punto la reattività varia in maniera più significativa e le reazioni di **32a** e **32b** con la trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) hanno esiti differenti. Il [Pt(bipy)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>], **32a**, in diclorometano a temperatura ambiente, reagisce per dare il composto [Pt(bipy)(PPh<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>] (**33a**) come mostrato dallo spettro <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR in cui è presente un singoletto con satelliti a δ 20.37, (<sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> di 4353 Hz) e da quello <sup>1</sup>H NMR in cui si notano i segnali relativi alla PPh<sub>3</sub> coordinata ed al metile legato al Pt (doppietto con satelliti a δ 0.82 con <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 71.5 Hz e <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>= 3.2 Hz). Allo scopo di indagare la reattività del complesso ed ottenere l'eventuale inserzione del CO nel legame Pt-Me il monossido di carbonio è stato fatto gorgogliare in una soluzione di **33a** in diclorometano monitorando la reazione via spettroscopia IR. Si forma ed aumenta d'intensità col passare del tempo un picco attribuibile ad un CO acetilico. Dopo 24 ore all'IR la banda attribuita al CO acetilico a 1644.0 cm<sup>-1</sup> non cambia più d'intensità per cui si ferma la reazione e si isola il prodotto per cristallizzazione da diclorometano/eteredietilico. Gli spettri NMR confermano l'avvenuta inserzione

ed un singoletto con satelliti a  $\delta$  1.97 ( $^3J_{\text{Pt-H}} = 10$  Hz) è attribuito al metile acetilico. Nello spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR il singoletto relativo alla  $\text{PPh}_3$  a  $\delta$  14.40 ha una  $^1J_{\text{Pt-P}}$  di 4604 Hz, indicativa di un atomo di fosforo in *trans* ad un atomo di azoto. Il complesso è stato quindi formulato come  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)(\text{MeCO})][\text{BF}_4]$  (**34a**).



Del complesso **34a** è stata anche risolta la struttura ai raggi X.

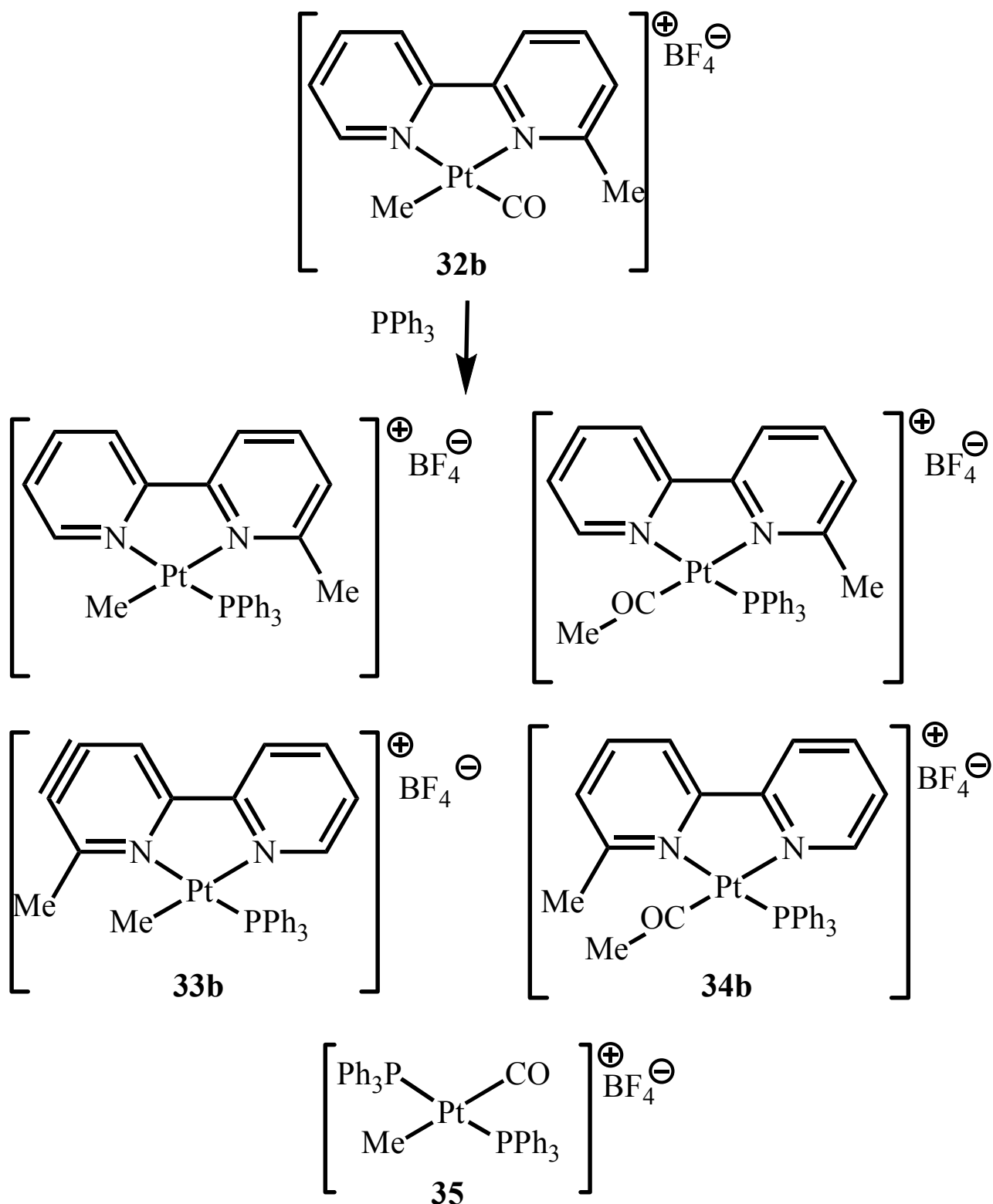
QuickTime™ e un decompressore sono necessari per visualizzare quest'immagine.

**ORTEP del catione di 34. Distanze (Å) ed angoli selezionati (°):** Pt-C= 1.992, Pt-P= 2.245, Pt-N<sub>1</sub>= 2.163, Pt-N<sub>2</sub>= 2.092; C<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>P= 89.85, P<sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>N<sub>1</sub>= 100.25, N<sub>1</sub><sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>N<sub>2</sub>= 77.51, N<sub>2</sub><sup>^</sup>Pt<sup>^</sup>C= 92.32.

La geometria intorno al platino è leggermente distorta. La distanza Pt-N *trans* alla fosfina è minore della distanza Pt-N *trans* all'acetile che in questo modo esercita una maggiore *trans*-influenza. L'angolo di bite della biperidina di 77.51° è normale per questo tipo di sistemi.

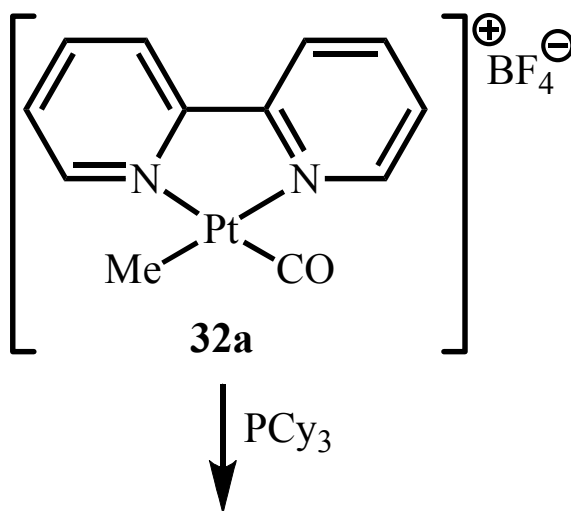
Il complesso  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **32b**, invece, nelle stesse condizioni di reazione di **32a**, da per reazione con  $\text{PPh}_3$  una miscela di composti, difficili da separare anche dopo numerose ricristallizzazioni. Per verificare l'eventuale presenza nella miscela del derivato  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{PPh}_3)(\text{Me})][\text{BF}_4]$  si è pensato di sintetizzarlo per altra via, facendo reagire il complesso **31b** con una mole di  $\text{PPh}_3$  in condizioni di reazione blande (diclorometano a temperatura ambiente) e si è ottenuto l'atteso prodotto  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{PPh}_3)(\text{Me})][\text{BF}_4]$  (**33b**) presente come coppia di isomeri geometrici in rapporto di circa 1:1 come evidenziato dagli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR. Nello spettro protonico, sono da considerare in particolare due doppietti con satelliti a  $\delta$  0.77 ( $^2J_{\text{Pt-H}}=70.9$ ,  $^3J_{\text{P-H}}=3.4$  Hz) e a  $\delta$  0.60 ( $^2J_{\text{Pt-H}}=76.5$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}}=4.6$  Hz) attribuiti ai metili legati al Pt, mentre nello spettro del fosforo la presenza dei due isomeri è confermata da due singoletti con satelliti a  $\delta$  18.23 ( $^1J_{\text{Pt-P}}=4418$  Hz) e  $\delta$  14.79 ( $^1J_{\text{Pt-P}}=4475$  Hz).

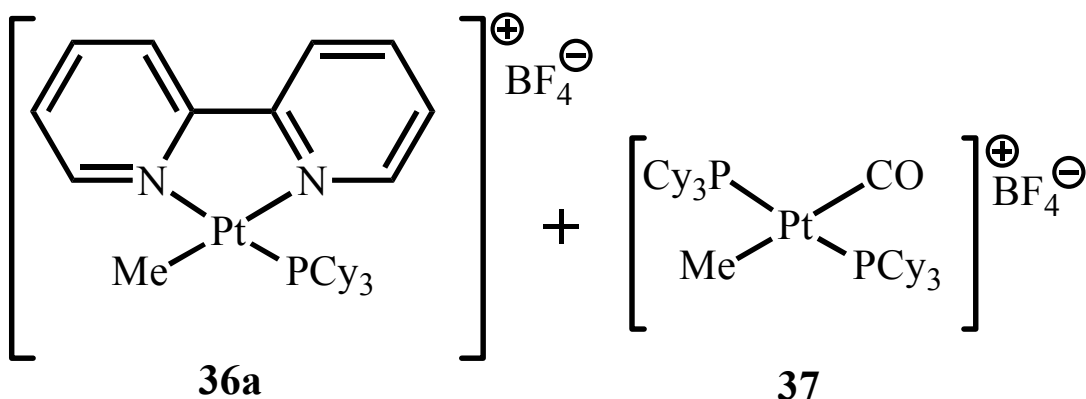
Conoscendo con chiarezza l'esito delle reazioni che hanno portato all'isolamento dei complessi **32a**, **33a** e **34a** (rispettivamente il complesso con il CO, quello con la  $\text{PPh}_3$  e quello con l'acetile e la  $\text{PPh}_3$ ) con la biperidina semplice e **33b** con la biperidina sostituita si è potuta ripetere la reazione tra **32b** ed il CO nelle usuali condizioni di reazione. Nello spettro  $^1\text{H}$  NMR sono presenti diverse specie tutte individuate ma di difficile separazione. Il complesso **33b** sotto forma dei due isomeri geometrici, due prodotti di inserzione (evidenziati da due singoletti a  $\delta$  2.30 e 1.85 attribuiti ai metili acetilici), un composto contenente due  $\text{PPh}_3$  coordinate, un metile ed un CO terminale (un tripletto con satelliti a  $\delta$  0.37 attribuito al Me accoppiato ai due P;  $^2J_{\text{Pt-H}}$  di 66.9 Hz e  $^3J_{\text{PH}}$  non risolta) ed infine la  $\text{bipy}^{\text{Me}}$  libera. A conferma di queste ipotesi nello spettro IR sono state individuate due bande: una a  $2110.7\text{ cm}^{-1}$  attribuita al CO terminale del complesso con due fosfine ed una a  $1658.5\text{ cm}^{-1}$  attribuita al CO acetilico dei due prodotti d'inserzione. I complessi ottenuti, isolati ma non separati, sono stati così formulati:  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{PPh}_3)(\text{Me})][\text{BF}_4]$  (**33b**, due isomeri),  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{PPh}_3)(\text{MeCO})][\text{BF}_4]$  (**34b**, due isomeri) e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$  (**35**).



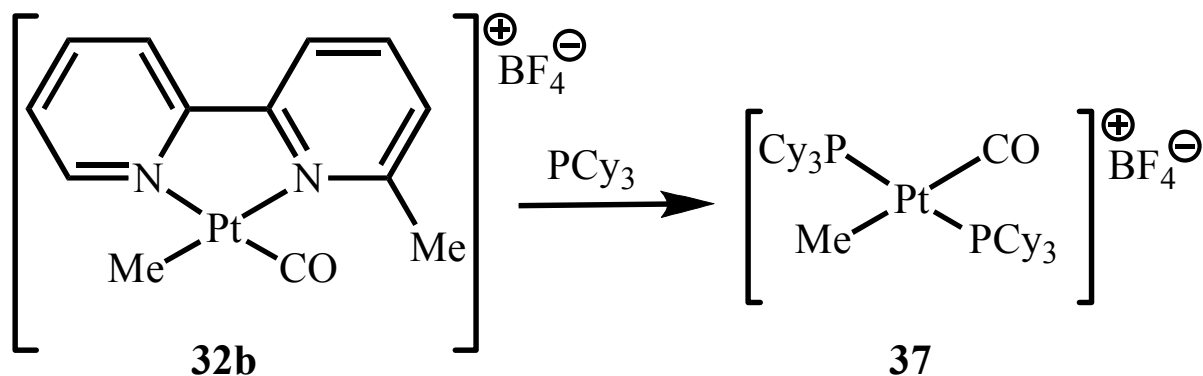
Con l'intento d'isolare come unico prodotto quello d'inserzione si è fatto gorgogliare CO nella soluzione di questa miscela per diverse ore monitorando la reazione all'IR, ma l'unico cambiamento sostanziale è stato l'aumento della quantità dei prodotti d'inserzione rispetto a quelli di sostituzione che comunque permangono nella soluzione.

Infine, si è pensato di far reagire i complessi  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **32a**, e  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **32b**, con la tricicloesilfosfina ( $\text{PCy}_3$ ) invece che con la  $\text{PPh}_3$ . La reazione è stata condotta nelle usuali condizioni, ma in atmosfera inerte per impedire l'ossidazione della fosfina. Nel caso della reazione con **32a**, dopo l'elaborazione della reazione e cristallizzazione, dall'analisi NMR, è stato possibile individuare i complessi  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{PCy}_3)(\text{Me})][\text{BF}_4]$  (**36a**) e *trans*- $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$  (**37**) mentre il taglio recuperato dalle acque madri conteneva il reagente ed legante libero. In particolare nello spettro  $^1\text{H}$  NMR sono evidenti i metili delle due specie **36a** e **37**: un singoletto con satelliti a  $\delta$  1.09 ( $^2J_{\text{Pt-H}}$  di 72.1 Hz), integrante per tre protoni, attribuito al composto **36a** e un tripletto con satelliti ( $^2J_{\text{Pt-H}}$  di 63.9 Hz) a  $\delta$  0.82, integrante per tre protoni, attribuito a **37**. Nello spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR sono presenti due singoletti uno a  $\delta$  30.59 con  $^1J_{\text{Pt-P}}$  di 2282.7 Hz relativo a **37** e l'altro a  $\delta$  17.13 con  $^1J_{\text{Pt-P}}$  di 4058.1 Hz relativo a **36a**. In aggiunta a questi dati nello spettro IR del solido si nota la banda del CO terminale di **37** a  $2068\text{ cm}^{-1}$ .





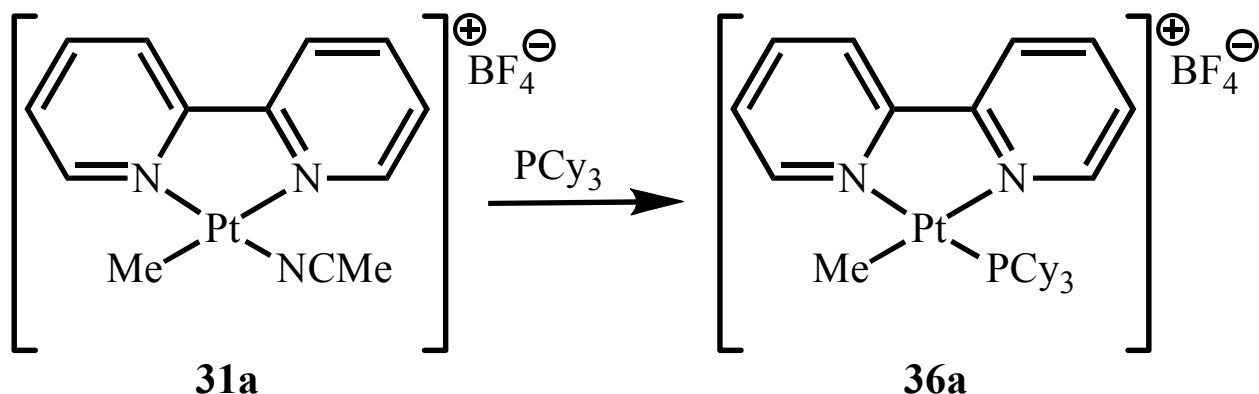
La reazione precedente è stata quindi ripetuta in tubo NMR con **32b**. Dopo dieci minuti è stato possibile individuare nello spettro  $^1\text{H}$  NMR i segnali relativi alla specie *trans*- $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **37**, al reagente ed al legante libero, che sono preponderanti in soluzione, mentre vi sono altri segnali molto probabilmente attribuibili al complesso  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{PCy}_3)(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **36b** presente in tracce. Dopo due ore i segnali relativi a **36b** scompaiono completamente e l'unico prodotto di reazione che rimane in soluzione è **37**, rilevato ma non isolato.



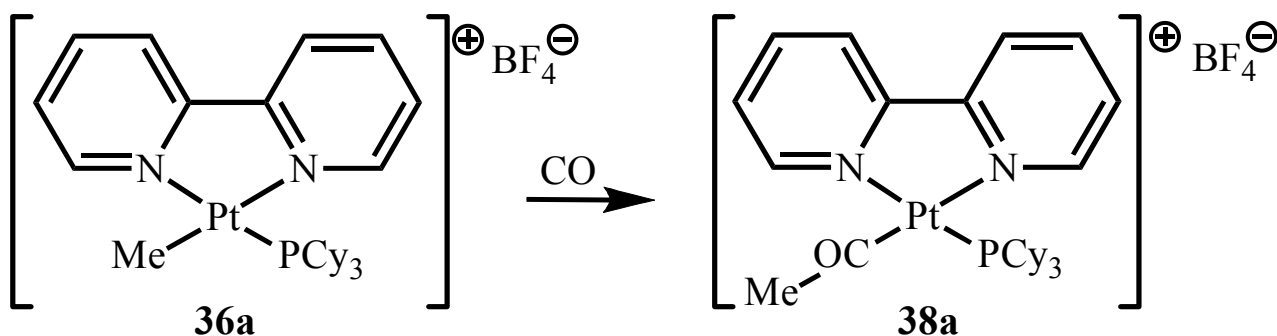
L'esito della reazione con la tricicloesilfosfina, simile per entrambi i complessi **32a** e **32b**, è molto probabilmente dovuto al notevole ingombro sterico del legante fosfinico che è ancora più evidente nel caso della bipyridina sostituita rispetto a quella semplice.

Considerando l'andamento di quest'ultima reazione e di quelle precedenti con la  $\text{PPh}_3$  si è scelto di far reagire la solvato specie  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{MeCN})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **31a**, con una mole di  $\text{PCy}_3$  in diclorometano sotto atmosfera inerte, a temperatura ambiente, allo scopo di ottenere il complesso

**36a** puro. Questo è stato confermato dai dati NMR che mostrano un singoletto a  $\delta$  1.09 con satelliti ( $^2J_{\text{Pt-H}} = 71.8$  Hz) attribuito al metile legato al Pt nello spettro del  $^1\text{H}$  ed un singoletto a  $\delta$  17.13 con satelliti ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4050.5$  Hz) per la fosfina  $\text{PCy}_3$  coordinata in quello del  $^{31}\text{P}$ .



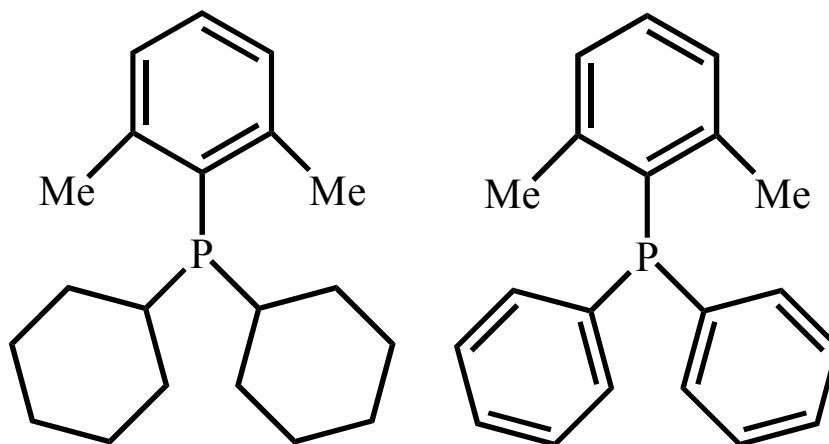
In conclusione **36a** è stato fatto reagire con CO nelle stesse condizioni di reazione che avevano portato da **33a** al corrispondente prodotto d'inserzione **34a**. Dopo 24 ore è stato isolato un solido che dalle analisi IR ed NMR è risultato essere costituito dal prodotto d'inserzione  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{PCy}_3)(\text{MeCO})][\text{BF}_4]$ , **38a**, e da quello di sostituzione  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **32a**, presente in tracce. Nello spettro IR è infatti evidente una banda molto intensa a  $1632.4 \text{ cm}^{-1}$  relativa al CO acetilico di **38a** ed una banda di bassa intensità a  $2119.4 \text{ cm}^{-1}$  del CO terminale di **32a**. Nello spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR è inoltre presente un unico singoletto con satelliti a  $\delta$  17.91 ( $^1J_{\text{Pt-P}} = 4345.0$  Hz) consistente con la presenza della  $\text{PCy}_3$  coordinata al platino mentre nello spettro protonico il segnale del metile acetilico risuona come singoletto a  $\delta$  2.58 insieme a piccoli segnali caratteristici di **32a** (sovrapposti a quelli di **38a**) tra i quali quello del protone aromatico H6 a  $\delta$  9.24.



## Complessi con le fosfine

Tra maggio e luglio del 2007 ho trascorso un periodo di ricerca presso il laboratorio di Chimica Inorganica del Prof. P. Rigo dell'Università degli Studi di Udine. L'indagine ha riguardato l'interazione di fosfine ingombranti con lo ione Pt(IV) allo scopo di ottenere intermedi coordinativamente insaturi pentacoordinati come in precedenza ottenuto per complessi di Pt(II) tricoordinati.

I reagenti scelti per questo scopo sono stati: il complesso organometallico  $[\text{Pt}(\text{Me})_3\text{I}]$ , che in realtà è un tetramero, e le fosfine  $\text{PR}_2(2,6\text{-Me}_2)\text{C}_6\text{H}_3$   $\text{R}=\text{Ph}$ , **c**, e  $\text{R}=\text{Cy}$ , **d**.

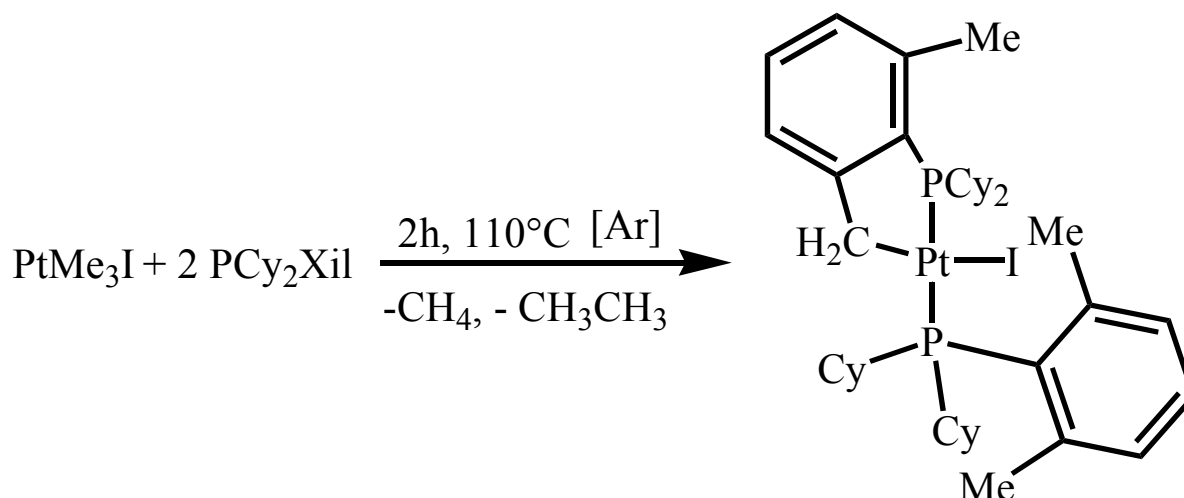


Inizialmente si è pensato di far reagire il  $[\text{Pt}(\text{Me})_3\text{I}]$  e la  $\text{PCy}_2(2,6\text{-Me}_2)\text{C}_6\text{H}_3$  in rapporto 1:1 a temperatura ambiente, in tubo NMR, in diclorometano deuterato, sotto Ar. Dopo aver monitorato la reazione solo dopo cinque ore si verifica un cambiamento, essendo evidenziabile dagli spettri oltre i reagenti anche un terzo composto. Nello spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR compaiono due doppietti con satelliti con  $^2J_{\text{P-P}}=316.2$  Hz e  $^1J_{\text{Pt-P}}=2775.1$  Hz e 2677.6 Hz. Questo ha fatto pensare che il Pt(IV) si fosse ridotto a Pt(II) reagendo con due moli di fosfina ed eliminando etano e metano.

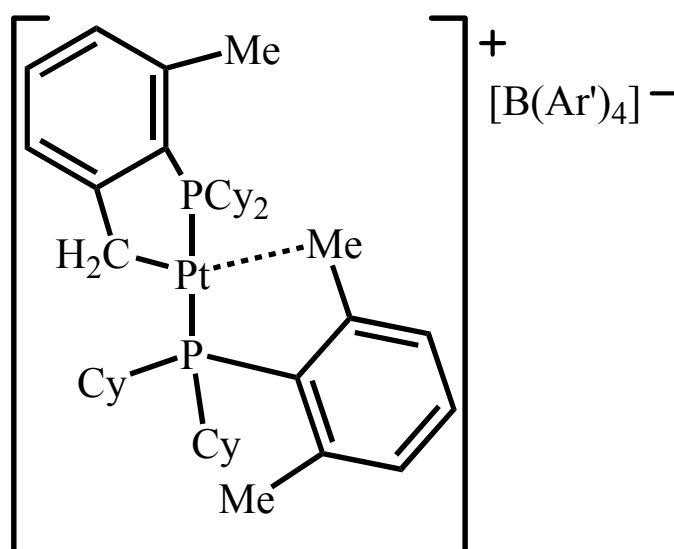
A questo punto abbiamo ripetuto nello schlenk la reazione con due moli di  $\text{PCy}_2(2,6\text{-Me}_2)\text{C}_6\text{H}_3$ , in toluene, sotto Ar, a 110 °C, per due ore. Si concentra e si cristallizza con pentano ottenendo una polvere bianca che, dagli spettri NMR dell'idrogeno e del fosforo, risulta essere



principalmente il complesso ciclometalato *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))I], **39d**, come confermato anche dalle analisi elementari C, H, N.

