

Dottorato in Chimica XIX ciclo
Università di Cagliari

Materiali Molecolari
basati su complessi inorganici

Tesi di Dottorato del
Dott. Marco Salidu

Supervisore
Prof. M. L. Mercuri

Coordinatore
Prof. I. Ferino

CHIM/03

Indice.

●	Capitolo 1	pag. 4
●	Capitolo 2	pag. 25
●	Capitolo 3	
	1. Capitolo 3a	pag. 33
	2. Capitolo 3b	pag. 42
	3. Capitolo 3c	pag. 52
	4. Capitolo 3d	pag. 60
	5. Capitolo 3e	pag. 69
	6. Capitolo 3f	pag. 74
●	Capitolo 4	
	1. Capitolo 4a	pag. 82
	2. Capitolo 4b	pag. 86
	3. Capitolo 4c	pag. 93
	4. Capitolo 4d	pag. 104
	5. Capitolo 4e	pag. 114
	6. Capitolo 4f	pag. 117
●	Capitolo 5	pag. 122
●	Appendici.	

INTRODUZIONE

1 Cenni storici

La nascita della ricerca sui conduttori molecolari può essere fatta risalire agli anni 50 quando si scoprì la conduttività di alcuni polimeri organici, in particolare il primo materiale organico che mostrava conduttività fu il perilene esposto a vapori di bromo nel 1954^[1]. La conduttività di questo complesso era solamente $\sigma_{RT} = 0.1 \text{ S cm}^{-1}$ per cui si tratta di un semiconduttore, l'importanza però sta nell'ordine di grandezza in confronto alle sostanze organiche, basti pensare che la conducibilità del solo perilene è $\sigma_{RT} = 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$, quindi un perfetto isolante.

L'altro fatto importante che, insieme a questo, può essere considerato il punto di partenza per i conduttori molecolari fu lo studio della conduttività del $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_3$ ^[2] nel 1968^[3]. Questo studio dimostrò che le proprietà di conduzione di questo sale dipendevano dalla valenza mista del Pt e dalla disposizione praticamente monodimensionale.

La sintesi dell'accettore elettronico TCNQ (tetraciano-*p*-chinodimetano) nel 1960 e la susseguente scoperta di una conduttività elettrica a temperatura ambiente di 100 S/cm nei sali a trasferimento di carica $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$ e NMP-TCNQ (Qn = chinolinio; NMP = N-metilfenazinio) diede un fortissimo impulso a questi studi^[4].

La sintesi del TTF (tetratiafulvalene) nel 1972 ad opera di Schegolëv e la seguente sintesi del primo metallo organico TTF-TCNQ^[5], con una conduttività a temperatura ambiente $\sigma_{RT} = 500 \text{ S cm}^{-1}$, fu l'origine dell'interesse mondiale per i conduttori basati su molecole organiche.

In questi primi sali a trasferimento di carica le proprietà metalliche non potevano essere mantenute con la diminuzione della temperatura a causa dell'instaurarsi di una transizione di fase metallo-isolante di tipo Peierls^[6], perciò una vera e propria rivoluzione accadde nel 1980 con la stabilizzazione dello stato metallico sotto pressione e la scoperta della superconduttività in molecole organiche a $T_c \approx 1 \text{ K}$ nel $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ^[7], che è la base del donatore tetraselenofulvalene. Sono stati sintetizzati tutta una classe di (super-) conduttori

CAPITOLO 1

quasi 1-D con differenti anioni monovalenti come PF_6 , ClO_4 , ReO_4 , NO_3 conosciuti adesso come sali di Bechgaard.

Un ulteriore passo avanti fu fatto a metà degli anni 80 con la sintesi di conduttori organici 2-D basati su un derivato del TTF, il BEDT-TTF o ET bis-ethyldithio-tetrathiafulvalene, con il quale fu possibile avvicinare ed anche oltrepassare la barriera di 10 k per le T_C . Fino ad oggi sono stati scoperti oltre 50 sali superconduttori basati sull'ET e circa 300 conduttori metallici^[8].

Nel 1984 si pervenne alla sintesi del primo superconduttore inorganico il $(\text{TTF})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ^[9], che aprì la strada allo studio della conduttività molecolare nei complessi inorganici, i quali potevano portare altre proprietà proibite invece alle molecole organiche. Grazie a questo si arrivò da metà degli anni '90 in poi alla sintesi di sistemi altamente conduttori che esibivano anche proprietà magnetiche.

Nel 1995 è stato sintetizzato il primo superconduttore paramagnetico, il sale $(\text{ET})_4(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{PhCN}$ ^[10], ed infine nel 2000 il primo metallo molecolare ferromagnetico, $(\text{ET})_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ^[11].

2 Conduttività.

La conduttività elettrica^[12,13,14] è la proprietà dei materiali di trasportare portatori di carica quando viene applicata una differenza di potenziale elettrico.

La corrente (I) dipende dalla differenza di potenziale (ΔV) applicata e da un parametro definito resistenza (R) che è la misura di quanto si oppone il materiale, il conduttore, al transito della corrente stessa. La resistenza dipende da fattori geometrici indipendenti dalla natura del materiale, quali la lunghezza (l) e la larghezza (A) del conduttore attraversato dalla corrente, e dalla struttura atomica (molecolare) ed elettronica del materiale espresse come resistività (ρ), l'inverso della resistività è proprio la conduttività (σ).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{l}{A} \right)$$

Secondo il valore di σ , misurata in S cm^{-1} ($\text{S}=\text{Siemens}$), i materiali conduttori possono essere classificati in metalli ($\sigma > 10^8 \text{ S cm}^{-1}$), semiconduttori ($10^2 < \sigma < 10^6 \text{ S cm}^{-1}$) e isolanti ($\sigma < 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$).

CAPITOLO 1

La conduttività di questi materiali può essere facilmente spiegata in termini di teoria delle bande, in fig. 2 viene riportata una semplice spiegazione. Si considerano solo orbitali di frontiera HOMO (Higher Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lower Unoccupied Molecular Orbital), essendo questi gli unici coinvolti nei processi di conduzione. Orbitali occupati da un solo elettrone sono definiti SOMO (Single Occupied Molecular Orbital).

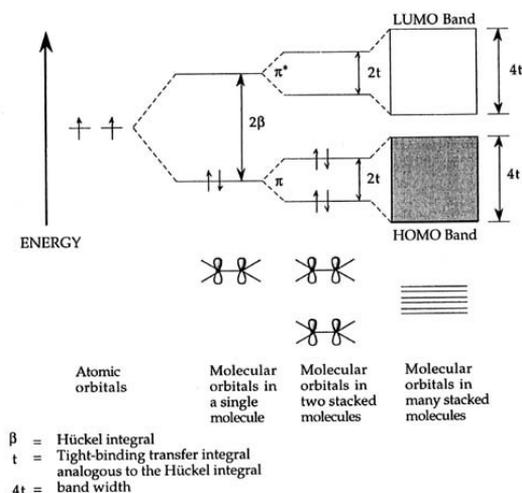


Fig.1: teoria delle bande

Due orbitali atomici ad energia E , di due atomi interagenti che formano una molecola, generano un orbitale legante più basso in energia ed uno antilegante più alto in energia, essi saranno σ o π a seconda della sovrapposizione. Il processo di formazione della bande coinvolge solo orbitali π .

Due molecole interagenti forniscono due orbitali ognuna, un HOMO (o SOMO) e uno LUMO, per produrre quattro nuovi orbitali molecolari, due π di legame più bassi in energia e due π di antilegame più alti in energia. Alla fine quando il processo è ripetuto per n molecole si ottengono le bande di conduzione, una definita come banda HOMO o di valenza formata da orbitali leganti, ed un'altra definita come banda LUMO o di conduzione formata da orbitali di antilegame. La differenza in energia tra il livello ad energia più bassa e quello ad energia più alta all'interno della stessa banda si definisce ampiezza di banda (band width), misurato in eV.

CAPITOLO 1

La conduttività dipende dalle bande HOMO e LUMO e dalla differenza d'energia (band gap) tra queste due.

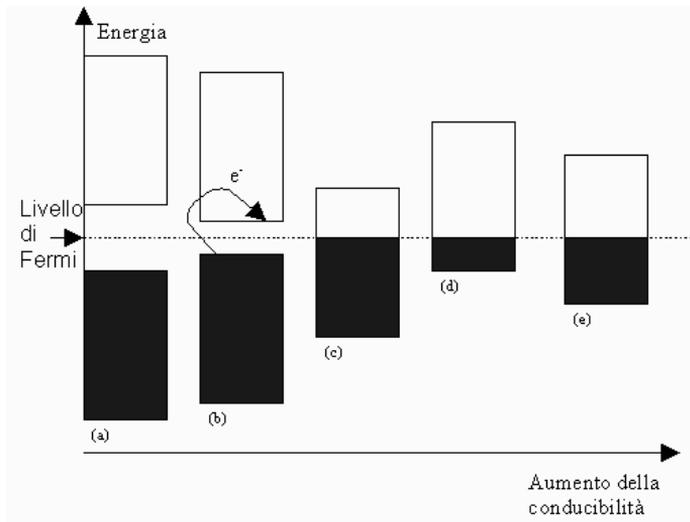


Fig.2: teoria delle bande, casi principali

Per gli isolanti il band gap è troppo alto e non c'è conduzione (a), d'altra parte per i conduttori metallici non c'è alcun band gap e la conduzione è la più elevata (e). tra questi due casi limite si incontrano i semiconduttori (b) e i semi metalli (c) e (d).

La struttura ricorrente dei “conduttori molecolari”, come sono definiti, consiste di stacks (=colonne o pile) di molecole, questa è la condizione ottimale per la sovrapposizione π di molecole. Queste osservazioni hanno portato a determinare che la conduzione nei conduttori molecolari avviene lungo un asse preferenziale, la cosiddetta conduttività 1-dimensionale (1-D) o meglio quasi-1D.

La conduttività σ , dipende dal numero dei carriers (n), la loro mobilità (μ) e la carica del carrier (e) espressa come:

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e$$

Per i conduttori metallici il numero dei carriers (nel caso elettroni) è molto alto ma la loro mobilità diminuisce all'aumentare della temperatura a causa delle interazioni con le vibrazioni molecolari (fononi). La diminuzione della mobilità dei carriers porta alla diminuzione della conduttività.

CAPITOLO 1

Il numero degli elettroni mobili per i semiconduttori è molto piccolo, aumentando la temperatura questo numero può aumentare. Quest'aumento porta ad un numero maggiore di elettroni che possono essere promossi dalla banda di valenza a quella di conduzione provocando un aumento della conduttività. In questo tipo di materiali la conduttività può essere aumentata anche addizionando, come impurezze, alcune sostanze dopanti, che hanno il compito o di aumentare il numero di carriers o quello delle buche elettroniche. La conduttività dei semiconduttori segue la legge di Arrhenius:

$$\sigma(T) = C \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot e \cdot \mu \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}$$

dove E_a è la metà del band gap.

Nel campo dei materiali molecolari conduttori si possono trovare sia isolanti che conduttori metallici passando attraverso i semiconduttori.

Un altro caso di conduttività elettrica è la superconduttività, che trova un buon riscontro anche tra i materiali molecolari. Questo fenomeno è piuttosto differente dagli altri citati prima ed ancora oggi non esiste ancora una teoria generale in grado di spiegarlo chiaramente. La teoria oggi accettata, teoria di Bardeen-Cooper-Schrieffer o BCS^[15], spiega il fenomeno in modo abbastanza soddisfacente per metalli e ossidi, ma per materiali cristallini altamente ordinati come i materiali molecolari non è pienamente soddisfacente. Il fenomeno consiste nell'annullamento della resistenza del conduttore sotto una certa temperatura definita temperatura critica T_C differente per ogni materiale. La teoria spiega che quando un elettrone si muove induce una deformazione del reticolo che provoca una parziale carica positiva temporanea che richiama un altro elettrone che provoca un'altra deformazione e così via, logicamente i fononi rallentano questo processo. Quando i materiali mostrano la superconduttività si può osservare che non c'è dissipazione di energia a causa dell'assenza di interazioni tra elettroni e fononi. Nel caso dei superconduttori molecolari la T_C è di pochi gradi Kelvin.

3 Magnetismo.

Le calamite erano già conosciute all'epoca degli antichi Egizi ma fu solo nel 1820 che il fisico danese Oersted osservò che i magneti interagiscono con una corrente che passa in un

CAPITOLO 1

conduttore, da questa data le scoperte si susseguirono e si scoprì che le proprietà magnetiche dei materiali derivano dagli elettroni e dal loro comportamento^[16,17,18].

Gli elettroni sono particelle cariche in moto, per questo essi stessi sono magnetici.

Ci sono due tipi di moto:

- gli elettroni orbitano intorno ai nuclei
- un elettrone è una unità magnetica che ruota intorno al proprio asse e questo genera un momento magnetico lungo l'asse.

Generalmente il contributo delle orbite intorno ai nuclei può essere trascurato per campioni solidi in particolare per atomi della prima serie di transizione. Questo contributo non può invece essere trascurato quando si incontra una perdita di degenerazione dei livelli elettronici, per i metalli pesanti e per i metalli di transizione interni. Le proprietà magnetiche dei materiali dipendono dal numero degli elettroni spaiati e le loro interazioni reciproche.

I materiali senza elettroni spaiati sono definiti diamagnetici, interagiscono molto debolmente con un campo magnetico e ne sono leggermente respinti. Questo tipo di materiali viene considerato non magnetico.

- (a) I materiali con uno o più elettroni spaiati su atomi non interagenti sono definiti paramagnetici, essi interagiscono con un campo magnetico in modo disordinato e la forza di questa interazione dipende dal numero di elettroni spaiati. Il paramagnetismo generalmente viene diviso in due categorie: di Curie-Weiss quando gli elettroni restano localizzati, cioè nel caso per esempio di complessi di metalli di transizione; di Pauli quando sono delocalizzati, cioè nel caso dei metalli come assunto per il modello a gas di elettroni.

Se gli elettroni spaiati sono localizzati su atomi interagenti possono interagire essi stessi e generare alcuni fenomeni cooperativi. Questi fenomeni sono prodotti dall'esistenza all'interno di questi materiali di regioni dove i momenti magnetici sono allineati, chiamati domini magnetici.

- (b) Il fenomeno più noto e prevalente è il ferromagnetismo in cui tutti gli elettroni, o meglio i momenti dei domini magnetici, possono essere allineati completamente da un campo magnetico esterno. Le calamite conosciute fin dall'antichità erano

CAPITOLO 1

composte da materiali di questo tipo. L'allineamento degli elettroni persiste anche quando il campo magnetico esterno viene rimosso.

- (c) Talvolta succede che metà degli elettroni sono allineati in una direzione e l'altra metà in quella opposta in modo alternato, cosicché il momento magnetico totale è uguale a zero, questi materiali sono chiamati antiferromagnetici. Questi materiali non sono diamagnetici ma paramagnetici a temperatura ambiente, il fenomeno si osserva quando si raffredda il campione sotto una certa temperatura.
- (d) Un altro caso che si può osservare è quello in cui l'allineamento dei momenti è antiparallelo come nei materiali antiferromagnetici ma le popolazioni dei due stati di spin sono differenti, questi sono chiamati materiali ferrimagnetici.

C'è un ultimo caso che non può essere incluso nelle classi appena citate, talvolta atomi magnetici vengono ospitati in un materiale diamagnetico, l'allineamento dei momenti magnetici è casuale e allora questi vengono chiamati vetri di spin o spin glasses.

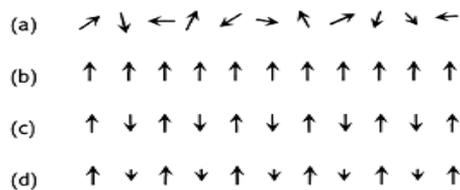


Fig.3: paramagnetismo e fenomeni cooperativi

3/1 Interazioni con un campo magnetico.

Questi materiali interagiscono in modo diverso con un campo magnetico esterno.

Quando un materiale è sistemato in un campo magnetico H , la densità delle linee di forza all'interno del materiale, chiamate induzione magnetica o densità del flusso B , dipende dal campo magnetico dalla permeabilità del materiale μ

$$B = \mu H$$

dove

$$\mu = \mu_0 + \mu_0 (M/H)$$

così

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

CAPITOLO 1

M è definito la magnetizzazione o il momento magnetico del materiale e μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto.

La grandezza M/H è chiamata suscettività magnetica χ ed è la misura standard utilizzata per valutare le proprietà magnetiche dei materiali. χ è più bassa per i materiali diamagnetici, circa 10^{-6} , mentre è massima per i materiali ferromagnetici, circa 10^3 .

La suscettività dipende dalla temperatura del campione, è una misura di quanto è attratto un campione da un campo magnetico, generalmente viene misurata come un aumento apparente di massa.

Sfortunatamente la suscettività misurata come differenza di peso è una suscettività totale composta da diversi termini che devono essere valutati uno per uno.

In generale per i materiali paramagnetici la suscettività diminuisce all'aumentare della temperatura a causa del movimento più disordinato degli elettroni, questo comportamento può essere spiegato da:

$$\chi = C / T$$

conosciuta come legge di Curie, C è una costante specifica per il campione misurato, è chiamata costante di Curie.

Questa legge è valida solamente se gli elettroni spaiati sono su atomi non interagenti, che è solo un caso particolare noto come campioni magneticamente diluiti. Un caso tipico è rappresentato da soluzioni di complessi inorganici, nel caso di solidi le interazioni, anche piccole, ci sono quasi sempre.

Per i fenomeni cooperativi, campioni magneticamente non diluiti, questa legge non è valida e deve essere migliorata attraverso la Curie-Weiss:

$$\chi = C / (T - \theta)$$

θ è un'altra costante chiamata costante di Weiss.

Si possono scrivere le due leggi in un altro modo:

$$T = C / \chi \text{ e } T = (C / \chi) + \theta \text{ così } 1 / \chi = T / C \text{ e } 1 / \chi = (T - \theta) / C$$

CAPITOLO 1

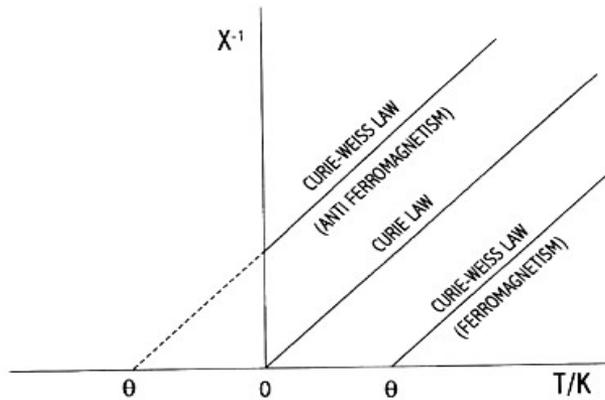


Fig.4: legge di Curie e di Curie-Weiss

Se si traccia $1/\chi$ contro T espresso in gradi Kelvin la legge di Curie $1/\chi = T/C$ è una linea retta che passa per l'origine degli assi e $1/C$ è la pendenza della curva.

La legge di Curie-Weiss $1/\chi = (T - \theta)/C$ è anch'essa una linea retta ma interseca l'asse della temperatura al punto θ , diverso da 0, positivo per materiali ferromagnetici e negativo per quelli antiferromagnetici.

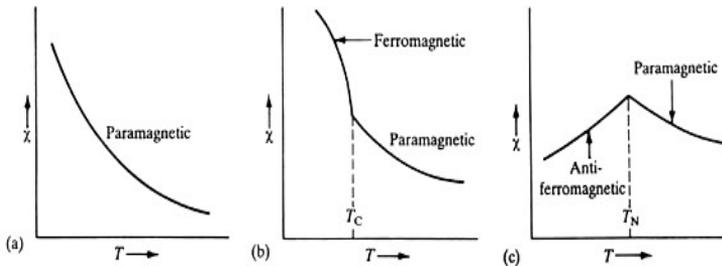


Fig.5: grafici delle suscettività in funzione della temperatura

In questa figura sono riportate le curve di suscettività contra temperatura espresse in Kelvin, è possibile trovare due punti particolari: T_C , conosciuto come temperatura di Curie, che è il punto di transizione tra il paramagnetismo e il ferromagnetismo; T_N , conosciuto come temperatura di Neel, che è il punto di transizione tra il paramagnetismo e l'antiferromagnetismo. Questo tipo di misure sono fatte raffreddando il campione.

CAPITOLO 1

È stato osservato che, per campioni ferromagnetici θ corrisponde abbastanza a T_C ; per i campioni antiferromagnetici non c'è corrispondenza tra θ e T_N perché θ in questo caso ha un valore teorico negativo dovuto ad una estrapolazione.

Generalmente i campioni reali mostrano curve ben più complesse.

Come detto prima la suscettività misurata è il χ totale di diversi termini, più nello specifico:

$$\chi = \chi_D + \chi_S + \chi_{VV} + \chi_L$$

che rispettivamente sono il Diamagnetismo del core, il paramagnetismo di Spin, la suscettività di Van Vleck ed il contributo orbitalico di Landau.

Il diamagnetismo del core è fondamentalmente una proprietà molecolare ed è riferito all'inerzia degli orbitali atomici e quegli di valenza pieni alla sollecitazione di un campo magnetico esterno, questo termine viene valutato in modo empirico.

Il paramagnetismo di Spin è il termine dominante e dipende dal numero di elettroni spaiati, quando si esegue una misura di suscettività magnetica si va principalmente a valutare questo termine, viene calcolato sottraendo tutti gli altri termini dalla misura di suscettività totale.

La suscettività di Van Vleck deriva dalla presenza di un campo magnetico dovuto all'esistenza di bande superiori che va ad influenzare l'interazione del campo esterno con lo spin degli elettroni nella banda di valenza. Questo termine deriva da un piccolo contributo del momento angolare orbitalico che può essere trascurato per conduttori quasi 1-D.

Il termine di Landau discende da effetti orbitalici secondari, anche questi sono trascurabili per questo genere di materiali.

4 Materiali conduttori.

I materiali che esibiscono proprietà di conduzione della corrente elettrica sono ormai numerosi, questi possono essere classificati in categorie a seconda della loro organizzazione atomica-molecolare e del tipo di conduzione che esibiscono^[13].

- Metalli e leghe: sono i più noti, basti pensare al rame che ancora oggi è il conduttore più impiegato, la loro conduzione viene spiegata secondo il modello a gas di elettroni.
- Materiali inorganici composti di tipo ossidi e materiali ceramici: si tratta di una classe molto vasta, sono dei materiali con una stechiometria generalmente non

CAPITOLO 1

definita assemblati con mezzi fisici la cui caratteristiche finali dipendono molto dal tipo di processo utilizzato per la loro produzione.

- Polimeri coniugati: sono delle molecole organiche di tipo polimerico, generalmente monodimensionali, caratterizzati da una estesa delocalizzazione π , la conduzione avviene proprio attraverso gli orbitali π che si estendono lungo tutta la molecola
- Derivati del carbonio: questa classe comprende tutti quei derivati del carbonio che presentano un reticolo incommensurato come la grafite, i nanotubi di carbonio e il Buckminsterfullerene drogato, la conduzione avviene anche in questo caso grazie ad una elevata delocalizzazione π .
- Complessi metallici: si tratta di complessi inorganici in cui la conduzione avviene per sovrapposizione di orbitali del centro metallico e/o dei leganti, la conduzione è a bande
- Conduttori molecolari: sono composti da quei sistemi del tipo donatore-accettore come il TTF-TCNQ, presentano una stechiometria ed un reticolo cristallino ben definiti, questa classe verrà discussa nello svolgimento di questa tesi.

4/1 Conduttori molecolari.

Per ottenere dei conduttori molecolari occorre che i precursori, i building blocks, possiedano delle caratteristiche precise:

- ◆ Planarità: i conduttori molecolari sono network di molecole interagenti per sovrapposizione di orbitali molecolari, una struttura planare è quella che più si presta alla formazione di network di questo tipo, anche molecole parzialmente planari possono risultare adatte.
- ◆ Presenza di atomi polarizzabili: gli atomi polarizzabili sono quelli che possono dare una sovrapposizione orbitalica ottimale per la formazione di bande di conduzione, a questo proposito i calcogeni, in particolare zolfo e selenio, sono quelli che si sono rivelati più duttili.
- ◆ Orbitali π ampiamente delocalizzati: permettono un'ottimale sovrapposizione orbitalica e minimizzano le repulsioni di Coulomb tra gli elettroni.

CAPITOLO 1

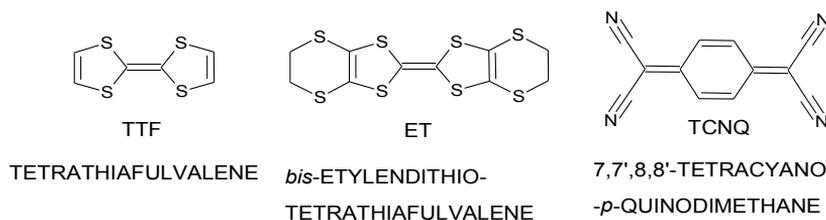
- ◆ Presenza di gruppi elettron-accettori o elettron-donatori: permettono la stabilizzazione di stati di ossidazione inusuali e possono promuovere interazioni secondarie

Questi sono i requisiti iniziali per avere dei buoni building blocks per ottenere conduttori molecolari, le caratteristiche di conduzione dipendono poi in modo marcato dall'organizzazione molecolare ed elettronica del materiale finale, differenti packing delle stesse molecole possono portare a differenze di conduzione notevoli.

Esistono principalmente tre sottoclassi di conduttori molecolari:

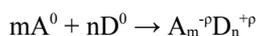
- ✓ sali a trasferimento di carica del tipo $[\text{Donatore}]_n^{p+}[\text{Accettore}]_m^{p-}$:

questi sali consistono di due componenti, una agisce come donatore di carica e l'altra come accettore, la conduzione coinvolge le due sub-unità del sale. La classe più importante e più comune di donatori è composta dal TTF e i suoi derivati, tra gli accettori sono molto importanti il TCNQ e i complessi inorganici.



Uno dei parametri più importanti nella sintesi di materiali molecolari con proprietà di conduzione è il trasferimento di carica tra il donatore e l'accettore, generalmente indicato con ρ .

Si può considerare una reazione teorica tra due specie A e D, per dare un sale a trasferimento di carica AD:



ρ non è deducibile dalla stechiometria e la sua misura richiede l'utilizzo di diverse metodologie.

Schematizzando si può stabilire che ci sono almeno quattro fattori importanti che influenzano ρ :

- ◆ l'ammontare dell'energia di ionizzazione delle molecole costituenti;

CAPITOLO 1

- ◆ le interazioni di Coulomb del prim'ordine tra le cariche (l'energia di Madelung);
- ◆ il guadagno energetico dovuto alla delocalizzazione della carica
- ◆ le interazioni secondarie di Coulomb (interazioni di Van der Waals)

a causa di tutti questi fattori ρ non può essere calcolato a priori, può comunque essere misurato incrociando diverse tecniche analitiche.

Per avere un trasferimento di carica ottimale tra donatore ed accettore occorre che la differenza di potenziale delle specie non sia né troppo elevata né troppo piccola 0.1-0.4 V, perché altrimenti ci trova o nel caso di un trasferimento di carica completo $\Delta E < 0.1$ V, oppure in assenza di trasferimento di carica $\Delta E > 0.4$ V.

- ✓ sali del tipo [Donatore]_n^{x+}[Controanione]_m^{y-}:

la conduzione in questo tipo di sali è portata esclusivamente dal donatore mentre il controanione non partecipa al processo, si parla di controanioni “closed shell”. Il ruolo del controanione è comunque molto importante in quanto generalmente impone il packing cristallino e come detto in precedenza le proprietà di questi tipi di materiali dipendono fortemente dalla struttura cristallina ed elettronica. Appartengono a questa classe molti sali tra i donatori tipo TTF e complessi inorganici anionici.

