

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71- Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

*Sintesi, caratterizzazione e reattività
di cluster carbonilici di Pt
contenenti fosfine*

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Michele Villa

RELATORE

Chiar.mo Prof. Stefano Zacchini

CORRELATORE

Dott.ssa Beatrice Berti

Sessione I

Anno Accademico 2017-2018

Riassunto

Nel corso di questa tesi sono state studiate le reazioni di cluster carbonilici anionici di platino con fosfine. In particolare, sono state investigate nel dettaglio le reazioni del cluster $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con diverse tipologie di fosfine, sia monodentate che bidentate.

Mediante aggiunte successive di fosfine e monitorando tramite spettroscopia IR si può osservare la formazione di diverse specie quali $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PPh}_3)_x]^{4-}$ ($x=1-4$), $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]^{4-}$ ($x=1-4$; PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano), $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-2x}(\text{dppe})_x]^{4-}$ ($x=1-2$; dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), in cui la fosfina va a sostituire un numero equivalente di CO terminali sulla superficie del cluster. L'andamento di reazione dei diversi tipi di fosfine è risultato essere abbastanza simile e coerente, sia come spostamento delle frequenze IR, sia come numero massimo di carbonili che possono essere sostituiti. In tutti i casi, lo scheletro metallico del cluster viene mantenuto.

Le diverse specie ottenute sono state investigate mediante spettroscopia ^{31}P NMR in soluzione a temperatura variabile. In tutti i casi, si ottengono spettri molto complessi e di difficile interpretazione. Il fatto che a bassa temperatura in generale tali spettri si allarghino notevolmente, indica la presenza di fenomeni dinamici. Tutto questo può essere spiegato assumendo che in soluzione esistano sia miscele di prodotti a diverso grado di sostituzione che miscele di isomeri (a parità di numero di fosfine), in scambio sia intra- che intermolecolare. Inoltre, l'elevata dimensione di questi cluster sub-nanometrici contribuisce ulteriormente all'allargamento delle risonanze.

La presenza di miscele di prodotti in soluzione rende molto difficile la cristallizzazione di questi cluster e, quindi, una loro caratterizzazione strutturale mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo non è stata possibile. Tuttavia, essendo nota la struttura del cluster di partenza, la natura degli addotti è facilmente ipotizzabile supponendo che ogni fosfina sostituisca un carbonile terminale.

Abstract

My Thesis was focused on the reactions of anionic platinum carbonyl clusters with phosphine ligands. In particular, the reactions of $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ with different kinds of monodentate and bidentate phosphines have been investigated.

Monitoring the step by step addition of phosphine to $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ by IR spectroscopy, different species have been observed, that is $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PPh}_3)_x]^{4-}$ ($x=1-4$), $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]^{4-}$ ($x=1-4$; PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane), $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-2x}(\text{dppe})_x]^{4-}$ ($x=1-2$; dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$). In each case, the phosphine ligands replace an equivalent number of terminal carbonyls on the cluster surface. The reaction path observed with the different phosphines is quite similar, regarding the shifts of the IR frequencies and the maximum number of substituted carbonyls. In all cases, the metal core of the clusters remains unchanged.

The different species have been investigated by means of variable temperature ^{31}P NMR in solution. In all cases, the obtained spectra are very complex and their interpretation rather difficult. The line broadening observed at low temperature indicates the occurrence of dynamic phenomena. This can be explained assuming that mixtures of differently substituted products exist in solution, as well as mixtures of isomers with the same number of phosphine ligands. All these species are likely to be involved in both intra- and inter-molecular exchange processes. Moreover, the sub-nanometric dimensions of these clusters further contribute to the line broadening.

The presence of mixtures of products in solution hampers the crystallization of these clusters and, therefore, their structural characterization by single-crystal X-ray diffraction has not been possible. However, the possible structures of the substitution products have been inferred on the basis of the structure of the parent $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ cluster, assuming that each phosphine ligand replaces a single terminal CO.

Sommario

1. Introduzione	1
1.1. Cluster metallici	1
1.2. Cluster carbonilici di platino	2
1.3. Cluster carbonilici di platino contenenti fosfine: stato dell'arte	10
2. Scopo	17
3. Risultati e discussione	19
3.1. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ con PPh_3	19
3.2. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ con PTA	29
3.3. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ con dppe	34
3.4. Decomposizione termica di $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]^{2-}$ e $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$	48
4. Conclusioni	50
5. Parte sperimentale	51
5.0. Procedure generali	51
5.1. Sintesi del precursore $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$	52
5.2. Sintesi del precursore $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$	52
5.3. Reazione di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ con PPh_3	53
5.4. Reazione di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ con PTA	53
5.5. Test di solubilità in acqua di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]$	54
5.6. Reazione di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ con dppe	54
5.7. Sintesi di $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]$	55
5.8. Decomposizione termica di $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]$	55
5.9. Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$	55
5.10. Decomposizione termica di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$	56
6. Appendice	57
7. Bibliografia	63

1. Introduzione

1.1. Cluster metallici

Il termine cluster metallico fu introdotto per la prima volta nel 1964 da Cotton, data la necessità di dare una definizione a questa classe di composti che iniziarono a prendere piede nella chimica di coordinazione, in particolar modo dopo il progresso delle tecniche spettroscopiche e cristallografiche.

Cotton definì i cluster metallici come una particolare categoria di molecole costituite da un numero finito di atomi metallici, tenuti insieme principalmente da interazioni metallo-metallo.^[1]

Parte del loro interesse risiede nelle loro dimensioni e proprietà, che si interpongono fra quelle del metallo allo stato massivo e il singolo ione metallico (*Figura 1.1.1.*).

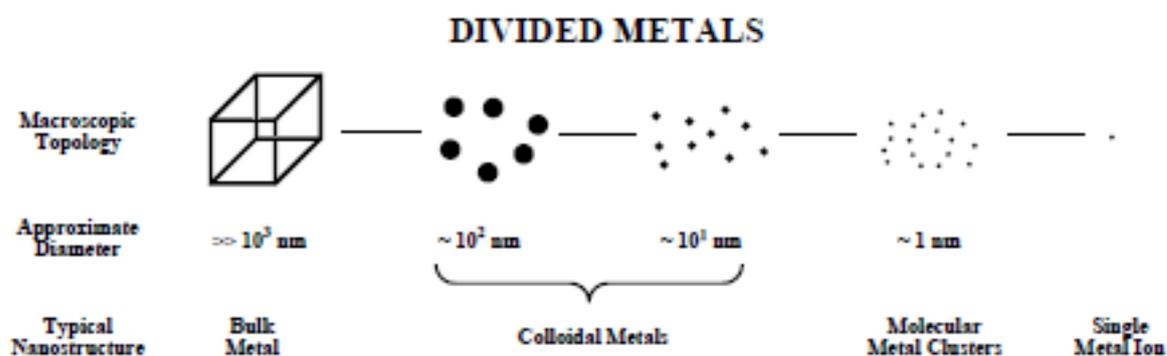


Figura 1.1.1. I composti degli atomi metallici si possono trovare in un ampio range, che va dal metallo massivo fino allo ione metallico.

I cluster si differenziano principalmente per natura del metallo e suo stato di ossidazione e per tipologia di legante. Una prima classificazione dei cluster si basa sulla presenza o meno di leganti. Si possono quindi avere cluster metallici "nudi" oppure cluster metallici stabilizzati da un guscio di leganti. Visto l'oggetto del mio lavoro, in seguito si parlerà più nel dettaglio di quest'ultima categoria di cluster.

In base al numero di ossidazione formale del metallo, questi composti si suddividono in cluster ad alta o bassa valenza, dove con bassa valenza è inteso che ciascun metallo porta formalmente una carica frazionaria positiva minore di +1, uguale a zero o spesso negativa. Nel caso in cui lo stato di ossidazione del metallo sia più positivo si parla invece di cluster ad alta valenza.

La natura dei leganti che circondano il cluster dipende essenzialmente dal tipo di metallo e dal suo stato di ossidazione.

Il monossido di carbonio (CO) è fra i leganti più usati nella chimica organometallica e dei cluster, in quanto capace di stabilizzare sia per donazione σ che per retro-donazione π cluster in bassi stati di ossidazione (*Figura 1.1.2.*). Questo legante inoltre, poiché presenta un basso ingombro sterico, consente anche ad altri leganti, quali le fosfine, di coordinarsi al cuore metallico del cluster.

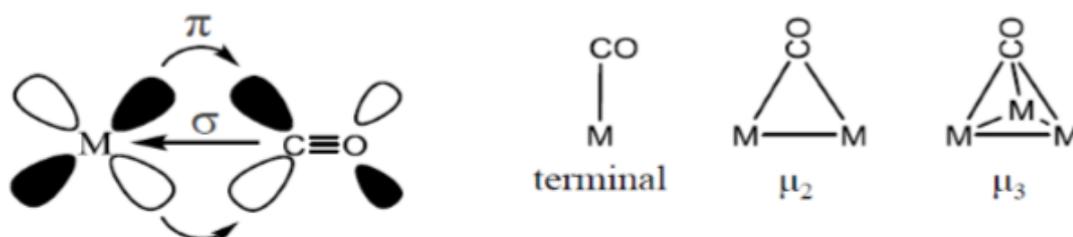


Figura 1.1.2. Sinistra: donazione σ e retrodonazione π tra il CO e il centro metallico; destra: tipologie di coordinazione del CO ad atomi metallici.

Le fosfine, come il monossido di carbonio, hanno proprietà sia di σ -base che di π -acido e risultano leganti particolarmente versatili dal momento che le loro proprietà elettroniche e steriche possono essere ampiamente modificate variando i sostituenti presenti sul fosforo.

1.2. Cluster carbonilici di platino

La chimica dei cluster carbonilici di platino parte dal cosiddetto “platino dicarbonile”, composto riportato per la prima volta da Booth e Chatt^[2], formulato come $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n^{2-}$.

Tale composto, ottenuto per idrolisi di $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ in etere, non è mai stato caratterizzato strutturalmente poiché risulta insolubile nei più comuni solventi organici.

Lo studio della chimica del *platino dicarbonile* ha reso possibile l'ottenimento di molti altri cluster, tra cui la serie di oligomeri di formula $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n=1-8$) sintetizzati sia per idrolisi di $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ con alcali, che per riduzione di $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ con metalli alcalini o, più semplicemente, per carbonilazione riduttiva di sali di Pt(IV) in soluzioni alcaline.^[3]

Tramite reazioni di ossidazione condotte in atmosfera di CO, è possibile convertire i cluster $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ a nuclearità più bassa in oligomeri più grandi con l'utilizzo di agenti ossidanti quali H^+ o Pt^{2+} . Al contrario, per riduzione con NaOH/CO o Na/naftalene si provoca una diminuzione della nuclearità del cluster. È importante che tutte le reazioni siano condotte in atmosfera di CO per evitare la formazione di “*bruni di platino*”, ossia cluster nei quali il rapporto CO : Pt è inferiore a due. Le tre principali strategie di sintesi dei cluster $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n=1-8$) sono riportate in *Figura 1.2.1.*

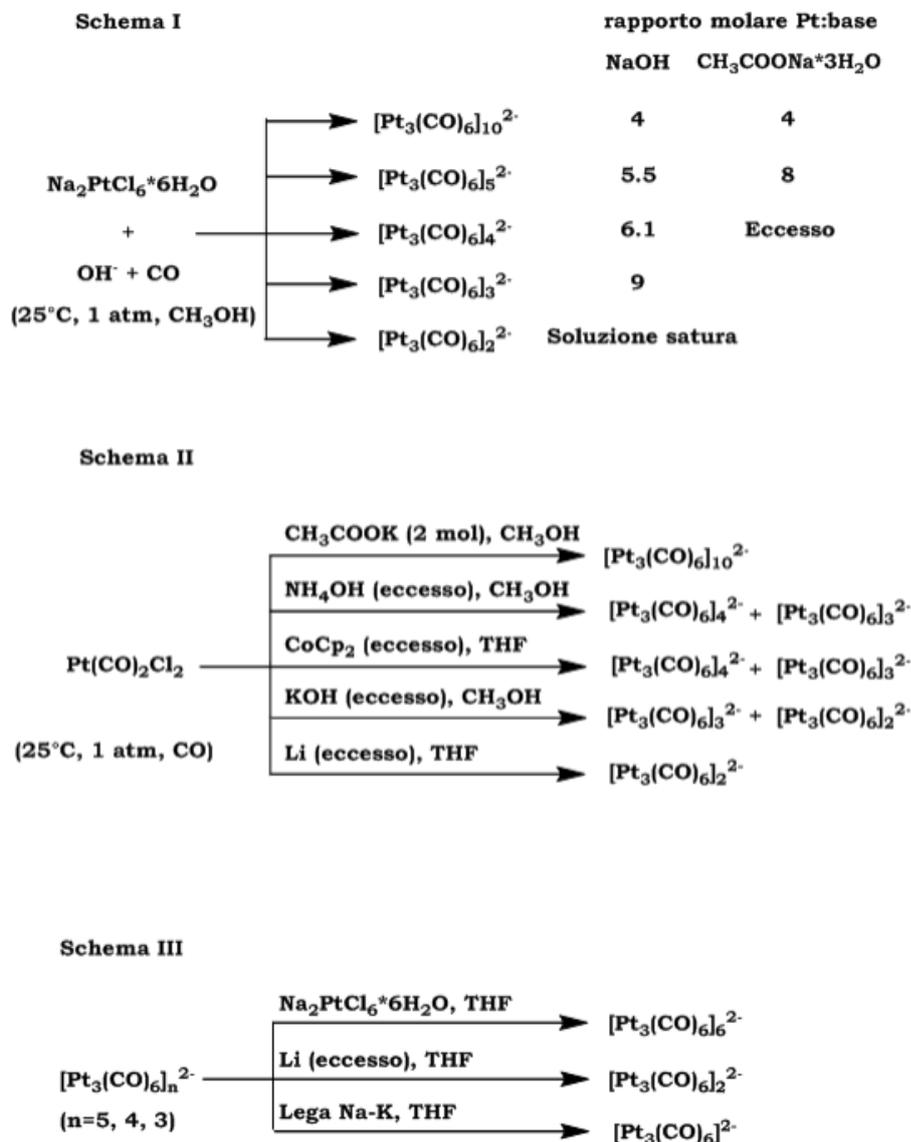


Figura 1.2.1. Sintesi dei cluster $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n=1-8$).

La reazione di carbonilazione riduttiva è frequentemente preferita alle altre vie di sintesi per la facile reperibilità di sali come l'esacloroplatinato di sodio (Na_2PtCl_6) e la loro buona solubilità in soluzioni alcoliche (Schema I). Nel mio lavoro di tesi il precursore del cluster utilizzato è stato il $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$, ottenuto per carbonilazione riduttiva in soluzione alcalina a partire da Na_2PtCl_6 secondo la seguente reazione globale:



Più in generale, la carbonilazione riduttiva di sali di Pt(IV) avviene secondo la reazione:



Il valore di n nel prodotto finale della reazione di carbonilazione riduttiva è in relazione con la natura e la quantità di base utilizzata.

Nella *Figura 1.2.2.* è riportata la sequenza dei prodotti sintetizzabili per carbonilazione riduttiva a partire da Na_2PtCl_6 all'aumentare della forza riducente della soluzione.^[4]

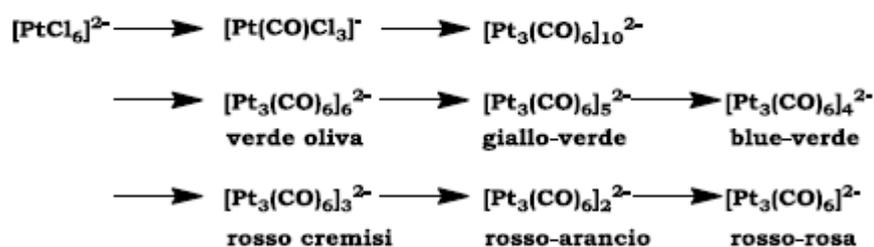


Figura 1.2.2. Sequenza dei prodotti ottenibili per carbonilazione riduttiva di $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

La messa a punto di queste tecniche di sintesi ha portato alla caratterizzazione strutturale completa di tutti i cluster del tipo $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ con $n=1-8$, conosciuti come "*Cluster di Chini*". Tutte queste strutture sono costituite da unità triangolari $\text{Pt}_3(\text{CO})_6$, che contengono tre CO terminali e tre CO a ponte doppio. Tali unità $\text{Pt}_3(\text{CO})_6$ si impilano l'una sull'altra, originando prismi trigonali che condividono facce triangolari (*Figura 1.2.3.*).^[5,6]

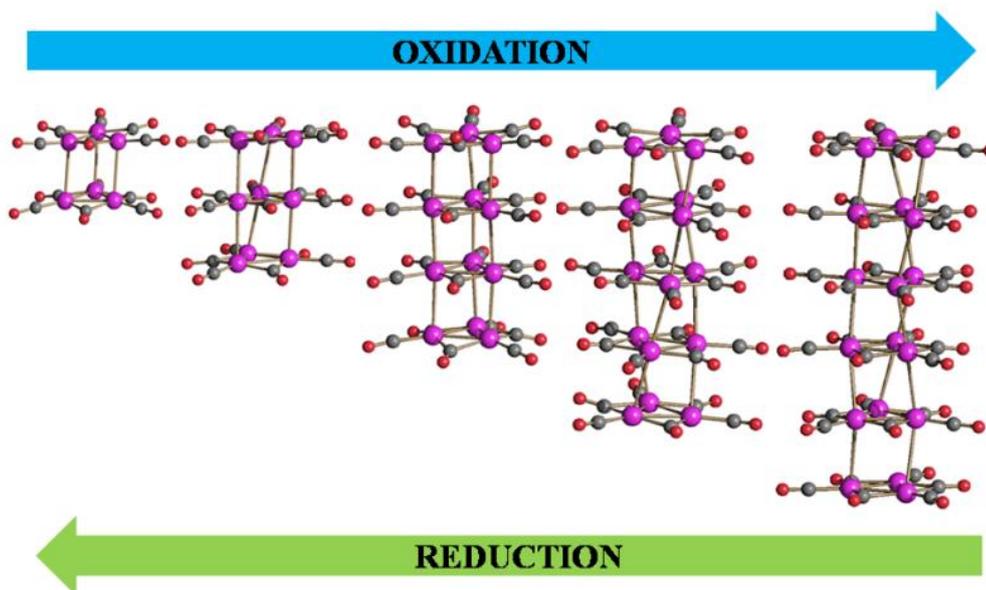
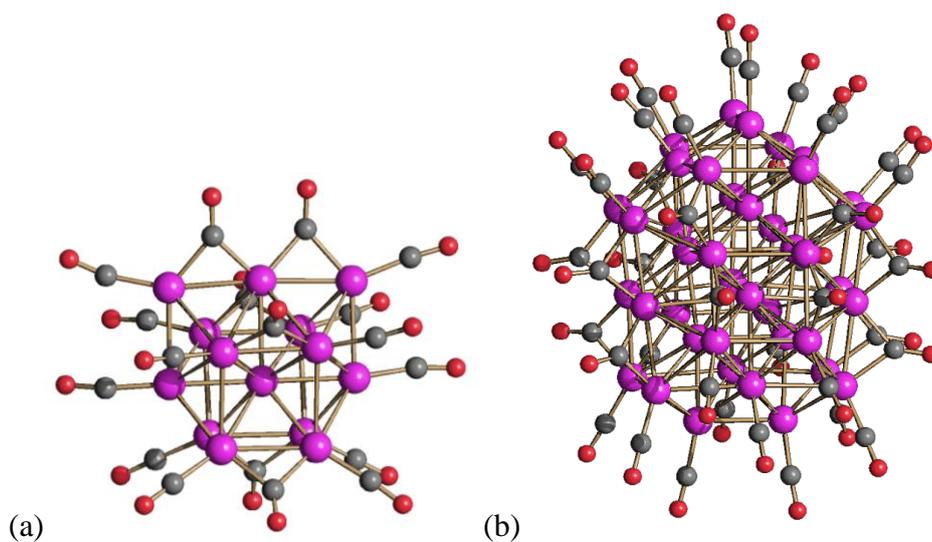


Figura 1.2.3. Cluster di Chini $[Pt_6(CO)_{12}]^{2-}$, $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$, $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$, $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$, $[Pt_{18}(CO)_{36}]^{2-}$.

Oltre ai cluster di platino impilati, aventi un elevato rapporto CO : Pt ($=2$), in letteratura è possibile trovare diversi esempi di specie con un basso rapporto CO : Pt (≤ 1.25), contenenti un elevato numero di legami Pt-Pt. Questa classe di composti viene denominata “*bruni di platino*”, per via del loro caratteristico colore bruno. In *Figura 1.2.4.* sono riportate alcune delle strutture delle specie ad oggi completamente caratterizzate.



