



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale In Chimica

Tesi di Laurea

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Calcoli computazionali sulla chimica di coordinazione dello ione trimetilsolfonio

Relatore

Prof. Marco Bortoluzzi

Laureando

Daniele Velcani

Matricola 808019

Anno Accademico

2012/ 2013

Indice

1- Introduzione	1
1.1- Chimica di coordinazione delle fosfine e congeneri	1
1.2- Chimica computazione sul sistema M-P	6
1.3- Lo ione solfonio	10
1.4- Il catione solfonio in chimica di coordinazione	12
2- Scopo della tesi	18
3- Calcoli computazionali	19
3.1- Modelli molecolari	19
3.2- Geometrie d'equilibrio e energie di dissociazione	21
3.3- Funzionali DFT	24
3.4- Calcoli Hartree-Fock	27
3.5- Basis set	27
3.6 Modelli di solvatazione	28
3.7 Analisi di popolazione	29
3.8 Proton affinity	30
4- Risultati e discussione	32
4.1- Trimetilsolfonio e trimetilfosfina	32
4.2- Complessi d^{10} lineari	35
4.3- Complessi d^{10} tetraedrici	46
4.4- Complessi d^8 planari quadrati	49
4.5- Complessi d^6 ottaedrici	58
4.6- Reattività dello ione trimetilsolfonio coordinato	68
5- Conclusioni	73
6- Bibliografia	74

1. INTRODUZIONE

1.1 Chimica di coordinazione delle fosfine e congeneri.

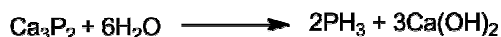
I composti trivalenti di fosforo sono stati ampiamente studiati come leganti ed hanno contribuito in modo determinante allo sviluppo della chimica di coordinazione [1]. La presenza di una coppia elettronica non condivisa, disponibile per la formazione di nuovi legami di tipo dativo, porta ad una geometria del fosforo di tipo piramidale, come nelle corrispondenti ammine. Diversi aspetti fondamentali differenziano però la chimica di coordinazione delle fosfine rispetto a quella delle ammine, tra cui la maggiore polarizzabilità della struttura elettronica di valenza, la presenza di orbitali d vuoti a bassa energia, l'assenza di inversione "a ombrello" della configurazione in condizioni ordinarie [2]. Esistono al contrario maggiori analogie tra la chimica delle fosfine e quella dei congeneri a base degli altri elementi del gruppo 15, ovvero arsenico, antimonio e bismuto.

I metodi per la sintesi dei leganti a base di fosforo(III) sono stati ampiamente studiati da McAuliffe [3], Gilheany e Mitchell [4] e più recentemente da Quin [5].

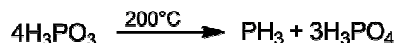
La più semplice delle fosfine è $[\text{PH}_3]$, è un gas incolore estremamente velenoso ed altamente reattivo con stabilità termica intermedia tra quella di $[\text{NH}_3]$ e quella di $[\text{AsH}_3]$. Esistono diversi metodi di preparazione, i principali dei quali sono riassunti in Figura 1.

INTRODUZIONE

1. Idrolisi di un fosfuro metallico.



2. Pirolisi dell'acido fosforoso a 205-210°C.



3. Sintesi e idrolisi alcalina di PH_4I



4. Riduzione di PCl_3 con LiH



5. Reazione tra P_4 e idrossido di potassio (processo industriale)

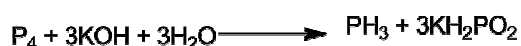


Figura 1: vie sintetiche per la preparazione di $[\text{PH}_3]$.

La fosfina ha, come atteso, una struttura piramidale, con una distanza di legame P-H di 142 pm ed angolo di legame H-P-H di 93.6° . Il punto di fusione è pari a -135.5°C e il punto di ebollizione è -87.7°C . Il momento dipolare è 0.58 D. La frequenza di inversione è circa 4000 volte minore rispetto a quella di $[\text{NH}_3]$, dato che la barriera energetica è di 155 kJ mol^{-1} contro i 24.7 kJ mol^{-1} di $[\text{NH}_3]$. Diversamente dall'ammoniaca, $[\text{PH}_3]$ è piuttosto insolubile in acqua a pressione atmosferica mentre è più solubile in liquidi organici come $[\text{CS}_2]$, $[\text{CCl}_4]$ e $[\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}]$. La chimica di coordinazione di $[\text{PH}_3]$ è molto limitata, ma studi teorici suggeriscono che la σ -donazione sia supportata da una relativamente debole acidità π [6].

Una classe importante di fosfine è costituita dalle alofosfine $[\text{PX}_3]$, la più comune delle quali è la triclorofosfina $[\text{PCl}_3]$, che si prepara per reazione diretta tra fosforo bianco $[\text{P}_4]$ e $[\text{Cl}_2]$ [7]. Un'altra importante trihalogenofosfina è la trifluorofosfina $[\text{PF}_3]$, che si ottiene per azione di $[\text{CaF}_2]$, $[\text{ZnF}_2]$ o $[\text{AsF}_3]$ su $[\text{PCl}_3]$.

$[\text{PF}_3]$ è un liquido incolore ed inodore e non fuma all'aria. Questo composto è molto pericoloso in quanto forma un complesso stabile con l'emoglobina [8]. La somiglianza di $[\text{PF}_3]$ e $[\text{CO}]$ come leganti venne rilevata per la prima volta da J. Chatt

INTRODUZIONE

[9] ed oggi sono noti molti complessi con gli elementi di transizione in particolare in basso stato di ossidazione [10], come $[\text{Ni}(\text{CO})_n(\text{PF}_3)_{4-n}]$ ($n=0-4$), $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{CoH}(\text{PF}_3)_4]$. Composti contenenti legami M-PF₃ si possono sintetizzare per reazione di sostituzione, per fluorurazione di complessi di PCl₃ o per reazione diretta con metalli a temperature e pressioni elevate.

[PCl₃] è un comune materiale di partenza per la sintesi di diversi altri composti trivalenti del fosforo e la reazione più usuale è la sostituzione nucleofila, alla base della preparazione di molti altri composti contenenti legami P-C, P-O, P-N e P-H. Nucleofili usuali per la formazione di legami P-C sono reattivi di Grignard, organoalchili, organocuprati e composti organometallici di zinco. Legami P-arile si possono ottenere convenientemente facendo reagire [PCl₃] con un idrocarburo aromatico in presenza di un acido di Lewis. Legami P-O e P-N si formano facendo reagire [PCl₃] con opportuni alcoli o ammine in presenza di basi. I legami P-H si possono ottenere a partire da P-X per reazione con alluminio-idruri o silani. [11-13]. L'aggiunta al doppio legame carbonio-carbonio del legame P-H è un altro modo per ottenere composti di fosforo(III) con legami P-C [14,15].

La classe più ampia e più studiata dei composti del fosforo(III) in chimica di coordinazione ed organometallica è quella costituita dalle fosfine terziarie [PR₃]. Questi leganti sono di tipo *soft* e sono adatti a stabilizzare una gran varietà di composti di elementi del blocco d, con l'eccezione di centri metallici eccessivamente elettrone-poveri. Le fosfine offrono inoltre la possibilità di poter ampiamente modulare le caratteristiche steriche ed elettroniche scegliendo opportunamente i sostituenti R. Il parametro sterico più impiegato è l'angolo conico (θ), che fornisce una misura dello spazio occupato dal legante in prossimità del centro metallico (Figura 2 e Tabella 1). Per le fosfine polidentate risulta inoltre importante il *bite angle*, ovvero l'angolo P-M-P. Fosfine mono- e polidentate sono probabilmente i leganti più utilizzati per la stabilizzazione di composti di coordinazione ed organometallici di interesse in catalisi omogenea. L'influenza di

INTRODUZIONE

variazioni elettroniche e steriche sull'attività catalitica dei corrispondenti complessi è oggetto di continuo studio.

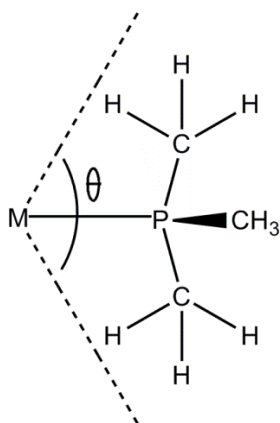


Figura 2: parametro sterico: angolo conico (θ).

Tabella 1: angoli conici di alcuni leganti fosfinici

Legante	Angolo θ ($^\circ$)
PH ₃	76
PF ₃	104
PMe ₃	115
PCl ₃	124
PEt ₃	128
PBr ₃	131
PPh ₃	145
PCy ₃	170
P(t-Bu) ₃	182
P(C ₆ F ₅) ₃	184
P(2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂) ₃	212

Il legame tra la fosfina e il metallo avviene sulla base di una σ -donazione di densità elettronica dal doppietto non condiviso dell'atomo di fosforo ad un orbitale vuoto del centro metallico. Tale legame può essere rinforzato sinergicamente dalla retrodonazione π metallo-legante. Gli orbitali donatori sono solitamente orbitali d pieni di opportuna simmetria, mentre gli orbitali accettori possono essere orbitali 3d vuoti del fosforo o, più comunemente, legami σ^* P-C. La capacità di dare

retrodonazione π dipende dalla natura di R e segue l'ordine $[PR_3] \approx [P(NR_2)_3] < [PAr_3] < [P(OR)_3] < [P(OAr)_3] < [PCl_3] < [PF_3]$. L'acidità π di $[PF_3]$ è comparabile con quella del monossido di carbonio.

La σ -donazione e la π -retrodonazione di diverse fosfine vengono confrontate sperimentalmente sulla base delle frequenze di stiramento dei carbonili nel complesso $[Ni(CO)_3L]$ (L = fosfine), preso come modello. La σ -donazione $P \rightarrow M$ porta ad un aumento della densità elettronica sul centro metallico, compensata da un aumento della retrodonazione π dei [CO], i quali esibiscono un abbassamento delle frequenze di stiramento C-O. La retrodonazione π $M \rightarrow PR_3$ compete con quella $M \rightarrow CO$ e comporta un innalzamento delle frequenze vibrazionali carboniliche [16].

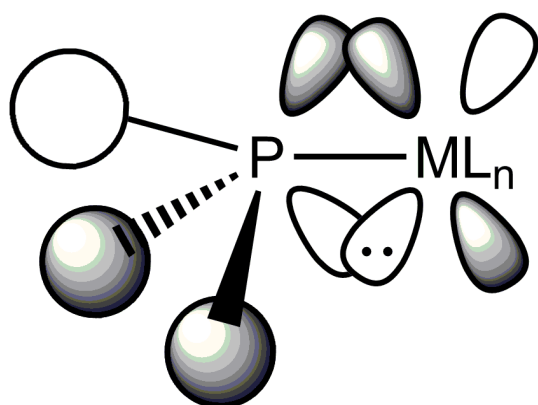


Figura 3: retrodonazione π metallo-fosfina su orbitali σ^* P-C.

Per quanto concerne i congeneri delle fosfine a base degli elementi più pesanti del gruppo 15, va notato che la chimica di coordinazione di leganti arsinici risale ad oltre 100 anni fa, con l'isolamento di complessi di Pd, Pt e Au, e che le arsine sono state sintetizzate e studiate prima degli analoghi composti del fosforo principalmente per via della maggiore stabilità all'aria. Le fosfine sono state in seguito maggiormente indagate per via della maggiore capacità coordinante e del vantaggio offerto dalla spettroscopia ^{31}P NMR per la caratterizzazione dei composti [17-23].

La chimica di coordinazione delle stibine ha ricevuto una minor attenzione rispetto a quella degli analoghi composti di fosforo e arsenico ed è stata in gran parte

limitata a metalli *soft*. I complessi di bismutine sono relativamente rari vista la debole capacità donatrice del bismuto e l'instabilità del legame Bi-C. In generale, le capacità σ -donatrici e π -accettrici diminuiscono scendendo lungo il gruppo, come ampiamente dimostrato da studi spettroscopici. I composti di As, Sb, e Bi hanno quindi una più limitata utilità come leganti rispetto agli analoghi di P [18,24-26].

1.2 Chimica computazionale sul sistema M-P.

Negli ultimi dieci anni la ricerca in chimica di coordinazione e organometallica è stata fortemente supportata da studi teorici che hanno portato alla comprensione del meccanismo di reazione di molti processi [27-31]. Diversi complessi fosfinici di elementi di transizione sono stati studiati dal punto di vista computazionale e alcuni esempi sono di seguito riportati.

Il legame Ru-P, che è alla base dei catalizzatori di Grubbs, ha ricevuto particolare attenzione. Un esempio è dato dal lavoro di Jordaan e Vosloo [32] i quali, usando la teoria del funzionale di densità, hanno studiato il meccanismo della reazione di metatesi dell'1-ottene in presenza di catalizzatori di Grubbs quali $[\text{RuCl}_2(\text{L})\text{P}(\text{Cy})_3(=\text{ChPh})]$ (L= $[\text{P}(\text{Cy})_3]$ o H_2Imes , struttura I in Figura 4) e $[\text{RuCl}(\text{L})(\text{O}^{\wedge}\text{N})(=\text{CHPh})]$ (L= $[\text{P}(\text{Cy})_3]$ o $[\text{H}_2\text{IMes}]$ e $\text{O}^{\wedge}\text{N}=1-(2'\text{-piridinil-cicloesano-1-olato})$, struttura II in Figura 4). L'ottimizzazione geometrica e l'energia di attivazione dei vari *steps* del meccanismo di reazione sono stati eseguiti utilizzando il funzionale PW91 con un *basis set* di tipo DNP. I risultati computazionali suggeriscono che sia la dissociazione della fosfina che del legante bi-dentato $\text{O}^{\wedge}\text{N}$ giocano un ruolo importante nelle reazioni di metatesi di olefine. Benitez [33] ha utilizzato invece il funzionale DFT ibrido M06 per calcolare l'energia di dissociazione del legame Ru- PCy_3 in un catalizzatore di Grubbs, trovando un ottimo accordo con i dati sperimentali.

INTRODUZIONE

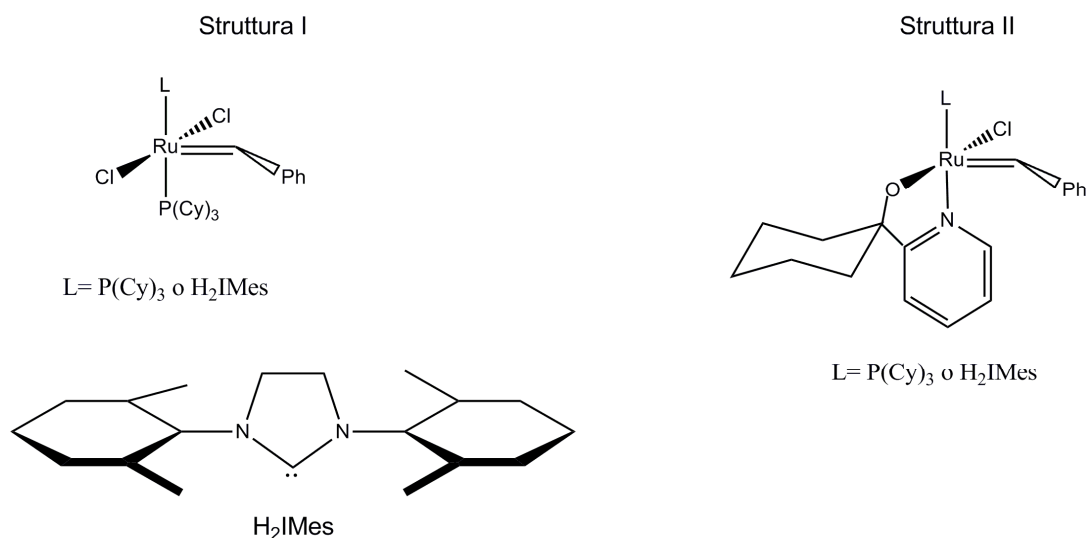


Figura 4: catalizzatori di Grubbs studiati da Jordaan e Vosloo.

Minenkov, Occhipinti e Jensen [34] hanno studiato la dissociazione di fosfine nei complessi $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(=\text{CHPh})]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{n-Bu})_3)_2]$ e $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PEt}(\text{Ph})_2)_2]$ con l'utilizzo di diversi funzionali DFT ibridi, confrontando poi i risultati. I dati migliori sono stati ottenuti con i funzionali della famiglia M06.

Utilizzando sempre la teoria DFT è stato possibile studiare le proprietà donatrici e accettrici di fosfine bidentate in complessi quali $[\text{NiX}_2(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)]$, dove $\text{X} = \text{H}, \text{CO}$, $n = 1-3$ e $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CF}_3, \text{Et}, \text{i-Pr}, \text{t-Bu}, \text{Ph}, \text{OMe}, \text{F}$ (Figura 5). Tali proprietà sono state razionalizzate attraverso il parametro elettronico di Tolman.

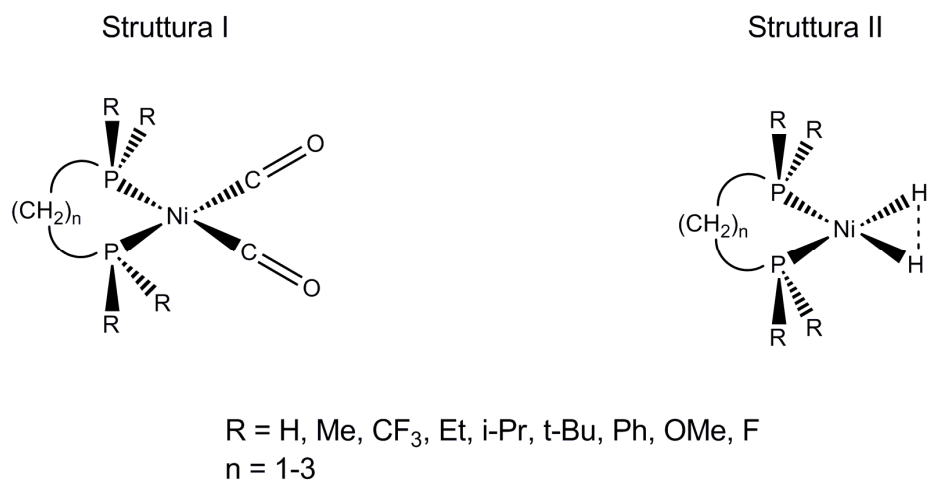


Figura 5: strutture di complessi di Ni di tipo $[\text{Ni}(\text{P-P})(\text{CO})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{P-P})(\eta^2\text{-H}_2)]$.

Da questo studio è emerso che l'interazione Ni-diidrogeno (struttura II Figura 5) è formata da un legame di tipo tre centri due elettroni. I diagrammi degli orbitali molecolari e le energie di decomposizione hanno indicato che si ha un maggior contributo di retrodonazione dal centro metallico ad H₂ quando si utilizzano fosfine con sostituenti elettron-donatori, mentre si un maggior contributo di σ -donazione da H₂ a metallo utilizzando fosfine con sostituenti elettron-attrattori [35].

Per mezzo di calcoli DFT è stato studiato anche il meccanismo di isomerizzazione di 1,2-(P_{eq}-S_{eq})-Os₃(CO)₁₀(Ph₂PCH₂CH₂SMe) a 1,1-(P_{eq}-S_{ax})-Os₃(CO)₁₀(Ph₂PCH₂CH₂SMe) (Figura 6) ed è stato proposto che questa reazione avvenga attraverso un meccanismo a tre *steps* di tipo non dissociativo in cui la fosfina ha funzione solo di legante spettatore. I parametri di attivazione sono in accordo con i dati sperimentali [36].

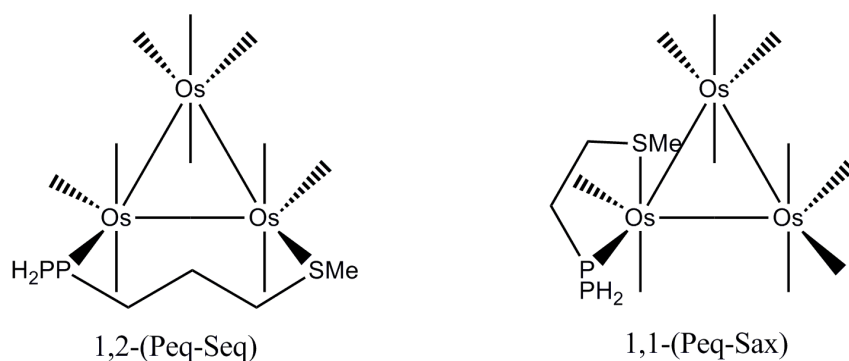
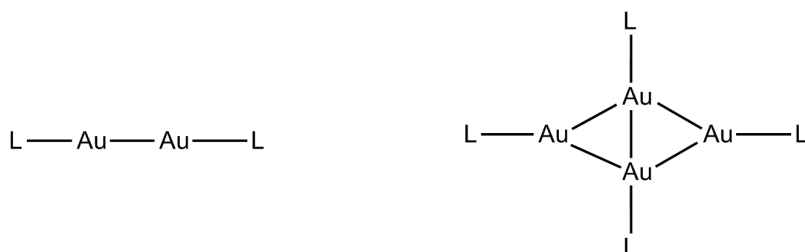


Figura 6: strutture di 1,2-(P_{eq}-S_{eq})-Os(CO)₁₀(Ph₂PCH₂CH₂SMe) e 1,1-(P_{eq}-S_{ax})-Os(CO)₁₀(Ph₂PCH₂CH₂SMe)

Particolare attenzione è stata rivolta inoltre al legame Au-P per via delle recenti applicazioni catalitiche di diversi complessi fosfinici di oro e per il crescente sviluppo di sistemi nanostrutturati. Un esempio è dato dal lavoro di Goel, Velizhanin, Piryatinski, Tretiak e Ivanov [37] i quali, usando la teoria del funzionale di densità, hanno studiato l'influenza di quattro leganti donatori come [NH₃], [NMe₃], [PH₃], [PMe₃] sulla struttura geometrica ed elettronica di piccoli *cluster* d'oro ([Au₂L₂] e [Au₄L₄] in Figura 7), sia in *gas phase* che in soluzione. Dallo studio, che suggerisce

INTRODUZIONE

una affidabile metodologia quanto-meccanica per modellare piccoli *cluster* di metalli nobili, è emerso che l'ordine delle energie di legame Au-L segue l'ordine $[\text{NMe}_3] \approx [\text{NH}_3] < [\text{PH}_3] < [\text{PMe}_3]$.



$\text{L} = \text{NH}_3, \text{NMe}_3, \text{PH}_3, \text{PMe}_3$

Figura 7: struttura di *cluster* d'oro di tipo $[\text{Au}_2\text{L}_2]$ e $[\text{Au}_4\text{L}_4]$ ($\text{L} = [\text{NH}_3], [\text{NMe}_3], [\text{PH}_3], [\text{PMe}_3]$).

Utilizzando sempre la teoria DFT Yu *et al.* [38] hanno confrontato la precisione di diversi funzionali (B3LYP, TPSS, M06) nel predire la forza del legame Au-P in $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ ($\text{PR}_3 = [\text{PPh}_3], [\text{PCy}_3], [\text{PCy}_2\text{Ph}], [\text{P}(\text{OPH})_3]$) e del legame Au-S in $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ (THT=tetraidrotiofene). Dallo studio è emerso che il funzionale TPSS fornisce le migliori correlazioni con i risultati sperimentali disponibili.