- ✓ sali del tipo [Controcatione]_n^{x+}[Accettore]_m^{y-}:

valgono le stesse considerazioni fatte per la sottoclasse precedente. A questa classe appartengono molti sali del TCNQ con cationi inorganici.

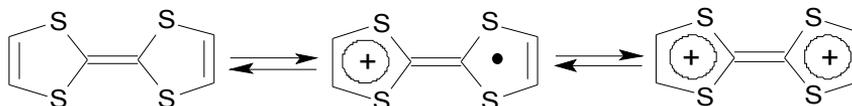
4/2 Donatori della famiglia del TTF.

Le molecole della famiglia del TTF^[19] hanno condotto alla scoperta di molti sali CT con conduttività di tipo metallico ed anche superconduttività. In questa famiglia la molecola di ET si è dimostrata la più importante come materiale di partenza per la produzione di materiali molecolari conduttori.

4/2/1 Proprietà fondamentali del TTF e dei suoi derivati.

Il TTF e suoi derivati sono stati usati largamente come donatori di elettroni nei sali a trasferimento di carica. È noto che il TTF può essere ossidato reversibilmente al radical catione TTF⁺ e susseguentemente al dicatione TTF²⁺ a bassi potenziali.

CAPITOLO 1



Il TTF neutro è planare ed ha 14 elettroni π , non è aromatico secondo il modello di Hückel perchè i suoi elettroni mancano di coniugazione ciclica. Per contro sia TTF^+ che TTF^{2+} sono aromatici secondo la definizione di Hückel.

Le proprietà principali del TTF sono^[20]:

- TTF^+ è un forte donatore di elettroni π e TTF^{2+} è un buon accettore;
- L'ossidazione del TTF^0 al radical catione $\text{TTF}^{\bullet+}$ e al dicatione TTF^{2+} avviene sequenzialmente e reversibilmente, il radical catione e il dicatione sono specie termodinamicamente stabili;
- I potenziali di ossidazione possono essere modificati finemente per mezzo della sostituzione di sostituenti elettron-donatori o elettron-accettori sulla periferia della molecola;
- Gli spettri di assorbimento UV-vis di TTF^0 , TTF^+ , and TTF^{2+} sono molto differenti l'uno dall'altro;
- I derivati del TTF facilmente formano dimeri, stacks altamente ordinati o foglietti bidimensionali, che sono stabilizzati da interazioni intermolecolari π - π o tra atomi di zolfo di molecole differenti;
- Il TTF è stabile a molte trasformazioni sintetiche anche se è importante impedire forti condizioni acide e forti agenti ossidanti;
- Il contributo dei 6 elettroni π alla eteroaromaticità nei cationi spiega i relativamente bassi potenziali di ossidazione per la famiglia dei derivati del TTF ($E_{1/2}(\text{TTF}^+) +0.34 \text{ V}$, $E_{1/2}(\text{TTF}^{2+}) +0.73 \text{ V}$ vs Ag/AgCl in CH_3CN).

Queste sono caratteristiche comuni per tutti i derivati del TTF.

Il TTF ed i suoi derivati sono generalmente ossidati in situ per mezzo di metodi elettrochimici durante lo svolgimento delle sintesi (elettrocristallizzazione).

Il crystal packing di ET ha raggiunto un notevole interesse tra i chimici tanto che per le diverse fasi è stata creata una nomenclatura basata sulle lettere greche. Le diverse fasi

CAPITOLO 1

dipendono dagli angoli relativi descritti dai piani delle molecole di ET, si è scoperto che alcune di queste fasi sono ricorrenti tra i sali CT superconduttori.

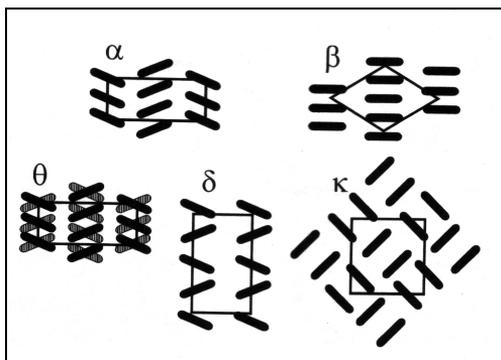
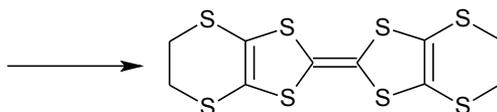


Fig.6: rappresentazione schematica dei più comuni packing di ET

In figura sono riportati i principali crystal packing del donatore ET^[21] visti nella direzione dell'asse più lungo della molecola:



4/3 Complessi inorganici.

I complessi inorganici giocano un ruolo rilevante tra gli accettori, i controanioni e i controcationi, questi, rispetto alle molecole puramente organiche, hanno eccellenti caratteristiche chimiche e strutturali utili per la sintesi di materiali molecolari^[22].

I complessi inorganici mostrano un gran numero di geometrie, da quella lineare fino a quella ottaedrica o anche più complessa, passando da quella quadrato planare (una delle più studiate) a quella tetraedrica e così via. La loro chimica è molto duttile perché gli ioni inorganici possono avere un numero elevato di stati di ossidazione stabili, facilmente accessibili e quindi delle proprietà red-ox molto marcate. Possono inoltre essere facilmente modificati per ottenere forze secondarie attrattive o repulsive sia tra di loro che con le relative controparti organiche.

CAPITOLO 1

I complessi inorganici hanno la capacità di portare diverse proprietà ai materiali molecolari come il magnetismo e le proprietà ottiche che possono essere combinate con le proprietà di conduzione portate dai donatori organici della famiglia del TTF.

Tra tutte le geometrie dei complessi inorganici è molto importante quella quadrato planare, essa è ottimale per ottenere stacks. È utile osservare che ci sono due modi principali di impilare delle molecole planari di diverso tipo: il primo consiste nell'impilare insieme le molecole dello stesso tipo separatamente, i cosiddetti stacks segregati; il secondo consiste nell'impilarli alternatamente, i cosiddetti stacks alternati, del tipo ...-A-D-A-D-A-D-..., dove A = accettore e D = donatore. Tra questi due casi limite esistono dei casi intermedi in cui le molecole si organizzano all'interno degli stacks formando dimeri, trimeri, tetrameri e così via composti da molecole uguali.

4/3/1 Metallo ditioleni.

Una vasta classe di complessi inorganici è rappresentata dai ditioleni^[22], in generale dicalcogenoleni. Grazie alla loro somiglianza con i donatori della famiglia del TTF, i ditioleni hanno ottenuto un notevole interesse nel campo dei materiali molecolari basati su complessi inorganici. Queste somiglianze sono dovute alla delocalizzazione π sul core ditiolenico. I complessi metallo ditiolene posseggono un sistema elettronico delocalizzato su un core planare centrale di tipo $M(C_2S_2)_2$ e possono esistere come serie di composti in diversi stati di ossidazione con lo stesso ione metallico centrale.

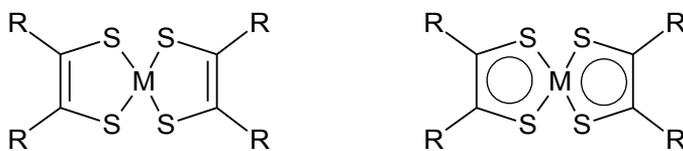


Fig. 7: ditiolene generico

I gruppi R possono essere sia lo stesso gruppo che gruppi diversi oppure atomi di chiusura di altri anelli condensati con il core ditiolenico, la simmetria o l'asimmetria dei complessi ditiolenici può generare o influenzare le proprietà dei materiali molecolari.

Le caratteristiche generali di questi complessi sono:

- elevata planarità dei complessi o comunque almeno del core ditiolenico;

CAPITOLO 1

- proprietà red-ox duttili, la delocalizzazione π stabilizza differenti stati di ossidazione, questo effetto è più marcato quanto più è grande il calcogeno;
- alcuni di questi complessi hanno le caratteristiche per funzionare da accettori;
- è facile modificare la periferia dei leganti con donatori o accettori di carica;
- alcuni di questi complessi sono delle dimensioni adatte a costringere il donatore a formare stacks segregati.

Esistono molti leganti in grado di formare metallo ditioleni, alcuni di questi hanno ottenuto una notevole attenzione e hanno portato all'ottenimento di conduttori metallici ed anche alcuni superconduttori. Tra questi meritano una citazione particolare i seguenti:

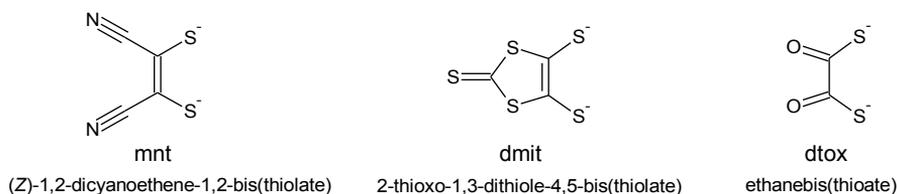


Fig. 8: leganti più comuni

di questi leganti sono riportati in letteratura centinaia di complessi che sono stati usati come building blocks per l'ottenimento di conduttori molecolari.

Il sale $(\text{H}_3\text{O})_{0.33}\text{Li}_{0.8}[\text{Pt}(\text{mnt})_2] \cdot 1.67\text{H}_2\text{O}$ ^[23] è stato nel 1981 il primo metallo ditiolene che esibiva una conducibilità metallica, fino ad ora esistono centinaia di sali basati su complessi del legante mnt che presentano proprietà di conduzione elettrica. Ancora oggi i complessi del legante mnt sono largamente usati nella sintesi di conduttori molecolari.

Il sale $(\text{TTF})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ è stato nel 1983^[24] il primo superconduttore a base inorganica, invece il sale $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ ^[25] è stato il primo esempio in cui le proprietà di conduzione elettrica dipendevano dall'anione inorganico, ad oggi il $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ha prodotto circa 10 superconduttori di cui uno a pressione ambiente.

Il legante ditioossalato (dtox)^[26] ha riscontrato un notevole interesse per la sua somiglianza con il ben più noto ossalato, l'analogo completamente ossigenato noto dal XIX secolo ed ancora oggi uno dei leganti più usati. L'interesse risiede nel fatto che i due ossigeni opposti ai due zolfi possono promuovere interazioni secondarie molto interessanti per l'ottenimento di strutture bi o tri-dimensionali.

CAPITOLO 1

5 Scopo della tesi.

La sintesi e la caratterizzazione di nuovi materiali molecolari con proprietà di conduzione basati su dicalcogenoleni inorganici e donatori organici della famiglia del TTF è stato l'obiettivo primario di questa tesi.

La prima parte della tesi, capitolo 3, tratterà di nuovi materiali basati su ditioleni quadrato planari e donatori organici della famiglia del TTF. In questo caso parleremo di complessi del legante ditiocroconato (dter) con gli ioni metallici Ni^{2+} , Cu^{2+} e Au^{3+} e dei relativi sali con ET e TTF, discutendone la caratterizzazione strutturale, spettroscopica e le relative misure di conducibilità.

La seconda parte della tesi, capitolo 4, tratterà la sintesi e la caratterizzazione di nuovi complessi inorganici ottaedrici di tipo dioxolenico da utilizzarsi come precursori per la sintesi di materiali conduttori. Verranno prese in considerazione le sintesi e la caratterizzazione di nuovi complessi del legante croconato (croc) con gli ioni Ga^{3+} e Cr^{3+} .

Le conclusioni e le prospettive future sono presentate nel capitolo 5.

CAPITOLO 1

6 Bibliografia.

- [1] H. Akamatsu et al., *Nature*, 173, **1954**, 168.
- [2] W. Knop, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 43, **1842**, 111.
- [3] K. Krogmann et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358, **1968**, 67.
- [4] I. Schegolëv, *Zh.Eksp. Teor. Fiz.* 59, **1970**, 1125.
- [5] L. B. Coleman et al., *Solid State Commun.*, 12, **1973**, 1125.
- [6] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1955**.
- [7] K. Bechgaard et al., *J. Phys. Lett.*, L95, **1980**, 1416.
- [8] J. R. Ferraro et al., *Introduction to synthetic electrical conductor*, Academic press, INC, **1987**.
- [9] P. Cassoux et al., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 302, **1986**, 205.
- [10] M. Kurmoo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, **1995**, 12209.
- [11] E. Coronado et al., *Nature*, 408, **2000**, 447.
- [12] C. Kittel, *Introduzione alla fisica dello stato solido*, Bollati Boringhieri editore, **1998**.
- [13] M. Mulder, *New paramagnetic molecular conductors*, tesi di dottorato, Gennaio 2003, Università di Leiden, e riferimenti ivi inclusi.
- [14] R. Hoffmann, *Solid and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*.
- [15] J. Bardeen et al., *J. Phys. Rev.*, 108, **1957**, 1175.
- [16] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**.
- [17] O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
- [18] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Chapman & Hall, London, **1998**, 2nd edition.
- [19] F. Wudl et al., *Chem. Rev.*, 104, **2004**, 4891.
- [20] J. Jeppesen, et al., *Chem. Rev.*, 104, **2004**, 5115.
- [21] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, **1998**, 2509-2526.
- [22] P. Cassoux et al., *"Inorganic Materials"* ed. D. W. Bruce and D. O'Hare, John Wiley & Sons, Chichester, **1996**, 2nd edition.
- [23] A. E. Underhill et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 67.

CAPITOLO 1

- [24] L. Valade et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 110.
- [25] R. Kato et al., *Chem. Lett.*, **1988**, 865.
- [26] G. Saito et al., *J. Mater. Chem.*, **10**, **2000**, 893.

CAPITOLO 2

MATERIALI E METODI

1 Introduzione.

In questo capitolo vengono riportati le sintesi dei leganti e le tecniche di caratterizzazione utilizzate. Le sintesi dei nuovi precursori e dei nuovi materiali vengono riportate nei capitoli seguenti.

2 Sintesi dei leganti.

2/1 K_2dtr e K_2croc

La sintesi di K_2dtr e K_2croc è stata condotta modificando quanto riportato in letteratura^[1], secondo il seguente schema di reazione:

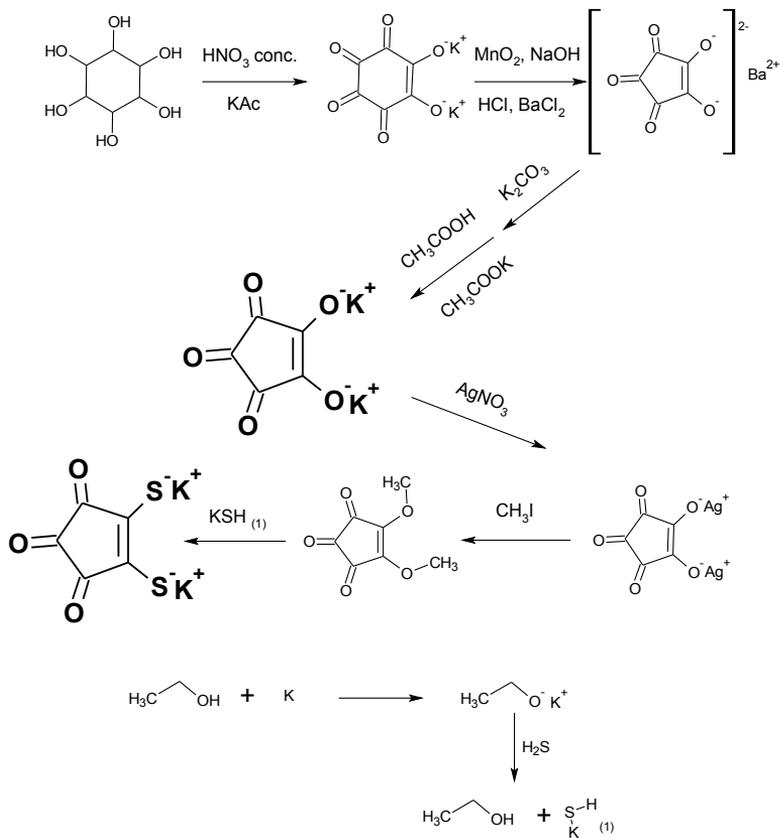


Fig.1: schema di sintesi dei leganti

CAPITOLO 2

A 100ml di acido nitrico concentrato vengono aggiunti 40g di inositolo, la miscela così ottenuta viene riscaldata gradualmente fino a 60°C e mantenuta a ricadere per 4 ore. La soluzione risultante viene diluita con 250ml di acqua distillata e viene fatta gorgogliare aria all'interno, nel frattempo viene aggiunta lentamente una soluzione di acetato di potassio al 50% fino all'ottenimento di una colorazione giallo-arancio stabile. Dopo un giorno di aerazione si recupera un precipitato nero-blu di rodizonato di potassio che viene filtrato e lavato con 50ml della soluzione di acetato e con 30ml di etanolo assoluto.

Ad una soluzione di 40g di NaOH in 1l d'acqua vengono aggiunti 56g di biossido di manganese attivati e 24.6g del rodizonato di potassio ottenuto in precedenza, la soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 10 minuti e successivamente riscaldata a ricadere per 1 ora. La soluzione ancora calda viene filtrata e il biossido di manganese lavato con 800ml di acqua calda. La soluzione e i lavaggi vengono neutralizzati con 210ml di HCl concentrato, quindi vengono aggiunti 50g di cloruro di bario sciolti in 150ml di acqua calda. La soluzione viene riscaldata a 90°C e raffreddata lentamente a temperatura ambiente, si separa un precipitato giallo brillante di croconato di bario che viene lavato con 100ml d'acqua e asciugato all'aria.

Ad una soluzione calda di K_2CO_3 , 42g in 300ml d'acqua, vengono aggiunti 45g di croconato di bario poco alla volta. La soluzione viene lasciata in ebollizione per 12 minuti e filtrata a caldo, il filtrato viene lavato con 3 porzioni da 25ml di K_2CO_3 al 7%. Il filtrato viene neutralizzato per aggiunta di 60ml di CH_3COOH seguito da 40ml d'acqua e 30g di CH_3COOK . A questo punto dalla soluzione si separa un precipitato di aghi gialli, che si ridiscioglie per riscaldamento a 90°C, per lento raffreddamento si osserva una prima precipitazione di aghi gialli seguita da una precipitazione di aghi arancioni, dopo un po' di tempo anche il prodotto giallo diventa arancione.

Dopo un giorno il prodotto ottenuto viene ulteriormente raffreddato in ghiaccio e lavato con una soluzione di CH_3COOK al 50% e di seguito con etanolo al 95%.

Il prodotto così ottenuto, il croconato di potassio **K₂croc**, viene seccato prima in stufa e poi portato sotto vuoto in essiccatore.

35g di croconato di potassio vengono sciolti in 400ml di acqua calda e trattati con 58g di nitrato d'argento sciolti in 100ml di acqua calda, il precipitato arancione che si ottiene viene

CAPITOLO 2

filtrato e lavato con acqua ghiacciata, poi etanolo al 95%, poi metanolo e successivamente asciugato prima in stufa e poi sotto vuoto.

A 56g di croconato d'argento vengono aggiunti 40ml di ioduro di metile in 375ml di benzene anidro, la soluzione arancione così ottenuta viene portata a secco in evaporatore rotante.

A parte viene preparato il solfidrato di potassio facendo gorgogliare H_2S , ottenuto per reazione di solfuro di ferro con HCl concentrato, in una soluzione di etilato di potassio, ottenuta da 16.2g di potassio metallico fatti reagire con etanolo assoluto.

In questo passaggio si può formare un prodotto bianco che può essere sciolto con un'ulteriore aggiunta di etanolo assoluto.

Le due soluzioni di dimetilcroconato e solfidrato di potassio vengono miscelate sotto agitazione, si ottiene una soluzione rosso scura in cui si può osservare da subito la formazione in sospensione del ditiocroconato di potassio, questa soluzione viene lasciata due ore sotto agitazione a reagire.

I cristalli rosso scuro di ditiocroconato di potassio vengono recuperati per filtrazione e lavati con etanolo e etere etilico. Le acque madri ancora molto ricche di prodotto vengono trattate con etanolo, che induce la precipitazione di altro ditiocroconato di potassio.

Il prodotto finale, il ditiocroconato di potassio **K₂dter**, può essere disciolto in acqua calda ed essere ricristallizzato da etanolo.

2/2 Caratterizzazione.

➤ **Analisi elementare:**

trovata (calcolata) per $C_5O_3S_2K_2$: C = 23.03%, S = 24.59% (C = 23.98%, S = 25.61%),

trovata (calcolata) per $C_5O_5K_2$: C = 27.32% (C = 27.52%).

3 Elettrocristallizzazione.

Una delle tecniche più versatili nel campo della sintesi dei materiali molecolari è l'elettrocristallizzazione^[2]. Il metodo è basato sull'ossidazione controllata del donatore organico sulla superficie di elettrodi di platino.

CAPITOLO 2

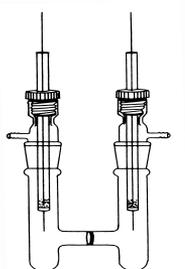


Fig.2: cella per elettrocristallizzazione con elettrodi

La corrente è mantenuta costante tramite un Galvanostato attraverso una cella di vetro generalmente sagomata ad H. Il valore dell'intensità di corrente è dosato a seconda dei processi red-ox coinvolti nella sintesi, occorre quindi una conoscenza approfondita di questi processi ottenibile da studi preliminari di voltammetria ciclica.

Durante i processi di elettrocristallizzazione le celle devono stare in una stanza buia e asciutta isolata dalle vibrazioni. I solventi devono essere degasati e talvolta distillati di fresco.

Il reagente non red-ox attivo generalmente è usato in largo eccesso rispetto quello attivo, in questo modo il donatore ossidato trova ampia disponibilità di controioni per iniziare processi di cristallizzazione sulla superficie dell'elettrodo.

Tutti questi processi sono possibile solo se i prodotti sono insolubili nei solventi utilizzati, nel caso di materiali basati su donatori organici e complessi inorganici questo requisito viene quasi sempre soddisfatto.

Gli elettrodi standard sono costituiti da fili di platino molto sottili, del diametro di alcuni decimi di millimetro, in questo modo è possibile ottenere monocristalli buoni per studi XRD e di conducibilità.

Con questa tecnica è possibile ottenere anche dei film sottili utilizzando degli elettrodi appositamente sagomati, sia di platino che wafer di silicio.

CAPITOLO 2

4 Analisi e caratterizzazione.

➤ **Analisi elementare:**

Le analisi sono state eseguite mediante analizzatore degli elementi CHNS della Carlo Erba modello EA1108.

➤ **IR:**

Gli spettri FT-IR (4000-400 cm^{-1}) sono stati registrati su pasticche di KBr mediante uno Spettrofotometro Bruker mod. Equinox 55.

➤ **Raman:**

Gli spettri FT-Raman (3500-50 cm^{-1}) sono stati registrati su campioni solidi cristallini mediante uno Spettrometro Bruker modello RFS-100S operante in geometria di back-scattering utilizzando una sorgente di eccitazione laser (Nd:YAG, $\lambda_{\text{EX}}=1064\text{nm}$). Alcuni campioni sono stati diluiti in KBr.

➤ **UV-Visibile; UV-Vis-NIR:**

Gli spettri elettronici sono stati registrati con uno Spettrofotometro Varian Cary 5 equipaggiato con apparato per spettri in riflettanza UV-Vis-NIR.

➤ **Voltammetria ciclica:**

Gli studi di voltammetria ciclica dei composti sono stati effettuati con un potenziostato EG&G Modello 273.

Solvente CH_3CN anidro (Aldrich 99.8%) in atmosfera di Argon, elettrolita TBAPF₆ 0.1M. Standard interno ferrocene/ferrocenio ($E_{1/2} = +0.42\text{V}$). Velocità di scansione è 100 mV s^{-1} .

Elettrodo combinato di Pt (working/counter), elettrodo di riferimento Ag/AgCl (in KCl saturo).

➤ **Caratterizzazione strutturale:**

La caratterizzazione strutturale è stata effettuata mediante diffrazione a raggi X su monocristallo presso il Laboratorio di Chimica di Coordinazione del CNRS di Tolosa (Francia) con uno Stoe imaging plate diffraction system (IPDS) diffractometer equipaggiato con IPDS software (Mo $K\alpha$; $\lambda = 0.71073\text{\AA}$) e un Oxford Xcalibur diffractometer equipaggiato con CrysAlis software, e presso il Dip. Chimica Generale Inorganica, Chimica

CAPITOLO 2

Analitica e Chimica Fisica dell' Università di Parma con un Philips PW 1100 diffractometer (Mo K α ; $\lambda = 0.71073\text{\AA}$)^[3,4]. In tutti i casi le strutture sono state affinate con i softwares del pacchetto WinGx 32^[5,6,7,8].

L'elaborazione grafica dei dati cristallografici è stata fatta con il programma Diamond 3.0^[9].

➤ **Misure di conducibilità:**

Le misure di conducibilità sono state eseguite su monocristallo e su polveri microcristalline presso il Laboratorio di Chimica di Coordinazione del CNRS di Tolosa (Francia).

➤ **Suscettività magnetica:**

La suscettività magnetica DC di campioni policristallini è stata misurata usando un magnetometro SQUID (Quantum Design, mod. MPMS 5T).

➤ **EPR:**

Spettrometro Elexys E500 BRUKER, bande X e Q.

CAPITOLO 2

5 Bibliografia.

- [1] A. W. Burgstahler et al., *Transactions of the Kansas Academy of Science*, **71**, **1968**, 150.
- [2] J. R. Ferraro et al., *Introduction to synthetic electrical conductor*, Academic press, INC, **1987**.
- [3] SMART (control) and SAINT (integration) software for CCD systems, Bruker AXS, Madison, WI, USA, **1994**.
- [4] Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, **1996**.
- [5] A. Altomare et al., *J. Appl. Cryst.*, **32**, **1999**, 115.
- [6] G.M. Sheldrick, SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis, **1997**, (Release 97-2). University of Göttingen, Germany.
- [7] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **32**, **1999**, 837.
- [8] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 1997, 565.
- [9] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - K. Brandenburg & H. Putz GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn

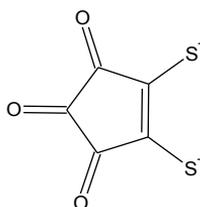
CAPITOLO 3

MATERIALI BASATI SU COMPLESSI QUADRATO PLANARE

Introduzione.

In letteratura si riscontrano pochi esempi di complessi bis-ditiolenici con sostituenti carbonilici sulla periferia della molecola^[1]. Tra questi gli esempi più noti riguardano la famiglia degli oxocarbons ditiosostituiti come il ditiosquarato e il ditioossalato^[2].

Abbiamo selezionato il legante ditiocroconato per la sintesi di complessi quadrato planari con gli ioni metallici Ni^{2+} , Cu^{2+} e Au^{3+} .



ditiocroconato

Il legante, 3,4,5-trioxociclopent-1-ene-1,2-bis(tiolato), ditiocroconato^[3], presenta una struttura perfettamente planare caratterizzata da una delocalizzazione parziale della carica, i tre carbonili presenti nella periferia della molecola possono promuovere interazioni secondarie nel packing cristallino. Viene utilizzato come sale di potassio perfettamente anidro (vedi sintesi). Sono stati selezionati Ni^{2+} , Cu^{2+} e Au^{3+} per analogia con gli analoghi ditioossalati riportati in letteratura^[4,5], dei sali di questi ultimi con i donatori della famigli del TTF sono riportate le conduttività e si riscontrano semiconduttori e conduttori metallici, tutti questi complessi appartengono alla classe dei ditioleni. Il relativo complesso di Nickel è già noto, gli altri sono stati preparati per la prima volta, sono comunque tutti isostrutturali.

Nel nostro caso parliamo di metallo ditiocroconati quadrato planari la cui stechiometria generica può essere indicata con $[\text{M}(\text{C}_5\text{O}_3\text{S}_2)_2]^{n-}$ oppure $[\text{M}(\text{dtcr})_2]^{n-}$.