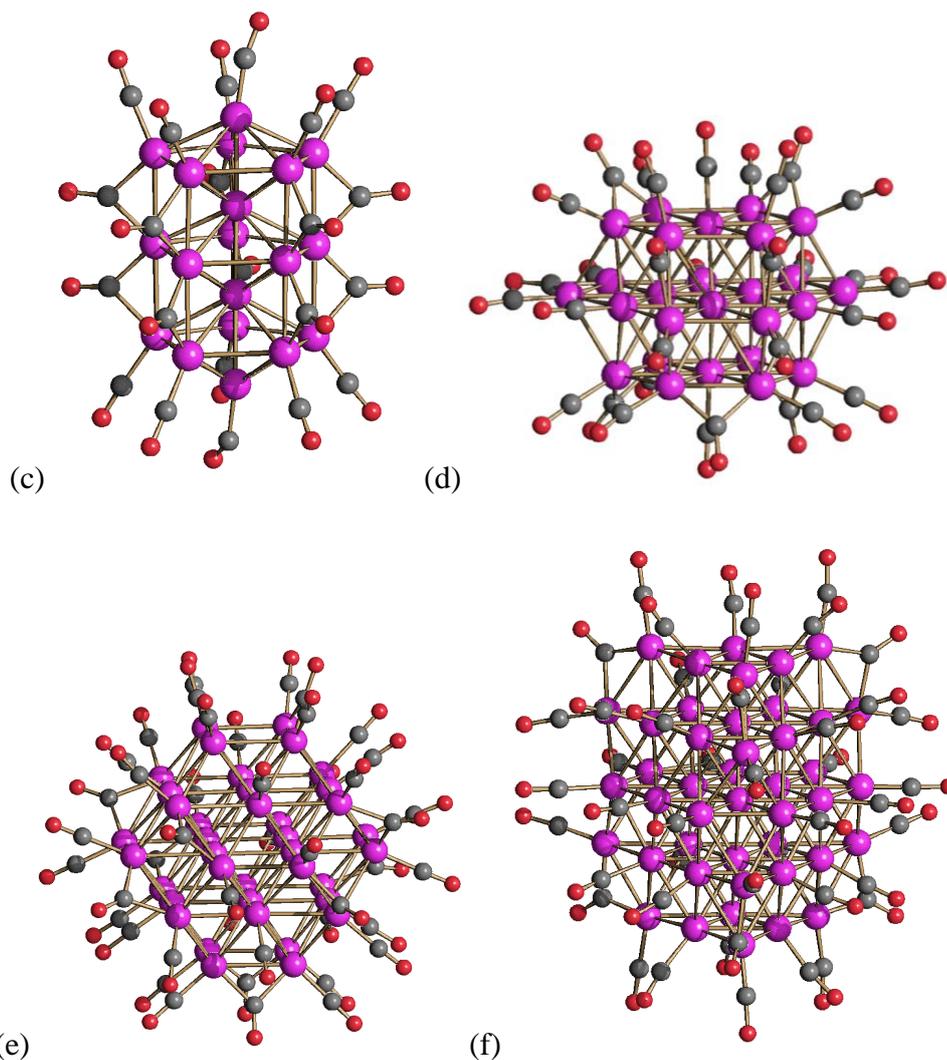
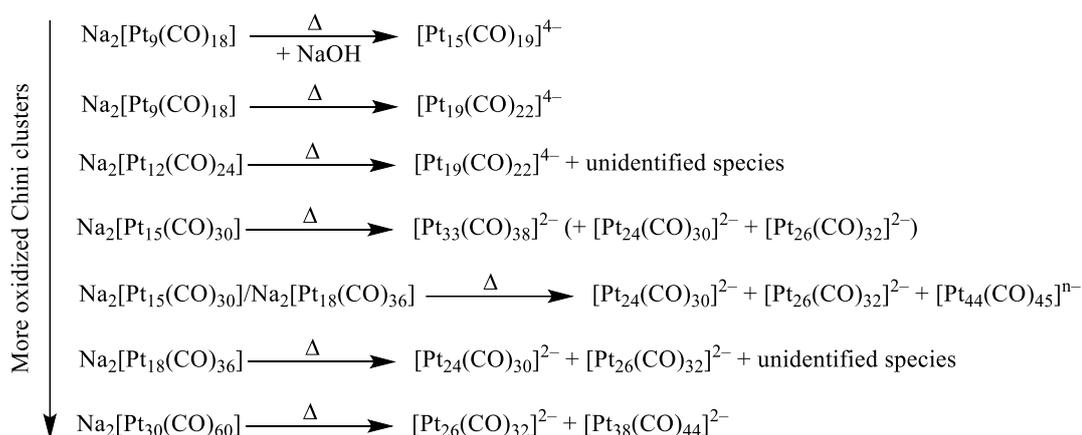


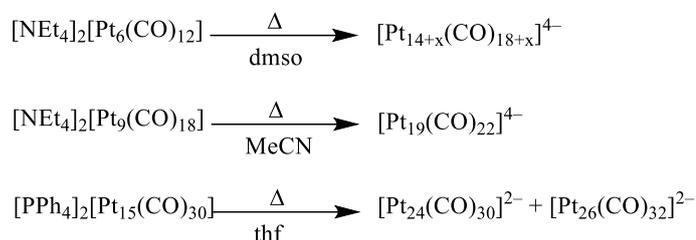
Figura 1.2.4. Strutture dei cluster carbonilici di platino poveri di CO. (a) $[Pt_{14}(CO)_{18}]^{4+}$; (b) $[Pt_{40}(CO)_{40}]^{6-}$; (c) $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4+}$; (d) $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{-}$; (e) $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$; (f) $[Pt_{44}(CO)_{45}]^{n-}$.

Sono note due strategie generali per la sintesi dei bruni di platino: (a) decomposizione termica di $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$ ($n = 2-10$); (b) ossidazione/riduzione di bruni di platino. La prima strada, ossia la decomposizione termica dei cluster di Chini, rappresenta il metodo più diretto per entrare nella chimica dei bruni di platino (*Schema 1.2.5.*). Il risultato di tali reazioni termiche dipende dalla nuclearità del cluster di partenza, dal contro-ione, dal solvente e dalla temperatura. In generale, la selettività di tali reazioni diminuisce all'aumentare della nuclearità. Quindi, mentre $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4+}$ può essere ottenuto in alte rese e selettività per trattamento termico di $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$, cluster a nuclearità maggiore quali $[Pt_{24}(CO)_{30}]^{2-}$, $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{2-}$, $[Pt_{33}(CO)_{38}]^{2-}$, $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ e $[Pt_{44}(CO)_{45}]^{n-}$ sono di solito ottenuti in rese minori e spesso in miscela tra loro.

Na⁺ salts in refluxing MeOH



Other cations and solvents



Schema 1.2.5. Sintesi di bruni di platino mediante degradazione termica di $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n=2-10$).

In alternativa, i bruni di platino possono essere ottenuti mediante reazioni redox su altri bruni di platino preformati. Ad esempio, l'ossidazione graduale di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ porta, in successione e selettivamente, alla formazione di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{\cdot}$. Tuttavia, queste specie non sono stabili e nel tempo evolvono a dare i nuovi bruni di platino $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$, $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ (Schema 1.2.6.). Analogamente, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ può essere ridotto a $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{5-}$ che, dopo il work-up, si trasforma in $[\text{Pt}_{23}(\text{CO})_{27}]^{2-}$.

1.3. Cluster carbonilici di platino contenenti fosfine: stato dell'arte

Le fosfine sono leganti che, come il CO, si comportano sia da σ -basi che π -acidi. A differenza del CO, tuttavia, le proprietà steriche ed elettroniche delle fosfine possono essere variate cambiando i sostituenti presenti sul fosforo. Inoltre, si possono avere sia fosfine monodentate che polidentate, oltre che fosfine chirali. In presenza di opportuni sostituenti, le fosfine e i loro complessi possono anche essere rese solubili in acqua. Tutte queste proprietà rendono le fosfine una delle classi di leganti più utilizzate nella chimica di coordinazione ed organometallica.

Anche se, come detto sopra, le proprietà elettroniche delle fosfine dipendono dai sostituenti presenti, quasi sempre le fosfine sono σ -basi migliori e π -acidi peggiori del CO. Di conseguenza, le fosfine mostrano una elevata affinità per complessi e cluster cationici e neutri, mentre lo sono meno nei confronti di composti anionici con metalli in basso stato di ossidazione. Ad esempio, sono noti parecchi cluster neutri di platino contenenti CO e fosfine, quali $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3$, $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_4$, $\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PR}_3)_4$, $\text{Pt}_4(\text{CO})_4(\text{dppe})_2$, $\text{Pt}_5(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_4$, $\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{dppm})_3$, $\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{dppe})_3$, $\text{Pt}_{15}(\text{CO})_8(\text{P}^t\text{Bu}_3)_6$, $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_8$ e $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$. Sono note, inoltre, le specie cationiche $[\text{Pt}_3(\text{CO})(\text{dppm})_3]^+$, $[\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{dppm})_3]^{2+}$, $[\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8]^+$ e $[\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$. Per quanto riguarda i cluster anionici CO/PR₃ del platino, al momento sono noti solo i derivati dei cluster di Chini del tipo $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n-x}(\text{PR}_3)_x]^{2-}$ ($x = 1-n$) di cui si parlerà sotto.^{[1][3][5][6][7][8][9][10]} Al contrario, non esiste al momento nessun cluster anionico del platino con struttura riconducibile ai bruni di platino che, oltre al CO, contenga anche delle fosfine, che sia stato completamente caratterizzato. L'unica eccezione sono i derivati $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4+}$ e $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4+}$ di cui, in una Tesi precedente,^[8] vi era stata evidenza spettroscopica. Inoltre, sempre nella stessa Tesi era stato caratterizzato parzialmente da un punto di vista strutturale il cluster $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ (Figura 1.3.1.). Questo, come si vedrà, rappresenta il punto di partenza della mia Tesi. Va ricordato che, nel caso del Pd, sono noti numerosi cluster CO/PR₃ con nuclearità anche 145 (Figura 1.3.2.).

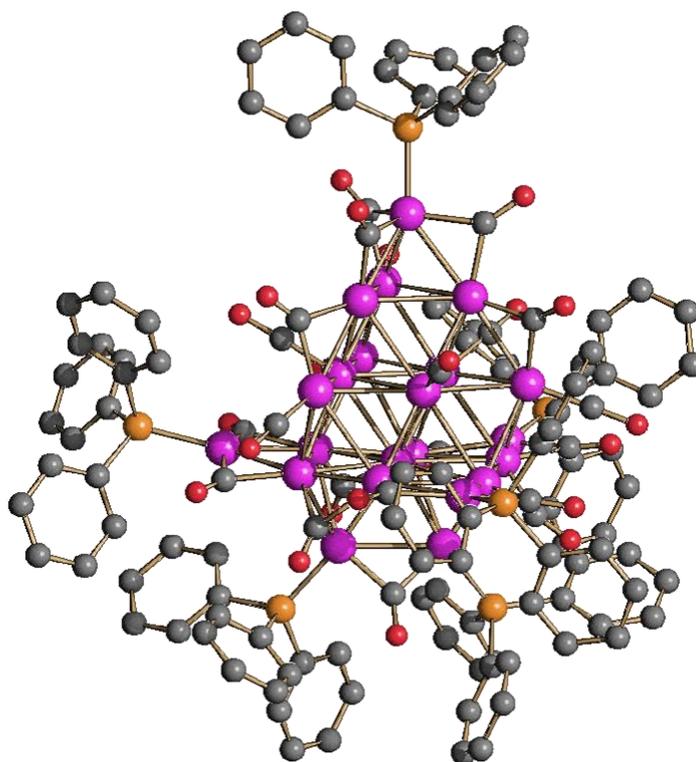


Figura 1.3.1. Struttura molecolare dello ione $[Pt_{22}(CO)_{22}(PPh_3)_6]^{2-}$. Gli atomi di idrogeno dei leganti PPh_3 sono stati omissi per maggiore chiarezza.

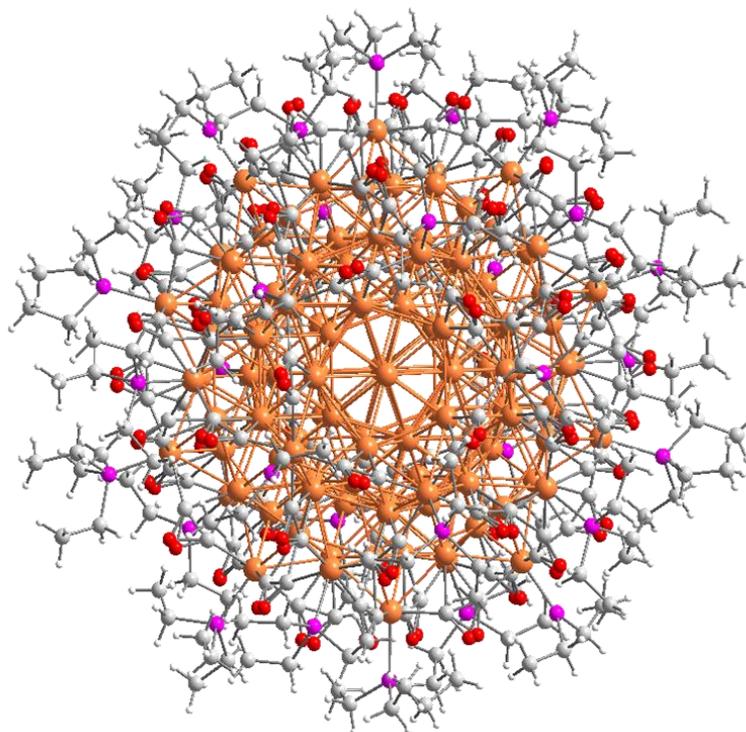
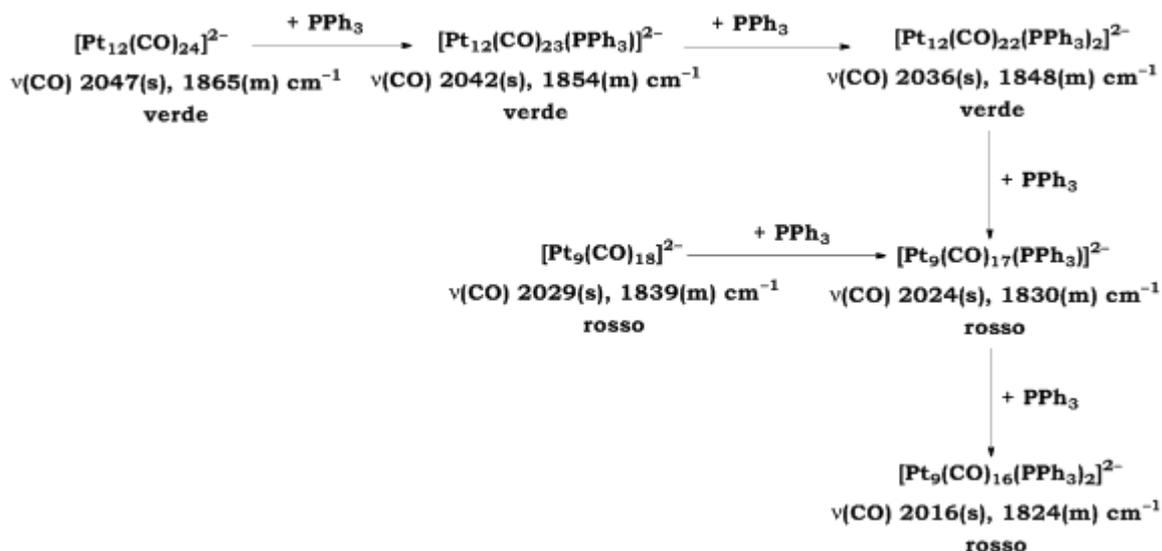


Figura 1.3.2. Struttura molecolare di $Pd_{145}(CO)_x(PEt_3)_{30}$ ($x \sim 60$).

Come riportato in origine da Chini e Longoni,^[3] la reazione di $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n = 2-6$) con PPh_3 risulta in una frammentazione redox (disproporzionamento) con formazione di cluster omolettici a minore nuclearità $[\text{Pt}_{3(n-1)}(\text{CO})_{6(n-1)}]^{2-}$ e specie di $\text{Pt}(0)$ quali $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})$ e $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$. Come si vede dalla seguente equazione, il disproporzionamento completo di $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ richiede sei moli di PPh_3 per mole di cluster:



Quindi, facendo reagire $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ ($n = 2-5$) con quantità minori di PPh_3 è stato possibile ottenere le specie eterolettiche $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n-1}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n-2}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$. In generale, la reazione procede inizialmente come una sostituzione non-redox di un CO con una fosfina. Una volta raggiunto il numero massimo di fosfine per cluster (due nel caso di PPh_3) si ha la frammentazione redox precedentemente vista da Chini e Longoni. Questo può essere esemplificato nel caso particolare della reazione di $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ con PPh_3 mostrato nello *Schema 1.3.3.* Si osserva uno spostamento delle frequenze degli stretching $\nu(\text{CO})$ dei carbonili terminali e a ponte pari a circa $5-6 \text{ cm}^{-1}$ dopo ciascuna aggiunta di un equivalente di PPh_3 . Tale variazione dei valori delle frequenze IR è in accordo con la sostituzione di un legante π -acido, quale il carbonile, con uno più σ -basico come la fosfina.



Schema 1.3.3. Reazione di $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ con PPh_3 in acetone: schema riassuntivo delle variazioni di frequenze IR dei gruppi carbonilici.

Queste reazioni di sostituzione del CO nei cluster di Chini sono state estese ad altre fosfine, sia monodentate che bidentate. In tutti i casi si osserva una competizione tra la sostituzione non-redox del CO e la frammentazione redox del cluster (*Figura 1.3.4*), competizione che dipende da: (a) la nuclearità del cluster; (b) la natura della fosfina; (c) la stechiometria della reazione. In particolare:

- (a) La reazione di sostituzione non-redox è favorita nei cluster a minore nuclearità. Questo è dovuto al fatto che nei cluster di Chini la forza dei legami Pt-Pt tra i triangoli diminuisce all'aumentare della nuclearità. Quindi, la sostituzione non-redox è favorita rispetto alla frammentazione redox nell'ordine: $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-} > [\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-} > [\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-} > [\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$.
- (b) Fosfine monodentate (PPh_3 e PTA) e fosfine bidentate flessibili (dppe, *R*-dppp) favoriscono la sostituzione non-redox, mentre fosfine bidentate più rigide spesso risultano nella frammentazione redox. Ad esempio, nel caso di dppm, la sostituzione non-redox è stata osservata solo nel caso della reazione con $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ che porta alla formazione di $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{10}(\text{dppm})]^{2-}$.
- (c) La sostituzione non-redox è favorita usando quantità stechiometriche di fosfina, mentre un eccesso di fosfina favorisce la frammentazione redox.

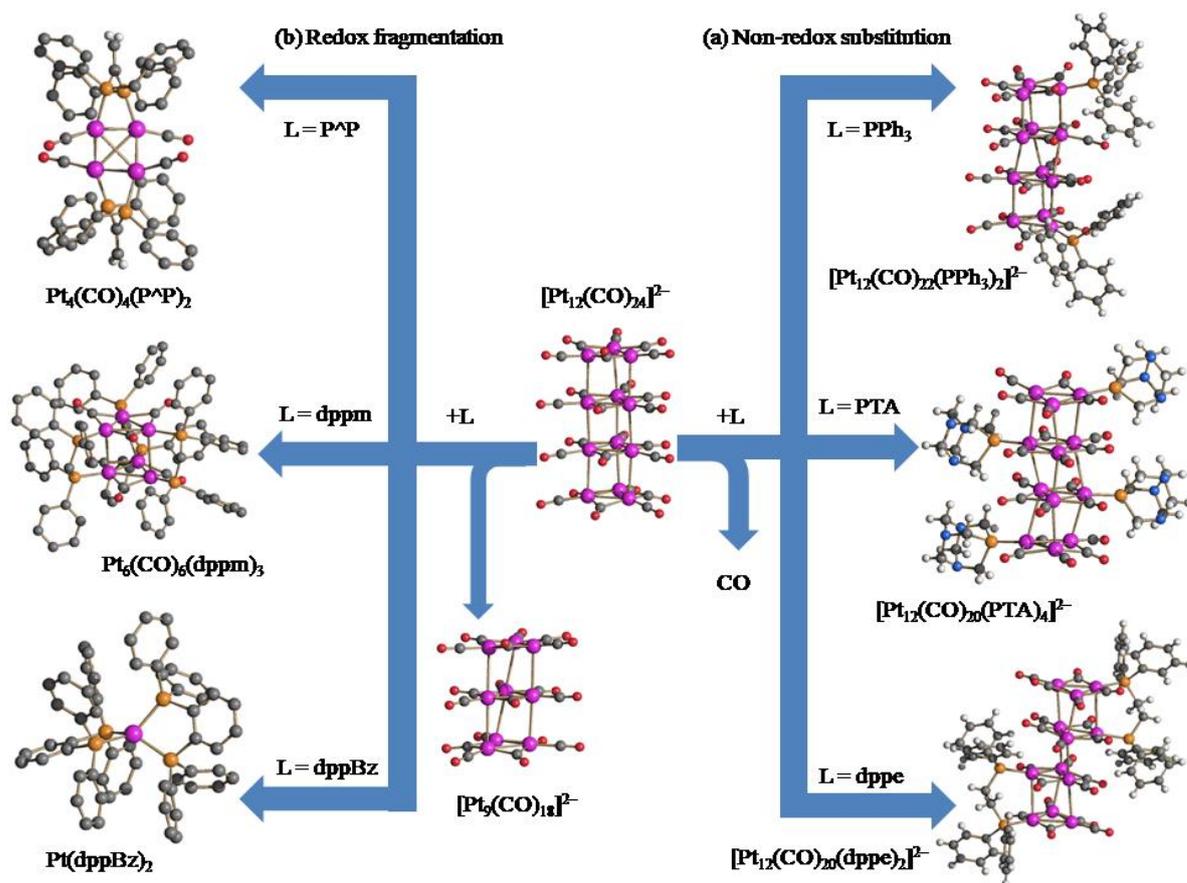


Figura 1.3.4. Alcuni esempi della reazione del cluster Chini anionico omolettico $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ con fosfine: (a) sostituzione non-redox e (b) frammentazione redox (viola, Pt; arancione, P; blu, N; rosso, O; grigio, C; bianco H).