Con l'utilizzo della teoria DFT è stato studiato il complesso $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)]$ [39], che è un noto antitumorale (Figura 8). In questo complesso lo ione cloruro è leggermente al di fuori della sfera di coordinazione, con conseguente rafforzamento dei legami Au-P. L'ottimizzazione del complesso a livello DFT ha portato a dei risultati che sono in buon accordo con i dati sperimentali.

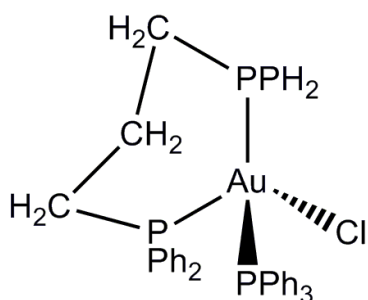


Figura 8: struttura di $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)]$.

Sempre basandosi sulla teoria DFT Ariafard, Asadollah, Ostadebrahim, Rajabi e Yates [40] hanno studiato la reazione dei dieni 1,5 con alcoli in presenza del catalizzatore $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Sono stati confrontati i meccanismi di reazione per un diene 1,5 e un analogo diene dove però l'atomo di carbonio in posizione 3 è sostituito da un atomo di silicio e sono state evidenziate significative differenze concernenti gli intermedi di reazione.

1.3 Lo ione solfonio.

Il più semplice ione solfonio è $[\text{SH}_3]^+$, acido coniugato del solfuro di idrogeno H_2S . È possibile sintetizzare questo catione per protonazione di H_2S con il superacido $\text{HF}-\text{SbF}_5$, con formazione del sale stabile di $[\text{SH}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ con resa quantitativa (Figura 9).

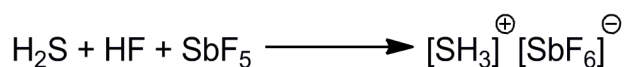


Figura 9: sintesi di $[\text{SH}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$.

I cationi solfonio più comuni sono ioni carichi positivamente caratterizzati da tre sostituenti organici legati a un atomo di zolfo vengono indicati con la formula generale $[\text{SRR}'\text{R}'']^+$. Gli ioni solfonio sono isoelettronici alle fosfine e hanno anch'essi una struttura piramidale che non subisce inversione di configurazione in condizioni ordinarie. I sali di solfonio possono essere preparati per reazione tra un solfuro e un alogenuro alchilico, come mostrato in figura 10 [41].

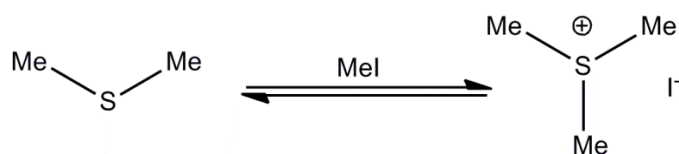


Figura 10: sintesi di $[\text{SMe}_3]^+$ utilizzando come reagenti $[\text{SMe}_2]$ e $[\text{MeI}]$.

INTRODUZIONE

Per la sintesi di sali di solfonio da solfuri meno reattivi di $[SMe_2]$, per esempio con gruppi R più ingombranti, può essere necessario utilizzare agenti alchilanti più forti e controioni non nucleofili. Ad esempio, un reagente utile per la sintesi di sali di solfonio è $[Me_3O]^+[BF_4]^-$, noto come sale di Meerwein (Figura 11).

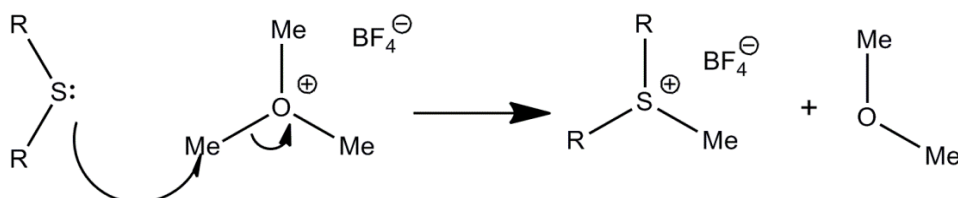


Figura 11: sintesi di un sale di solfonio con l'utilizzo del sale di Meerwin.

La chimica organica dei sali di solfonio si basa su due aspetti fondamentali:

- I cationi solfonio possono fungere da alchilanti e la reazione con un opportuno nucleofilo porta alla formazione di un solfuro neutro. Un esempio particolare del comportamento come specie elettrofila degli ioni solfonio è riportato in Figura 12.
- i cationi solfonio possono essere deprotonati per dare ilidi di zolfo. Gli atomi di idrogeno prossimi all'atomo di zolfo sono più acidi di quelli di un tioetere a causa della carica positiva della molecola. Per questo motivo la deprotonazione può avvenire in modo relativamente semplice, con formazione di un doppio legame di tipo $d_{\pi}-p_{\pi}$ (Figura 13) [42].

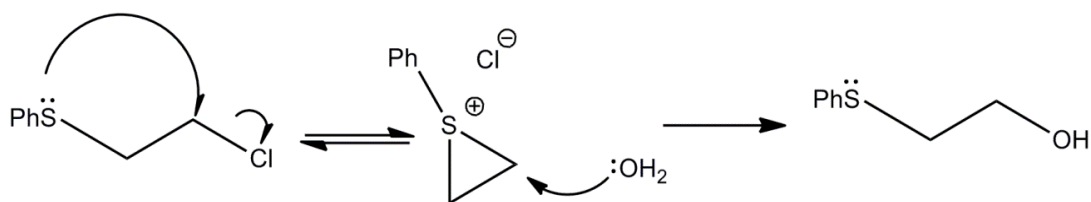


Figura 12: formazione del sale di solfonio $[S(CH_2CH_2)Ph]Cl$ e attacco nucleofilo da parte di H_2O .

INTRODUZIONE

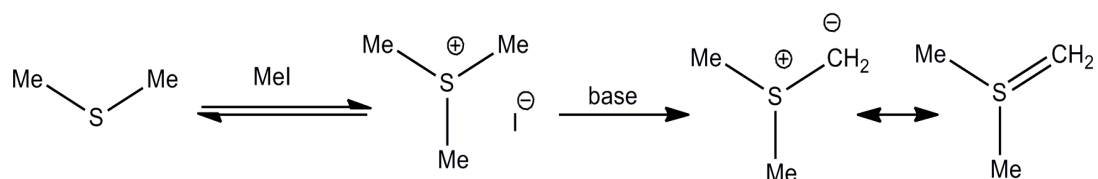


Figura 13: formazione di una ilide di zolfo.

Le ilidi di zolfo reagiscono con i composti carbonilici come le analoghe ilidi di fosforo (reazione di Wittig), ma il meccanismo di reazione e i prodotti che si ottengono sono diversi, come rappresentato in Figura 14. Le ilidi di fosforo danno alcheni, mentre le ilidi di zolfo danno epossidi. Il differente comportamento è attribuibile alla diversa forza dei legami $\text{P}=\text{O}$ e $\text{S}=\text{O}$; ad esempio, la forza del legame $\text{P}=\text{O}$ in $\text{PH}_3\text{P}=\text{O}$ è di 529 kJ mol^{-1} , mentre quella del legame $\text{S}=\text{O}$ in $\text{PH}_2\text{S}=\text{O}$ è pari a 367 kJ mol^{-1} [43].

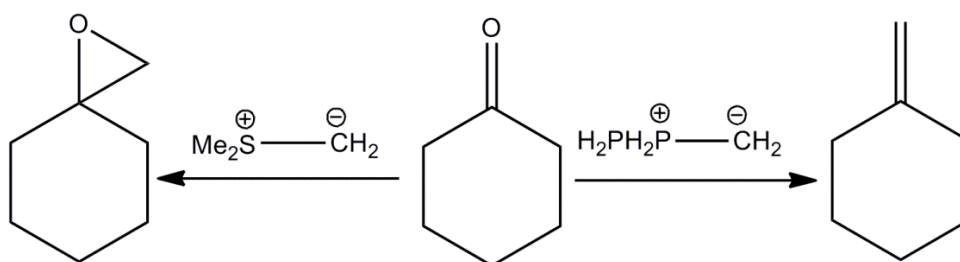


Figura 14: reazione tra cicloesanoone e un'ilide di fosforo o di zolfo

I cationi solfonio trovano impiego in chimica organica anche per la sintesi di molecole chirali, visto la loro impossibilità di dare inversione di configurazione[44].

1.4 Il catione solfonio in chimica di coordinazione.

Gli ioni solfonio possono essere utilizzati in linea di principio come leganti in chimica di coordinazione, data la presenza di un doppietto non condiviso sull'atomo di zolfo, per quanto una riduzione della capacità σ -donatrice rispetto alle fosfine sia

attendibile per via della carica positiva. In linea di principio nei composti di coordinazione dello ione solfonio l'interazione M-S può essere rafforzata dalla retrodonazione π ed è stato ipotizzato che lo zolfo utilizzi i suoi orbitali 3d vuoti per accettare densità elettronica dal centro metallico [45].

I complessi di ioni solfonio possono essere sintetizzati secondo due vie:

- *on site*, mediante alchilazione della coppia di elettroni non coordinata di una molecola di dialchilsolfuro (Figura 15)[46].

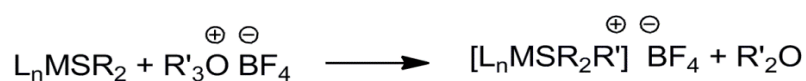


Figura 15: sintesi *on site* dello ione solfonio coordinato.

- sostituzione di un legante labile ad opera di $[SR_3]^+$ (Figura 16)[47].

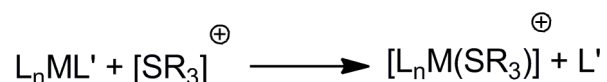


Figura 16: Sintesi del sale di solfonio per sostituzione del legante.

Il numero di composti noti aventi ioni solfonio come leganti è estremamente ridotto, in particolare se confrontato con i complessi fosfinici. I centri metallici per i quali sono noti complessi con $[SR_3]^+$ hanno configurazione elettronica d^6 a basso spin. Nel 1976 sono stati riportati i primi prodotti di alchilazione di solfuri coordinati, utilizzando $[(CH_3)_3O]^+[BF_4]^-$ o $[CH_3OSO_2]^+[F]^-$ come agenti mutilanti e $[Mn(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(SMe_2)]$, $[Mn(\eta^5-CH_3C_5H_4)(CO)_2(SMe_2)]$, $[Mn(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(SPhMe)]$ e $[Cr(\eta^6-C_6H_6)(CO)_2(SMe_2)]$ come precursori (Figura 17). L'innalzamento delle frequenze di stiramento carboniliche causato dall'alchilazione del solfuro è stato interpretato sulla base di una aumentata retrodonazione π da parte del gruppo S-donatore coordinato [48].

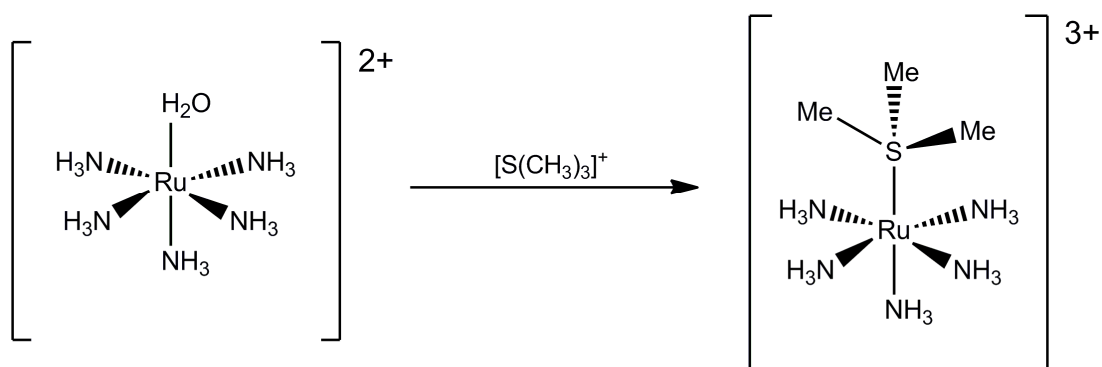


Figura 18: Sintesi e struttura del complesso $[\text{RuS}(\text{CH}_3)_3(\text{NH}_3)_5]^+$.

il complesso $[\text{Mn}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))(\text{CO})_2]^+$ è stato caratterizzato attraverso la tecnica della diffrazione dei raggi X [50]. La struttura è riportata in Figura 19 e le principali distanze di legame vengono riportate in Tabella 2.

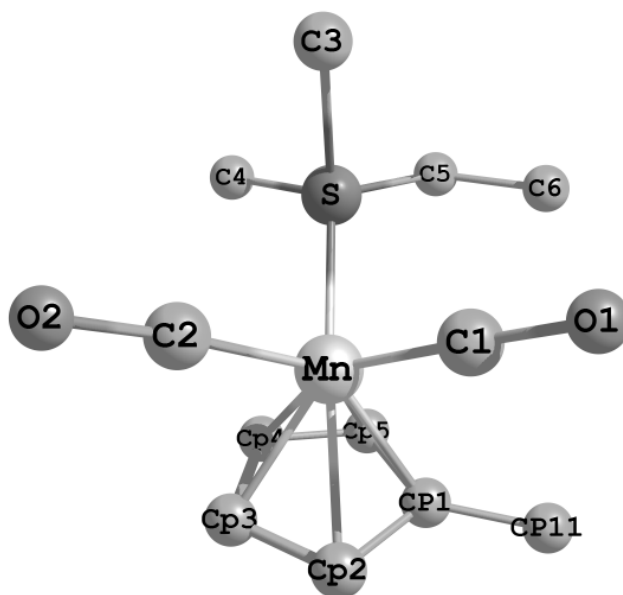
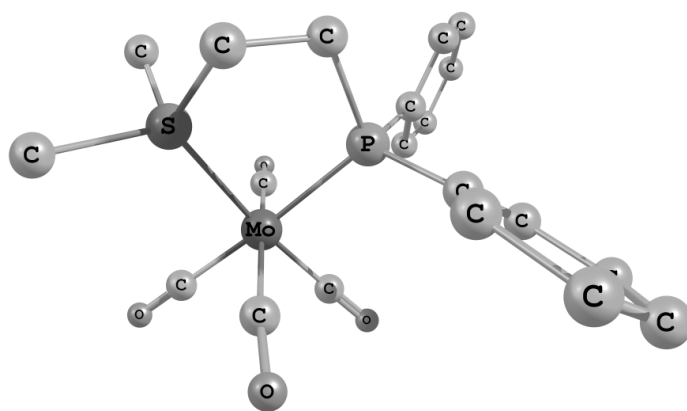


Figura 19: Struttura determinata mediante diffrazione dei raggi X di $[\text{Mn}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))(\text{CO})_2]^+$.

Tabella 2: Distanze di legame in $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))(\text{CO})_2]^+$

Atomi	Distanze Å	Atomi	Distanze Å
Mn-S	2.167	S-C5	1.837
Mn-C1	1.786	C1-O1	1.164
Mn-C2	1.799	C2-O2	1.138
Mn-Cp1	2.179	C5-C6	1.487
Mn-Cp2	2.116	Cp1-Cp11	1.463
Mn-Cp3	2.113	Cp1-Cp2	1.431
Mn-Cp4	2.139	Cp1-Cp5	1.394
Mn-Cp5	2.159	Cp2-Cp3	1.376
S-C3	1.787	Cp3-Cp4	1.368
S-C4	1.794	Cp4-Cp5	1.405

Lo ione solfonio è stato impiegato anche come dente in leganti eterobidentati P-S. Esempi di complessi con tale tipo di legante nella sfera di coordinazione sono i derivati di Mo(0) e W(0) $[\text{M}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{SMe}_2)(\text{CO})_4]^+[\text{BF}_4]^-$ (M = Mo, W) [51] (Figura 20). Il complesso di molibdeno è stato caratterizzato attraverso diffrazione dei raggi X; la distanza di legame media Mo-P è 2.516 Å, mentre la Mo-S è pari a 2.425 Å, significativamente più corta di quella misurata per il complesso con dente solfuro corrispondente $[\text{Mo}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{SMe})(\text{CO})_4]$, 2.560 Å. L'innalzamento di 20-30 cm^{-1} delle frequenze di stiramento carboniliche passando da solfuro a solfonio suggerisce un incremento di acidità π del dente solforato. Ciò nonostante, il dente solfonio viene facilmente sostituito da leganti quali [CO], $[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ e $[\text{CH}_3\text{CN}]$.

**Figura 20:** Struttura determinata mediante diffrazione dei raggi X di $[\text{Mo}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{SMe}_2)(\text{CO})_4]^+$.

INTRODUZIONE

In alcuni dei complessi sintetizzati è stata notata una drammatica accelerazione della reazione di demetilazione, anche se le ragioni di tale accelerazione non sono ancora chiare [52].

Gli ioni solfonio hanno infine trovato impiego anche come contro-ioni in complessi anionici di metalli di transizione. Ad esempio, sono noti iodo-complessi anionici di Cu(I) e Ag(I) con strutture a cluster aventi formule minime $[\text{DodMe}_2\text{S}]_2[\text{CuI}_3]$ e $[\text{DodMe}_2\text{S}]_2[\text{AgI}_3]$ [DodMe₂S]⁺ = dodecil-dimetil-solfonio) [53]. Ioni solfonio sono inoltre presenti come contro-ioni di iodo-complessi di terre-rare iodate in liquidi ionici [54].

2. SCOPO DELLA TESI

Scopo di questa tesi di laurea è lo studio dell'interazione dello ione solfonio $[\text{SMe}_3]^+$ con centri metallici di elementi di transizione dal punto di vista computazionale. Saranno indagati complessi aventi diverse geometrie e varie configurazioni elettroniche dei centri metallici. L'interazione M-S sarà studiata attraverso profili energetici e analisi di popolazione. Tutti i risultati saranno confrontati con quelli ottenuti per analoghi complessi della trimetilfosfina, in modo da evidenziare analogie e differenze di comportamento tra $[\text{PMe}_3]$ e $[\text{SMe}_3]^+$ in chimica di coordinazione. Saranno infine studiate le reazioni di demetilazione e di deprotonazione dello ione trimetilsolfonio libero e coordinato.

3. CALCOLI COMPUTAZIONALI

3.1 Modelli molecolari

I modelli molecolari studiati in questo lavoro di tesi sono $[\text{PMe}_3]$ e $[\text{SMe}_3]^+$, i complessi $[\text{MX}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{MX}_2]^-$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$), i composti di coordinazione $[\text{MX}(\text{PMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{MX}(\text{SMe}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{MX}_2(\text{SMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)(\text{NH}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), $[\text{M}(\text{SMe}_3)(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$), $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$), $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{SMe}_2=\text{CH}_2)(\text{NH}_3)]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_2=\text{CH}_2)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$), $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{SMe}_2)(\text{NH}_3)]$ e $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_2)(\text{CO})_2]$. I composti a base di metalli di transizione con trimetilfosfina o trimetilsolfonio nella sfera di coordinazione sono rappresentati in Figura 21. E' stato inoltre ottimizzato il complesso cationico di manganese(I) $[\text{Mn}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))(\text{CO})_2]^+$, per il quale sono riportati in letteratura dati sperimentali concernenti la geometria d'equilibrio provenienti da diffrazione dei raggi X [50].

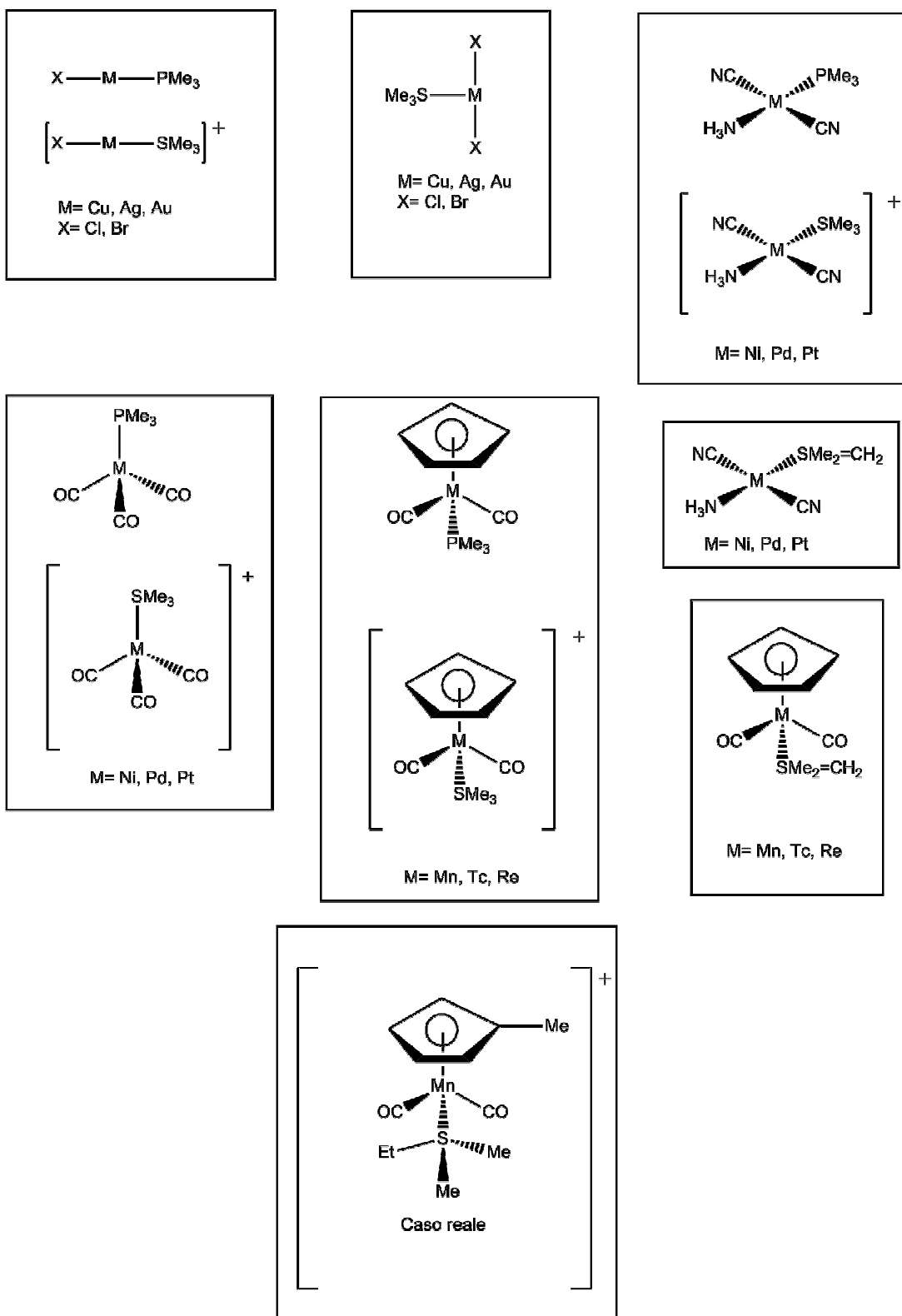


Figura 21: Modelli molecolari studiati in questo lavoro di tesi.

I complessi sono stati scelti in modo da considerare tre diverse configurazioni elettroniche del centro metallico (d^{10} , d^8 e d^6). I composti-modello sono inoltre diamagnetici (stato di singoletto), il che permette di applicare un approccio computazionale di tipo “*restricted*”, ovvero di utilizzare lo stesso orbitale molecolare per due elettroni, uno alfa e uno beta. L’unico calcolo per il quale è stato necessario impiegare l’approccio “*unrestricted*” è stato la riduzione monoelettronica di $[\text{SMe}_3]^+$, essendo il prodotto in stato di doppietto [55].