Viene riportata qui di seguito la caratterizzazione del nuovo sale $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtcr})_2]$, gli altri due sali sono isostrutturali e le relative sintesi sono identiche a quella riportata tranne che per il sale dello ione metallico desiderato.

CAPITOLO 3

(Bu₄N)₂[Cu(dtcr)₂]

A 15g di tiocroconato di potassio, preparato come descritto nella sezione sintesi dei leganti, in soluzione acquosa, vengono aggiunti 4.74g di CuSO₄ (Aldrich 98%) sempre in soluzione acquosa, il colore passa dal rosso sangue del tiocroconato al giallo arancio del prodotto finale. Aggiungendo 19.16g di n-Bu₄NBr in soluzione etanolica si osserva la precipitazione del prodotto. Il (Bu₄N)₂[Cu(tkr)₂] può essere sciolto in acetone e ricristalizzato con acqua.

➤ **Caratterizzazione strutturale:**

Tabella 1: principali dati cristallografici

Formula empirica	C ₄₂ H ₇₂ CuN ₂ O ₆ S ₄
F.W.	893.20.00
λ (Å)	89.38.00
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristallino	Monoclinio
Gruppo spaziale	P 21/c
a (Å)	13.718(4)
b (Å)	10.118(2)
c (Å)	18.653(9)
β (deg)	111.26(2)
V (Å ³)	2412.8(14)
Z	2
Densità (calcolata)	1.229Mg/m ³
R1	0.0469
wR2	0.0798

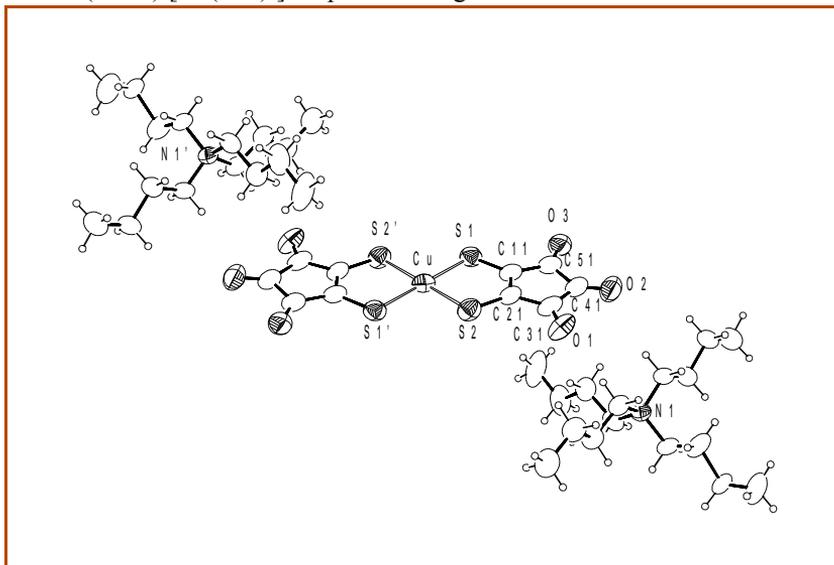
$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2},$$
$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP], \text{ dove } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$$

Ulteriori dati cristallografici sono disponibili in appendice.

CAPITOLO 3

Struttura:

La struttura di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]$ è riportata in figura.



$$' = -x, -y, -z$$

Fig.1: Struttura di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]$.

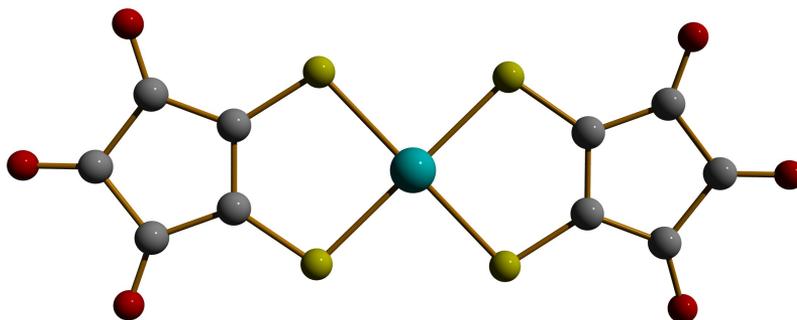


Fig.2: Struttura di $[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]^{2-}$.

La struttura di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]$ consiste di piani definiti dal dianione $[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]$ alternati a piani definiti dai due cationi tetrabuttilammonio. $[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]^{2-}$ è perfettamente planare ed appartiene al gruppo D_{2h} . Gli atomi terminali dei due cationi sono disordinati.

CAPITOLO 3

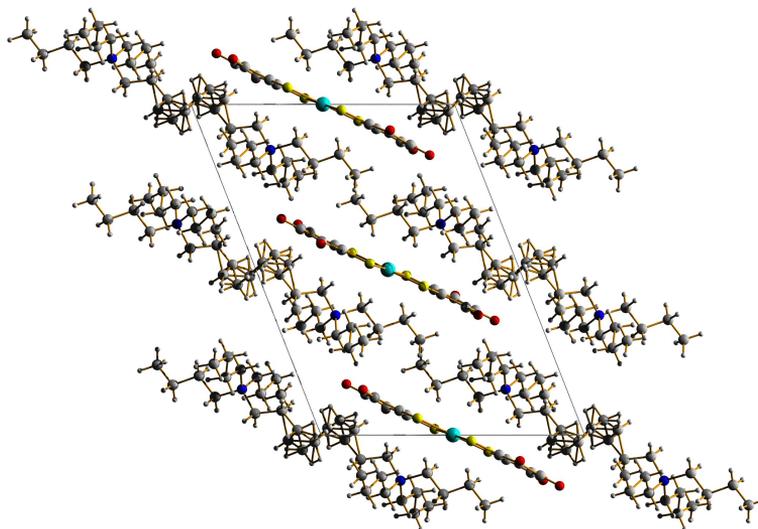


Fig.3: Packing di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtr})_2]$, proiezione lungo l'asse b

➤ **Spettroscopia vibrazionale:**

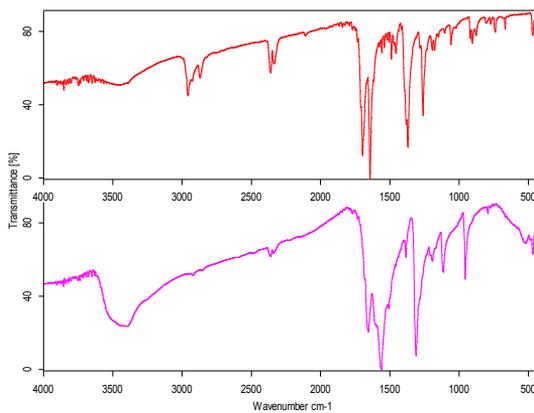


Fig.4: lo spettro in rosso è di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtr})_2]$, in viola $\text{K}_2(\text{dtr})_2$.

Lo spettro IR del composto è leggermente più complesso rispetto a quello del ditiocroconato

CAPITOLO 3

di potassio ma si possono riconoscere facilmente le bande e i gruppi di bande principali. Intorno ai 3000 cm^{-1} sono riconoscibili le bande dei C-H alifatici dovute alla presenza dei due ioni tetrabutylammonio. La banda a 1697 cm^{-1} è relativa ai C=O del legante e la banda a 1643 cm^{-1} è una banda di combinazione C-C e C-O simile a quella caratteristica per gli oxocarbons C_nO_n . Le bande intense a 1370 e 1261 cm^{-1} sono bande dei C-S coordinati.

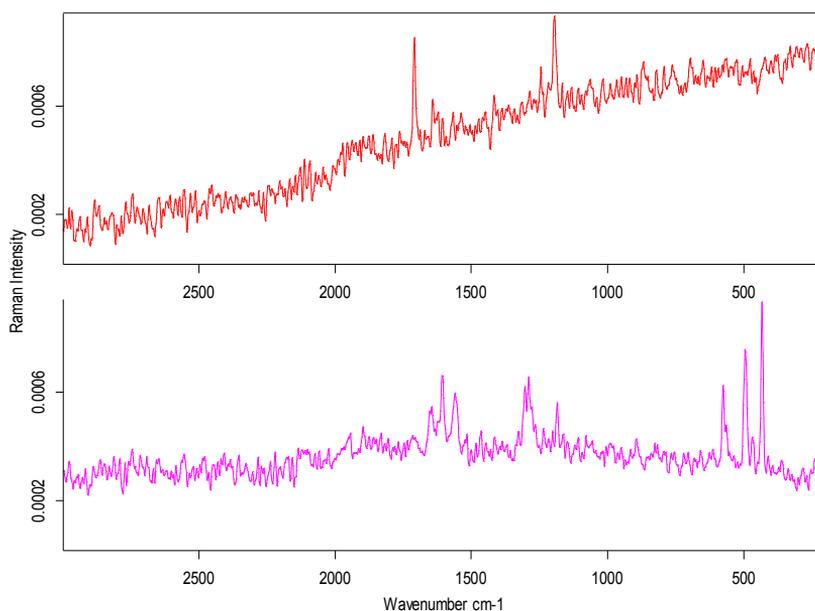


Fig.5: lo spettro in rosso è di $(Bu_4N)_2[Cu(dtr)_2]$, in viola $K_2(dtr)_2$.

Lo spettro Raman del prodotto non è molto significativo, i soli segnali che si riconoscono sono relative al legante coordinato.

➤ Voltammetria ciclica:

La voltammetria ciclica di $(Bu_4N)_2[Cu(dtr)_2]$ mostra un picco reversibile a $E_{1/2}=0.49V$ corrispondente ad un processo monoelettronico:

CAPITOLO 3

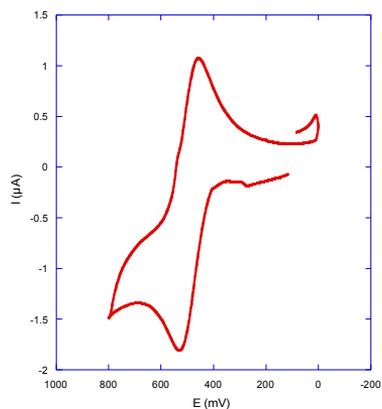


Fig.6: voltammetria ciclica di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]$.

l'ET possiede un $E_{1/2} = 0.50\text{V}$ e il TTF un $E_{1/2} = 0.31\text{V}$, quindi rispettivamente abbiamo un ΔV pari a 0.01 e 0.18, nel caso dell'ET è una differenza molto bassa al contrario per il TTF rientra nel range ottimale.

➤ **Calcoli teorici:**

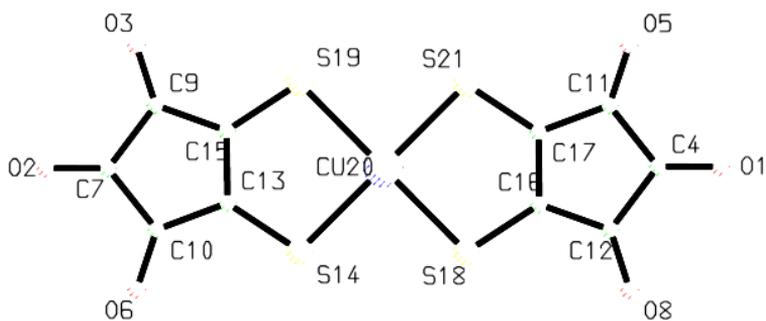
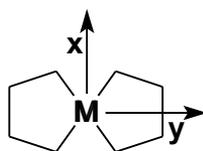
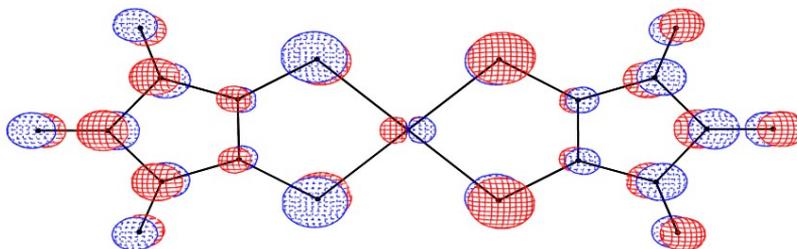


Fig.7: labelling utilizzato per i calcoli CACAO di $[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]^{2-}$.

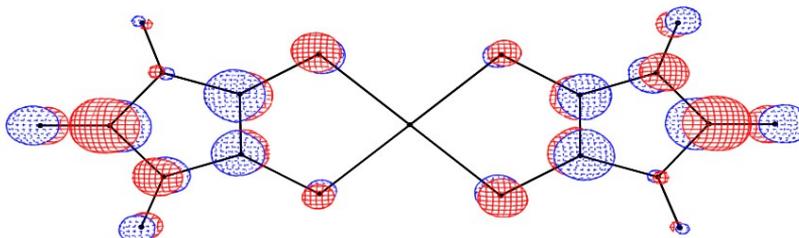


CAPITOLO 3



SOMO E(eV)= -11.989

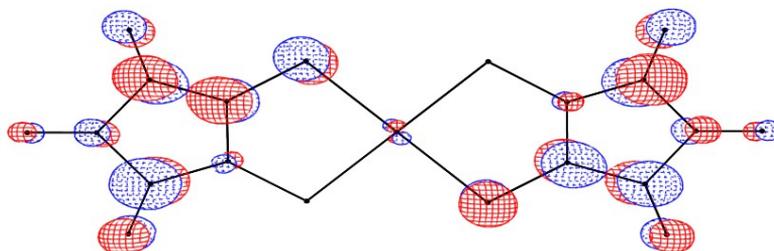
O 1 pz 4%(+); O 2 pz 4%(-); O 3 pz 3%(-); C 4 pz 6%(-); O 5 pz 3%(+); O 6 pz 3%(-); C 7 pz 6%(+); O 8 pz 3%(+); C 9 pz 5%(+); C 10 pz 5%(+); C 11 pz 5%(-); C 12 pz 5%(-); C 13 pz 2%(+); S 14 pz 9%(-); C 15 pz 2%(+); C 16 pz 2%(-); C 17 pz 2%(-); S 18 pz 9%(+); S 19 pz 9%(-); CU 20 dxz 3%(-); S 21 pz 9%(+).



LUMO E(eV)= -10.375

O 1 pz 5%(-); O 2 pz 5%(-); C 4 pz 16%(+); C 7 pz 16%(+); C 10 pz 4%(+); C 11 pz 4%(+); C 13 pz 6%(-); S 14 pz 2%(+); C 15 pz 10%(-); C 16 pz 10%(-); C 17 pz 6%(-); S 18 pz 4%(+); S 19 pz 4%(+); CU 20 pz 2%(+); S 21 pz 2%(+).

CAPITOLO 3



$$\text{LUMO+1 E(eV)} = -10.279$$

O 3 pz 3%(-); C 4 pz 2%(+); O 5 pz 4%(-); O 6 pz 4%(+); C 7 pz 2%(-); O 8 pz 3%(+); C 9 pz 9%(+); C 10 pz 15%(-); C 11 pz 15%(+); C 12 pz 9%(-); C 15 pz 10%(+); C 16 pz 10%(-); S 18 pz 5%(+); S 19 pz 5%(-).

L'orbitale SOMO del $[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]^{2-}$ è un orbitale di legame, presenta delocalizzazione sugli atomi di carbonio del ciclo, il rame partecipa parzialmente con un contributo del 3% con l'orbitale d_{xz} , si tratta di un orbitale SOMO in quanto Cu^{2+} è un 9d .

Gli orbitali LUMO e LUMO+1 sono orbitali di antilegame in questi casi la delocalizzazione non è estesa a tutto il ciclo, l'orbitale visualizzato sul rame nel LUMO+1 contribuisce per meno del 1%.

Nel caso degli orbitali di frontiera del $[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]^{2-}$ siamo in una situazione praticamente identica che verrà discussa nel capitolo 3.

Per $[\text{Au}(\text{dtrc})_2]^-$ lo studio degli orbitali di frontiera è complicato dal fatto che l'oro appartiene alla terza serie di transizione e quindi andrebbero presi in considerazione anche gli orbitali f interni e quindi questo caso non viene analizzato.

CAPITOLO 3

ET₂[Ni(dtc_r)₂]

Il composto ET₂[Ni(dtc_r)₂] è stato preparato per elettrocristallizzazione di una soluzione di ET e (Bu₄N)₂[Ni(dtc_r)₂] in rapporto stechiometrico di 1:5 in una miscela di benzonitrile-THF in rapporto 1:1, mediante una corrente costante di 0.25μA a temperatura ambiente. La sintesi è stata ripetuta più volte per una durata media di accrescimento di 45 giorni.

Sono stati ottenuti cristalli neri del composto adatti sia per una caratterizzazione strutturale che per studi di proprietà fisiche.

➤ **Caratterizzazione strutturale:**

Tabella 1: principali dati cristallografici

Formula empirica	C ₁₅ H ₈ Ni _{0.5} O ₃ S ₁₀
F. W.	586.17
λ (Å)	0.71069
Temperatura (K)	180(2)
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	P 21/c
a (Å)	9.3700(7)
b (Å)	7.4410(6)
c (Å)	28.278(2)
β (deg)	99.039(6)
V (Å ³)	1947.1(3)
Z	4
Densità (calcolata)	2.000Mg/m ³
R1	0.0340
w R2	0.0604

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2},$$
$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP], \text{ dove } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$$

Ulteriori dati cristallografici sono riportati in Appendice.

CAPITOLO 3

Struttura:

La struttura di $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$ è riportata in figura.

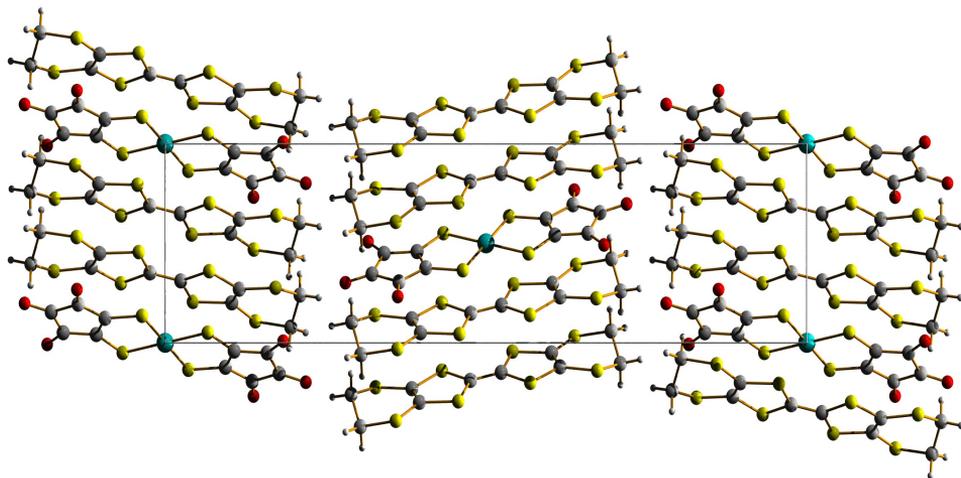


Fig.4: proiezione lungo 100 di $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$

Come riscontrato in pochi altri esempi di materiali molecolari riportati in letteratura in cui il donatore è l'ET si può osservare la formazione di dimeri di questa specie intercalati da molecole singole di $[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]^{2-}$.

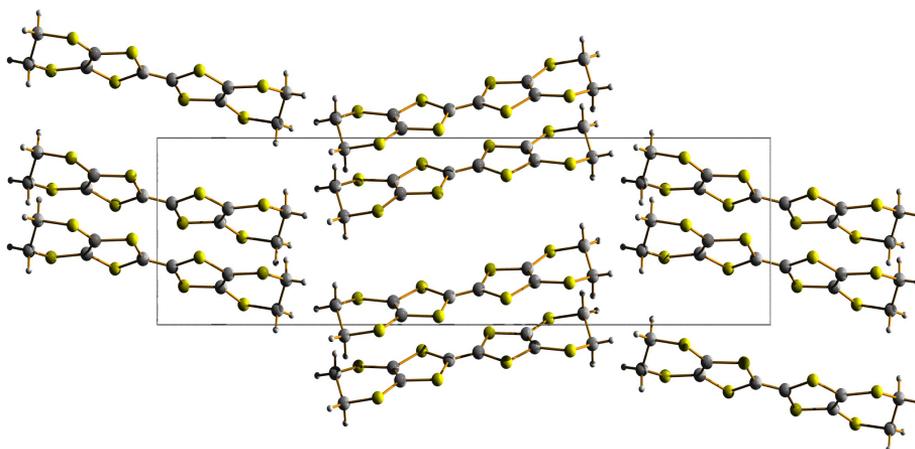


Fig.5: proiezione del packing dei dimeri del donatore lungo 100.

CAPITOLO 3

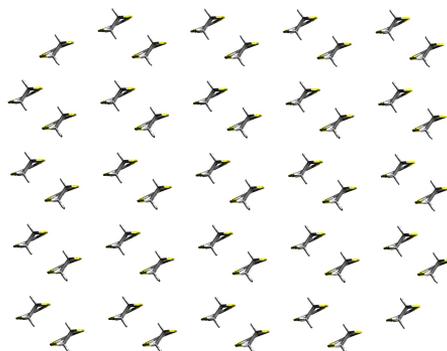


Fig. 6: proiezione del packing del donatore lungo l'asse *c* della molecola.

Dalla figura risulta abbastanza chiaro che si tratta di una fase β

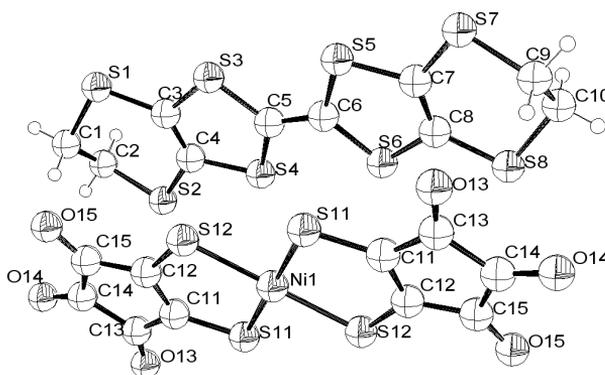


Fig. 8: labelling di ET e controione

Tabella 4. Distanze (Å) e angoli (deg) più significativi nel $(\text{ET})_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$ con eds.

<i>Catione</i>			
C(5)-C(6)	1.397(3)	C(6)-C(5)-S(3)	122.55(15)
S(3)-C(5)	1.7246(19)	S(4)-C(5)-S(3)	115.76(11)
S(3)-C(3)	1.7472(19)	C(5)-S(3)-C(3)	95.52(9)
C(3)-C(4)	1.367(3)	C(4)-C(3)-S(3)	116.11(14)
S(1)-C(3)	1.7413(19)	C(4)-C(3)-S(1)	126.98(15)
S(1)-C(1)	1.807(2)	C(3)-S(1)-C(1)	102.09(9)
C(1)-C(2)	1.517(3)	C(2)-C(1)-S(1)	114.15(15)

CAPITOLO 3

<i>Anione</i>			
Ni(1)-S(12)	2.1756(5)	S(12)-Ni(1)-S(11)	93.701(18)
Ni(1)-S(11)	2.1833(5)	C(11)-S(11)-Ni(1)	101.28(7)
S(11)-C(11)	1.6869(19)	C(12)-C(11)-S(11)	122.21(15)
C(11)-C(12)	1.405(3)	C(12)-C(11)-C(13)	110.74(16)
C(11)-C(13)	1.464(3)	C(13)-C(11)-S(11)	127.04(14)
C(13)-O(13)	1.216(2)	C(15)-C(14)-C(13)	107.68(16)

Nel caso dell'ET i valori riportati in tabella concordano con quanto riportato in letteratura^[7], mentre la struttura dell'anione non è sostanzialmente diversa da quella del sale di $(\text{Bu}_4\text{N})^+$. La struttura di $(\text{ET})_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$ è costituita da colonne di dimeri di ET e anioni $\text{D}^+ \cdot \text{D}^{+} \cdot \text{A}^{2-}$. Le pile formano degli strati paralleli, i dimeri e gli anioni sono quasi paralleli ($\sim 6^\circ$), mentre le unità di ET su pile contigue rispetto all'asse c , formano tra loro un angolo di circa 45° .

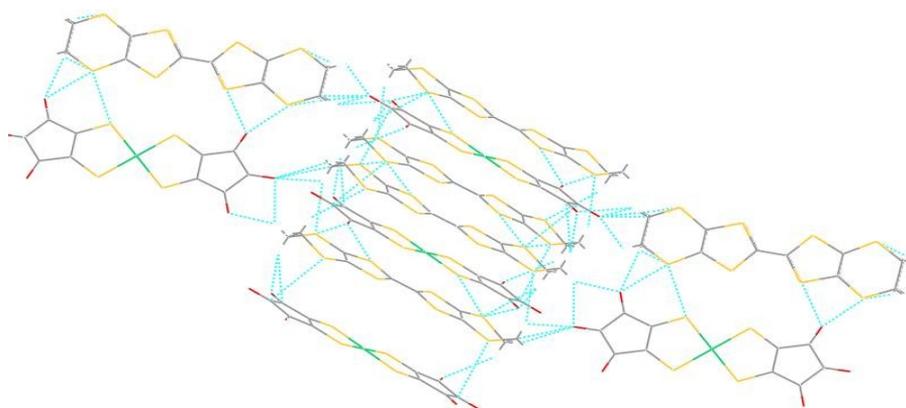


Fig. 7: contatti tra i dimeri e tra ET e controione.

Possiamo notare che ci sono contatti tra i dimeri e il controione all'interno di una stessa pila ed anche contatti tra ET e $\text{Ni}(\text{dtr})_2^{2-}$ nello stesso piano.

Tabella 5. Contatti inferiori alla somma dei raggi di Van der Waals nel $(\text{ET})_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$.

CAPITOLO 3

<i>ET-ET</i>							
S(2)-S(8)	3.334	H(22)-S(7)	2.962	H(22)-S(7)	2.962	H(101)-S(1)	2.840
<i>ET-[Ni(dtc₂)₂]</i>							
C(14)-S(8)	3.466	C(15)-H(12)	2.701	O(15)-H(11)	2.633	O(13)-S(3)	3.029
C(14)-S(2)	3.388	O(14)-H(91)	2.639	O(14)-H(101)	2.681	S(12)-S(7)	3.531
O(15)-H(22)	2.556	O(13)-H(92)	2.593	O(15)-S(7)	3.114	O(14)-C(10)	3.038
O(15)-H(12)	2.389	O(14)-H(11)	2.522	O(13)-S(1)	2.973		

Somma dei raggi di VdW: S-S (3.68 Å), S-O (3.32 Å),
C-C (3.40 Å), C-O (3.22Å), O-H (2.72 Å)

➤ Caratterizzazione spettroscopica:

Spettroscopia vibrazionale:

vengono riportati gli spettri IR, ottenuti su pasticche di KBr, del sale ottenuto e del precursore:

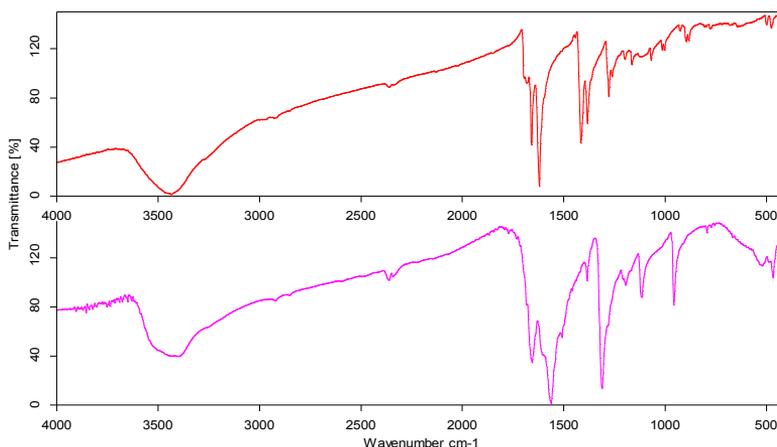


Fig.9: lo spettro in rosso è di $ET_2[Ni(dtc)_2]$, in viola $(Bu_4N)_2[Ni(dtc)_2]$.