Da un punto di vista strutturale, le specie $[Pt_{3n}(CO)_{6n-x}(PR_3)_x]^{2-}$ che si ottengono per sostituzione non-redox conservano la struttura originaria dei cluster di Chini e sono composti dall'impilamento di unità triangolari del tipo $[Pt_3(CO)_2(L)(\mu-CO)_3]$ e $[Pt_3(CO)_3(\mu-CO)_3]$ (Figura 1.3.5). Queste a volte mantengono la struttura complessiva trigonale prismatica presente nei cluster omolettici di Chini, altre volte no.

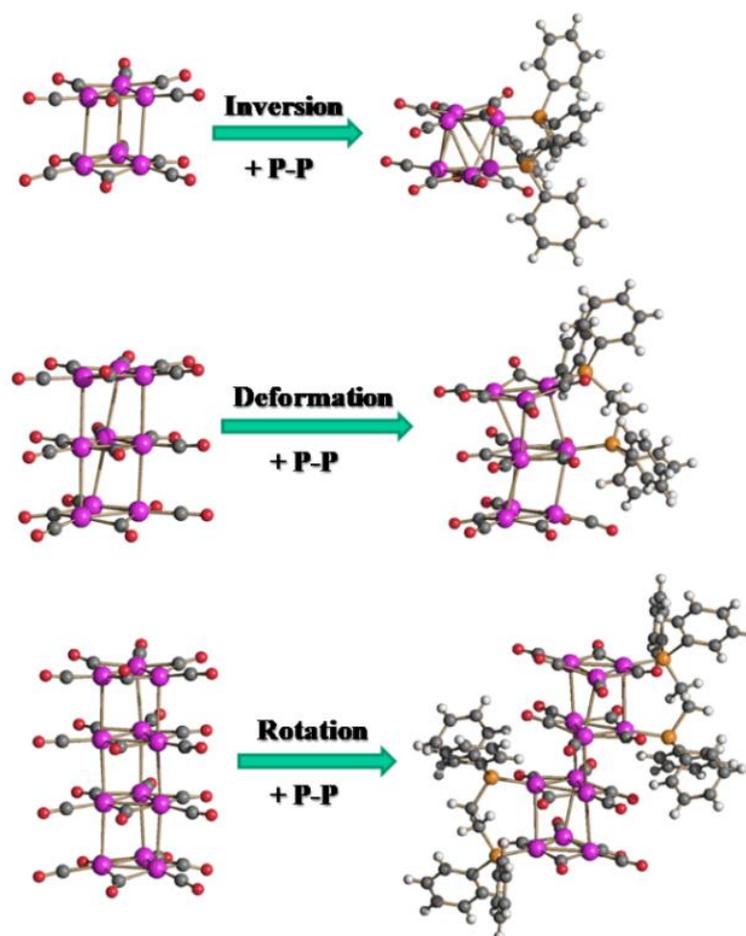


Figura 1.3.5. Strutture molecolari (destra) di $[Pt_6(CO)_{10}(dppe)]^{2-}$, $[Pt_9(CO)_{16}(dppe)]^{2-}$ e $[Pt_{12}(CO)_{20}(dppe)_2]^{2-}$, e le loro relazioni (sinistra) con i precursori $[Pt_6(CO)_{12}]^{2-}$, $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ e $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ (viola, Pt; arancione, P; rosso, O; grigio, C; bianco, H).

La funzionalizzazione dei cluster con fosfine potrebbe essere importante in vista di loro possibili applicazioni. Per esempio, l'interazione di cluster carbonilici con gruppi fosfinici presenti in supporti solidi, superfici o nanoparticelle potrebbe essere usato per ancorare i cluster in vista di loro usi come catalizzatori. L'introduzione di fosfine chirali nella sfera di coordinazione del cluster potrebbe portare ad un loro uso in catalisi asimmetrica. Inoltre, l'utilizzo di leganti quali PTA capaci di conferire solubilità in acqua ai cluster, potrebbe essere utile sia ai fini catalitici che per l'utilizzo di tali cluster in ambito biologico e medico. Ad esempio, i cluster $[Pt_{12}(CO)_{20}(PTA)_4]^{2-}$ e $[Pt_{15}(CO)_{30}(PTA)_5]^{2-}$ hanno mostrato una promettente azione antitumorale. Come esposto in questa Introduzione, la chimica dei cluster anionici CO/PR₃ del platino è al momento limitata ai

derivati dei cluster di Chini. Risulta quindi interessante estendere tali chimica a specie globulari a maggiore nuclearità quali i bruni di platino.

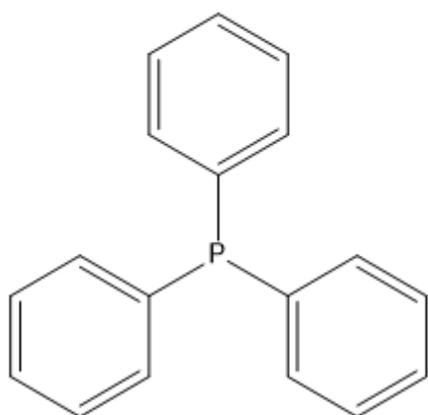
2. Scopo

La mia attività di tirocinio è stata finalizzata alla sintesi e caratterizzazione di cluster carbonilici di platino contenenti fosfine.

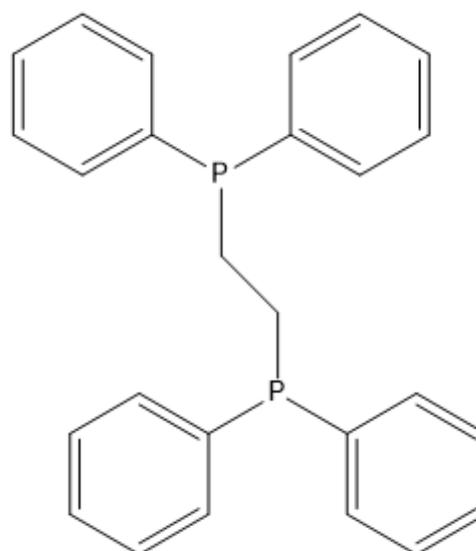
In un precedente lavoro di tesi si era già investigata la possibilità di ottenere cluster anionici di Pt contenenti CO e fosfine, in particolare si era fatto reagire il $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con trifenilfosfina, andando avanti fino ad avere la sostituzione di due CO con due trifenilfosfine.

Durante il mio lavoro di tesi sono state utilizzate diversi tipi di fosfine, monodentate e bidentate, e si sono portate avanti le aggiunte di legante fino al limite tollerabile dal cluster, oltre il quale il core metallico tende a riarrangiarsi e a formare principalmente composti neutri a più bassa nuclearità. Come fosfine sono state utilizzate principalmente la trifenilfosfina, la PTA (1,3,5-triaza-7-fosfadamantano) e la dppe (1,2-bis(difenilfosfin)etano) (*Figura 2.1.*).

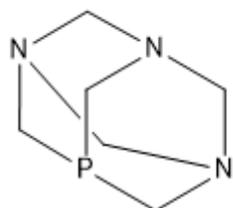
Lo scopo di tale lavoro era quello di estendere ai bruni di platino le reazioni di sostituzione CO/PR₃ precedentemente studiate in dettaglio nel caso dei cluster anionici di tipo Chini $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ (n = 2-5). Come visto nell'introduzione, i bruni di platino sono cluster carbonilici anionici globulari ad elevata nuclearità. Le specie omolettiche possono raggiungere già nuclearità 44 (questa è la specie al momento più grande strutturalmente caratterizzata). Si è visto inoltre che, nel caso del palladio, opportune combinazioni di leganti CO/PR₃ possono portare a specie contenenti più di 100 atomi metallici. Cluster molecolari di tali dimensioni possono essere visti come colloidali con precisione atomica o nanoparticelle molecolari metalliche ultra-piccole. Un loro studio può quindi aiutare a comprendere la natura delle nanoparticelle metalliche di dimensioni 1-3 nm che sono oggi di grande attualità nella letteratura chimica. Infine, l'utilizzo della PTA potrebbe aiutare a rendere tali specie solubili in acqua, con anche potenziali applicazioni in ambito biologico e medico.



Trifenilfosfina



1,2-bis(difenilfosfin)etano



1,3,5-triaza-7-fosfadamantano

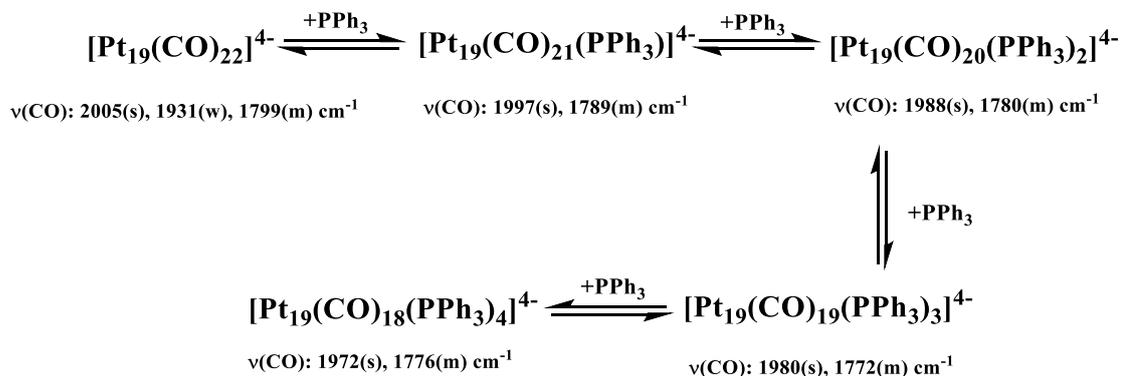
Figura 2.1. Principali leganti fosfinici utilizzati in questo lavoro di Tesi.

3. Risultati e discussione

3.1. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con PPh_3

La prima parte del lavoro del mio tirocinio si è focalizzata sullo studio della reazione tra il cluster $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ e la trifenilfosfina per ottenere le specie $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PPh}_3)_x]^{4-}$ ($x=1-4$).

La reazione è stata condotta per aggiunte successive di trifenilfosfina e monitorata tramite spettroscopia IR. Durante la formazione in successione dei vari prodotti in cui la fosfina sostituisce i carbonili, si osserva una diminuzione delle frequenze IR di circa 8-9 cm^{-1} dopo ciascuna sostituzione (*Schema 3.1.1.*), coerentemente con quanto riportato nel caso di reazioni analoghe. Per maggiore chiarezza si vedano gli spettri IR mostrati in *Figura 3.1.2.*



Schema 3.1.1. Reazione di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con PPh_3 in acetonitrile: schema riassuntivo delle variazioni di frequenze IR dei gruppi carbonilici.

La formazione dei vari prodotti di sostituzione si ha solo inizialmente per aggiunte stechiometriche di legante, richiedendo quantità sempre maggiori per arrivare ai prodotti più sostituiti. Si è osservato inoltre che, in forte eccesso di fosfina si ha la formazione di specie neutre del tipo $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})$ e $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$. Provando a spingere la reazione oltre la quarta fosfina si ha sostanzialmente una degradazione quantitativa del cluster. La formazione di tali specie neutre all'aumentare della PPh_3

aggiunta rende anche la zona degli stretching dei carbonili a ponte negli spettri IR non del tutto affidabile, visto che $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ mostra un intenso assorbimento in tale regione.

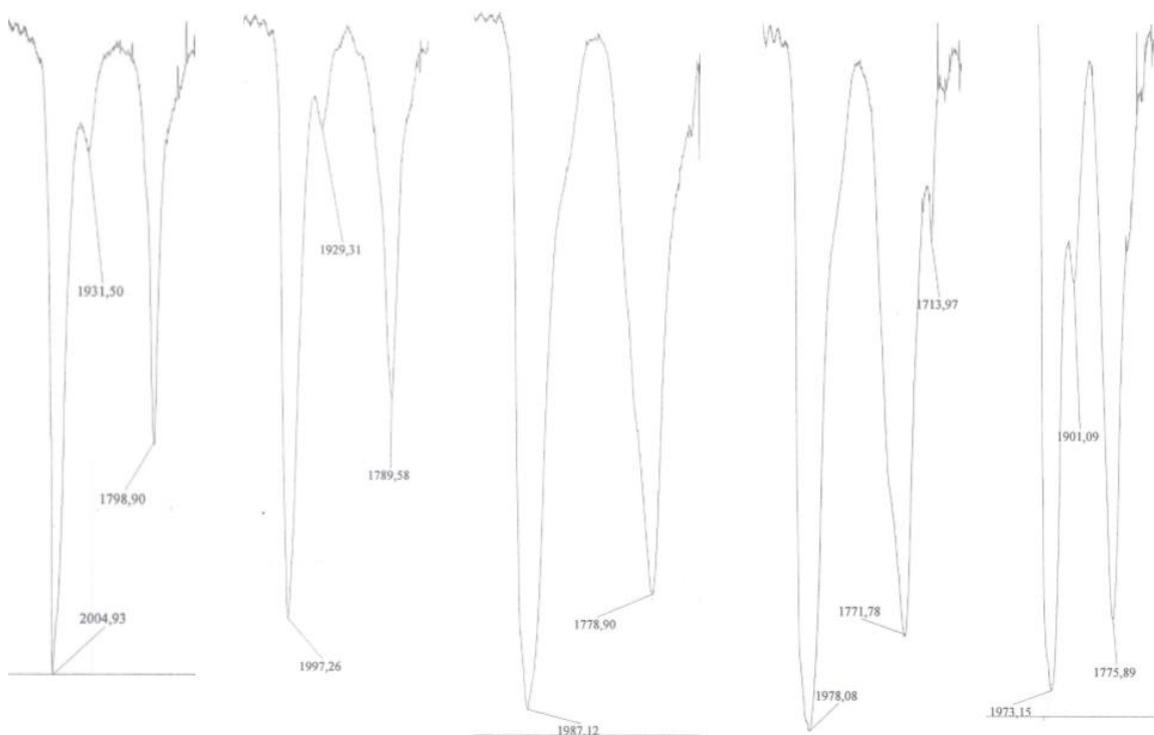


Figura 3.1.2. Reazione di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ con PPh_3 in acetonitrile. Da sinistra a destra, spettri IR nella regione degli stretching carbonilici di: $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4+}$, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4+}$, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_3]^{4+}$, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)_4]^{4+}$.

Nonostante i vari tentativi effettuati, non è ancora stato possibile cristallizzare nessuna delle specie contenenti fosfine. La formulazione di tali specie è quindi basata sostanzialmente sull'andamento degli spettri IR, coerentemente con quanto riportato per i primi due prodotti di sostituzione ($[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4+}$ e $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4+}$) in un lavoro precedente.

Al fine di ottenere più informazioni sulla struttura di queste specie sono stati registrati spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR in acetone deuterato a temperatura ambiente per tutti e quattro i prodotti di sostituzione (Figura 3.1.3.). Come si può notare dai dati riportati, all'aumentare dei sostituenti fosfinici, lo spettro si complica considerevolmente. Ciò è dato sia dall'elevata varietà di isomeri che coesistono man mano che aumenta il numero di

fosfine coordinate (vedi sotto), sia dal fatto che in soluzione sono presenti prodotti con diverso numero di fosfine. Questo è particolarmente vero quando si hanno tre e quattro fosfine coordinate in quanto le reazioni di equilibrio precedentemente descritte impediscono di avere un'unica specie in soluzione.

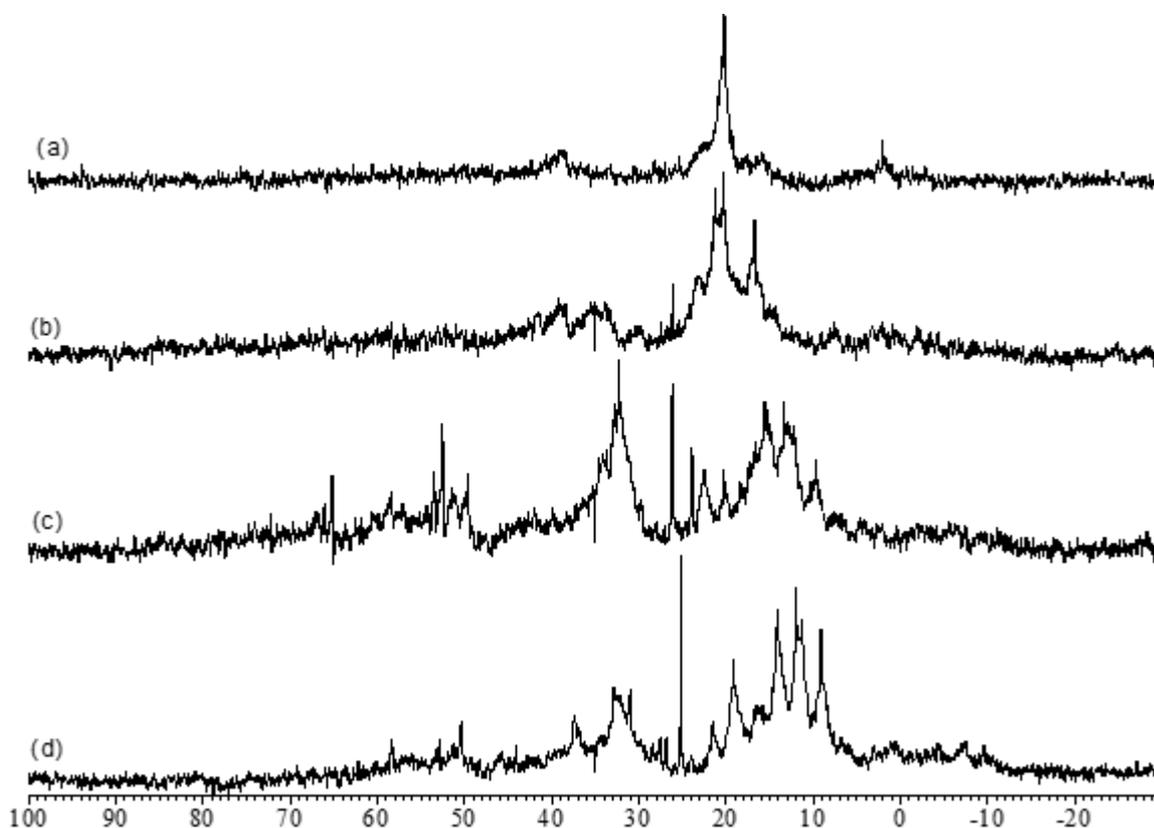


Figura 3.1.3. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR in CD_3COCD_3 a 298 K di: (a) $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$, (b) $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$, (c) $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_3]^{4-}$, (d) $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)_4]^{4-}$.

Le specie $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$ e $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)_4]^{4-}$ sono state ulteriormente indagate mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR a temperatura variabile al fine di evidenziare eventuali fenomeni dinamici di scambio. Come si può notare dalla *Figura 3.1.4.*, gli spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$ mostrano una chiara costante di accoppiamento $^1J_{\text{PPt}} = 5900$ Hz sia a temperatura ambiente che a bassa temperatura. Inoltre, a parte la maggiore risoluzione, lo spettro a bassa temperatura e quello a temperatura ambiente sono molto simili. Questo lascia pensare che sia presente in soluzione un'unica specie e che non vi siano fenomeni di flussionalità.