Le geometrie considerate per i complessi con trimetilfosfina e trimetilsolfonio sono lineare e tetraedrica (centri metallici d^{10}), planare quadrata (centri metallici d^8), ottaedrica (centri metallici d^6). I leganti ancillari sono stati scelti in modo da essere significativi da un punto di vista chimico, da ridurre al minimo le richieste computazionali e da permettere la stabilizzazione della configurazione elettronica desiderata. In particolare, $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$, $[\text{CO}]$ e $[\text{CN}]^-$ sono leganti a campo forte in grado di stabilizzare configurazioni elettroniche a basso spin e, nel caso di complessi tetracoordinati di Ni(II), di favorire la geometria planare quadrata rispetto alla tetraedrica [56]. I modelli sono stati inoltre disegnati in modo che la dissociazione del legante $[\text{SMe}_3]^+$ da complessi lineari, tetraedrici, planari quadrati e ottaedrici non portasse alla formazione di coppie ioniche.

Per centri metallici d^{10} sono stati infine indagati composti aventi formalmente numero di coordinazione 3 di tipo $[\text{MX}_2(\text{SMe}_3)]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$).

3.2 Geometrie d’equilibrio e energie di dissociazione

Le geometrie d’equilibrio corrispondenti a punti di minimo della superficie di energia potenziale (PES) sono state ricercate impiegando gli algoritmi standard implementati nei software di calcolo, derivati dagli approcci *steepest descent* [57], *conjugate gradient* [58] e *pseudo-Newton-Raphson* [59]. I criteri di

convergenza utilizzati sono quelli di default dei programmi impiegati. Per esempio, Gaussian 09 utilizza valori limite di convergenza per il gradiente dell'energia compresi tra $3 \cdot 10^{-4}$ e $4.5 \cdot 10^{-4}$ a.u. \AA^{-1} . La massima variazione strutturale ammessa è pari a $1.8 \cdot 10^{-3}$ \AA e la media delle variazioni strutturali deve essere inferiore a $1.2 \cdot 10^{-3}$ \AA . In Spartan e in Dmol³ la convergenza è raggiunta per valori di variazione geometrica inferiori a $5 \cdot 10^{-3}$ \AA . Gli altri valori limite per Dmol³ sono $1 \cdot 10^{-5}$ a.u. per l'energia e $1 \cdot 10^{-3}$ a.u. \AA^{-1} per il suo gradiente. Infine, il processo di ottimizzazione in Spartan termina se la variazione energetica tra un ciclo e il successivo è inferiore a $1 \cdot 10^{-6}$ a.u. In tutti i casi le ottimizzazioni geometriche sono state condotte rimuovendo i vincoli di simmetria.

Il raggiungimento di un punto di minimo della superficie di energia potenziale è stato verificato mediante simulazione IR, controllando l'assenza di frequenze immaginarie corrispondenti a costanti di forza negative. Le simulazioni IR condotte, basate sull'approssimazione armonica, hanno permesso di ricavare l'energia vibrazionale di punto zero (ZPVE) sulla base delle frequenze dei modi normali di vibrazione ω_m (Eq.1). Le vibrazioni ottenute dalle simulazioni IR sono state infine analizzate indagando le coordinate interne coinvolte.

$$ZPVE = \sum_m \frac{1}{2} h \omega_m$$

Eq.1: equazione per il calcolo di ZPVE.

Le energie di dissociazione (E_{diss}) dei legami metallo-fosfina (M-P) e metallo-zolfo (M-S) sono state inizialmente ottenute sottraendo all'energia del complesso (E_{M-L}) le energie dei due frammenti costituenti ottimizzati separatamente (E_M ed E_L). Tutte le energie sono state corrette per i corrispondenti valori di ZPVE (Eq.2) [60].

$$E_{diss} = E_{M-L} + ZPVE_{M-L} - (E_M + ZPVE_M + E_L + ZPVE_L)$$

Eq.2: energia di dissociazione del complesso corretta per i valori di ZPVE

La dissociazione dei legami M-P e M-S è stata inoltre studiata attraverso serie di calcoli a punto singolo su geometrie derivanti da quella d'equilibrio, imponendo distanze di legame crescenti per i due legami fino al limite di 40 Å e mantenendo congelate tutte le altre coordinate interne.

Gli approcci sopra descritti per il calcolo dell'energia di dissociazione portano ad un errore noto come *basis set superposition error* (BSSE), che trae origine dal differente numero di *basis functions* utilizzate per i due frammenti rispetto alla molecola intera. Tale errore comporta una extra-stabilizzazione di un composto rispetto ai frammenti costituenti e quindi una sovrastima dell'energia di dissociazione. Il BSSE (ΔE_{BSSE}) è stato calcolato in questa tesi con il metodo *counterpoise correction* (CP), che prevede che le energie E_L ed E_M siano calcolate sia con le *basis functions* proprie del frammento considerato (E_L^L e E_M^M), sia in presenza delle *basis functions* dell'intero complesso (E_L^{M-L} e E_M^{M-L}) (Eq.3). Per i calcoli di tipo *counterpoise correction* si impiegano le stesse coordinate che gli atomi hanno nel complesso finale [61].

$$\Delta E_{BSSE} = E_L^{M-L} + E_M^{M-L} - E_L^L - E_M^M$$

Eq.3: equazione per il calcolo del BSSE: le energie dei frammenti E_L ed E_M sono calcolate sia con le *basis functions* proprie del frammento considerato (E_L^L e E_M^M), sia in presenza delle *basis functions* dell'intero complesso (E_L^{M-L} e E_M^{M-L}).

Gli approcci descritti in precedenza per il calcolo dell'energia di dissociazione dei legami M-P e M-S sono stati applicati anche al calcolo dell'energia di dissociazione di un catione $[\text{CH}_3]^+$ dal legante $[\text{SMe}_3]^+$, sia libero che coordinato a selezionati frammenti metallici.

3.3 Funzionali DFT

In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la teoria DFT (*density functional theory*) per la modellizzazione dei vari sistemi molecolari [62-63]. Chiave della teoria DFT è il primo teorema di *Hohenberg-Kohn*, che dimostra che l'energia di un sistema è un funzionale universale della densità elettronica [64]. I diversi metodi DFT si differenziano essenzialmente per i funzionali proposti per il calcolo delle energie di correlazione e scambio. I funzionali DFT impiegati in questo lavoro di tesi sono il PBEPBE, basato sull'approssimazione GGA (*generalized gradient approximation*) [65], l'EDF2, appartenente alla famiglia dei funzionali DFT ibridi, e il funzionale M06, che rientra nella recente categoria degli *hyper-GGA*.

Il funzionale PBEPBE, implementato nel software Dmol³, è stato proposto da Perdew, Becke e Ernzerhof nel 1996 [66]. Come tutti i metodi basati sull'approssimazione GGA contiene funzionali per le energie di correlazione e scambio in un punto dello spazio che dipendono dalla densità elettronica e dal gradiente della densità elettronica in quel punto (Eq.4)

$$V_{corr} = V_{corr} \left[\rho_{el}^k, \frac{\partial \rho_{el}}{\partial r} \Big|_{r=r^k} \right] ; \quad V_{exc} = V_{exc} \left[\rho_{el}^k, \frac{\partial \rho_{el}}{\partial r} \Big|_{r=r^k} \right]$$

Eq.4: approssimazione GGA: V_{corr} è l'energia di correlazione, V_{exc} è l'energia di scambio, ρ_{el}^k è la densità elettronica nel punto k.

Uno dei vantaggi di tale funzionale è la relativa velocità di calcolo, se paragonato a metodi come l'*Hartree-Fock* (HF) o i metodi DFT ibridi. Il funzionale PBEPBE è uno dei più moderni e impiegati tra quelli basati sull'approssimazione GGA. Le geometrie d'equilibrio vengono predette in modo sostanzialmente corretto, anche se una leggera sovrastima delle distanze di legame è tipica dei metodi DFT GGA. Uno dei maggiori limiti dei funzionali DFT puri è la sottostima dell'energia delle interazioni di dispersione. Per questo motivo negli ultimi anni sono stati aggiunti termini semiempirici che correggono questo tipo di errore sistematico. Questo

approccio, noto come DFT-D, richiede una parametrizzazione in funzione degli elementi, che è stata compiuta da autori come Grimme [67] o Tkatchenko e Scheffler [68]. L'energia di dispersione è data dalla somma di termini energetici per coppie di atomi del tipo $C_{AB}r_{AB}^{-6}$, dove C_{AB} è un parametro che dipende dalla natura di A e B e r_{AB} è la distanza interatomica. Nel corso di questa tesi tutti i calcoli basati sul funzionale PBE-PBE sono stati condotti aggiungendo correzioni di tipo DFT-D per le forze di dispersione.

Il funzionale EDF2, proposto da Yeh Lin, George e Gill nel 2004 [69], è implementato nel software Spartan 08 e rientra nella categoria dei funzionali DFT ibridi. Per questa famiglia di funzionali l'energia di correlazione è calcolata attraverso la combinazione di funzionali provenienti dalle teorie GGA e LSDA (*Local Spin Density Approximation*: l'energia in un punto dello spazio è dipendente solo dalla densità elettronica in quel punto) [70], mentre l'energia di scambio è ottenuta dalla combinazione di funzionali LSDA, GGA e *Hartree-Fock* (Eq.5).

$$E_{XC}^{hyb} = \frac{A}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{A}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT}$$

Eq.5: equazione generale per il funzionale di correlazione-scambio nei metodi DFT ibridi.

Nell'equazione 5 E_X^{HF} è il contributo dell'energia di scambio calcolato con il metodo *Hartree-Fock*, A è la percentuale di energia di scambio calcolata a livello *Hartree-Fock* nel funzionale ibrido, E_X^{DFT} è il contributo dell'energia di scambio calcolato con il metodo DFT, E_C^{DFT} è l'energia di correlazione calcolato con il metodo DFT.

La parametrizzazione dei funzionali di tipo EDF (*Empirical Density Functional*) è stata condotta in modo da poter ottenere buoni risultati impiegando *basis sets* di tipo *double-zeta*, relativamente poco dispendiosi sotto il profilo delle richieste computazionali. In questo modo i tempi di calcolo richiesti dal funzionale EDF2 si mantengono relativamente contenuti. Un ulteriore vantaggio di questo funzionale è la relativa accuratezza nella simulazione di transizioni IR e Raman [69].

Il funzionale M06 in versione ibrida è stato utilizzato attraverso il software Gaussian 09. Tale funzionale rientra nella cosiddetta “famiglia Minnesota”, sviluppata da Zhao e Thrun nel 2007 [71-72]. I funzionali di tale famiglia sono stati sviluppati tenendo conto degli effetti delle interazioni non covalenti e comprendendo quantità variabili di energia proveniente dall'operatore di scambio *Hartree-Fock*, da zero nel funzionale DFT puro M06-L al 100% nel funzionale ibrido M06-HF. Il funzionale ibrido M06 impiegato in questo lavoro di tesi calcola l'energia di scambio per il 27% sulla base del funzionale HF e per la restante parte con funzionali DFT puri LSDA e GGA. Gli stessi funzionali DFT sono alla base anche del calcolo dell'energia di correlazione. Sono infine presenti nel funzionale DFT M06 termini di correlazione-scambio di tipo meta-GGA, ovvero legati alla derivata seconda della densità elettronica nello spazio. Per questo motivo M06 viene catalogato come funzionale *hyper-GGA*. Uno dei principali obiettivi della famiglia di funzionali M06 è il miglioramento dei risultati ottenibili dall'applicazione della teoria DFT ai composti di coordinazione di elementi di transizione. Un esempio delle prestazioni offerte della famiglia M06 è dato dallo studio delle entalpie di legame Ru-fosfina in complessi di tipo $[L(PCY_3)Cl_2Ru=CHPh]$ (dove L è una fosfina o un carbene di tipo NHC; Cy = cicloesil), utilizzati come catalizzatori per la metatesi delle olefine. Come è stato documentato da Tsepis [73], i DFT standard predicono erroneamente l'entalpia del legame $[Ru-PCy_3]$ [73, 74]. Zhao e Thrun utilizzando un funzionale della famiglia M06 hanno ottenuto risultati corretti entro i limiti dell'errore sperimentale [71,75].

In tutti i casi energia e densità elettronica del sistema sono state ottenute attraverso una procedura iterativa standard di tipo *self-consistent field* (SCF) [76], durante la quale sono stati ottimizzati orbitali molecolari di tipo *Kohn-Sham* [64] descritti attraverso combinazioni lineari di opportune *basis functions*. La procedura SCF si è conclusa nel caso di calcoli PBE e M06 una volta ottenute variazioni di energia inferiori a $1 \cdot 10^{-6}$ a.u., mentre il valore soglia per calcoli EDF2 è stato pari a $1 \cdot 10^{-7}$ a.u.

3.4 Calcoli Hartree-Fock

Gli orbitali di frontiera dei leganti sono stati calcolati a livello Hartree-Fock e utilizzati per ricavare il potenziale di ionizzazione verticale (IP) e l'*hardness* (η), in accordo con il teorema di Koopmans (Eq.6) [77]:

$$IP = -\varepsilon_{HOMO}$$

$$\eta = \frac{1}{2}(\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO})$$

Eq.6: equazioni per il potenziale di ionizzazione verticale e per l'*hardness*.

3.5 Basis sets

Il funzionale DFT puro PBE/PBE è stato utilizzato in combinazione con *un basis set* di tipo *double-numerical* polarizzato (DNP). Gli orbitali atomici sono stati ottenuti da calcoli DFT sui singoli atomi e sono rappresentati attraverso griglie numeriche. Vengono impiegate 300 sezioni della componente radiale per ciascun orbitale atomico, il quale viene esteso fino a 10 Bohr dal nucleo. Le funzioni polarizzanti sono di tipo p per l'idrogeno e di tipo d per gli altri elementi. Gli elettroni più interni degli atomi pesanti sono stati sostituiti con pseudopotenziali (DFT *semi-core pseudopotentials* DSPP) progettati appositamente per la teoria DFT e derivati da calcoli DFT *all-electrons* relativistici [78].

Il funzionale EDF2 è stato utilizzato in combinazione con il *basis set Gaussian-type LACVP***, che è la combinazione del basis set 6-31G(d,p) per gli atomi più leggeri e di LANL2DZ per i centri metallici. 6-31G(d,p) è un *basis set* di tipo *split-valence double-zeta*, con funzioni polarizzanti p sugli atomi di idrogeno e d su tutti gli altri atomi. LANL2DZ è un *basis set double-zeta* basato su pseudopotenziali di tipo *small-core* [79].

Il funzionale M06 è stato affiancato ad un *basis set Gaussian-type* composto da LAN2TZ(f) [80, 81] per gli elementi di transizione e 6-311G(d,p) per tutti gli altri elementi. Questo *basis set* è di tipo *split-valence triple-zeta*, con polarizzazione mediante funzioni p sugli atomi di idrogeno, f sugli elementi di transizione e d su tutti gli altri elementi. Gli elettroni più interni dei centri metallici sono stati rimpiazzati con uno pseudopotenziale *small-core* relativistico. Per il calcolo delle densità elettroniche necessarie per l'analisi AIM (*Atoms-In-Molecules*: si veda in seguito) il funzionale M06 è stato invece impiegato in combinazione con *il basis set all-electrons* 3-21G*, il quale è di tipo *split-valence double-zeta* ed è basato su primitive gaussiane [82-84].

I calcoli Hartree-Fock sui leganti sono stati effettuati utilizzando il *basis set triple-zeta* polarizzato 6-311G(d,p).

3.6 Modelli di solvatazione

La presenza di un solvente è stata modellata implicitamente attraverso l'approccio *self-consistent reaction field*. Il solvente è stato sostituito da un campo elettrico indotto dalla presenza del soluto, in grado di influenzare la struttura elettronica del soluto stesso. Nel caso dei calcoli DFT PBEPBE è stato utilizzato il modello di solvatazione implicita COSMO (*COnductor-like Screening MOdel*), considerando acetone come solvente ($\epsilon = 20.7$) [85]. La cavità del soluto è stata ottenuta sulla base dei raggi di van der Waals degli atomi costituenti. L'acetone è stato impiegato come solvente implicito anche per i calcoli basati sul funzionale M06, utilizzando il modello di solvatazione implicita CPCM (*Conductor-like Polarizable Continuum Model*). Le cavità molecolari sono state modellate in questo caso sulla base dei raggi atomici proposti dal modello *molecular mechanics* UFF (*Universal Force Field*) [86-87].

3.7 Analisi di popolazione

Informazioni preliminari sui legami presenti nei composti di coordinazione oggetto di questa tesi sono state ottenute dagli orbitali molecolari *Kohn-Sham* occupati dagli elettroni di valenza e dai rispettivi autovalori.

Le cariche parziali atomiche sono state calcolate utilizzando le teorie di Mulliken e Hirshfeld. L'approccio di Mulliken (*Mulliken population analysis*) [88] sfrutta i coefficienti delle combinazioni lineari che definiscono gli orbitali molecolari occupati come termini per stabilire l'appartenenza media di un elettrone ad un dato atomo. Tale approccio dipende però dal set di funzioni di base impiegato nelle combinazioni lineari, perciò non è possibile confrontare risultati ottenuti con *basis set* differenti. L'analisi di Mulliken tende inoltre a fornire risultati poco realistici se impiegata con *basis set* piuttosto complessi.

L'approccio di Hirshfeld si basa sul partizionamento della densità elettronica molecolare tra gli atomi costituenti ed è meno dipendente dalla qualità del *basis set*. In particolare, la densità elettronica della molecola $\rho^M(r)$ in un punto viene partizionata tra i singoli atomi in funzione delle densità elettroniche $\rho_i^A(r)$ che gli atomi liberi hanno a quella distanza dal nucleo. L'integrale nello spazio della densità elettronica così partizionata restituisce il numero di elettroni N_i^A attribuito a ciascun atomo, dal quale si ricava la carica parziale (Eq.7) [89].

$$N_i^A = \int \rho^M(r) \cdot \frac{\rho_i^A(r)}{\sum_i \rho_i^A(r)} dr$$

Eq.7: equazione di Hirshfeld, basata sul partizionamento della densità elettronica molecolare tra gli atomi costituenti.

Un'ulteriore analisi dei legami M-P e M-S è stata condotta utilizzando la teoria *Atoms-In-Molecules* (AIM) [90], impiegando il software AIM2000 [91]. Tale teoria divide lo spazio molecolare in sottospazi (*basin*) in base al gradiente della densità

elettronica e riconosce alcuni punti critici della densità elettronica nello spazio. In particolare, sono punti critici quei punti per i quali il gradiente della densità elettronica è pari a zero. I punti critici che sono minimi della densità elettronica rispetto ad una coordinata e massimi rispetto alle altre due coordinate spaziali sono chiamati punti critici di legame e sono solitamente localizzati nelle zone internucleari. Le proprietà (densità elettronica, posizione rispetto ai nuclei) dei punti critici di legame sono correlate alla forza e alla polarità del legame stesso [32].

Le regioni suscettibili di attacco nucleofilo ed elettrofilo dei complessi sono state visualizzate attraverso il calcolo delle funzioni di Fukui $f_+(r)$ e $f_-(r)$. Le funzioni $f_+(r)$ e $f_-(r)$ evidenziano le regioni molecolari dove la densità elettronica è maggiormente influenzata rispettivamente dall'aggiunta o dalla rimozione di un elettrone (Eq.8) [92,93]

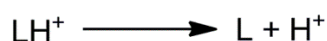
$$f_+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N$$

$$f_-(r) = \rho_N - \rho_{N-1}(r)$$

Eq.8 : funzioni di Fukui $f_+(r)$ e $f_-(r)$.

3.8 Proton affinity

L'affinità protonica (*proton affinity*, PA) corrisponde alla variazione di entalpia a 298 K associata alla dissociazione di un protone da una molecola (Schema 1) ed è calcolata secondo la seguente equazione (Eq.9):



Schema 1: affinità protonica.

$$\text{PA} = E_{\text{L}} + \text{ZPVE}_{\text{L}} + \Delta H_{\text{L}}^{0 \rightarrow 298} - \left(E_{[\text{LH}]^+} + \text{ZPVE}_{[\text{LH}]^+} + \Delta H_{[\text{LH}]^+}^{0 \rightarrow 298} \right) - RT$$

Eq. 9: equazione per il calcolo della proton affinity.

Le energie di L e LH^+ sono corrette per i rispettivi valori di ZPVE e per i contributi termici all'entalpia $\Delta H^{0 \rightarrow 298}$, questi ultimi calcolati sulla base di equazioni derivanti dalle approssimazioni del rotore rigido e del gas ideale [94].

In questo lavoro di tesi l'equazione sopra descritta è stata impiegata per calcolare la *proton affinity* dello ione trimetilsolfonio, sia libero che coordinato a selezionati frammenti metallici.

4 Risultati e discussione

4.1 Trimetilsolfonio e trimetilfosfina

Il legante oggetto di questa tesi è lo ione trimetilsolfonio, $[\text{SMe}_3]^+$. Prima di iniziare uno studio sistematico sulle capacità coordinanti di tale specie, la struttura elettronica della molecola libera è stata indagata e confrontata con quella della trimetilfosfina, che è un composto isoelettronico ampiamente impiegato come legante in chimica di coordinazione ed organometallica. L'analisi degli orbitali molecolari di tipo Kohn-Sham occupati e vuoti indica che la σ -donazione di densità elettronica verso un centro metallico dovrebbe essere a carico dell'HOMO per entrambe le specie. Gli orbitali molecolari vuoti a minore energia aventi simmetria opportuna per dare interazione π con un centro elettron-ricco sono il LUMO+1 e il LUMO+2 per $[\text{PMe}_3]$ e il LUMO e il LUMO+1 per $[\text{SMe}_3]^+$. In tutti i casi tali orbitali sono di tipo σ^* E-C (E = P, S). Gli HOMO e il LUMO descritti sono riportati in Figura 22 con i rispettivi autovalori.