A 1383 e 476cm^{-1} troviamo le bande che vengono assegnate allo stretching $C=C_{ag}$ di ET^+ . In teoria questo modo di vibrazione, ν_{ag} , è IR inattivo ma le bande compaiono a causa della forte dimerizzazione tra le molecole del donatore.

La presenza di queste bande è in accordo con i risultati ottenuti con gli altri metodi di indagine, ed è un'ulteriore conferma della formazione dei dimeri.

CAPITOLO 3

Le altre bande osservabili nello spettro trovano riscontro nello spettro del precursore riportato per confronto.

Viene inoltre riportato lo spettro Raman del prodotto, registrato su cristalli dispersi in KBr:

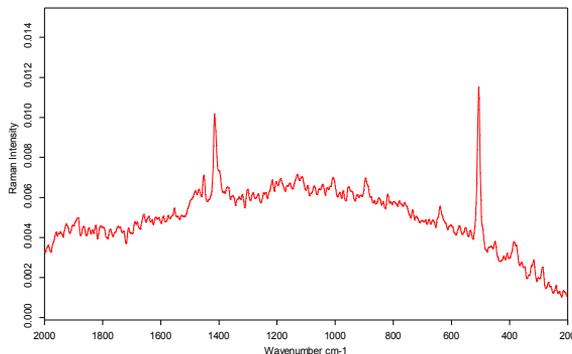


Fig.10: spettro Raman di $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$.

Lo spettro Raman presenta un picco caratteristico dei sali di ET^+ a 1415 cm^{-1} , assegnato allo stretching C=C total simmetrico.

Spettroscopia elettronica:

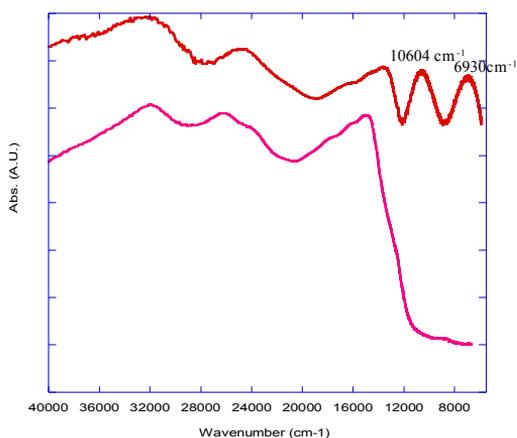


Fig.11: in rosso lo spettro di $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$, in viola quello di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$.

La banda a 6930 cm^{-1} viene assegnata ad una transizione intermolecolare $\text{ET}^+ \rightarrow \text{ET}^+$, mentre

CAPITOLO 3

quella a 10604cm^{-1} può essere assegnata ad una transizione intramolecolare $\text{ET}^+ \rightarrow \text{ET}^+$.

Secondo Visentini et al.^[8], che hanno studiato un sistema costituito da dimeri di ET^+ , $\text{ET}_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$, analogo al nostro, la banda corrispondente alla transizione intramolecolare $\text{ET}^+ \rightarrow \text{ET}^+$ è dovuta ad una transizione CT intradimero, la banda invece relativa alla transizione intermolecolare $\text{ET}^+ \rightarrow \text{ET}^+$ viene assegnata ad una transizione HOMO \rightarrow LUMO intramolecolare.

Le bande a 13698 , 25125 , 32051cm^{-1} sono bande del $[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]^{2-}$, leggermente shiftate rispetto a $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$, come risulta evidente dallo spettro riportato per confronto nella figura.

Misure di spettroscopia UV-Vis del $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$ in soluzione hanno evidenziato la presenza di un intenso assorbimento a 654 nm . Questo valore è insolitamente basso, per la famiglia dei complessi ditioleni dianionici, ed è stato spiegato da Heuer e Pearson^[3], attribuendo l'assorbimento ad una transizione HOMO(π , d_{xz}) \rightarrow LUMO(π^*), nella quale l'orbitale d'arrivo è molto stabilizzato dalla presenza dei sostituenti elettron-attrattori. Calcoli teorici approssimati basati sul metodo "Extended Hückel", sono stati eseguiti utilizzando il programma CACAO^[6]. Una visualizzazione grafica degli orbitali di frontiera del $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$ è riportata in figura; i risultati ottenuti sono in accordo con l'assegnazione fatta, inoltre nel caso dell'HOMO, essi mostrano una notevole distribuzione della carica sui gruppi C=O.

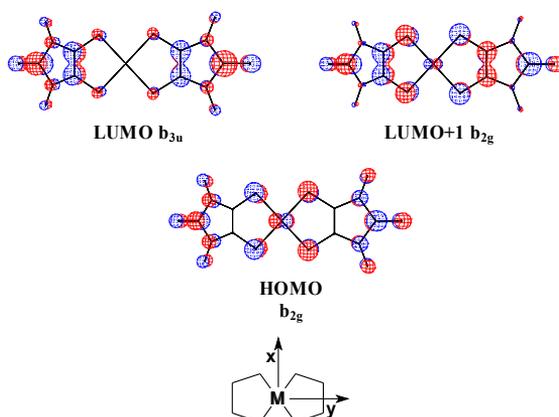


Fig. 12: orbitali di frontiera di $[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]^{2-}$.

Calcoli ab initio, più precisi dei calcoli CACAO, confermano quanto riscontrato in

CAPITOLO 3

letteratura, vediamo a titolo d'esempio HOMO e LUMO calcolati con il pacchetto PCGAMESS^[15], interfacciato in ambiente Windows con il programma Facio1061^[16], utilizzando il set B3LYP5 e rielaborati graficamente con il programma Molekel^[17].

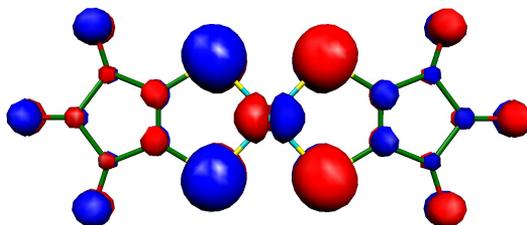


Fig.13: HOMO di $[\text{Ni}(\text{dtr})_2]^{2-}$.

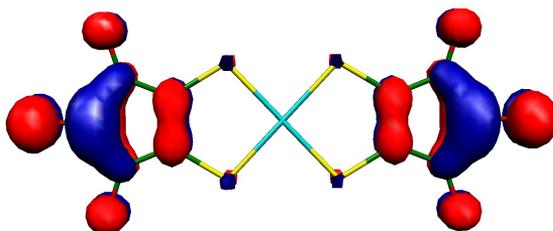


Fig.14: LUMO di $[\text{Ni}(\text{dtr})_2]^{2-}$.

Da un confronto con quanto riportato nel paragrafo riguardante gli orbitali di frontiera del $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtr})_2]$ è immediato notare la somiglianza, la differenza maggiore sta' nel fatto che in un caso si tratta di un SOMO e nell'altro di un HOMO.

➤ **Voltammetria ciclica:**

La voltammetria ciclica di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$ mostra un picco reversibile a $E_{1/2}=0.59\text{V}$ corrispondente ad un processo monoelettronico. L'ET possiede un $E_{1/2}=0.50\text{V}$, quindi abbiamo un $\Delta E=0.09$ che per quanto riportato nell'introduzione è uno dei presupposti per ottenere dei materiali molecolari conduttori.

➤ **Misure di conducibilità:**

CAPITOLO 3

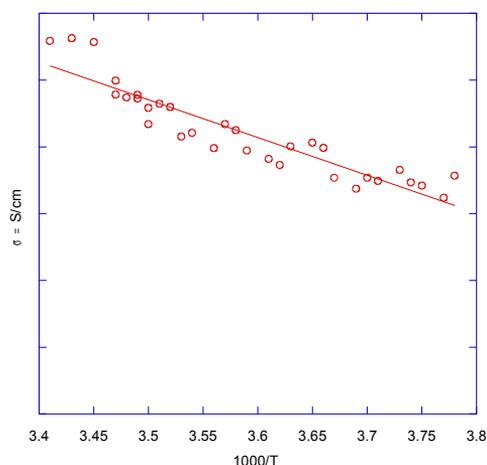


Fig.15: misure di conducibilità in diminuzione di temperatura di $ET_2[Ni(dtc)_2]$.

La conducibilità della specie $ET_2[Ni(dtc)_2]$ è $1 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a temperatura ambiente, valore che lo colloca nella classe dei semiconduttori, con un'energia di attivazione molto bassa di 60 meV per le misure in diminuzione di T e 75meV per le misure in aumento.

Il comportamento al variare della temperatura è di tipo semi-metallico, cioè diminuendo T si osserva una diminuzione di conducibilità e quindi un aumento di resistenza.

Saito et al.^[4] riportano per la specie $ET_2[Ni(S_2C_2O_2)_2]$, che presenta una struttura analoga a $ET_2[Ni(dtc)_2]$, una conducibilità di $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ed una $E_a=310\text{meV}$, possiamo notare che la conducibilità è nettamente inferiore, circa due ordini di grandezza, rispetto al prodotto da noi sintetizzato e l'energia di attivazione è 6 volte superiore.

CAPITOLO 3

TTF₂[Ni(dtc_r)₂]

Come riportato nella parte sperimentale, il composto TTF₂[Ni(dtc_r)₂] è stato preparato per elettrocristallizzazione di una soluzione di TTF e (Bu₄N)₂[Ni(dtc_r)₂] in rapporto stechiometrico di 1:5 in benzonitrile, mediante una corrente costante di 0.20μA a temperatura ambiente. La sintesi è stata ripetuta più volte per una durata media di accrescimento di 45 giorni.

Sono stati ottenuti cristalli neri del composto adatti sia per una caratterizzazione strutturale.

➤ **Caratterizzazione strutturale:**

Tabella 1: principali dati cristallografici

Formula empirica	C ₂₂ H ₈ Ni ₁ O ₆ S ₁₂
F.W.	811.81
λ (Å)	0.71069
Temperatura (K)	290(2)
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	P 21/c
a (Å)	8.6340(8)
b (Å)	21.586(2)
c (Å)	7.5970(8)
β (deg)	95.625(11)
V (Å ³)	1408.9(2)
Z	2
Densità (calcolata)	1.913Mg/m ³
R1	0.0414
wR2	0.0590

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2},$$
$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP], \text{ dove } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$$

Ulteriori dati cristallografici sono riportati in Appendice.

CAPITOLO 3

Struttura:

La struttura di $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$ è riportata in figura.

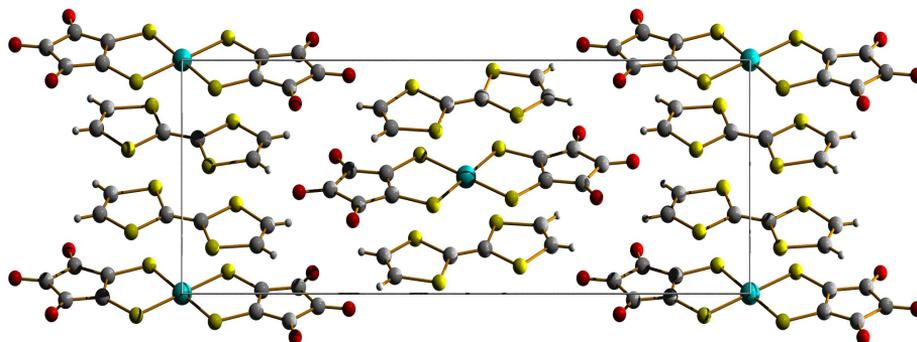


Fig. 1: proiezione lungo 100 di $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$.

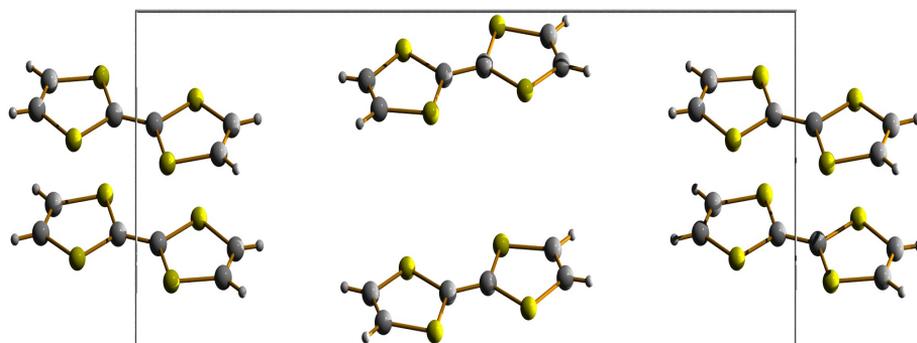


Fig. 2: proiezione del packing dei dimeri del donatore lungo 100.

Il $[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]^{2-}$ è approssimativamente planare e le distanze e gli angoli di legame sono in accordo con quanto trovato nei sali di Bu_4N^+ ed ET^+ , anche il catione TTF è planare e i dati relativi agli angoli e alle distanze di legame sono simili a quelli riportati in letteratura^[9]. Nella struttura di $(\text{TTF})_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$, anioni e dimeri di TTF formano delle colonne ($\text{D}^+\text{D}^+\text{A}^{2-}$) che danno un angolo di 61° con l'asse a della cella. Le unità appartenenti a strati

CAPITOLO 3

contigui rispetto all'asse b , sono approssimativamente parallele.

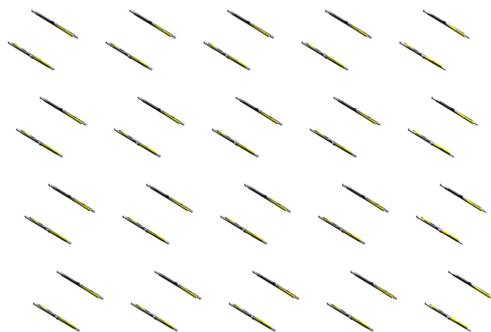


Fig.3: proiezione del packing del donatore lungo l'asse b della molecola.

Benché non sia corretto parlare di fase per il TTF, possiamo notare una certa somiglianza con la fase β'' dell'ET.

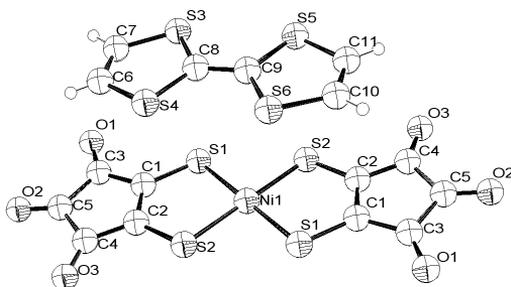


Fig.4: labelling di TTF e controione

La seconda molecola di TTF è generata per simmetria.

Tabella 2: Distanze (Å) e angoli (deg) più significativi nel $(\text{TTF})_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$ con eds.

<i>Catione</i>			
C(7)-C(6)	1.325(6)	C(9)-C(8)-S(3)	122.4(3)
S(4)-C(6)	1.716(5)	S(4)-C(8)-S(3)	115.0(2)
S(4)-C(8)	1.722(4)	C(7)-S(3)-C(8)	95.5(2)
C(8)-C(9)	1.383(5)	C(6)-C(7)-S(3)	116.7(4)

CAPITOLO 3

<i>Anione</i>			
Ni(1)-S(2)	2.1749(10)	S(2)-Ni(1)-S(1)	92.11(4)
Ni(1)-S(1)	2.1977(9)	C(1)-S(1)-Ni(1)	102.66(12)
S(1)-C(1)	1.693(4)	C(2)-C(1)-S(1)	120.5(3)
C(1)-C(2)	1.394(5)	C(2)-C(1)-C(3)	110.8(3)
C(1)-C(3)	1.450(5)	C(3)-C(1)-S(1)	128.8(3)
C(3)-O(1)	1.217(4)	C(3)-C(5)-C(4)	106.3(3)

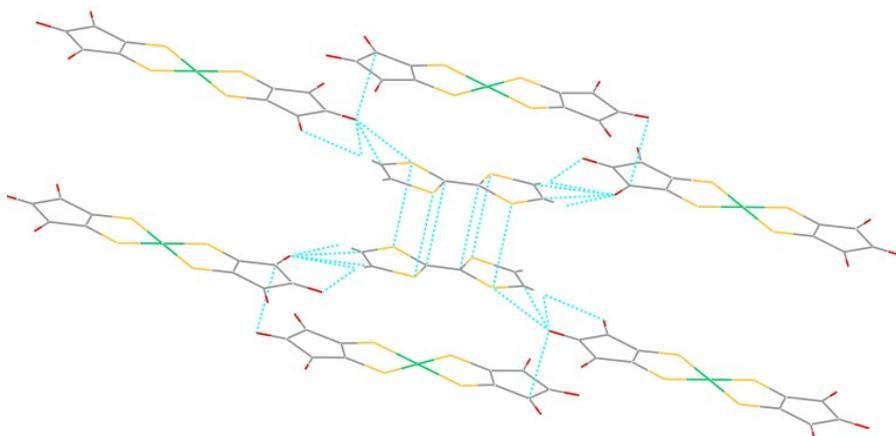


Fig.4: contatti tra i dimeri e tra TTF e controione

Tabella 3: Contatti inferiori alla somma dei raggi di Van der Waals nel $(\text{TTF})_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$.

<i>TTF-TTF</i>			
S(3)-S(5)	3.595	S(3)-S(6)	3.352
S(4)-S(5)	3.373	C(8)-C(9)	3.595
<i>TTF-[Ni(dtr)₂]</i>			
S(3)-S(1)	3.546	O(2)-C(6)	3.155
S(3)-S(2)	3.175	O(3)-C(10)	3.154
S(5)-O(1)	3.302	O(3)-C(11)	3.133

CAPITOLO 3

<i>segue TTF-[Ni(dtc_r)₂]</i>			
S(4)-O(2)	2.964	O(2)-H(10)	2.546
O(1)-H(6)	2.523	O(3)-H(10)	2.601
O(2)-H(6)	2.713	O(3)-H(11)	2.610
<i>[Ni(dtc_r)₂]₂-[Ni(dtc_r)₂]</i>			
O(2)-C(4)	3.215		

Somma dei raggi di VdW: S-S (3.68 Å), S-O (3.32 Å),

C-C (3.40 Å), C-O (3.22 Å), O-H (2.72 Å)

I piani descritti dai due TTF⁺ non sono paralleli ma presentano un angolo di 7.20°.

Possiamo notare che non ci sono contatti tra i dimeri e il controione all'interno di una stessa pila, ma contatti tra TTF e Ni(dtc_r)₂²⁻ nello stesso piano.

➤ Caratterizzazione spettroscopica:

Spettroscopia vibrazionale:

Riportiamo gli spettri IR, ottenuti su pastiglie di KBr, del sale ottenuto e del precursore:

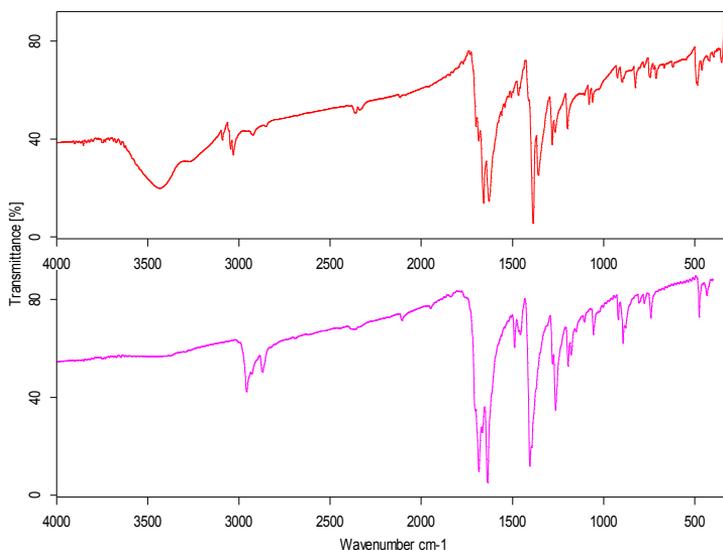


Fig.18: lo spettro in rosso è di TTF₂[Ni(dtc)₂], in viola (Bu₄N)₂[Ni(dtc)₂].

CAPITOLO 3

A 1358 e 461cm^{-1} troviamo le bande che vengono assegnate, per analogia con il sale ottenuto con il radicale catione ET^+ , allo stretching $\text{C}=\text{C}$ a_g di TTF^+ . In teoria questo modo di vibrazione, ν_{ag} , è IR inattivo ma le bande compaiono a causa della forte dimerizzazione tra le molecole del TTF.

La presenza di queste bande è una conferma di quello che si vede con la caratterizzazione strutturale.

Lo spettro Raman è poco significativo e le bande sono deboli e di difficile assegnazione.

Spettroscopia elettronica:

In figura gli spettri in riflettanza diffusa ottenuti disperdendo la sostanza in KBr:

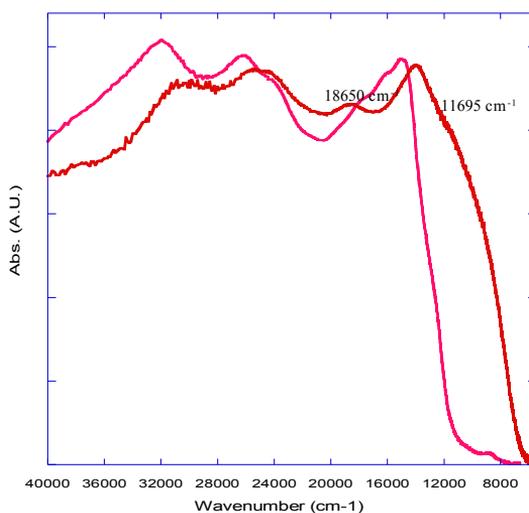


Fig.20: in rosso lo spettro di $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$, in viola quello di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtr})_2]$.

La spalla a 11695cm^{-1} può essere assegnata ad una transizione intermolecolare $\text{TTF}^+ \rightarrow \text{TTF}^+$, mentre la banda a 18650cm^{-1} può essere assegnata ad una transizione intramolecolare $\text{TTF}^+ \rightarrow \text{TTF}^+$. Secondo Saito *et al.*, che hanno studiato diversi sistemi costituiti da dimeri di donatori organici la banda corrispondente alla transizione intramolecolare $\text{TTF}^+ \rightarrow \text{TTF}^+$ è dovuta ad una transizione CT intradimero, la banda invece

CAPITOLO 3

relativa alla transizione intermolecolare $\text{TTF}^+ \rightarrow \text{TTF}^+$ viene assegnata ad una transizione HOMO \rightarrow LUMO intramolecolare. Le bande a 13986, 25445, 30211 cm^{-1} sono bande del $[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]^{2-}$, leggermente shiftate rispetto a $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$, come risulta evidente dallo spettro riportato per confronto nella figura.

Rispetto al sale $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$ riportato in precedenza possiamo notare che le bande dovute ai dimeri sono meno evidenti e spostate a numeri d'onda più elevati, le bande invece del controione sono shiftate della stessa quantità rispetto al $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$.

➤ **Voltammetria ciclica:**

La voltammetria ciclica di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$ ($E_{1/2}=0.59\text{V}$) è stata discussa per il corrispettivo sale a base di ET. Il TTF possiede un $E_{1/2}=0.31\text{V}$, cioè abbiamo un $\Delta E=0.28$ che risulta essere superiore al corrispondente valore calcolato per l'ET e dovrebbe suggerire un minore trasferimento di carica per il TTF nei sali CT.

➤ **Conducibilità:**

Sono state eseguite delle misure di conducibilità su polveri, a temperatura ambiente è stata misurata una $\sigma = 10^{-8} \text{ S/cm}$, inferiore all'analogo sale $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtrc})_2]$. Questo comportamento può essere spiegato con un minore trasferimento di carica e con un maggiore isolamento dei dimeri all'interno della stessa pila.

CAPITOLO 3

ET[Au(dtcr)₂]

Come riportato nella parte sperimentale, il composto ET[Au(dtcr)₂] è stato preparato per elettrocristallizzazione di una soluzione di ET e (TBA)[Au(dtcr)₂] in rapporto stechiometrico di 1:5 in benzonitrile, mediante una corrente costante di 0.25μA a temperatura ambiente. La sintesi è stata ripetuta più volte per una durata media di accrescimento di 45 giorni.

Sono stati ottenuti cristalli neri del composto adatti sia per una caratterizzazione strutturale che per studi di proprietà fisiche.

➤ **Caratterizzazione strutturale:**

Tabella 1: principali dati cristallografici

Formula empirica	C ₄₀ H ₁₆ Au ₂ O ₁₂ S ₂₄
F.W.	1849.327
λ (Å)	0.71069
Temperatura (K)	180(2)
Sistema cristallino	Monoclinico
Gruppo spaziale	P 21/c
a (Å)	7.9411(12)
b (Å)	5.8524(8)
c (Å)	29.168(5)
β (deg)	105.433(18)
V (Å ³)	1306.7
Z	4
Densità calcolata (Mg/m ³)	2.3146(3)
R1	0.0811
wR2	0.2245

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}]^{1/2},$$
$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP], \text{ dove } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$$

Ulteriori dati cristallografici sono riportati in Appendice.

CAPITOLO 3

Struttura:

La struttura di $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtcr})_2]$ è riportata in figura.

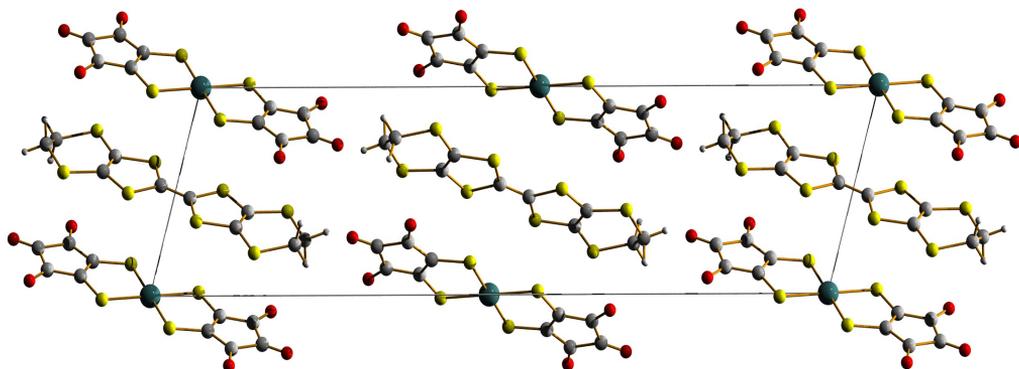


Fig.1: proiezione di $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtcr})_2]$ lungo l'asse b.

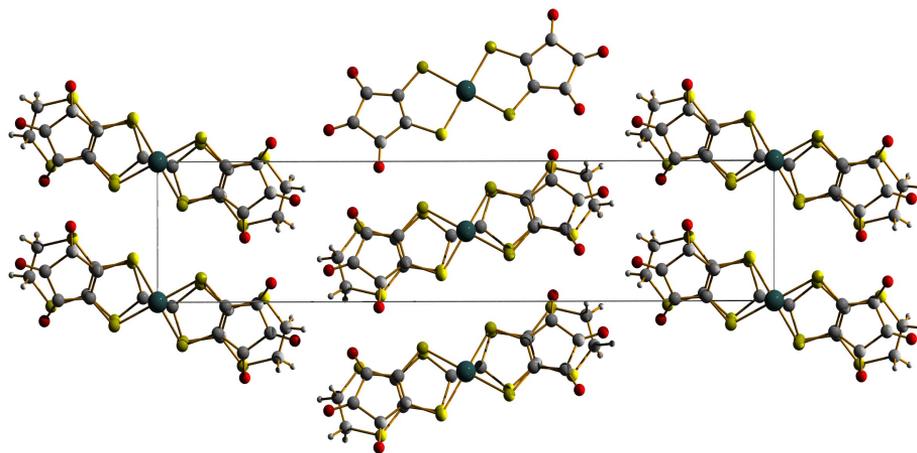


Fig.2: proiezione di $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtcr})_2]$ lungo l'asse a.