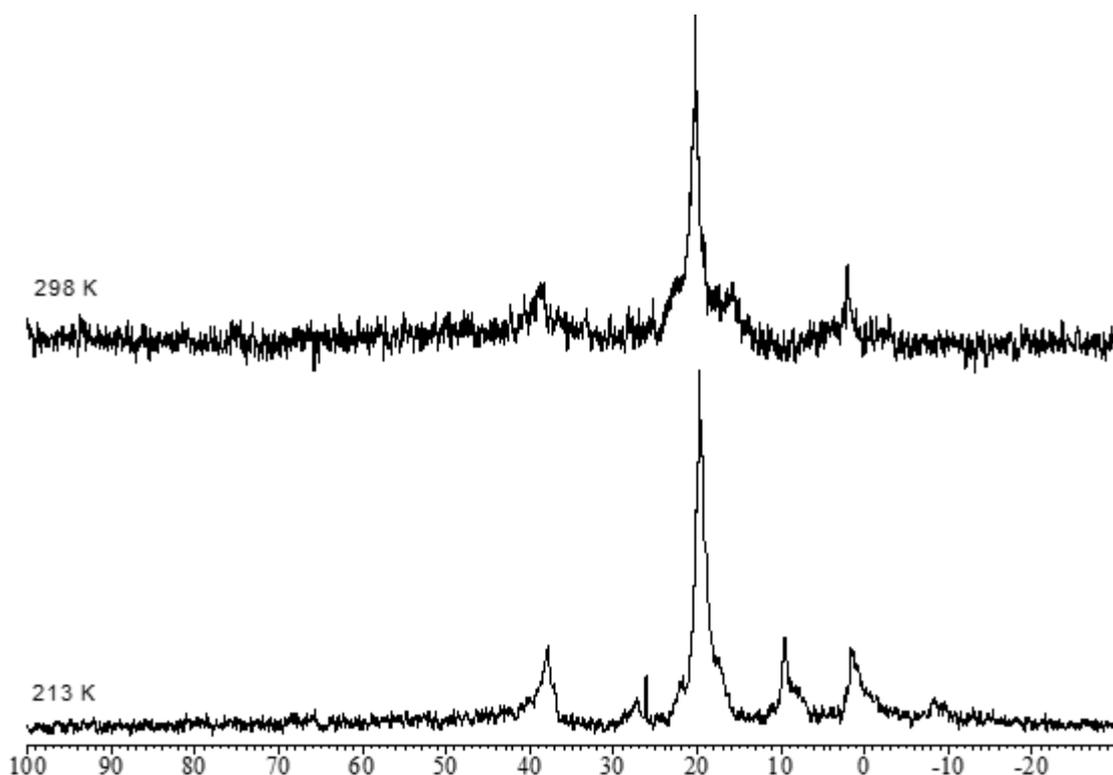


Figura 3.1.4. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. $\delta_P = 19.8 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{PPt}} = 5900 \text{ Hz}$.

Al contrario, nel caso della specie $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)_4]^{4-}$, il suo spettro, mostrato in *Figura 3.1.5.*, presenta a temperatura ambiente numerosi picchi di difficile risoluzione ed assegnazione. Abbassando la temperatura, si osserva che tutti questi picchi vanno in coalescenza sino ad originare un'unica banda larga oltre 60 ppm. Tutto questo lascia supporre che in soluzione esistano più specie in scambio dinamico tra di loro. La risoluzione dello spettro richiederebbe di potere abbassare ulteriormente la temperatura sotto i 215 K, ma questo non è possibile a causa di problemi di solubilità e alle proprietà fisiche dei solventi impiegati.

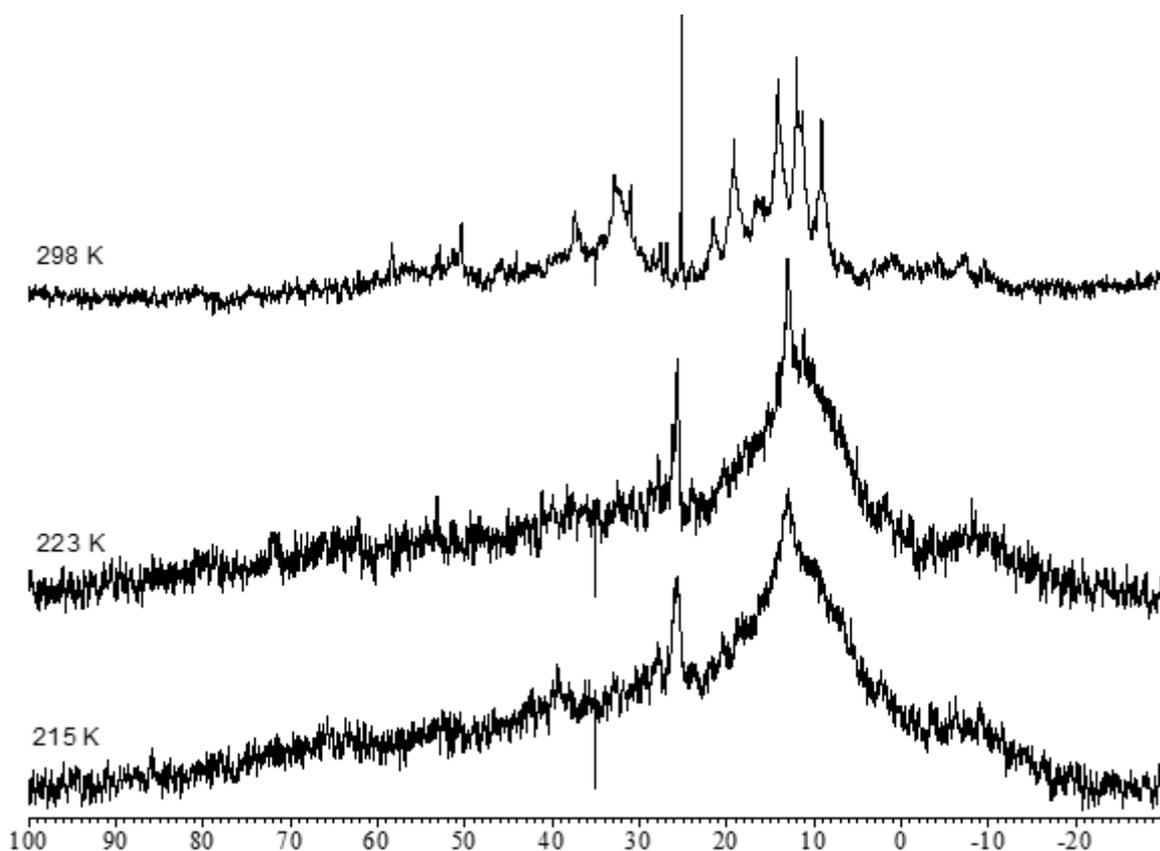


Figura 3.1.5. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)_4]^{4-}$ in d^7 -dmf a temperatura variabile.

Come anticipato precedentemente, la complicazione degli spettri all'aumentare del numero di leganti fosfinici è causata principalmente dalla coesistenza in soluzione di vari isomeri. La struttura di tali isomeri può essere dedotta supponendo che la gabbia metallica Pt_{19} del cluster resti inalterata e che i leganti fosfinici vadano a sostituire solo i CO terminali. La prima ipotesi è corroborata dal fatto che durante il processo di sostituzione la forma degli spettri IR nella regione carbonilica (vedi sopra) resta inalterata mentre cambiano solo le frequenze. Una ulteriore prova è data dalla analisi ESI-MS (vedi sotto). La seconda ipotesi è abbastanza logica, visto che in tutti i composti noti in letteratura le fosfine funzionano sempre da leganti terminali.

Possiamo, quindi, supporre che sul pentagono centrale di atomi di platino non si vada a coordinare alcuna fosfina. Questa, invece prediligerà la posizione apicale o comunque una collocazione sui pentagoni esterni (*Figura 3.1.6.*). Quindi nel caso del prodotto $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$, che contiene un solo PPh_3 , sono in linea di principio possibili due isomeri. Sulla base di considerazioni steriche, l'isomero con PPh_3 sul Pt

apicale sembrerebbe più favorito rispetto a quello con la fosfina legata ad un Pt di un pentagono esterno.

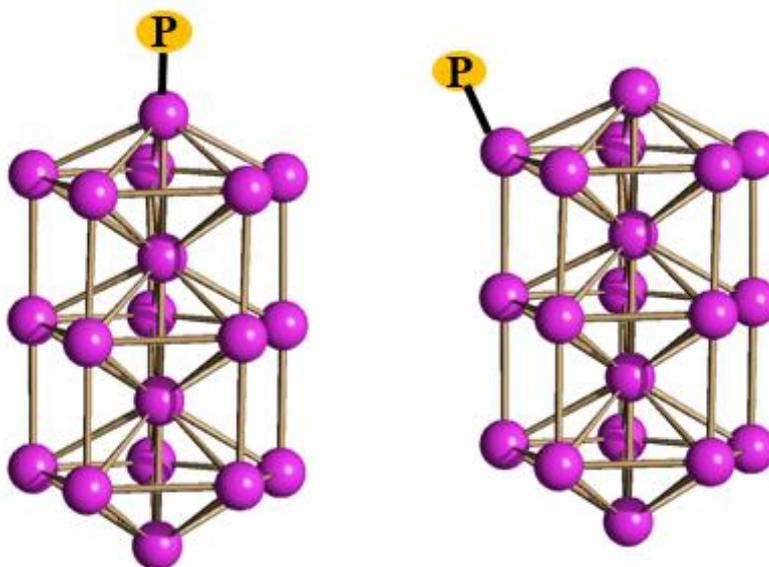


Figura 3.1.6. Possibili isomeri del cluster $[Pt_{19}(CO)_{21}(PPh_3)]^{4-}$. Per semplicità sono mostrati solo la gabbia metallica e l'atomo di fosforo ad essa coordinata.

Nel caso di $[Pt_{19}(CO)_{20}(PPh_3)_2]^{4-}$, si possono disegnare otto diversi isomeri (*Figura 3.1.7.*). Tra questi, quelli con i due leganti PPh_3 più lontani dovrebbero essere più stabili, mentre quelli che prevedono le due fosfine in stretta vicinanza dovrebbero essere molto poco probabili. In tutti i casi è molto probabile che più isomeri coesistano in soluzione, in accordo con lo spettro NMR descritto in *Figura 3.1.3.*.

Sulla base di considerazioni analoghe, si possono avere fino a 14 isomeri nel caso di $[Pt_{19}(CO)_{19}(PPh_3)_3]^{4-}$, e 33 per la specie $[Pt_{19}(CO)_{18}(PPh_3)_4]^{4-}$ (tutti i possibili isomeri sono mostrati in appendice – sezione 6.1.). Anche in questi casi, sicuramente alcuni isomeri sono molto poco probabili per motivi sterici. Tuttavia, quasi sicuramente in soluzione più specie in scambio dinamico esistono, come evidenziato dagli studi NMR.

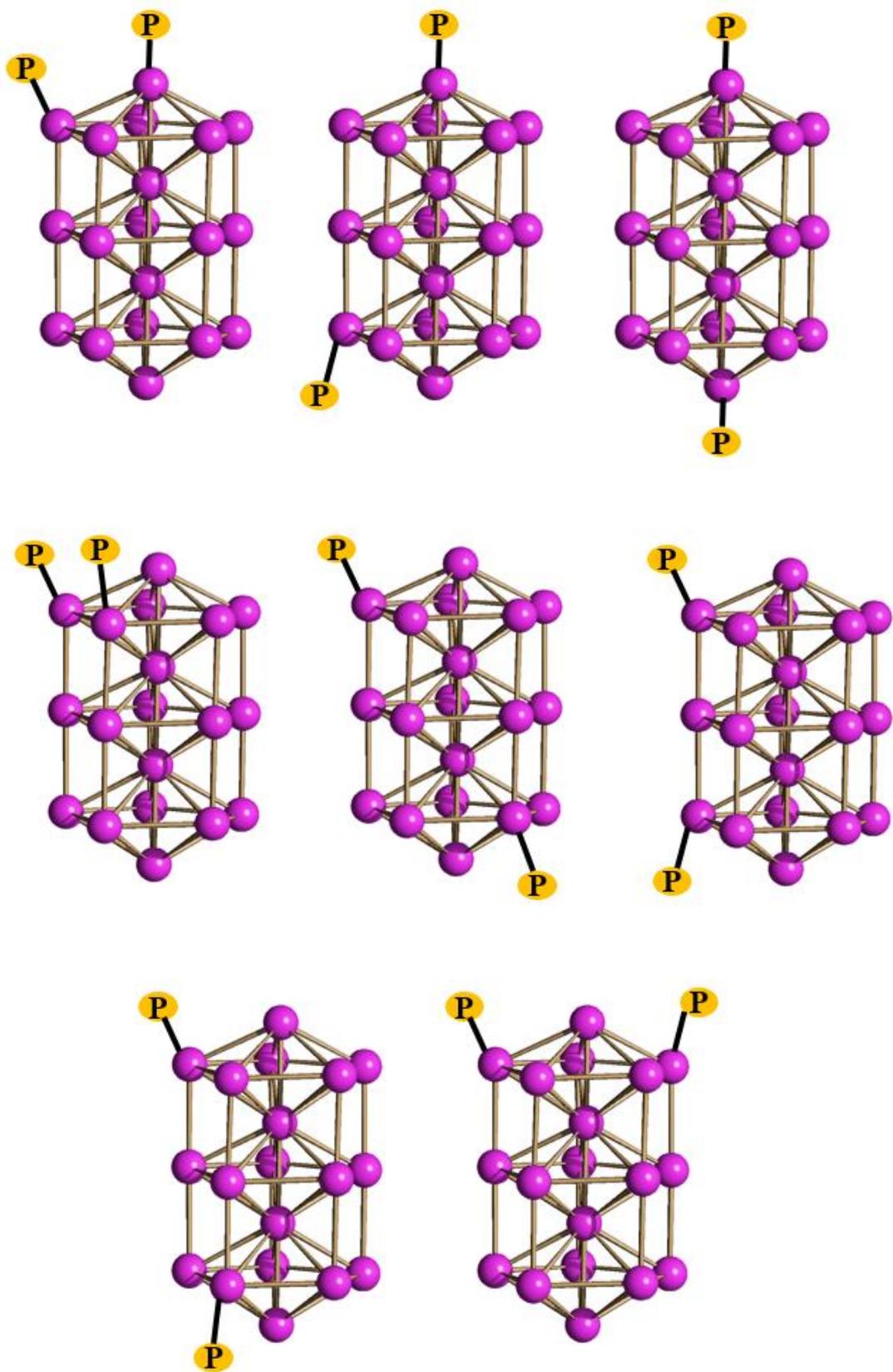


Figura 3.1.7. Possibili isomeri del cluster $[Pt_{19}(CO)_{20}(PPh_3)_2]^+$. Per semplicità sono mostrati solo la gabbia metallica e gli atomi di fosforo ad essa coordinati.

Per avvalorare ulteriormente il fatto che la fosfina vada a sostituire una molecola di CO in $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ senza alterarne la gabbia metallica né il numero totale di leganti, è stato registrato lo spettro di massa ESI-MS del $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]$. È noto che durante le analisi ESI-MS di cluster carbonilici anionici possano avvenire reazioni di riarrangiamento, ossidazione e degradazione. Quindi, il numero di picchi osservati è di solito maggiore del numero di specie realmente presenti in soluzione, rendendo l'interpretazione degli spettri di massa non sempre semplice. Inoltre essendo anioni molto carichi, questi tendono a formare in fase gas addotti con il relativo contro-catione. In ogni caso, in accordo con quanto supposto, possiamo notare nello spettro ESI-MS i seguenti picchi di specie anioniche, che danno ulteriore supporto alla formulazione del prodotto ottenuto per sostituzione di due CO con due leganti PPh₃ (*Figura 3.1.8*). Le intensità relative dei picchi sono riportate tra parentesi.

- m/z 2527 (100) $\{[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2][\text{NEt}_4]_2\}^{2-}$ attribuibile ad un addotto in fase gas tra lo ione molecolare $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ e due cationi $[\text{NEt}_4]^+$;
- m/z 2513 (40) $\{[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_2][\text{NEt}_4]_2\}^{2-}$ attribuibile alla perdita di un CO da parte della specie precedente;
- m/z 2462 (100) $\{[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2][\text{NEt}_4]\}^{2-}$ attribuibile ad un addotto in fase gas tra lo ione molecolare ossidato $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{3-}$ e il catione $[\text{NEt}_4]^+$;
- m/z 2447 (40) $\{[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_2][\text{NEt}_4]\}^{2-}$ attribuibile alla perdita di un CO da parte della specie precedente;
- m/z 2640 (20) $\{[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_3][\text{NEt}_4]_2\}^{2-}$ attribuibile ad un addotto in fase gas tra lo ione molecolare $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_3]^{4-}$ e due cationi $[\text{NEt}_4]^+$;
- m/z 2408 (40) $\{[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)][\text{NEt}_4]_2\}^{2-}$ attribuibile ad un addotto in fase gas tra lo ione molecolare $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$ e due cationi $[\text{NEt}_4]^+$;
- m/z 2344 (40) $\{[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)][\text{NEt}_4]\}^{2-}$ attribuibile ad un addotto in fase gas tra lo ione molecolare ossidato $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{3-}$ e il catione $[\text{NEt}_4]^+$.

Un dato importante è la presenza costante di diciannove atomi di platino nel core metallico del cluster che va a confermare l'ipotesi che esso non viene alterato. Un'ulteriore conferma dell'ipotesi della sostituzione del CO con la fosfina è data dal fatto che nelle varie specie assegnate sono presenti sempre ventidue leganti o ventuno (qualora si abbia la perdita di un CO in massa) ma mai di più. Inoltre, i picchi principali sono sempre

attribuibili a specie derivanti da tetra-anioni, mentre le specie tri-anioniche sono imputabili a fenomeni di ossidazione in massa dei tetra-anioni. Questo fenomeno è abbastanza comune nel caso di cluster carbonilici ad elevata carica negativa. Si può notare come, assieme ai picchi più intensi che derivano dall'anione di-sostituito $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$, vi è anche evidenza della specie mono-sostituita $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$ e di quella tri-sostituita $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_3]^{4-}$. Questo conferma l'ipotesi che le reazioni di sostituzione dei CO in questi cluster di platino non sono completamente selettive, ma portano a miscele di prodotti a vario grado di sostituzione. Questo, assieme al fatto che per ciascun prodotto di sostituzione possono esistere più isomeri, spiega sia la complessità dei relativi spettri NMR, sia la difficoltà di cristallizzazione di tali specie.

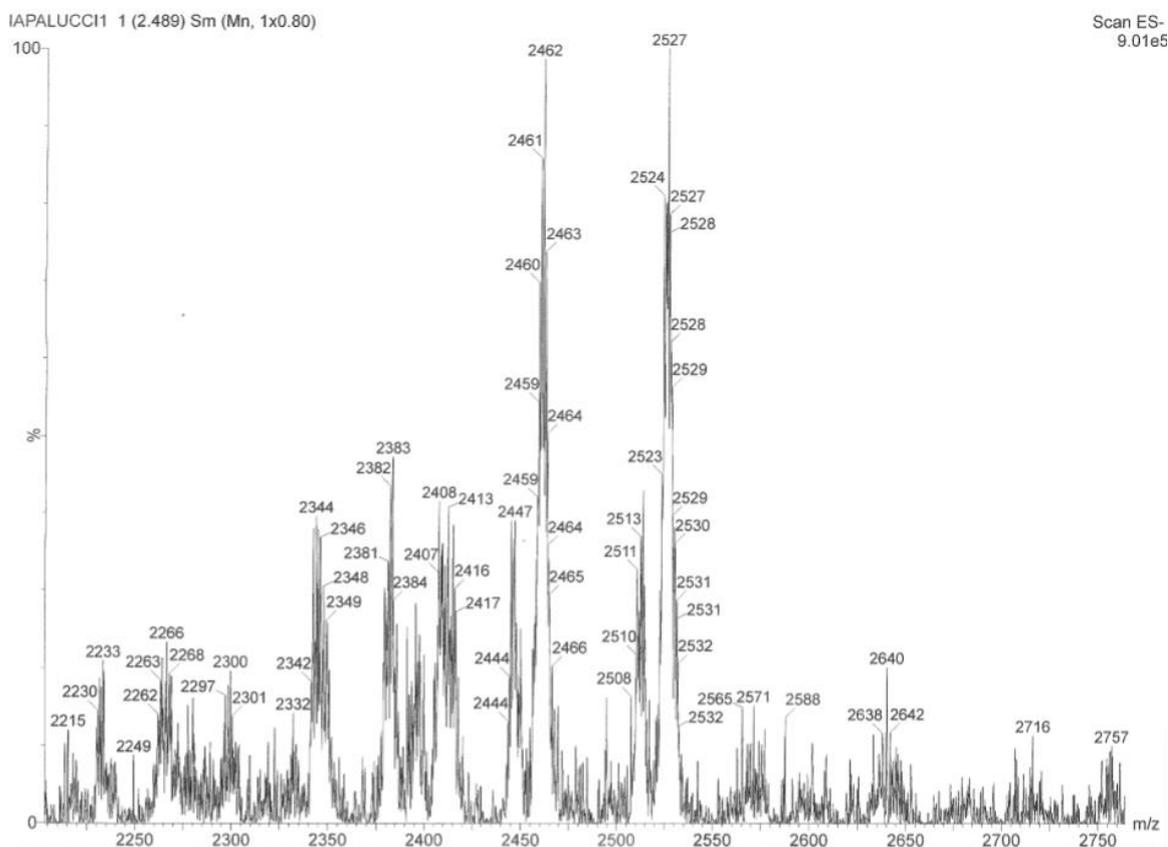


Figura 3.1.8. Spettro ESI-MS di una soluzione di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]$ in CH_3CN .