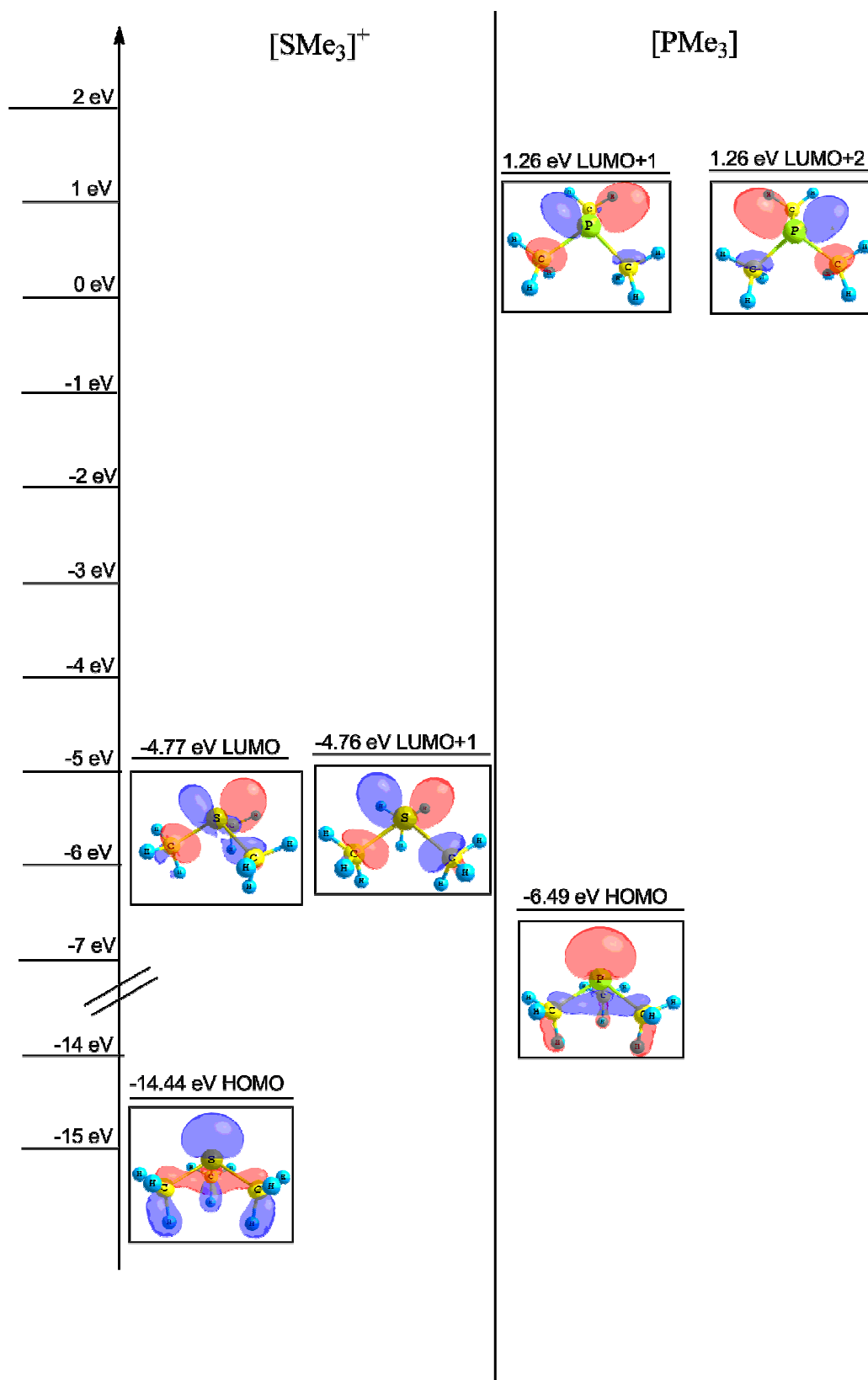


Figura 22: Orbitali di frontiera di $[PMe_3]$ e $[SMe_3]^+$. Calcoli a livello M06, *isovalue* = 0.069 a.u..

Dalle energie degli orbitali di frontiera, calcolati a livello HF in combinazione con un *basis set triple- ζ* polarizzato, sono stati stimati il potenziale di ionizzazione verticale e la *hardness* delle due specie. Il potenziale di ionizzazione dello ione solfonio è pari a 17.3 eV, decisamente superiore di quello della fosfina isoelettronica [PMe₃], 8.9 eV, risultato attendibile considerando la presenza di una carica positiva netta sulla specie a base di zolfo. La carica netta giustifica anche il fatto che il valore di *hardness* di [SMe₃]⁺ sia 8.2 eV, superiore rispetto a quello di [PMe₃], 6.4 eV. Infine, la presenza di una carica netta positiva riduce sensibilmente la diffusione della nuvola di densità elettronica, come osservabile in Figura 23.

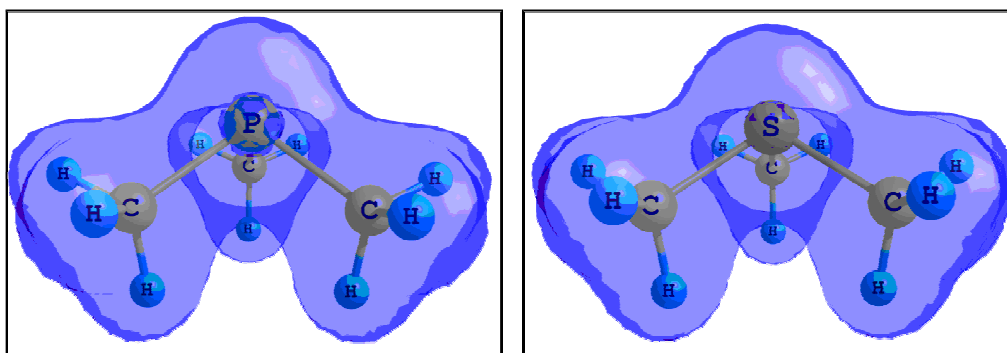


Figura 23: densità elettronica di [PMe₃] e [SMe₃]⁺. Calcoli a livello M06, isovalue 0.035 a.u.

In linea di principio lo ione trimetilsolfonio potrebbe comportarsi, oltre che da legante, anche da ossidante. La riduzione monoelettronica di [SMe₃]⁺ non porta però ad un radicale stabile [SMe₃][•], ma alla dissociazione di un legame S-C con formazione di dimetilsolfuro e del radicale CH₃• (Figura 24).

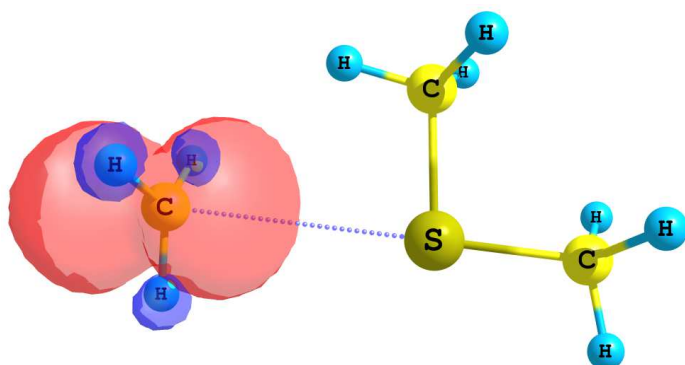


Figura 24: riduzione monoelettronica di [SMe₃]⁺ *spin density* del prodotto (*isovalue* di 0.003 a.u.). Calcoli a livello H-F.

4.2 Complessi d^{10} lineari

Lo studio sulla chimica di coordinazione dello ione trimetilsolfonio è iniziato indagando complessi lineari di elementi del gruppo 11 in stato di ossidazione 1 e configurazione elettronica d^{10} . I composti di coordinazione considerati hanno formule $[MX(SMe_3)]^+$ ($M = Cu, Ag, Au$; $X = Cl, Br$). Per confronto sono stati indagati anche i complessi fosfinici corrispondenti $[MX(PMe_3)]$. Tutte le geometrie d'equilibrio sono state ottimizzate impiegando gli approcci descritti nel capitolo precedente.

Tutti i metodi di calcolo hanno portato a risultati strettamente comparabili, con distanze di legame confrontabili. Come esempio, le distanze M-P e M-S calcolate a livello M06 con il modello di solvatazione implicita CPCM per l'acetone sono raccolte in Tabella 3, mentre le strutture calcolate sono rappresentate in Figura 25 e Figura 26.

Tabella 3: Distanze M-P e M-S (Å) in $[MX(PMe_3)]$ e $[MX(SMe_3)]^+$ ($M = Cu, Ag, Au$; $X = Cl, Br$). Calcoli a livello M06/CPCM.

Sistema	M-P	M-S
M = Cu, X = Cl	2.179	2.179
M = Cu, X = Br	2.218	2.246
M = Ag, X = Cl	2.398	2.600
M = Ag, X = Br	2.402	2.614
M = Au, X = Cl	2.290	2.339
M = Au, X = Br	2.290	2.360

La comparazione dei dati in tabella mostra significative differenze al variare del centro metallico. In particolare, le distanze Cu-P e Cu-S nei complessi considerati sono tra loro strettamente confrontabili, mentre nei complessi di Ag(I) la distanza Ag-P è sempre almeno 0.2 Å inferiore rispetto alla corrispondente Ag-S. La differenza tra le lunghezze di legame M-P e M-S è invece inferiore a 0.1 Å nei composti di Au(I).

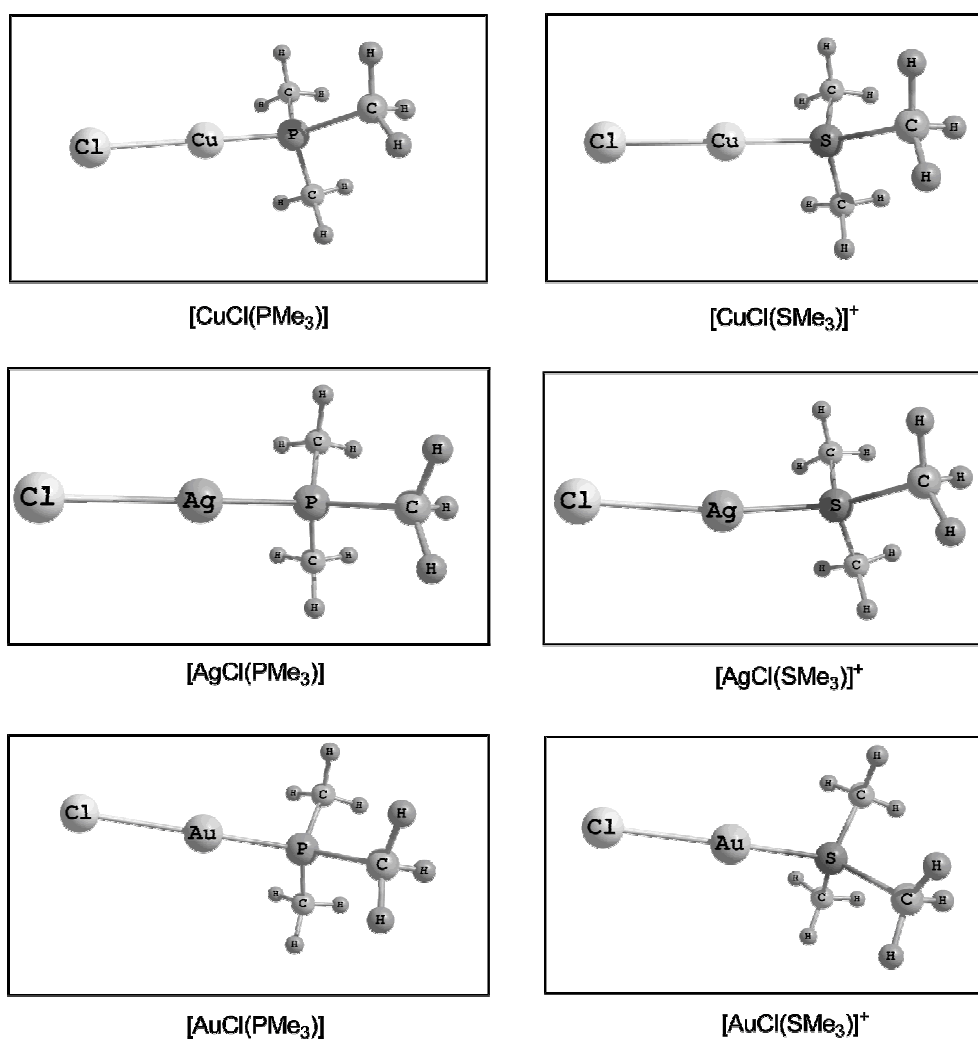


Figura 25: struttura dei cloro-complessi di Cu, Ag e Au. Calcoli a livello M06.

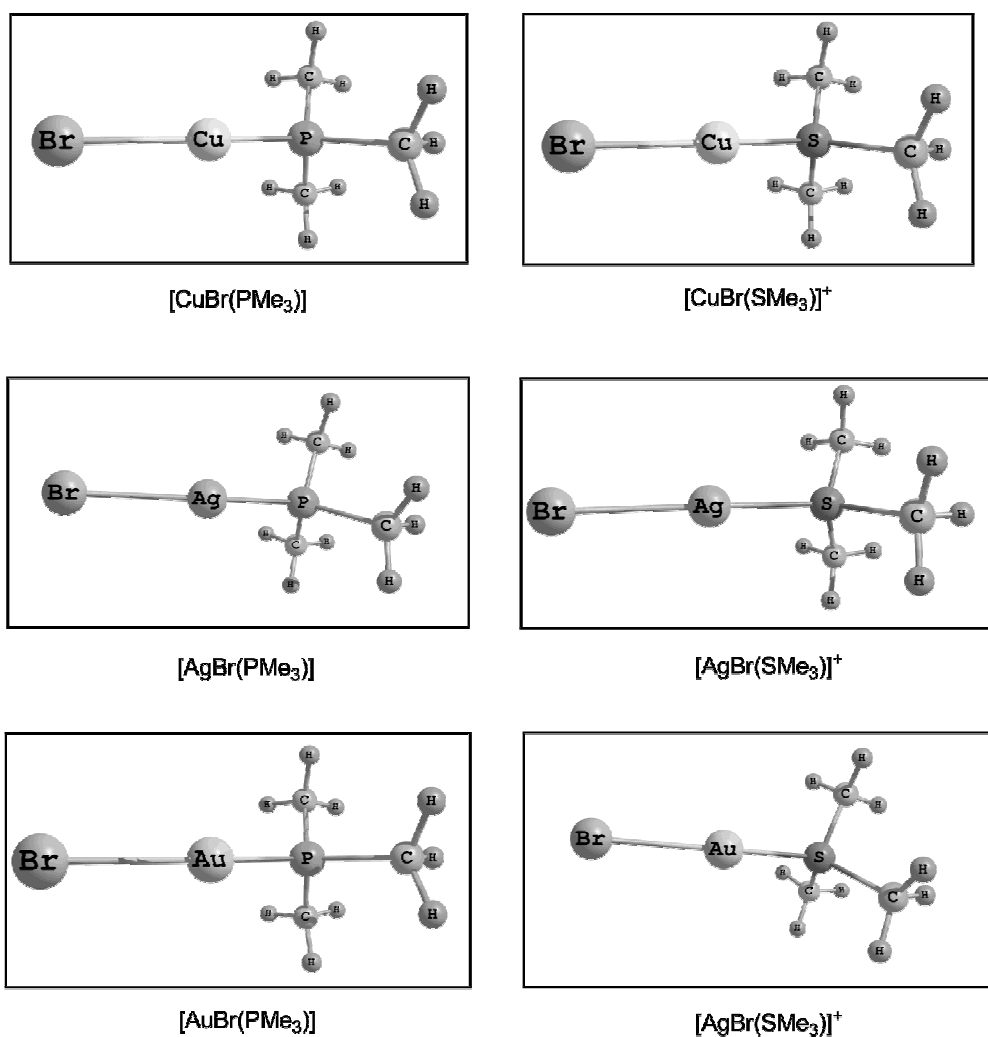


Figura 26: struttura dei bromo-complessi di Cu, Ag e Au. Calcoli a livello M06.

In tutti i casi la sostituzione di Cl^- con Br^- nella sfera di coordinazione porta ad una leggera elongazione del legame M-EMe_3 ($\text{E} = \text{P}, \text{S}$), spiegabile sulla base di una maggiore influenza *trans* del legante più *soft*. L'analisi AIM sui complessi di rame mostra che l'indebolimento del legame è accompagnato nel caso di Cu-E da una riduzione di circa 5% della densità elettronica sul punto critico di legame.

I dati riportati nella tabella precedente indicano che l'interazione più debole dello ione trimetilsolfonio con centri metallici M(I) del gruppo 11 dovrebbe essere quella con Ag(I) . È interessante osservare che i complessi $[\text{AgX}(\text{SMe}_3)]^+$ sono gli unici tra quelli considerati a mostrare una significativa deviazione dalla geometria lineare, essendo l'angolo X-Ag-S pari a 174° sia per il cloro- che per il bromo-complesso. Nei

composti degli altri centri metallici i legami X-M-E sono invece sempre prossimi a 180°.

Informazioni più precise sulla forza relativa dei legami M-P e M-S in questo tipo di complessi sono state ottenute calcolando le corrispondenti energie di dissociazione, sia *in vacuo* che in presenza di un modello implicito di solvatazione. I dati ottenuti a livello M06, corretti per il *basis set superposition error* e ZPVE, sono riportati in Tabella 4 e sono riferiti alla differenza energetica tra i complessi e i corrispondenti leganti e frammenti metallici posti a distanza infinita, ciascuno ottimizzato separatamente.

Tabella 4: Energie di dissociazione (Kcal mol^{-1}) in $[\text{MX}(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{MX}(\text{SMe}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$). Calcoli a livello M06 (dati con solvatazione tra parentesi).

Sistema	M-P	M-S
M = Cu, X = Cl	46 (43)	3 (9)
M = Cu, X = Br	45 (42)	3 (10)
M = Ag, X = Cl	38 (28)	-5 (0)
M = Ag, X = Br	37 (28)	-3 (0)
M = Au, X = Cl	59 (55)	10 (13)
M = Au, X = Br	53 (52)	12 (11)

I dati in Tabella 4 sono stati confermati studiando l'andamento dell'energia al variare della distanza M- EMe_3 rispetto all'equilibrio, mantenendo congelate le altre coordinate interne (si veda ad es. Figura 27). La piccola sovrastima dell'energia ottenuta con questo approccio rispetto ai dati in Tabella 4, tipicamente intorno a 2 Kcal mol^{-1} , è dovuta al mancato rilassamento geometrico dei frammenti separati.

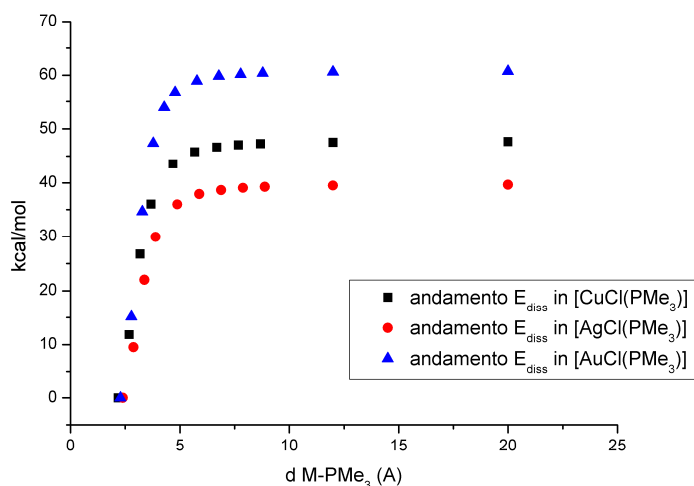


Figura 27: andamento dell'energia al variare della distanza M-PMMe₃. Calcoli a livello M06.

Le energie dei legami M-P seguono l'andamento Ag-P < Cu-P < Au-P e sono comprese tra 37 e 59 Kcal mol⁻¹ per quanto concerne i dati *in vacuo*. L'introduzione del modello di solvatazione porta ad una riduzione dell'energia di dissociazione, particolarmente evidente per i complessi di Ag(I). Come atteso dai dati inerenti le geometrie d'equilibrio e i punti critici di legame, anche la natura dell'alogeno coordinato influenza l'energia di dissociazione del legame M-P, che è sempre leggermente inferiore nei bromo-complessi.

Come osservabile dai dati in tabella, [SMe₃]⁺ ha scarsissime capacità coordinanti verso Cu(I), Ag(I) e Au(I) se paragonato a [PMe₃]; nel caso dell'argento vengono addirittura previste energie di dissociazione negative *in vacuo*. Tale risultato è spiegabile sulla base della Figura 28, dove si può osservare che i complessi descritti sono minimi locali aventi energia solo leggermente inferiore a quella di dissociazione nei composti di Cu e Au e addirittura superiore a quella di dissociazione per i derivati di Ag. I frammenti metallici per i quali si hanno le maggiori energie di dissociazione del legame M-S sono AuCl e AuBr, ma i valori ottenuti sono comunque paragonabili all'energia di un comune legame a idrogeno.

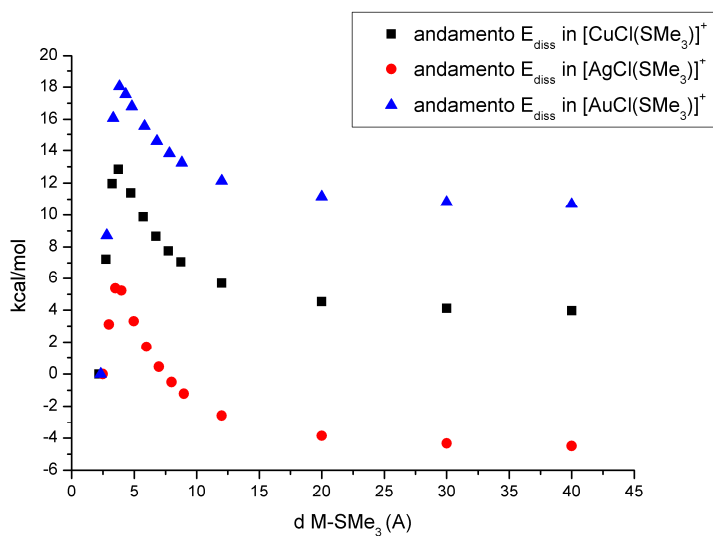


Figura 28: andamento dell'energia al variare della distanza M-SMe₃. Calcoli a livello M06.

La dissociazione dei leganti dai frammenti metallici è stata studiata anche seguendo l'andamento delle cariche parziali all'aumentare della distanza M-E. In Tabella 5 sono riportate le cariche di Hirshfeld alla distanza d'equilibrio e a distanza infinita M-E. In Figura 29 e Figura 30 sono riportati come esempio gli andamenti delle cariche parziali sul centro metallico e sull'atomo donatore per i complessi [AuCl(SMe₃)]⁺ e [AuCl(PMe₃)].

RISULTATI E DISCUSSIONE

Tabella 5: cariche di Hirshfeld sul centro metallico e sull'atomo donatore per geometrie d'equilibrio e frammenti separati. Calcoli a livello M06.

Sistema	M-P				M-S			
	Equilibrio		M-E = ∞		Equilibrio		M-E = ∞	
	M	P	M	P	M	S	M	S
M = Cu, X = Cl	0.146	0.373	0.370	0.159	0.226	0.356	0.370	0.387
M = Cu, X = Br	0.203	0.255	0.409	0.159	0.267	0.357	0.409	0.387
M = Ag, X = Cl	0.039	0.333	0.361	0.159	0.137	0.419	0.361	0.387
M = Ag, X = Br	0.086	0.329	0.383	0.159	0.167	0.416	0.383	0.387
M = Au, X = Cl	-0.112	0.389	0.211	0.159	-0.001	0.454	0.211	0.387
M = Au, X = Br	-0.068	0.385	0.224	0.159	0.023	0.448	0.224	0.387

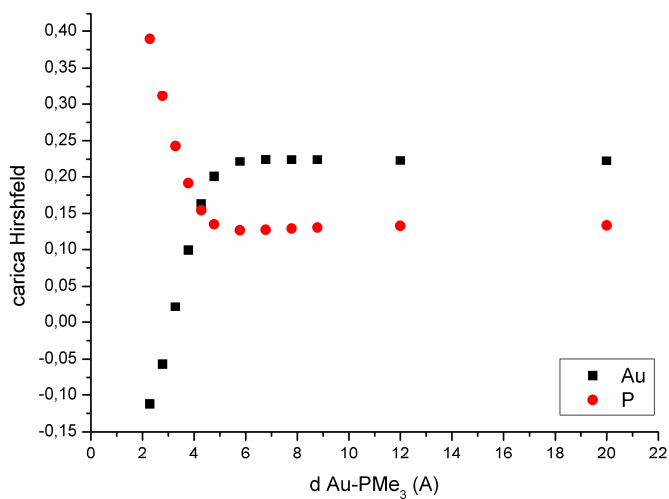


Figura 29 : andamento cariche parziali di Hirshfeld in $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$. Calcoli a livello M06.