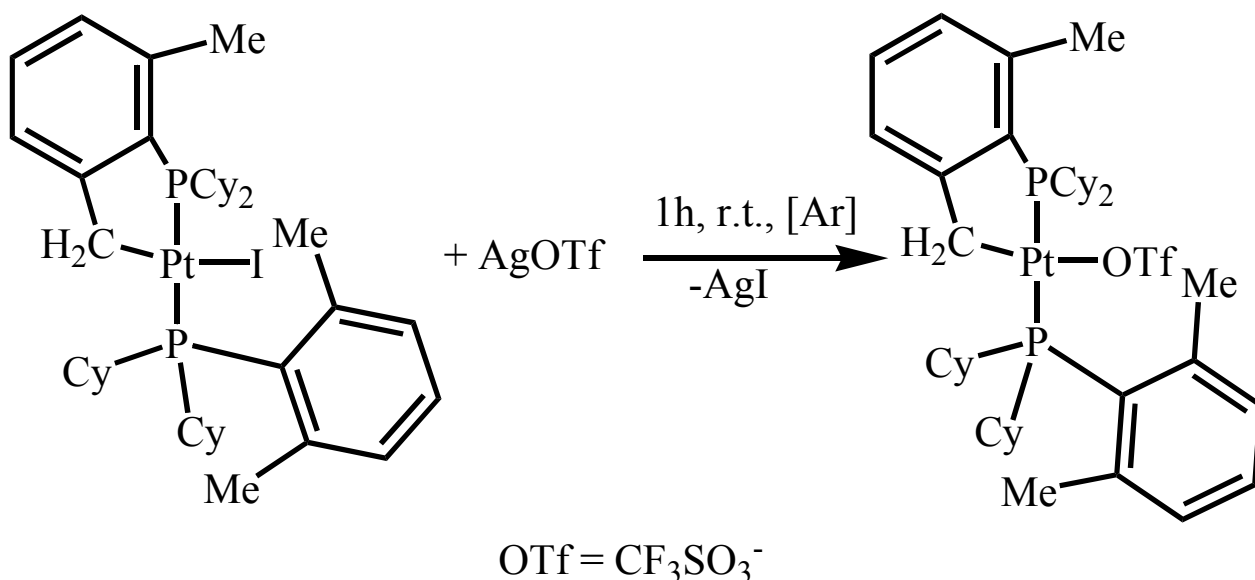


Allo scopo di creare un'insaturazione coordinativa il complesso **39d** è stato fatto reagire in tubo NMR, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, in atmosfera inerte con il sale di Brookhart (Na[B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>]). Dopo soli 15 minuti dalla soluzione precipita NaI e si forma un complesso di Pt(II) tricoordinato stabilizzato da un interazione agostica, *trans*-[Pt(Cy<sub>2</sub>P(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))][B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>], **40d**, precedentemente sintetizzato da questo gruppo partendo da un diverso precursore di Pt il *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)].<sup>32</sup>



Considerati questi risultati, si è pensato di ripetere la reazione precedente facendo reagire il complesso iniziale di Pt(IV), [Pt(Me)<sub>3</sub>I], con due moli di PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) e una mole di Na[B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>]. A temperatura ambiente in benzene deuterato, sotto Ar, non si osserva nessuna

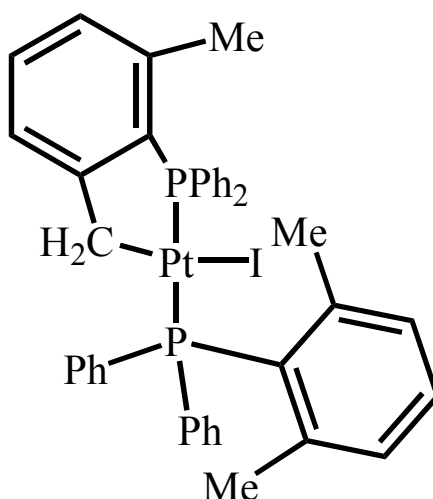
reazione mentre aumentando la temperatura a 60 °C dopo dieci ore il Pt(IV) si riduce a Pt(II) formando il complesso **40d**. Poiché in alcun caso sono stati ottenuti derivati di Pt(IV) nè coordinativamente saturi nè coordinativamente insaturi, si è pensato di rendere il complesso **39d** più reattivo, facendolo reagire con una mole di trifluorometansolfonato di argento (AgOTf), per astrarre lo ione ioduro e sostituirlo con lo ione triflato, anione con deboli proprietà coordinanti. La reazione è stata condotta in diclorometano, per un'ora, a temperatura ambiente, sotto atmosfera inerte ed al riparo dalla luce. La soluzione ottenuta dopo aver filtrato lo ioduro d'argento viene quindi elaborata e si ottiene un composto bianco che viene analizzato. Nello spettro  $^1\text{H}$  NMR il doppietto con satelliti a  $\delta$  4.18 ( $^2J_{\text{Pt-H}}=107.2$ ,  $^3J_{\text{P-H}}=4.7$  Hz) integrante per due idrogeni, e nello spettro del  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR la presenza di due doppietti con satelliti ( $^1J_{\text{Pt-P}}=2782.1$  e 2677.5 Hz e  $^2J_{\text{P-P}}=317.3$  e 317.9 Hz), spostati rispetto al composto di partenza, ed infine un segnale a -77.11 ppm nello spettro del  $^{19}\text{F}$  NMR confermano l'avvenuta astrazione dello ioduro e la conseguente coordinazione del triflato al metallo. Il prodotto ottenuto è stato dunque formulato come *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me)(OTf)], **41d**.



Abbiamo a questo punto indagato la reattività di **41d** con H<sub>2</sub> facendo gorgogliare il gas nel tubo NMR. Registrando lo spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR si nota chiaramente la scomparsa dei due doppietti

accoppiati col Pt relativi al reagente e la presenza di un nuovo singoletto sempre con satelliti a  $\delta$  53.84 ( $^1J_{\text{Pt-H}}=2634.7$  Hz). La presenza nello spettro  $^1\text{H}$  NMR di un tripletto con satelliti a  $\delta$  -19.70 ( $^1J_{\text{Pt-H}}=2070,0$ ;  $J_{\text{P-H}}=10.0$  Hz) conferma la formazione del complesso idrurico *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)(OTf)], **42d**, per splitting eterolitico del legame H-H. Inoltre è stato possibile verificare che questa reazione risulta essere reversibile: scaldando la soluzione alla temperatura di 60 °C per 16 ore si riforma il composto **41d**.

Per quanto riguarda la seconda fosfina PPh<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, la reazione con [PtI(Me)<sub>3</sub>] è stata condotta a varie temperature, da quella ambiente ai 110 °C, in differenti solventi (benzene, toluene), in atmosfera inerte, ed ha portato alla formazione di specie altamente insolubili e per questo di difficile caratterizzazione. Infine il [Pt(Me)<sub>3</sub>I] è stato fatto reagire con due moli di PPh<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> nelle condizioni che hanno portato all'isolamento del complesso **39d**. Inizialmente si forma una soluzione gialla dalla quale in seguito si recupera per precipitazione con etere un solido bianco. Poiché questo è solubile solo in DMSO caldo lo si solubilizza in DMSO deuterato a 60 °C per registrare gli spettri  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR. L'analisi spettroscopica evidenzia ancora la presenza di più composti tra i quali si sono potuti evidenziare i segnali per *trans*-[Pt(PPh<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))I], **39c**.



## Conclusioni

Il lavoro di questa mia tesi di dottorato è risultato piuttosto articolato per gli argomenti di ricerca che sono stati affrontati. Volendo trovare un comune denominatore questo può essere individuato nel platino di cui sono stati ottenuti numerosi complessi con gli opportuni leganti sintetizzati in laboratorio, tranne in qualche raro caso in cui sono stati acquistati. Un altro denominatore comune sono proprio i leganti contenenti tutti il nucleo piridinico (fanno eccezione le fosfine utilizzate durante la mia breve parentesi di studio presso l'Università di Udine).

Un aspetto che è stato indagato a fondo riguarda la chiralità dei complessi di platino(II), argomento piuttosto trascurato in letteratura per il fatto che il platino(II), ione a configurazione elettronica  $d^8$ , forma essenzialmente complessi quadrato-planari con il piano di coordinazione che costituisce di solito un piano di simmetria.

Per quanto riguarda i complessi con le 2-R-piridine sono stati chiariti gli aspetti della chiralità dei complessi organometallici di formula  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{py}^R)\text{Cl}(\text{Me})]$  e  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{py}^R)_2(\text{Me})][\text{PF}_6]$ . Seppur molto semplici questi complessi mostrano infatti *chiralità assiale* dovuta alla natura non simmetrica dei leganti piridinici ed alla rotazione impedita dell'anello piridinico intorno al legame Pt-N. Questo tipo di chiralità può essere osservata nello spettro  $^1\text{H}$  NMR dei complessi dove i segnali relativi ai gruppi metilici del DMSO e del sostituente isopropilico, ed allo stesso modo quelli dei protoni geminali del gruppo etilico, sono sdoppiati ovvero *diastereotopici*. In alcuni casi (come in quello dell'addotto con la 2-etilpiridina, se si registra lo spettro in diclorometano deuterato) può capitare che i segnali siano diastereotopici ma casualmente coincidenti e si osservi quindi un unico segnale.

I complessi contenenti due piridine in posizione *cis* potrebbero avere applicazioni di tipo farmacologico in quanto simili ai noti complessi antitumorali che fanno parte della categoria del *cisplatino*.

La (S)-nicotina è stata scelta come legante piridinico con il sostituito in posizione *meta* per verificare la possibilità di rotazioni impedito ed introdurre nei complessi un ulteriore elemento di chiralità rappresentato dal centro chirale presente nel legante. Con la nicotina chirale sono stati sintetizzati e caratterizzati nuovi complessi di Pt(II): [Pt(DMSO)(nic)Cl(Me)], *cis*-[Pt(DMSO)(nic)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], [Pt(DMSO)(nic)Cl<sub>2</sub>] e [Pt(nic)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. In particolare i primi due derivati, pur essendo molto simili ai complessi con le 2-(R)piridine, non mostrano *chiralità assiale* e nello spettro <sup>1</sup>H NMR non si osservano segnali diversi corrispondenti ai metili del DMSO diastereotopici essendo libera la rotazione intorno al legame Pt-N.

Per quanto riguarda possibili applicazioni, questi derivati potrebbero mostrare una qualche attività farmacologica in quanto contengono la S-(-)-nicotina che è una molecola biologicamente attiva.

Per verificare la presenza di più diastereoisomeri in un sistema piridinico con rotazione bloccata sull'asse Pt-N è stato sintetizzato il legante chirale S-(-)-2-metossietilpiridina col quale sono stati ottenuti e caratterizzati i nuovi complessi [Pt(DMSO)(py<sup>s</sup>)Cl(Me)], e *cis*-[Pt(DMSO)(py<sup>s</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], che mostrano entrambi sia *chiralità assiale*, dovuta alla rotazione impedita intorno al legame Pt-N, che *chiralità centrale* dovuta invece alla presenza del centro chirale nel legante piridinico. Di conseguenza questi derivati sono costituiti ciascuno da una miscela di diastereoisomeri, in particolare il primo dai due diastereoisomeri *P/S* (o *aS/S*) e *M/S* (o *aR/S*) mentre l'altro dai quattro diastereoisomeri *P/P/S* (o *aS/aS/S*), *M/M/S* (o *aR/aR/S*), *P/M/S* (o *aS/aR/S*) e *M/P/S* (o *aR/aS/S*).

Infine avendo voluto estendere l'indagine sulla chiralità nei complessi di Pt(II) abbiamo voluto studiare un sistema che potesse dare chiralità planare. Per questo abbiamo sintetizzato un nuovo legante in grado di chelare il metallo formando un ciclo a sette termini. La conformazione rigida di questo ciclo nei complessi ottenuti comporta che l'anello aromatico centrale del legante dpb venga a trovarsi fuori dal piano di coordinazione per cui a seconda del tipo degli altri leganti sul metallo i complessi possono avere o no un piano di simmetria determinandone in un caso o nell'altro la

chiralità. Si sta lavorando già alla sintesi di un legante bidentato simile non simmetrico, che abbia all'interno della sua struttura una spia, protoni o gruppi di protoni che possono diventare diastereotopici, capace di rivelare la chiralità dei complessi. Uno di questi complessi ovvero il complesso **21** potrebbe attivare i legami C-H degli idrocarburi alifatici ed aromatici come è noto dalla letteratura per complessi chelati del tipo  $[\text{Pt}(\text{N-N})(\text{Me})_2]$ .

E' stata studiata la reattività dei complessi carbonilici  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$  e  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$  con la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) e la ( $\text{PCy}_3$ ) allo scopo di determinare quale influenza potesse avere sulle reazioni di inserzione/sostituzione la presenza del sostituito in posizione 6 della biperidina. Il risultato è stato che sostanzialmente in presenza del sostituito la reattività è differente e l'esito delle reazioni porta a miscele di prodotti di inserzione e sostituzione. Infine nella parte di lavoro svolto ad Udine con le fosfine ingombranti si è ottenuto un notevole risultato con lo splitting eterolitico della molecola di idrogeno (processo che abbiamo dimostrato essere reversibile) che potrà dare un notevole contributo agli studi in questo settore.

## PARTE SPERIMENTALE

### Premessa

Le analisi elementari (C,H,N) sono state effettuate con un analizzatore Perkin Elmer 240 B dal Sig. A. Canu (Università degli Studi di Sassari). Gli spettri IR in fase solida sono stati registrati nella regione  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  con uno spettrofotometro FT-IR Jasco 480P, i campioni sono stati preparati come emulsioni in Nujol, utilizzando finestre di NaCl. Gli spettri IR in soluzione sono stati registrati nella regione  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer 1310, i campioni sono stati preparati come soluzioni in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sempre con finestre di NaCl.

Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR sono stati registrati a temperatura ambiente (salvo dove diversamente specificato) con uno spettrometro Varian VXR 300 operando a 300.0 e 121.4 MHz e con uno spettrometro Bruker AC200 operando a 200 e 81 MHz rispettivamente. I chemical shift (in ppm) sono positivi a campi bassi relativamente al riferimento TMS per  $^1\text{H}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  per  $^{31}\text{P}$ . I punti di fusione sono stati misurati in capillare con un apparecchio Büchi mod.530.

Le strutture ai raggi X sono state determinate con un diffrattometro Enraf Nonius CAD-4 a temperatura ambiente usando una radiazione Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073\text{Å}$ ) con un monocromatore di grafite nel fascio incidente.

I solventi sono stati anidrificati e distillati secondo le usuali procedure di laboratorio.

## **Abbreviazioni**

DMSO: dimetilsolfossido

THF: tetraidrofurano



## Intermedi di Platino

### Sintesi di *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Si filtra su carta una soluzione acquosa di tetracloroplatinato(II) di potassio (1.24 g, 3 mmol in 10 mL) in un pallone da 50 mL. Questa procedura rimuove le impurezze dovute al Pt metallico e/o al K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]. A questa soluzione si aggiunge DMSO (0.64 mL, 9 mmol), si agita manualmente e si lascia la soluzione a temperatura ambiente fino a completa precipitazione del prodotto come aghi gialli. Il precipitato viene filtrato, lavato con parecchie aliquote da 5-10 mL di acqua, etanolo e dietil etere e seccato sotto vuoto per 4 ore. Si ottengono 1.10 g di prodotto (87% di resa).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 3.54 (s, [12H], CH<sub>3</sub> (DMSO)), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=22.8 Hz).

### Sintesi di *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)]

Si purifica il DMSO filtrandolo, in corrente d'azoto, attraverso una colonna cromatografica (2x25 cm) riempita di allumina attivata (grado I, neutra, 150 mesh) e distillandolo poi sotto vuoto su CaH<sub>2</sub>. Il DMSO può quindi essere conservato sotto Ar su setacci molecolari. Questa procedura è essenziale per ottenere la resa indicata e per evitare la decomposizione del prodotto.

In condizioni anidre ed in atmosfera di Ar si sospende, sotto agitazione, *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1.00 g, 2.37 mmol) in 5 mL di DMSO in un pallone da 100 mL collegato ad un refrigerante a bolle tramite un raccordo ad Y (tale accorgimento servirà poi a velocizzare l'operazione di evaporazione del solvente). A temperatura ambiente ed utilizzando una siringa si aggiunge SnMe<sub>4</sub> (0.34 mL, 0.4453 g, d=1.29 g/mL, 2.49 mmol, 99%) alla sospensione. Si scalda la miscela di reazione a 80°C e si lascia reagire per 24 h. Si può sviluppare un colore giallastro scuro, indicante una parziale decomposizione. Un aumento del tempo di reazione non migliora la resa. Il solvente viene poi rimosso sotto vuoto a 80°C (questa operazione richiede un tempo di 10-15 minuti in condizione ottimali di alto vuoto). Questo è un passo cruciale e la rimozione del DMSO deve essere quanto più rapida possibile per evitare la decomposizione. Il residuo oleoso scuro che si ottiene viene lasciato raffreddare e poi lavato con parecchie aliquote da 10 mL di dietiletere. Si discioglie in 150-200 mL di diclorometano, eventualmente si filtra, e si tratta con carbone attivo per 2 h e 30 minuti. Si ottiene una soluzione incolore: si filtra, si concentra a piccolo volume e poi si precipita con dietiletere. La resa è di 0.54 g (56% basata sul [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 0.98 (s, [3H], CH<sub>3</sub> (Pt-Me), <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=80 Hz), 3.42 (s, [12H], CH<sub>3</sub> (DMSO)), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=24 Hz).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 0.91 (s, [3H], CH<sub>3</sub> (Pt-Me), J<sub>Pt-H</sub>=80 Hz), 3.41 (s, [12H], CH<sub>3</sub> (DMSO)), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=24 Hz).

**Sintesi di *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>]**

Si purifica il DMSO filtrandolo, in corrente d'azoto, attraverso una colonna cromatografica (2x25 cm) riempita di allumina attivata (grado I, neutra, 150 mesh) e distillandolo poi sotto vuoto su CaH<sub>2</sub>. Il DMSO può quindi essere conservato sotto Ar su setacci molecolari. Questa procedura è essenziale per ottenere la resa indicata e per evitare la decomposizione del prodotto.

In condizioni anidre ed in atmosfera di Ar si sospende, sotto agitazione, *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (2.50 g, 5.92 mmol) in 9 mL di DMSO in un pallone da 100 mL collegato ad un refrigerante a bolle tramite un raccordo ad Y (tale accorgimento servirà poi a velocizzare l'operazione di evaporazione del solvente). A temperatura ambiente ed utilizzando una siringa si aggiunge SnMe<sub>4</sub> (4.66 mL, 6.0114 g, d=1.29 g/mL, 33.6 mmol, 99%) alla sospensione. Si scalda la miscela di reazione a 80°C e si lascia reagire per 24 h. Si può sviluppare un colore giallastro scuro, indicante una parziale decomposizione. Un aumento del tempo di reazione non migliora la resa. Il solvente viene poi rimosso sotto vuoto a 80°C (questa operazione richiede un tempo di 10-15 minuti in condizione ottimali di alto vuoto). Questo è un passo cruciale e la rimozione del DMSO deve essere quanto più rapida possibile per evitare la decomposizione. Il residuo oleoso scuro che si ottiene viene lasciato raffreddare e poi lavato con parecchie aliquote da 10 mL di dietiletere. Si discioglie in 150-200 mL di diclorometano, eventualmente si filtra, e si tratta con carbone attivo per 2 h e 30 minuti. Si ottiene una soluzione incolore: si filtra, si concentra a piccolo volume e poi si precipita con dietiletere. La resa è di 1.38 g (61% basata sul [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 0.69 (s, [3H], CH<sub>3</sub> (Pt-Me)), <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=79.1 Hz) 3.15 (s, [12H], CH<sub>3</sub> (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=13.2 Hz).

**Sintesi di [PtI(Me)<sub>3</sub>]**

Si fa essiccare K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] sotto alto vuoto per 6 h a 110 °C. Si distillano sotto Ar il toluene e l'etere di etilico. La procedura seguente è svolta sotto Ar. Il reattivo di Grignard CH<sub>3</sub>MgI viene preparato aggiungendo goccia a goccia una soluzione di MeI (10 mL, 11.4 g, 160 mmol) in 40 ml di etere al Mg solido (2.20g, 90.4 mmol), precedentemente essiccato sotto vuoto e tenuto sotto Ar. Il MeI viene aggiunto al Mg ad una velocità tale da mantenere un riflusso costante nell'arco di 20 minuti. Si ottiene una soluzione nera che viene mantenuta sotto agitazione per far sciogliere tutto il Mg e poi filtrata attraverso un setto in un imbuto gocciolatore. Il reattivo di Grignard così ottenuto viene aggiunto goccia a goccia in circa 10 minuti ad una sospensione di K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (2.00 g, 8.26 mmol) in 20 mL di etere e 80 mL di toluene a 0 °C. Dopo l'aggiunta si lascia scaldare la miscela di reazione sino a temperatura ambiente e la si lascia sotto agitazione per 12 h dopo le quali la miscela cambia colore passando dal giallo iniziale al bianco. Si filtra su un setto per eliminare il solido. Si raffredda

a 0 °C e si aggiungono lentamente 10 mL di acetone. Si apre la miscela all'aria e si aggiungono 50 mL di H<sub>2</sub>O precedentemente raffreddata in un bagno acqua-ghiaccio. Si acidifica aggiungendo 60 mL di HCl al 10%. Si formano due fasi e un solido arancione scuro all'interfase. Si filtra per eliminare il solido e si separano le due fasi. Si estrae la soluzione acquosa con toluene (3 x 60 mL). Si secca la fase organica su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si porta a secco al rotavapor e si solubilizza il solido arancione così ottenuto in 60 mL di diclorometano. Si dimezza il volume della soluzione riscaldandola, si aggiungono 20 mL di acetone e si mette il tutto in freezer in attesa della precipitazione del prodotto. La polvere arancione ottenuta (1.5116 g) viene filtrata su un imbuto di Hirsch, pesata e seccata sotto alto vuoto. Resa: 50%.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 1.72 (s, [36H], CH<sub>3</sub> (Pt-Me), <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 77.2 Hz).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 1.72 (s, [36H], CH<sub>3</sub> (Pt-Me), <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 77.3 Hz).

## Leganti

### Sintesi delle 2-R-piridine, procedura generale.

Si solubilizzano 10.00 g del corrispondente R-CN in 100 mL di toluene degasato. Si trasferisce la soluzione per suzione in una autoclave sotto vuoto in cui si trovano 500 mg di catalizzatore di Bonnemann. Si carica a temperatura ambiente con acetilene (13 atm) e si lascia reagire in bagno ad olio basculante a 120 °C per due giorni. Si recupera il prodotto mediante: estrazione acido-base (3x100 mL HCl 5%), alcalinizzazione della fase acquosa con NaOH 10% ed estrazione della piridina con Et<sub>2</sub>O. Si secca la fase eterea su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; si evapora il solvente e si ottiene la corrispondente 2-R-piridina,

### 2-(*m*-tolil)piridina

Resa: 70%. M.W.= 169.22 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.68 (ddd, [1H], H6) 7.83 (s br., [1H], altri aromatici), 7.72 (m, [3H], altri aromatici), 7.36 (t, [1H], altri aromatici), 7.20 (m, [2H], altri aromatici), 2.43 (s, [3H], *m*-Me).

### 2-mesitilpiridina

Resa: 15%. M.W.= 197.28 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.68 (ddd, [1H], H6), 7.74 (td, [1H], H4), 7.27-7.18 (m overlapping, [2H], H3 e H5), 6.92 (m br., [2H], *Hmeta*), 2.31 (s, [3H], 4-*mesityl*-Me), 1.98 (s, [6H], 6-*mesityl*-Me e 2-*mesityl*-Me).

### 2-isopropilpiridina

Resa: 76%. M.W.=121.18 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.54 (ddd, [1H], H6) 7.60 (td, [1H], H4), 7.16 (d, [1H], H3), 7.09 (m, [1H], H5), 3.06 (m, [1H], C-H isopropilico), 1.31 (d, [6H], Me isopropilico).

### 2-*tert*-butilpiridina

Resa: 63%. M.W.=135.21 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.57 (ddd, [1H], H6) 7.60 (td, [1H], H4), 7.33 (d, [1H], H3), 7.08 (m, [1H], H5), 1.37 (d, [9H], Me isopropilico).

### S-(-)-nicotina

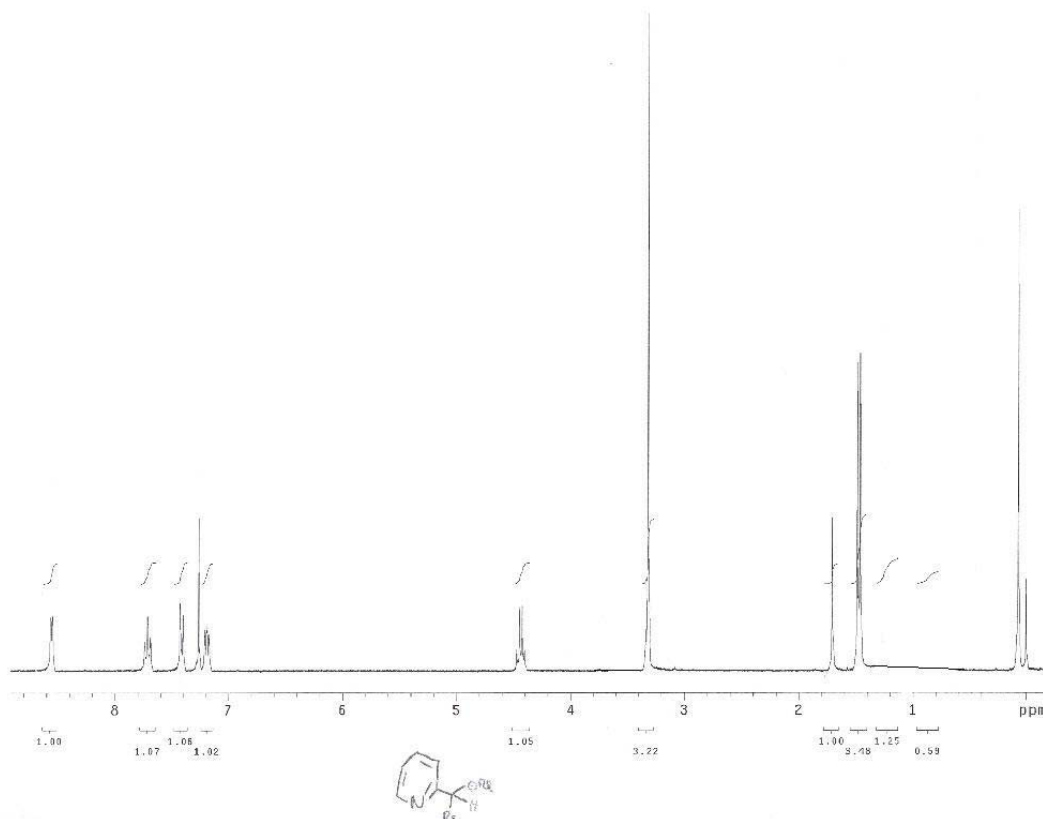
M.W.= 162.24 g/mol.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.50 (d, [1H], H2), 8.43 (dd, [1H], H6), 7.67 (m, [1H], H4), 7.21 (ddd, [1H], H5), 3.17 (q, [1H], H5'/H5''), 3.04 (t, [1H], H2'), 2.55 (q, [1H], H5'/H5''), 2.10

(s, [3H], CH<sub>3</sub>-N), 1.84 (m broad, [2H], H4'/H4''), 1.64 (m broad, [1H], H3'/H3''), 1.57 (m broad, [1H], H3'/H3'').

### Sintesi di S-(-)-2-(2-metossietil)piridina

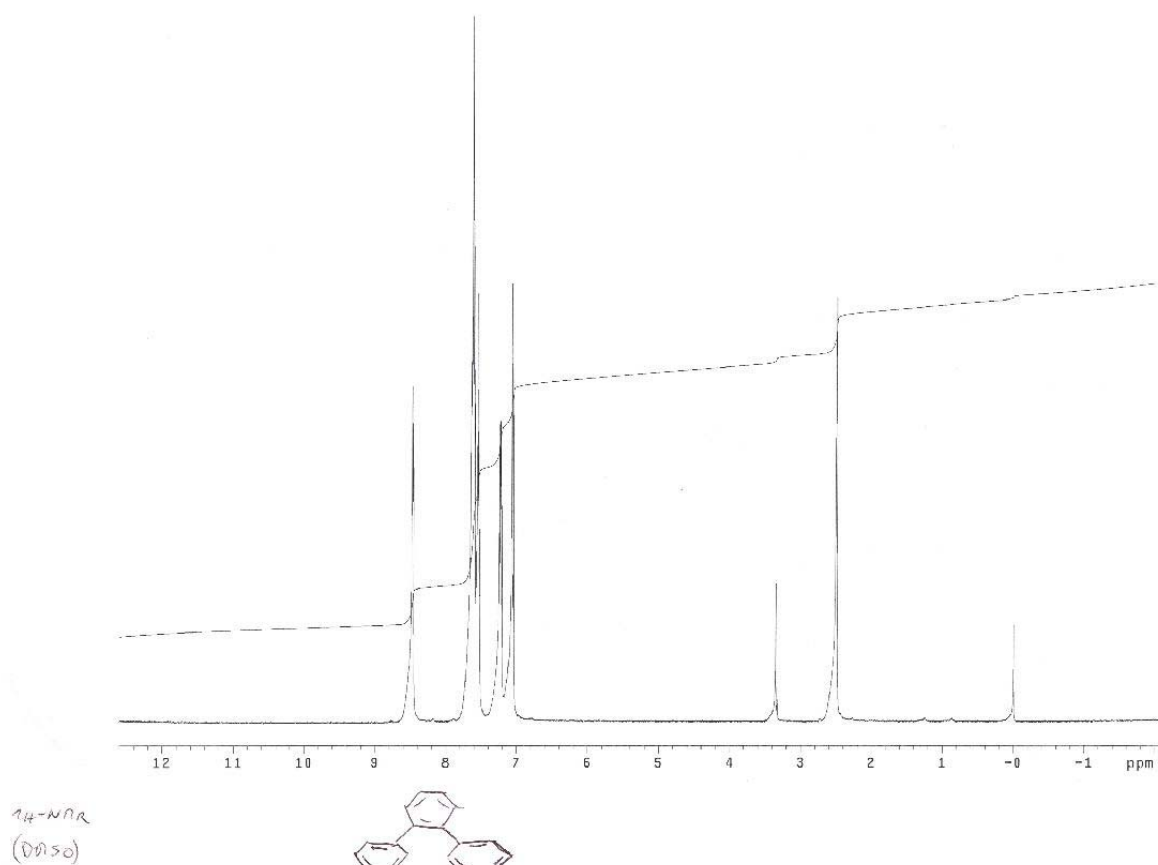
Ad una sospensione di NaH in THF anidro si aggiunge, goccia a goccia, a 0 °C una soluzione di S-(-)-2-(2-idrossietil)piridina in THF anidro e si lascia reagire per 2 h sotto agitazione. Si aggiunge MeI e la sospensione passa da un colore giallo pallido ad un giallo più intenso. Si lascia reagire per tutta la notte a temperatura ambiente. Si aggiungono lentamente 30 mL di H<sub>2</sub>O, si evapora il THF e si estrae la fase acquosa con Et<sub>2</sub>O (3x10 mL). Si anidrifica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si filtra su PS, si evapora il dietilere e si secca il campione sotto alto vuoto. Si ottengono 869.7 mg di prodotto. Resa: 78.1%. M.W.= 137.18 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.56 (ddd, [1H], H6), 7.71 (td, [1H], H4), 7.42 (d, [1H], H3), 7.19 (m, [1H], H5), 4.44 (q, [1H], CH), 3.32 (s, [3H], O-Me), 1.47 (d, [3H], CH<sub>3</sub>).