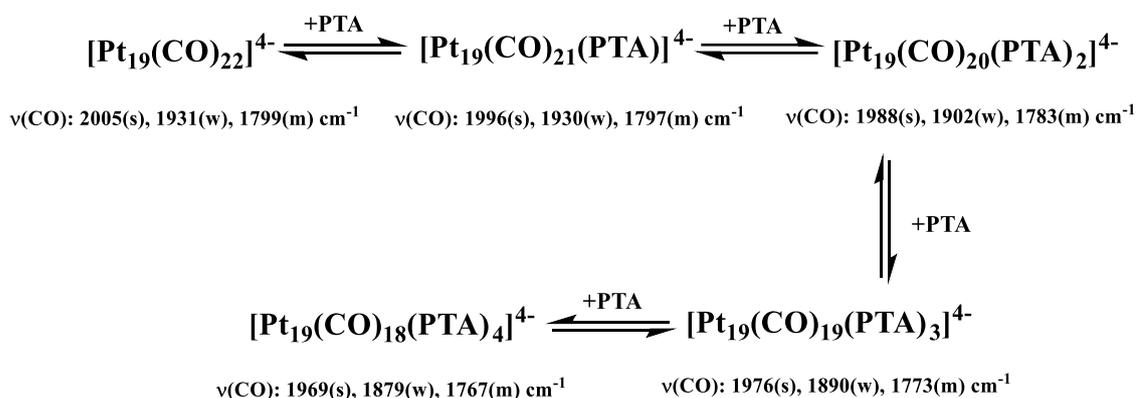
Un ulteriore dato che conferma che la struttura della gabbia metallica di atomi di platino viene mantenuta durante le reazioni di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con PPh_3 , è data dall'ottenimento di cristalli di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ da una soluzione di

$[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]$, indice del fatto che in questo equilibrio non c'è riarrangiamento strutturale ma che si tratta solo di una sostituzione di legante.

3.2. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con PTA

La reazione di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con PTA ha un andamento molto simile a quella con la trifenilfosfina, con l'ottenimento, in questo caso, delle specie $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]^{4-}$ ($x=1-4$).

La reazione è stata condotta per aggiunte successive di PTA e monitorata tramite spettroscopia IR. Al procedere della sostituzione dei carbonili con PTA si osserva una progressiva diminuzione delle frequenze IR di stretching dei CO terminali di circa 8 cm^{-1} dopo ogni sostituzione (*Schema 3.2.1.*), similmente a quanto osservato con la trifenilfosfina. Per maggiore chiarezza si vedano gli spettri IR mostrati in *Figura 3.2.2.*



Schema 3.2.1. Reazione di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con PTA in acetonitrile: schema riassuntivo delle variazioni di frequenze IR dei gruppi carbonilici.

Avendo un minor angolo di cono rispetto alla trifenilfosfina, l'ingresso della PTA sulla superficie del cluster è facilitata. A livello pratico questo si traduce nel fatto che per avere lo stesso prodotto di sostituzione, è sufficiente una quantità minore di PTA rispetto a quella utilizzata nel caso di PPh_3 . Ciò non toglie che per arrivare ad osservare la formazione delle specie più sostituite sia comunque necessario aggiungere più PTA della quantità stechiometrica. Anche in questo caso, provando a spingere la reazione oltre la quarta PTA si ha sostanzialmente una degradazione quantitativa del cluster.

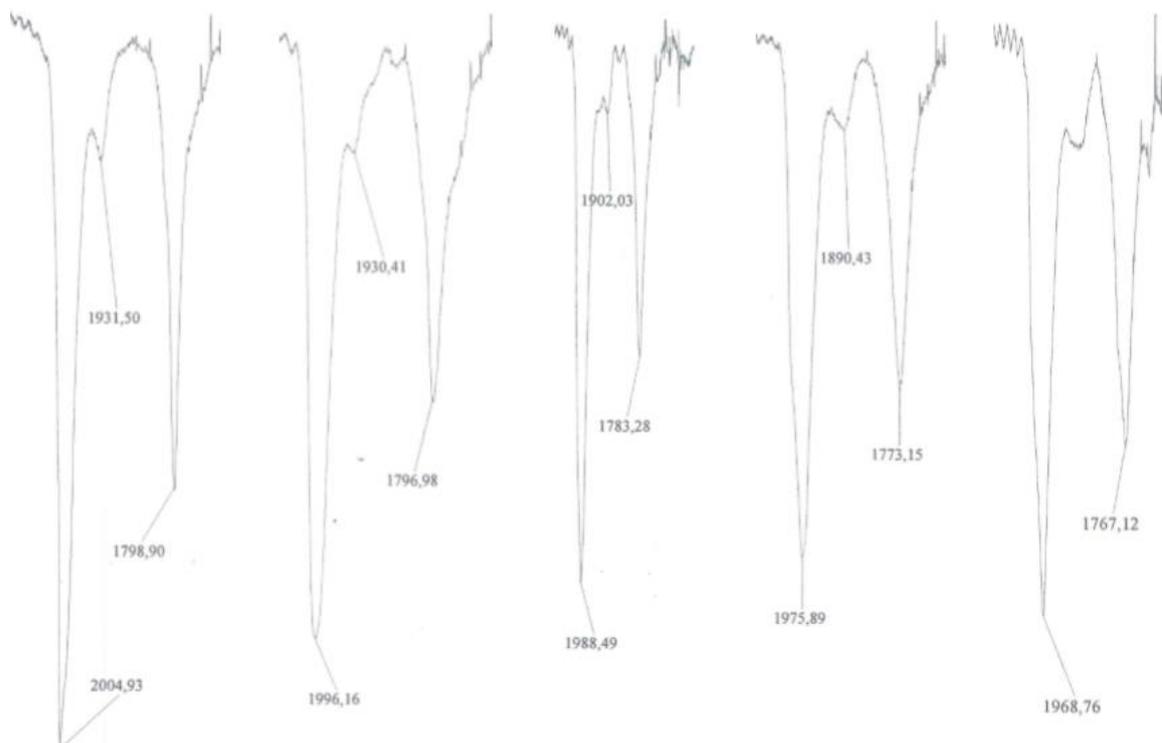


Figura 3.2.2. Reazione di $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4+}$ con PTA in acetonitrile. Da sinistra a destra, spettri IR nella regione degli stretching carbonilici di: $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4+}$, $[Pt_{19}(CO)_{21}(PTA)]^{4+}$, $[Pt_{19}(CO)_{20}(PTA)_2]^{4+}$, $[Pt_{19}(CO)_{19}(PTA)_3]^{4+}$, $[Pt_{19}(CO)_{18}(PTA)_4]^{4+}$.

Analogamente a quanto riscontrato con la trifenilfosfina, anche i prodotti di sostituzione con la PTA presentano difficoltà di cristallizzazione e quindi non è ancora stato possibile caratterizzare strutturalmente nessuna delle specie $[Pt_{19}(CO)_{22-x}(PTA)_x]^{4+}$. Visti i numerosi parallelismi, la formulazione di tali specie è quindi basata sostanzialmente sull'andamento degli spettri IR e su quanto osservato con i cluster $[Pt_{19}(CO)_{22-x}(PPh_3)_x]^{4+}$.

Per completezza, anche in questo caso sono state condotte analisi $^{31}P\{^1H\}$ NMR a temperatura variabile e, come previsto, sono state riscontrate le stesse problematiche descritte per i cluster $[Pt_{19}(CO)_{22-x}(PPh_3)_x]^{4+}$. Per maggiore chiarezza, a seguire sono stati riportati gli spettri raccolti (Figure 3.2.3.-3.2.6.).

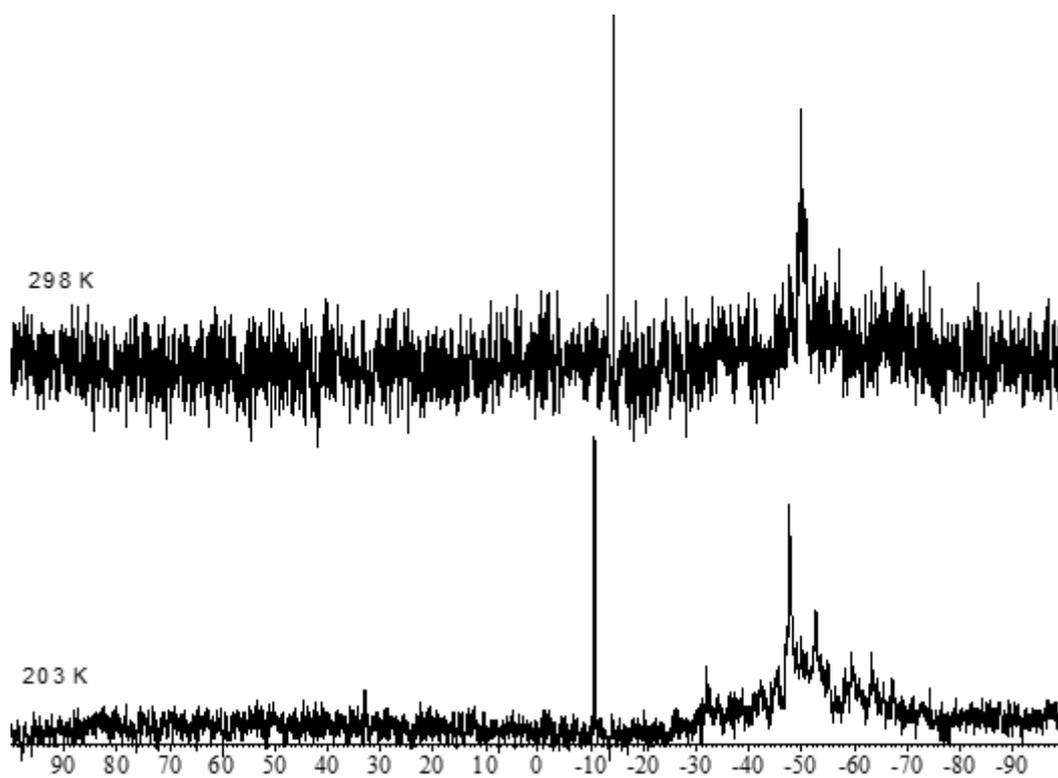


Figura 3.2.3. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PTA})]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. Il picco a -10 ppm è dovuto a PTA(O) (PTA ossidata).

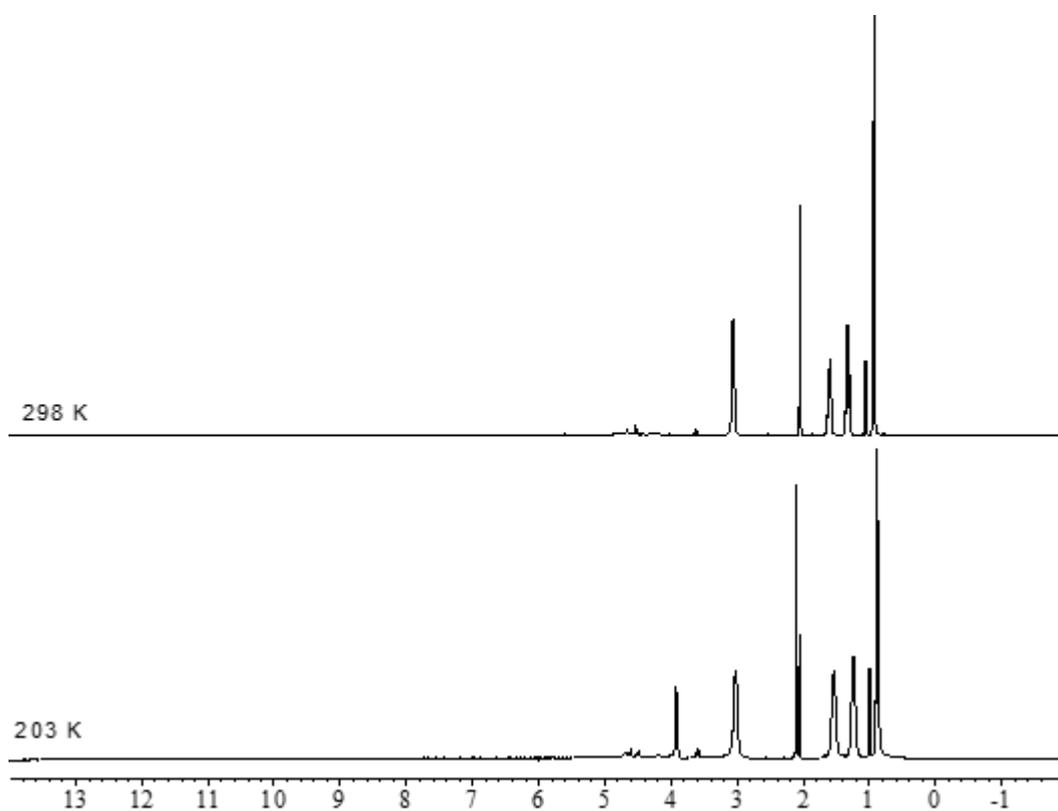


Figura 3.2.4. Spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PTA})]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile.

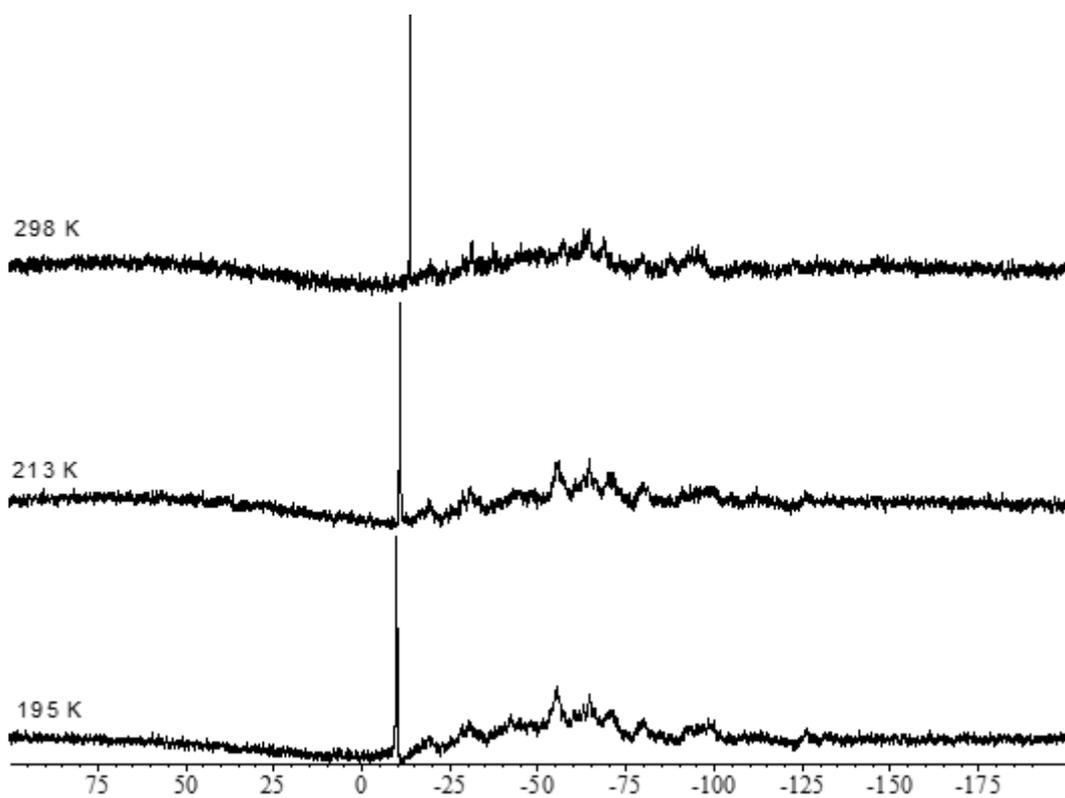


Figura 3.2.5. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PTA})_4]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. Il picco a -10 ppm è dovuto a PTA(O) (PTA ossidata).

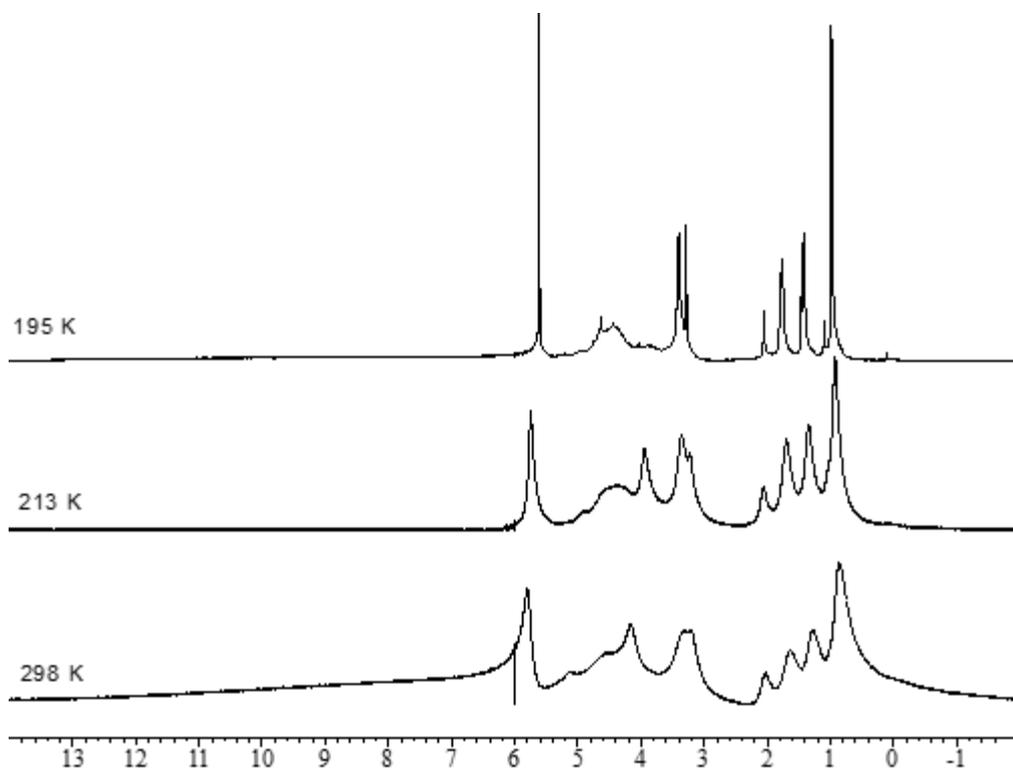


Figura 3.2.6. Spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PTA})_4]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile.

Data la presenza di tre atomi di azoto di tipo amminico, la PTA è in grado di conferire solubilità in acqua ai cluster carbonilici^{[11][12]}, aumentando potenzialmente il loro range di utilizzo in campo catalitico e/o biomedicale. Questo era stato già provato in precedenza nel caso delle specie $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{20}(\text{PTA})_4]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}(\text{PTA})_5]^{2-}$, oltre che per numerosi cluster neutri di Ru e Os.

A tal proposito abbiamo condotto delle prove di solubilità in acqua delle specie $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]^{4-}$ (x=1-4) trattando la polvere del cluster con un noto volume di acqua, decomponendo il cluster disciolto con acqua regia ed analizzando il platino in soluzione tramite spettroscopia di emissione ottica ICP. Come si può notare dai dati riportati in *Tabella 3.2.7.*, all'aumentare delle molecole di PTA coordinate al cluster, la solubilità in acqua cresce drasticamente. Un andamento simile era stato precedentemente osservato nel caso di cluster carbonilici di Ru contenenti PTA.

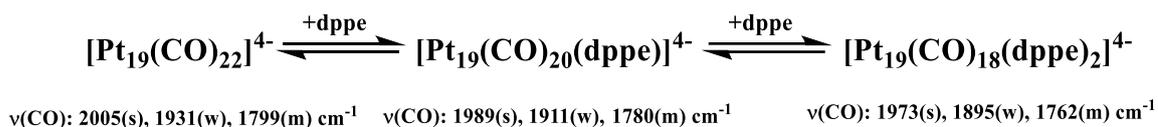
$[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PTA})]$	0,018 mM
$[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PTA})_2]$	0,40 mM
$[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PTA})_3]$	2,31 mM
$[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PTA})_4]$	4,15 mM

Tabella 3.2.7. Concentrazione di saturazione in acqua dei cluster $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]$.

3.3. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con dppe

Dopo aver studiato le reazioni con fosfine monodentate abbiamo deciso di indagare la reazione tra il cluster $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ e la dppe per ottenere le specie $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-2x}(\text{dppe})_x]^{4-}$ ($x=1-2$).

La reazione è stata condotta per aggiunte successive di dppe e monitorata tramite spettroscopia IR. Al procedere della reazione, dopo l'entrata nella sfera di coordinazione del cluster di un legante dppe che sostituisce due CO terminali, si osserva una diminuzione delle frequenze IR di stretching carbonilico di circa 16 cm^{-1} (*Schema 3.3.1.*), che è approssimativamente il doppio di quanto riscontrato con le fosfine monodentate precedentemente considerate. Questo è perfettamente logico se si va a considerare il fatto che per ogni molecola di dppe si ha la sostituzione di due carbonili con due atomi di fosforo. Per maggiore chiarezza si vedano gli spettri IR mostrati in *Figura 3.3.2.*



Schema 3.3.1. Reazione di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con dppe in acetonitrile: schema riassuntivo delle variazioni di frequenze IR dei gruppi carbonilici.