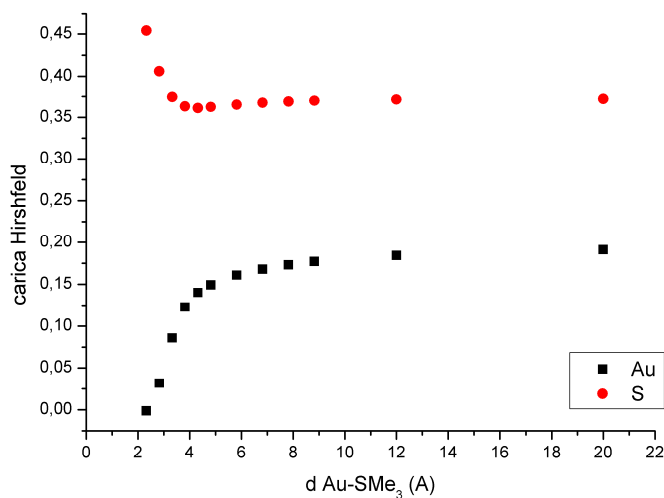


Figura 30: andamento cariche parziali di Hirshfeld in $[\text{AuCl}(\text{SMe}_3)]^+$. Calcoli a livello M06.

La dissociazione porta in tutti i casi ad un leggero aumento della carica sul centro metallico, accompagnata da una diminuzione della carica positiva sull'atomo donatore. Le variazioni, comunque contenute, sono inferiori per i complessi con $[\text{SMe}_3]^+$ rispetto a quelli con $[\text{PMe}_3]$, in accordo con la minore forza dei legami M-S rispetto ai corrispondenti M-P. Le contenute variazioni di carica parziale e la stretta somiglianza delle cariche sui centri metallici per analoghi fosfino- e solfonio-complessi al termine della dissociazione confermano che in tutti i casi la separazione del legante non è accompagnata da un trasferimento elettronico $\text{M} \rightarrow \text{L}$. Risultati analoghi sono state ottenuti applicando l'analisi di popolazione di Mulliken al posto di quella di Hirshfeld.

La significativa differenza di energia di dissociazione tra fosfino- e solfonio-complessi può essere spiegata confrontando gli orbitali molecolari coinvolti nella formazione dei legami M-P ed M-S. Tutte le specie considerate sono isoelettroniche per quanto riguarda la valenza e gli orbitali molecolari sono simili. I legami M-E sono in tutti i casi principalmente dovuti all'interazione σ tra l'HOMO del legante e l'orbitale d_z^2 del centro metallico. Questa sovrapposizione non è però in grado di giustificare la differenza energetica tra la dissociazione delle fosfine e

quella dei cationi solfonio, che dipende da altri orbitali molecolari dei complessi indagati. In particolare, in tutti i composti l'interazione σ tra l'orbitale p_z dell'alogenuro e l'orbitale d_z^2 del centro metallico ha carattere antilegante per quanto concerne l'interazione M-E. Tale carattere di antilegame è però scarso per i fosfino-complessi, mentre neutralizza quasi completamente l'interazione σ legante nei caso dei derivati $[MX(SM_3)]^+$. Le interazioni σ e σ^* Au-P e Au-S sono riportate come esempio nelle Figure 31 e 32.

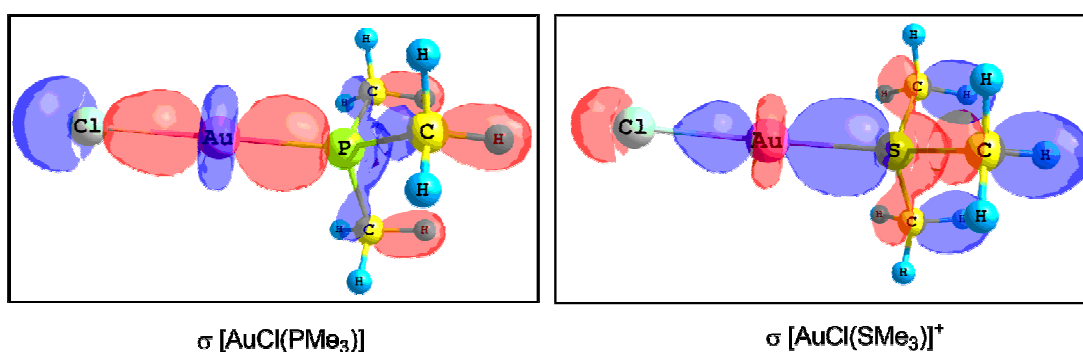


Figura 31: interazione σ in $[AuCl(PMe_3)]$ e $[AuCl(SMe_3)]^+$ (M = Ni, Pd, Pt). Calcoli a livello M06, *isovalue* = 0.055 a.u.. Limita la figura all'oro.

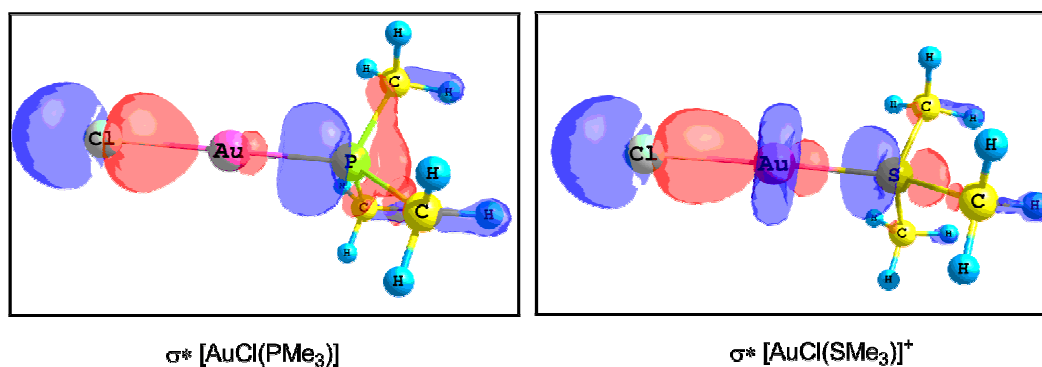


Figura 32: interazione σ^* in $[AuCl(PMe_3)]$ e $[AuCl(SMe_3)]^+$ (M = Ni, Pd, Pt). Calcoli a livello M06, *isovalue* = 0.055 a.u..

Gli orbitali σ^* E-C dei leganti restano vuoti per coordinazione ai centri metallici qui considerati e costituiscono gli orbitali molecolari vuoti a minore energia dei complessi. Tali orbitali si ritrovano quando viene visualizzata la funzione di Fukui $f_+(r)$, la quale descrive le regioni molecolari potenzialmente suscettibili di attacco

nucleofilo. Per esempio, in Figura 33 sono riportate le funzioni $f_+(r)$ per $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{CuCl}(\text{SMe}_3)]^+$. Le funzioni $f_+(r)$ sono invece tutte localizzate sugli alogenuri coordinati, oltre che sui centri metallici per i solfonio-complessi di Ag e Au.

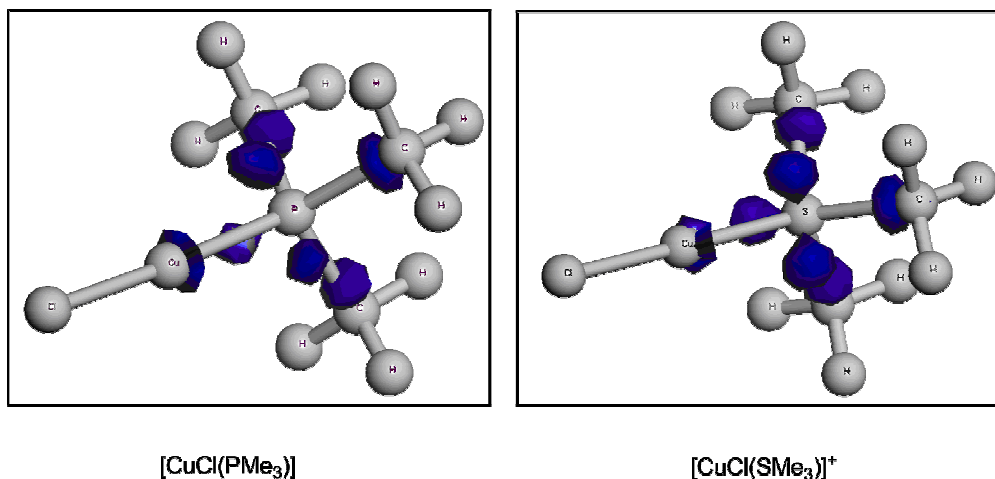


Figura 33: funzioni di Fukui $f_+(r)$ per $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{CuCl}(\text{SMe}_3)]^+$. Calcoli a livello PBE/PBE, *isovalue* = 0.005 a.u. per $[\text{Cu}(\text{SMe}_3)\text{Cl}]^+$ e *isovalue* = 0.004 a.u. per $[\text{CuCl}(\text{PMe}_3)]$.

Lo studio sui solfonio-complessi degli elementi del gruppo 11 è proseguito introducendo un ulteriore legante alogenuro. Le geometrie stabili ottenute corrispondono in tutti i casi a anioni $[\text{MX}_2]^-$, che interagiscono elettrostaticamente con lo ione $[\text{SMe}_3]^+$. Tale interazione avviene principalmente tra il centro metallico elettrone-ricco e il catione. L'angolo di legame X-M-X viene distorto dai 180° ideali dall'attrazione subita dagli alogenuri coordinati. L'orientazione di $[\text{SMe}_3]^+$ rispetto a $[\text{MX}_2]^-$ è tale da minimizzare la repulsione tra le nuvole elettroniche, come si può osservare per esempio in Figura 34. Il segmento M---S non è quindi coincidente con l'asse di rotazione C_3 del legante, a riprova che in questi casi lo ione solfonio si comporta da acido e non da base di Lewis.

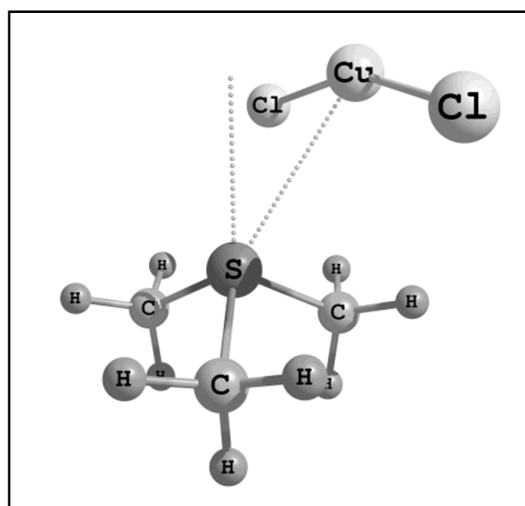
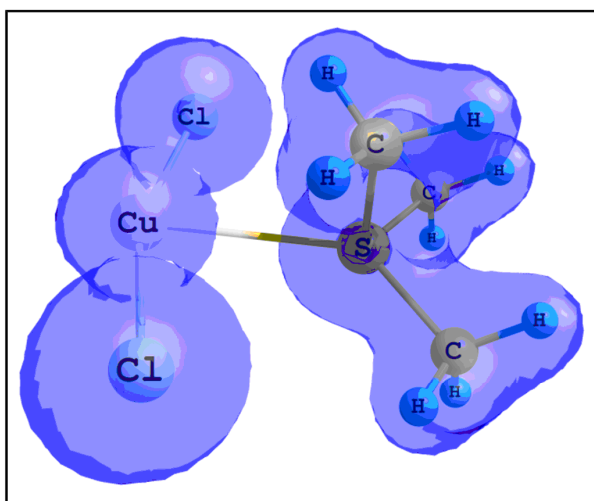
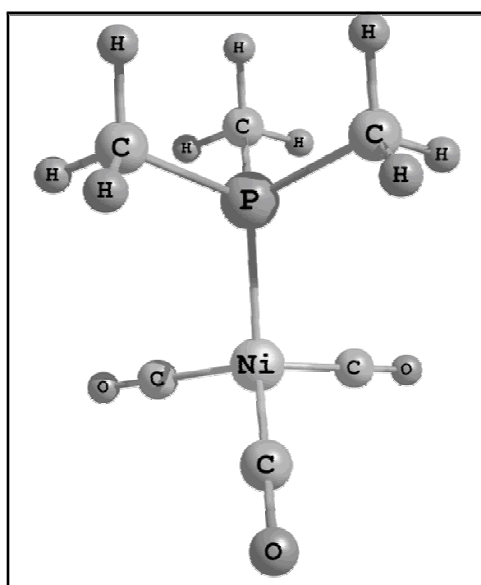


Figura 34: densità elettronica di $[\text{Cu}(\text{SMe}_3)\text{Cl}_2]^+$. Orientazione di $[\text{SMe}_3]^+$ rispetto a $[\text{MX}_2]^+$. Calcoli a livello M06, per densità elettronica *isovalue* = 0.48225 a.u..

4.3 Complessi d^{10} tetraedrici

Lo studio delle capacità coordinanti di $[SMe_3]^+$ nei confronti di centri metallici aventi configurazione elettronica d^{10} è proseguito considerando complessi tetraedrici aventi formula generale $[M(SMe_3)(CO)_3]^+$ ($M = Ni, Pd, Pt$). Anche in questo caso sono stati indagati per confronto i corrispondenti composti aventi trimetilfosfina nella sfera di coordinazione.

Tutti i composti di tipo $[M(CO)_3(PMe_3)]$ sono, come atteso, tetraedrici. La geometria d'equilibrio di $[Ni(CO)_3(PMe_3)]$ è riportata come esempio in Figura 35. Le distanze M-P sono: Ni-P = 2.276 Å, Pd-P = 2.469 Å, Pt-P = 2.445 Å.



$[Ni(CO)_3(PMe_3)]$

Figura 35: struttura dei complessi $[M(CO)_3(PMe_3)]$ ($M = Ni, Pd, Pt$). Calcoli a livello EDF2.

L'ottimizzazione geometrica dei corrispondenti complessi con lo ione trimetilolfonio ha portato a risultati molto diversi, dato che solo nel caso di Ni(0) come centro metallico è stata ottenuta una geometria stabile tetraedrica. I complessi di Pd(0) e Pt(0) all'equilibrio sono invece composti trigonali planari di tipo $[M(CO)_3]$ e lo ione trimetilolfonio non è significativamente coordinato (Figura 36).

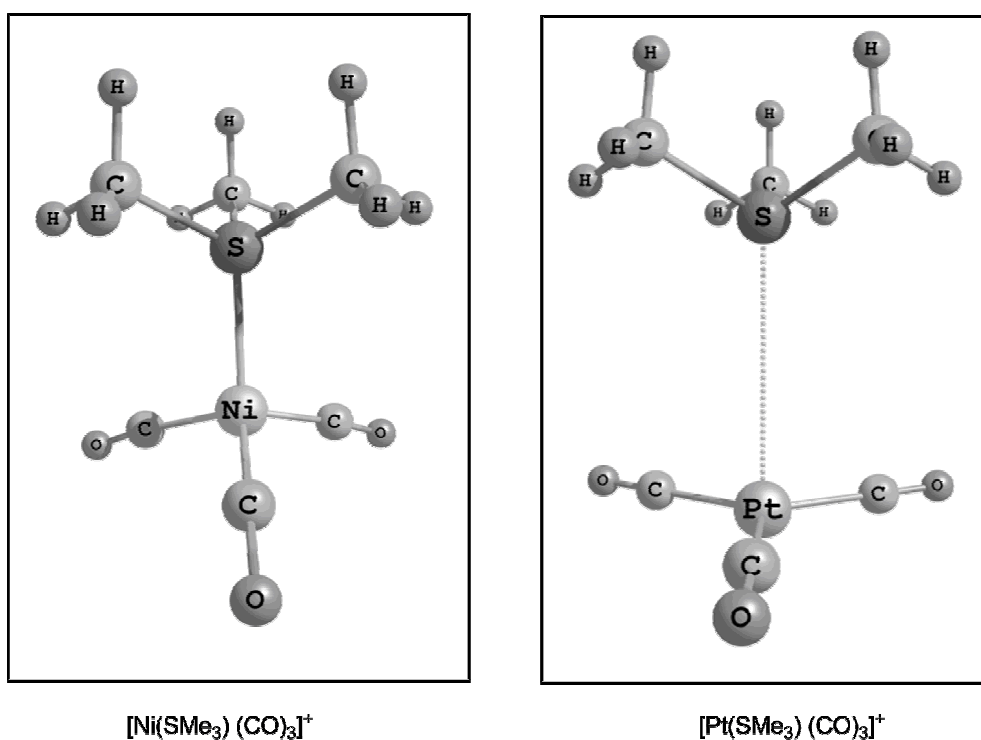


Figura 36: struttura dei complessi $[\text{M}(\text{SMe}_3)(\text{CO})_3]^+$ (M = Ni, Pt). Calcoli a livello EDF2.

Il legame Ni-S in $[\text{Ni}(\text{SMe}_3)(\text{CO})_3]^+$ è stato oggetto di ulteriori indagini. La distanza di legame Ni-S è 2.339 Å (calcoli M06/CPCM), sensibilmente più lunga di quella Ni-P (2.266 Å). L'energia di dissociazione del legame Ni-S è infatti solo 3 Kcal mol⁻¹ *in vacuo* e 4 Kcal mol⁻¹ introducendo il modello di solvatazione CPCM per l'acetone. Per confronto, il valore energetico ottenuto per il legame M-P corrispondente è di 23 Kcal mol⁻¹, sia *in vacuo* che considerando la solvatazione implicita. Il legame Ni-S è quindi debolissimo, come già osservato per i complessi d¹⁰ lineari. E' da notare che le energie di dissociazione ottenute per elongazione dei legami Ni-E mantenendo congelate le altre coordinate interne sono sensibilmente più alte (Ni-P = 31 Kcal mol⁻¹, Ni-S = 11 Kcal mol⁻¹), differenza dovuta al mancato rilassamento del frammento Ni(CO)₃ da piramidale a trigonale planare.

Ulteriori informazioni circa i complessi $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{Ni}(\text{SMe}_3)(\text{CO})_3]^+$ sono state ottenute dalle simulazioni degli spettri IR, riportate in Figura 37 .

I numeri d'onda degli stiramenti carbonilici simulati per il complesso fosfinico sono pari a 2174 e 2117 cm^{-1} e salgono rispettivamente a 2234 e 2186 cm^{-1} nel trimetilsolfonio-complesso.

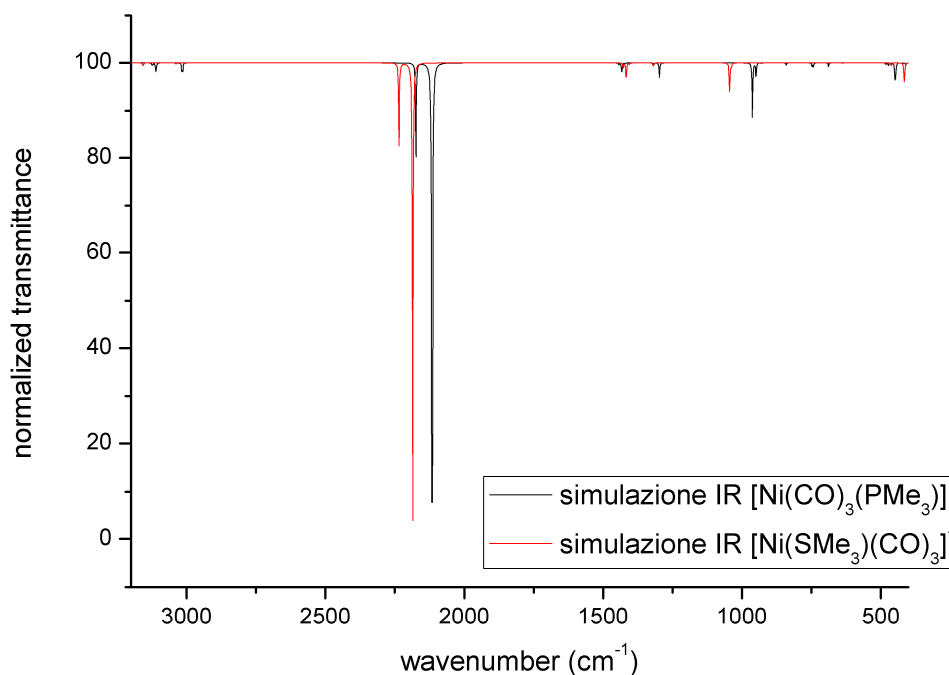


Figura 37: simulazione degli spettri IR di $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{Ni}(\text{SMe}_3)(\text{CO})_3]^+$. Calcoli a livello M06.

L'incremento delle frequenze è indice di una maggiore forza dei legami C-O, attribuibile ad una riduzione della retrodonazione π sugli orbitali π^* C-O. L'estrema debolezza del legame Ni-S porta ad escludere che l'aumento delle frequenze carboniliche sia attribuibile a interazioni π competitive tra il centro metallico e lo ione trimetilsolfonio. Le variazioni negli spettri IR possono invece essere spiegate attraverso la riduzione della σ -donazione e l'incremento della carica netta del complesso passando da $[\text{PMe}_3]$ a $[\text{SMe}_3]^+$, che causano un abbassamento dell'energia degli orbitali del centro metallico in grado di interagire via π con i leganti carbonilici. In particolare, l'HOMO di $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]$ è composto dall'orbitale d_z^2 del centro metallico, che dà interazione π legante con gli orbitali π^* C-O e σ antilegante con l'HOMO di $[\text{PMe}_3]$. L'analogo orbitale molecolare in

$[\text{Ni}(\text{SMe}_3)(\text{CO})_3]^+$ è l'HOMO-2, in cui sia l'interazione σ -antilegante M-SMe₃ che l'interazione π legante M-CO sono in confronto ridotte (Figura 38).

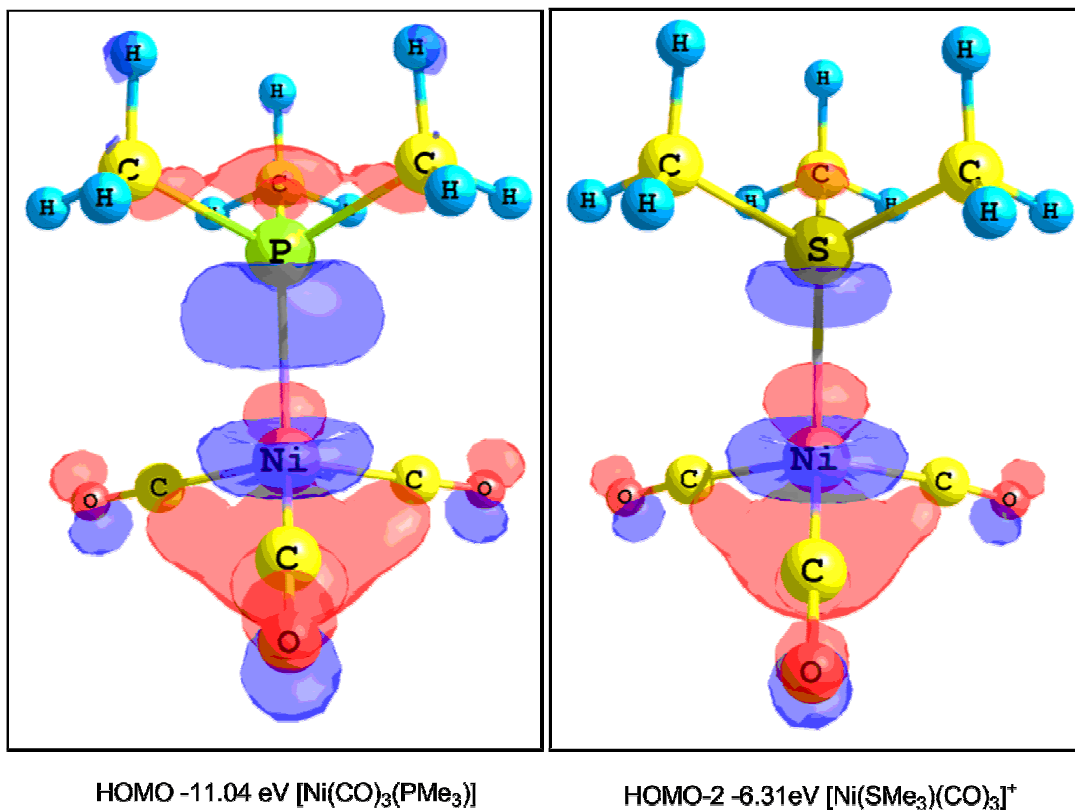


Figura 38: HOMO di $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)$ e HOMO-2 di in $[\text{Ni}(\text{SMe}_3)(\text{CO})_3]^+$. Calcoli a livello M06, *isovalue* = 0.048 a.u.