Spettro <sup>1</sup>H NMR di S-(-)-2-(2-metossietil)piridina in CDCl<sub>3</sub>

**Sintesi di 1,2-bis(2-piridil)benzene**

Si caricano in autoclave 10.00 g di 1,2-dicianobenzene (MM=128.13) e 500 mg catalizzatore di Bonnemann e si fa il vuoto. Si trasferiscono per suzione nell' autoclave sotto vuoto 100 mL di toluene degasato. Si carica a temperatura ambiente con acetilene (13 atm) e si lascia reagire in bagno ad olio basculante a 120 °C per tre giorni. Si recupera il prodotto mediante: estrazione acido-base (3x100 mL HCl 5%), alcalinizzazione della fase acquosa con NaOH 10% ed estrazione della piridina con Et<sub>2</sub>O. Si evapora il solvente e si ricristallizza il solido ottenuto solubilizzandolo in esano caldo e mettendo la soluzione in freezer in attesa della precipitazione del prodotto; si separano i cristalli per filtrazione; la resa è di 2.58 g di 1,2-bis(2-piridil)benzene. Resa: 7%. M.W.= 232.28 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.59 (ddd, [1H], H6'/H6''), 7.68 (m, [1H], H3/H6), 7.52 (m, [1H], H4/H5), 7.45 (td, [1H], H4'/H4''), 7.12 (m, [1H], H5'/H5''), 7.00 (ddd, [1H], H3'/H3''). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25°C): δ 8.48 (ddd, [1H], H6'/H6''), 7.61 (m, [3H], H3/H6, H4/H5, H4'/H4''), 7.23 (m, [1H], H5'/H5''), 7.06 (dd, [1H], H3'/H3'').

Spettro <sup>1</sup>H NMR di 1,2-bis(2-piridil)benzene in DMSO-d<sub>6</sub>

## Complessi con le 2-R-piridine

### Sintesi dei complessi [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)]

Ad una soluzione di *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] (100.0 mg, 0.249 mmol) nella minima quantità di diclorometano (3 mL) si aggiunge, a temperatura ambiente e sotto agitazione, la py<sup>R</sup> (0.274 mmol) solubilizzata nello stesso solvente e si lascia reagire a temperatura ambiente. Dopo 1 h si aggiunge pentano e si mette in freezer per far precipitare il prodotto. Si ottiene un solido che viene filtrato su Hirsch e seccato sotto vuoto.

### [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] R=*m*-tolile, 1

Resa: 75%. M.p.= 156-158°C. M.W.= 492.92 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>ClNOPtS: C 36.55%, H 4.09%, N 2.84%; sperimentale: C 36.44%, H 3.73%, N 2.78%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.90 (ddd, [1H], H<sub>6</sub>, J<sub>av</sub>=5.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=39.5 Hz), 7.86 (m, [1H], H<sub>4</sub>), 7.57 (ddd, [1H], H<sub>3</sub>, J<sub>av</sub>=7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Pt-H</sub>=13.4 Hz), 7.45 (d, [1H], H<sub>5</sub>, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz), 7.83 (m, [2H], H<sub>orto</sub>), 7.40 (t, [1H], H<sub>meta</sub>), 7.37 (m broad, [1H], H<sub>para</sub>), 3.45 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.4 Hz), 3.32 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=26.3 Hz), 2.45 (s, [3H], *m*-Me); 0.26 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=84.5 Hz).

### *Cis*-(C,N)-[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] R=*mesitile*, 2

Resa: 70%. M.p.= 124°C. M.W.= 520.98 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>ClNOPtS: C 39.19%, H 4.64%, N 2.69%; sperimentale: C 38.80%, H 4.54%, N 2.56%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.90 (ddd, [1H], H<sub>6</sub>, J<sub>av</sub>=5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=33.6 Hz), 7.90 (td, [1H], H<sub>4</sub>, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.6 Hz), 7.42 (td, [1H], H<sub>5</sub>, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=5.9 Hz, J<sub>H-H</sub>=9.4 Hz), 7.37(d, [1H], H<sub>3</sub>, J<sub>H-H</sub>=7.9 Hz), 6.97 (m, [1H], H<sub>meta</sub>), 6.94 (m, [1H], H<sub>meta</sub>), 3.34 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=23.5 Hz), 3.12 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=23.1 Hz), 2.34 (s, [3H], 4-*mesitil*-Me), 2.23 (s, [3H], 6(o 2)-*mesitil*-Me), 1.98 (s, [3H], 2(o 6)-*mesitil*-Me), 0.35 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=85.7 Hz).

### *Trans*-(C,N)- [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] R=*mesitile*, 2'

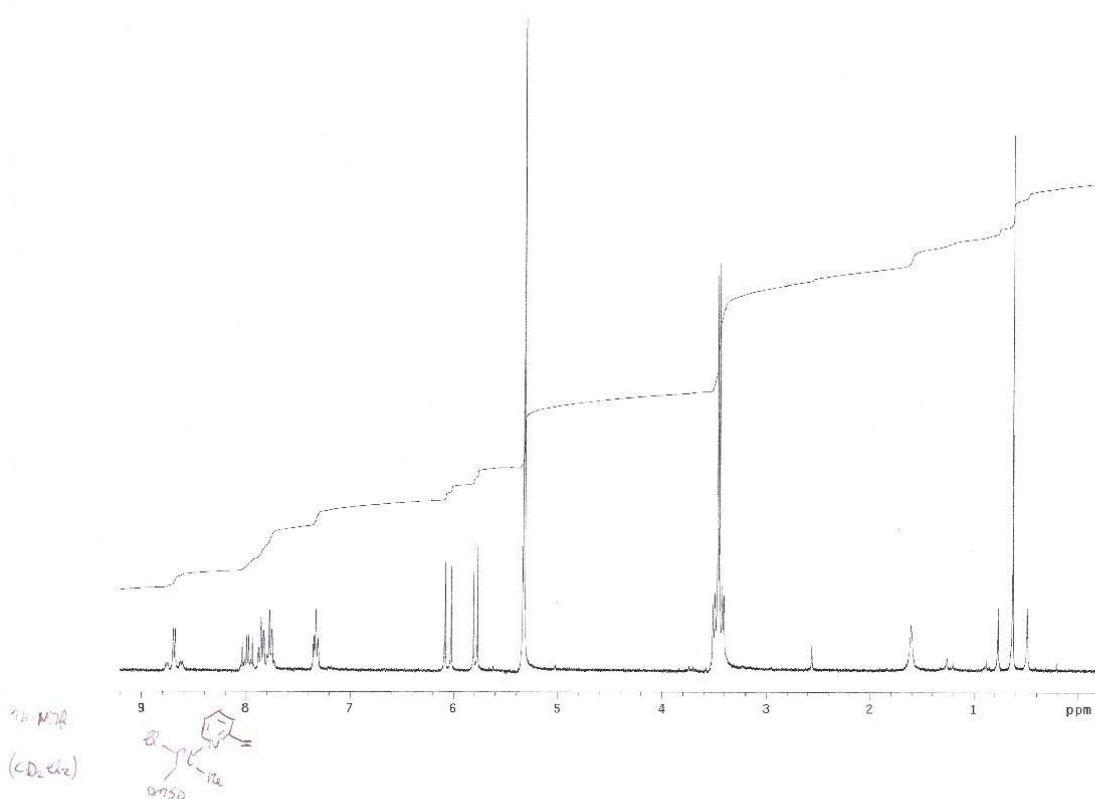
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.90 (ddd, [1H], H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=33.6 Hz), 7.90 (td, [1H], H<sub>4</sub>), 7.42 (td, [1H], H<sub>5</sub>), 7.37(d, [1H], H<sub>3</sub>), 6.97 (m, [1H], H<sub>meta</sub>), 6.94 (m, [1H], H<sub>meta</sub>), 3.34 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=23.5 Hz), 3.12 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=23.1 Hz), 2.34 (s, [3H], 2-*mesitil*-Me), 2.23 (s, [3H], 6-*mesitil*-Me), 1.98 (s, [3H], 4-*mesitil*-Me), 0.38 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>).

**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] R= benzile, 3**

Resa: 91.3%. M.p.= 129 °C. M.W.= 492.92 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>ClNOPtS: C 36.55%, H 4.09%, N 2.84%; sperimentale: C 36.53%, H 3.65%, N 2.86%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.68 (ddd, [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=41.22 Hz), 7.73 (td, [1H], H4), 7.38-7.25 (m overlapping, [6H], altri aromatici), 7.16(d, [1H], H3, <sup>4</sup>J<sub>Pt-H</sub>=13 Hz ca.), 4.86 (s, [2H], CH<sub>2</sub> benzile), 3.45 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.0 Hz), 3.43 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.0 Hz), 0.62 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=83.8 Hz).

**[Pt(DMSO)(py<sup>Vy</sup>)Cl(Me)] R=vinile, 4**

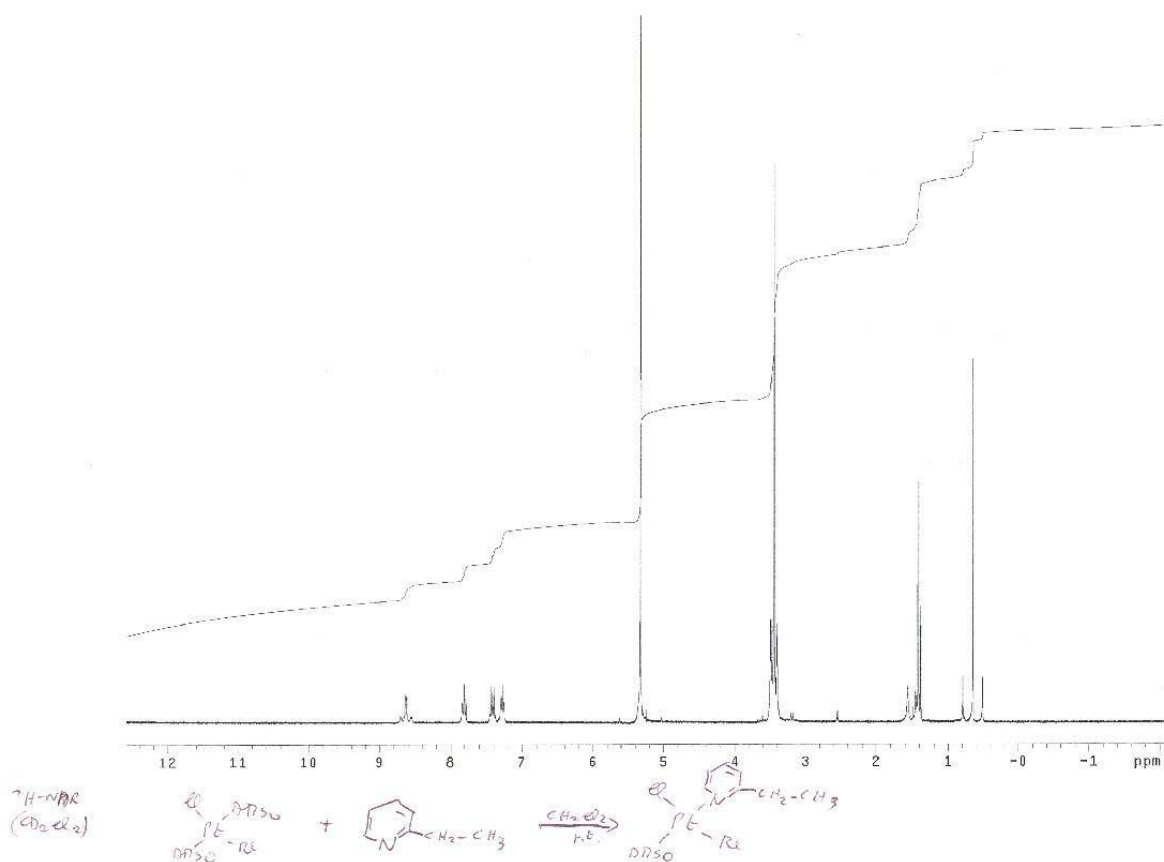
Resa: 75%. M.p.=96-98°C. M.W.= 428.84 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>ClNOPtS: C 28.01%, H 3.76%, N 3.27%; sperimentale: C 27.89%, H 3.49%, N 3.19%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.69 (ddd, [1H], H6, J<sub>av</sub>=5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=42.2 Hz), 7.99 (m, [1H], CH<sub>A</sub>CH<sub>M</sub>H<sub>X</sub>, J<sub>H-H</sub>=11.1 Hz, J<sub>H-H</sub>=17.5 Hz, J<sub>Pt-H</sub>=11.3 Hz), 7.9 (t, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=8.3 Hz), 7.8 (d, [1H], H3, <sup>4</sup>J<sub>Pt-H</sub>=14 Hz ca., J<sub>H-H</sub>=7.1 Hz), 7.3 (t, [1H], H5, J<sub>H-H</sub>=7.1 Hz), 6.05 (d, [1H], CH<sub>A</sub>CH<sub>M</sub>H<sub>X</sub>, J<sub>H-H</sub>=17.6 Hz), 5.79 (d, [1H], CH<sub>A</sub>CH<sub>M</sub>H<sub>X</sub>, J<sub>H-H</sub>=11.1), 3.47 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.2 Hz), 3.45 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=25.6 Hz), 0.63 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=83.6 Hz).

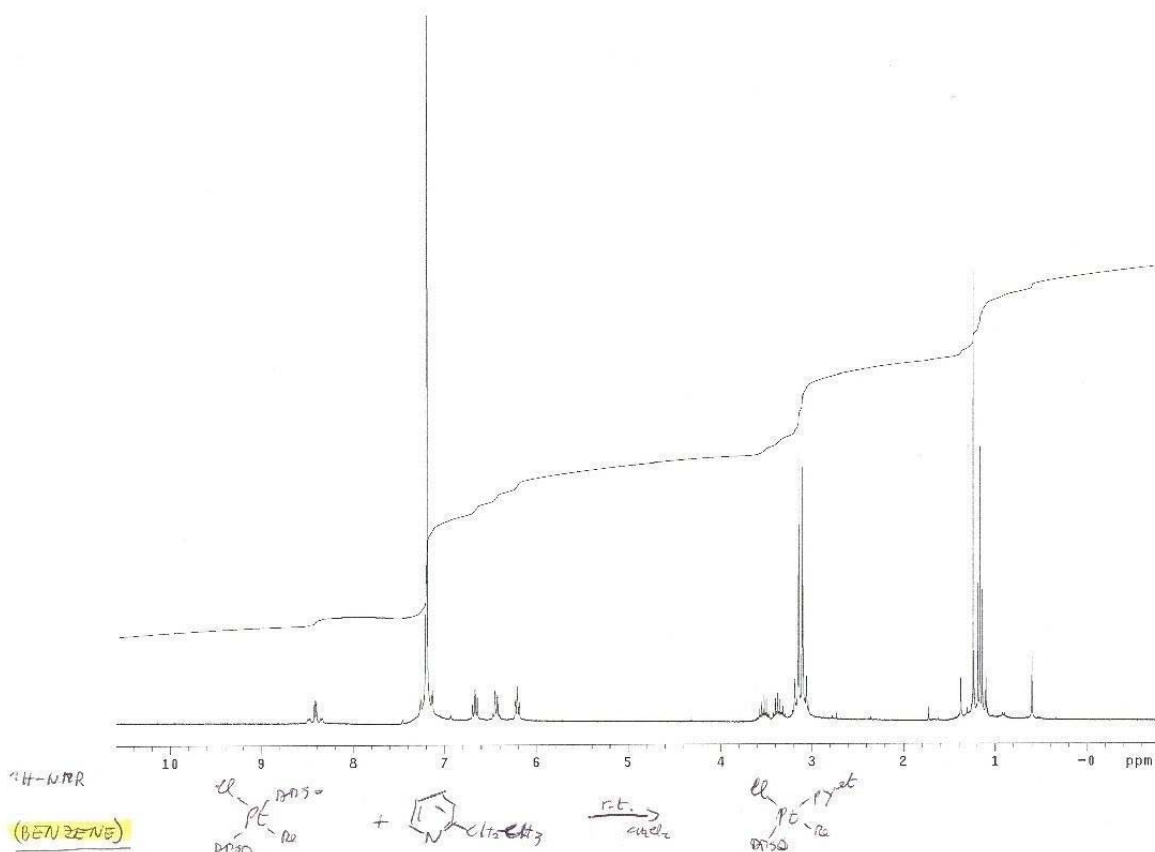
Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R= vinile, 4 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] R=etile, 5**

Resa: 74%. M.p.=103°C. M.W.= 430.85 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ClNOPtS: C 27.88%, H 4.21%, N 3.25%; sperimentale: C 27.39%, H 3.62%, N 3.26%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.62 (ddd, [1H], H6, J<sub>av</sub>=5.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=40.8 Hz), 7.80 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.5 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.5 Hz), 7.41 (td, [1H], H3, J<sub>H-H</sub>=7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Pt-H</sub>=14.5 Hz), 7.27 (m, [1H], H5, J<sub>H-H</sub>=6.2 Hz), 3.48 (m, [2H], MeCH<sub>2</sub>), 3.44 (s, [6H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=26.6 Hz), 1.41 (t, [3H], MeCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.1 Hz), 0.65 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=83.9 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ 8.41 (ddd, [1H], H6, J<sub>av</sub>=6.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=40.7 Hz), 6.67 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.5 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.7), 6.44 (d br, [1H], H3, J<sub>H-H</sub>=7.3), 6.11 (m, [1H], H5, J<sub>H-H</sub>=7.3), 3.52 (m, [1H], MeCH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 3.36 (m, [1H], MeCH<sub>a</sub>H<sub>b</sub>), 3.15 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.1 Hz), 3.11 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=26.4 Hz), 1.24 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=82.5 Hz), 1.17 (t, [3H], MeCH<sub>2</sub>, J<sub>H-H</sub>=7.7 Hz).

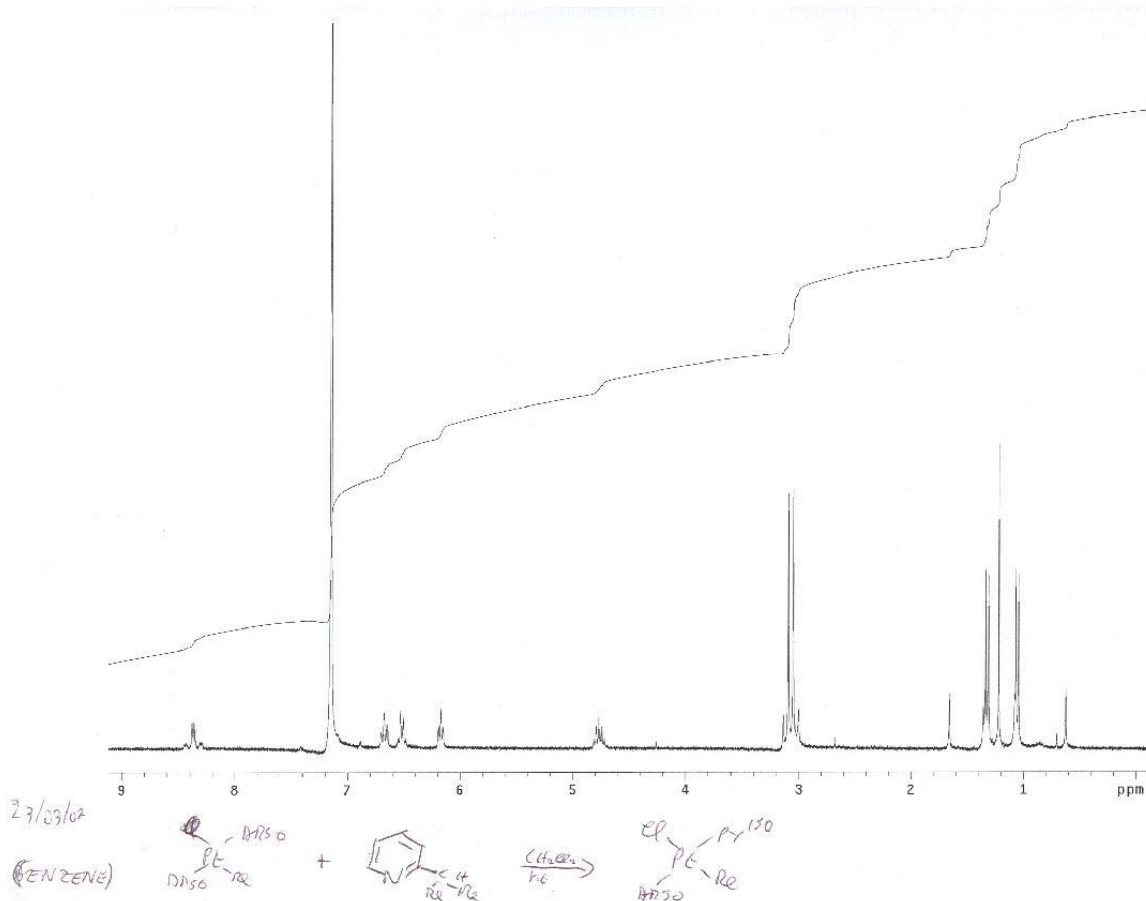
Spettro <sup>1</sup>H NMR di *Cis*-(C,N)-[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R= etile, 5 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



Spettro <sup>1</sup>H NMR di *Cis*-(C,N)-[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] R= etile, **5**, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R=isopropile, **6****

Resa: 80%. M.p.=dec.150°C. M.W.= 444.88 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>ClNOPS: C 29.70%, H 4.53%, N 3.15%; sperimentale: C 29.72%, H 4.16%, N 3.18%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.60 (ddd, [1H], H6, J<sub>av</sub>=5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=42.16 Hz), 7.82 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.5 Hz), 7.42 (d br, [1H], H3, J<sub>H-H</sub>=7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Pt-H</sub>=21.7 Hz), 7.3(m, [1H], H5, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=5.9 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.4 Hz), 4.49 (m, [1H], MeMeH), 3.44 (s, [6H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.1 Hz), 1.39 (d, [3H], MeMeCH, J<sub>H-H</sub>=6.8 Hz), 1.33 (d, [3H], MeMeCH, J<sub>H-H</sub>=7.0 Hz), 0.65 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> 83.5 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ 8.37 (ddd, [1H], H6, J<sub>av</sub>=5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=40.7 Hz), 6.68 (t br, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=7.4), 6.52 (d br, [1H], H3, J<sub>H-H</sub>=7.2), 6.17 (t br, [1H], H5, J<sub>H-H</sub>=7.4), 4.77 (m, [1H], MeMeCH), 3.09 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=26.8 Hz), 3.05 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=26.3 Hz), 1.33 (d, [3H], MeMeCH, J<sub>H-H</sub>=6.8 Hz); 1.22 (s,[3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=82.7 Hz), 1.06 (t, [3H], MeMeCH, J<sub>H-H</sub>=7.0 Hz).

Spettro  $^1\text{H}$  NMR di *Cis*-(C,N)-[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R=isopropile, **6**, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R= neopentile, **7****

Resa: 87.3%. M.p.= dec. 100 °C. M.W.= 472.93 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>ClNOPtS: C 33.02%, H 5.12%, N 2.96%; sperimentale: C 32.89%, H 4.55%, N 2.96%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  8.72 (ddd, [1H], H6,  $^3J_{\text{Pt-H}}=41.5$  Hz), 7.77 (td, [1H], H4), 7.41 (d br, [1H], H3,  $^4J_{\text{Pt-H}}=12.1$  Hz), 7.3(m, [1H], H5), 3.71 (d, [1H], CH<sub>2</sub> neopentile), 3.53 (s, [3H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=26.3$  Hz), 3.50 (s, [3H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=26.7$  Hz), 3.30 (d, [1H], CH<sub>2</sub> neopentile), 1.08 (s, [9H], Me neopentile), 0.78 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{Pt-H}}=83.8$  Hz).

**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R= *tert*-butile, **8****

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  9.16 (ddd, [1H circa], H6 prodotto,  $^3J_{\text{Pt-H}}=38.7$  Hz), 8.51 (ddd, [1H circa], H6 legante), 7.78 (td, [1H circa], H4 prodotto), 7.68 (d br overlapping, [1H circa], H3 prodotto), 7.60 (m br overlapping, [1H circa], H4 legante), 7.34 (d, [1H circa], H3 legante), 7.23 (m, [1H circa], H5 prodotto), 7.08 (m, [1H circa], H5 legante), 3.47 (s overlapping, [6H circa], Me (DMSO prodotto),  $^3J_{\text{Pt-H}}=26.2$  Hz), 3.37 (s, [6H circa], Me (DMSO reagente),  $^3J_{\text{Pt-H}}=24.4$  Hz),

1.78 (s, [9H], CH<sub>3</sub> *tert*-butile prodotto), 1.34 (s, [9H], CH<sub>3</sub> *tert*-butile legante), 0.88 (s, [3H circa], Pt-CH<sub>3</sub> reagente, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=79.3 Hz), 0.66 (s, [3H circa], Pt-CH<sub>3</sub> prodotto, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=84.9 Hz).

### Sintesi dei complessi [Pt(CO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], procedura generale

In una soluzione di [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] (0.200 mmol) in 30 mL di diclorometano si fa gorgogliare CO a temperatura ambiente. Dopo due ore si fa evaporare il solvente al rotavapor. Si ricristallizza il solido ottenuto da una miscela CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O o CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-pentano a -20°C.

#### [Pt(CO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R= xilile, 9

Resa: 88%. M.p.= dec. 128°C. M.W.= 456.82 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ClNOPt: C 39.44%, H 3.53%, N 3.07%; sperimentale: C 39.59%, H 3.36%, N 2.86%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.97 (ddd, [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 21.6Hz), 8.02 (td, [1H], H4), 7.57 (m, [1H], H5), 7.45 (d, [1H], H3), 7.38 (t, [1H], H4'), 7.21 (d, [2H], H5' e H4'), 2.06 (s, [6H], Me xilile); 0.92 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=73.0 Hz). IR (nujol): 2074 cm<sup>-1</sup> (CO).

#### [Pt(CO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R= etile, 10

Composto non isolato in quanto molto instabile. E' stato possibile però registrare lo spettro <sup>1</sup>H NMR. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 25°C): δ 8.22 (ddd, [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 20 Hz ca.), 6.74 (td, [1H], H4), 6.42 (d, [1H], H3), 6.30 (m, [1H], H5), 2.98 (q, [2H], CH<sub>2</sub> etile), 0.98 (t, [3H], CH<sub>3</sub> etile), 0.86 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>).

#### *cis*-[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], procedura generale

Ad una soluzione di [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)] (0.198 mmol) e py<sup>R</sup> (0.208 mmol) in diclorometano o acetone (10 mL) si aggiunge una soluzione di Ag[PF<sub>6</sub>] (0.208 mmol) nello stesso solvente (2 mL) e si lascia reagire al buio per 30 minuti. Si filtra su celite per separare l'AgCl, si concentra la soluzione e si precipita con Et<sub>2</sub>O. Si ottiene un solido che viene filtrato su Hirsh e seccato sotto vuoto.

#### [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], R= *o*-tolile, 11

Resa: quantitativa. M.p.= dec.148-151°C. M.W.= 771.66 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OPPtS: C 42.03%, H 4.05%, N 3.63%; sperimentale: C 39.91%, H 3.97%, N 3.32%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 7.97 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.8 Hz), 7.87 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.8 Hz), 7.78 (m, [2H], altri aromatici), 7.60 (m overlapping, [4H], altri aromatici), 7.43 (d, [1H], altri aromatici), 7.36 (d, [1H], altri aromatici), 7.28 (m overlapping, [3H], altri aromatici), 7.14 (m br., [1H], altri aromatici), 7.06 (d br., [1H], altri aromatici), 7.01 (d br.,

[1H], altri aromatici), 3.33 (s, [3H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=36.8$  Hz), 3.31 (s, [3H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=37.3$  Hz), 1.51 (s, [3H], *otol-Me*), 1.45 (s, [3H], *otol-Me*), 0.42 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{Pt-H}}=73.4$  Hz).

**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], R= *p*-tolile, 12**

Resa: quantitativa. M.p.=dec.149-152°C. M.W.= 771.66 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OPPtS: C 42.03%, H 4.05%, N 3.63%; sperimentale: C 41.39%, H 3.66%, N 3.56%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 7.81 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.9 Hz), 7.72 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.6 Hz), 7.43-7.23 (m broad, [12H], altri aromatici), 6.99 (ddd, [1H], altri aromatici, J<sub>H-H</sub>=1.5 Hz, J<sub>H-H</sub>=5.9 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.5 Hz), 6.88 (ddd, [1H], altri aromatici J<sub>H-H</sub>=1.5 Hz, J<sub>H-H</sub>=5.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.1 Hz), 3.40 (s, [6H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=36.8$  Hz), 2.50 (s, [3H], *ptol-Me*), 2.51 (s, [3H], *ptol-Me*), 0.63 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{Pt-H}}=74.1$  Hz).

**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], R= *m*-tolile, 13**

Resa: quantitativa. M.p.=dec.148-150°C. M.W.= 771.66 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OPPtS: C 42.03%, H 4.05%, N 3.63%; sperimentale: C 41.97%, H 3.72%, N 3.83%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 7.84 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.7 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.6 Hz), 7.76 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.6 Hz), 7.51-7.21 (m broad, [10H], altri aromatici), 7.09 (s broad, [1H], altri aromatici), 7.05 (s broad, [1H], altri aromatici), 6.99 (ddd, [1H], altri aromatici, J<sub>H-H</sub>=1.5 Hz, J<sub>H-H</sub>=5.9 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.4 Hz), 6.90 (ddd, [1H], altri aromatici, J<sub>H-H</sub>=1.5 Hz, J<sub>H-H</sub>=5.8 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.2 Hz), 3.40 (s, [3H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=39$  Hz), 3.39 (s, [3H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=39$  Hz), 2.40 (s, [3H], *mtol-Me*), 0.63 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{Pt-H}}=73.4$  Hz).