Analogamente a quanto accade con le altre fosfine, anche in questo caso la formazione del primo prodotto di sostituzione si osserva per aggiunte stechiometriche di legante, mentre il di-sostituito richiede un eccesso di legante. Si è osservato inoltre che, in forte eccesso di dppe si ha degradazione del cluster e la formazione di una specie neutra in particolare, il $\text{Pt}_2(\text{dppe})_3(\text{CO})_2$. Questo sottoprodotto, essendo poco solubile in acetonitrile, precipita ed è separabile tramite lavaggio in diclorometano (IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO}): 1913(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$)

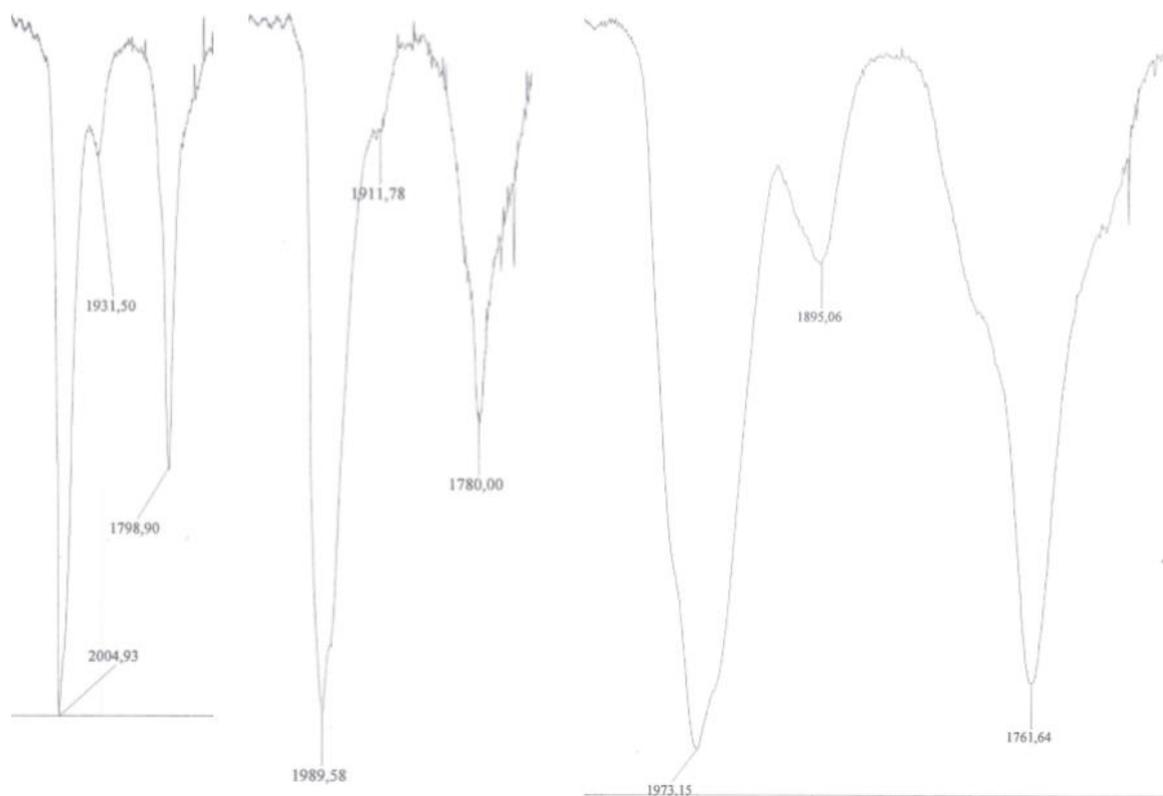


Figura 3.3.2. Reazione di $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$ con *dppe* in acetonitrile. Da sinistra a destra, spettri IR nella regione degli stretching carbonilici di: $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$, $[Pt_{19}(CO)_{20}(dppe)]^{4-}$, $[Pt_{19}(CO)_{18}(dppe)_2]^{4-}$.

Nonostante i vari tentativi effettuati, non è ancora stato possibile cristallizzare nessuna delle specie anioniche mono e di-sostituite. Come nei casi precedenti, questo è probabilmente dovuto al fatto che le reazioni non sono selettive e portano alla formazione di miscele di prodotti (isomeri e prodotti a diverso grado di sostituzione). La formulazione di tali specie è quindi basata sostanzialmente sull'andamento degli spettri IR, coerentemente con quanto riportato nel caso delle altre fosfine studiate in questo lavoro. Al contrario, è stato possibile ottenere cristalli di $Pt_2(dppe)_3(CO)_2$ (Figura 3.3.3.) mediante lenta diffusione di n-esano in una sua soluzione in CH_2Cl_2 . La sua struttura consiste in due centri di Pt(0) che assumono geometria tetraedrica mediante coordinazione, ciascuno, ad un CO terminale, una *dppe* che chela su di un singolo Pt e una seconda *dppe* a ponte tra i due centri di Pt(0). La struttura di $Pt_2(dppe)_3(CO)_2$ è del tutto analoga a quella precedentemente riportata per $Pt(PPh_3)_3(CO)$, per quanto riguarda la geometria e coordinazione di ciascun atomo di Pt. Anche gli spettri IR di $Pt_2(dppe)_3(CO)_2$ e $Pt(PPh_3)_3(CO)$ sono molto simili.

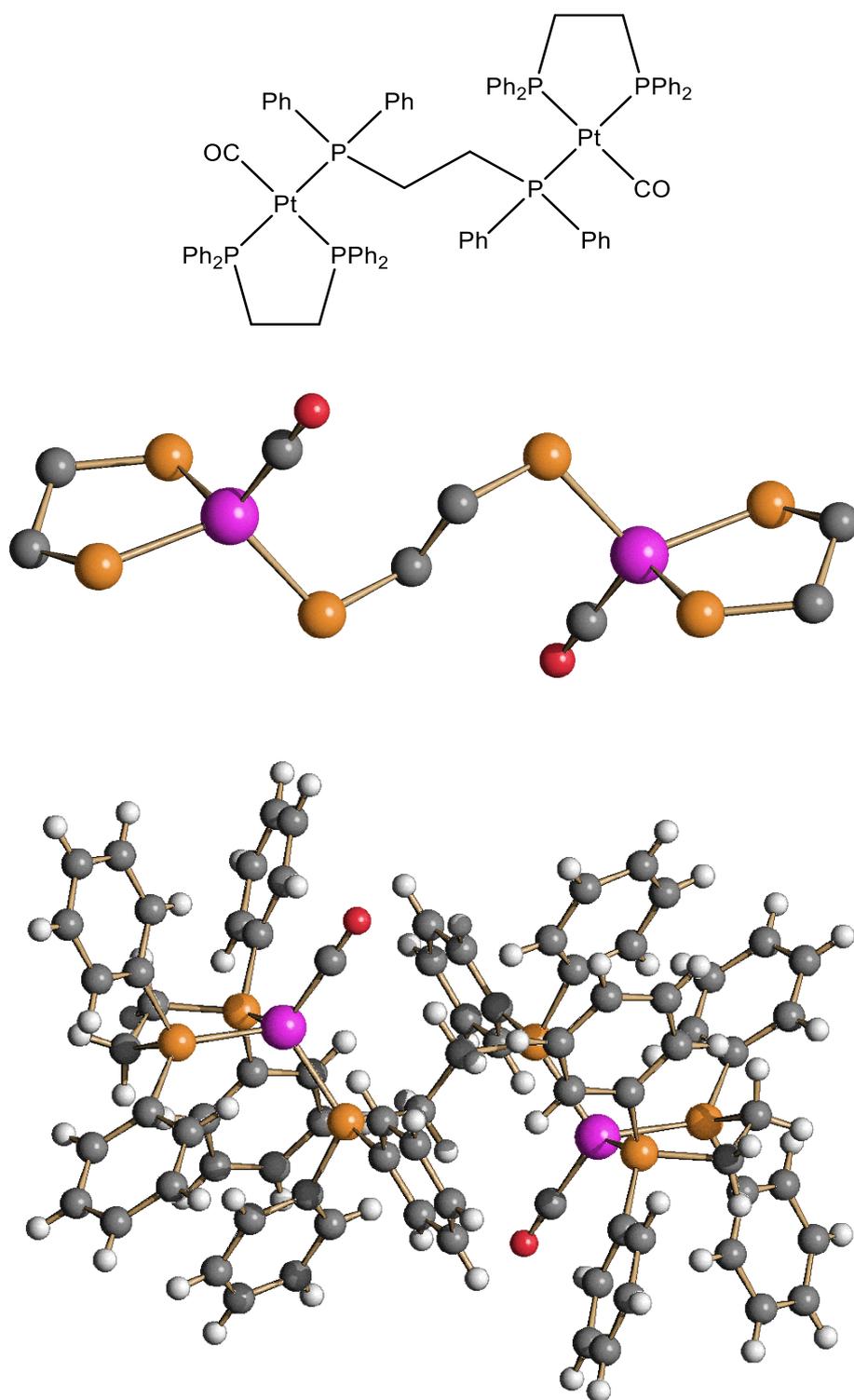


Figura 3.3.3. *Struttura molecolare di $Pt_2(dppe)_3(CO)_2$.*

Al fine di ottenere più informazioni sulla struttura delle specie anioniche mono e di-sostituite sono stati registrati spettri $^{31}P\{^1H\}$ NMR in acetone deuterato a temperatura variabile di entrambi (*Figura 3.3.4.* e *Figura 3.3.5.*). Anche in questo caso, a causa della presenza di miscele di isomeri (*Figura 3.3.7.* e *Figura 3.3.8.*), gli spettri risultano

complicati e la loro interpretazione è pressoché impossibile. Le uniche conclusioni che si possono trarre è che (a) $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]^{4-}$ e $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]^{4-}$ sono due specie diverse (Figura 3.3.6.), (b) in entrambi i casi sono presenti in soluzione miscele di prodotti e (c) tali prodotti sono flussionali.

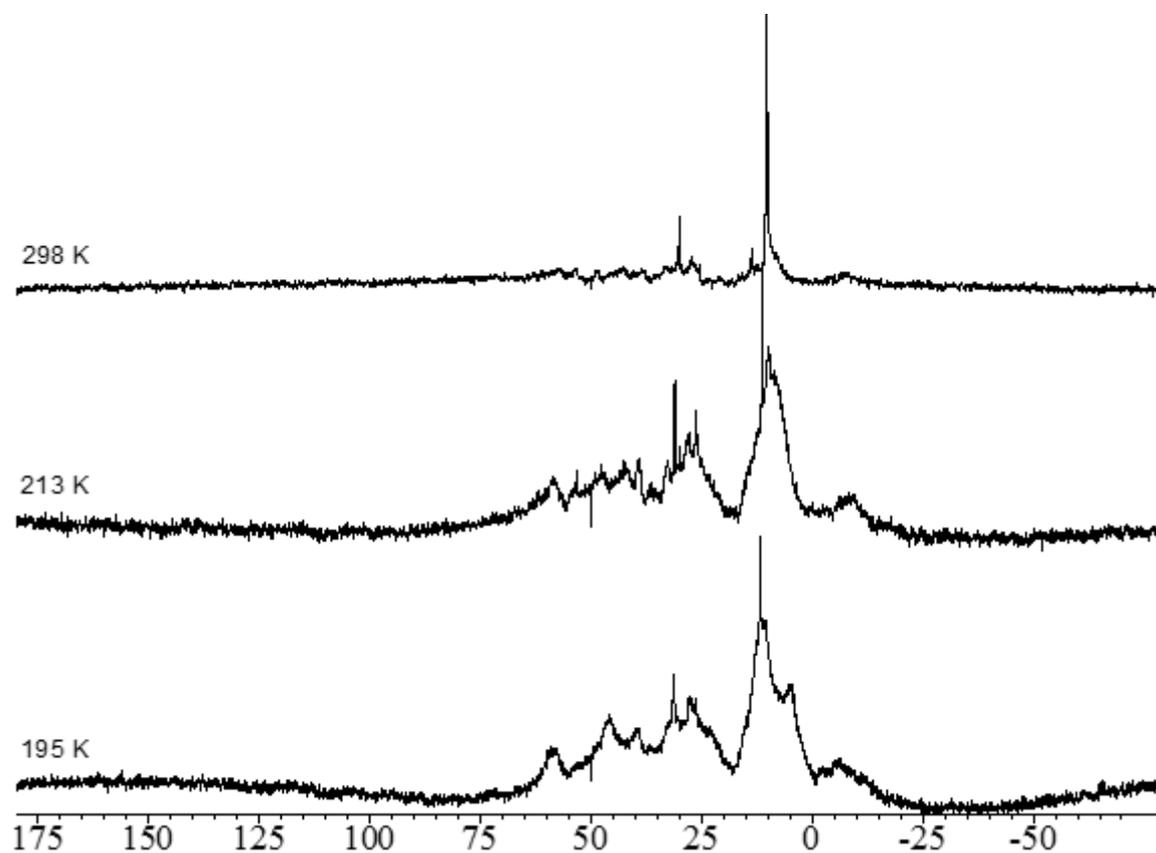


Figura 3.3.4. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. Soluzione concentrata.

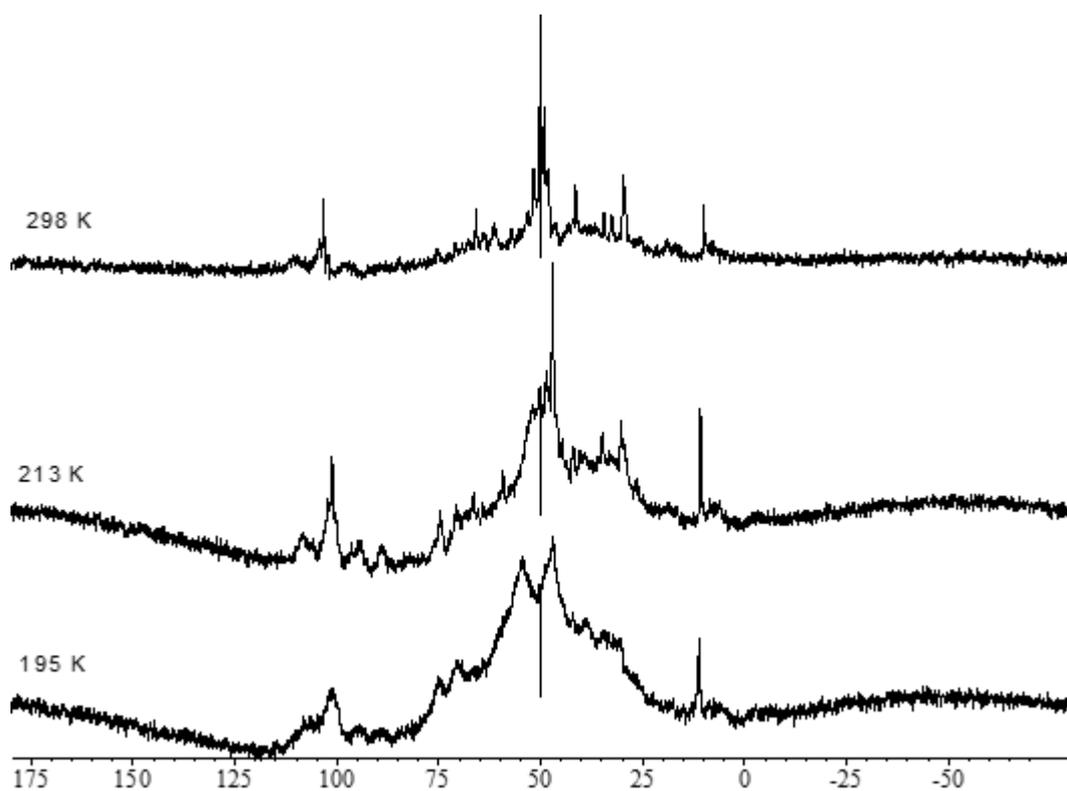


Figura 3.3.5. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. Soluzione concentrata.

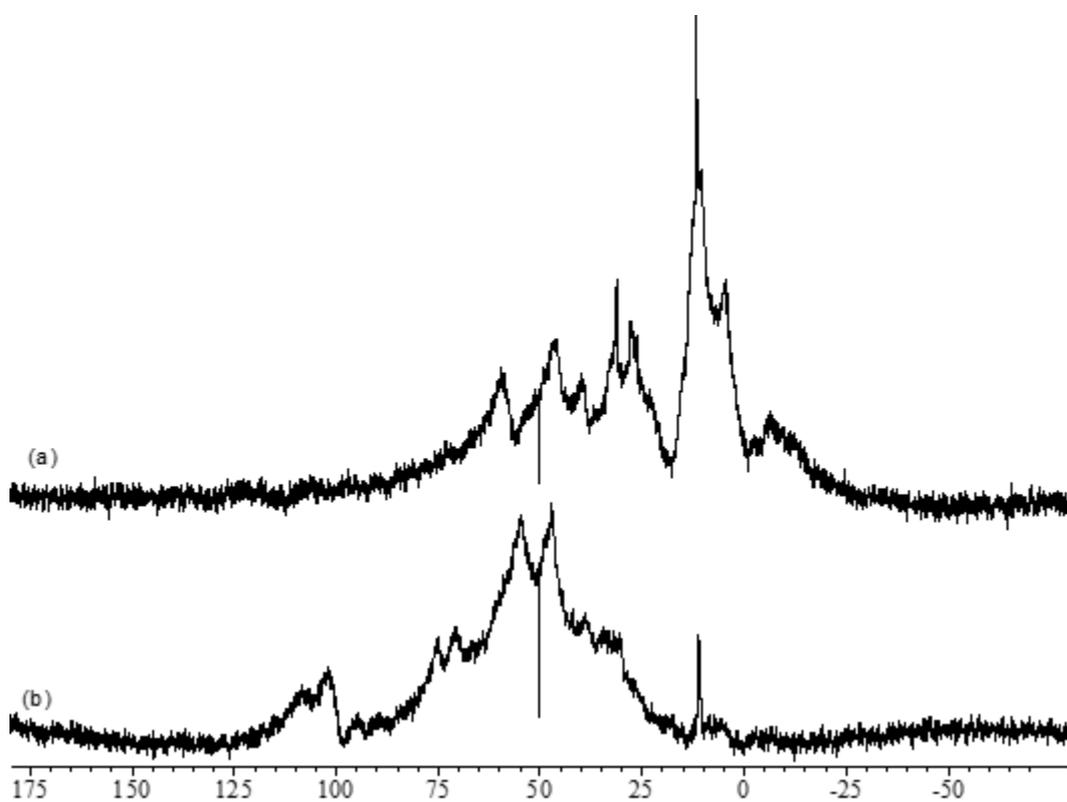


Figura 3.3.6. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR a 195 K in CD_3COCD_3 di (a) $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]$ e (b) $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$.

Sulla base di considerazioni del tutto analoghe a quelle fatte nel caso della PPh_3 , su basi puramente geometriche possiamo prevedere l'esistenza di (massimo) due isomeri per $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]^{4-}$ (Figura 3.3.7) e undici isomeri nel caso di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]^{4-}$ (Figura 3.3.8). La flussionalità presente negli spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di ciascun cluster può essere spiegata assumendo che ci siano fenomeni di scambio che riguardano (a) singoli isomeri (scambio interno ad un singolo isomero), (b) miscele di isomeri (trasformazione dinamica di un isomero in un altro), (c) scambio tra specie a diverso grado di sostituzione o (d) una combinazione di due o più di questi fenomeni.