CAPITOLO 3

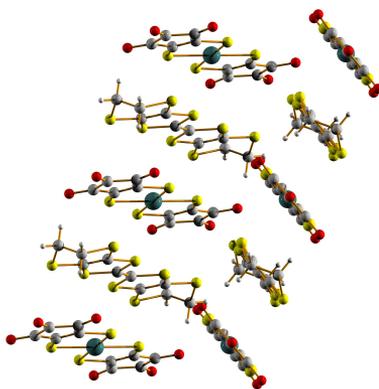


Fig.3: prospettiva di due stacks adiacenti.

La struttura del sale è formata da stacks alternati 1:1 di ET^+ e $[Au(dtcr)_2]^-$, gli stacks sono sfalsati tra di loro con una geometria a zig zag, inclinati di circa 110° , le molecole appartenenti a questi stacks inclinati sono a loro volta inclinate di circa 60° reciprocamente. I piani descritti dalle molecole all'interno dello stesso stack sono quasi paralleli, circa 4° .

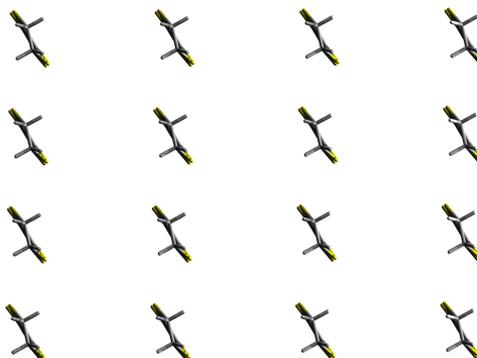


Fig.4: proiezione del packing del donatore.

Si tratta chiaramente di una fase α .

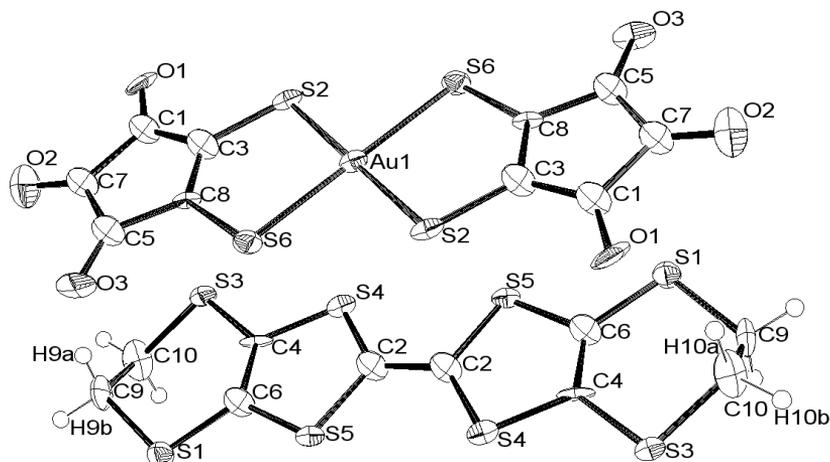


Fig.5: labelling di ET e controione

Tabella 3. Distanze (Å) e angoli (deg) più significativi nel ET[Au(dtc)₂]con eds.

<i>Catione</i>			
C(4)-C(6)	1.396(3)	C(6)-C(4)-S(4)	115.603(20)
S(5)-C(6)	1.730(3)	S(4)-C(4)-S(3)	115.875(17)
S(5)-C(2)	1.737(3)	C(1)-S(6)-C(7)	96.978(17)
C(3)-C(8)	1.312(3)	C(2)-C(2)-S(5)	115.334(20)
S(4)-C(4)	1.725(4)	C(4)-C(6)-S(1)	126.549(21)
S(1)-C(6)	1.736(4)	C(6)-S(1)-C(9)	102.523(15)
<i>Anione</i>			
Au(1)-S(6)	2.330(5)	S(2)-Au(1)-S(6)	92.119(13)
Au(1)-S(2)	2.320(4)	C(8)-S(6)-Au(1)	96.803(13)
S(1)-C(9)	1.844(3)	C(8)-C(3)-S(2)	123.519(21)
C(3)-C(8)	1.312(3)	C(8)-C(3)-C(1)	111.870(25)
C(3)-C(1)	1.415(3)	C(8)-C(5)-O(3)	128.260(28)
C(1)-O(1)	1.238(2)	C(5)-C(7)-C(1)	107.204(22)

Distanze e angoli di legame per ET^[7] sono confrontabili con quelli riportati in letteratura,

CAPITOLO 3

per $[\text{Au}(\text{dtrc})_2]^-$ non esiste riferimento bibliografico.

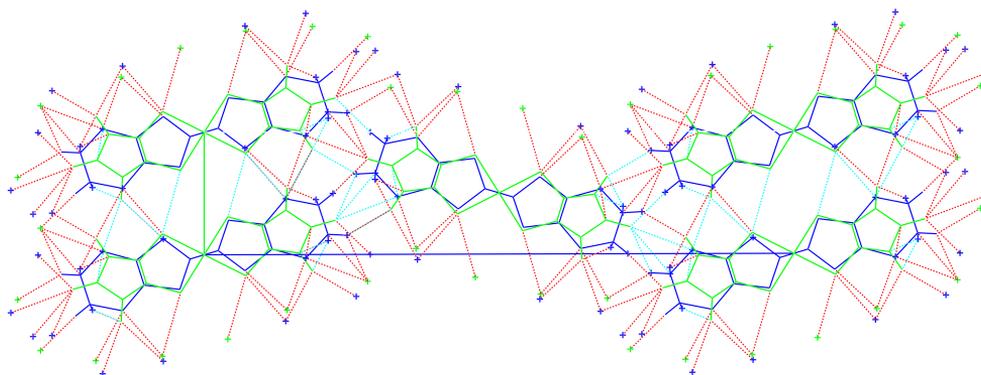


Fig.6: contatti inferiori alla somma dei raggi di Van der Waals nel $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$.

Tabella 4: Contatti inferiori alla somma dei raggi di Van der Waals nel $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$.

<i>ET-ET</i>			
S(1)-H(10b)	2.938		
<i>ET-[Au(dtrc)₂]</i>			
S(1)-O(1)	3.262	O(2)-C(10)	3.131
S(6)-S(3)	3.562	O(1)-H(10b)	2.663
S(1)-C(7)	3.371	O(2)-H(10a)	2.705
S(1)-O(2)	3.167		
<i>[Au(dtrc)₂]-[Au(dtrc)₂]</i>			
S(6)-S(2)	3.553		

Somma dei raggi di VdW: S-S (3.68 Å), S-O (3.32 Å),
C-C (3.40 Å), C-O (3.22Å), O-H (2.72 Å)

Non ci sono contatti tra ET e $\text{Au}(\text{dtrc})_2^{2-}$ all'interno di una stessa pila, i soli contatti che si trovano sono sullo stesso piano. Come evidenziato nell'introduzione i gruppi C=O presenti

CAPITOLO 3

nel legante favoriscono numerosi contatti con le molecole vicine, in questo caso in prevalenza con il radical catione.

➤ **Caratterizzazione spettroscopica:**

Spettroscopia vibrazionale:

vengono riportati gli spettri IR, ottenuti su pasticche di KBr, del sale ottenuto e del precursore:

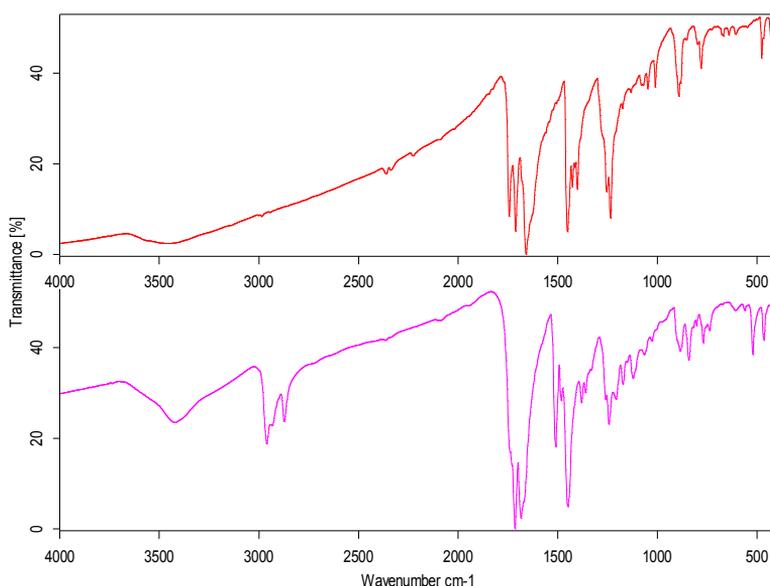


Fig. 7: lo spettro in rosso è di $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$, in viola $\text{TBA}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$.

Nello spettro IR di $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$ si riconoscono facilmente le bande del precursore che risultano spostate, in alcuni casi anche in modo significativo. Le differenze più evidenti tra i due spettri sono: l'assenza nello spettro di $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$ del segnale dei gruppi C-H; la presenza della banda a 1744 cm^{-1} , non presente nel gruppo delle bande dei carbonili del precursore, dovuta probabilmente ai contatti tra i C=O e le molecole di ET; nello spettro di $\text{TBA}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$ è presente una banda strong a 1510 cm^{-1} non presente nello spettro di $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$. A 476 cm^{-1} troviamo una delle bande che vengono assegnate allo stretching

CAPITOLO 3

C=C a_g di ET^+ come riscontrato per il sale $ET_2[Ni(dtc_r)_2]$ ma in questo caso manca completamente la banda intorno a 1380 cm^{-1} .

Lo spettro Raman di $ET[Au(dtc_r)_2]$ non presenta bande di interesse.

Spettroscopia elettronica:

vengono riportati in figura gli spettri in riflettanza diffusa ottenuti disperdendo la sostanza in KBr:

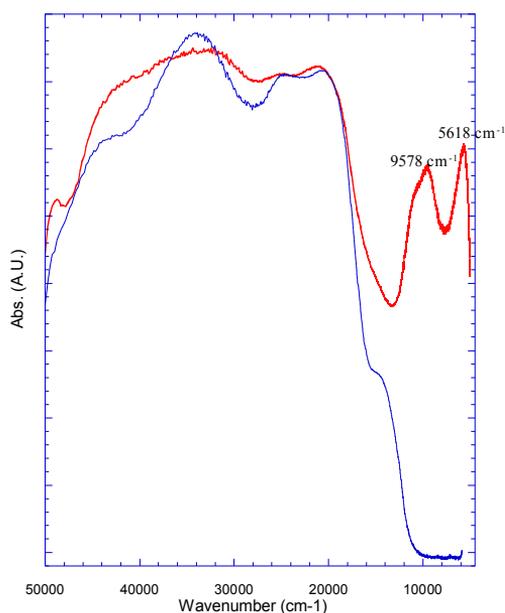


Fig.8: in rosso lo spettro di $ET[Au(dtc_r)_2]$, in blu quello di $TBA[Au(dtc_r)_2]$.

Dal confronto dello spettro di $ET[Au(dtc_r)_2]$ con quello di $TBA[Au(dtc_r)_2]$ si possono osservare le bande del precursore. Una banda centrata a 9578 cm^{-1} con una spalla intorno a 11000 cm^{-1} ed una banda a 5618 cm^{-1} assegnabili probabilmente a ET^+ . Un assegnazione più precisa di queste due bande non è semplice in quanto mancano i calcoli teorici per l'anione, per sistemi simili formati da monomeri di $ET^{+[18]}$ si osserva generalmente una banda singola a circa 10000 cm^{-1} mentre la banda intorno a 6000 cm^{-1} è tipica dei sistemi formati da dimeri

CAPITOLO 3

di ET^+ ed è una banda intradimero come discusso per $ET_2[Ni(dter)_2]$.

Misure di conducibilità:

Sono state fatte misure di conducibilità su polveri microcristalline del campione a temperatura ambiente, la conducibilità è 10^{-5} S/cm, questo valore è facilmente spiegabile visto che si tratta di stacks alternati puri.

CAPITOLO 3

Commenti e note.

I due sali, $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$ e $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$, sono stati completamente caratterizzati.

Riportiamo in tabella un confronto delle distanze di legame più significative in $\text{TBA}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$, $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$ e $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$:

Tabella 1: Distanze di legame più significative in $\text{TBA}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$, $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$ e $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$

<i>legame</i>	Distanze di legame (Å)	Distanze di legame (Å)	Distanze di legame (Å)
	$(\text{TBA})_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$	$(\text{TTF})_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$	$(\text{ET})_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$
Ni-S	2.190(3)	2.187(9)	2.180(5)
S-C	1.700(11)	1.691(4)	1.691(19)
C-C	1.348(12)	1.394(5)	1.405(3)

Dalla tabella si può notare che la distanza di legame C-C aumenta passando da $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$ ai sali a base di TTF ed ET, questo può essere spiegato con l'aumentare del trasferimento di carica al variare del donatore.

L'andamento relativo alle conducibilità, 10^{-3} e 10^{-8} S/cm, è facilmente spiegabile dal fatto che i donatori, organizzati in entrambi i casi in dimeri, siano quasi completamente isolati e la sovrapposizione orbitalica all'interno degli stacks è limitata.

Nel caso del $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$ la cosa è ben evidente in quanto all'interno della stessa pila i soli contatti trovati sono tra i due TTF.

Il fatto che nell' $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$ la conducibilità sia superiore in modo sostanzioso, cinque ordini di grandezza benché si tratti sempre di un semiconduttore, può essere spiegato dal fatto che ci siano alcuni contatti tra il $[\text{Ni}(\text{dtrcr})_2]$ e i dimeri di ET all'interno dello stesso stack.

I due tipi di dimeri sono abbastanza diversi: nel caso dell'ET non sono perfettamente allineati all'interno della stessa pila, al contrario per il TTF si impilano perfettamente anche se sono leggermente inclinati tra di loro. Questa differenza può essere facilmente spiegata dal fatto che il TTF è perfettamente planare mentre l'ET presenta la coda $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ in

CAPITOLO 3

grado di oscillare, questo comporta anche la necessità di eseguire la misura XRD a 180K per il sale di ET.

Dal punto di vista magnetico la cosa è ben evidente:

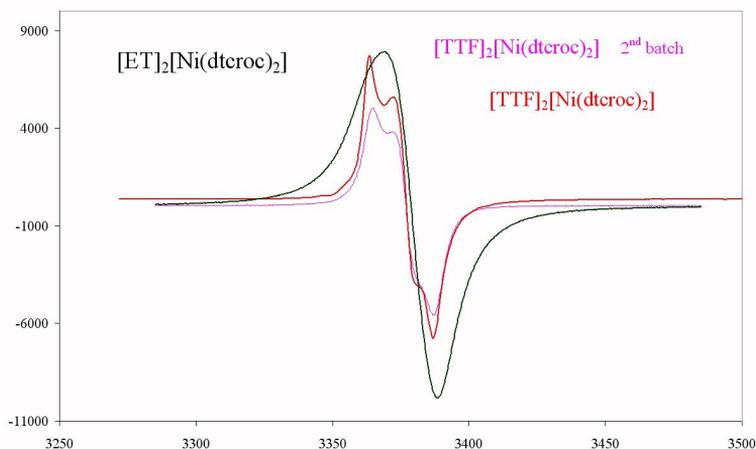


Fig. 1: misure EPR dei sali $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtcr})_2]$ e $\text{ET}_2[\text{Ni}(\text{dtcr})_2]$

se i dimeri fossero perfettamente appaiati si avrebbe un accoppiamento degli spin, ricordiamo che si tratta sempre di radical cationi quindi specie con un elettrone spaiato, non dovremmo registrare alcun segnale EPR. Al contrario si può osservare invece che in entrambi i casi non c'è accoppiamento di spin e questo è una conferma di quanto osservato dal punto di vista strutturale. Lo spettro EPR del $\text{TTF}_2[\text{Ni}(\text{dtcr})_2]$ richiede ulteriori approfondimenti per spiegare la presenza di due segnali. Probabilmente si tratta di una non equivalenza dei due TTF nella distribuzione della carica sulle molecole laterali, infatti il numero dei contatti è diverso per i due radical cationi, al contrario per i due ET i contatti sono gli stessi per ognuno. Al riguardo un'ulteriore considerazione può essere fatta, i contatti laterali nel TTF influenzano direttamente la delocalizzazione della carica mentre per l'ET c'è una mediazione della coda $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ su cui non c'è delocalizzazione, per cui è logico aspettarsi che le singole componenti dei due dimeri agiscano in modo diverso nei due casi. Dal punto di vista spettroscopico, vibrazionale ed elettronico, il comportamento dei due sali è abbastanza coerente con casi simili riportati in letteratura.

Il materiale che riguarda questi sali è stato pubblicato.

CAPITOLO 3

Per quanto riguarda il sale $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$ il valore basso di conducibilità 10^{-5} S/cm è conforme alla struttura puramente alternata.

Nota 1:

la reazione tra TTF e $[\text{Au}(\text{dtrc})_2]^-$ non ha portato all'ottenimento di alcun prodotto in tutte le condizioni provate: diversi solventi e miscele di solventi, diverse intensità di corrente e diversi rapporti stechiometrici. La spiegazione più probabile è che i prodotti che si sarebbero dovuti formare siano estremamente solubili, questa ipotesi è avvalorata anche dal fatto che i cristalli ottenuti nella sintesi di $\text{ET}[\text{Au}(\text{dtrc})_2]$ siano sempre stati molto piccoli ed anche tentativi di proseguire la reazione per circa 100 giorni non abbiano portato alcun aumento delle dimensioni.

Nota 2:

le reazioni tra $[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]^{2-}$ e i donatori organici ET e TTF ha consentito la sintesi di prodotti di cui si è potuto eseguire solo una caratterizzazione parziale: spettroscopia vibrazionale, in particolare IR, e spettroscopia elettronica. La spettroscopia vibrazionale è poco interessante in quanto gli spettri sono dominati dai segnali del legante, al contrario la spettroscopia elettronica ci fornisce qualche informazione:

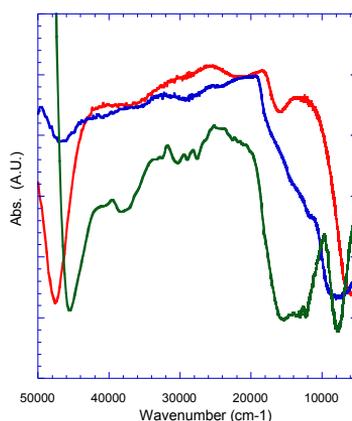


Fig. 11: riflettanze UV-Vis-NIR di $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Cu}(\text{dtrc})_2]$, $\text{ET} + [\text{Cu}(\text{dtrc})_2]^{2-}$ e $\text{TTF} + [\text{Cu}(\text{dtrc})_2]^{2-}$

come si può vedere gli spettri sono molto simili a quelli riportati per gli altri sali

CAPITOLO 3

TTF₂[Ni(dtc_r)₂] e ET₂[Ni(dtc_r)₂], in questo caso possiamo azzardare l'ipotesi che si tratti sempre di stacks alternati probabilmente con i donatori organizzati anche in questo caso in dimeri. Del sale ottenuto con la reazione tra TTF e [Cu(dtc_r)₂]²⁻ è stato possibile misurare anche la conducibilità su polveri che è risultata 10⁻⁹ S/cm che confrontata con il 10⁻⁸ S/cm ottenuto per TTF₂[Ni(dtc_r)₂] ci da un ulteriore prova per l'ipotesi fatta. Le dimensioni dei cristalli, molto piccole anche per questi sali, ci portano ad ipotizzare che anche in questi casi si ottengano prodotti parzialmente solubili come discusso nella nota 1.

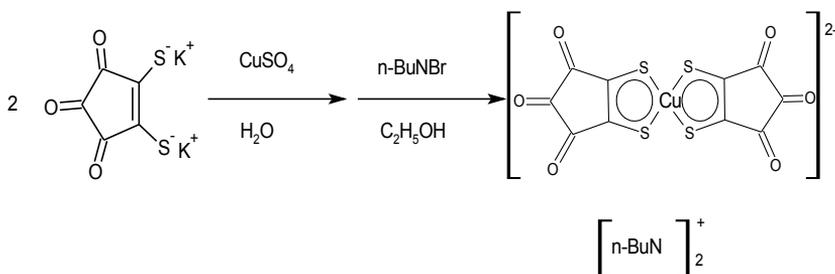
CAPITOLO 3



Viene riportata qui di seguito la sintesi del $(TBA)_2[Cu(dtc_r)_2]$, le sintesi degli altri due sali sono identiche a quella riportata tranne che per il sale dello ione metallico desiderato ($CuSO_4$ per $(TBA)_2[Cu(dtc_r)_2]$, $NiCl_2$ per $(TBA)_2[Ni(dtc_r)_2]$ ^[3], $HAuCl_4$ per $(TBA)[Au(dtc_r)_2]$).

Sintesi di $(TBA)_2[Cu(dtc_r)_2]$

La sintesi è stata condotta secondo il seguente schema di reazione:



A 15g di ditiocroconato di potassio, preparato come descritto nella sezione sintesi dei leganti, in soluzione acquosa, vengono aggiunti 4.74g di $CuSO_4$ (Aldrich 98%) sempre in soluzione acquosa, il colore passa dal rosso sangue del ditiocroconato al giallo arancio del prodotto finale.

Aggiungendo 19.16g di $n-Bu_4NBr$ in soluzione etanolica si osserva la precipitazione del prodotto.

Il $(TBA)_2[Cu(dtc_r)_2]$ può essere sciolto in acetone e ricristalizzato con acqua.

Caratterizzazione $(TBA)_2[Cu(dtc_r)_2]$.

Analisi elementare: trovata (calcolata) per $C_{42}H_{72}N_2S_4O_6Cu$: C = 56.56%, H = 8.88%, N = 3.26%, S = 15.25% (C = 56.50%, H = 8.13%, N = 3.14%, S = 14.37%); **IR** (cm^{-1} , pasticca di KBr): 2958m, 2872w, 1697vs, 1643vs, 1559w, 1541w, 1489m, 1457m, 1370vs, 1261s, 1195m, 1178m, 1060m, 905w, 741w, 668w, 470m; **Raman** (cm^{-1} , diluito in KBr): 1709s, 1642m, 1416m, 1244s, 1195s; **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ/nm ($\epsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$): 312 (23617), 392 (20580), 513 (40290); **Voltammetria ciclica:** Ossidazione $-2 \rightarrow -1$ a 0.528V riduzione $-1 \rightarrow -2$ a 0.458V, $\Delta V=70mv$, $E_{1/2}=0.49V$.

Caratterizzazione $(TBA)_2[Ni(dtc_r)_2]$.

CAPITOLO 3

Analisi elementare: trovata (calcolata) per $C_{42}H_{72}N_2S_4O_6Ni$: C = 56.02%, H = 7.86%, N = 2.98%, S = 13.72% (C = 56.81%, H = 8.17%, N = 3.15%, S = 14.44%); **IR** (cm^{-1} , pasticca di KBr): 2958m, 2871w, 1684vs, 1636vs, 1488m, 1456m, 1404vs, 1279w, 1263s, 1195m, 1178m, 1056m, 920w, 893m, 806w, 777w, 740m, 476m, 433w; **Raman** (cm^{-1} , diluito in KBr): 2728w, 2519w, 2468w, 2412m, 2337w, 2316w, 2243w, 2206m, 2180m, 2116m, 1948m, 1823m, 1704s, 1682m, 1635m, 1463w, 1313w, 1266w, 1196s, 1158m, 840m, 809m, 760m, 502w, 420m; **UV-vis-nir** (riflettanza su pasticca di KBr, nm): 664, 381, 313; **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , λ/nm ($\epsilon/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$): 311 (36933), 381 (24739), 401sh, 654 (20749); **Voltammetria ciclica:** Ossidazione $-2 \rightarrow -1$ a 0.634V riduzione $-1 \rightarrow -2$ a 0.550V, $\Delta V=84mv$, $E_{1/2}=0.59V$.

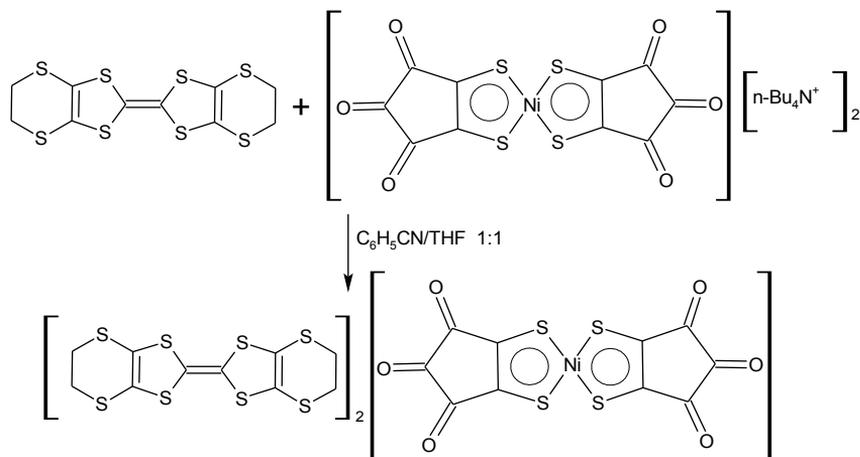
Caratterizzazione (TBA)[Au(dtc₂)₂].

Analisi elementare: trovata (calcolata) per $C_{26}H_{36}NS_4O_6Au$: C = 39.93%, H = 4.52%, N = 1.77%, S = 15.98% (C = 39.84%, H = 4.63%, N = 1.79%, S = 16.36%); **IR** (cm^{-1} , pasticca di KBr): 3423s-br, 2961m, 2873m, 1715vs, 1685vs, 1510s, 1483vs, 1449m, 1381m, 1361m, 1260w, 1243w, 1208w, 1173w, 1122w, 1067w, 886m,, 842m, 803m, 770m, 738w, 609w, 561w, 521m, 465m, 412m; **Raman** (cm^{-1} , diluito in KBr): 2928m, 1742s, 1717s, 1676m, 1627w, 1508m, 1452m, 1425m, 1189s, 1047w, 899w, 750w, 572w, 479w, 425w, 366s, 349m, 257w, 163m, 136m, 85s; **UV-vis-nir** (riflettanza su pasticca di KBr, nm): 675sh, 483, 404sh, 288, 226sh; **Voltammetria ciclica:** Ossidazione $-1 \rightarrow 0$ a 0.841V riduzione $0 \rightarrow -1$ a 0.753V, $\Delta V=88mv$, $E_{1/2}=0.797V$.

Sintesi di $ET_2[Ni(dtc)_2]$

La sintesi di questo sale è stata condotta in accordo col seguente schema di reazione :

CAPITOLO 3



69mg di (TBA)₂[Ni(dtc)₂] sono stati messi in entrambi i bracci di una cella a H per elettrocristallizzazione perfettamente pulita e asciutta, il donatore organico, in questo caso 6mg di ET (Fluka, 99%), è stato messo nel solo compartimento anodico.

Il controione è in forte eccesso, 5:1, rispetto al donatore.

Sono stati utilizzati solventi anidri ad elevato grado di purezza (>99%, Aldrich), benzonitrile e tetraidrofurano in rapporto 1:1, per un volume totale di 10ml per braccio.

Dopo un mese e mezzo si recuperano i cristalli neri depositati sull'anodo.

I cristalli vengono lavati con acetone per rimuovere il complesso di partenza e poi con etere etilico.