**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], R= mesitile, 14**

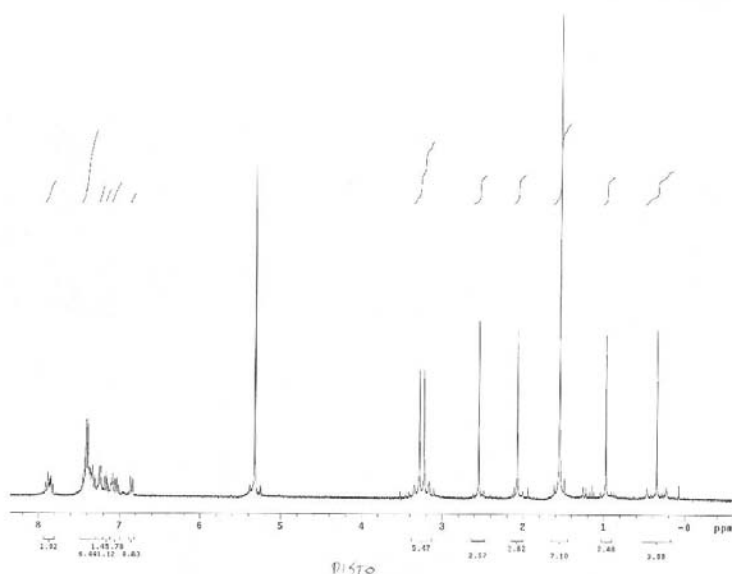
Resa: quantitativa. M.p.=dec.178-180°C. M.W.= 827.76 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>31</sub>H<sub>39</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OPPtS: C 44.98%, H 4.75%, N 3.38%; sperimentale: C 44.67%, H 4.45%, N 3.49%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 7.97 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.6 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.8 Hz), 7.88 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.7 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.5 Hz), 7.35-7.13 (m overlap, [8H], altri aromatici), 6.91 (s broad, [1H], *Hmeta-xilile*), 6.86 (s broad, [1H], *Hmeta-xilile*), 3.17 (s, [3H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=38.7$  Hz), 3.11 (s, [3H], Me (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=35.5$  Hz), 2.46 (s, [3H], 4-mesitil-Me), 2.45 (s, [3H], 4-mesitil-Me), 2.07 (s, [3H], 6(o 2)-mesitil-Me), 1.91 (s, [3H], 6(o 2)-mesitil-Me), 1.20 (s, [3H], 6(o 2)-mesitil-Me), 1.16 (s, [3H], 6(o 2)-mesitil-Me), 0.26 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{Pt-H}}=72.9$  Hz). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR: δ 143.42 (m, [PF<sub>6</sub>]).

**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], R= etile, 15**

Resa: quantitativa. M.W.= 647.52 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.86 (d, [1H], H6, J<sub>H-H</sub>=6.2 Hz), 8.82 (d, [1H], H6, J<sub>H-H</sub>=5.7 Hz), 8.76 (d, [1H], H6, J<sub>H-H</sub>=5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=14.5 Hz), 8.64 (d, [1H], H6, J<sub>H-H</sub>=5.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> 40.5 Hz), 7.87 (q, [4H], altri aromatici, J<sub>H-H</sub>=7.9 Hz, J<sub>H-H</sub>=18.6 Hz), 7.49-7.35 (m broad, [8H], altri aromatici), 3.76-3.41 (m, [8H], CH<sub>2</sub>), 3.33 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=33.6 Hz), 3.31 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=35.4 Hz), 3.26 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=34.1 Hz), 3.23 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=33.6 Hz), 1.39 (t, [3H], Me (etile), J<sub>H-H</sub>=7.2 Hz), 1.37 (t, [3H], Me (etile), J<sub>H-H</sub>=7.4 Hz), 0.60 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=75.3 Hz), 0.57 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=75.7 Hz).

**[Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)(py<sup>R'</sup>)(Me)][PF<sub>6</sub>], R=xilile, R'=p-tolile, 16**

Resa: quantitativa. M.p.=dec.142-144°C. M.W.= 785.68 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OPtS: C 42.80%, H 4.23%, N 3.57%; sperimentale: C 40.99%, H 3.96%, N 3.15%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 7.89 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.7 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.8 Hz), 7.85 (td, [1H], H4, J<sub>H-H</sub>=1.7 Hz, J<sub>H-H</sub>=7.5 Hz), 7.45-7.31 (m, [7H], altri aromatici), 7.25-7.22 (ddd broad, [2H], altri aromatici), 7.19-7.14 (m, [1H], altri aromatici), 7.10-7.01 (m, [2H], altri aromatici); 6.85 (d broad, [1H], Hmeta); 3.28 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=36.5 Hz), 3.23 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=38.1 Hz), 2.55 (s, [3H], p<sub>tol</sub>-Me), 2.07 (s, [3H], xil-Me), 0.97 (s, [3H], xil-Me), 0.35 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=73.0 Hz).

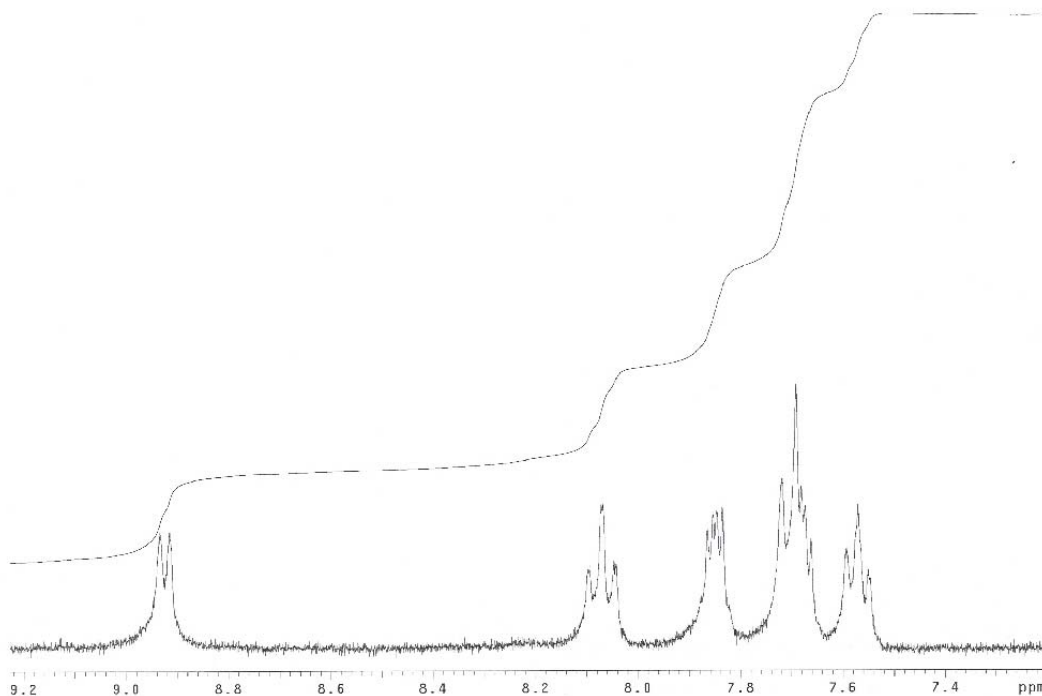


Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)(py<sup>R'</sup>)(Me)][PF<sub>6</sub>], R=xilile, R'=p-tolile, 16, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## Sintesi dei complessi con 1,2-bis(2-piridil)benzene

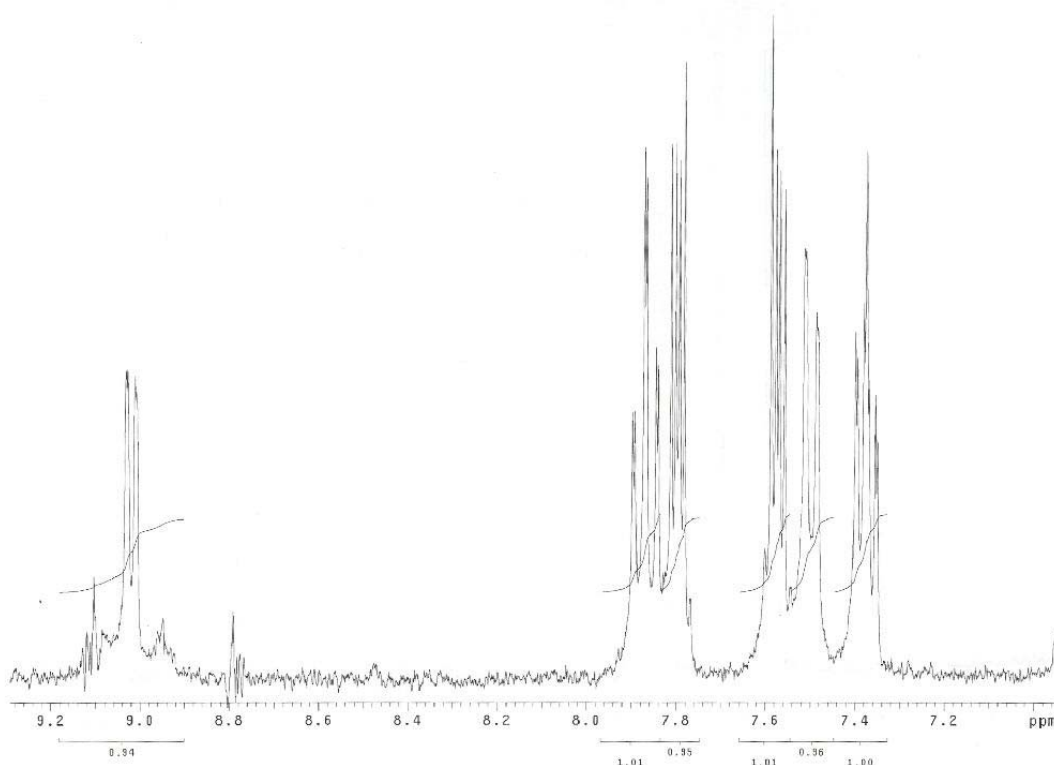
### Sintesi di [Pt(dpb)Cl<sub>2</sub>], 17

Ad una sospensione di [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (200,0 mg; 0.474 mmol) in diclorometano (15 mL) si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di dpb (115.6 mg, 0.498 mmol) in diclorometano (5 mL). Si lascia reagire a temperatura ambiente. Si forma una soluzione gialla dalla quale precipita un solido di colore giallo pallido. Dopo 42 h si separa il solido dalla soluzione per filtrazione. Si ottengono 223.3 mg di prodotto. Resa: 94.5%. MM: 498.26 g/mol. M.p. > 250°C. M.W. = 498.26 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Pt: C 38.57%, H 2.43%, N 5.62%; sperimentale: C 37.42%, H 2.24%, N 5.19%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO(D<sub>6</sub>), 25°C): δ 8.92 (ddd, [2H], H6'/H6''), 8.07 (td, [2H], H4'/H4''), 7.85 (m, [2H], H3/H4 o H5/H6), 7.69 (d br. overlapping, [2H], H3'/H3''), 7.67 (m overlapping, [2H], H3/H4 o H5/H6), 7.57 (m, [2H], H5'/H5''). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 9.02 (ddd, [2H], H6'/H6''), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 47.2 Hz, 7.87 (td, [2H], H4'/H4''), 7.80 (m, [2H], H3/H4 o H5/H6), 7.57 (m, [2H], H3/H4 o H5/H6), 7.50 (d, [2H], H3'/H3''), 7.38 (m, [2H], H5'/H5'').



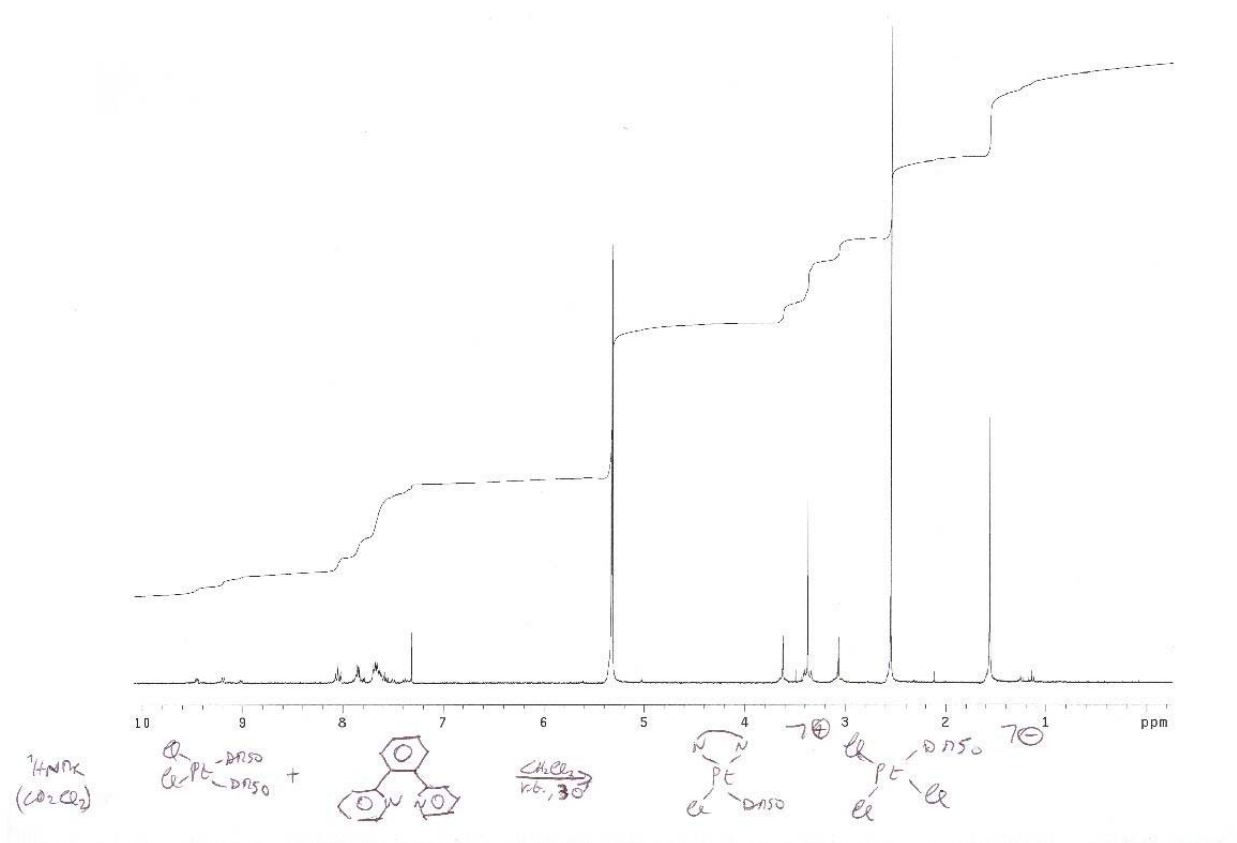
[Pt(dpb)Cl<sub>2</sub>] in (DMSO)

Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(dpb)Cl<sub>2</sub>], 17 in DMSO-d<sub>6</sub>

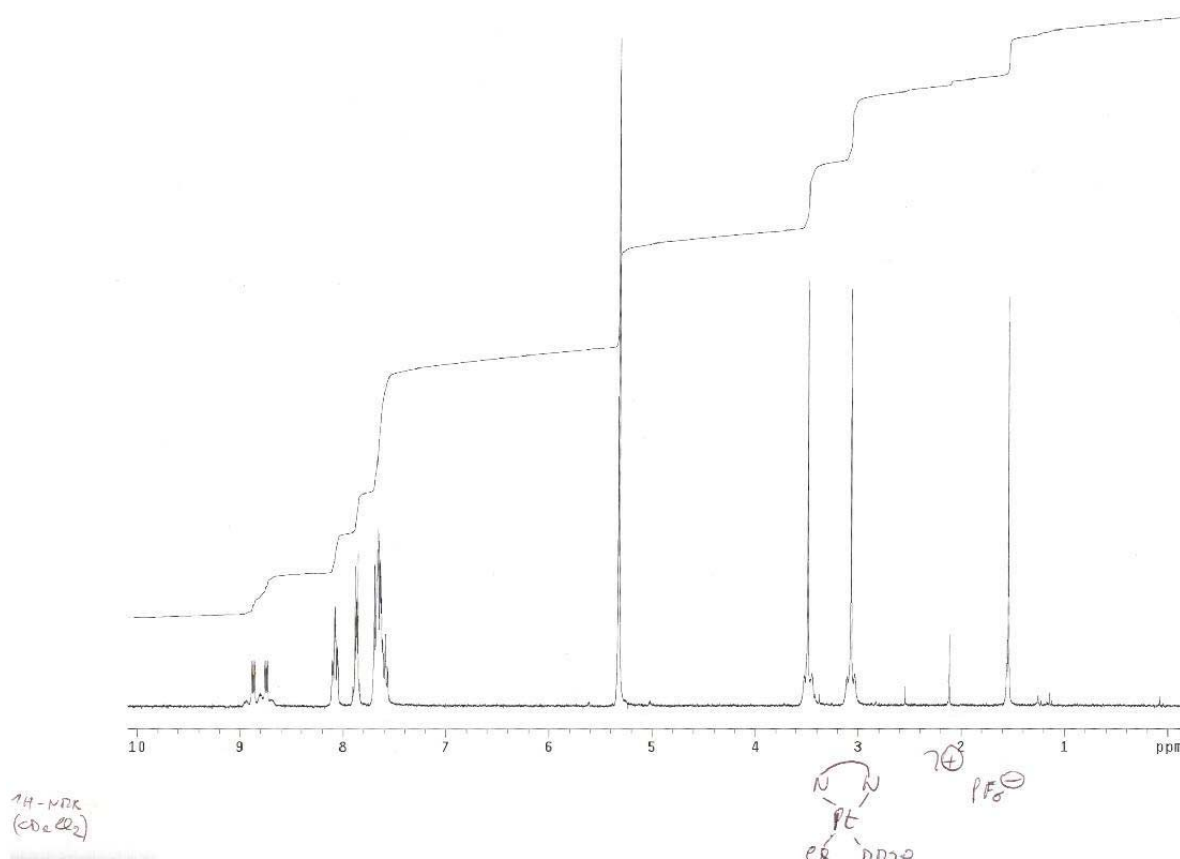
Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}_2]$ , **17**, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ **Sintesi di  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{dpb})\text{Cl}][\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]$ , **18****

Ad una sospensione di  $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$  (100,0 mg; 0.237 mmol) in diclorometano (10 mL) si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di dpb (57.8 mg, 0.249 mmol) in diclorometano (3 mL). Si lascia reagire a temperatura ambiente per 30 minuti. Si concentra la soluzione e si aggiunge  $\text{Et}_2\text{O}$  per far precipitare il prodotto; il solido giallo ottenuto viene filtrato su imbuto di Hirsch e pesato. Si ottengono 107.1 mg di prodotto. Resa: 97.9%. M.p.= 203°C. M.W.= 920.51 g/mol. Analisi elementare teorica per  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}_2\text{S}_2$ : C 26.10%, H 2.63%, N 3.04%; sperimentale: C 27.72%, H 1.94%, N 3.53%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta$  9.45 (ddd, [1H], H6'/H6''), 9.19 (ddd, [1H], H6'/H6''), 8.05 (td, [2H], H4'/H4''), 7.82 (m overlap, [2H], altri aromatici), 7.63 (m overlap, [6H], altri aromatici), 3.62 (s, [3H], Me (DMSO-catione),  $^3J_{\text{Pt-H}} = 20$  ca. Hz), 3.37 (s, [6H], Me (DMSO-anione),  $^3J_{\text{Pt-H}} = 21.4$  Hz), 3.07 (s, [3H], Me (DMSO-catione),  $^3J_{\text{Pt-H}} = 20$  ca. Hz).

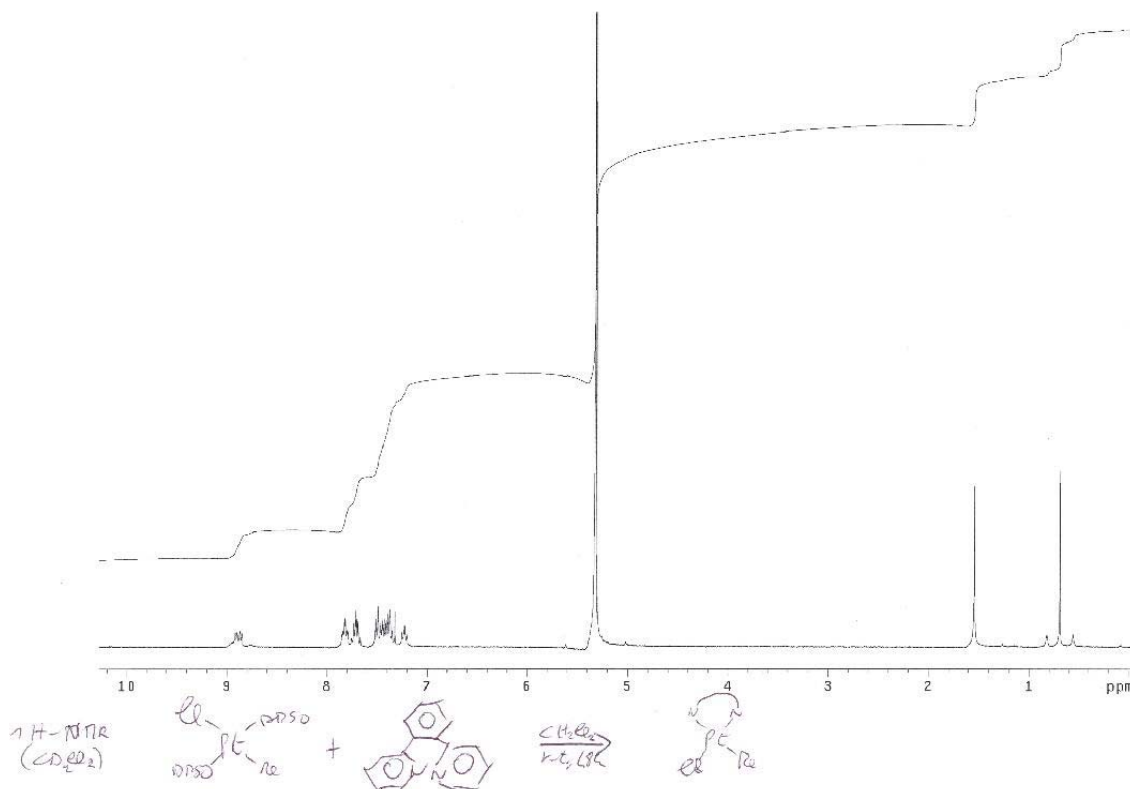


Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(DMSO)(dpb)Cl][Pt(DMSO)Cl<sub>3</sub>], **18**, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Sintesi di [Pt(DMSO)(dpb)Cl][PF<sub>6</sub>], **19****

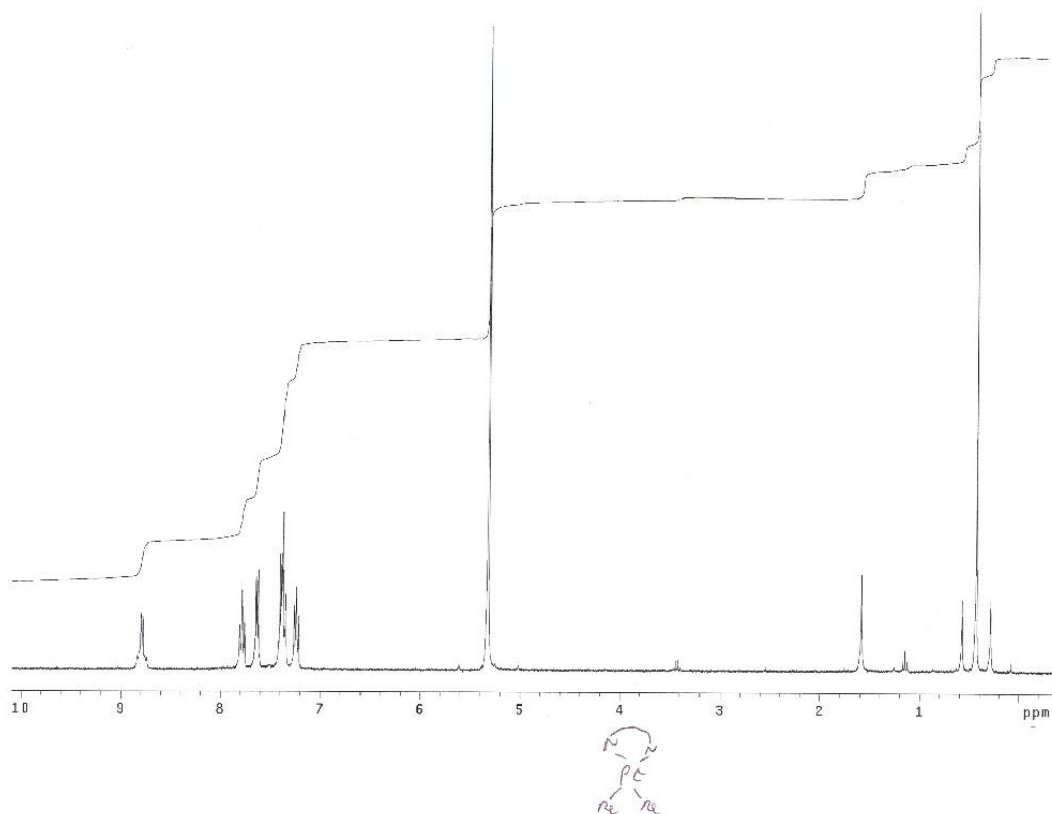
Ad una sospensione di [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (100,0 mg; 0.237 mmol) in diclorometano (10 mL) si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di dpb (57.8 mg, 0.249 mmol) in diclorometano (3 mL). Si lascia reagire a temperatura ambiente per 30 minuti. La sospensione da gialla diventa bianca. Si filtra per eliminare il solido, si concentra la soluzione e si aggiunge Et<sub>2</sub>O per far precipitare il prodotto; il solido bianco ottenuto viene filtrato su imbuto di Hirsch e pesato. Si ottengono 99.4 mg di prodotto. Resa: 61.2%. M.p.= dec. 223°C. M.W.= 685.91 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OPPtS: C 31.52%, H 2.65%, N 4.08%; sperimentale: C 31.62%, H 2.69%, N 3.87%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.87 (ddd, [1H], H6'/H6'', <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 39.3 Hz), 8.74 (ddd, [1H], H6'/H6'', <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 32.2 Hz), 8.08 (td, [2H], H4'/H4''), 7.87 (m, [2H], H3/H4 o H5/H6), 7.64 (m overlap, [6H], altri aromatici), 3.48 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 22.6 Hz), 3.07 (s, [3H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 22.3 ca. Hz). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (121.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ -143.3 (m, [1P], [PF<sub>6</sub>]). FTIR: 843.945 cm<sup>-1</sup> ([PF<sub>6</sub>]).

Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(DMSO)(dpb)Cl][PF<sub>6</sub>], **19** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Sintesi di [Pt(dpbc)Cl(Me)], 20**

Ad una soluzione di [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] (100,0 mg; 0.249 mmol) in diclorometano (5 mL) si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di dpb (60.7 mg, 0.261 mmol) in diclorometano (3 mL). Si lascia reagire a temperatura ambiente per 20 h. Si concentra la soluzione e si aggiunge Et<sub>2</sub>O per far precipitare il prodotto; il solido giallo pallido ottenuto viene filtrato su imbuto di Hirsch e pesato. Si ottengono 85.2 mg di prodotto. Resa: 71.6%. M.p. > 240°C. M.W. = 477.85 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>Pt: C 42.73%, H 3.16%, N 5.86%; sperimentale: C 36.85%, H 1.95%, N 4.54%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.91 (ddd, [1H], H6', <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 61.5 Hz), 8.86 (ddd, [1H], H6''), 7.82 (m, [2H], H4'/H4''), 7.70 (m, [2H], H3'/H3''), 7.51-7.32 (m, [4H], H3, H4, H5, H6), 7.22 (m, [2H], H5'/H5''), 0.69 (s, [1H], Pt-Me, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 78.5 Hz).

Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(dpb)Cl(Me)], **20** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Sintesi di [Pt(dpb)(Me)<sub>2</sub>], 21**

Ad una soluzione di [Pt(DMSO)<sub>2</sub>(Me)<sub>2</sub>] (100,0 mg; 0.262 mmol) in diclorometano (5 mL) si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di dpb (63.9 mg, 0.275 mmol) in diclorometano (3 mL). Si lascia reagire a temperatura ambiente per 30 minuti. Si concentra la soluzione e si aggiunge Et<sub>2</sub>O per far precipitare il prodotto; il solido giallo ottenuto viene filtrato su imbuto di Hirsh e pesato. Si ottengono 47.1 mg di prodotto. Resa: 39%. M.p. > 240°C. M.W. = 457.43 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>Pt: C 47.26%, H 3.97%, N 6.12%; sperimentale: C 45.95%, H 3.46%, N 5.73%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO, 25°C): δ 8.78 (ddd, [2H], H6'/H6''), 8.78 (td, [2H], H4'/H4''), 7.63 (q, [2H], H3/H4 o H5/H6), 7.39 (q overlap, [2H], H3/H4 o H5/H6), 7.35 (d overlap, [2H], H3'/H3''), 7.24 (m, [2H], H5/H5''), 0.43 (s, [3H], Pt-Me, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 85.5 Hz).