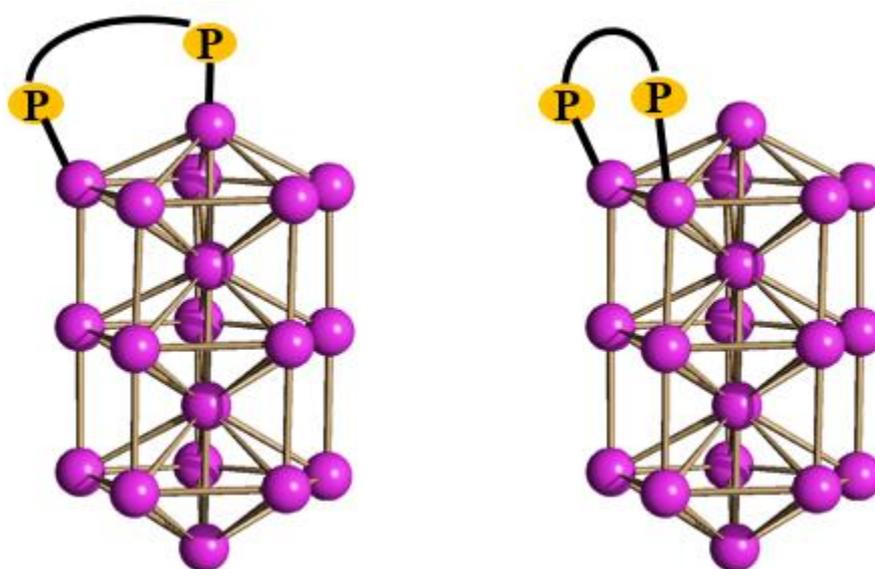
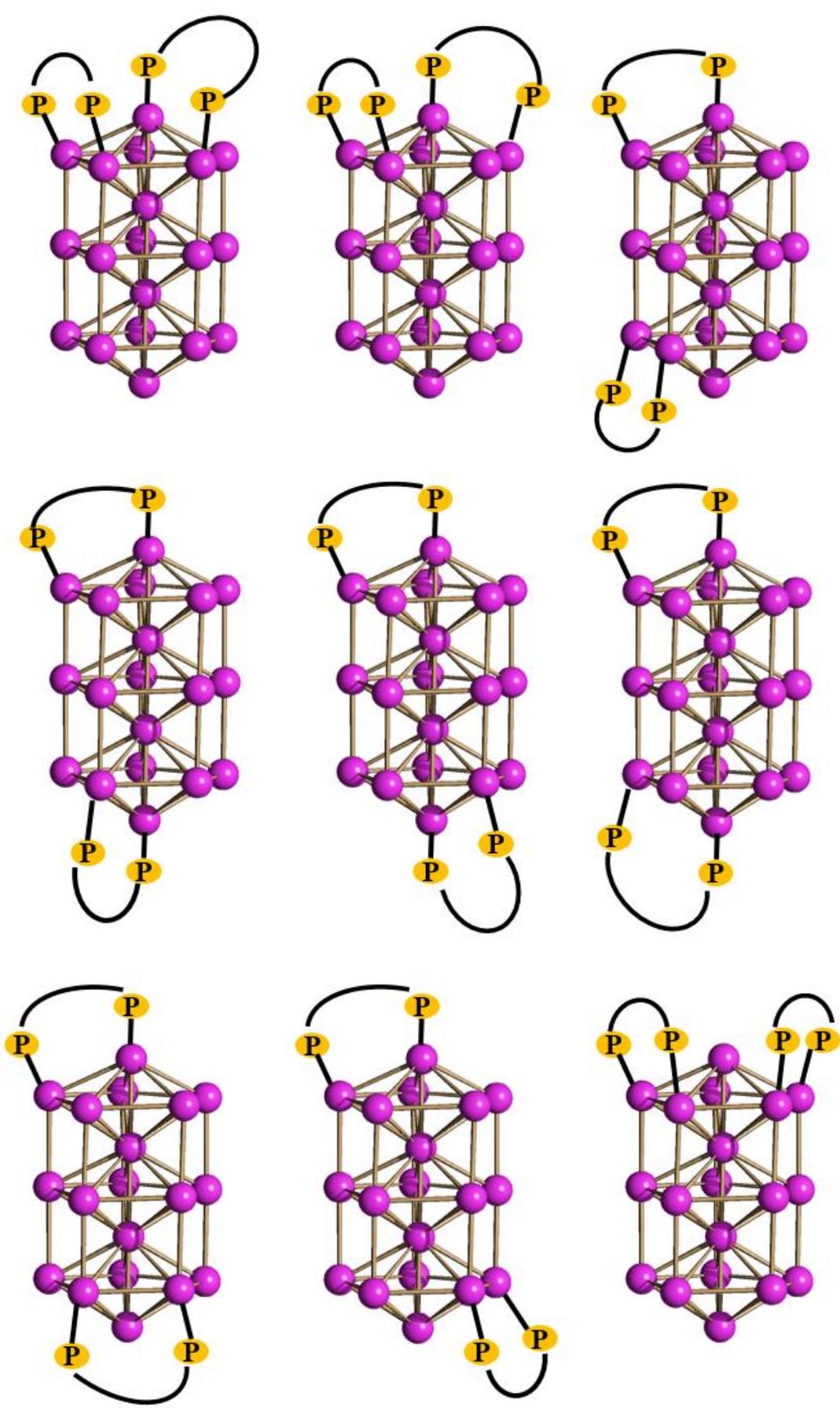


Figura 3.3.7. Possibili isomeri del cluster $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]^{2-}$. Per semplicità sono mostrati solo la gabbia metallica e gli atomi di fosforo ad essa coordinati.



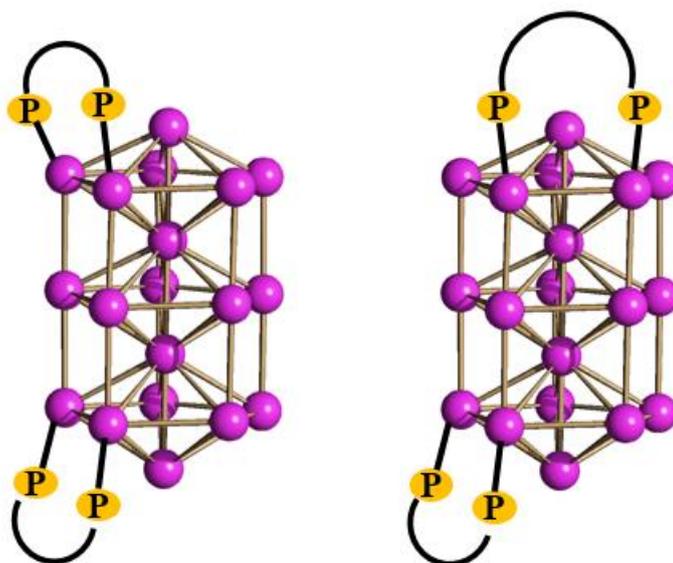


Figura 3.3.8. Possibili isomeri del cluster $[Pt_{19}(CO)_{18}(dppe)_2]^{4+}$. Per semplicità sono mostrati solo la gabbia metallica e gli atomi di fosforo ad essa coordinati.

Per vedere se il problema di complessità dello spettro fosse causato dalle interazioni inter e intra- molecolari dovute all'eccessiva concentrazione del campione, sono stati acquisiti anche spettri a temperatura variabile di un campione di $[NBu_4]_4[Pt_{19}(CO)_{18}(dppe)_2]$ diluito (Figura 3.3.9.). Gli spettri della soluzione diluita risultano significativamente diversi da quelli della soluzione concentrata. Questo potrebbe essere dovuto a problemi nella preparazione del campione. Saranno, quindi, necessari ulteriori studi per comprendere meglio il fenomeno. Se fosse confermato, vorrebbe dire che ci sono considerevoli interazioni inter-molecolari in soluzione, che si sommano agli effetti di scambio intra-molecolare. In tutti i casi, pure negli spettri a temperatura variabile della soluzione diluita si osservano fenomeni di scambio dinamico. Questo conferma la complessità di tali sistemi e la difficoltà di interpretarne gli spettri NMR in soluzione.

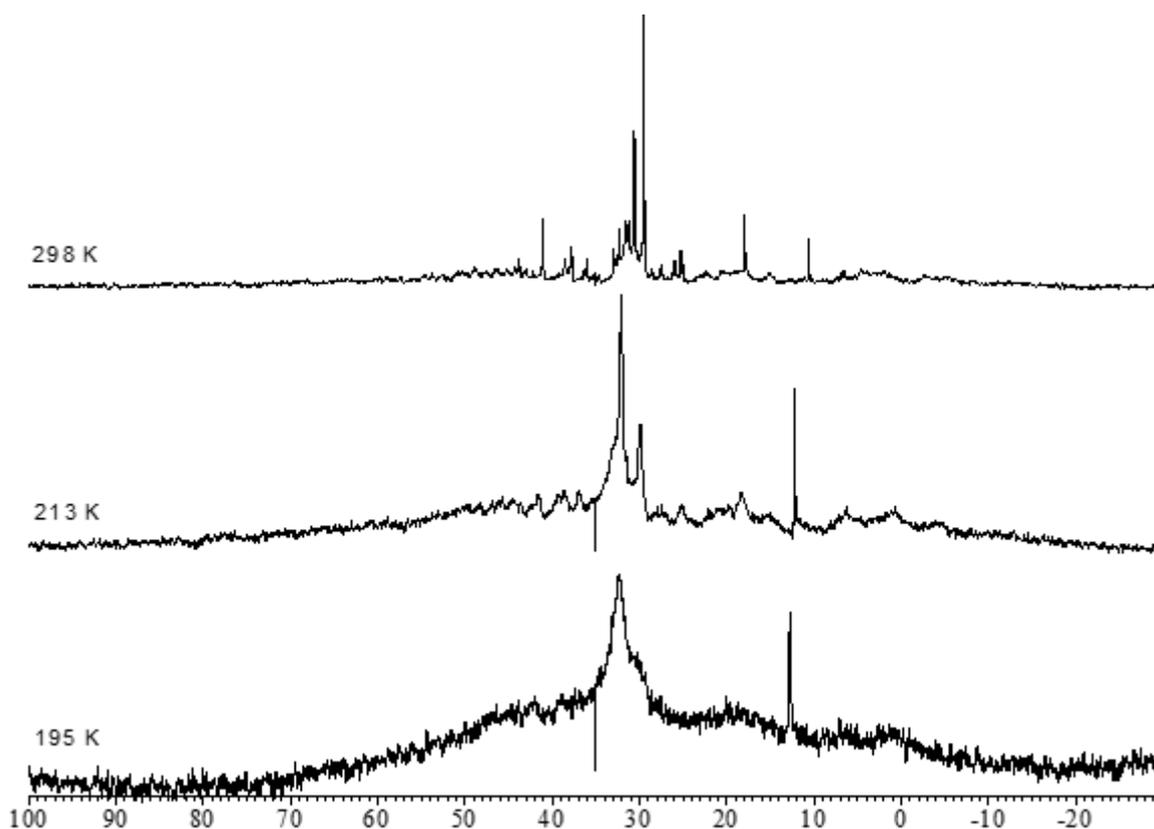


Figura 3.3.9. Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. Soluzione diluita.

Questo effetto della concentrazione si è anche osservato negli spettri ^1H NMR a temperatura variabile di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]$ (Figura 3.3.10.) e $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$ (Figura 3.3.11.). Lo spettro di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$ (Figura 3.3.12.) è stato registrato anche nel caso di una soluzione diluita per vedere l'effetto della concentrazione. A parte alcune differenze che dipendono dal numero di dppe e dalla concentrazione, il dato più interessante di questi spettri è che in tutti i casi a bassa temperatura si osserva la coalescenza dei picchi del catione $[\text{NBu}_4]^+$. Con tutta probabilità, questo è dovuto a delle interazioni tra i butili del catione $[\text{NBu}_4]^+$ e i fenili presenti nei leganti dppe coordinati al cluster. A conferma di questo, non si osserva nessun fenomeno di coalescenza nel caso di soluzioni di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ sia concentrate (Figura 3.3.13.) che diluite (Figura 3.3.14.), né tantomeno nel caso di una soluzione di $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ (Figura 3.3.15.). Confrontando gli spettri ^1H NMR a 298 K di una soluzione diluita e una concentrata del cluster senza dppe $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ (Figura 3.3.16.), si vede chiaramente come in assenza di dppe la diversa concentrazione abbia un effetto sulla

larghezza delle righe ma non ci sia alcuna coalescenza con la temperatura. Questo conferma ulteriormente la conclusione che i fenomeni di coalescenza osservati negli spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]$ e $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$ siano dovuti ad interazioni tra la dppe del cluster e il catione.

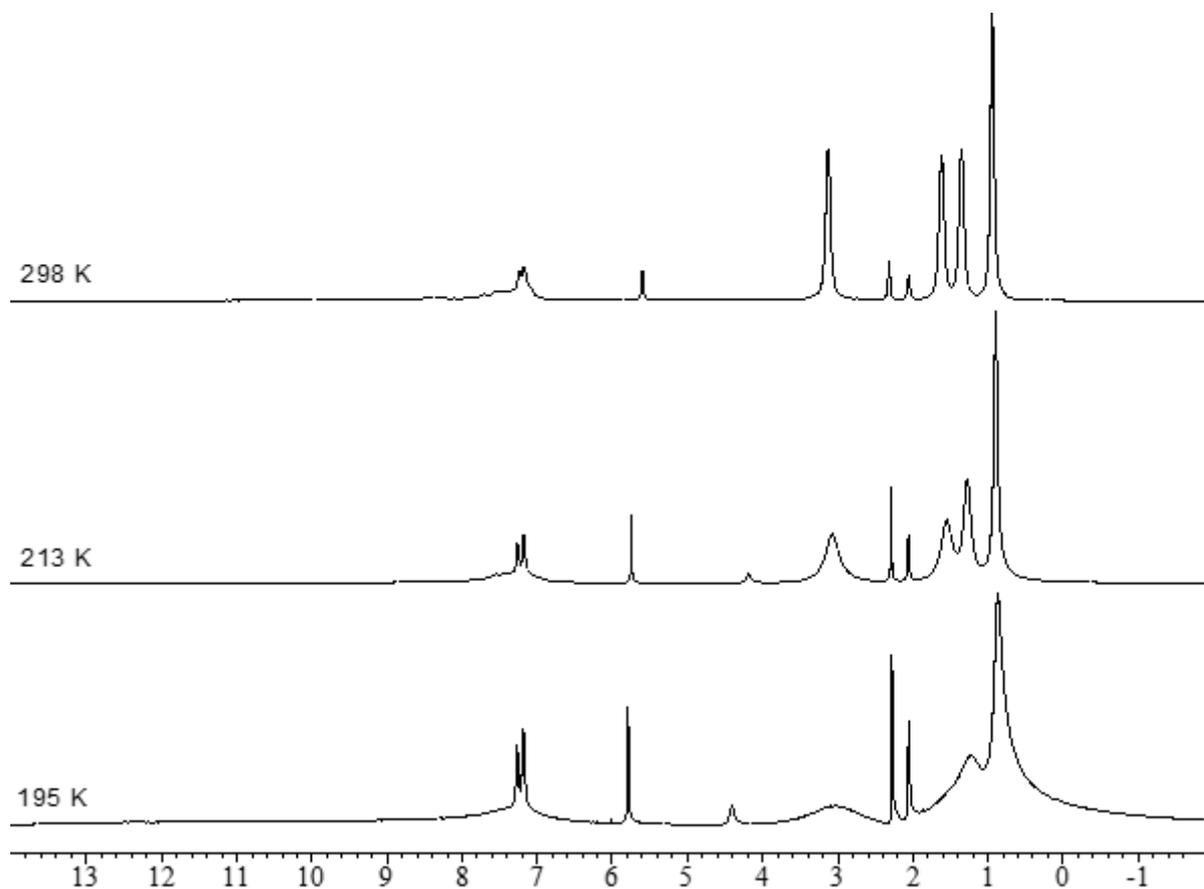


Figura 3.3.10. Spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. Soluzione concentrata.

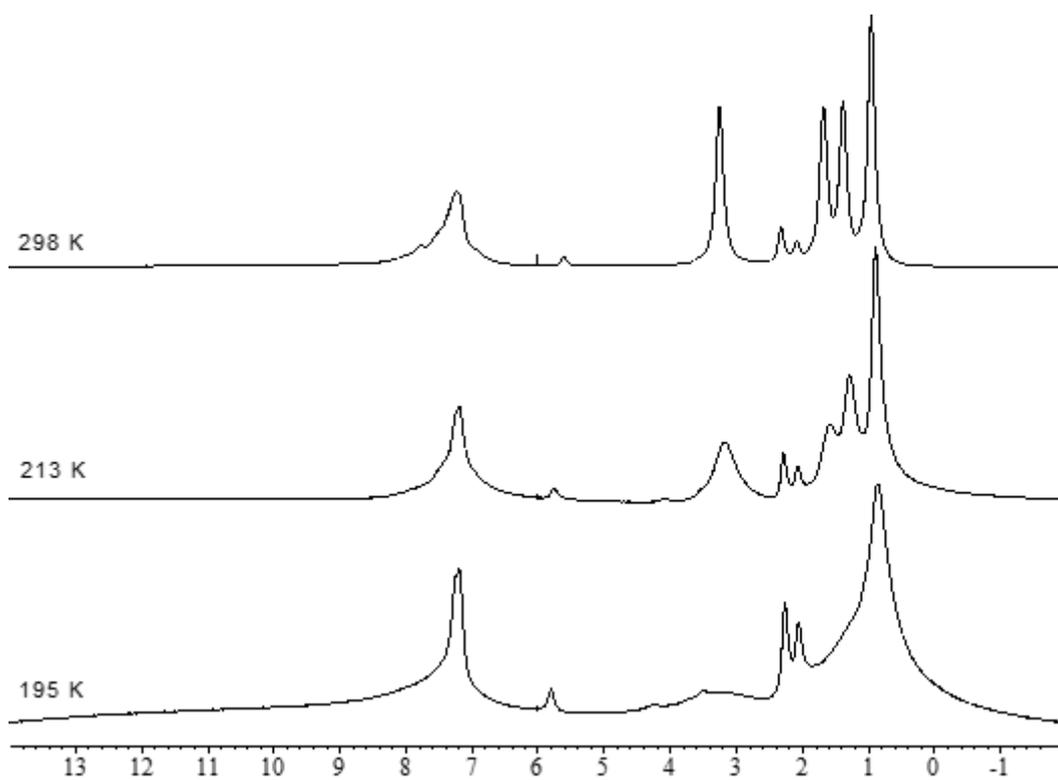


Figura 3.3.11. Spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. Soluzione concentrata.

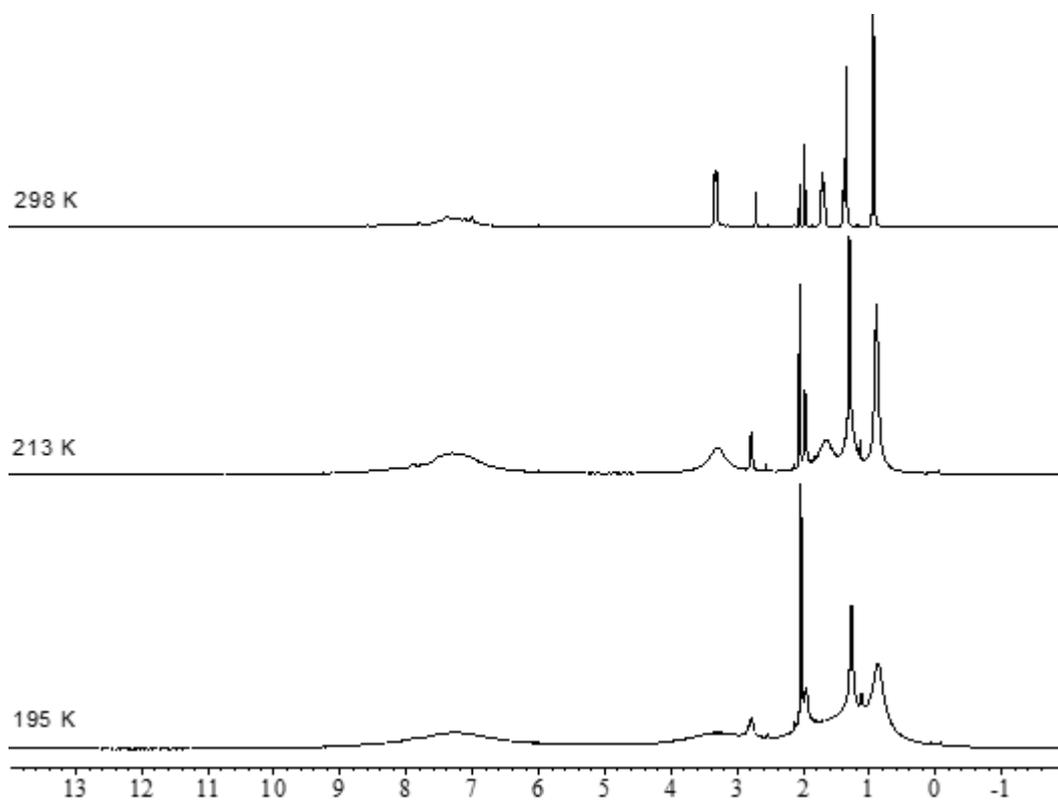


Figura 3.3.12. Spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile. Soluzione diluita.