4.4 Complessi d^8 planari quadrati

La comparazione tra le capacità coordinanti dello ione trimetilsolfonio e della trimetilfosfina è proseguito studiando complessi planari quadrati di centri metallici M(II) di elementi del gruppo 10. Le specie considerate sono i complessi *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)]$ e *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)(\text{NH}_3)]^+$ (M = Ni, Pd, Pt). I leganti ancillari scelti sono comuni nella chimica di coordinazione di tali elementi e permettono di ottenere frammenti $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]$ neutri. Il ridotto numero di atomi costituenti tali leganti di supporto garantisce inoltre indagini computazionali

relativamente rapide. Infine, i due ioni cianuro nella sfera di coordinazione stabilizzano configurazioni elettroniche a basso spin [56]. Studi preliminari inerenti i complessi di Ni(II) hanno infatti mostrato che la configurazione elettronica più stabile è quella di singoletto con geometria planare quadrata. Composti tetracoordinati di Ni(II) in stato di tripletto con i leganti qui considerati sono decisamente meno stabili, dato che hanno energie oltre 30 Kcal mol⁻¹ superiori.

Tutti gli approcci computazionali utilizzati hanno portato a geometrie d'equilibrio molto simili. Le distanze M-P e M-S calcolate a livello M06 con il modello di solvatazione implicita CPCM per l'acetone sono raccolte in Tabella 6, mentre le strutture calcolate sono rappresentate in Figura 39.

Tabella 6: distanze M-P e M-S (Å) in *trans*-[M(CN)₂(NH₃)(PMe₃)] e *trans*- [M(CN)₂(NH₃)(SMe₃)]⁺ (M=Ni, Pd, Pt). Calcoli a livello M06/CPCM.

M	M-P	M-S
Ni	2.183	2.208
Pd	2.287	2.337
Pt	2.276	2.310

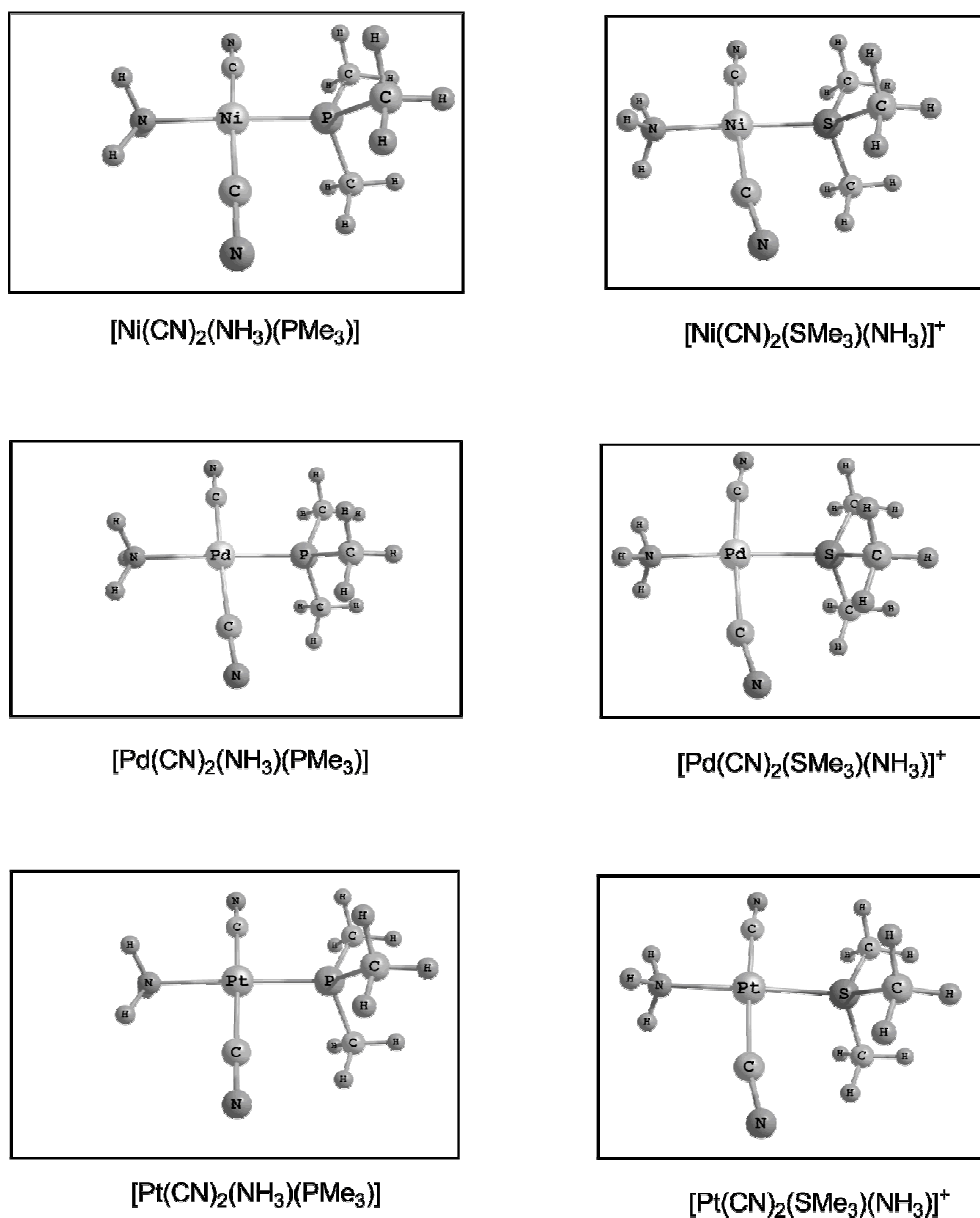


Figura 39: struttura dei complessi *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_2\text{NH}_3(\text{PMe}_3)]$ e *trans*- $[\text{M}(\text{CN})_2\text{NH}_3(\text{SMe}_3)]^+$ (M = Ni, Pd, Pt). Calcoli a livello M06.

Le distanze M-P nei complessi di Ni(II) e Pt(II) sono comparabili con quelle calcolate in precedenza per derivati di Cu(I) e Au(I), mentre il legame Pd-P è oltre 0.1 Å più corto di quello Ag-P.

Le distanze M-S sono dall'1% al 2% più lunghe delle corrispondenti distanze M-P, il che indica un comportamento relativamente omogeneo dei frammenti $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]$ nei confronti del legante trimetilsolfonio.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le energie di dissociazione, sia *in vacuo* che in presenza di acetone come solvente, sono raccolte in Tabella 7. Come in precedenza, i dati riportati sono riferiti alla differenza energetica tra i complessi e i corrispondenti leganti e frammenti metallici posti a distanza infinita, ciascuno ottimizzato separatamente. Le figure 40 e 41 riportano invece gli andamenti energetici *in vacuo* al crescere delle distanze M-E, mantenendo congelate tutte le altre coordinate interne ai valori di equilibrio.

Tabella 7: Energie di dissociazione (Kcal mol^{-1}) in $\text{trans-}[M(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)]$ e $\text{trans-}[M(\text{CN})_2](\text{SMe}_3)(\text{NH}_3)^+$ (M= Ni, Pd, Pt). Calcoli a livello M06 (dati con solvatazione tra parentesi).

M	M-P	M-S
Ni	64(52)	27(14)
Pd	69(55)	27(13)
Pt	82(60)	38(16)

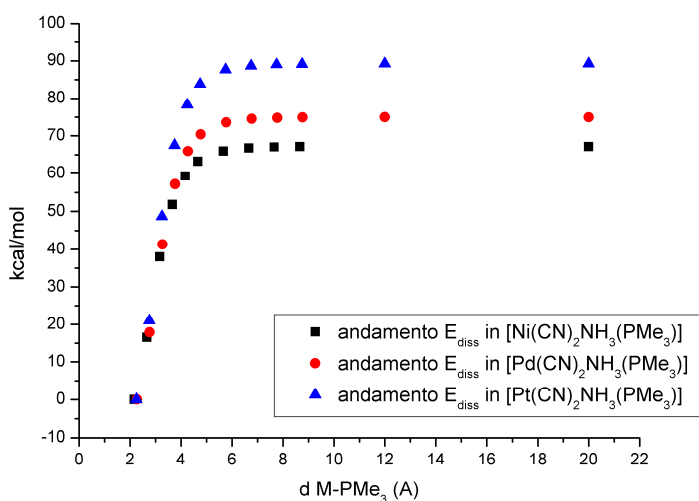


Figura 40: andamento dell'energia di dissociazione al variare della distanza M-PMe₃ (M = Ni, Pd, Pt). Calcoli a livello M06.

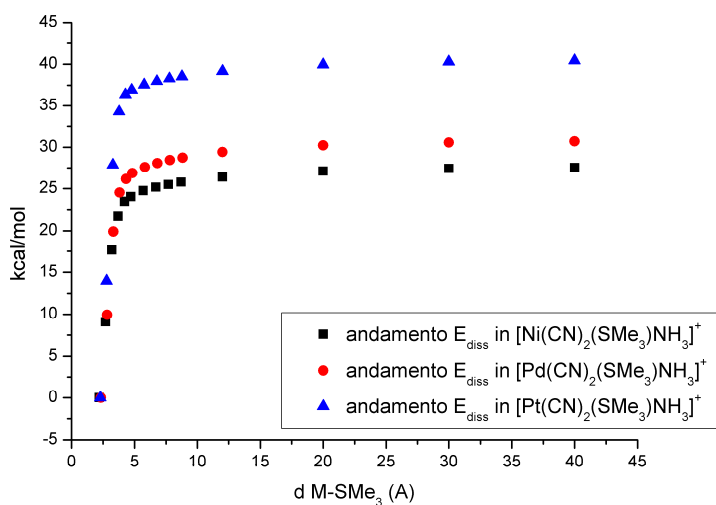


Figura 41: andamento dell'energia di dissociazione al variare della distanza M-SMe₃ (M = Ni, Pd, Pt). Calcoli a livello M06.

La somiglianza tra i dati riportati in Tabella 7 e quelli estrapolati da andamenti come quelli in Figura 40 e Figura 41 è dovuta al fatto che le geometrie d'equilibrio dei complessi $[M(CN)_2(NH_3)]$ liberi sono molto simili a quelle degli stessi frammenti nei composti $trans-[M(CN)_2(NH_3)(PMe_3)]$ e $trans-[M(CN)_2(SMe_3)(NH_3)]^+$. E' noto in letteratura che complessi tricoordinati di centri metallici aventi configurazione elettronica d^8 hanno una geometria d'equilibrio di tipo *T-shaped* [95]. In Figura 42 sono rappresentati i complessi ottimizzati $[M(CN)_2(NH_3)]$.

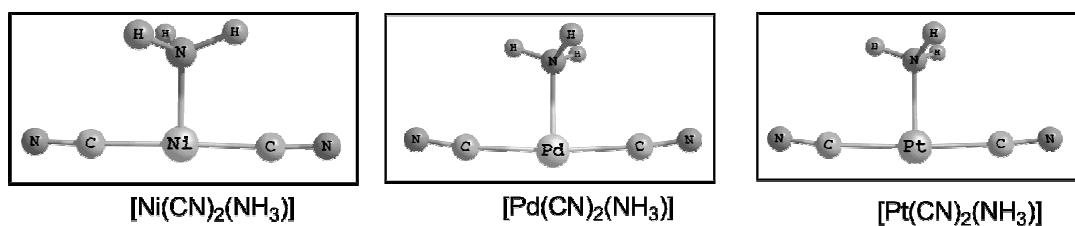


Figura 42: struttura dei complessi $[M(CN)_2(NH_3)]$ (M = Ni, Pd, Pt). Calcoli a livello M06.

I valori di energia di dissociazione indicano chiaramente che i legami M-P ed M-S nei complessi planari quadrati qui descritti sono decisamente più forti di quelli presenti nei composti lineari degli elementi del gruppo 11. Le energie per i derivati di Ni(II) e Pd(II) sono relativamente simili, mentre sia il legame M-P che il legame M-

S sono significativamente più forti nei complessi di Pt(II). L'introduzione di un modello di solvatazione implica anche per questi composti porta ad un abbassamento delle energie di dissociazione.

La forza dei legami M-S è molto più bassa di quella dei corrispondenti legami M-P e lo ione trimetilsolfonio può essere considerato un legante labile per i centri metallici d^8 qui considerati. La differente forza delle interazioni metallo-legante è osservabile anche dai valori di densità al punto critico di legame, calcolata per i complessi di Ni e Pd (tabella 8).

Tabella 8: Densità elettroniche (a.u.) ai punti critici di legame.

M	M-P	M-S
Ni	0.097	0.072
Pd	0.101	0.077

L'andamento delle cariche parziali all'aumentare della distanza M-E è stato indagato anche per i complessi planari quadrati e in Figura 42 e Figura 43 sono riportati come esempio i grafici delle cariche di Hirshfeld per i complessi di Ni(II). In Tabella 9 sono raccolte le cariche alla lunghezza d'equilibrio e a distanza infinita M-E. I frammenti $[M(CN)_2(NH_3)]$ hanno sostanzialmente la stessa carica dopo la dissociazione di $[PMe_3]$ e $[SMe_3]^+$, il che implica che i due leganti si separano mantenendo l'isoelettricità. Le variazioni di cariche parziali sono inferiori per i solfonio-complessi, in accordo con la minore interazione metallo-legante rispetto ai derivati fosfinici. Anche in questo caso le cariche parziali calcolate secondo Mulliken confermano i risultati provenienti dell'analisi di Hirshfeld.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Tabella 9: cariche di Hirshfeld sul centro metallico e sull'atomo donatore per geometrie d'equilibrio e frammenti separati.

M	M-P				M-S			
	Equilibrio		M-E = ∞		Equilibrio		M-E = ∞	
	M	P	M	P	M	S	M	S
Ni	0.141	0.317	0.399	0.159	0.231	0.397	0.399	0.387
Pd	0.255	0.317	0.459	0.159	0.341	0.387	0.459	0.387
Pt	-0.131	0.403	0.153	0.159	-0.032	0.464	0.153	0.387

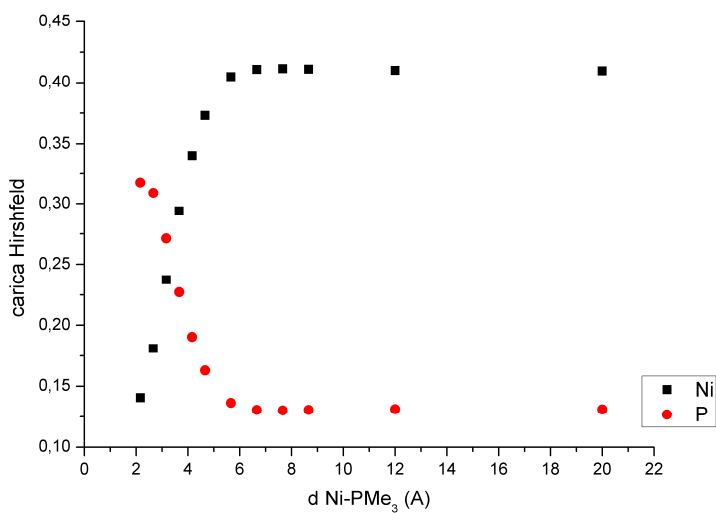


Figura 42: andamento cariche parziali di Hirshfeld in *trans*-[Ni(CN)₂(NH₃)(PMe₃)]. Calcoli a livello M06.

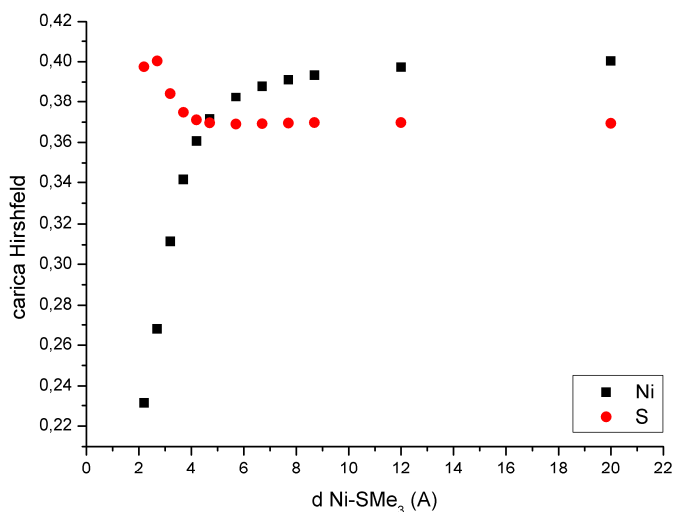
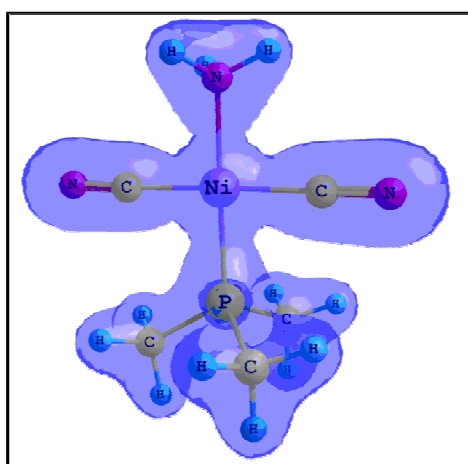
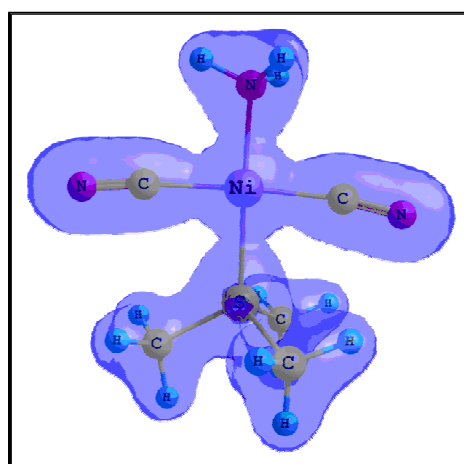


Figura 43: andamento cariche parziali di Hirshfeld in $trans$ -[Ni(CN)₂(NH₃)(SMe₃)]⁺. Calcoli a livello M06.

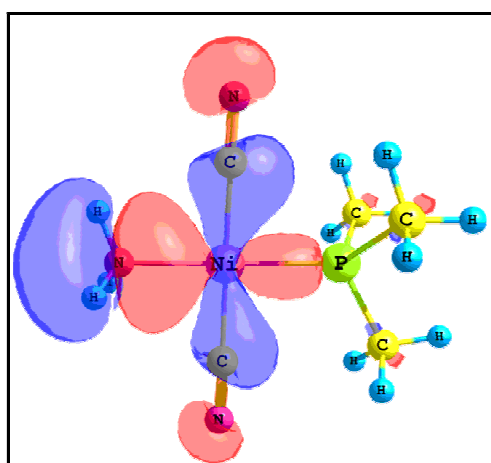
Nelle figure 44 e 45 sono riportati come esempio gli orbitali molecolari dei complessi $trans$ -[Ni(CN)₂(NH₃)(PMe₃)] e $trans$ -[Ni(CN)₂(SMe₃)(NH₃)]⁺ principalmente coinvolti nei legami M-P e M-S, insieme a superfici rappresentanti le densità elettroniche. In entrambi i casi si ha una interazione σ dovuta alla sovrapposizione dell'HOMO del legante con l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ del centro metallico. A tale orbitale molecolare partecipano anche gli altri leganti presenti nella sfera di coordinazione. Nel caso dello ione trimetilsolfonio non si osservano però sovrapposizioni σ significative con altri orbitali del metallo, che sono invece presenti nel caso dei complessi fosfinici (figura 44). Infine, l'interazione M-P è stabilizzata da una debole retrodonazione π , evidenziata dall'orbitale molecolare riportato in Figura 45. La sovrapposizione π M-S è invece sostanzialmente assente.



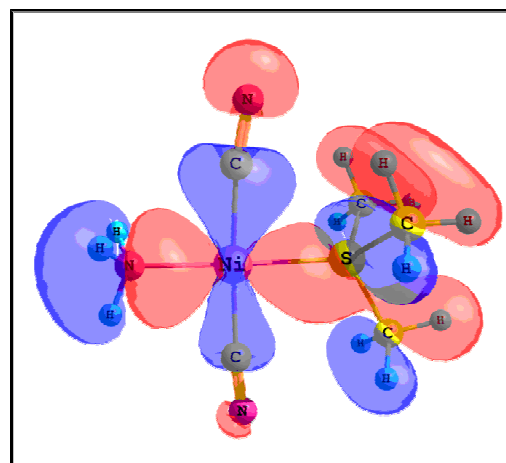
Densità elettronica $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)]$



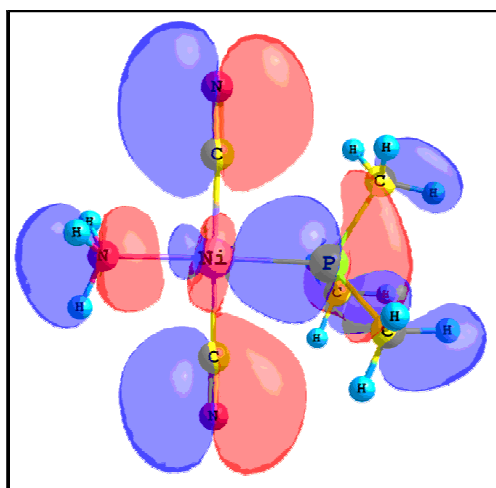
Densità elettronica $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)(\text{NH}_3)]^+$



σ $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)]$



σ $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)(\text{NH}_3)]^+$



σ $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)]$

Figura 44: densità elettroniche (*isovalue* = 0.05787 a.u.) e σ -interazione (*isovalue* = 0.01938 a.u.) in *trans*- $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)$ e *trans*- $[\text{Ni}(\text{SMe}_3)(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]^+$. Calcoli a livello M06.