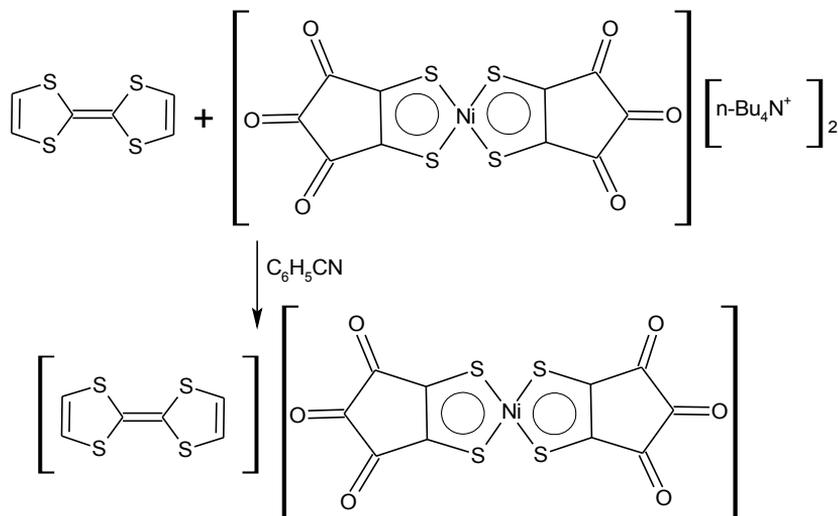
Caratterizzazione.

IR (cm⁻¹, pasticca di KBr): 1683w, 1659m, 1621s, 1416m, 1383m, 1278m, 1262w, 1199w, 1164w, 1069w, 1014w, 1004w, 928w, 898w, 884w, 779w, 500w, 477w, 426w; **Raman** (cm⁻¹, diluito in KBr): 1414s, 506s; **UV-Vis-NIR** (riflettanza su pasticca di KBr, nm): 1443br, 943br, 730, 398, 312.

Sintesi di TTF[Ni(dtc)₂]

La sintesi di questo sale è stata condotta in accordo col seguente schema di reazione :

CAPITOLO 3



130mg di (TBA)₂[Ni(dtc_r)₂] sono stati messi in entrambi i bracci di una cella a H per elettrocristallizzazione perfettamente pulita e asciutta, il donatore organico, in questo caso 6mg di TTF (Aldrich, 99%), è stato messo nel solo compartimento anodico.

Il controione è in forte eccesso, 5:1, rispetto al donatore.

È stato utilizzato benzonitrile anidro ad elevato grado di purezza (>99%, Aldrich), per un volume totale di 10ml per braccio.

Dopo un mese e mezzo si recuperano i cristalli neri depositati sull'anodo.

I cristalli vengono lavati con acetone per rimuovere il complesso di partenza e poi con etere etilico.

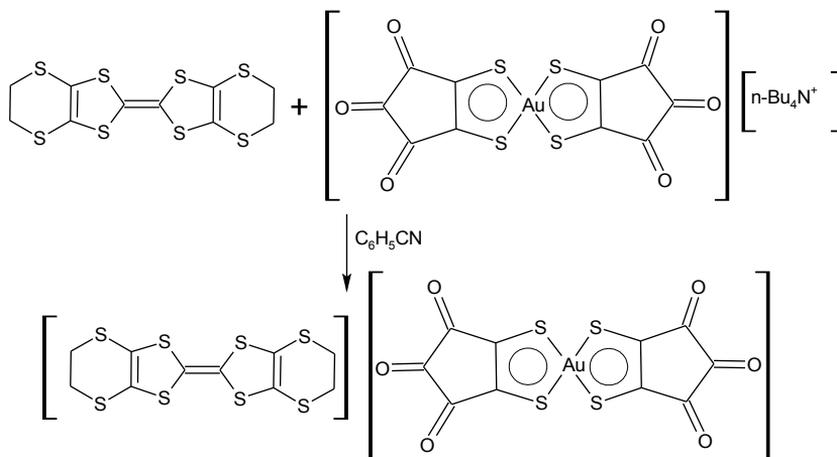
Caratterizzazione.

IR (cm⁻¹, pasticca di KBr): 3091w, 3047w, 3031m, 1700w, 1685w, 1658s, 1628s, 1467w, 1386vs, 1358s, 1282m, 1267m, 1198m, 1080w, 1061w, 925w, 899w, 827m, 745w, 712w, 484m, 462w, 354w, 334s; **Raman** (cm⁻¹, diluito in KBr): 1690s, 1202s, 123s; **UV-Vis-NIR** (riflettanza su pasticca di KBr, λ/nm): 855sh, 715, 536, 393, 331.

Sintesi di ET[Au(dtc_r)₂]

La sintesi di questo sale è stata condotta in accordo col seguente schema di reazione:

CAPITOLO 3



61 mg di $(TBA)[Au(dtc)_2]$ sono stati messi in entrambi i bracci di una cella a H per elettrocristallizzazione perfettamente pulita e asciutta, il donatore organico, in questo caso 6 mg di ET (Aldrich, 99%), è stato messo nel solo compartimento anodico.

Il controione è in forte eccesso, 5:1, rispetto al donatore.

È stato utilizzato benzonitrile anidro ad elevato grado di purezza (>99%, Aldrich), per un volume totale di 10ml per braccio.

Dopo un mese e mezzo si recuperano i cristalli neri depositati sull'anodo.

I cristalli vengono lavati con acetone per rimuovere il complesso di partenza e poi con etere etilico.

Caratterizzazione.

IR (cm^{-1} , pasticca di KBr): 3469s-br, 1744s, 1712s, 1659vs, 1451s, 1427s, 1402s, 1255s, 1235s, 1175w, 1081w, 1047w, 1011w, 893m, 780m, 669w, 642w, 607w, 476m, 425m, 405m; **UV-vis-nir** (riflettanza su pasticca di KBr, λ/nm): 855sh, 715, 536, 393, 331.

CAPITOLO 3

Bibliografia.

- [1] N. Venkatalakami et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, **1989**, 5748. E. E. Eduok et al., *J. Chem. Crystallogr.*, 26, **1996**, 621.
- [2] [a] C. Bellitto et al., *Inorg. Chem.*, 35, **1996**, 4070-4072. [b] C. Bellitto et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 719.
- [3] W. B. Heuer et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3507.
- [4] G. Saito et al., *J. Mat. Chem.*, 10, **2000**, 893-910.
- [5] M. Schiller et al., *International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, (ISCOM) 99*, Oxford, U. K., **1999**.
- [6] C. Mealli et al., *J. Chem. Ed.*, **1990**, 67, 39.
- [7] V. N. Molchanov et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ.)(Proc. Nat. Acad. Sci. USSR)*, 286, **1986**, 637.
- [8] G. Visentini et al., *Phys. Rev.*, 58, **1998**, 14.
- [9] W. F. Cooper et al., *Cryst. Struct. Commun.*, 3, **1974**, 23. A. Ellern et al., *Chem. Mater.*, 6, **1994**, 1378. A. Gieren et al., *Chem. Ber.*, 117, **1984**, 1940.
- [10] A. W. Burgstahler et al., *Transactions of the Kansas Academy of Science*, 71, **1968**, 150.
- [11] S. Parkin et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 28, **1995**, 53-56.
- [12] A. Altomare et al., *J. Appl. Cryst.*, 32, **1999**, 115-119.
- [13] G.M. Sheldrick, *SHELXL97. Programs for Crystal Structure Analysis*, **1997**, (Release 97-2). University of Göttingen, Germany.
- [14] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32, **1999**, 837-838.
- [15] M. Schmidt, *J. Comput. Chem.*, 14, **1993**, 1347.
- [16] M. Suenaga, *J. Comput. Chem. Jpn.*, vol.4-1, **2005**, 25.
- [17] MOLEKEL 4.3, S. Portmann et al., Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000-2002.
- [18] Mercuri et al., International Symposium on crystalline organic metals, superconductors and ferromagnets (ISCOM 03), *Journal de Physique IV*

CAPITOLO 3

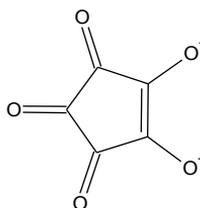
proceedings, 2003, 425.

CAPITOLO 4

MATERIALI BASATI SU COMPLESSI OTTAEDRICI

Introduzione

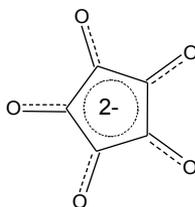
Abbiamo selezionato il legante croconato per la sintesi di complessi ottaedrici con gli ioni metallici Cr^{3+} e Ga^{3+} , non ancora noti.



croconato

Il legante, 3,4,5-trioxociclopent-1-ene-1,2-diolato, croconato^[1], presenta una struttura perfettamente planare, i tre carbonili presenti nella periferia della molecola possono promuovere interazioni secondarie nel packing cristallino. Viene utilizzato come sale di potassio perfettamente anidro (vedi sintesi). Il croconato appartiene alla classe dei dioxoleni, una sottoclasse dei dicalcogenoleni. (vedi capitolo 2)

La struttura riportata in figura con i doppi legami localizzati non rappresenta perfettamente la situazione reale, infatti il dianione presenta delocalizzazione su tutta la molecola^[2]:



questa delocalizzazione è la causa dei numerosi modi di coordinazione del croconato.

Il croconato è molto duttile, non mostra una via preferenziale di coordinazione ma dipende dalle condizioni di reazione e dallo ione metallico coinvolto. In letteratura si possono trovare diversi sali basati sul croconato, in cui coordina: tramite due atomi di ossigeno vicini (η 1,2; pochi esempi); con tre atomi di ossigeno (coordinazione 1, 2, 4, molto presente tra gli ioni carichi $+2$ ^[3]) questo tipo di coordinazione produce polimeri lineari; con un solo

CAPITOLO 4

atomo di ossigeno oppure in altri modi per dare ponti tra ioni metallici (tipo μ 1,2 e altri). Il croconato coordina con metalli di transizione e con metalli alcalino e alcalino terrosi, sia separatamente che nello stesso reticolo cristallino.

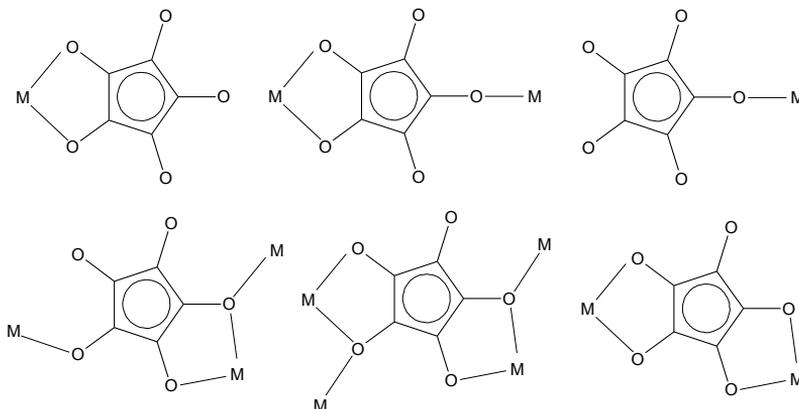


Fig.1: modi comuni di coordinazione del croconato.

Rispetto al ditiocroconato, utilizzato per la sintesi dei complessi quadrato planari, il croconato presenta alcune differenze:

1. gli atomi di zolfo del ditiocroconato possono promuovere interazioni secondarie grazie agli orbitali d, ma sono molto più ingombranti rispetto agli atomi di ossigeno e questo porta a maggiori distanze tra le molecole;
2. i complessi di ditiocroconato sono molto più stabili all'ossidazione rispetto a quelli di croconato, per questo si possono trovare complessi di croconato con diversi numeri di ossidazione;
3. il ditiocroconato ha praticamente un solo modo di coordinazione, η 1,2;

Sono stati selezionati Cr^{3+} e Ga^{3+} perché negli ultimi anni questi ioni hanno portato alla sintesi di numerosi conduttori metallici e superconduttori soprattutto con il legante ossalato, inoltre Cr^{3+} è stato scelto per accoppiare le proprietà magnetiche di questo ione con quelle di conduzione.

In questi materiali basati sugli ossalati di Cr^{3+} e Ga^{3+} , ma anche Fe^{3+} e altri, si osserva l'effetto templante del complesso inorganico, in particolare si tratta sempre di complessi ottaedrici che portano alla segregazione degli stacks dei donatori organici. Nel caso dell'ossalato di Cr^{3+} si osserva anche l'organizzazione in architetture supramolecolari di tipo honeycomb in presenza di altri cationi inorganici in particolare il Mn^{2+} , che portano a tipi di

CAPITOLO 4

conduzione più complesse di tipo ionico che riguardano piccoli cationi monovalenti come Na, H₃O, K.

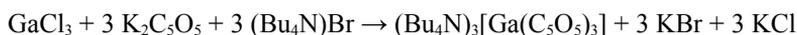
Il croconato è molto simile all'ossalato, ampiezza del morso di chelazione praticamente identica e capacità di coordinare con gli ossigeni “esterni”, quindi ci si aspetta di ottenere sistemi simili a quelli basati su quest'ultimo.

In particolare recentemente sono stati trovati dei materiali che esibiscono proprietà interessanti basati sul ferro croconato ottaedrico^[4], [Fe(croc)₃]³⁻, questo anione è paramagnetico è consente di ottenere materiali molecolari bifunzionali.

In particolare il sale (ET)₅[Fe(croc)₃](solv.)^[5], recentemente sintetizzato dal nostro gruppo, esiste in due isomeri α e β (solv. = PhCN per l'isomero α ; solv.= H₂O per l'isomero β). L'isomero α è un semiconduttore in cui il [Fe(croc)₃]³⁻ è presente come un unico isomero, questo fenomeno trova poco riscontro in letteratura, l' isomero β è un metallo paramagnetico e anche in questo caso esistono pochissimi altri esempi.

CAPITOLO 4

(Bu₄N)₃[Ga(croc)₃]



372 mg (1.71 mmol) di K₂C₅O₅ sono state aggiunte a 100 mg (0.57 mmol) di GaCl₃ in soluzione acquosa operando in dry bag. Dopo un'ora di agitazione a temperatura ambiente sono state aggiunte 551 mg (1.71 mmol) di (Bu₄N)Br. Il precipitato giallo è stato recuperato, lavato con acqua distillata, asciugato e sciolto in acetone. Il prodotto finale precipita per aggiunta di etere etilico.

➤ **Caratterizzazione strutturale:**

Tabella 1: principali dati cristallografici

Formula empirica	C ₅₃ H ₁₀₈ GaN ₃ O ₁₅
F.W.	1217.24
λ (Å)	0.71073
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	P 21/c
a (Å)	15.250(1)
b (Å)	22.130(1)
c (Å)	20.826(2)
β (deg)	92.01(1)
V (Å ³)	7024.1(9)
Z	4
Densità (calcolata)	1.151 Mg/m ³
R1	0.0510
wR2	0.1278

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2},$$
$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP], \text{ dove } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$$

Ulteriori dati cristallografici sono riportati in Appendice.

CAPITOLO 4

Struttura:

La struttura di $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$ è riportata in figura.

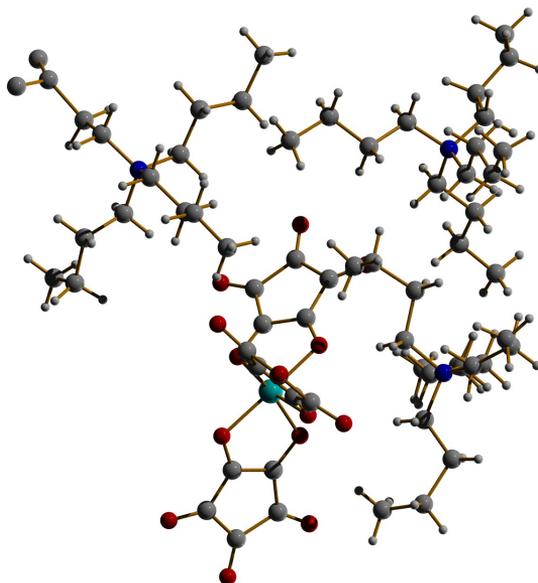


Fig.1: proiezione di $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$ lungo l'asse a .

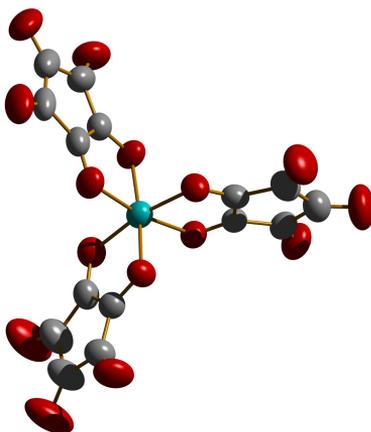


Fig.2: anione $[\text{Ga}(\text{croc})_3]^{3-}$.

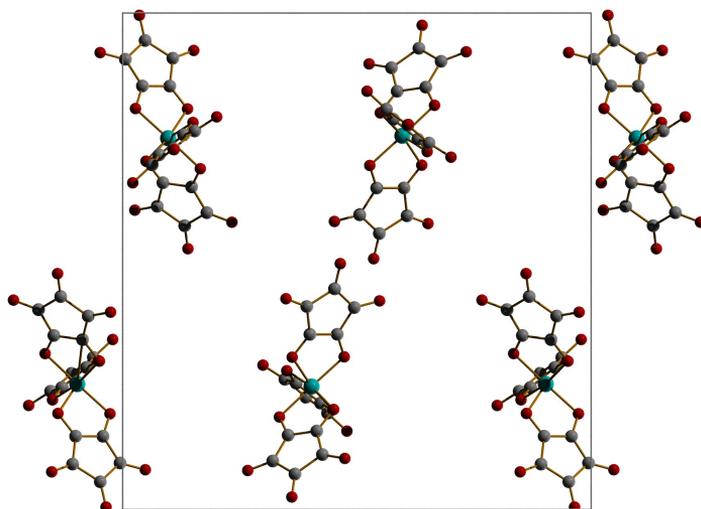


Fig.3: proiezione del packing dell'anione lungo l'asse a.

Nel packing cristallino di $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$ sono presenti entrambi gli isomeri Δ e Λ dell'anione $[\text{Ga}(\text{croc})_3]^{3-}$. Gli atomi terminali delle catene di *n*-butile dei cationi sono disordinati.

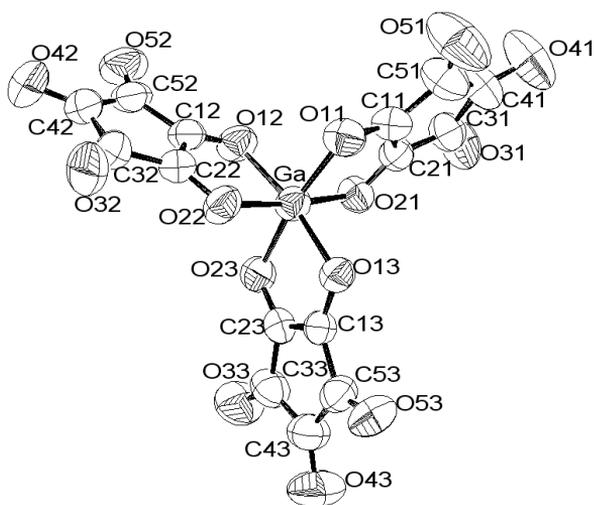


Fig.4: labelling dell'anione.

CAPITOLO 4

Tabella 2. Distanze (Å) e angoli (deg) più significativi nel $[\text{Ga}(\text{croc})_3]^{3-}$.

$[\text{Ga}(\text{croc})_3]^{3-}$					
Ga-O(23)	2.020	C(11)-O(11)	1.288	O(11)-Ga-O(21)	85.11
Ga-O(13)	2.004	C(22)-O(22)	1.282	O(12)-Ga-O(22)	84.02
Ga-O(12)	2.002	C(23)-O(23)	1.276	O(13)-Ga-O(23)	83.91
Ga-O(22)	1.995	C(41)-O(41)	1.217	C(11)-O(11)-Ga	107.21
Ga-O(11)	1.993	C(42)-O(42)	1.218	C(12)-O(12)-Ga	108.00
Ga-O(21)	1.967	C(43)-O(43)	1.217	C(13)-O(13)-Ga	108.03
C(11)-C(21)	1.401			C(21)-C(11)-C(51)	109.46
C(12)-C(22)	1.410			C(22)-C(12)-C(52)	109.76
C(13)-C(23)	1.406			C(23)-C(13)-C(53)	111.31

Come si evince dalla tabella i tre leganti croconato non sono perfettamente equivalenti ma sono leggermente inclinati rispetto alle posizioni relative ad un ottaedro perfetto, molto probabilmente per semplici ragioni di ingombro sterico. Il $[\text{Ga}(\text{croc})_3]^{3-}$ appartiene al gruppo puntuale D_3 . $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$ è isostrutturale con $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{croc})_3]^{4-}$.

CAPITOLO 4

➤ Caratterizzazione spettroscopica:

Spettroscopia vibrazionale:

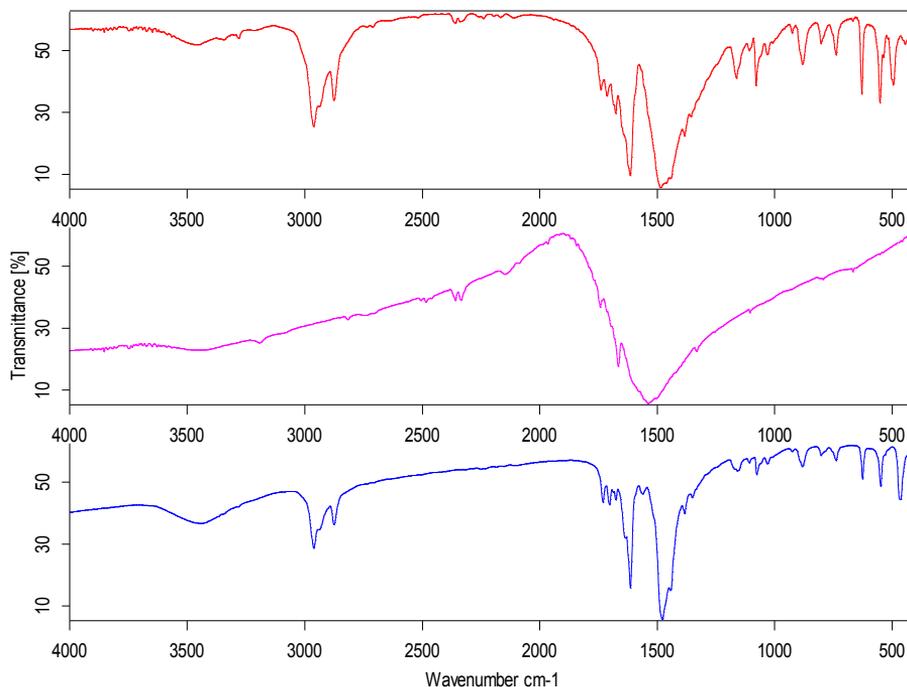


Fig.9: spettri IR in matrice di KBr di $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$, $\text{K}_2(\text{croc})$ e $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{croc})_3]$

Nello spettro IR è riconoscibile a 1487 cm^{-1} la banda caratteristica dei sistemi $\text{C}_n\text{O}_n^{\text{x-}}$ assegnabile alla combinazione di stretching dei C-O e C-C, dovuta ai tre leganti croconato coordinati con il Fe^{3+} . Tra 1740 e 1615 cm^{-1} sono presenti alcune bande relative ai carbonili non coordinati. Tra 2962 e 2875 cm^{-1} sono presenti le bande tipiche dei C-H alifatici dovute ai tre cationi tetrabuttilammonio. Sono presenti numerose bande tra 1163 e 419 cm^{-1} caratteristiche dei complessi ottaedrici di ioni trivalenti col legante croconato, viene riportato per confronto lo spettro di $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{croc})_3]$.

CAPITOLO 4

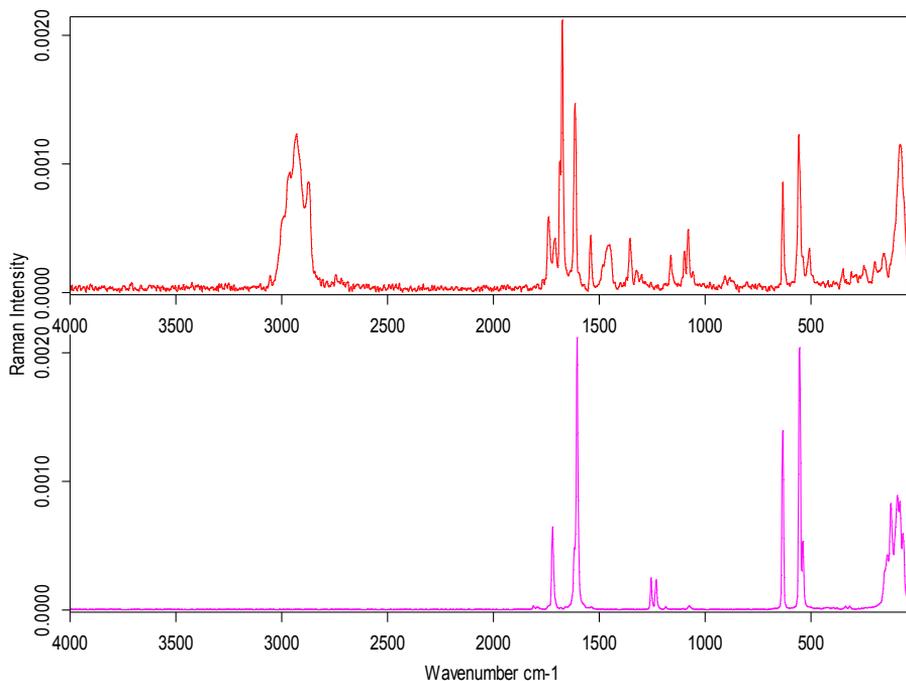


Fig.9: spettri Raman di $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$ e $\text{K}_2(\text{croc})$

Nello spettro Raman di $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$ sono facilmente riconoscibili per confronto le bande del legante. Centrate a 2931 cm^{-1} sono visibili le bande caratteristiche dei gruppi C-H dei tre cationi di tetrabuttilammonio.

CAPITOLO 4



$2 \text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 6 \text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \rightarrow [\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
(100 mg, 0.46 mmol) di $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ sono state aggiunte a (77 mg, 0.15 mmol) di $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in poca acqua. La soluzione è stata riscaldata all'ebollizione per un'ora, il colore è passato dal verde tenue iniziale ad un verde cupo. La soluzione così ottenuta è stata evaporata a temperatura ambiente, dopo alcuni giorni si recuperano dalla soluzione dei cristalli rosso arancio scuro del prodotto che possono essere lavati con acqua fredda per allontanare il solfato di potassio che si forma come prodotto secondario della reazione.

➤ **Caratterizzazione strutturale:**

Tabella 1: principali dati cristallografici

Formula empirica	$\text{C}_{22.50}\text{H}_{24}\text{Cr}_2\text{K}_5\text{O}_{35.50}$
F.W.	1161.92
λ (Å)	0.71073
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	Cc
a (Å)	15.216(9)
b (Å)	14.895(8)
c (Å)	18.503(9)
β (deg)	96.77(5)
V (Å ³)	4164(4)
Z	4
ρ (calc.; Mg/m ³)	1.853
R1	0.0867
wR2	0.1902

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}{2},$$
$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP], \quad \text{dove } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$$

Ulteriori dati cristallografici sono riportati in Appendice.

CAPITOLO 4

Struttura:

La struttura di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ è riportata in figura.