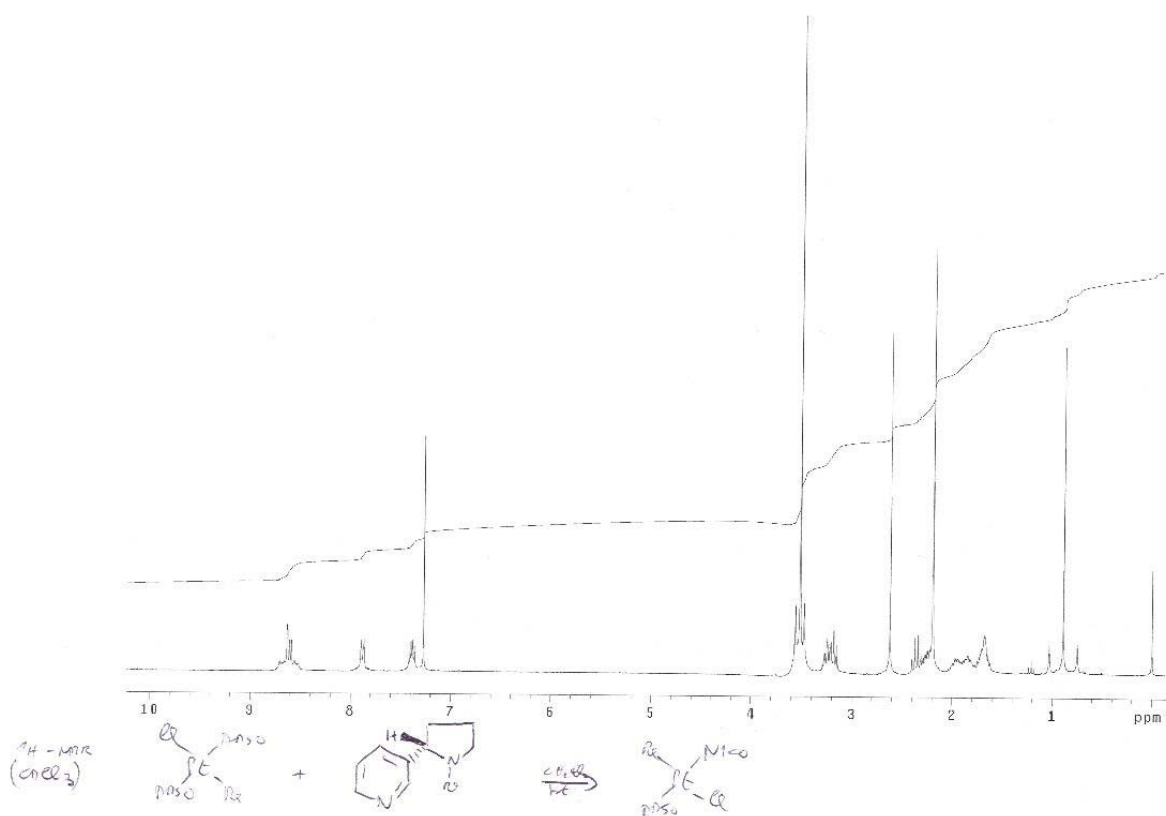
Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Pt}(\text{dpb})(\text{Me})_2]$ , **21** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

## Sintesi dei complessi con la S-(-)-nicotina

### Sintesi di $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{nic})\text{Cl}(\text{Me})]$ , **22**

Ad una soluzione di *trans*- $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}(\text{Me})]$  (250.0 mg, 0.622 mmol) nella minima quantità di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) si aggiunge, sotto agitazione, la nicotina (0.653 mmol) solubilizzata nello stesso solvente e si lascia reagire a temperatura ambiente. Dopo 1 h si evapora il solvente e si ricristallizza da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ . Si ottiene un solido bianco che viene filtrato su Hirsch, lavato con piccole aliquote di pentano freddo e seccato sotto vuoto. Resa: 92.2%. M.p.= 112 °C. M.W.= 485.93 g/mol. Analisi elementare teorica per  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{OPtS}$ : C 32.13%, H 4.77%, N 5.76%; sperimentale: C 32.65%, H 4.20%, N 5.78%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  8.63 (s, [1H], H2,  $^3J_{\text{Pt-H}}=43.9$  Hz), 8.60 (d br., [1H], H6,  $^3J_{\text{Pt-H}}=42.2$  Hz), 7.87 (d, [1H], H4), 7.38 (t broad, [1H], H5), 3.52 (s, [6H],  $\text{CH}_3$  (DMSO),  $^3J_{\text{Pt-H}}=26.0$  Hz), 3.26 (q overlapping, [1H], H5'/H5''), 3.18 (t overlapping, [1H], H2'), 2.36 (q, [1H], H5'/H5''), 2.26 (m broad, [1H], H3'/H3''), 2.19 (s, [3H],  $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 1.91 (m broad,

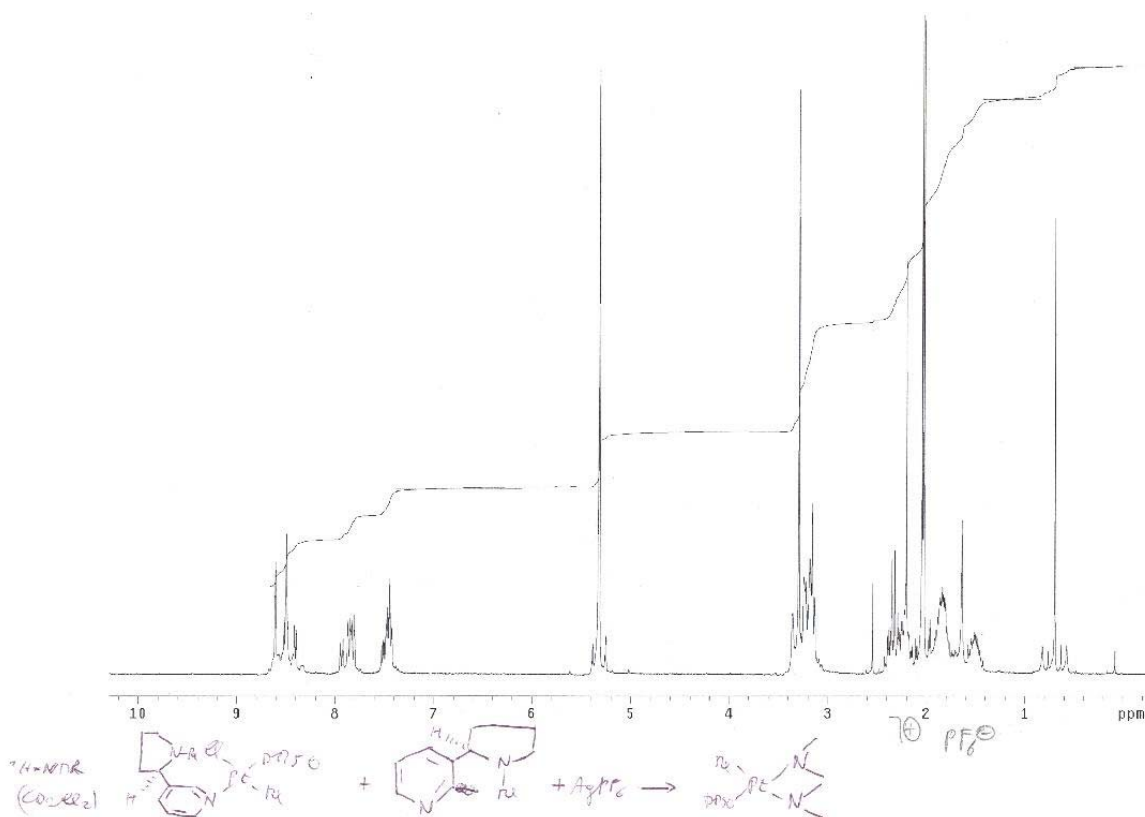
[2H], H4'/H4''), 1.72 (m broad, [1H], H3'/H3''), 0.89 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=83.0 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ 8.85 (s, [1H], H2, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=42.6 Hz), 8.49 (d br., [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=41.6 Hz), 7.17 (d broad overlapping, [1H], H4), 6.46 (m broad, [1H], H5), 3.15 (s, [6H], CH<sub>3</sub> (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=26.0 Hz), 2.85 (m, [1H], H5'/H5''), 2.58 (t, [1H], H2'), 1.88 (m, [1H], H5'/H5''), 1.81 (s, [3H], CH<sub>3</sub>-N), 1.70-1.13 (m broad overlapping, [4H], H3'/H3'' H4'/H4''), 1.40 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=81.8Hz).



Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(DMSO)(nic)Cl(Me)], **22**, in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

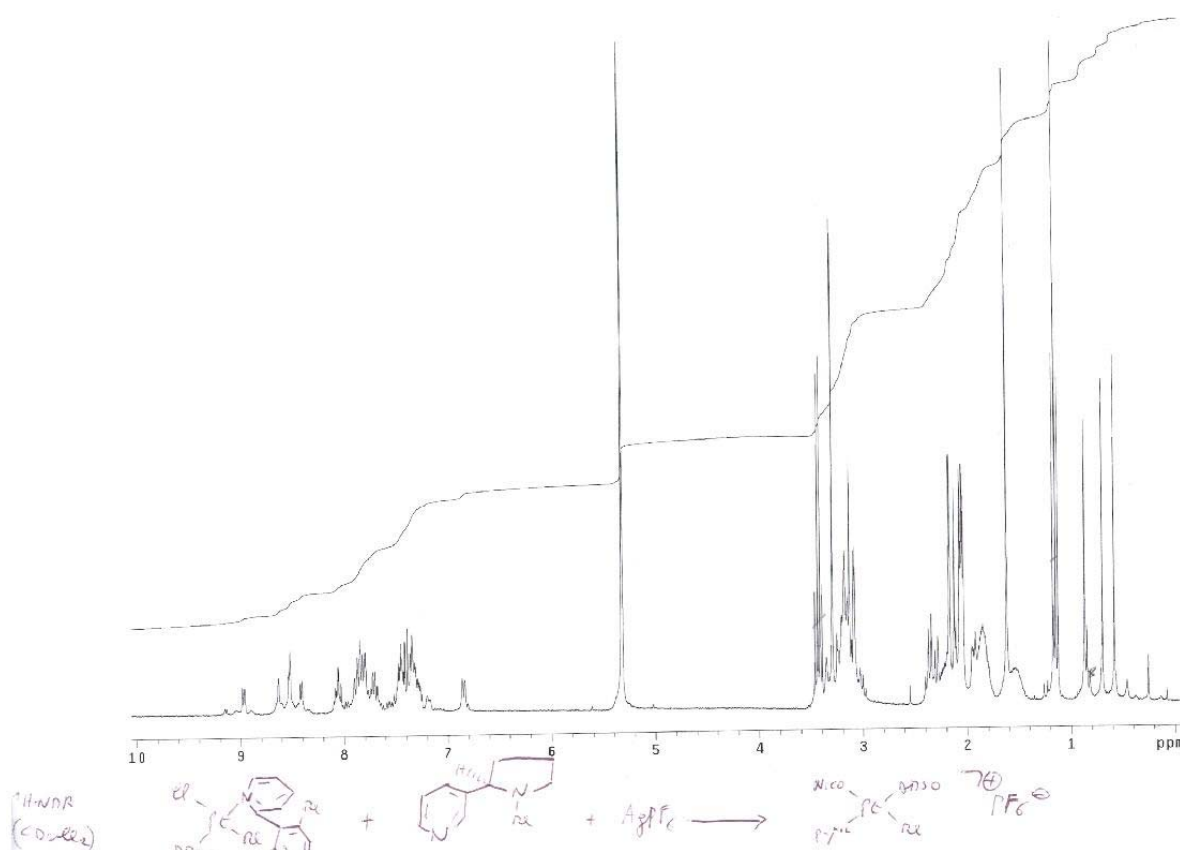
**Sintesi di *cis*-[Pt(DMSO)(nic)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], **23****

Ad una soluzione di [Pt(DMSO)(nic)Cl(Me)], **22**, (100.0 mg, 0.206 mmol) ed S-(-)-nicotina (35.1 mg, 0.216 mmol) in diclorometano (10 mL) si aggiunge una soluzione di Ag[PF<sub>6</sub>] (54.7 mg, 0.216 mmol) in diclorometano (2 mL) e si lascia reagire al buio per 1 h. Si filtra su celite per separare l'AgCl e si evapora il solvente sotto vuoto. Si ottiene un olio incolore. Resa: 92.8%. M.W.= 757.67 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 8.61 (s, [1H], H2, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=39.2 Hz), 8.51 (d br., [1H], H6), 8.50 (s, [1H], H2), 8.40 (d br., [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=30.8 Hz), 7.95-7.80 (m overlapping, [2H], H4, H4), 7.52-7.42 (m overlapping, [2H], H5, H5), 3.30 (s, [6H], CH<sub>3</sub> (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=34.1 Hz), 3.21 (m overlapping, [4H], H5'/H5'', H5'/H5'', H2', H2'), 2.42-2.22 (m overlapping, [4H], H5'/H5'', H5'/H5'' H3', H3'), 2.04 (s, [3H], CH<sub>3</sub>-N), 2.03 (s, [3H], CH<sub>3</sub>-N), 1.83 (m br., [4H], H4'/H4'', H4'/H4''), 1.52 (m br., [2H], H3'', H3''), 0.70 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=74.6 Hz).

Spettro <sup>1</sup>H NMR di *cis*-[Pt(DMSO)(nic)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], **23** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

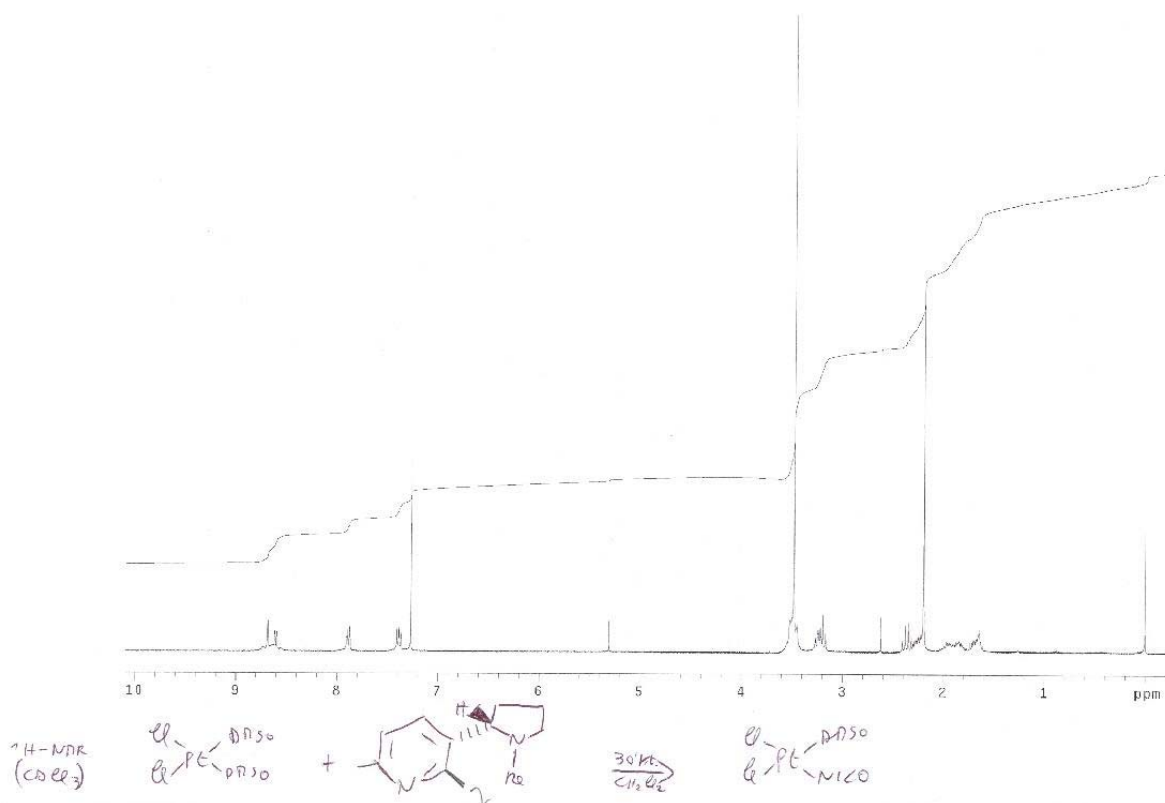
**Sintesi di [Pt(DMSO)(nic)(py<sup>xil</sup>)(Me)][PF<sub>6</sub>]. Miscela di isomeri geometrici, 24 e 25**

Ad una soluzione di [Pt(DMSO)(py<sup>R</sup>)Cl(Me)], R=xilile (84.4 mg, 0.166 mmol) ed S-(-)-nicotina (35.1 mg, 0.216 mmol) in diclorometano (10 mL) si aggiunge una soluzione di Ag[PF<sub>6</sub>] (44.1 mg, 0.174 mmol) in diclorometano (2 mL) e si lascia reagire al buio per 1 h. Si filtra su celite per separare l'AgCl e la soluzione risultante è portata a piccolo volume sotto vuoto. Si ottiene un olio incolore. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C).

Spettro <sup>1</sup>H NMR in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**Sintesi di [Pt(DMSO)(nic)Cl<sub>2</sub>], 26**

Ad una sospensione di *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (100.0 mg, 0.237 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) si aggiunge, sotto agitazione, la nic (40.3, 0.249 mmol) solubilizzata nello stesso solvente e si lascia

reagire a temperatura ambiente. Si forma una soluzione gialla. Dopo 30 minuti concentra la soluzione e si ottiene un olio che viene lavato con alcune aliquote di Et<sub>2</sub>O e pentano in miscela. Si ottiene un solido giallo che viene filtrato su Hirsch e seccato sotto vuoto. Resa: 67.1%. M.p.= 143 °C. M.W.= 506.35 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OPtS: C 28.46%, H 3.98%, N 5.53%; sperimentale: C 28.54%, H 3.78%, N 5.33%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.68 (d, [1H], H2, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=26.8 Hz), 8.60 (dd br., [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=28.7 Hz), 7.89 (dt, [1H], H4), 7.38 (m, [1H], H5), 3.48 (s, [6H], CH<sub>3</sub> (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=18.5 Hz), 3.23 (m overlapping, [1H], H5'/H5''), 3.19 (t overlapping, [1H], H2'), 2.36 (q, [1H], H5'/H5''), 2.27 (m br., [1H], H3'), 2.20 (s, [3H], CH<sub>3</sub>-N), 1.92 (m broad, [2H], H4'/H4''), 1.70 (m broad, [1H], H3'').



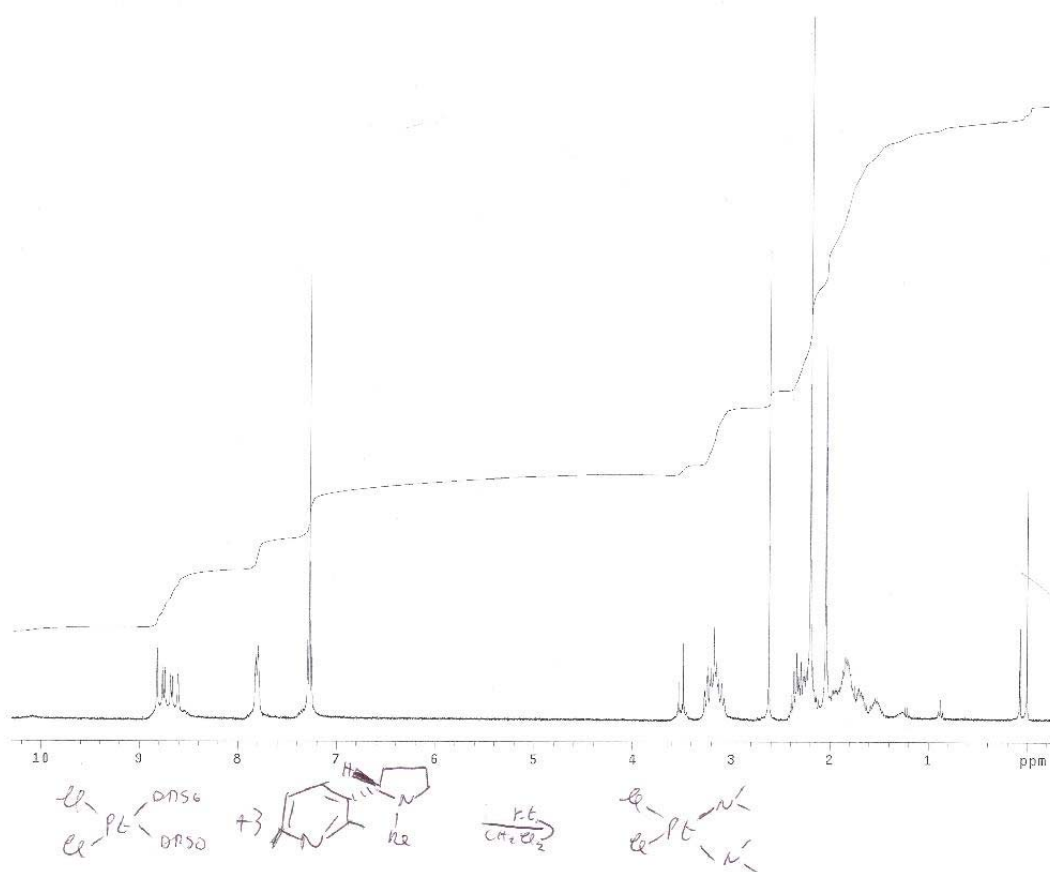
Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(DMSO)(nic)Cl<sub>2</sub>], **26**, in CDCl<sub>3</sub>

### Sintesi di [Pt(nic)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], **27**

Ad una sospensione di *cis*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (100.0 mg, 0.237 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) si aggiunge, sotto agitazione, la nic (115.3, 0.710 mmol) solubilizzata nello stesso solvente e si lascia



reagire a temperatura ambiente. Si forma una soluzione gialla. Dopo 30 minuti concentra la soluzione e si ottiene un olio che viene lavato con alcune aliquote di Et<sub>2</sub>O e pentano in miscela. Si ottiene un solido giallo che viene filtrato su Hirsch e seccato sotto vuoto. Resa: 62.9%. M.p.= 160 °C. M.W.= 590.45 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Pt: C 40.68%, H 4.78%, N 9.49%; sperimentale: C 40.21%, H 4.22%, N 9.18%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.82 (d br., [1H], H2), 8.75 (dd, [1H], H6), 8.68 (d, [1H], H6), 8.61 (s, [1H], H6), 7.81 (m overlapping, [2H], H4, H4), 7.27 (t, [2H], H5, H5), 3.18 (m overlapping, [4H], H5'/H5'', H5'/H5'', H2', H2'), 2.26 (m overlapping, [4H], H5'/H5'', H5'/H5'' H3', H3'), 2.20 (s, [3H], CH<sub>3</sub>-N), 2.04 (s, [3H], CH<sub>3</sub>-N), 1.91 (m br., [4H], H4'/H4'', H4'/H4''), 1.67 (m br., [2H], H3'', H3'').

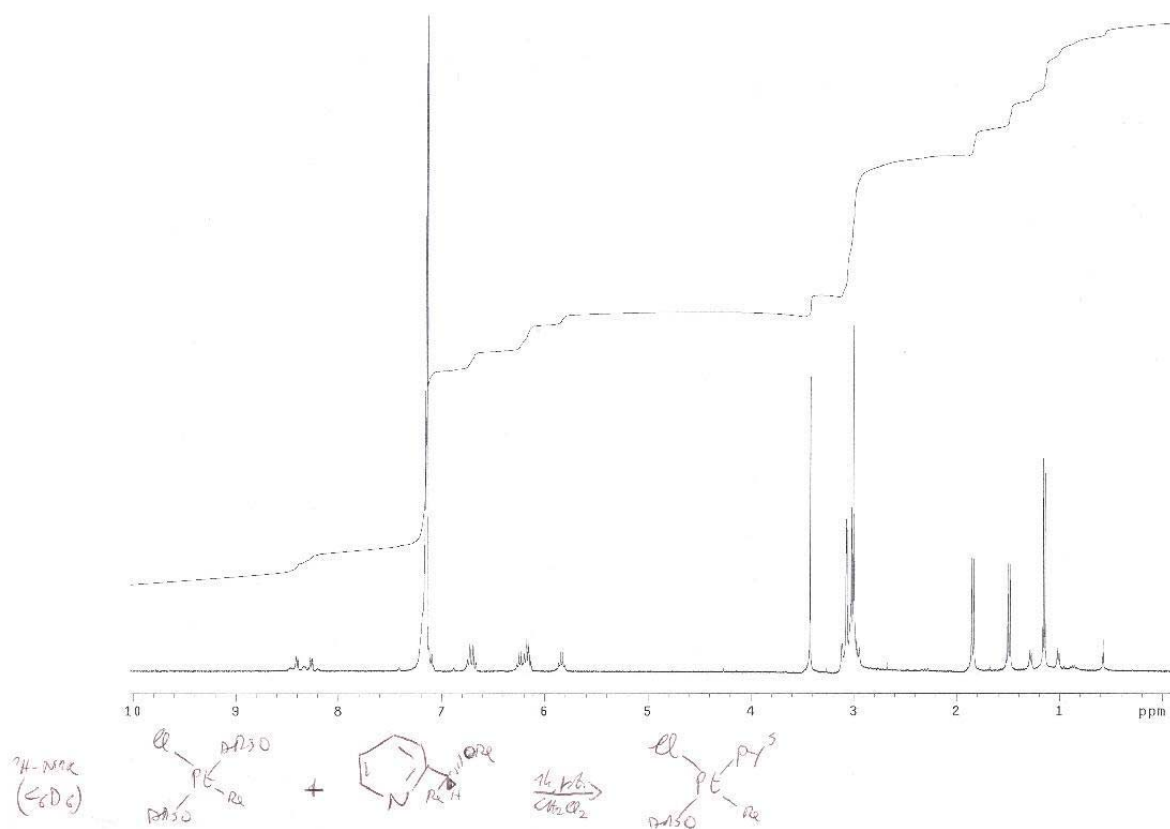


Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(nic)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], **27**, in CDCl<sub>3</sub>

## Sintesi dei complessi con la S-(-)-2-(2-metossietil)piridina

### Sintesi di [Pt(DMSO)(py<sup>S</sup>)Cl(Me)], 28

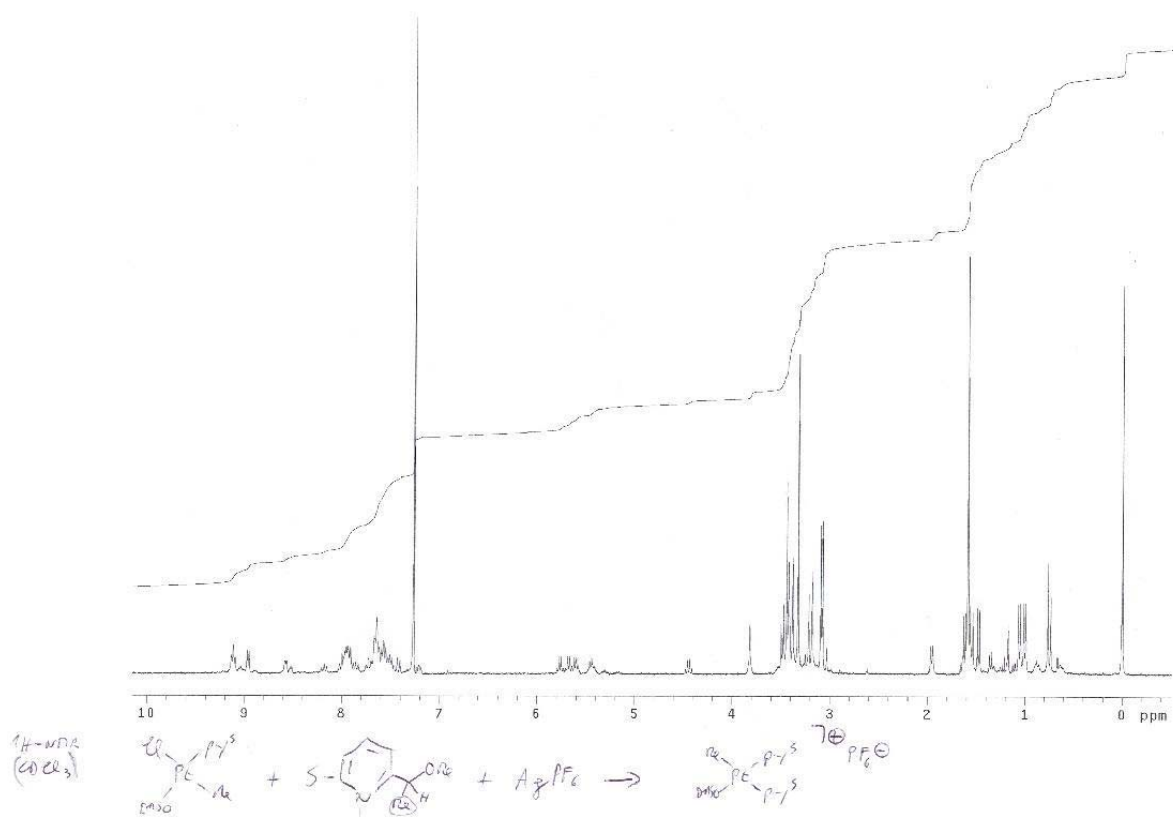
Ad una soluzione di *trans*-[Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] (100.0 mg, 0.249 mmol) nella minima quantità di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (~3 mL) si aggiunge, sotto agitazione, la py<sup>S</sup> (115.3, 0.710 mmol) solubilizzata nello stesso solvente e si lascia reagire a temperatura ambiente. Dopo 1 h si aggiunge pentano e si mette in freezer per far precipitare il prodotto. Si ottiene un solido bianco che viene filtrato su Hirsch e seccato sotto vuoto. Resa: 84.7%. M.p.= dec. 140 °C. M.W.= 460.88 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub>PtS: C 28.67%, H 4.37%, N 3.04%; sperimentale: C 28.81%, H 4.30%, N 3.07%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.74 (ddd, [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=40.8 Hz), 8.67 (ddd, [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=39.7 Hz), 7.90 (t br., [2H], H4), 7.41 (m br., [2H], H3), 7.35 (m br., [2H], H5), 5.87 (q, [1H], CH), 5.60 (q, [1H], CH), 3.51 (s, [6H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.1 Hz), 3.47 (s, [6H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.6 Hz), 3.38 (s, [3H], OMe), 3.30 (s, [3H], OMe), 1.66 (d, [3H], Me), 1.52 (d, [3H], Me), 0.73 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=83.4 Hz) 0.71 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=83.1 Hz). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): δ 8.40 (ddd, [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=39.7 Hz), 8.26 (ddd, [1H], H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=43.1 Hz), 7.19 (overlapping benzene, H4), 7.11 (d overlapping benzene, H3), 6.71 (m, [1H], H5), 6.24 (q, [1H], CH), 6.16 (m, [1H], H5), 5.83 (q, [1H], CH), 3.42 (s, [3H], OMe), 3.07 (s, [6H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=26.8 Hz), 3.01 (s, [6H], Me (DMSO), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=27.9 Hz), 3.00 (s, [3H], OMe), 1.84 (d, [3H], Me), 1.49 (d, [3H], Me), 1.16 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=82.4 Hz) 1.14 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=82.2 Hz).



Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{py}^5)\text{Cl}(\text{Me})]$ , **28**, in  $\text{C}_6\text{D}_6$

**Sintesi di [Pt(DMSO)(py<sup>s</sup>)<sub>2</sub>(Me)][PF<sub>6</sub>], 29**

Ad una soluzione di [Pt(DMSO)(py<sup>s</sup>)Cl(Me)] (100.0 mg, 0.217 mmol) e py<sup>s</sup> (31.2 mg, 0.228 mmol) in diclorometano (10 mL) si aggiunge una soluzione di Ag[PF<sub>6</sub>] (57.6 mg, 0.228 mmol) in diclorometano (2 mL) e si lascia reagire al buio per 1 h. Si filtra su celite per separare l'AgCl, si concentra la soluzione e si precipita con Et<sub>2</sub>O. Si ottiene un solido bianco che viene filtrato su Hirsh e seccato sotto vuoto. Resa: 88.7%. M.p.= dec. 164 °C. M.W.= 707.57 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub>PtS: C 32.25%, H 4.42%, N 3.96%; sperimentale: C 32.35%, H 4.11%, N 4.09%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 10.18 (ddd, H6,), 9.21 (ddd, H6,), 9.11 (t, H4,), 9.04 (m, altri aromatici), 9.96 (ddd, H6, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=45.6 Hz), 8.57 (ddd, H6), 8.52 (ddd, H6), 8.18 (t br., H4,), 8.02-7.83 (m overlapping, altri aromatici), 7.72 (m br., H4), 7.67-7.47 (m overlapping, altri aromatici), 7.42 (d, H3), 7.21 (m, H5), 5.76 (q, C-H), 5.67 (q, C-H), 5.61 (q, C-H), 5.45 (q, C-H), 5.41 (q, C-H), 5.30 (q, C-H), 5.17 (q, C-H), 5.44 (q, C-H), 3.82 (s, Me (DMSO)), 3.50 (s, Me (DMSO)), 3.47 (s, Me (DMSO)), 3.44 (s, Me (DMSO)), 3.42 (s, Me (DMSO)), 3.38 (s, Me (DMSO)), 3.32 (s, Me (DMSO)) 3.22 (s, Me (DMSO)), 3.18 (s, OMe), 3.09 (s, OMe), 3.07 (s, OMe), 3.03 (s, OMe), 1.95 (d, Me), 1.62 (d, Me), 1.55 (d, Me), 1.47 (d, Me), 1.35 (d, Me), 1.11 (d, Me), 1.05 (d, Me), 1.00 (d, Me), 0.76 (s, Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=65.0 Hz) 0.73 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=64.4 Hz).



Spettro  ${}^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{py}^{\text{S}})_2(\text{Me})]$ , **29**, in  $\text{C}_6\text{D}_6$

## Complessi con la 2,2-bipiridina e la 6-metil-2,2'-bipiridina

### Sintesi di [Pt(bipy)Cl(Me)], 30a

Ad una soluzione di [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] (140.4 mg, 0.349 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di bipy (60.0 mg, 0.384 mmol) nello stesso solvente (15 mL). Si lascia la soluzione sotto agitazione per 3 h e poi si concentra sino a piccolo volume; quindi si aggiunge n-esano goccia a goccia ottenendo così la precipitazione dell'addotto solido di colore giallo. Resa: 94.3%. M.W.= 401.75 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 9.65 (d, [1H], H6 (bipy), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=17 Hz ca.), 9.23(d, [1H], H6'(bipy), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=60.3 Hz), 7.5-8.2(m, [6H], altri aromatici (bipy)), 1.23(s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=76.9 Hz).

### Sintesi di [Pt(bipy<sup>Me</sup>)Cl(Me)], 30b

Sotto N<sub>2</sub> si prepara una soluzione di bipy<sup>Me</sup> (72.2 mg, 0.424 mmol) in acetone (25 mL) e si aggiunge, sotto agitazione, [Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl(Me)] (150.7 mg, 0.373) mmol). Si porta a riflusso la soluzione. Dopo 7 h e 30 minuti si ferma la reazione e si concentra sino a piccolo volume; quindi si aggiunge dietil etere goccia a goccia ottenendo così la precipitazione dell'addotto solido di colore giallo. Resa: 65.6%. M.W.= 415.78 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 9.09 [1H], H6' (bipy<sup>Me</sup>), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=62 Hz ca.), 8.11(td, [1H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 7.94-7.90 (m, [3H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 7.47-7.38 (m, [2H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 3.17 (s, [3H], CH<sub>3</sub> (bipy<sup>Me</sup>)), 1.37 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=81.0 Hz).

### Sintesi di [Pt(bipy)(MeCN)(Me)][BF<sub>4</sub>], 31a

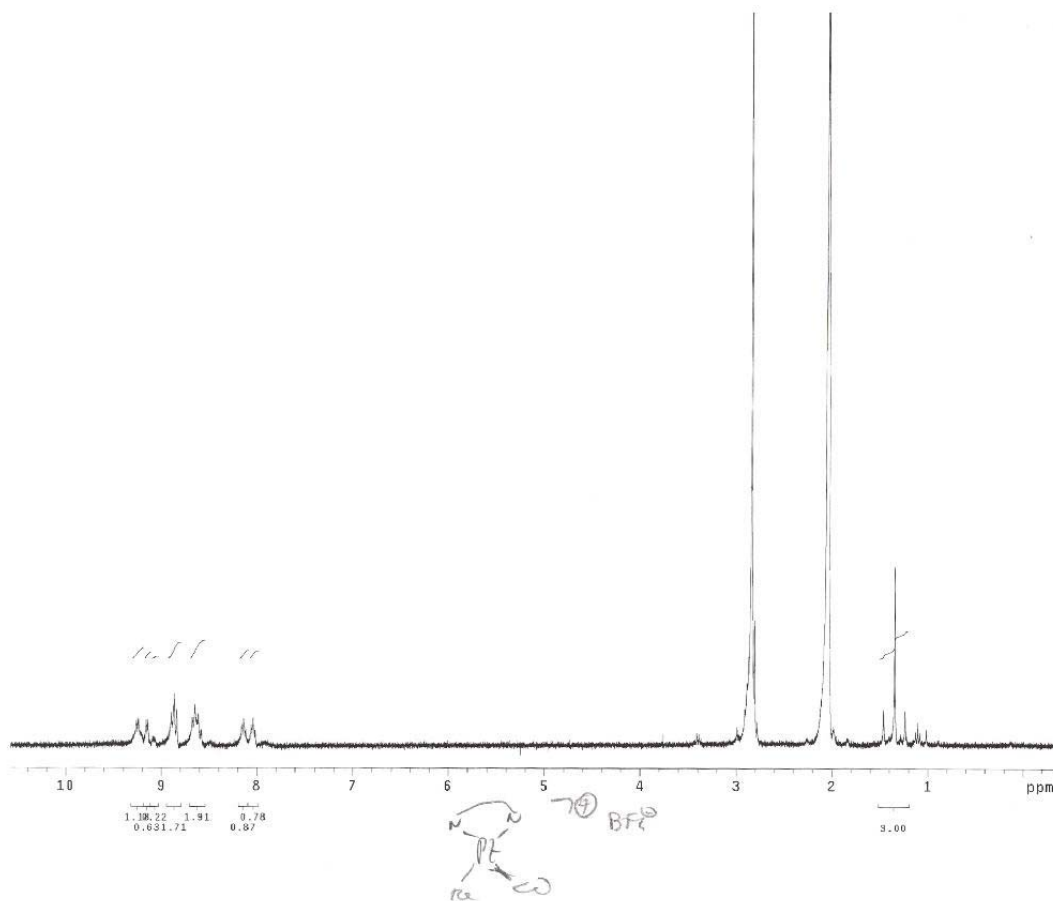
Ad una soluzione di [Pt(bipy)Cl(Me)], 30a, (100.0 mg, 0.249 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) si aggiunge, sotto agitazione e goccia a goccia, una soluzione di Ag[BF<sub>4</sub>] (48.5 mg, 0.249 mmol) in acetonitrile (5 mL). La soluzione viene lasciata sotto agitazione per 30 minuti a temperatura ambiente ed al riparo dalla luce. Si filtra su celite e si ottiene una soluzione gialla che viene portata a secco ottenendo un solido giallo arancio. Si ricristallizza da una miscela CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O e si ottiene un solido rosso mattone. Resa: 90%. M.W.= 494.15 g/mol. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C): δ 8.92 (d, [1H], H6 (bipy), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=60 Hz ca.), 8.88 (dd, [1H], H6'(bipy), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=15 Hz ca.), 8.4-7.6 (m, [6H], altri aromatici (bipy)), 2.61 (s, [3H], CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>CN), <sup>4</sup>J<sub>Pt-H</sub>=14.7 Hz), 0.99 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=76.4 Hz).

**Sintesi di [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(MeCN)(Me)][BF<sub>4</sub>], 31b**

Ad una soluzione di [Pt(bipy<sup>Me</sup>)Cl(Me)], **30b**, (90.6 mg, 0.218 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (21 mL) si aggiunge, sotto agitazione e goccia a goccia, una soluzione di AgBF<sub>4</sub> (56.5 mg, 0.290 mmol) in acetonitrile (12 mL). Si lascia la soluzione sotto agitazione per 30 minuti a temperatura ambiente ed al riparo dalla luce. Si filtra su celite e si ottiene una soluzione gialla che viene concentrata sotto vuoto sino a piccolo volume. Si aggiunge Et<sub>2</sub>O ottenendo la precipitazione di un solido giallo chiaro che viene filtrato su Hirsh. Resa: 82.1%. M.p.=218-220°C. M.W.= 496.17 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Pt: C 33.09%, H 3.17%, N 8.27%; sperimentale: C 33.12%, H 3.27%, N 8.41%. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 25°C): δ 8.88 (d, [1H], H6' (bipy<sup>Me</sup>), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=60 Hz ca.), 8.27-8.10 (m, [4H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 7.68-7.61 (m, [2H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 2.79 (s, [3H], CH<sub>3</sub> (bipy<sup>Me</sup>)), 2.56 (s, [3H], CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>CN)), <sup>4</sup>J<sub>Pt-H</sub>=15.2 Hz), 1.11 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=77.2 Hz).

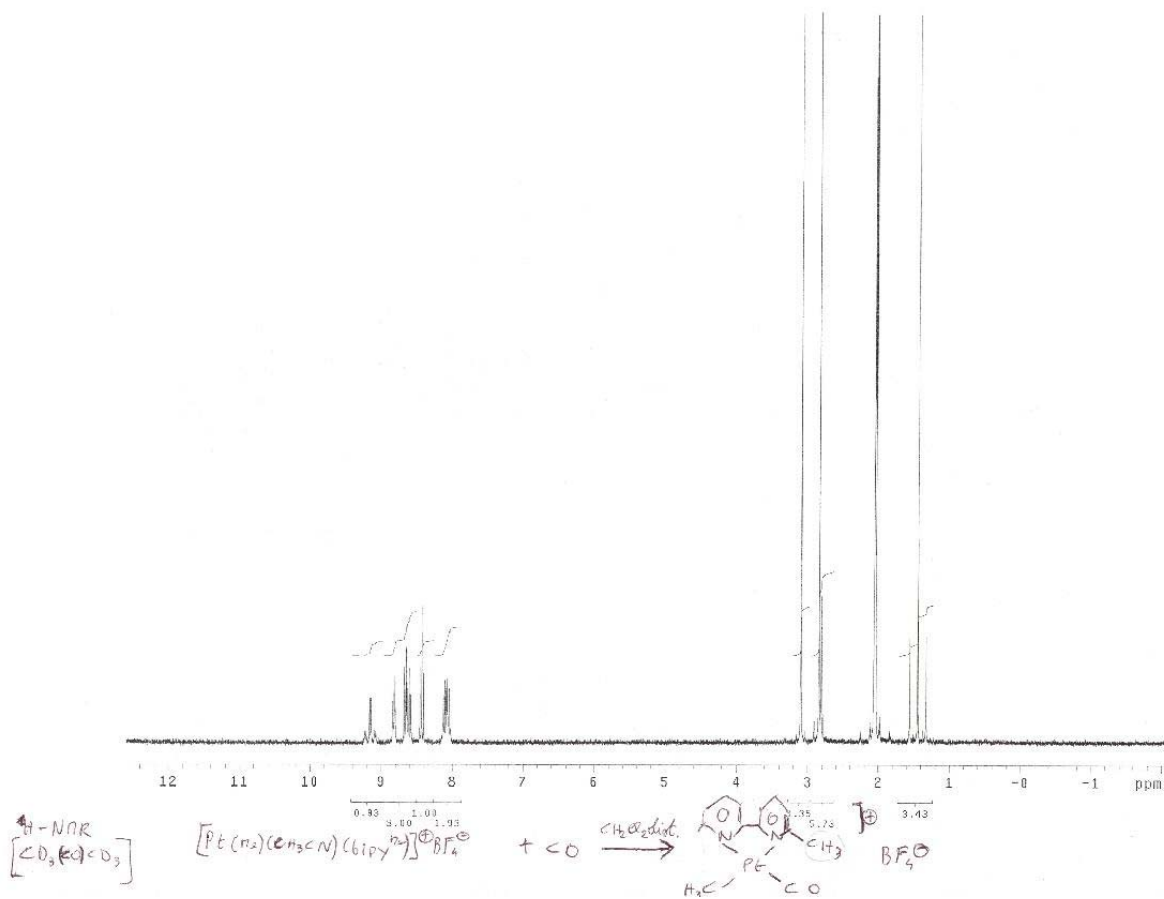
**Sintesi di [Pt(bipy)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>], 32a**

Ad una sospensione arancione di [Pt(bipy)(MeCN)(Me)][BF<sub>4</sub>], **31a**, (100.0 mg, 0.202 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (~50 mL) si aggiunge, sotto agitazione e goccia a goccia, la quantità minima di acetonitrile necessaria a solubilizzare tutto il composto, quindi si fa gorgogliare CO per 24 ore, sotto agitazione e a temperatura ambiente. La soluzione viene filtrata su carta e portata a secco. Si ricristallizza da una miscela CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O ottenendo un solido di colore giallo pallido. Resa: 41.6%. M.W.: 481.11 g/mol. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 25°C): δ 9.25 (d br., [1H], H6' (bipy), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=20 Hz ca.), 9.15 (d br., [1H], H6 (bipy), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=40 Hz ca.), 8.87 (d br., [2H], altri aromatici (bipy)), 8.68-8.58 (m br., [2H], altri aromatici (bipy)), 8.14 (t br., [1H], H5 (bipy)), 8.04 (t br., [1H], H5' (bipy)), 1.35 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 67.2 Hz). IR (Nujol): 2119 cm<sup>-1</sup> (CO).

Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **32a**, in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ **Sintesi di  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **32b****

In una sospensione di  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{MeCN})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **31b**, (88.8 mg, 0.179 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (23 mL) si fa gorgogliare CO per 30 minuti, sotto agitazione e a temperatura ambiente. Si concentra la soluzione sotto vuoto, quindi si aggiunge  $\text{Et}_2\text{O}$  e si ottiene la precipitazione di un solido di colore giallo pallido che viene filtrato su Hirsch. Resa: 72.6%. M.p.=268-270°C. M.W.: 495.14 g/mol. Analisi elementare teorica per  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OPt}$ : C 31.53%, H 2.65%, N 5.66%; sperimentale: C 31.89%, H 2.45%, N 5.52%.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 25°C):  $\delta$  9.16 (d br., [1H],  $\text{H6}'$  ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$ ),  $^3J_{\text{Pt-H}}=42.2$  Hz), 8.83 (d br., [1H], altri aromatici ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$ )), 8.67 (d br. overlapping, [1H], altri aromatici ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$ )), 8.60 (td br. overlapping, [1H], altri aromatici ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$ )), 8.44 (t, [1H], altri aromatici ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$ )), 8.11 (m overlapping, [1H], altri aromatici ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$ )), 8.06 (d br. overlapping, [1H], altri aromatici ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$ )), 3.10 (s, [3H],  $\text{CH}_3$  ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$ )), 1.45 (s, [3H],  $\text{Pt-CH}_3$ ,  $^2J_{\text{Pt-H}}=68.5$  Hz). IR (Nujol): 2112  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

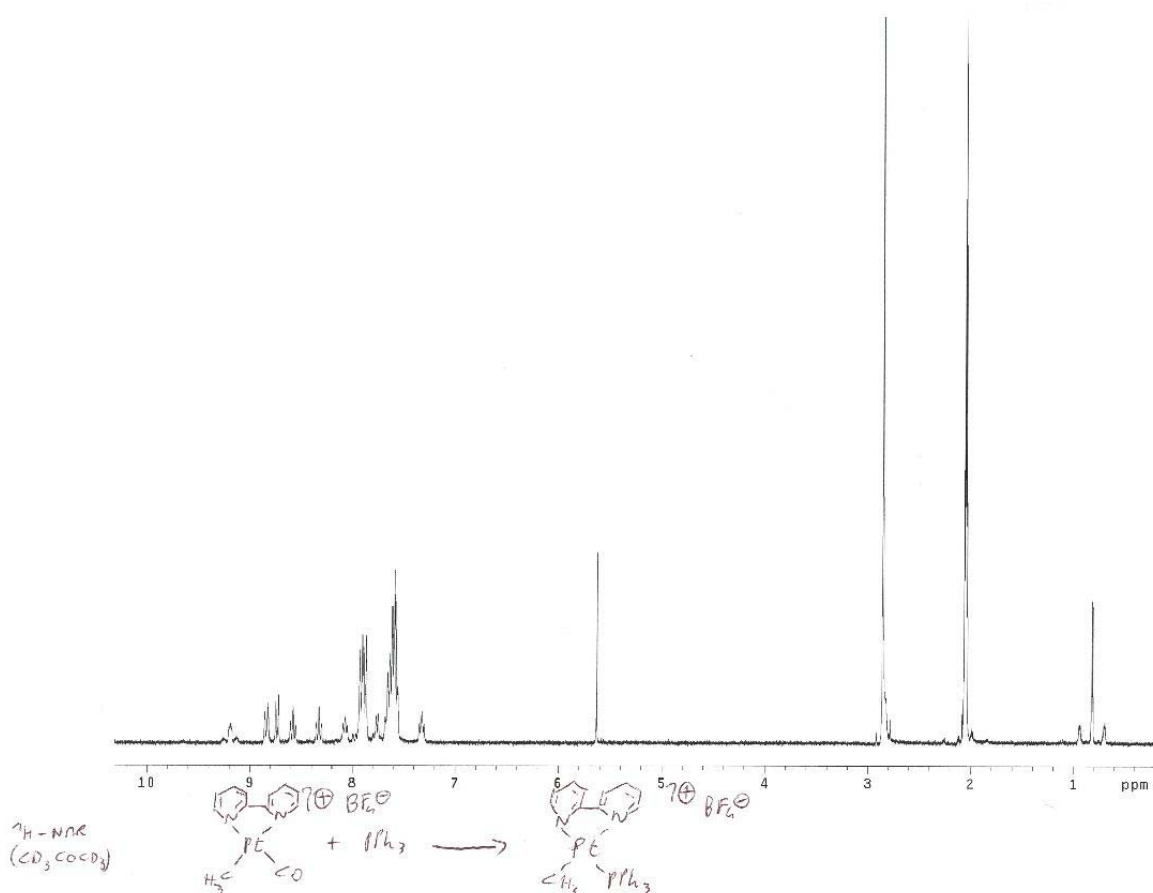


Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Pt}(\text{bipy})^{\text{Me}}(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$  in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ 

### Sintesi di $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **33a**

Ad una sospensione di  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **32a**, (40.4 mg, 0.084 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (~20 mL) si aggiunge, goccia a goccia e sotto agitazione, una soluzione di  $\text{PPh}_3$  (22.5 mg, 0.086 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). Si lascia reagire per 1h a temperatura ambiente. Si ottiene una soluzione di colore tra il giallo ed il verde pallido che viene concentrata sino a piccolo volume; quindi si aggiunge  $\text{Et}_2\text{O}$  ottenendo la precipitazione di un solido giallo chiaro brillante. Resa: 94%. M.p.= 245-249°C. M.W.= 715.39 g/mol. Analisi elementare teorica per  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{N}_2\text{PPt}$ : C 48.68%, H 3.67%, N 3.92%; sperimentale: C 48.41%, H 3.53%, N 3.90%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 25°C):  $\delta$  9.19 (m, [1H], H6/H6' (bipy),  $^3J_{\text{Pt-H}}=36.6$  Hz), 8.84 (d, [1H], altri aromatici (bipy)), 8.73 (d, [1H], altri aromatici (bipy)), 8.58 (t br., [1H], altri aromatici (bipy)), 8.33 (t br., [1H], altri aromatici (bipy)), 8.07 (m, [1H], altri aromatici (bipy)), 7.90 (m overlapping, [6H], altri aromatici ( $\text{PPh}_3$ )), 7.76 (m, [1H], altri aromatici (bipy)), 7.61 (m overlapping, [9H], altri aromatici ( $\text{PPh}_3$ )), 7.32 (m,

[1H], altri aromatici (bipy)) 0.82 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub> = 71.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 3.2 Hz). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CdCl<sub>2</sub>): δ 20.37 (s, (PPh<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 4353 Hz).

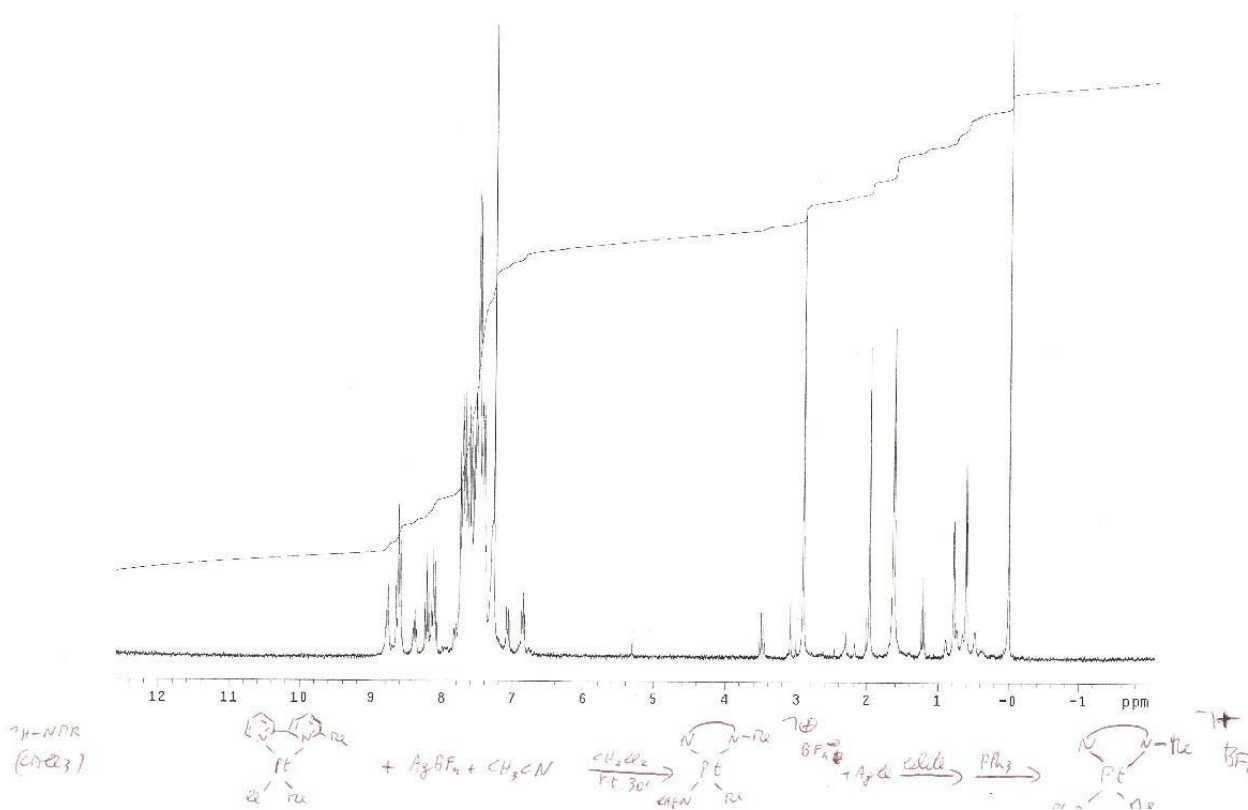


Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(bipy)(PPh<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], **33a**, in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>

### Sintesi di [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(PPh<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], **33b**

Ad una sospensione di [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(MeCN)(Me)][BF<sub>4</sub>], **31b**, (29.2 mg, 0.089 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) si aggiunge, goccia a goccia e sotto agitazione, una soluzione di PPh<sub>3</sub> (15.7 mg, 0.060 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL). Si lascia reagire per 1h a temperatura ambiente. Si ottiene una soluzione di colore verde chiaro che viene concentrata sino a piccolo volume; quindi si aggiunge Et<sub>2</sub>O ottenendo la precipitazione di un solido giallo chiaro brillante che viene filtrato su Hirsch. Si ottengono entrambi i possibili isomeri geometrici. Resa: 52.8%. M.p.= 125°C. M.W.= 729.41 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Pt: C 49.40%, H 3.87%, N 3.84%; sperimentale: C 48.54%, H 4.23%, N 3.95%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.82-8.76 (m, [2H circa], aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 8.67-8.61 (m, [3H circa], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 8.40 (t br., [1H circa], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 8.22 (t, [1H circa], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 8.16-8.08 (m, [2H circa], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 7.74-7.38 (m overlapping, [33H circa], altri aromatici (PPh<sub>3</sub> e bipy<sup>Me</sup>)), 7.06 (d, [1H

circa], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>), 6.84 (m br., [1H circa], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 2.90 (s, [3H circa], CH<sub>3</sub> (bipy<sup>Me</sup>)), 1.96 (s, [3H circa], CH<sub>3</sub> (bipy<sup>Me</sup>)), 0.77 (s, [3H circa], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=70.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>=3.4 Hz), 0.60 (s, [3H circa], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=76.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>=4.6 Hz). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 18.23 (s, (PPh<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 4418 Hz), 14.79 (s, (PPh<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 4475 Hz).

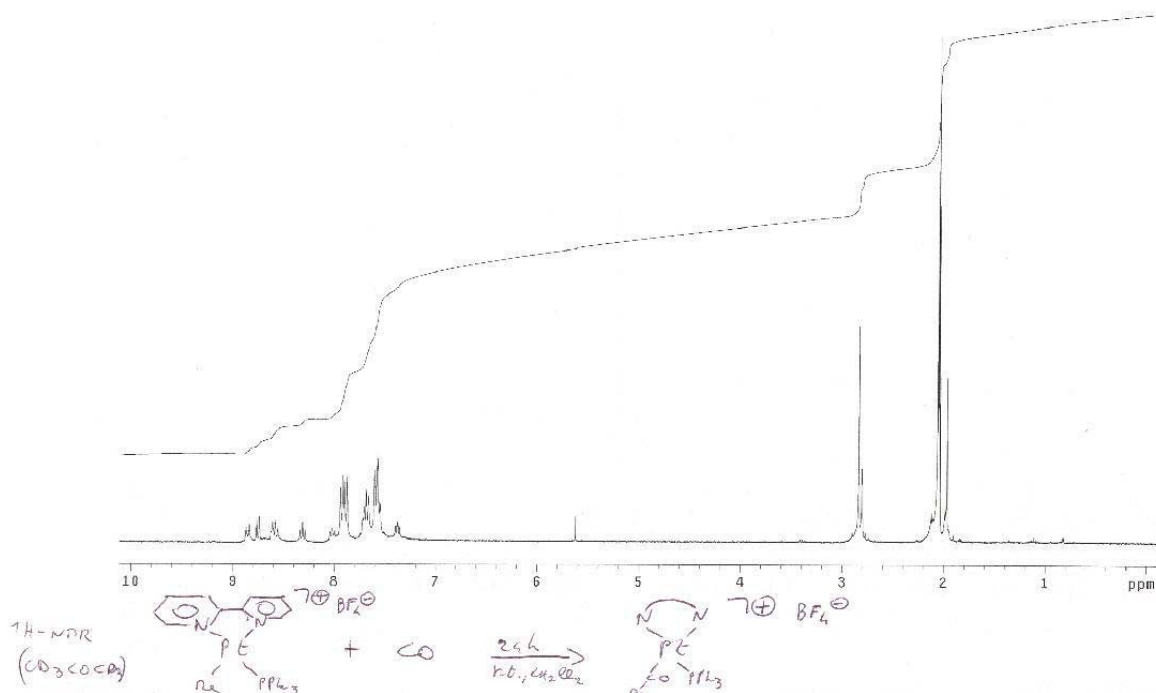


Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(PPh<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], **33b**, in CDCl<sub>3</sub>

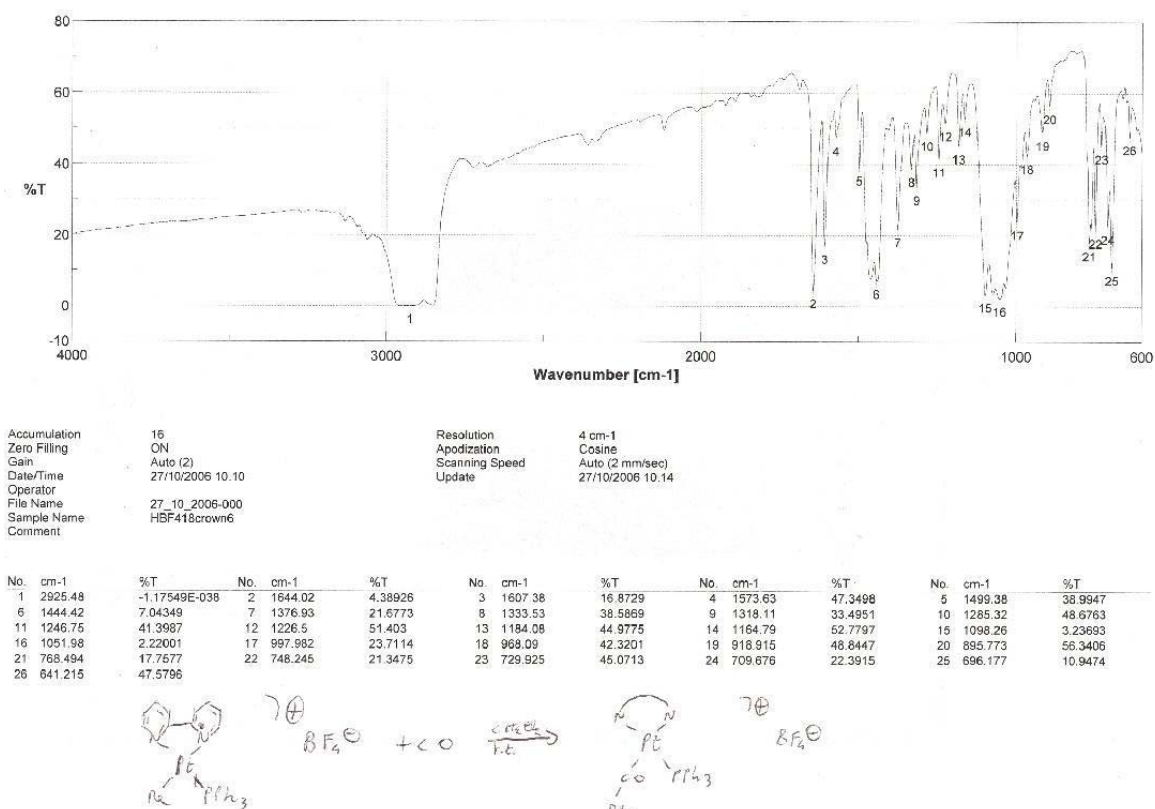
### Sintesi di [Pt(bipy)(PPh<sub>3</sub>)(MeCO)][BF<sub>4</sub>], **34a**

In una soluzione di [Pt(bipy)(PPh<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], **33a**, (131.0 mg, 0.183 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) si fa gorgogliare CO per 24 ore, sotto agitazione e a temperatura ambiente. La soluzione passa dal colore verde chiaro iniziale ad un giallo-arancio. Si concentra la soluzione al rotavapor e si precipita con Et<sub>2</sub>O ottenendo una polvere di colore giallo-arancio pallido che viene separata dalla soluzione per filtrazione. Resa: 91.2%. M.p.= 235°C. M.W.= 743.40 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>PPt: C 48.47%, H 3.53%, N 3.77%; sperimentale: C 48.57%, H 3.85%, N 3.81%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 25°C): δ 8.85 (d, [1H], H6/H6' (bipy)), 8.75 (d, [1H], H6/H6' (bipy), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 40.3 Hz), 8.60 (m overlapping, [2H], altri aromatici (bipy)), 8.31 (td, [1H], altri aromatici (bipy)), 8.02 (t br., [1H], altri aromatici (bipy)), 7.90 (m overlapping, [5H], altri aromatici (PPh<sub>3</sub>)), 7.69 (m overlapping, [4H], altri aromatici (PPh<sub>3</sub>)), 7.57 (m overlapping, [6H], altri

aromatici (PPh<sub>3</sub>), 7.38 (m br., [1H], altri aromatici (bipy)), 1.97 (s, [3H], Pt-COCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 10 Hz ca.). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 14.40 (s, (PPh<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 4604 Hz). IR (Nujol): 1644.0 cm<sup>-1</sup> (CO acetile).