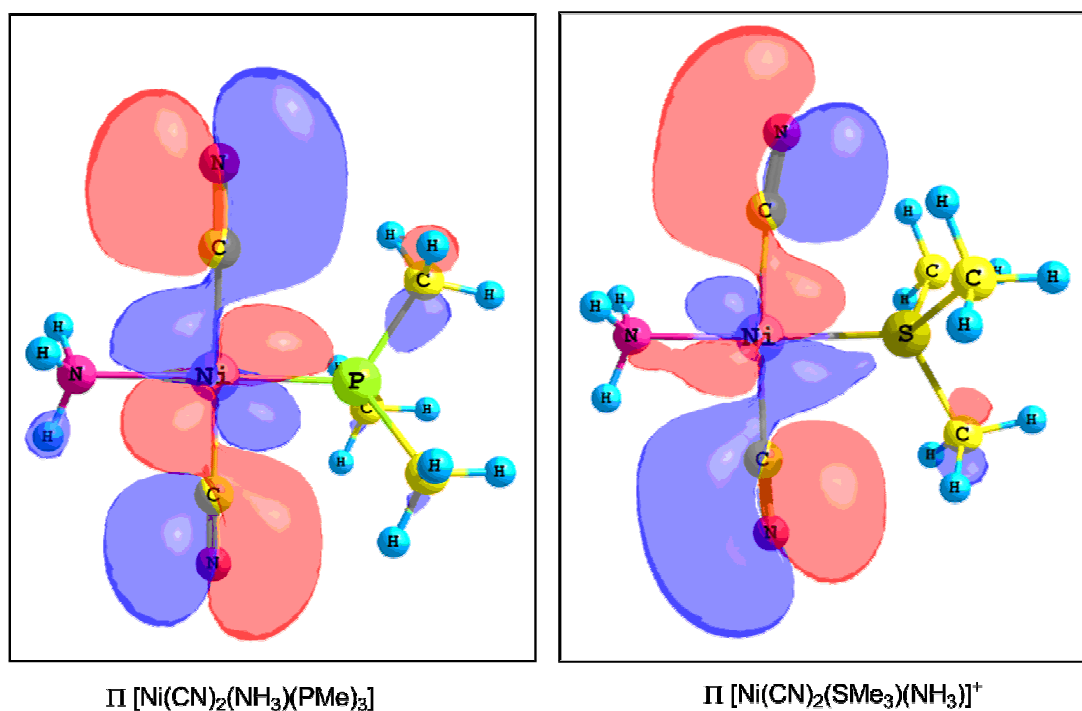


Figura 45: retrodonazione π in $\text{trans-Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)$ e $\text{trans-}[\text{Ni}(\text{SMe}_3)(\text{CN})_2(\text{NH}_3)]^+$. Calcoli a livello M06.

4.5 Complessi d^6 ottaedrici

Come illustrato nell'introduzione, la configurazione elettronica d^6 è l'unica per la quale siano stati isolati complessi stabili con lo ione trimetilsolfonio e in tutti i casi la geometria di tali composti è ottaedrica. Il complesso $[\text{Mn}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))(\text{CO})_2]^+$ (Figura 19) è stato caratterizzato mediante diffrazione dei raggi X e sono note le distanze di legame sperimentali [50]. Queste ultime sono state confrontate con quelle ottenute da calcoli computazionali sul catione e i dati sono comparati in Tabella 10. Tutti i metodi hanno fornito distanze metallo-legante prossime a quelle sperimentali, con deviazioni inferiori a 1% sia con il funzionale ibrido EDF2 che con il funzionale *hyper-GGA* M06. Il funzionale DFT puro PBEPBE ha portato a un errore massimo intorno al 2% rispetto ai dati provenienti dalla diffrazione dei raggi X.

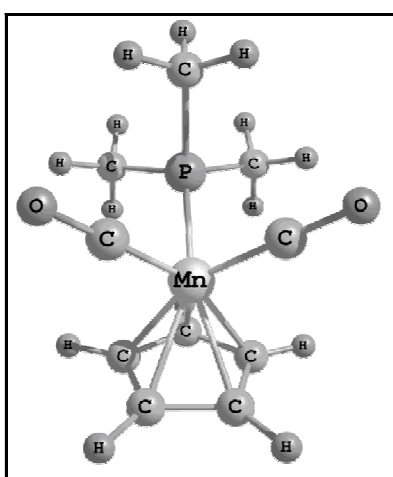
Tabella 10: distanze (Å) di $[\text{Mn}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5))(\text{CO})_2]^+$. Calcoli a livello M06.

Sistema	Letteratura	EDF2	M06	PBEPBE
Mn-S	2.167	2.158	2.149	2.118
Mn-C (CO) 1	1.786	1.779	1.789	1.792
Mn-C (CO) 2	1.799	1.782	1.796	1.794
Mn-C (Cp, <i>average</i>)	2.141	2.158	2.125	2.151

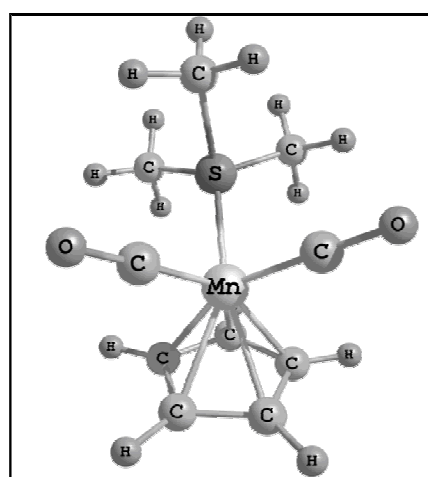
I complessi studiati in questa tesi sono molto simili al caso appena descritto, ovvero sono composti di elementi del gruppo 7 in stato di ossidazione I e hanno formula generale $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$ e $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (M = Mn, Tc, Re) (Figura 46). Le distanze di legame M-P e M-S sono confrontate in Tabella 11.

Tabella 11: distanze M-P e M-S (Å) in $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$ (M=Mn, Te, Re). Calcoli a livello M06/CPCM.

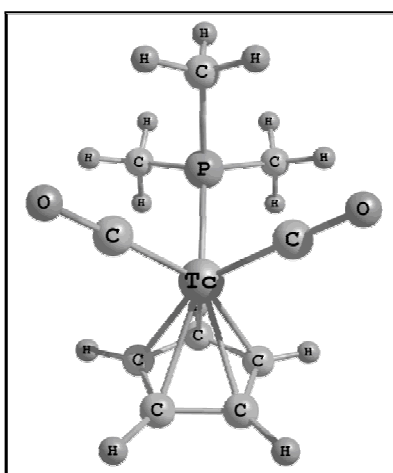
M	M-P	M-S
Mn	2.214	2.175
Tc	2.355	2.341
Re	2.355	2.318



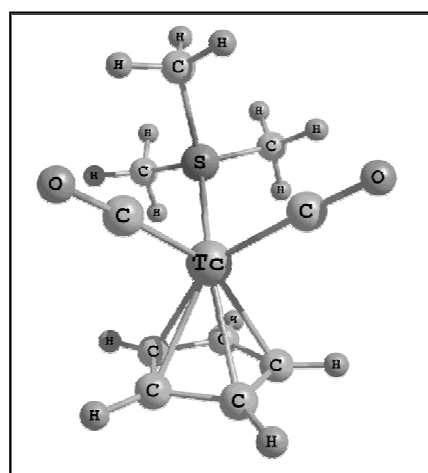
$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$



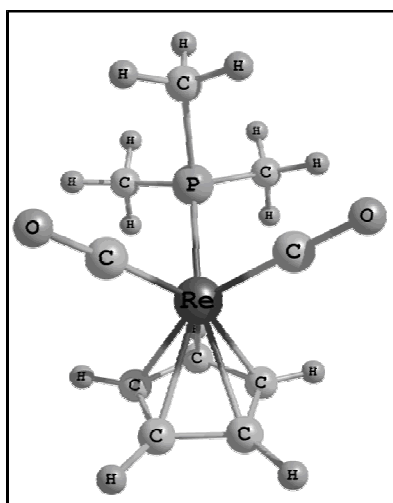
$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$



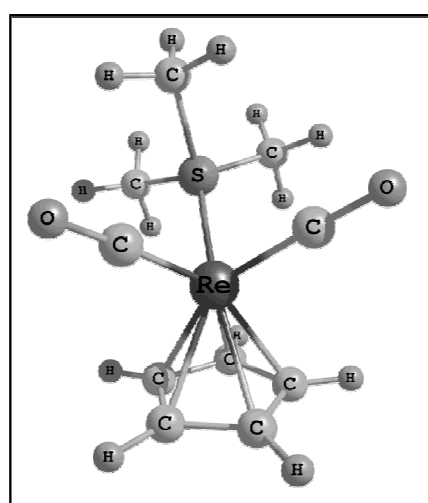
$[\text{Tc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$



$[\text{Tc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$



$[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$



$[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$

Figura 46: struttura dei complessi $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$ (M = Mn, Tc, Re). Calcoli a livello M06.

Passando dai complessi di Mn a quelli degli elementi della 2° e 3° serie di transizione si ha un normale incremento delle distanze di legame. In tutti i casi la lunghezza di equilibrio M-S è leggermente più corta di quella M-P, risultato in accordo con le osservazioni sperimentali descritte nel capitolo 1.4.

Ulteriori informazioni circa i legami M-P e M-S in complessi d⁶ ottaedrici sono state ottenute indagando le energie di dissociazione. I valori corrispondenti alla rottura dei legami e rilassamento dei frammenti costituenti i complessi sono riportati in Tabella 12, mentre gli andamenti dell'energia in funzione della coordinata interna M-E sono rappresentati nelle Figure 47 e 48. I valori energetici ottenuti dai grafici sono sensibilmente più elevati di quelli in Tabella 12 perché non è considerato il rilassamento geometrico dei frammenti $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]$.

Tabella 12: Energie di dissociazione (Kcal mol⁻¹) in $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(PMe_3)]$ e $[M(\eta^5-C_5H_5)(SMe_3)(CO)_2]^+$ (M= Mn, Tc, Re). Calcoli a livello M06 (dati con solvatazione tra parentesi).

M	M-P	M-S
Mn	55(50)	37(25)
Tc	56(49)	37(22)
Re	64(54)	44(24)

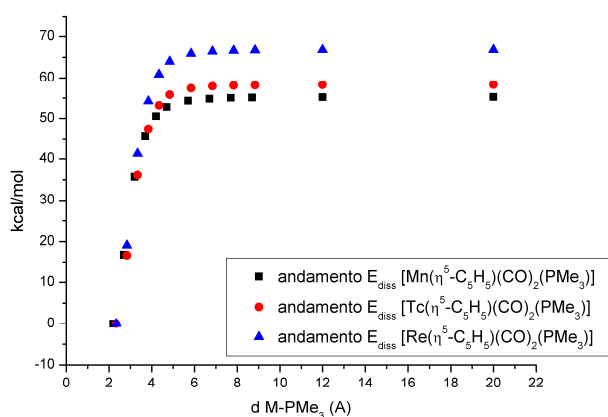


Figura 47: andamento dell'energia di dissociazione al variare della distanza M-PMMe₃ (M = Mn, Tc, Re). Calcoli a livello M06.

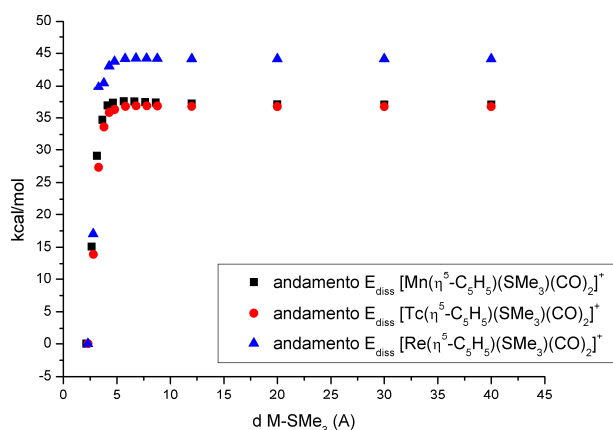


Figura 48: andamento dell'energia di dissociazione al variare della distanza M-SMe₃ (M = Mn, Tc, Re). Calcoli a livello M06.

I valori calcolati *in vacuo* sono molto simili tra i complessi corrispondenti di Mn e Tc, mentre sono più elevati per i complessi di Re. L'introduzione del modello di solvatazione porta ad un abbassamento delle energie, in particolare per i legami M-S, e ad un appiattimento delle variazioni legate alla natura del centro metallico. Nonostante la più breve distanza d'equilibrio, i legami M-S sono più deboli dei corrispondenti M-P. Questo dato è in accordo con le osservazioni sperimentali sul complesso $[\text{Mo}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{SMe}_2)(\text{CO})_4]^+$, per il quale la sostituzione di uno dei denti del legante bidentato P-S avviene a carico del legame Mo-S. La minore distanza di legame è attribuibile alla contrazione della nuvola elettronica di $[\text{SMe}_3]^+$ causata dalla carica positiva del legante. La minor forza dei legami M-S rispetto ai corrispondenti M-P è evidenziata anche dai valori di densità elettronica alle coordinate dei punti critici di legame, riportati in Tabella 13.

Tabella 13: Densità elettroniche (a.u.) ai punti critici di legame.

M	M-P	M-S
Mn	0.098	0.093
Tc	0.090	0.083

Rispetto ai complessi planari quadrati d^8 si ha un aumento della forza del legame tra centro metallico e trimetilsolfonio e una riduzione dell'energia del legame con la trimetilfosfina. I valori in Tabella 13 giustificano la possibilità di isolare complessi aventi lo ione trimetilsolfonio coordinato, anche se è attendibile che possano subire reazioni di sostituzione.

Le interazioni M-P e M-S con i centri metallici d^6 qui considerati possono essere interpretate sulla base di una σ -donazione di densità elettronica dall'HOMO dei leganti a opportuni orbitali del centro metallico, rafforzata da una retrodonazione π metallo \rightarrow legante. In Figura 48 sono comparati i principali orbitali responsabili di tali contributi per i complessi di Re; risultati paragonabili sono stati ottenuti anche per gli altri centri metallici. L'analisi degli orbitali mostra che l'interazione π è leggermente maggiore nel caso del trimetilsolfonio rispetto alla trimetilfosfina e che la minore forza del legame M-S rispetto a M-P è dovuta ad una più ridotta σ -donazione.

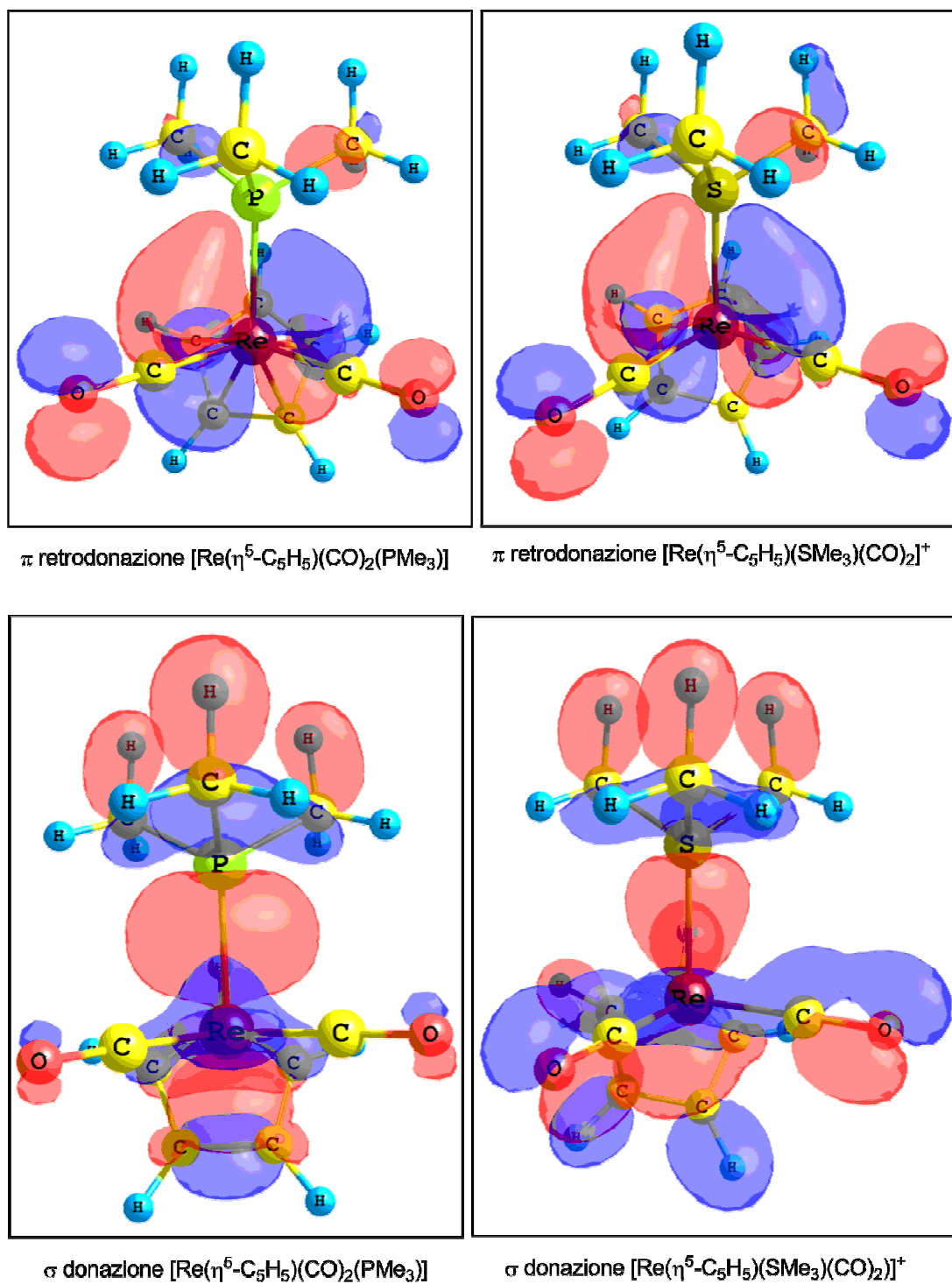


Figura 48: orbitali molecolari σ e π di $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Eme}_3]$ (E=P, S). calcoli a livello M06, *isovalue* = 0.033 a.u.

La diversità delle interazioni di $[\text{PMe}_3]$ e $[\text{SMe}_3]^+$ con i centri d^6 è evidenziata anche dalle funzioni di Fukui. Se la funzione $f(r)$, descrivente le regioni suscettibili di attacco elettrofilo, è simile per entrambe le specie ed è localizzata sull'interazione π

metallo- EMe_3 ($E = \text{P}, \text{S}$; Figura 49), la funzione $f_+(r)$ mostra che l'attacco nucleofilo è più probabile sull'atomo di zolfo in $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$, mentre coinvolge il sistema π di antilegame dei carbonili coordinati in $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ (Figura 50).

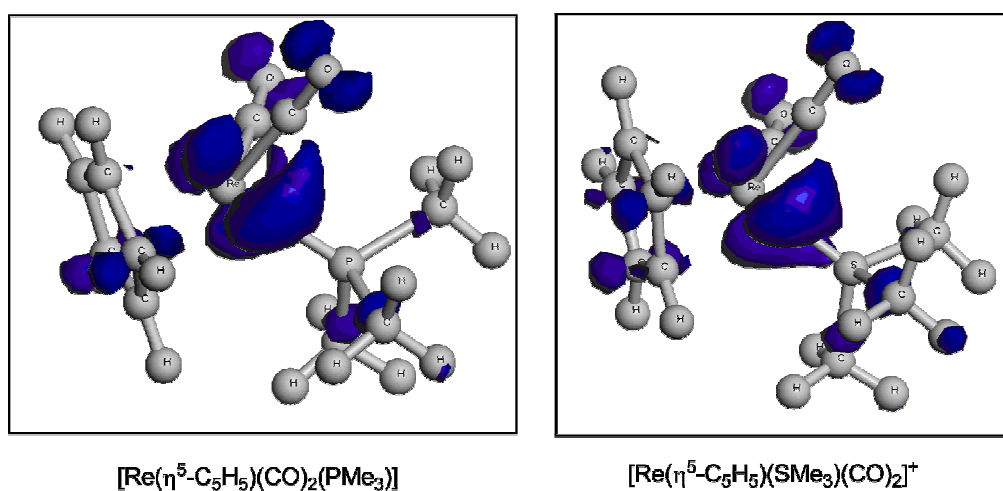


Figura 49: funzioni di Fukui $f_+(r)$ per $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$. Calcoli a livello PBEPBE, $isovalue = 0.025$ a.u..

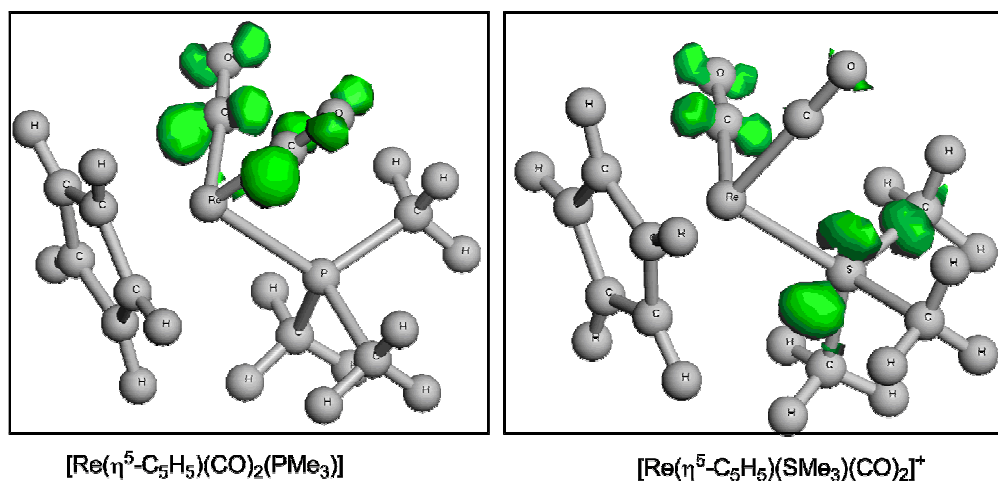


Figura 50: funzioni di Fukui $f_+(r)$ per $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$. Calcoli a livello PBEPBE, $isovalue = 0.050$ a.u..

Il carattere σ -basico / π -acido di $[\text{SMe}_3]^+$ verso centri d^6 può spiegare l'andamento delle cariche di Hirshfeld sull'atomo di zolfo, che è diverso rispetto agli altri casi trattati in questa tesi. Per centri metallici d^{10} e d^8 è stata osservata una riduzione

della carica positiva su S al crescere della distanza M-S, compatibile con il comportamento esclusivamente σ -donatore del legante. Nel caso dei centri d^6 si ha un andamento opposto (si veda come esempio il caso di $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$ in Figura 51), ovvero un leggero incremento della carica di Hirshfeld per il legante libero rispetto al coordinato. Tale risultato è spiegabile ammettendo che la retrodonazione π sia più influente della σ -donazione nel definire la densità elettronica sull'atomo di zolfo.

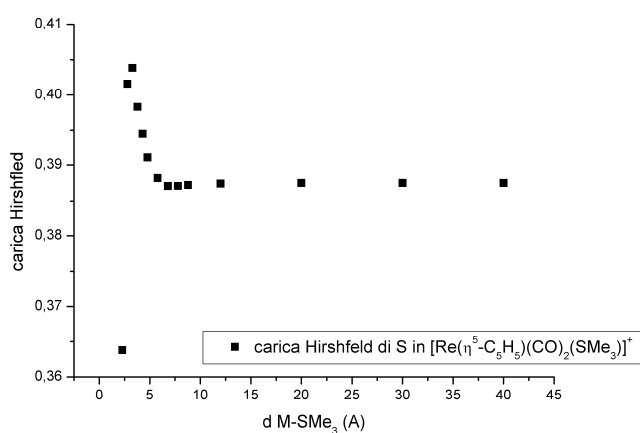


Figura 51: andamento cariche parziali Hirshfeld di S in $[\text{M}(\text{CN})_2\text{NH}_3(\text{SMe}_3)]^+$ (M= Mn, Tc, Re). Calcoli a livello M06.