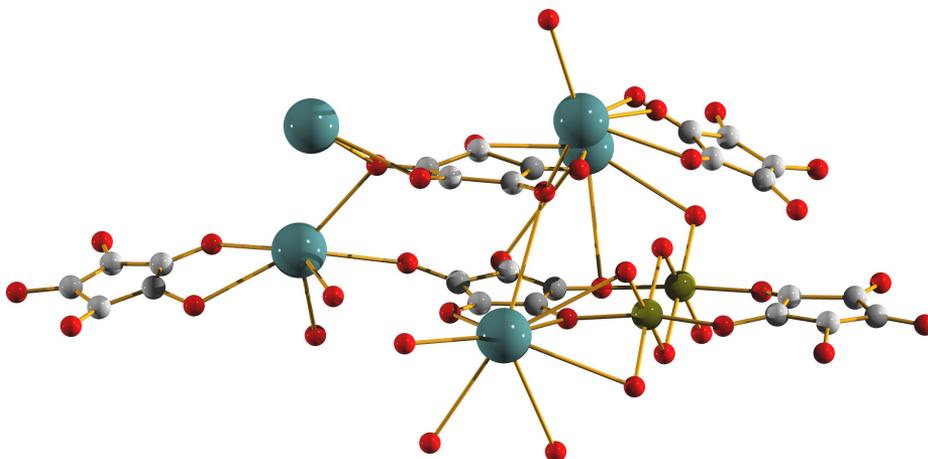


Fig.1: unità monomerica di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

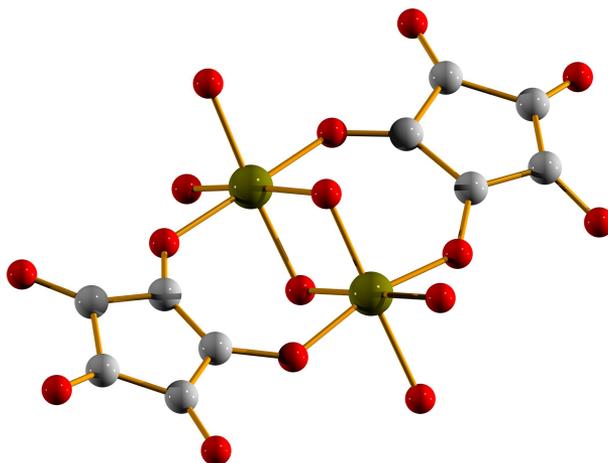


Fig.2: dimero $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2$.

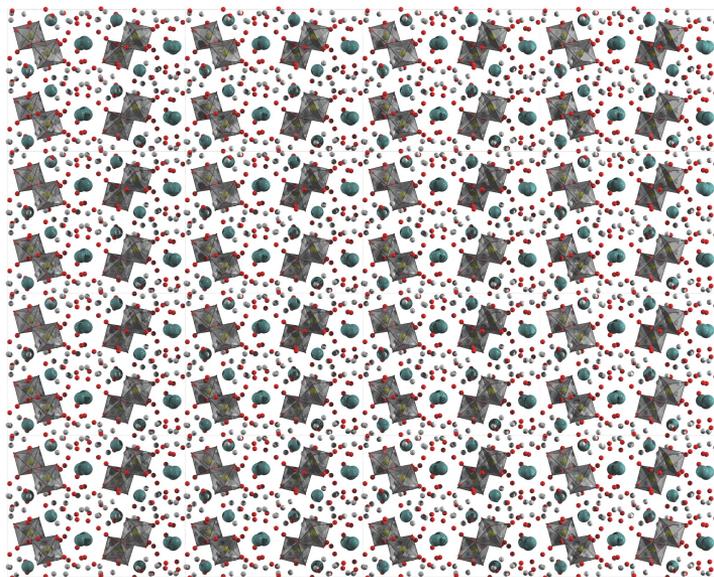


Fig.3: crystal packing del polimero lungo l'asse a.

I legami sono stati omessi per chiarezza, gli ottaedri rappresentano l'intorno del cromo.

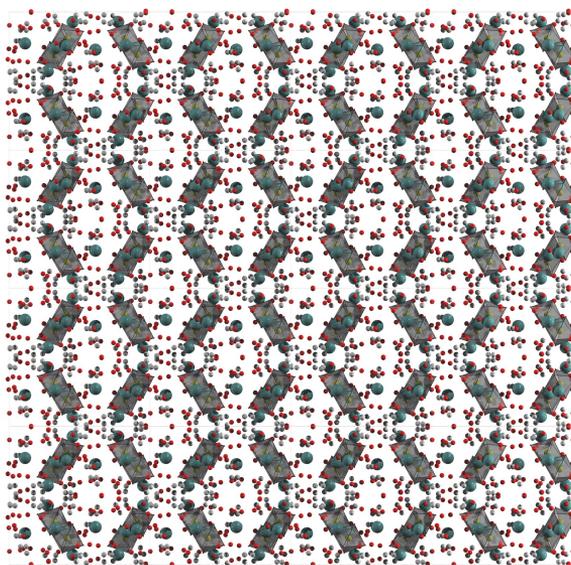


Fig.4: crystal packing del polimero lungo l'asse c.

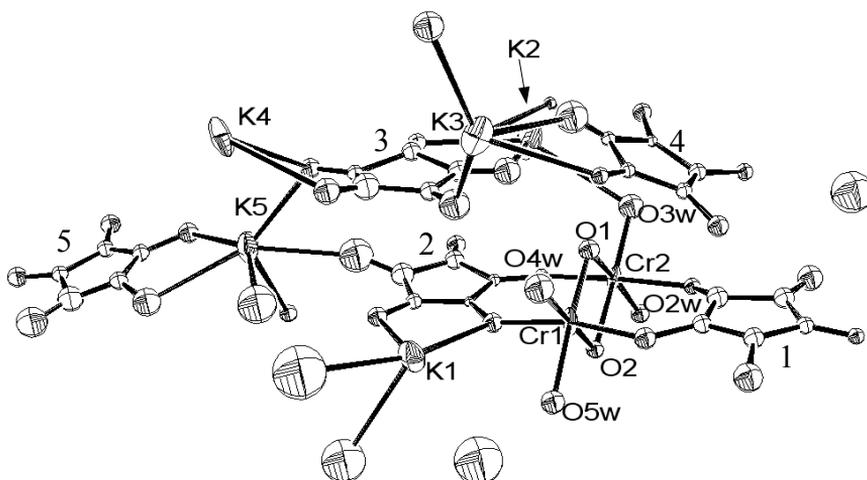


Fig.5: Diagramma ORTEP dell'unità monomerica.

Il composto $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2][\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cristallizza nel gruppo spaziale Cc, presenta una struttura polimerica in cui tutti gli atomi di ossigeno dei leganti 1,2,3,5 interagiscono con i cationi. Per l'anione 4, solo gli atomi di ossigeno O14 ed O24 interagiscono con uno ione potassio K3. Gli ioni Cr^{3+} presentano intorno ottaedrico, organizzati in un dimero con due gruppi OH e due leganti croconato $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ a ponte, quattro molecole d'acqua completano le sfere di coordinazione. La coordinazione con tutti gli ossigeni di quattro dei cinque croconati non trova riscontro in letteratura.

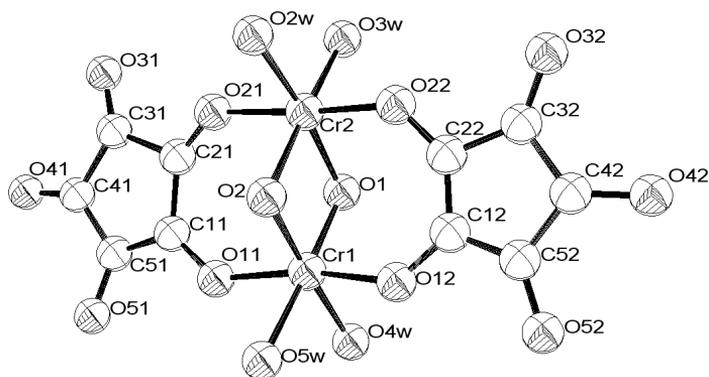


Fig.6: dettaglio del labelling del dimero $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]$.

CAPITOLO 4

Tabella 4. Distanze (Å) e angoli (deg) più significativi con eds.

<i>[Cr(μ-C₅O₅)(μ-OH)(OH₂)₂]₂[K₅(C₅O₅)_{2,5}]-7H₂O</i>			
Cr(1)-O(1)	1.90(3)	Cr(1)-O(1)-Cr(2)	96.908(16)
Cr(1)-O(2)	1.90(2)	Cr(1)-O(2)-Cr(2)	97.057(17)
Cr(1)-O(11)	1.93(2)	O(1)-Cr(2)-O(2)	80.940(14)
Cr(1)-O(12)	1.95(3)	O(1)-Cr(1)-O(2)	85.093(15)
Cr(1)-O4w	1.99(3)	O4w-Cr(1)-O5w	87.651(14)
Cr(1)-O5w	2.04(3)	O3w-Cr(2)-O2w	92.811(14)
Cr(2)-O(1)	1.99(2)	O(1)-Cr(1)-O4w	93.840(16)
Cr(2)-O(2)	1.98(3)	O(2)-Cr(1)-O5w	93.506(16)
Cr(2)-O(21)	1.99(2)	O(1)-Cr(2)-O3w	94.249(16)
Cr(2)-O(22)	1.97(2)	O(2)-Cr(2)-O2w	91.956(16)
Cr(2)-O2w	1.97(3)	C(11)-O(11)-Cr(1)	136.598(31)
Cr(2)-O3w	1.97(3)	C(12)-O(12)-Cr(1)	134.489(24)
Cr(1)-Cr(2)	2.909(5)	C(21)-O(21)-Cr(2)	135.798(24)
C(11)-C(21)	1.481(3)	C(22)-O(22)-Cr(2)	132.113(34)
C(12)-C(22)	1.341(5)		

I dati riportati in tabella evidenziano solo piccole differenze tra i due leganti croconato, questi sono leggermente inclinati rispetto al piano di simmetria che attraversa il dimero.

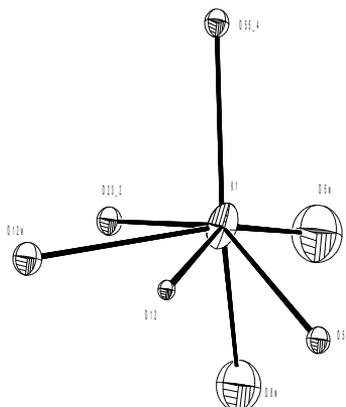


Fig. 7: Intorno di coordinazione di K1.

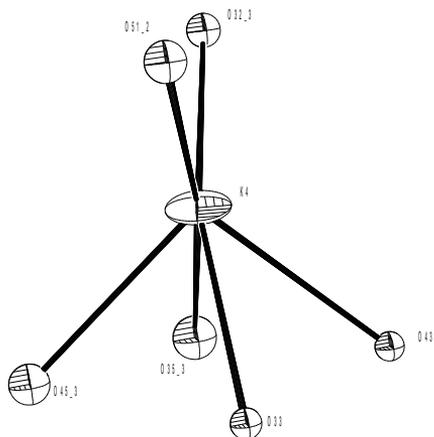


Fig.8: Intorno di coordinazione di K4.

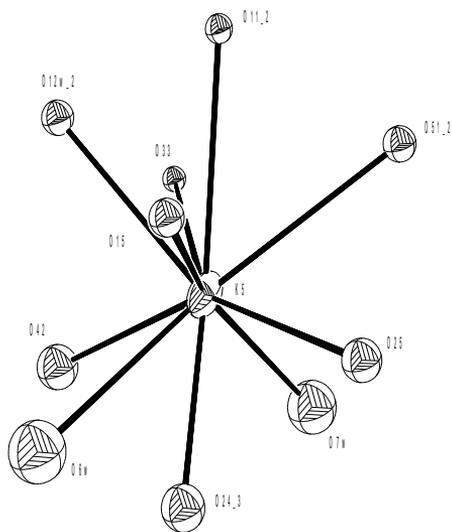


Fig.9: Intorno di coordinazione di K2, K3 e K5.

Le geometrie di coordinazione degli ioni potassio sono irregolari, infatti K1 presenta una

CAPITOLO 4

geometria a bpiramide pentagonale distorta mentre K2, K3 e K5 presentano una geometria ad antiprisma di Archimede bicappato. Lo ione K4 presenta una geometria inusuale che può essere descritta come cubica “incompleta” (mancano due vertici del cubo di coordinazione). Le distanze di legame sono nei ranges seguenti: K1-O, 2.61(5)-3.28(3) Å; K2-O, 2.77(4)-3.28(4) Å; K3-O, 2.68(3)-3.38(3) Å; K4-O, 2.71(3)-2.92(3) Å; K5-O, 2.54(3)-3.17(3) Å. La discussione dell'intorno degli atomi di cromo è rimandata al paragrafo riguardante il $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

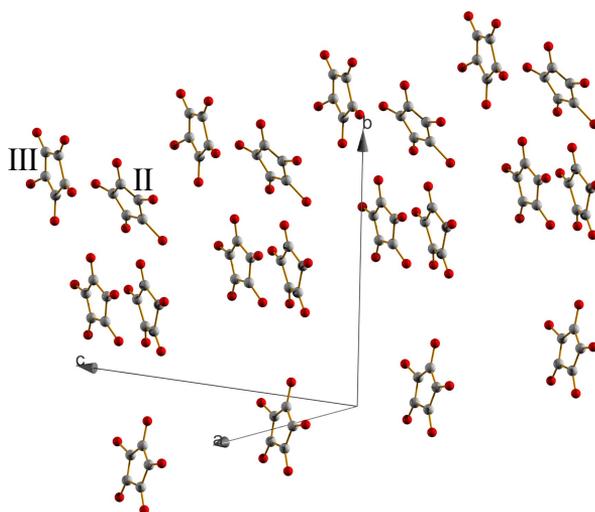


Fig.10: crystal packing degli anioni $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$.

Grazie all'osservazione del crystal packing di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ si può osservare un'interazione più estesa tra l'unità dinucleare e gli anioni $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ co-cristallizzati. Le unità $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ II e III sono sovrapposte con il range delle distanze C(II)-C(III) compreso tra 3.30(5)-3.68(5)Å, ed insieme agli altri anioni $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ definiscono uno stack irregolare, che è grossolanamente parallelo alla direzione cristallografica [1 1 1]. È interessante il fatto che le unità II e III sono impilate con un motivo eclissato irregolare. Questo sarebbe in accordo con la distribuzione di carica all'interno dell'anione $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ non localizzata esclusivamente sugli atomi di ossigeno, come proposto per la struttura di $\text{K}_2(\text{C}_5\text{O}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anche se, in questo caso, gli anioni sono arrangiati in uno stack a zig zag^[7].

CAPITOLO 4

➤ Caratterizzazione spettroscopica:

Spettroscopia vibrazionale:

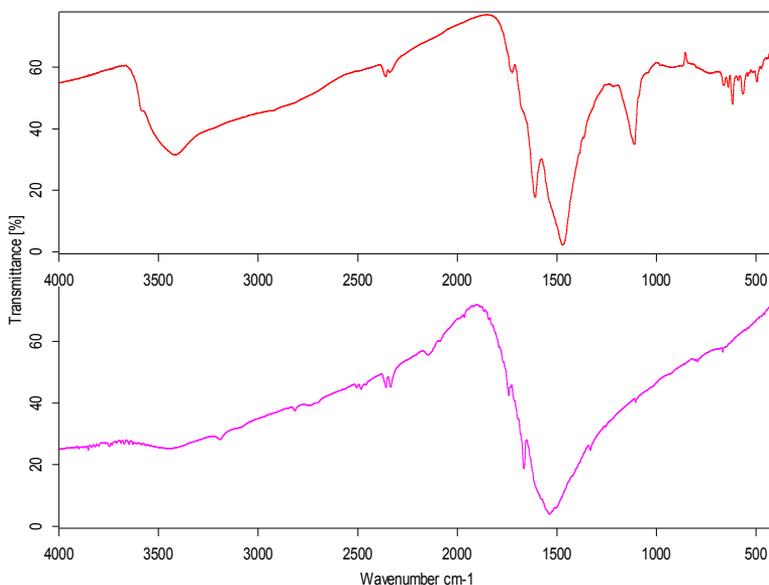


Fig.11: spettri IR in matrice di KBr di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{C}_5\text{O}_5)$

Lo spettro del polimero presenta una banda molto intensa e molto larga centrata a 1473 cm^{-1} assegnabile alla combinazione di stretching dei C-O e C-C, spostata a numeri d'onda più bassi rispetto a quella del $\text{K}_2(\text{C}_5\text{O}_5)$, questa è una banda tipica per i complessi dei leganti $\text{C}_n\text{O}_n^{2-}$. Le bande a 1726 cm^{-1} può essere assegnate a gruppi C-O che conservano ancora un parziale carattere di doppio legame, la banda a 1610 cm^{-1} può invece essere assegnata ai C-O coordinati. La banda larga tra 3800 e 2800 cm^{-1} è dovuta agli stretching degli OH delle numerose molecole d'acqua del polimero. La banda intensa a 1111 cm^{-1} è dovuta ad impurezze ed è assegnabile al SO_4^{2-} e si sovrappone ad una banda tipica dei complessi di croconato che cade agli stessi numeri d'onda parzialmente visibile anche nello spettro del croconato di potassio.

CAPITOLO 4

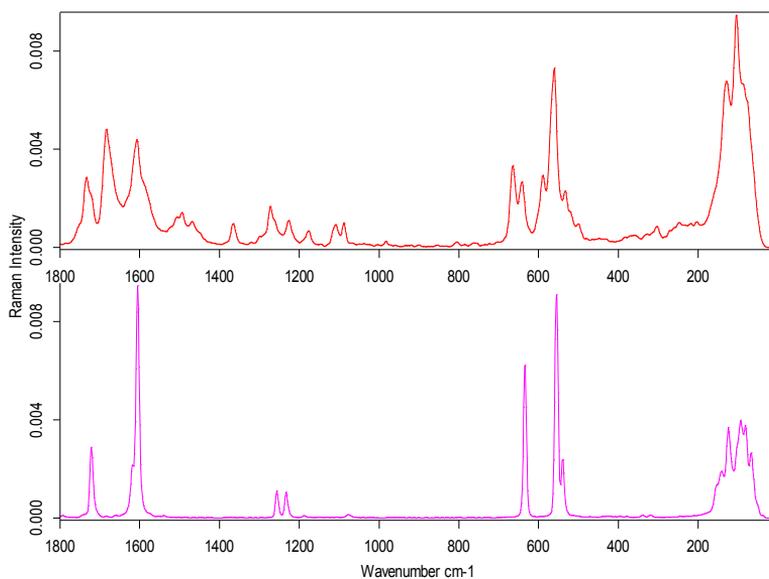


Fig.12: spettri Raman di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{C}_5\text{O}_5)$

Nello spettro Raman si osservano le bande 1734 e 1683 cm^{-1} assegnabili ai C-O con parziale carattere di doppio legame, la banda a 1607 cm^{-1} è relativa ai C-O coordinati che presentano carattere endiolico. La banda a 1494 cm^{-1} è analoga alla banda a 1486 cm^{-1} presente nello spettro IR. Come si vede chiaramente dal confronto degli spettri le altre bande sono bande di vibrazione dell'anello del croconato, alcune risultano leggermente shiftate o sdoppiate questo è dovuto ad una diversa distribuzione della carica sull'anello coordinato con gli atomi di cromo.

Spettroscopia elettronica:

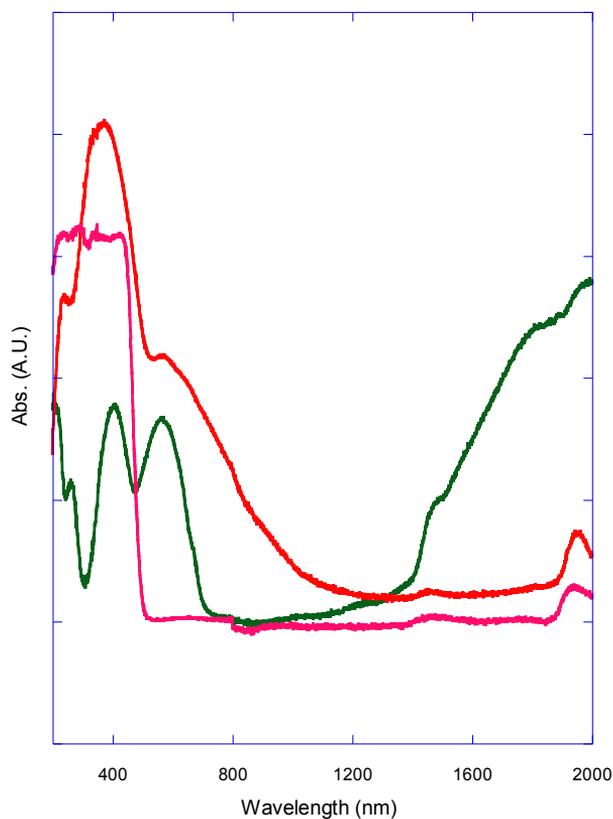


Fig.13: spettri UV-vis-NIR di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{C}_5\text{O}_5)$ e $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Lo spettro di assorbimento in riflettanza diffusa nella regione dell'UV-visibile è dominato dai segnali relativi al Cr^{3+} come si capisce immediatamente dal confronto con lo spettro dell'allume di cromo riportato per confronto. L'intensa banda a 363 nm nasce dalla combinazione della banda a 372 nm del cromo e l'intensa banda molto larga del croconato, con una spalla a 339 nm attribuibile a una transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ del legante. La banda, poco intensa, a 578 nm, invece è ascrivibile ad una transizione d-d propria del $\text{Cr}(\text{III})$ ($t_{2g} \rightarrow e_g$).

CAPITOLO 4



$2 \text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 6 \text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 + 4 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow [\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
(6 mol) di $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ sono state aggiunte a (2 mol) di $2 \text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in poca acqua, a questa soluzione sono state aggiunte (4 mol) di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. All'aggiunta del nitrato di piombo si osserva l'istantanea precipitazione di PbSO_4 giallo chiaro. La soluzione è stata riscaldata all'ebollizione per un ora, il colore è passato dal verde tenue iniziale ad un verde cupo. La soluzione viene filtrata per allontanare il solfato di piombo formato. La soluzione così ottenuta è stata evaporata a temperatura ambiente. Il prodotto formato si scioglie in etanolo e si lascia ricristallizzare sempre per evaporazione lenta.

➤ **Caratterizzazione strutturale:**

Tabella 1: principali dati cristallografici

Formula empirica	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cr}_2\text{O}_{22}$
F.W.	598.28
λ (Å)	0.71073
Temperatura (K)	293(2)
Sistema cristallino	Ortorombico
Gruppo spaziale	Cmca
a (Å)	6.741(7)
b (Å)	18.841(9)
c (Å)	16.886(9)
V (Å ³)	2145(3)
Z	4
ρ (calc. Mg/m ³)	1.853
R1	0.0350
wR2	0.0580

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad wR2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}}{2},$$
$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP], \quad \text{dove } P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$$

Ulteriori dati cristallografici sono riportati in Appendice.

CAPITOLO 4

Struttura:

La struttura di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ è riportata in figura.

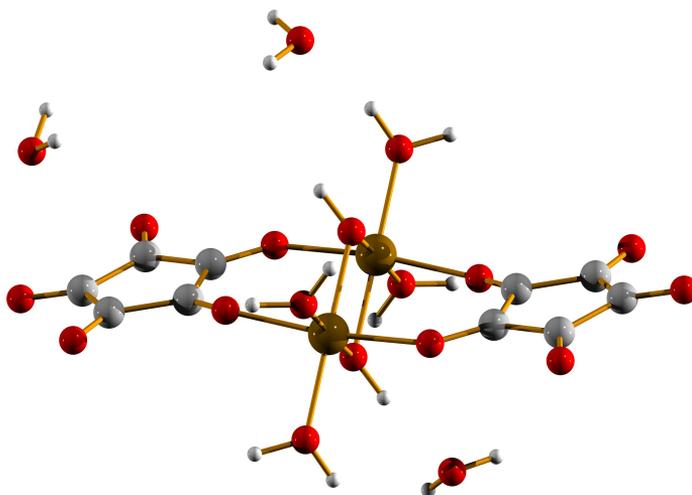


Fig.1: struttura di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Le tre molecole d'acqua di cristallizzazione mancanti nella figura vengono generate per simmetria delle molecole riportate.

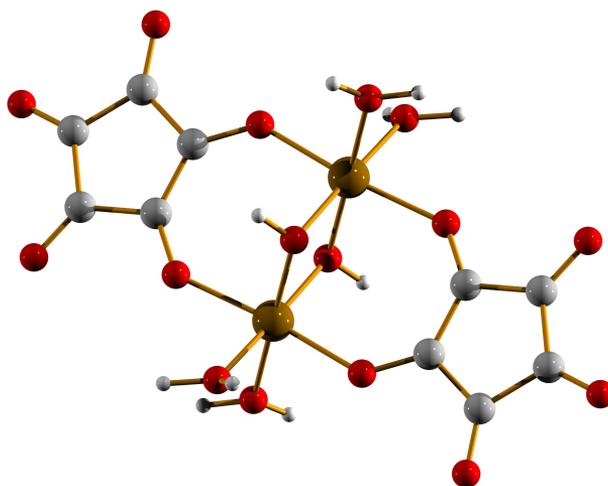


Fig.2: dimero $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2$.

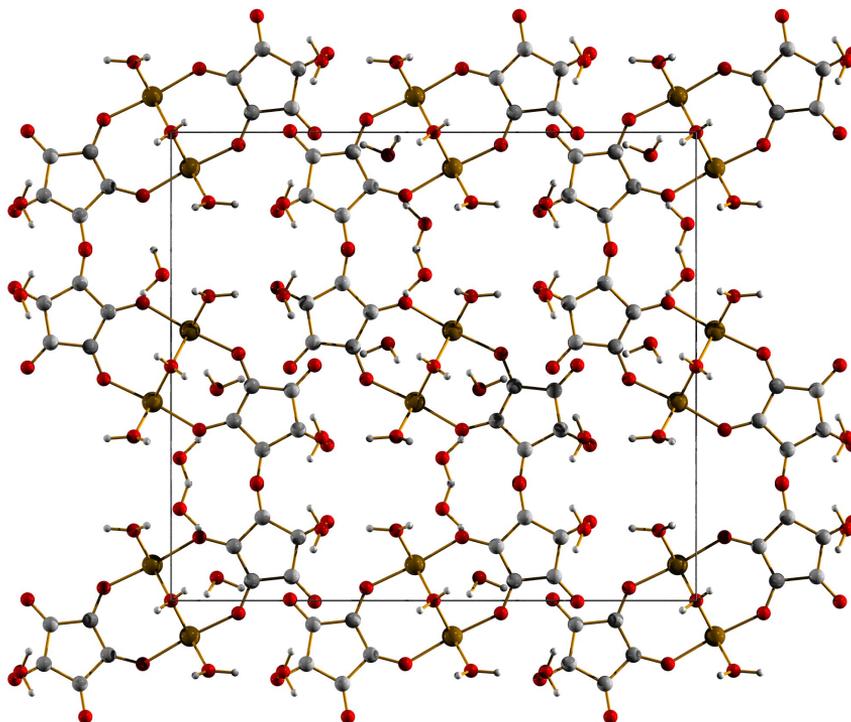


Fig.3: crystal packing $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Il complesso esibisce una struttura dinucleare con due gruppi $\mu\text{-OH}$ idrossido e due leganti $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ a ponte tra due centri metallici con gruppi $\text{C}=\text{O}$ vicinali (modo di coordinazione $\mu\text{-}\kappa^2\text{O}_5$). Questa struttura dinucleare è simile a quella riportata per il legante squarato $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$. La separazione tra i due metalli è di $2.904(2)$ Å, che è al limite inferiore per i complessi di cromo Cr^{3+} dinucleari aventi due gruppi idrossido a ponte ($2.929(3)$ - $3.035(3)$ Å). La geometria ottaedrica per gli ioni Cr^{3+} è completata dalla coordinazione della molecola d'acqua O1w. La distanza di legame Cr-O1w ($1.979(3)$ Å) è significativamente più lunga delle rimanenti distanze di legame Cr-O ($1.941(2)$ - $1.968(4)$ Å). Il metallo giace su un piano di simmetria cristallografico e i due leganti sono disordinati in due posizioni, rispettivamente sopra e sotto il piano.

CAPITOLO 4

Le distanze di legame C(1)-O(1) e C(2)-O(2) sono significativamente più lunghe delle rimanenti come conseguenza della coordinazione del metallo, tabella 2.