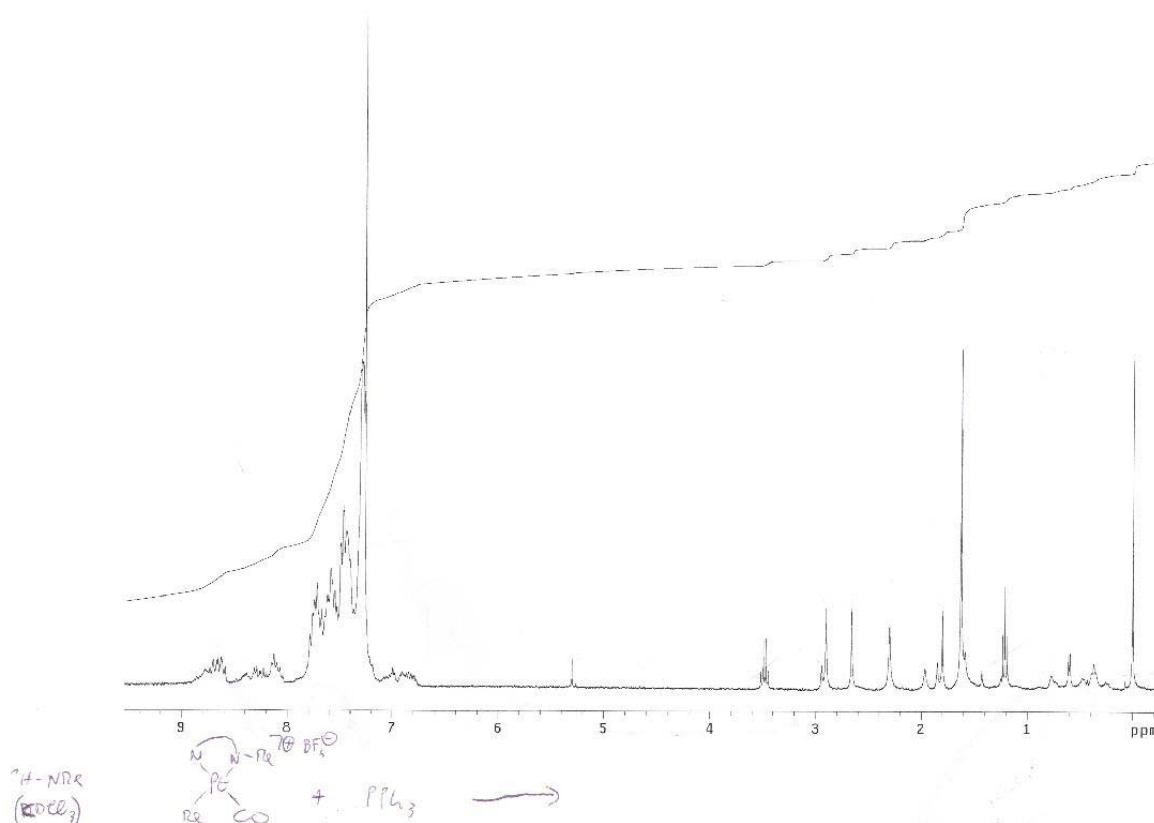


Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(bipy)(PPh<sub>3</sub>)(MeCO)][BF<sub>4</sub>], **34a**, in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>

IR (Nujol) di  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)(\text{MeCO})][\text{BF}_4]$ , **34a****Reazione tra  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$  e  $\text{PPh}_3$ . Miscela di composti **33b**, **34b**, **35**.**

Ad una sospensione di  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **32b**, (100.0 mg, 0.202 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) si aggiunge, goccia a goccia e sotto agitazione, una soluzione di  $\text{PPh}_3$  (55.6 mg, 0.212 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). Si lascia reagire per 15 minuti, a temperatura ambiente. Si ottiene una soluzione di colore giallo chiaro che viene concentrata sino a piccolo volume; quindi si aggiunge  $\text{Et}_2\text{O}$  ottenendo la precipitazione di un solido giallo pallido che viene filtrato su Hirsch. Si ottiene una miscela dei corrispondenti prodotti di sostituzione e inserzione:  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{PPh}_3)(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **33b** (a),  $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\text{PPh}_3)(\text{MeCO})][\text{BF}_4]$ , **34b** (b) e  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Me})][\text{BF}_4]$ , **35** (c).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  8.85-8.07 (m overlapping, aromatici ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$  di a, b, c)), 7.79-7.29 (m overlapping, aromatici ( $\text{PPh}_3$  e  $\text{bipy}^{\text{Me}}$  di a, b, c)), 7.08-6.80 (m overlapping, aromatici ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$  di a, b, c)), 2.94 (s, [3H circa],  $\text{CH}_3$  ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$  di b)), 2.90 (s, [3H circa],  $\text{CH}_3$  ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$  di a)), 2.66 (s, [3H circa],  $\text{CH}_3$  ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$  di b)), 2.30 (s, [3H circa],  $\text{Pt-COCH}_3$  di b), 1.96 (s, [3H circa],  $\text{CH}_3$  ( $\text{bipy}^{\text{Me}}$  di a)), 1.85 (s, [3H circa],  $\text{Pt-COCH}_3$  di b), 0.77 (s, [3H circa],  $\text{Pt-CH}_3$  di a,  $^2J_{\text{Pt-H}}=70.9$  Hz), 0.60 (s,

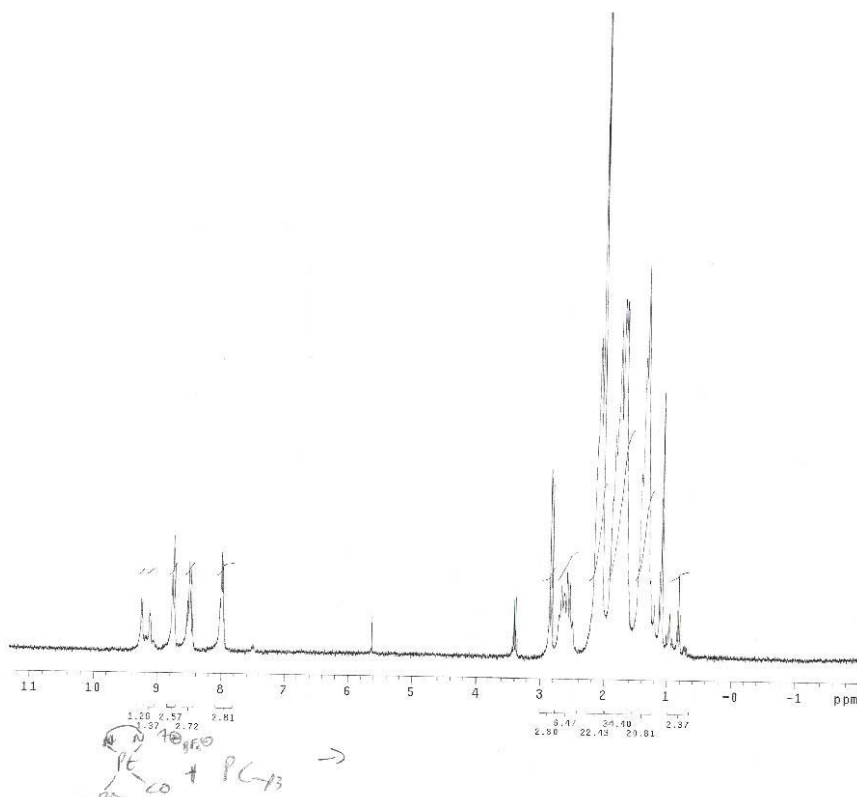
[3H circa], Pt-CH<sub>3</sub> di *a*,  $^2J_{\text{Pt-H}}=76.5$  Hz), 0.37 (t, [3H circa], Pt-CH<sub>3</sub> di *c*,  $^2J_{\text{Pt-H}}=66.9$  Hz). IR (Nujol): 2110.7 cm<sup>-1</sup> (CO terminale di *c*), 1658.5 cm<sup>-1</sup> (CO acetilico di *b*).

Spettro <sup>1</sup>H NMR in CDCl<sub>3</sub>

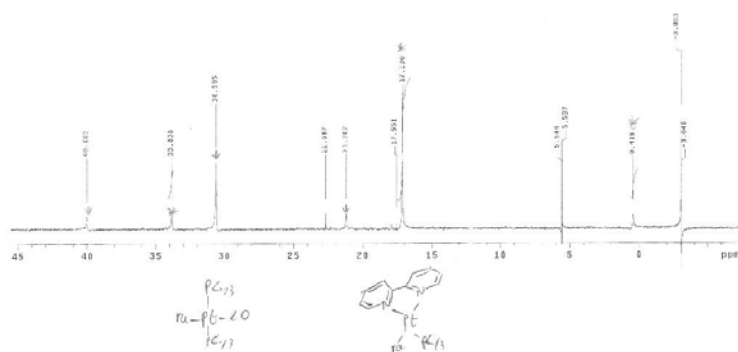
### Reazione tra [Pt(bipy)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>] e PCy<sub>3</sub>. Miscela di prodotti **36a**, **37**.

Sotto Ar, ad una sospensione di [Pt(bipy)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>], **32a**, (60.6 mg, 0.126 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di PCy<sub>3</sub> (37.1 mg, 0.132 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). Si lascia reagire per 24 ore a temperatura ambiente. Si ottiene una sospensione di colore giallo che viene filtrata su filtro a pieghe e concentrata sino a piccolo volume; quindi si aggiunge Et<sub>2</sub>O ottenendo la precipitazione di un solido giallo pallido che viene filtrato su Hirsch. Si ottiene una miscela dei seguenti prodotti: [Pt(bipy)(PCy<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], **36a** (*a*), e [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>], **37**(*b*). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, acetone(*d*<sub>6</sub>), 25°C): δ 9.25 (d br., [1H], H6 (bipy di *a*)), 9.13 (d br., [1H], H6' (bipy di *a*)), 8.76 (t br., [2H], altri aromatici (bipy di *a*)), 8.51 (q br., [2H], altri aromatici (bipy di *a*)), 8.00 (q br., [2H], altri aromatici (bipy di *a*)), 2.68-1.21 (s, alifatici di PCy<sub>3</sub> di *a* e *b*), 1.09 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub> di *a*,  $^2J_{\text{Pt-H}}=72.1$  Hz), 0.82 (t, [3H], Pt-CH<sub>3</sub> di *b*,  $^2J_{\text{Pt-H}}=63.9$  Hz). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}

NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  30.59 (s,  $\text{PCy}_3$  di *b*,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2282.7$  Hz), 17.13 (s,  $\text{PCy}_3$  di *a*,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 4058.1$  Hz). IR (Nujol):  $2068\text{ cm}^{-1}$  (CO terminale).



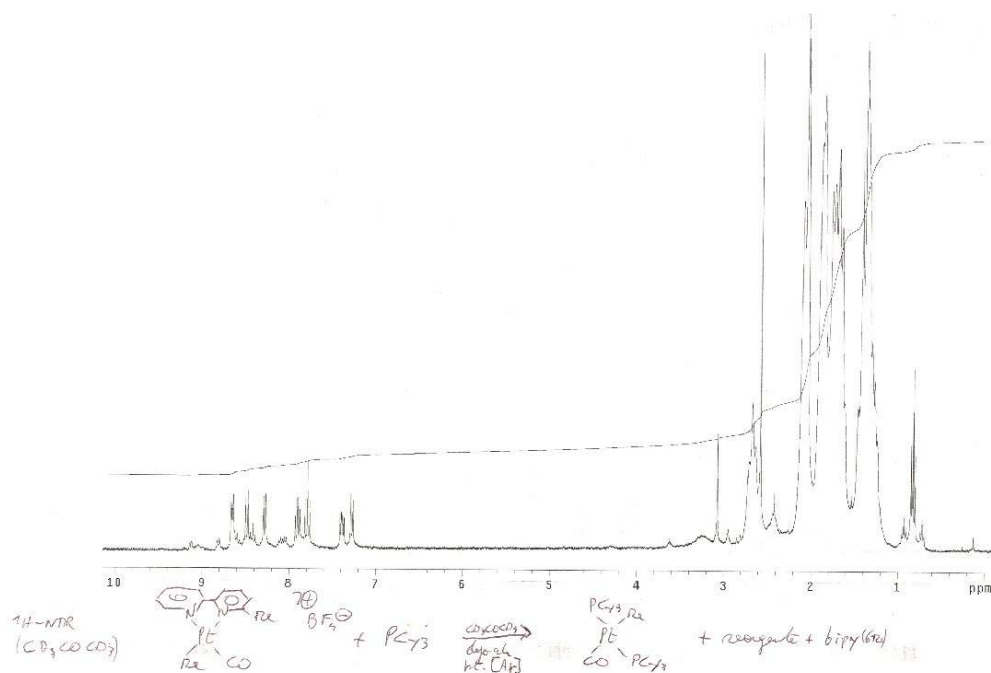
Spettro  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$

**Reazione tra [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>] e PCy<sub>3</sub>. Miscela di composti **36b**, **37**.**

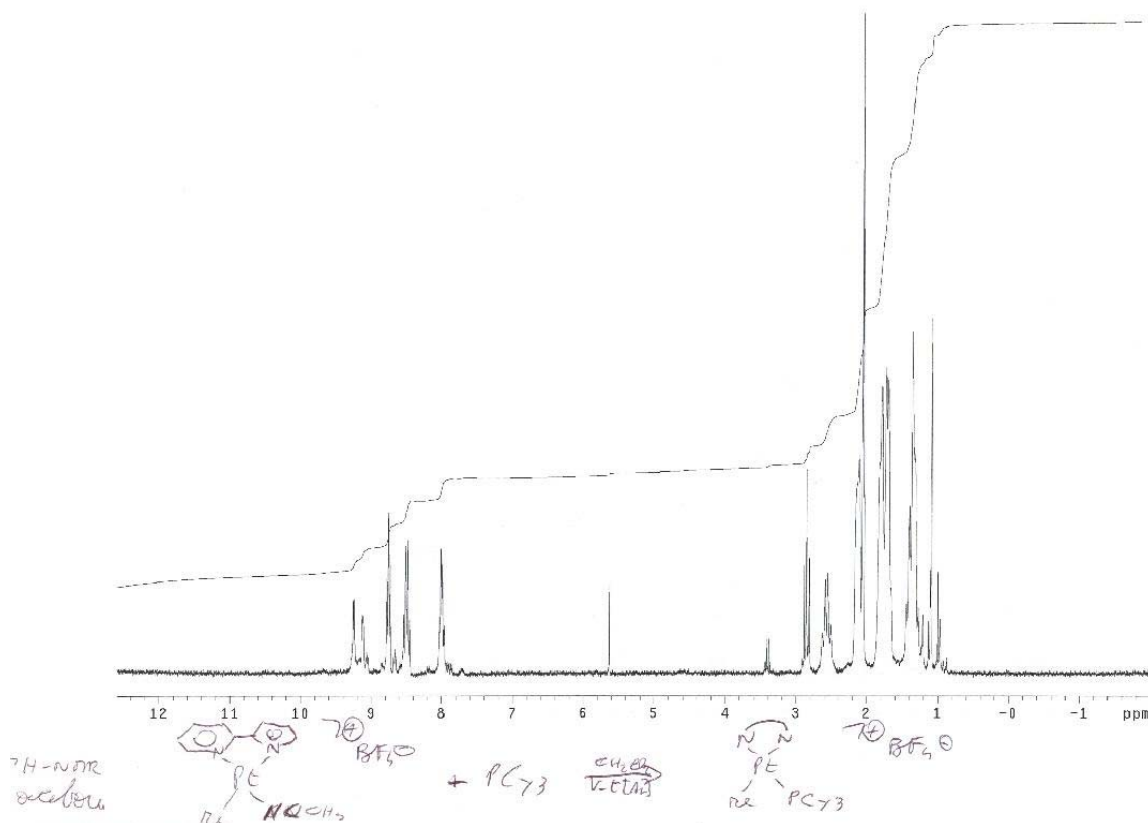
In tubo NMR, sotto Ar, ad una sospensione di [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>], **32b**, (15.0 mg, 0.030 mmol) in acetone deuterato (0.5 mL circa) si aggiunge la PCy<sub>3</sub> (8.5 mg, 0.030 mmol). Si lascia reagire per 10 minuti a temperatura ambiente e si registra lo spettro NMR della sospensione.. Si ottiene una miscela dei seguenti prodotti: [Pt(bipy<sup>Me</sup>)(PCy<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], **36b** (*a*) in tracce, [Pt(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>], **37** (*b*), reagente e legante libero. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, acetone(d<sub>6</sub>), 25°C): δ 9.13 (d br., H6 (bipy reagente), <sup>3</sup>J<sub>Pt-H</sub>=43.2 Hz), 9.05 (d br. overlapping, altri aromatici (bipy di *a*)), 8.81 (d br., altri aromatici (bipy reagente)), 8.75 (d br., H6 (bipy<sup>Me</sup> di *a*)), 8.65 (d br., [1H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 8.57 (m br., altri aromatici (bipy<sup>Me</sup> reagente)), 8.48 (d, [1H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 8.41 (m br. overlapping, altri aromatici (bipy<sup>Me</sup> reagente e *a*)), 8.28 (d, [1H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 8.07 (m br., altri aromatici (bipy<sup>Me</sup> reagente)), 7.90 (td, [1H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 7.79 (t, [1H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 7.39 (m, [1H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 7.28 (d, [1H], altri aromatici (bipy<sup>Me</sup>)), 3.07 (s, [3H circa], CH<sub>3</sub> (bipy<sup>Me</sup> reagente)), 2.68 (m, alifatici di PCy<sub>3</sub> di *a* e *b*), 2.58 (s, [3H], CH<sub>3</sub> (bipy<sup>Me</sup>)), 2.14-1.25 (m, alifatici di PCy<sub>3</sub> di *a* e *b*), 0.82 (t, [3H], Pt-CH<sub>3</sub> di *b*, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 63.8Hz). Dopo 2h si registra nuovamente lo spettro NMR: i picchi relativi al complesso *a* sono scomparsi e rimangono solo quelli del complesso *b*, del reagente e del legante libero.

Spettro <sup>1</sup>H NMR in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>



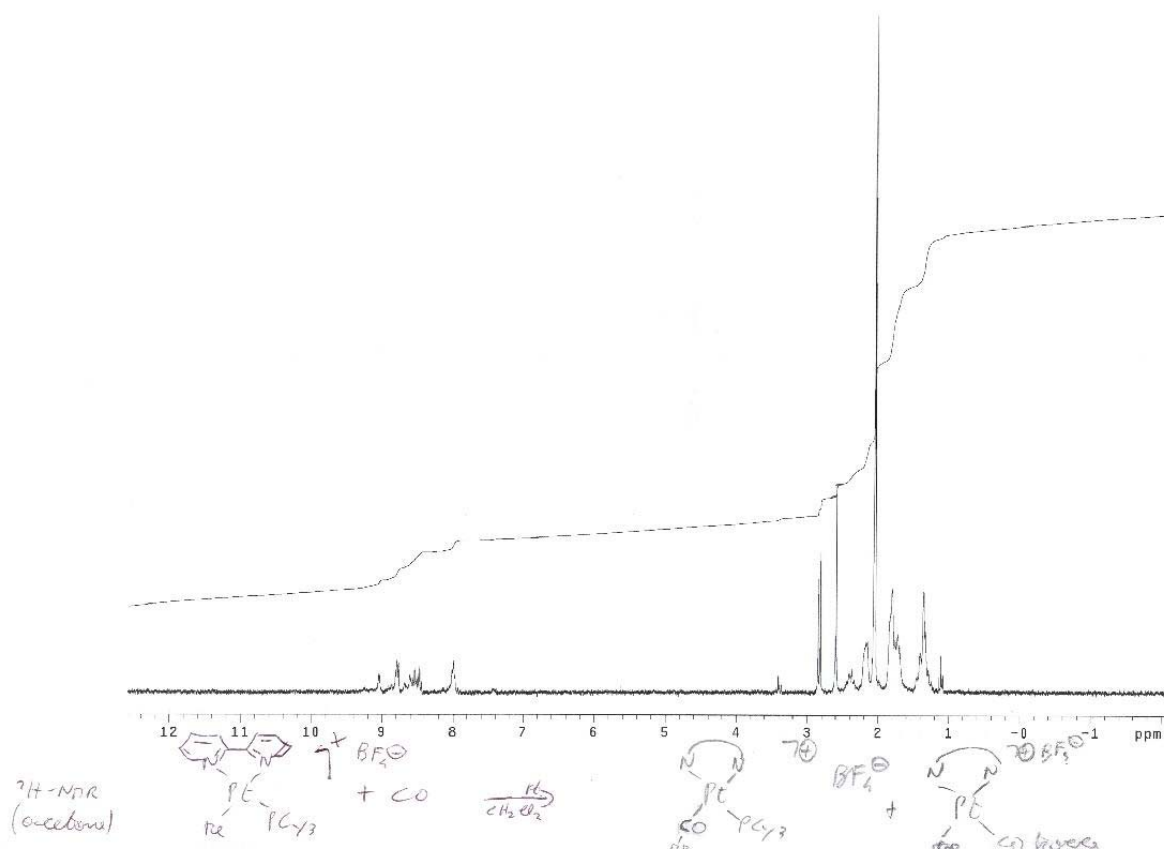
**Sintesi di [Pt(bipy)(PCy<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], 36a**

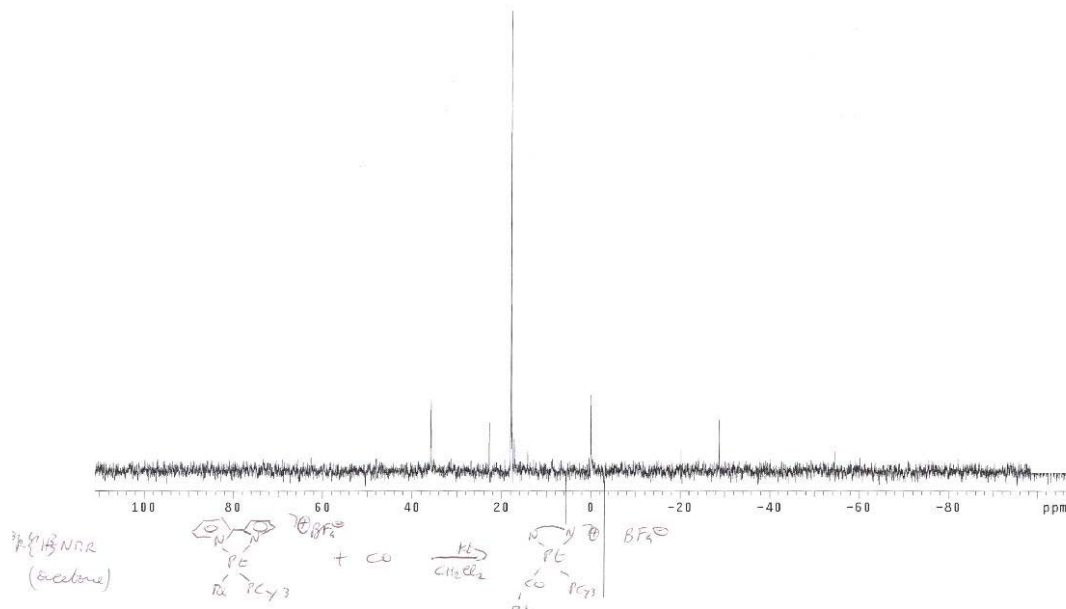
Sotto Ar, ad una sospensione di [Pt(bipy)(MeCN)(Me)][BF<sub>4</sub>], **31a**, (155.8 mg, 0.315 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di PCy<sub>3</sub> (92.8 mg, 0.331 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). Si lascia reagire per 30 minuti a temperatura ambiente. Si ottiene una soluzione di colore giallo che viene concentrata sino a piccolo volume; quindi si aggiunge Et<sub>2</sub>O ottenendo la precipitazione di un solido arancione che viene filtrato su Hirsch. Resa: 90%. M.p.= 218 °C M.W.= 733.53 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub>PPt: C 47.48%, H 6.05%, N 3.82%; sperimentale: C 43.65%, H 4.89%, N 4.08%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, acetone(D<sub>6</sub>), 25°C): δ 9.25 (d br., [1H], H6 (bipy)), 9.13 (d br., [1H], H6'(bipy)), 8.76 (t br., [2H], altri aromatici (bipy)), 8.51 (q br., [2H], altri aromatici (bipy)), 8.00 (q br., [2H], altri aromatici (bipy)), 2.58-1.28 (s, [3H], PCy<sub>3</sub>), 1.09 (s, [3H], Pt-CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=71.8 Hz). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): 17.13 (s, PCy<sub>3</sub> di *a*, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 4050.5 Hz).

Spettro <sup>1</sup>H NMR di [Pt(bipy)(PCy<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], **36a**, in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>

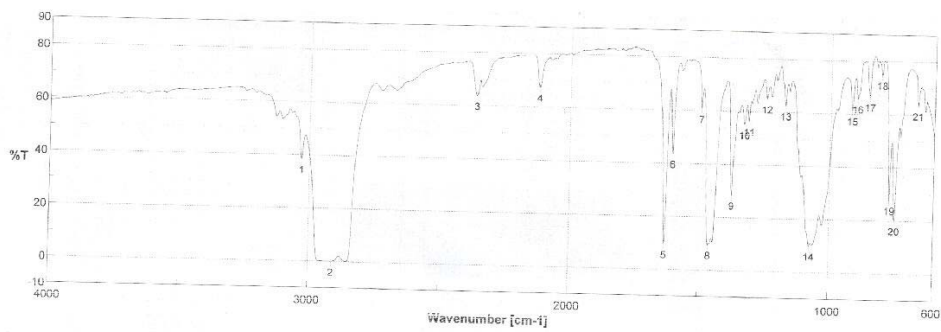
**Reazione tra [Pt(bipy)(PCy<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>] e CO**

In una soluzione di [Pt(bipy)(PCy<sub>3</sub>)(Me)][BF<sub>4</sub>], **36a**, (63.2 mg, 0.086 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (~30 mL) si fa gorgogliare CO per 24 ore, sotto agitazione e a temperatura ambiente. Dopo 24 h si concentra al rotavapor e si precipita con Et<sub>2</sub>O ottenendo una polvere di colore arancio pallido che viene separata dalla soluzione per filtrazione. Si ottiene il prodotto d'inserzione [Pt(bipy)(PCy<sub>3</sub>)(MeCO)][BF<sub>4</sub>], **38a (a)**, e in tracce quello di sostituzione [Pt(bipy)(CO)(Me)][BF<sub>4</sub>] **32a (b)**. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 25°C): δ 9.24 (d, H6/H6' (bipy di *b*)), 9.03 (d, [1H], H6/H6' (bipy di *a*)), 8.79 (m overlapping, [2H circa], altri aromatici (bipy di *a* e *b*)), 8.54 (m overlapping, [3H circa], altri aromatici (bipy di *a* e *b*)), 7.99 (t br., [2H circa], altri aromatici (bipy di *a* e *b*)), 2.58 (s, [3H], Pt-COCH<sub>3</sub> di *a*), 2.41-1.24 (m br. overlapping, [33H circa], alifatici di PCy<sub>3</sub> di *a* e Pt-CH<sub>3</sub> di *b*). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ 17.91 (s, (PCy<sub>3</sub>), <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub> = 4345.0 Hz). IR (Nujol): 2119.4 cm<sup>-1</sup> (CO terminale di *b*), 1632.4 cm<sup>-1</sup> (CO acetile di *a*).