La Tabella 14 riporta le frequenze di stiramento carboniliche dei complessi $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$. Come esempio, in Figura 52 sono riportati gli spettri simulati dei derivati di Mn. Come si può osservare, la sostituzione di $[\text{PMe}_3]$ con $[\text{SMe}_3]^+$ porta ad un aumento delle frequenze carboniliche di circa 73 cm^{-1} , associato ad una riduzione della retrodonazione π dai centri metallici agli orbitali π^* C-O. Tale risultato può essere dovuto al leggero aumento di acidità π passando dalla fosfina allo ione solfonio, ma anche la riduzione della σ -donazione porta al rafforzamento dei legami carbonio-ossigeno carbonilici.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Tabella 14: numeri d'onda (cm^{-1}) per gli stiramenti carbonilici dei complessi $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$ e $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{SMe}_3)]^+$ (M= Mn, Tc, Re). Calcoli a livello M06.

M	M-P	M-S
Mn	2051	2115
	2001	2074
Tc	2045	2109
	1998	2062
Re	2039	2106
	1981	2056

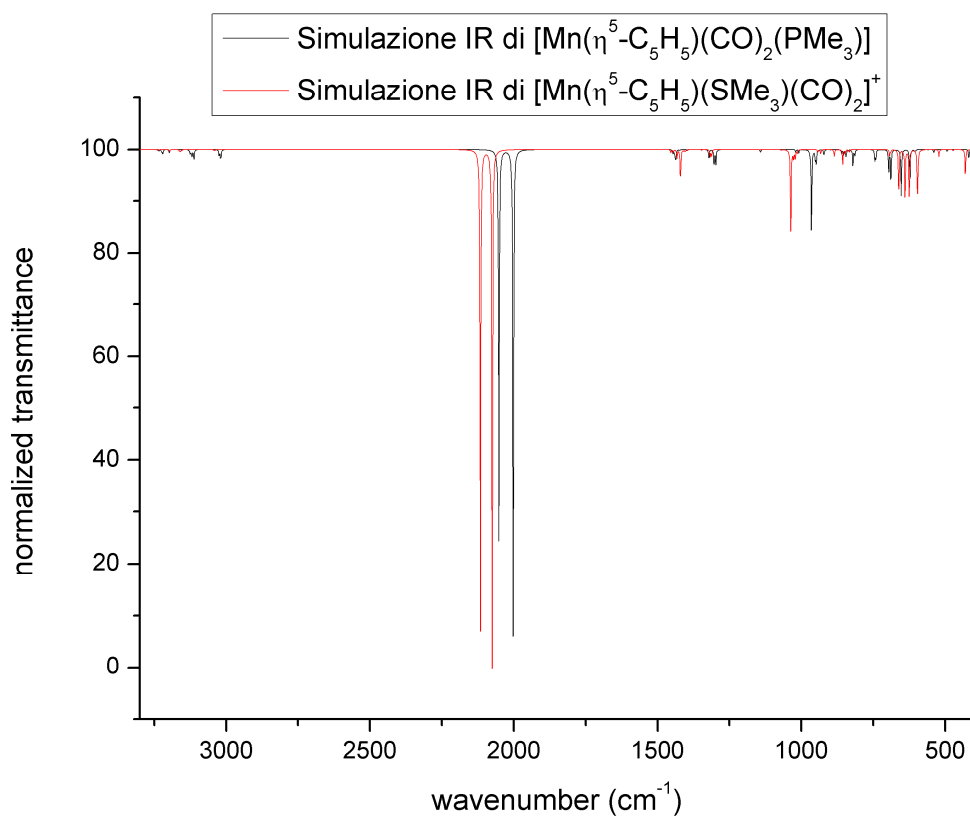


Figura 52: spettri simulati dei derivati di $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]$ e $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{SMe}_3)]^+$. Calcoli a livello M06.

4.6 Reattività dello ione trimetilsolfonio coordinato

Lo studio computazionale sui trimetilsolfonio-complessi è proseguito indagando la reattività indotta dal legame con i frammenti metallici precedentemente descritti.

Una possibile reazione è la deprotonazione di $[\text{SMe}_3]^+$, con formazione di $[\text{SMe}_2=\text{CH}_2]$ (Figura 53). Per verificare se la coordinazione è in grado di influenzare tale reazione è stata calcolata la carica di Mulliken media degli atomi di idrogeno per il legante libero e coordinato. Sono stati considerati i complessi $[\text{M}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)(\text{NH}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) e $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$), che hanno energie di dissociazione M-S sufficientemente elevate da garantire la coordinazione dello ione trimetilsolfonio. I dati sono riassunti in Tabella 15. Come si può osservare, la carica parziale è pressoché la stessa per lo ione libero e per i complessi degli elementi del gruppo 7. Al contrario, si ha un significativo aumento della carica di Mulliken per i complessi planari quadrati degli elementi del gruppo 10, che indica un aumento della acidità degli atomi di idrogeno di $[\text{SMe}_3]^+$ dovuta alla coordinazione.

Tabella 15: carica di Mulliken media (a.u.) per gli atomi di idrogeno dello ione trimetilsolfonio.

Sistema	Mulliken H_{med}
$[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)\text{NH}_3]^+$	0.240
$[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)\text{NH}_3]^+$	0.240
$[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)\text{NH}_3]^+$	0.242
$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$	0.218
$[\text{Tc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$	0.217
$[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$	0.217
$[\text{SMe}_3]^+$	0.220

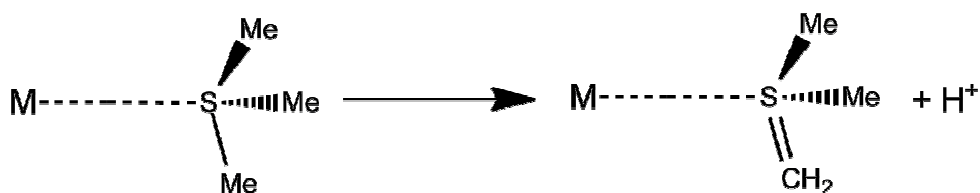


Figura 53: deprotonazione di $[\text{SMe}_3]^+$.

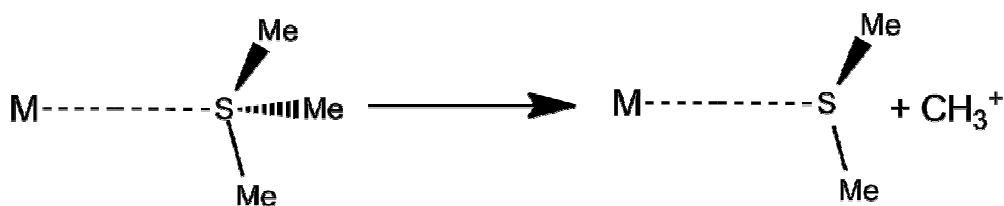
L'influenza della coordinazione sull'acidità è stata confermata ottimizzando il prodotto della reazione, ovvero l'ilide di zolfo sia libera che coordinata ai frammenti metallici descritti. Dai valori di energia ottenuti è stato possibile calcolare la *proton affinity* (PA) per la reazione riportata nello Schema 1, come descritto nel Capitolo 3.8. I dati, raccolti in Tabella 16, confermano una significativa riduzione di PA, circa 10 Kcal mol^{-1} , passando dal legante libero ai complessi di centri metallici aventi configurazione d^8 . Una simile differenza di PA è stata calcolata in passato tra 3,4,5-trimetilpiridina ($237 \text{ Kcal mol}^{-1}$) e piridina ($226 \text{ Kcal mol}^{-1}$), basi azotate i cui valori di pK_a differiscono di quasi due unità [94]. Dai dati in Tabella 16 si osserva infine che i valori di PA sono invece confrontabili tra legante libero e complessi di Mn, Tc e Re, in accordo con i risultati dell'analisi di Mulliken delle cariche parziali.

Le relativamente basse energie di dissociazione dei legami M-S nei complessi planari quadrati e il significativo aumento di acidità di $[\text{SMe}_3]^+$ coordinato portano a concludere che tali complessi possano essere utili per favorire la formazione di ilidi di zolfo a partire dai corrispondenti ioni solfonio.

Tabella 16: Valori di *proton affinity* (Kcal mol⁻¹).

Sistema	P.A.
[Ni(CN) ₂ (SMe ₃)NH ₃] ⁺	243
[Pd(CN) ₂ (SMe ₃)NH ₃] ⁺	241
[Pt(CN) ₂ (SMe ₃)NH ₃] ⁺	242
[Mn(η ⁵ -C ₅ H ₅)(SMe ₃)(CO) ₂] ⁺	252
[Tc(η ⁵ -C ₅ H ₅)(SMe ₃)(CO) ₂] ⁺	252
[Re(η ⁵ -C ₅ H ₅)(SMe ₃)(CO) ₂] ⁺	252
[SMe ₃] ⁺	252

I composti [Pt(CN)₂(SMe₃)(NH₃)]⁺ e [Re(η⁵-C₅H₅)(SMe₃)(CO)₂]⁺, ovvero il complessi planare quadrato ed ottaedrico per i quali si hanno i più forti legami M-S, sono stati indagati anche per quanto concerne la reazione di demetilazione (Figura 54). Le energie di dissociazione sono riportate in Tabella 17. Gli andamenti delle cariche parziali sugli atomi di zolfo e carbonio coinvolti nella rottura del legame confermano che hanno eterolisi con liberazione di uno ione [CH₃]⁺. L'andamento delle cariche di Hirshfeld per il complesso di Pt(II) è riportato come esempio in Figura 55.

**Figura 54:** demetilazione di [SMe₃]⁺.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Tabella 17: Energie di dissociazione per la reazione di demetilazione (Kcal mol^{-1}) in $[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$, $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)(\text{NH}_3)]^+$ e $[\text{SMe}_3]^+$ Calcoli a livello M06.

Sistema	E_{diss}
$[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{SMe}_3)(\text{NH}_3)]^+$	91
$[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SMe}_3)(\text{CO})_2]^+$	113
$[\text{SMe}_3]^+$	114

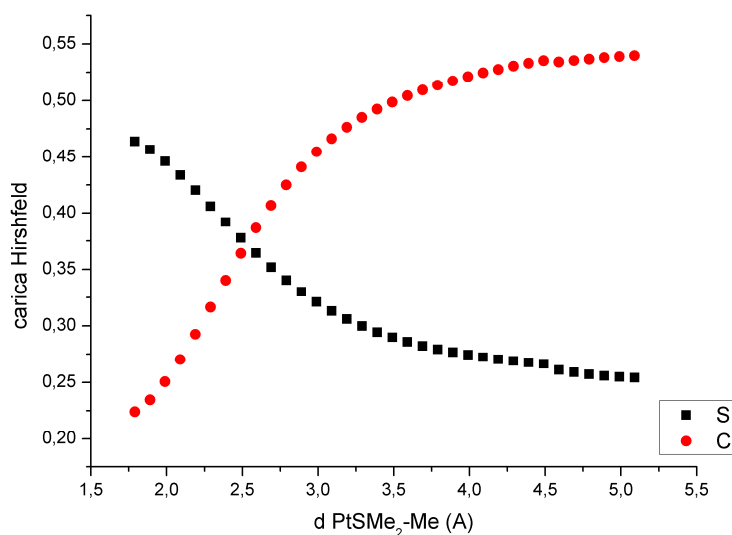


Figura 55: andamento cariche parziali di Hirshfeld in $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)(\text{SMe}_3)]^+$. Calcoli a livello M06.

Il valore di energia di dissociazione per il complesso di Re è comparabile con quello ottenuto per il legante libero, mentre si ha un deciso abbassamento (23 Kcal mol^{-1}) per il composto di Pt. La stabilizzazione del solfuro neutro $[\text{SMe}_2]$ per coordinazione a Pt(II) potrebbe spiegare tale risultato computazionale. E' da notare che la capacità stabilizzante verso leganti S-donatori neutri da parte di centri d^8 è probabilmente anche alla base della riduzione di *proton affinity* di $[\text{SMe}_3]^+$ descritta in precedenza. E' plausibile ipotizzare quindi un impiego di complessi di metalli di transizione con

RISULTATI E DISCUSSIONE

configurazione d^8 per favorire reazioni di transalchilazione che utilizzino ioni solfonio come reagenti.

5 Conclusioni

I principali risultati dello studio computazionale sulla chimica di coordinazione dello ione trimetilsolfonio possono essere riassunti nei seguenti punti:

- lo ione trimetilsolfonio non è in grado di coordinare stabilmente centri metallici d^{10} , ma può comportarsi come acido di Lewis verso complessi particolarmente elettrone-ricchi;
- è possibile avere legami M-S relativamente stabili in complessi planari quadrati di centri metallici d^8 , verso i quali $[\text{SMe}_3]^+$ si comporta essenzialmente da σ -donatore;
- i legami M-S in complessi ottaedrici di centri d^6 sono i più forti tra quelli indagati e lo ione trimetilsolfonio si comporta da σ -donatore/ π -accettore;
- lo ione trimetilsolfonio è in tutti i casi un legante più debole della fosfina corrispondente, principalmente a causa della carica positiva. L'innalzamento delle frequenze carboniliche passando da $[\text{PMe}_3]$ a $[\text{SMe}_3]^+$ è attribuibile alla minor σ -donazione del legante a base di zolfo, oltre che all'acidità π esibita verso centri d^6 ;
- la coordinazione di $[\text{SMe}_3]^+$ a centri d^8 in complessi planari quadrati aumenta significativamente l'acidità del legante. La coordinazione favorisce inoltre la reazione di demetilazione, riducendo l'energia di dissociazione dei legami S-C.

6 Bibliografia

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *chimica degli elementi*, Vol. 1, Cap. 12, Piccin Nuova Libreria, Padova, 1991, pag 591.
- [2] J. H. Downing, M. B. Smith, in *Comprehensive coordination chemistry II*, Vol. 1, Cap. 1.12, J. A. McCleverty, T. J. Meyer, A.B.P. Laver (Eds.), Elsevier, 2003, pag 254.
- [3] C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), Pergamon Press, Oxford, UK, 1987, pag 989.
- [4] D. G. Gilheany, C. M. Mitchell, F.R. Hartley, *In The Chemistry of Orgaonophosphorus Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York, 1990, pag 150.
- [5] L.D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley, New York, 2000.
- [6] N. Russo, D. R. Salahub, *Metal-ligand Interactions in Chemistry, Physics, and Biology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- [7] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth Heinemann, UK, 1997, pag 496.
- [8] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *chimica degli elementi*, Vol. 1, Cap. 12, Piccin Nuova Libreria, Padova, 1991, pag. 593.
- [9] J. Chatt, *Nature*, 165, (1950), 637-8.
- [10] T. Kruck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6, (1967), 53-67.
- [11] R.A. Henderson, W. Hussian, G. J. Leigh, F. B. Normanton, *Inorg. Synth.*, 23, (1985), 141–143.
- [12] D.L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Bashkin, P. D. J.Grebenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983), 895–896.

BIBLIOGRAFIA

- [13] J. H. Downing, M. B. Smith, in *Comprehensive coordination chemistry II*, Vol. 1, Cap. 1.12, J. A. McCleverty, T. J. Meyer, A.B.P. Laver (Eds.), Elsevier, 2003, pag 254.
- [14] L. Dahlenburg, V. J. Kurth, *J. Organomet. Chem.*, 585, (1999), 315–325.
- [15] J. Fawcett, P. A. T. Hoye, R. D. W. Kemmitt, D. J. Law, D. R. J. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1993), 2563–2568.
- [16] J. Ribas Gispert, *Coordination chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pag 215
- [17] J. Chatt, C. A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, Macmillan, London, 1973, pag 7.
- [18] C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), Pergamon Press, Oxford, UK, 1987, pag 989.
- [19] Y. Yamomoto, K. Y. Akiba, S. Patai, in *Chem. Org. Arsenic, Antimony Bismuth Compd.*, Wiley, New York, 1994, pag 813.
- [20] W.J. Cross, S.M. Godfrey, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R.B. Pritchard, N. C. Norman, in *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Cap.5, Blackie, London, 1998, pag 207–282.
- [21] H. J. Houben, T. Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4th ed.: *Metalloorganic Complexes with Arsenic, Antimony, and Bismuth*, Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 1963.
- [22] M. Dub, *Organometallic Compounds; Methods of Synthesis, Physical Constants, and Chemical Reactions*, 2nd ed., Vol. 3: *Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, Springer Verlag, New York, 1968.

BIBLIOGRAFIA

- [23] D. K. Srivastava, L. K. Krannich, C. L. Watkins, *Inorg. Chem.* 29, (1990), 3502–3506.
- [24] N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.*, 133, (1994), 115–217.
- [25] S. Nagase, in *Chem. Org. Arsenic, Antimony Bismuth Compd.*, Cap.1, Wiley, New York, 1994, pag 1.
- [26] K. C. H. Lange, T.M. Klapoetke, in *Lewis acidity, basicity, H-bonding and complexing of organic arsenic antimony and bismuth compounds. Chem. Org. Arsenic, Antimony Bismuth Compd.*, Wiley, New York, 1994, pag 66.
- [27] C. Adlhart, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 126, (2004), 3496–3510.
- [28] L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* 124, (2002), 8965–8973.
- [29] M. Jordaan, P. van Helden, C.G.C.E. Van Sittert, H.C.M. Vosloo, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 254, (2006), 145–154.
- [30] S.F. Vyboishchikov, M. Buhl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* 8, (2002), 3962–3975.
- [31] W. J. Van Rensburg, P.J. Steynberg, M.M. Kirk, W.H. Meyer, G.S. Forman, *J. Organomet. Chem.*, 691, (2006), 5312–5325.
- [32] M. Jordaan, H.C.M. Vosloo, *Mol. Simulat.*, 34, (2008), 997-1012.
- [33] D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard, *Organometallics*, 28, (2009), 2643.
- [34] Y. Minenkov, G. Occhipinti, V. R. Jensen, *J. Phys. Chem.*, 113, (2009), 11833–11844.
- [35] F. L. Charity, F. Gernot, G. S. Girolami, *Organometallics*, 31, (2012), 4122–4132
- [36] A. D. Hrovat, E. Nordlander, G. R. Michael, *Organometallics*, 31, (2012), 6608–6613

BIBLIOGRAFIA

- [37] G. Satyender, K.A. Velizhanin, A. Piryatinski, S. Tretiak, S. A. Ivanov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, (2010), 927–931
- [38] H. Yu, D. Liu, Z. Dang, D. Wang, Y. F. Chin., *J. Chem.*, 31, (2013), 200-208
- [39] F. Caruso, M. Rossi, C. Opazo, C. Pettinari, *J. Arg. Chem. Soc.*, 92, (2004), 119 - 124
- [40] A. Ariaferd, E. Asadollah, M. Ostadebrahim, N. A. Rajabi, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, (2012), 16882–16890.
- [41] P. A. Lowe, C. J. M. Stirling, *The Chemistry of the Sulphonium Group, pt. 1*, Wiley, New York, 1981, pag. 267.
- [42] J. Clayren, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry, 2nd Ed.*, Oxford University Press, Oxford, 2012, pag 1259.
- [43] E. Block, *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York, 1978, pag 101.
- [44] D. Balcells, F. Maseras, N. Khiar, *Org. Lett.* 6, (2004), 2197.
- [45] R. D. Adams, C. Blankenship, B. E. Segmiiller, M. Shiralian *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983), 4319-4326.
- [46] R. D. Adams, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 812.
- [47] C. A. Stein, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 336.
- [48] R. D. Adams, D.F. Chodosh, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976), C39-C43.
- [49] C. A. Stein, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 1635-1637.

BIBLIOGRAFIA

- [50] R. D. Adams, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 812-817.
- [51] R. D. Adams, M. Shiralian, *Organometallics*, 1, (1982), 883-884.
- [52] R. D. Adams, C. Blankenship, B. E. Segmiiller, M. Shiralian, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983), 4319-4326.
- [53] H. Paulsson, M. Berggrund, A. Fischer, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003), 2352-2355,
- [54] A. Babai, A. V. Mudring, *Inorg. Chem.*, 44, (2005), 8168-8169.
- [55] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2007, pag 99.
- [56] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *chimica degli elementi*, Vol. 2, Cap. 27, Piccin Nuova Libreria, Padova, 1991, pag 1379.
- [57] P. J. W. Debye, *The collected papers of Peter J. W. Debye*, Interscience Publishers Inc., New York, 1954.
- [58] R. M. Hestenes, E. Stiefel, *J. Res Natl. Bur. Stand.*, 6, (1952) 49.
- [59] R. Mamen, D. Q. Mayne, *J. Optimiz. Theory App.*, 10, (1972), 263-276.
- [60] M. Bortoluzzi, *Approccio qualitativo alla Chimica computazionale*, Aracne, Roma, 2009, pag 161.
- [61] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.*, 94, (1994), 1873.
- [62] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, (1964), B864
- [63] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
- [64] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140 (1965), A1133.

BIBLIOGRAFIA

- [65] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2007, pag 248.
- [66] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996), 3865-68.
- [67] S. J. Grimme, *Comput. Chem.* 25, (2004), 1463.
- [68] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 102, (2009), 073005.
- [69] C. Y. Lin, M. W. George, P. M. W. Gill, *Aust. J. Chem.*, 57, (2004), 365–370.
- [70] G. R. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [71] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, 41, (2008), 157.
- [72] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 120, (2008), 215.
- [73] A. C. Tsipis, A. G. Orpen, J. N. Harvey, *Dalton Trans.*, (2005), 2849.
- [74] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 6543.
- [75] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Org. Lett.*, 9, (2007), 1967.
- [76] J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, McGraw-Hill, 1974.
- [77] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2007, pag 92.
- [78] B. J. Delley, *Chem. Phys.*, 92, (1990), 508.
- [79] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, H. F. Schaefer III (Ed), New York, 1978, pag 1.
- [80] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, (1985), 299.
- [81] L. E. Roy, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.*, 4, (2008), 1029.

BIBLIOGRAFIA

- [82] S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, (1980), 939.
- [83] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (1982), 2797-803.
- [84] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.*, 8, (1987), 880-93.
- [85] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, (1993), 799–805.
- [86] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997), 3210-21.
- [87] V. Barone and M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998), 1995-2001.
- [88] R. S. Mulliken, , *J. Chem. Phys.*, 23 (10), 1833–1840.
- [89] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chem. Acc.*, 44, (1977), 129-38.
- [90] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [91] F. Biegler-König, J. Schönbohm, *J. Comp. Chem.*, 22, (2001), 545-559.
- [92] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz Jr., *Phys. Rev. Lett.*, 49, (1982), 1691.
- [93] W. T. Yang, Y. K. Zhang, P. W. Ayers, *Phys. Rev. Lett.*, 84, (2000), 5172.
- [94] M. Bortoluzzi , G. Paolucci, G. Annibale, B.Pitteri, *Polyhedron*, 28, (2009), 1079–1084.
- [95] R. Romeo, G. D'Amico, E. Sicilia, N. Russo, S. Rizzato, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (17), (2007), 5744–5755.