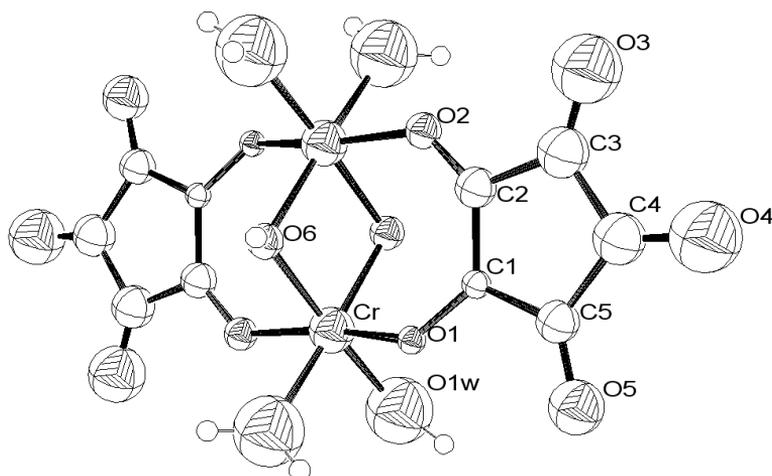


Fig.4:labelling del dimero $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2$.

Il labelling dei rimanenti atomi viene generato per simmetria.

Tabella 2. Distanze (Å) e angoli (deg) più significativi con eds.

$[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
Cr-O(1)	1.944(3)	Cr-O(6)-Cr	96.88(19)
Cr-O(2)'	1.968(4)	O(6)-Cr-O(6)	83.12(18)
Cr-O(6)	1.941(2)	O(1)-Cr-O(2)	174.68(24)
Cr-O(1w)	1.979(3)	C(1)-O(1)-Cr	132.07(15)
C(1)-O(1)	1.32(1)	O(1)-C(1)-C(2)	130.46(14)
C(2)-O(2)	1.283(5)		
C(3)-O(3)	1.215(6)		
C(4)-O(4)	1.232(6)		
C(5)-O(5)	1.226(5)		

Posizioni equivalenti: ' = -x; -y, 1-z

CAPITOLO 4

Le distanze e gli angoli di legame sono leggermente diverse da quelle riportate nella discussione della struttura del $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, questo è dovuto alla presenza nel polimero di numerosi ioni potassio che sono coordinati con gli ossigeni dei due leganti croconato coordinati con gli ioni Cr^{3+} .

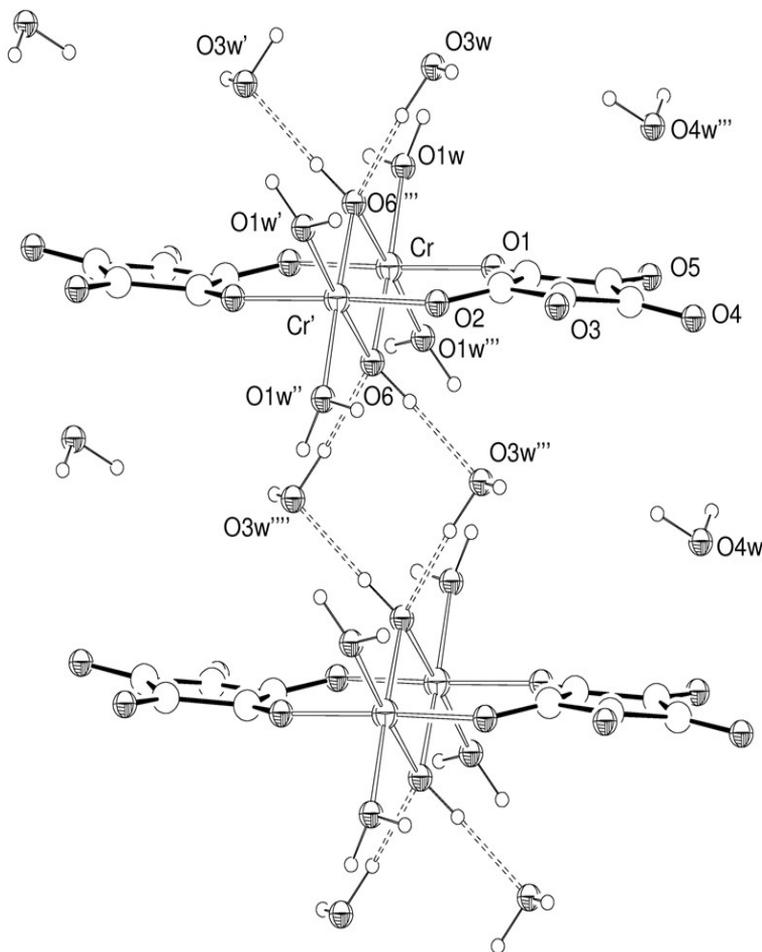


Fig.5: interazioni tra il dimero e le molecole d'acqua di cristallizzazione.

Un estesa rete di legami a idrogeno (HBs) unisce i gruppi idrossido a ponte con due molecole d'acqua simmetriche O3w ($d[\text{O}-\text{O}] = 2.775(3) \text{ \AA}$) determinando l'allineamento delle unità

CAPITOLO 4

dinucleari lungo l'asse cristallografico a. La molecola O1w agisce come un donatore HB rispetto alle molecole O2w e O4w ($d[\text{O}-\text{O}] = 2.696(4)$ and $2.680(5)$ Å), O2w scambia due HBs come donatore con una molecola d'acqua (O3w, $d[\text{O}-\text{O}] = 2.815(5)$ Å) e O(2) ($d[\text{O}-\text{O}] = 2.941(2)$ Å). La molecola O4w scambia due HBs con gli atomi O(3) ($d[\text{O}-\text{O}] = 2.935(6)$ Å) e O(5) ($d[\text{O}-\text{O}] = 2.925(7)$ Å).

➤ Caratterizzazione spettroscopica:

Spettroscopia vibrazionale:

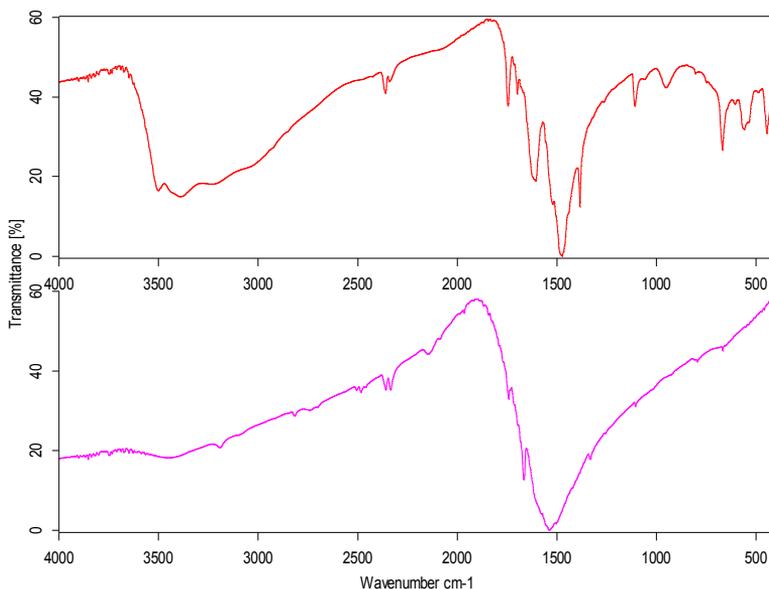


Fig.6: spettri IR in matrice di KBr di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH})_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{C}_5\text{O}_5)$

Lo spettro del dimero presenta un numero maggiore di bande rispetto allo spettro del polimero ma quelle principali non si spostano apprezzabilmente. Probabilmente lo spettro del dimero è più definito a causa della minore complessità della struttura e le bande in più rispetto allo spettro del polimero sono coperte da bande più larghe.

La banda di combinazione cade a 1474 cm^{-1} con una spalla ben evidente a 1523 cm^{-1} ed una banda media a 1385 cm^{-1} , ci sono alcune bande dovute ai carbonili del croconato non

CAPITOLO 4

coordinati a 1746, 1699 ed una molto intensa a 1607 cm^{-1} .

La banda a 1110 cm^{-1} , coperta nello spettro del polimero dal solfato, è una delle bande caratteristiche dei complessi del croconato come quelle, più o meno intense, comprese tra questa e gli 800 cm^{-1} come riportato nella trattazione di West e Niu.

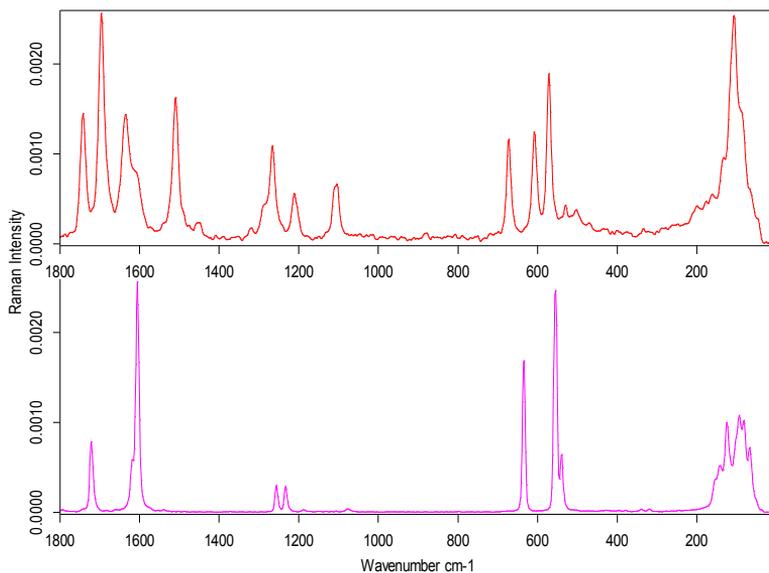


Fig.12: spettri Raman di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{C}_5\text{O}_5)$

Nello spettro Raman del dimero si osservano le bande a 1742 e 1696 cm^{-1} assegnabili ai C-O con parziale carattere di doppio legame, la banda a 1635 cm^{-1} è relativa ai C-O coordinati che presentano carattere endiolico. La banda a 1510 cm^{-1} è analoga alla banda di combinazione C-C e C-O a 1486 cm^{-1} presente nello spettro IR. Ulteriori bande dovute al legante croconato sono facilmente riconoscibili dal confronto diretto degli spettri.

Spettroscopia elettronica:

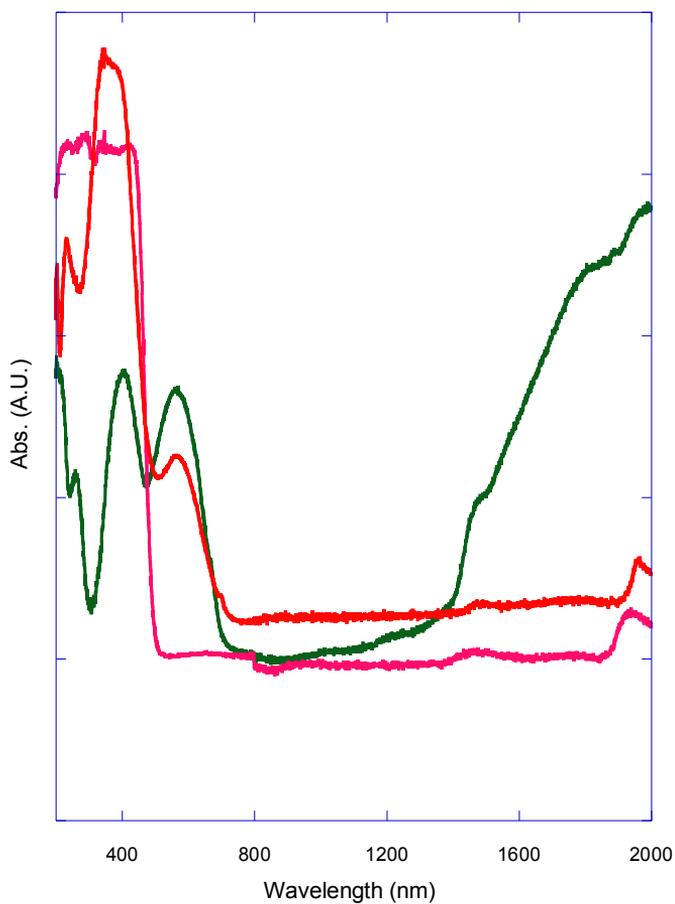


Fig.13: spettri UV-vis-NIR di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2(\text{C}_5\text{O}_5)$ e $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Lo spettro di assorbimento in riflettanza diffusa nella regione dell'UV-visibile è praticamente identico a quello discusso per $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ questo ad ulteriore conferma che si tratta di segnali dominati dallo ione Cr^{3+} .

Suscettività magnetica:

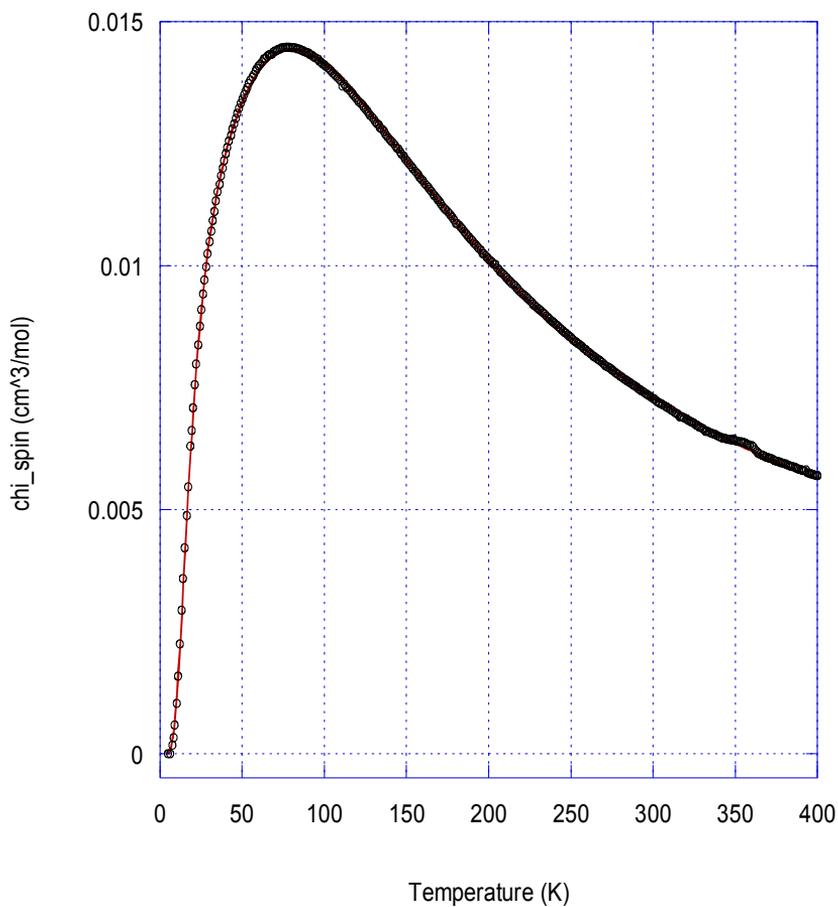


Fig.14: suscettività magnetica di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Il dimerico $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ è paramagnetico a temperatura ambiente e subisce una transizione ad antiferromagnete sotto i 70K, questo comportamento è classico per i dimeri di Cr^{3+} con una struttura simile a questa caratterizzata da due ponti OH.

CAPITOLO 4

Commenti.

Come riportato nell'introduzione di questo capitolo volevamo sintetizzare nuovi complessi ottaedrici basati sul legante croconato per poter essere utilizzati in tempi successivi con la tecnica dell'elettrocristallizzazione con donatori organici della famiglia del TTF arrivare alla segregazione degli stacks.

Il sale $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$ dell'anione ottaedrico $[\text{Ga}(\text{croc})_3]^{3-}$ è stato sintetizzato per la prima volta, è isostrutturale con il già noto $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{croc})_3]$ di cui si è discusso all'inizio.

La sintesi invece che avrebbe dovuto condurre all'anione $[\text{Cr}(\text{croc})_3]^{3-}$ ha portato alla scoperta di due prodotti ignoti del Cr^{3+} con il legante croconato cioè $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2.5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e successivamente $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2$.

La complessità del prodotto polimerico ha portato ad una ipotesi iniziale diversa, la prima formulazione che sembrava più plausibile era $\text{K}_5[\text{Cr}_2(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OH}_2)(\text{OH}_2)_4](\text{C}_5\text{O}_5)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ con un OH a ponte e una molecola d'acqua a ponte, questa ipotesi era supportata da una stechiometria in cui tutti i leganti croconato sono "interi" all'interno dell'unità ripetitiva del polimero e dalle distanze di legame del teorico ponte H_2O leggermente più lunghe di quelle relative al ponte OH:

Cr(1)-OH	1.89(2)	Cr(2)-OH	1.95(2)
Cr(1)-O water	1.96(2)	Cr(2)-O water	2.02(2)

Come si vede in tabella le differenze sono piccole e sono dovute ad una parziale inclinazione dei leganti rispetto al piano teorico che biseca il dimero.

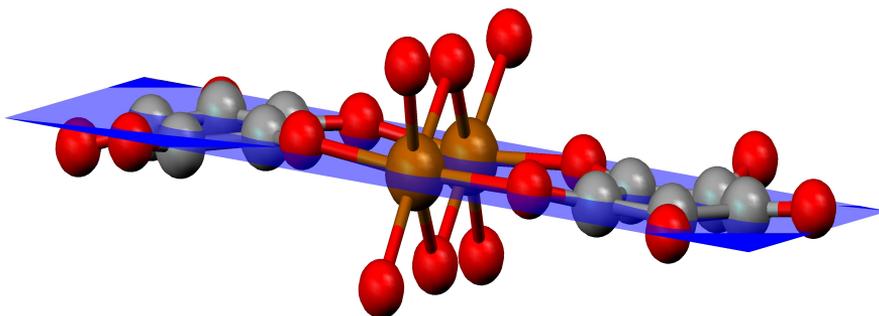


Fig.1: piano di simmetria

gli interni di coordinazioni dei due ioni Cr^{3+} sono leggermente distorti rispetto ad un

CAPITOLO 4

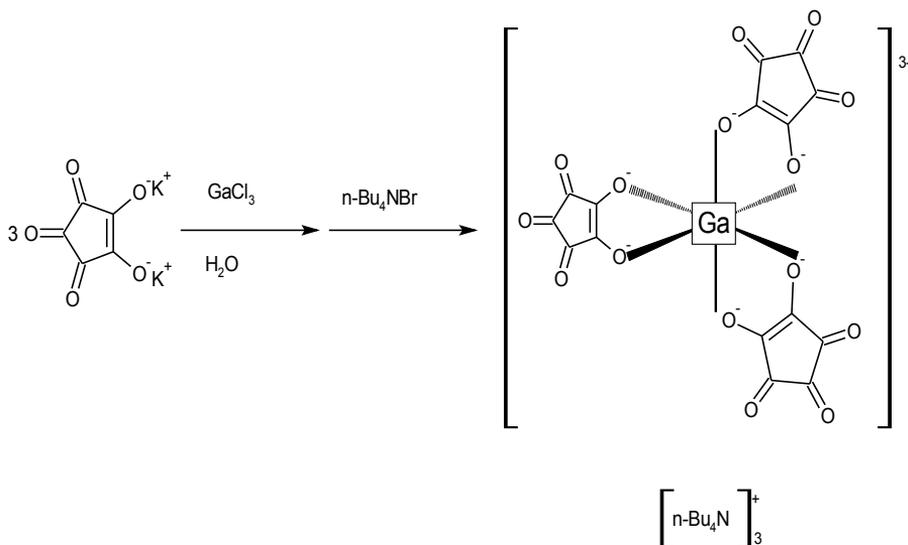
ottaedro regolare.

La sintesi successiva del dimero neutro $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2$ e la susseguente caratterizzazione ha condotto alla conclusione che il polimero è formato dal dimero con croconato di potassio cocristallizzato.

CAPITOLO 4

Sintesi di $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Ga}(\text{croc})_3]$

La sintesi è stata condotta secondo il seguente schema di reazione:



372 mg (1.71 mmol) di $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ sono state aggiunte a 100 mg (0.57 mmol) di GaCl_3 in soluzione acquosa operando in dry bag. Dopo un'ora di agitazione a temperatura ambiente sono state aggiunte 551 mg (1.71 mmol) di $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$. Il precipitato giallo è stato recuperato, lavato con acqua distillata, asciugato e sciolto in acetone. Il prodotto finale precipita per aggiunta di etere etilico.

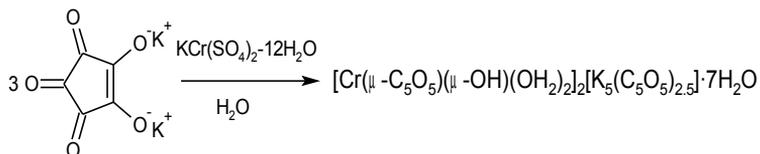
Caratterizzazione .

Analisi elementare: trovata (calcolata) per $\text{C}_{63}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{Ga}$: C = 61.83%, H = 8.44%, N = 3.41% (C = 62.16%, H = 8.94%, N = 3.45%); **IR** (cm^{-1} , pasticca di KBr): 3465br, 3282w, 2962s, 2875s, 2240w, 2169w, 1740w, 1715w, 1677m, 1615s, 1487vs, 1384m, 1163m, 1110w, 1079m, 1031w, 926w, 882m, 804w, 739m, 630m, 552m, 537m, 495m, 446w, 419w.2958m, 2872w, 1697vs, 1643vs, 1559w, 1541w, 1489m, 1457m, 1370vs, 1261s, 1195m, 1178m, 1060m, 905w, 741w, 668w, 470m; **Raman** (cm^{-1}): 2931s, 2875s, 1741m, 1711m, 1675vs, 1615s, 1542m, 1454m, 1356m, 1164m, 1099m, 1082m, 634s, 559s, 510m, 158m, 82s; **UV-vis-nir** (riflettanza su pasticca di KBr, nm): 436, 360, 225.

CAPITOLO 4

Sintesi di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_{2,5}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La sintesi è stata condotta secondo il seguente schema di reazione:



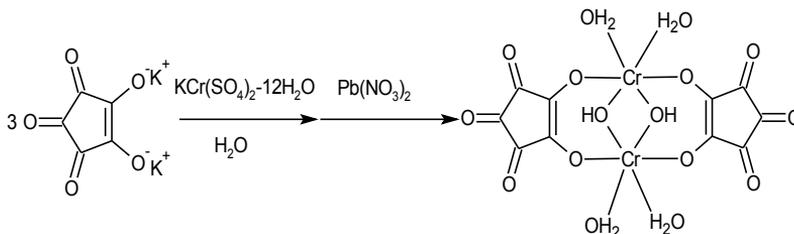
(100 mg, 0.46 mmol) di $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ sono state aggiunte a (77 mg, 0.15 mmol) di $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in poca acqua. La soluzione è stata riscaldata all'ebollizione per un ora, il colore è passato dal verde tenue iniziale ad un verde cupo. La soluzione così ottenuta è stata evaporata a temperatura ambiente, dopo alcuni giorni si recuperano dalla soluzione dei cristalli marroni del prodotto che possono essere lavati in acqua fredda per allontanare il solfato di potassio che si forma come prodotto secondario della reazione.

Caratterizzazione.

IR (cm^{-1} , pasticca di KBr): 3421br, 1726m, 1611s, 1473vs, 1111s, 664w, 640m, 618m, 567w, 496w; **Raman** (cm^{-1} , diluito in KBr): 1734s, 1683s, 1607s, 1494m, 1366m, 1273m, 1227m, 1177m, 1109m, 1088m, 665m, 642m, 590m, 561s, 533m, 304w, 129s, 104s; **UV-vis-nir** (riflettanza su pasticca di KBr, nm): 567, 372, 238.

Sintesi di $[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La sintesi è stata condotta secondo il seguente schema di reazione:



(100 mg, 0.46 mmol) di $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5$ sono state aggiunte a (77 mg, 0.15 mmol) di $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e (99 mg, 0.30 mmol) di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in poca acqua. All'aggiunta del nitrato di piombo si forma immediatamente il solfato di piombo che precipita come polvere giallo chiaro. La soluzione è stata riscaldata all'ebollizione per un ora, il colore è passato dal verde tenue iniziale ad un verde cupo, viene poi filtrata per allontanare il solfato di piombo

CAPITOLO 4

formatosi. La soluzione così ottenuta è stata evaporata a temperatura ambiente, dopo alcuni giorni si recuperano dalla soluzione dei cristalli rosso arancio scuro del prodotto che possono essere lavati in acqua fredda per allontanare i prodotti secondari della reazione. Il prodotto si scioglie in etanolo e viene ricristallizzato per evaporazione lenta.

Caratterizzazione.

IR (cm^{-1} , pasticca di KBr): 3392br, 1746m, 1699m, 1607w, 1474vs, 1385s, 1110m, 954w, 669m, 606w, 559m, 445m, 419m; **Raman** (cm^{-1} , diluito in KBr): 1742s, 1696vs, 1635s, 1510s, 1266m, 1211m, 1104m, 672m, 608m, 572s, 530w, 106vs; **UV-vis-nir** (riflettanza su pasticca di KBr, nm): 567, 372sh, 348, 238, 204.

Bibliografia.

- [1] L. Gmelin, *Ann.*, 37, **1841**,58.

CAPITOLO 4

- [2] G. M. A., Junqueira et al., *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)*, 3, **2001**, 3499.
- [3] R. West et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, **1963**, 2586.
- [4] S. Curreli et al., *Inorg. Chim. Acta*, 359, **2006**, 1177.
- [5] C. J. Gomez Garcia et al., *Chem. Commun.*, **2006**, 4931.
- [6] J. P. Chesick et al., *Acta Cryst., Sect. B*, 37, 1981, 1076.
- [7] J. D. Dunitz et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, (2001) 1779-1780.

CAPITOLO 5

Conclusioni e prospettive future.

- ✓ Sono stati sintetizzati nuovi sali basati su conduttori molecolari della famiglia del TTF e complessi inorganici quadrato planari. Per alcuni di questi sali la cui caratterizzazione è ancora parziale è auspicabile la conclusione di questa per avere una visione d'insieme delle proprietà di questa famiglia di materiali basati su complessi di ditiocroconato. I sali già pienamente caratterizzati richiedono un approfondimento dal punto di vista dei calcoli teorici per chiarire meglio le proprietà. È auspicabile trovare nuove condizioni di sintesi per avere cristalli di qualità superiore per affinare i dati fin qui accumulati.
- ✓ È stato sintetizzato il nuovo sale $(TBA)_3[Ga(croc)_3]$ che adesso deve essere accoppiato con i donatori organici della famiglia del TTF sulla scia dei buoni risultati ottenuti con l'analogo $(TBA)_3[Fe(croc)_3]$. Le sintesi sono già state avviate ma i dati finora raccolti vanno approfonditi e non sono stati presentati in questa tesi.
- ✓ Il dimero del cromo deve essere deprotonato per poter reagire con i donatori organici della famiglia del TTF, analoghi dimeri presenti in letteratura vengono deprotonati facilmente. Sono già in corso delle prove.
- ✓ Per allargare questa classe di materiali è auspicabile l'utilizzo di altri donatori organici diversi da ET e TTF. È già stato usato il DMET con il quale sono già stati usati alcuni dei complessi presentati in questa tesi, i prodotti ottenuti sono stati caratterizzati parzialmente dal punto di vista spettroscopico ma ancora non sono stati ottenuti monocristalli di qualità adatta per analisi di tipo strutturale. Questi risultati preliminari non sono stati presentati per la mancanza di una casistica di confronto, in letteratura si riscontrano solo sali tra il DMET e piccoli anioni inorganici generalmente lineari o tetraedrici. Ultimamente è stato presentato il primo sale tra il DMET e un complesso di cromo.