Spettro <sup>1</sup>H NMR in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>



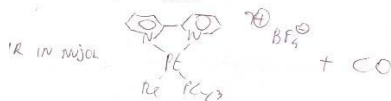
Spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$



Accumulation 16  
 Zero Fill/no ON  
 Sine Auto (1)  
 Date/Time 23/02/2009 13:09  
 Operator FabAnd  
 File Name 23\_02\_2009-000  
 Sample Name  
 Comment

Resolution 4 cm-1  
 Apodization Cosine  
 Shimming Speed Auto (2 min/sec)  
 Update 23/02/2009 13:09

No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T	No.	cm-1	%T
1	3030.59	38.956	2	2911.02	-1.17548E-038	3	2359.48	63.6771	4	2119.39	67.3441	5	1632.45	9.57038
6	1603.52	43.8425	7	1496.53	60.7469	8	1463.71	9.56429	9	1376.93	28.4137	10	1332.57	55.0404
11	1316.21	56.2894	12	1246.75	64.8821	13	1177.4	107.3681	14	1076.66	9.9319	15	917.95	81.2369
16	897.701	65.8333	17	850.454	66.6272	18	805.135	74.8126	19	770.423	27.7225	20	761.138	20.0529

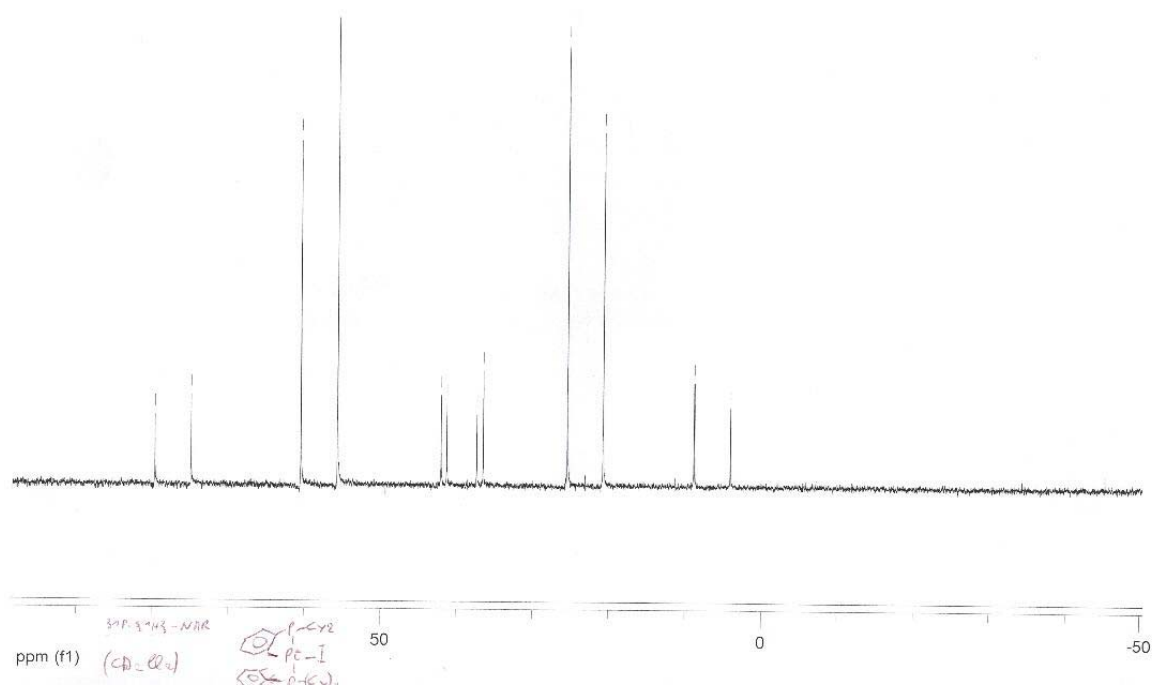


IR (nujol)

## Complessi con le fosfine

### Sintesi di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))I], **39d**

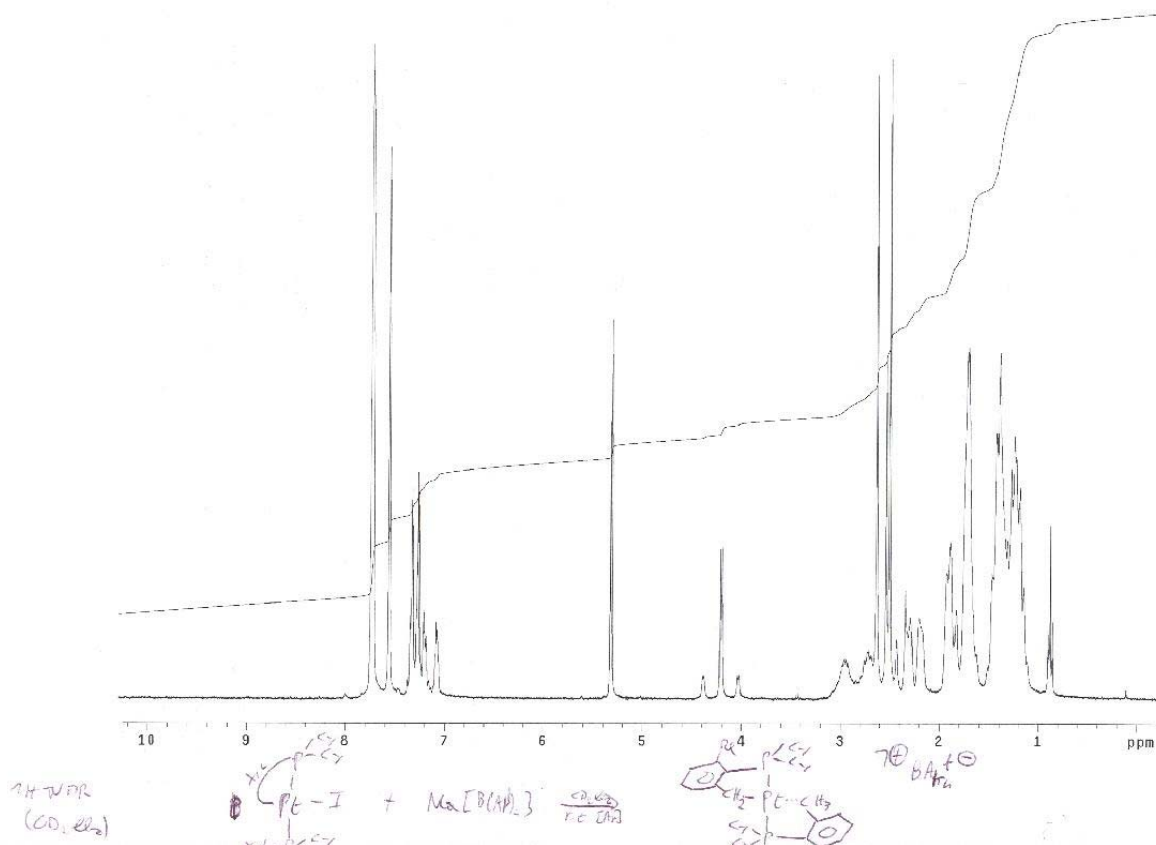
Si solubilizzano 120.0 mg di [PtI(Me)<sub>3</sub>] (0.327 mmol) e 197.8 mg di PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (0.654 mmol) in 3 mL di toluene anidro e si lasciano reagire sotto agitazione per 2 h a 110 °C sotto Ar. Si concentra la soluzione e si cristallizza con n-pentano. Si ottiene un complesso di colore bianco che viene lavato tre volte con n-pentano. Resa: 77.4%. M.W.= 925.84 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>40</sub>H<sub>61</sub>IP<sub>2</sub>Pt: C 51.89%, H 6.64%; sperimentale: C 53.62%, H 6.65%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 7.18 (t, [1H], aromatici PCy<sub>2</sub>Xil), 7.06 (m overlapping, [2H], aromatici PCy<sub>2</sub>Xil), 7.00 (td, [1H], aromatici PCy<sub>2</sub>Xil), 6.85 (d, [1H], aromatici PCy<sub>2</sub>Xil), 6.75 (d, [1H], aromatici PCy<sub>2</sub>Xil), 3.44-1.05 (m overlapping, [56H], alifatici PCy<sub>2</sub>Xil). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 58.11 (d, [1P], PCy<sub>2</sub>Xil, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 3103.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>= 384.9 Hz), 23.14 (d, [1P], PCy<sub>2</sub>Xil, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 2692.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>= 385.1 Hz).



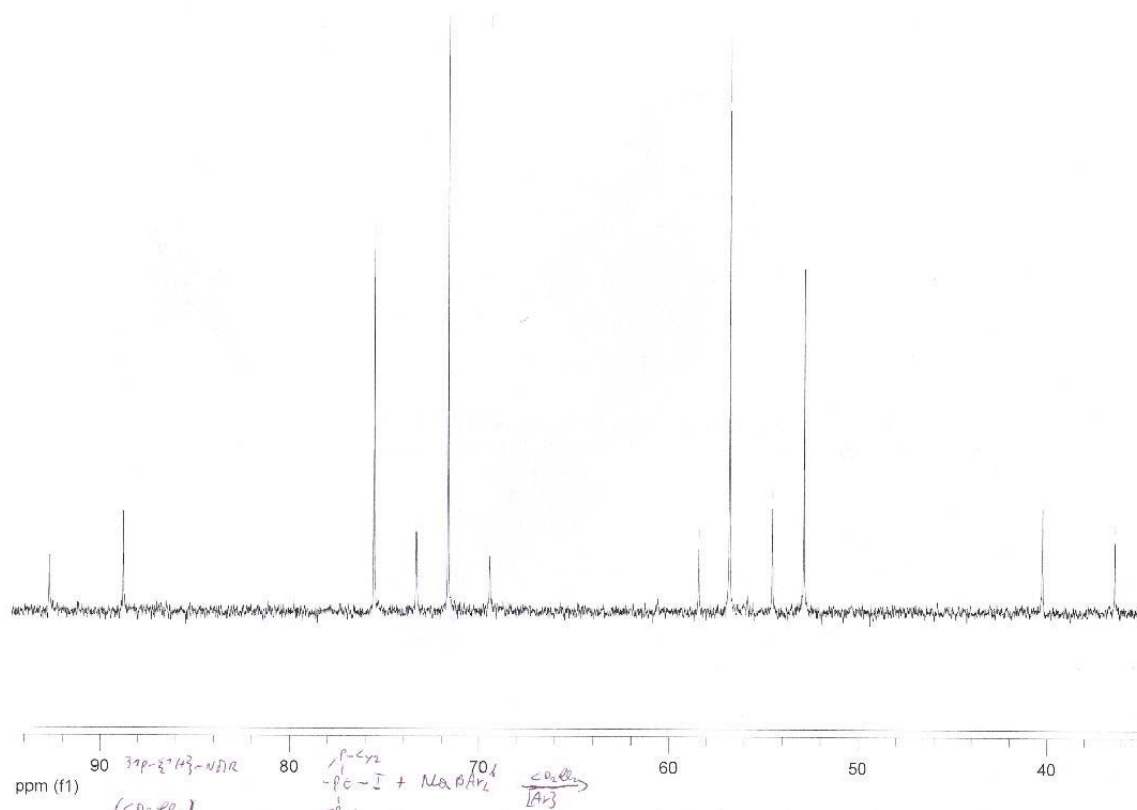
Spettro <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))I], **39d** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Sintesi di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))][B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>], 40d**

Si solubilizzano 10.0 mg di [PtI(Me)<sub>3</sub>] (0.027 mmol), 17.1 mg di PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (0.056 mmol) e 23.9 mg di Na[B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>] (0.027 mmol) in 0.5 mL di benzene deuterato e si lasciano reagire in tubo NMR per 10 h a 60 °C sotto Ar. Si forma il complesso desiderato: *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>Xil)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))][B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>]. La reazione non è stata elaborata. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ 7.73 (m br., [8H], aromatici [B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), 7.56 (s br., [4H], aromatici [B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), 7.37-7.08 (m overlapping, [6H], aromatici PCy<sub>2</sub>Xil), 4.21 (d, [2H], CH<sub>2</sub> (PCy<sub>2</sub>Xil) <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=107.5, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>=4.8 Hz), 3.15-1.25 (m overlapping, [56H], alifatici PCy<sub>2</sub>Xil). <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 73.62 (d, [1P], PCy<sub>2</sub>Xil, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 2775.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>= 316.2 Hz), 54.87 (d, [1P], PCy<sub>2</sub>Xil, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 2677.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>= 316.2 Hz).



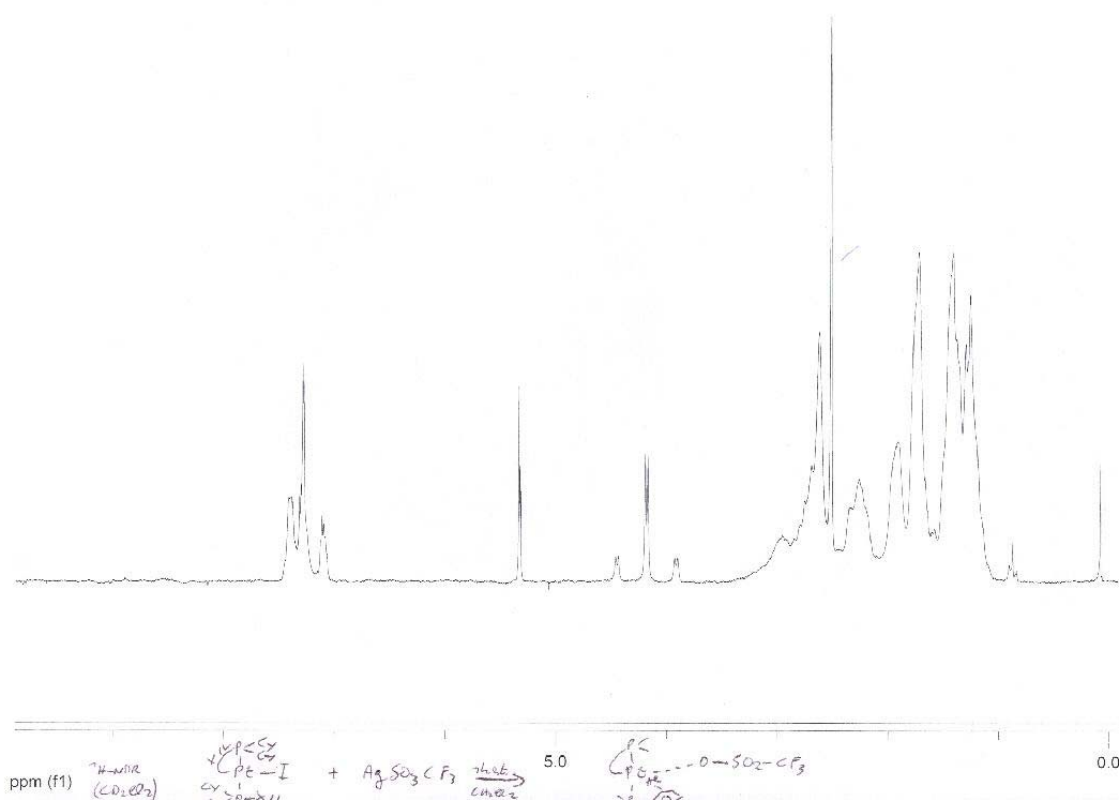
Spettro <sup>1</sup>H NMR di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))][B(Ar<sup>f</sup>)<sub>4</sub>], 40d in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

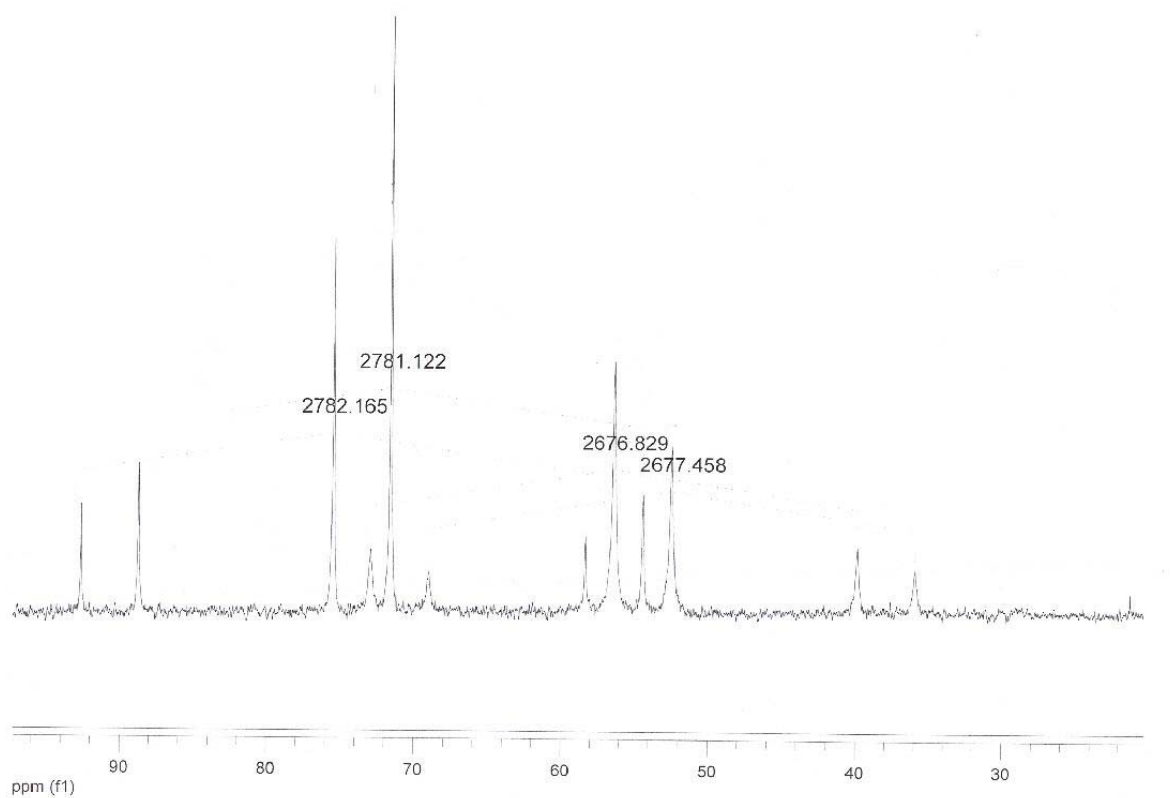


Spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR di *trans*- $[\text{Pt}(\text{PCy}_2(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3))(\text{PCy}_2(2,6\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}))][\text{B}(\text{Ar}^f)_4]$ , **40d** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

**Sintesi di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>Xil)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))(OTf)], 41d**

Si solubilizzano 200.0 mg di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))I], **39d** (0.216 mmol) e 55.5 mg di AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (0.216 mmol) in 3 mL di diclorometano anidro e si lasciano reagire sotto agitazione, al buio, per 1 h, a temperatura ambiente, sotto Ar. Si filtra su setto filtrante per eliminare il precipitato di AgI. Si concentra la soluzione e si cristallizza con n-pentano. Si ottiene un complesso di colore bianco che viene lavato tre volte con n-pentano. Resa 74.5%. M.W.= 948.01 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>41</sub>H<sub>61</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>PtS: C 51.94%, H 6.49%; sperimentale: C 52.69%, H 6.55%. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 7.34 (m overlapping, [4H], aromatici PCy<sub>2</sub>Xil), 7.10 (m overlapping, [2H], aromatici PCy<sub>2</sub>Xil), 4.18 (d, [2H], CH<sub>2</sub> (PCy<sub>2</sub>Xil), <sup>2</sup>J<sub>Pt-H</sub>=107.2, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>=4.7 Hz), 2.96-1.26 (m overlapping, [56H], alifatici PCy<sub>2</sub>Xil). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 73.55 (d, [1P], PCy<sub>2</sub>Xil, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 2782.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>= 317.3 Hz), 54.46 (d, [1P], PCy<sub>2</sub>Xil, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 2677.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub>= 317.9 Hz). <sup>19</sup>F NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -77.11 (s, [3F], CF<sub>3</sub> (OTf)).

Spettro <sup>1</sup>H NMR di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))(OTf)], **41d** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

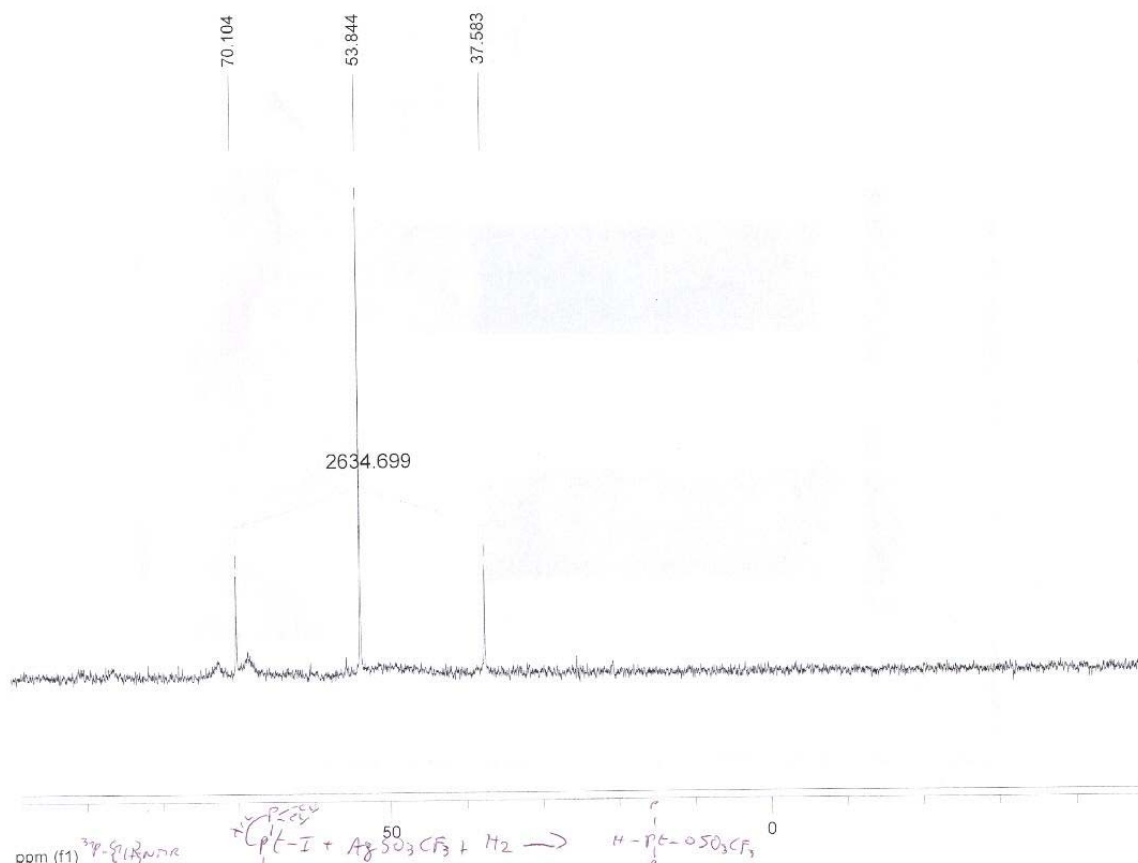


Spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))(OTf)], **41d** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



**Sintesi di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>(2,6-Me<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)(OTf)], 42d**

Si solubilizzano 15.0 mg di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))I], **39d**, (0.016 mmol), e 4.2 mg di AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> (0.016 mmol) in 0.5 mL di cloroformio deuterato e si lasciano reagire in schlenk per 1 h a temperatura ambiente, al buio, sotto Ar. Si trasferisce la soluzione di reazione in tubo NMR dove si fa gorgogliare H<sub>2</sub> gassoso ottenendo il prodotto desiderato: *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)(OTf)]. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ -19.70 (t, [1H], Pt-H, <sup>1</sup>J<sub>PtH</sub>=2070,0; J<sub>PH</sub>=10.0 Hz). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 53.84 (s, [2P], PCy<sub>2</sub>Xil, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 2634.7 Hz. Scaldando a 60°C per 16 h si riforma il complesso *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PCy<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))(OTf)], **41d**.



Spettro <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR di *trans*-[Pt(PCy<sub>2</sub>2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H)(OTf)], **42d** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Sintesi di *trans*-[Pt(PPh<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(PPh<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))I], **39c****

Si solubilizzano 60.0 mg di [PtI(Me)<sub>3</sub>] (0.163 mmol) e 99.4 mg di PPh<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (0.342 mmol) in 3 mL di toluene anidro e si lasciano reagire sotto agitazione per 2 h a 110 °C sotto Ar. Precipita un solido bianco. Si concentra la soluzione e si aggiunge Et<sub>2</sub>O per favorire un'ulteriore precipitazione del prodotto che viene separato dalla soluzione per filtrazione. Il prodotto è formulato come *trans*-[Pt(PPh<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>)(PPh<sub>2</sub>(2,6-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me))I], **39c**. Resa 58.9%. M.W.= 901.65 g/mol. Analisi elementare teorica per C<sub>40</sub>H<sub>37</sub>IP<sub>2</sub>Pt: C 53.28%, H 4.14%; sperimentale: C 55.07%, H 4.11%.

## Bibliografia

- <sup>1</sup> a) “*Chemistry of The Platinum Group Metals*” edited by Frank R. Hartley Elsevier, **1991**  
b) S. Cotton “*Chemistry of precious metals*”, BLACKIE ACADEMIC&PROFESSIONAL  
1st Ed. **1997**.
- <sup>2</sup> a) J.E. Huheey *Inorganic chemistry*, third edition, ed. Harper Collins, 1983. b) Anderson, K. M.; Orpen, A. G. On the relative magnitudes of the *cis* and *trans* influences in metal complexes. *Chem. Commun.* **2001**, 2682-2683. c) Z. Chval, M. Sip, J. V. Burda *J. of Comput. Chemistry*, **2008**, 29, 2370-2381.
- <sup>3</sup> a) “*Activation and Functionalization of C-H Bonds*” Edited by Karen I. Goldberg and Alan S. Goldman, ACS Symposium Series No 885, **2004** b) U. Fekl, K. I. Goldberg, *Advances in Inorganic Chemistry*, **2003**, 259.
- <sup>4</sup> a) “*Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*” by Alexander Shilov and Georgiy Shul’pin Kluwer Academic Publishers, **2002**. b) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature*, **2002**, 417, 507-514.
- <sup>5</sup> R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science*, **1998**, Vol. 280, 560-564.
- <sup>6</sup> K. A. Grice, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2009**, 28, 953-955.
- <sup>7</sup> E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitun, L. Konstantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature*, **2008**, Vol. 455, 1093-1096.
- <sup>8</sup> a) “*Cisplatin Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*” by Bernhard Lippert Wiley-VCH, **1999**. b) G. Natile, M. Coluccia, *Coord. Chem. Rev.*, 216–217 (**2001**) 383–410.
- <sup>9</sup> C. Xin Zhang, S.J. Lippard, *Current Opinion in Chemical Biology*, **2003**, 7, 481-489.
- <sup>10</sup> Xiaoyong Wang, Zijian Guo, *Dalton Trans.*, **2008**, 1521-1532.
- <sup>11</sup> J. A. Gareth Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8609-8611.
- <sup>12</sup> A. A. Rachford, F. Hua, C. J. Adams e F. N. Castellano, *Dalton Trans.*, **2009**, 3950-3954.
- <sup>13</sup> J. A. G. Williams, S. develay, D. L. Rochester, L. Murphy, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, Vol. 252, 2596-2611.
- <sup>14</sup> M. A. Baldo, D. F. O’ Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, Vol. 395, 151-154.
- <sup>15</sup> P. Cintas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4016-4024.
- <sup>16</sup> a) A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, **1996**, ed. Wiley. b) “*Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials*”, Hani Amouri, Michel Gruselle, □First Edition, **2009** □ Wiley.
- <sup>17</sup> A. Werner, *Nobel Lecture*, **1913**.
- <sup>18</sup> M. Cingi Biagini, M. Ferrari, M. Lanfranchi, L. Marchiò and M. A. Pellinghelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1575–1580.
- <sup>19</sup> (a) W. H. Mills, T. H. H. Quibell, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 839. (b) A. G. Lidstone, W. H. Mills, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1754.
- <sup>20</sup> A. von Zelewsky, *Platinum Metals Rev.*, **1996**, 40, (3), 102-109.
- <sup>21</sup> E. L. Eliel, S.H. Wilen, *Stereochemistry of Organic compounds*, 1st Ed. Wiley **1994**.
- <sup>22</sup> R. Romeo, L. Mosu-Scolaro, N. Nastasi, B. E. Mann, G. Bruno, F. Nicolò, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7691-7698.
- <sup>23</sup> R. Romeo, L. Mosu Scolaro, *Inorganic Synthesis*, **1998**, vol. 32, 155,
- <sup>24</sup> H., Bonnemman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 505–515.
- <sup>25</sup> □R. M. Silverstein et al. “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*” 7th Ed. Wiley, **2005**.
- <sup>26</sup> G. R. Newkome, J. M. Roper, J. M. Robinson, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 4380-4385.

- <sup>27</sup> J. Guan, R. D. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2497-2508.
- <sup>28</sup> R. D. Gillard, E. Lekkas, *Trans. Metal. Chem.*, **2000**, 25, 617-621.
- <sup>29</sup> R. Schobert, B. Biersack, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 3369-3376.
- <sup>30</sup> a) E. Drent, E.; Budzelaar, P. H. M. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663. b) B. Milani; Durand *J. Coord. Chem. Rev.*, (**2006**) Vol. 250. pp. 542-560.
- <sup>31</sup> A. Doppiu, M. A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Santoni, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2555-2563.
- <sup>32</sup> W. Baratta, S. Stoccoro, A. Doppiu, E. Herdtweck, A. Zucca, P. Rigo, *Angew. Chem.*, **2003**, 42, 105-108.