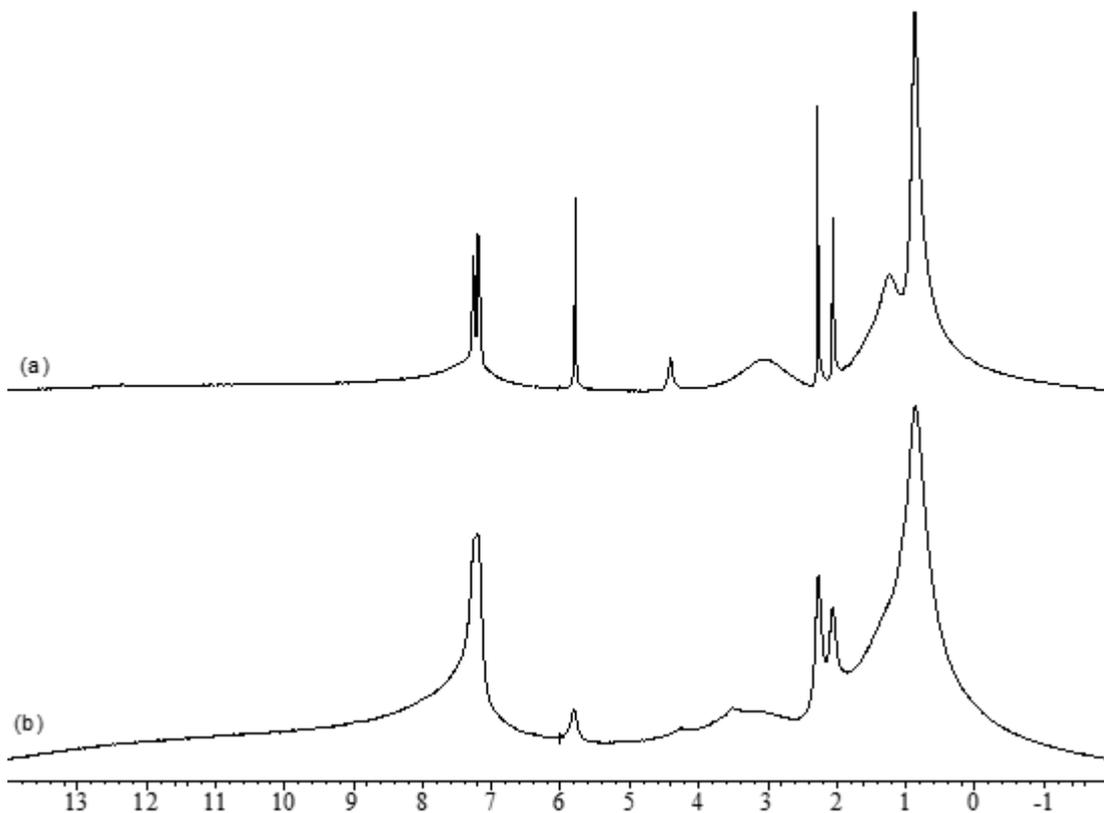


Figura 3.3.13. Spettri ^1H NMR di a 195 K in CD_3COCD_3 di (a) $[\text{NBu}_4][\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]$ e (b) $[\text{NBu}_4][\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]$.

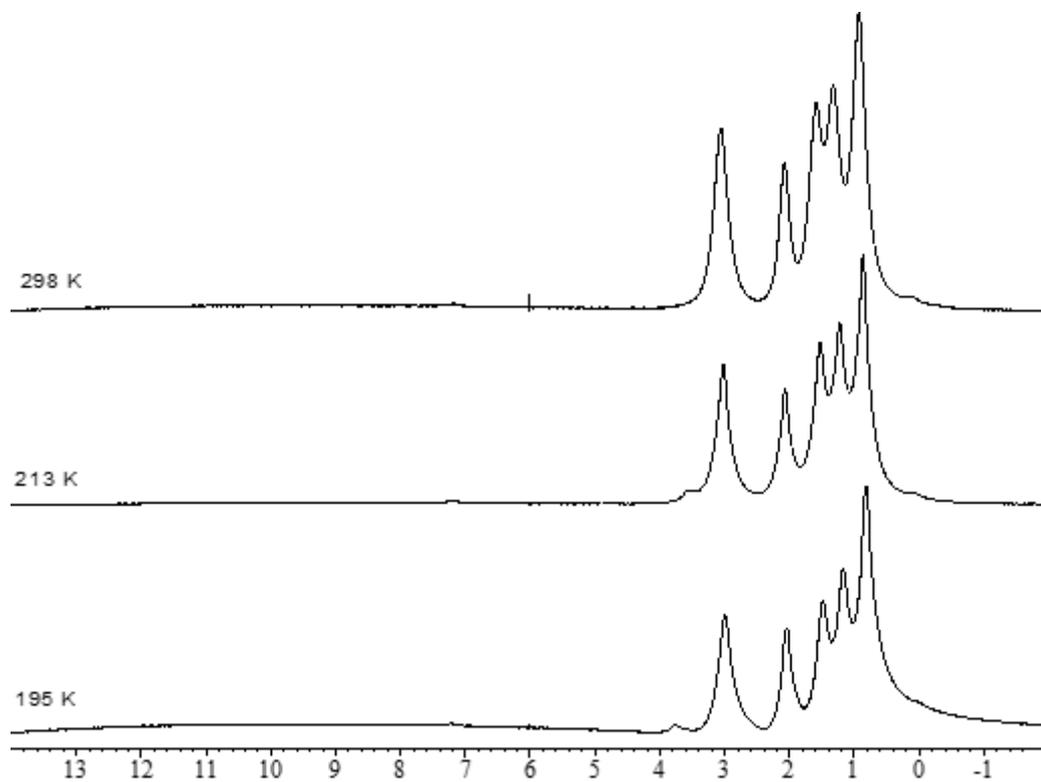


Figura 3.3.14. Spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4][\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile.

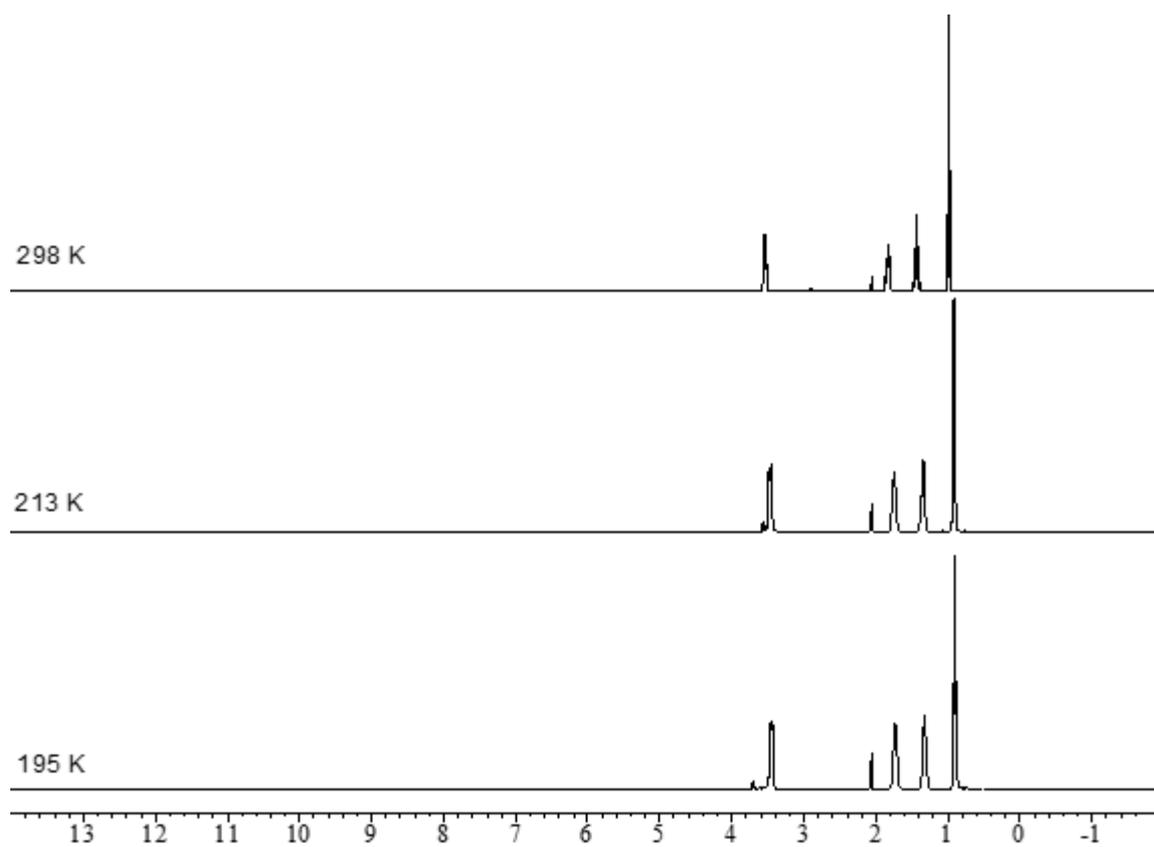


Figura 3.3.15. Spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ in CD_3COCD_3 a temperatura variabile.

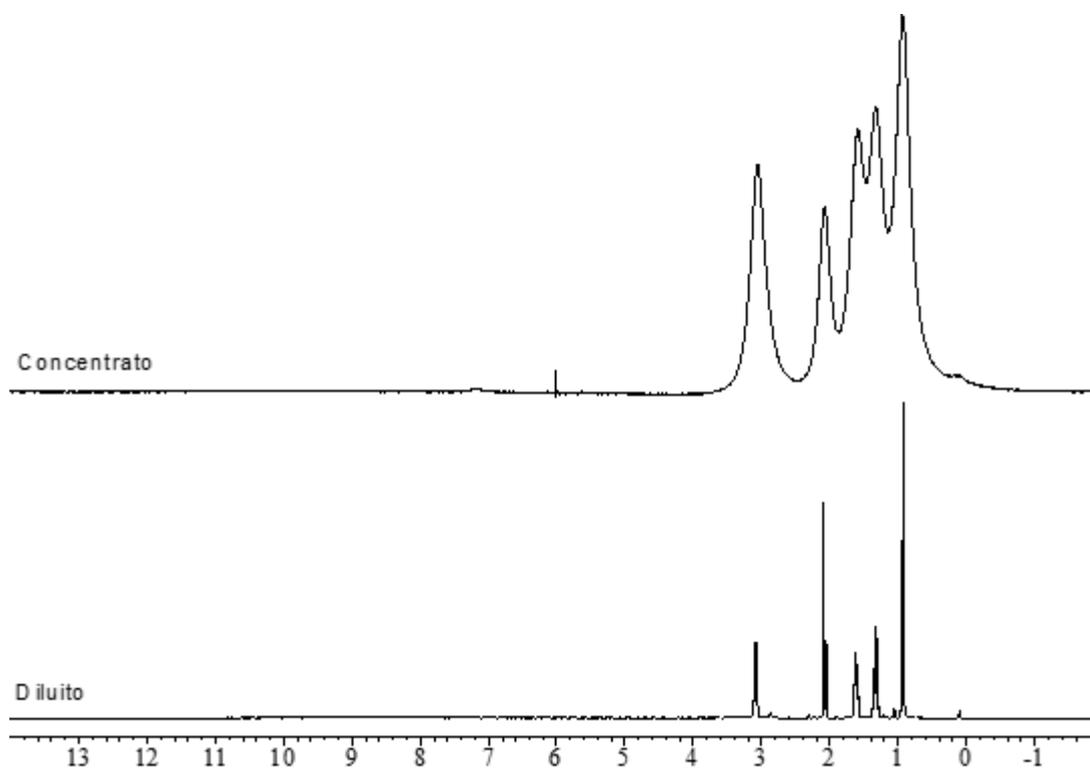


Figura 3.3.16. Spettri ^1H NMR di $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ in CD_3COCD_3 a 298 K a diversa concentrazione.

Infine abbiamo provato a saggiare la reversibilità dell'equilibrio tra CO e dppe mantenendo il cluster $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ sotto CO fino a formazione del $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{24}]^{4-}$ e aggiungendo poi la fosfina a quest'ultimo. Si è riscontrato che questa specie è molto riluttante a reagire con la dppe anche dopo aver ripristinato l'atmosfera di azoto nello schlenk di reazione.

3.4. Decomposizione termica di $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]^{2-}$ e $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$

Essendo note in letteratura le specie $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]^{2-}$ e $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ è stato condotto uno studio sulla loro decomposizione termica per determinare se questa potesse portare ai prodotti ottenuti con il metodo precedentemente descritto (ottenendo il $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ per decomposizione termica del $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ e poi proseguendo con le aggiunte di legante) oppure all'ottenimento di nuove specie.

Una cosa che si nota per le decomposizioni di entrambi questi cluster è che alla fine, da un'analisi IR, si osserva la formazione di miscele di prodotti. In particolare, nel caso della decomposizione termica del cluster $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]^{2-}$ si ottiene uno spettro IR che sostanzialmente è simile a quello di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]^{4-}$, tutto sommato anche relativamente pulito. D'altro canto, utilizzando la procedura consueta il $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]^{4-}$ si ottiene più puro e quindi questo procedimento alternativo non porta vantaggi.

Per quanto riguarda invece la decomposizione termica del $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$, lo spettro IR ci mostra molti più sottoprodotti, diversi anche tra una ripetizione e l'altra della sintesi. Questo può essere causato dal fatto che nelle prove effettuate, per ottenere il precursore $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$, sono state utilizzate diverse quantità di fosfina. Inoltre, il precursore stesso non è stato isolato ma è stato utilizzato direttamente come grezzo di reazione. Da una di queste decomposizioni si è ottenuta una specie non nota (IR in acetonitrile, $\nu(\text{CO})$: 2002(s), 1832(m), 1812(sh) cm^{-1} , per maggiori dettagli vedere *Figura 3.4.1.*) che abbiamo provato ad indagare tramite analisi ESI-MS. Tuttavia questo cluster non è stabile in massa e lo spettro ottenuto non permette una sua formulazione.

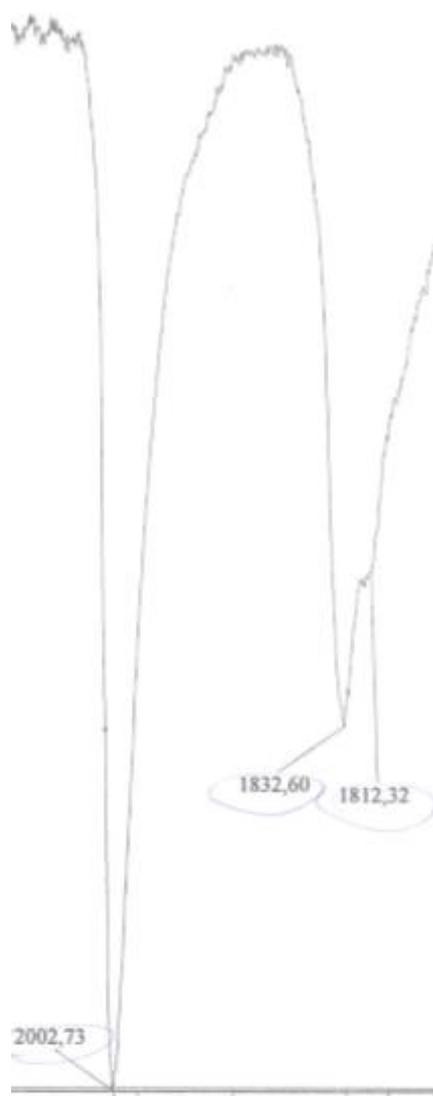


Figura 3.4.1. Spettro IR in acetonitrile del prodotto incognito.

4. Conclusioni

Durante questo progetto di Tesi ho studiato le reazioni del cluster $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con diversi tipi di fosfine. In particolare mi sono concentrato sullo studio delle reazioni con la PPh_3 , la PTA e la dppe.

Le reazioni, condotte mediante aggiunte successive di fosfine e seguite tramite spettroscopia IR, hanno portato alla formazione delle specie $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PPh}_3)_x]^{4-}$ ($x=1-4$), $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]^{4-}$ ($x=1-4$), $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-2x}(\text{dppe})_x]^{4-}$ ($x=1-2$), in cui la fosfina va a sostituire un numero equivalente di CO terminali sulla superficie del cluster. Questi prodotti sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR ed NMR; tuttavia quest'ultima tecnica non è risultata essere molto chiarificatrice a causa di diversi fenomeni che verranno indagati in un futuro lavoro. Inoltre un'analisi ai raggi X non è stata possibile in quanto non si è riuscito ad ottenere nessun cristallo di tali specie.

Sono state condotte prove di solubilità in acqua sulle specie ottenute dalla reazione di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con PTA al fine di valutare la possibilità di un suo potenziale utilizzo in sistemi acquosi in campo catalitico e/o biomedicale.

Per quanto riguarda le prospettive future in campo catalitico, la facilità con cui si riescono a legare le diverse fosfine al $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ permette sia un'ampia funzionalizzazione di questo cluster, eventualmente anche con leganti chirali, sia una sua immobilizzazione all'occorrenza su un substrato funzionalizzato con gruppi fosfinici.

Complessivamente, lo studio di nanocluster molecolari può aiutare ad avere una maggiore comprensione dei fenomeni che avvengono alla superficie di nanoparticelle metalliche di dimensioni ridotte (1-3 nm). Ad esempio, gli studi spettroscopici riportati in questa Tesi mostrano chiaramente come i leganti fosfinici coordinati alla superficie di tali nanocluster siano coinvolti in complicati fenomeni dinamici, per spiegare i quali non esistono ancora al momento modelli soddisfacenti.

5. Parte sperimentale

5.0. Procedure generali

Data la notevole instabilità all'aria dei cluster carbonilici sintetizzati ed impiegati in questo lavoro, tutte le reazioni sono state condotte utilizzando la tecnica Schlenk in atmosfera di monossido di carbonio oppure in atmosfera inerte d'azoto.

Per le stesse motivazioni, tutti i solventi impiegati sono stati preventivamente degasati, al fine di rimuovere tracce di ossigeno disciolto, e, in taluni casi, distillati ed anidrificati.

Le nuove specie ottenute sono state caratterizzate mediante tecniche spettroscopiche IR e NMR multinucleare anche a temperatura variabile e, nel caso di $\text{Pt}_2(\text{dppe})_3(\text{CO})_2$, mediante diffrazione di raggi X su singolo cristallo.

Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrometro FT-IR Perkin-Elmer SpectrumOne, con una risoluzione di 1 cm^{-1} . I campioni sono stati alloggiati in celle di CaF_2 di spessore 0.1 mm mantenute sotto flusso di N_2 .

Gli spettri ^1H NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR sono stati registrati impiegando lo strumento Varian Mercury Plus 400 MHz utilizzando come solvente acetone- d_6 (99.9 % D, Sigma Aldrich) o acetonitrile- d_3 (99.80 % D, VWR Chemicals). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala δ), utilizzando come standard interno tetrametilsilano (TMS) o la risonanza del solvente nel caso dei segnali ^1H NMR, mentre i segnali ^{31}P NMR sono stati riferiti allo standard esterno H_3PO_4 (85% in D_2O).

La struttura molecolare di $\text{Pt}_2(\text{dppe})_3(\text{CO})_2$ è stata determinata mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo impiegando un diffrattometro Bruker APEXII dotato di un rivelatore PHOTON100 e una sorgente Mo- K_α alimentata da un generatore da 50 kV e 30 mA.

Il platino disciolto nelle prove di solubilità in acqua è stato determinato mediante spettroscopia di emissione ICP con un Agilent 4210 MP-AES.

5.1. Sintesi del precursore [NEt₄]₂[Pt₉(CO)₁₈]

Il precursore [NEt₄]₂[Pt₉(CO)₁₈] si ottiene sciogliendo in 35 ml di metanolo CH₃COONa (2.15 g, 26.2 mmol) e Na₂PtCl₆·6H₂O (2.10 g, 3.74 mmol) sotto atmosfera di CO e lasciando avvenire la reazione per 24 h. Una volta osservata la formazione di Na₂[Pt₁₅(CO)₃₀] color verde acceso, si prepara quindi una soluzione di NaOH (3.3 g) in metanolo (25 ml) e la si aggiunge goccia a goccia nell'ambiente di reazione. Si monitora l'avanzamento della reazione mediante spettroscopia IR fino all'ottenimento di una soluzione di Na₂[Pt₉(CO)₁₈], dal caratteristico colore rosso. A questo punto, si aggiunge goccia a goccia una soluzione di tetraetilammonio bromuro in acqua per scambiare il catione e precipitare [NEt₄]₂[Pt₉(CO)₁₈]. Si prosegue aggiungendo goccia a goccia 60 ml d'acqua, quindi si filtra la soluzione, si eseguono tre lavaggi con acqua (20 ml ciascuno) e si asciuga il solido in vuoto. Si estrae infine con acetonitrile (25 ml) e si evapora il solvente con la pompa da vuoto fino ad ottenere una polvere del composto desiderato.

Questo precursore è stato all'occorrenza precipitato anche come sale di tetrabuttilammonio al fine di aumentare la solubilità dei cluster in solventi organici per le successive analisi NMR. In questi casi il work-up non è stato eseguito con la consueta serie di solventi ma si sono utilizzati solo acqua e toluene dato che già in CH₂Cl₂ il prodotto diventa completamente solubile.

IR (acetonitrile) $\nu(CO)$: 2035(s), 1839 (m) cm^{-1} .

5.2. Sintesi del precursore [NEt₄]₄[Pt₁₉(CO)₂₂]

[NEt₄]₄[Pt₁₉(CO)₂₂] è ottenuto tramite decomposizione termica del precursore [NEt₄]₂[Pt₉(CO)₁₈]. La reazione viene condotta in atmosfera di azoto, scaldando a riflusso per due ore a 90 °C una soluzione di [NEt₄]₂[Pt₉(CO)₁₈] in acetonitrile. Una volta osservato il completamento della reazione tramite IR, il solvente si rimuove in vuoto. Il solido bruno viene quindi lavato con THF (3 x 20 ml), asciugato ed estratto con acetonitrile.

IR (acetonitrile) $\nu(CO)$: 2005(s), 1931(w), 1799(m) cm^{-1} .

5.3. Reazione di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ con PPh_3

La reazione è condotta in acetonitrile utilizzando il $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ ottenuto al punto 5.2. A questa soluzione sono addizionate aliquote crescenti di PPh_3 e l'avanzamento della reazione è monitorato tramite IR. In particolare si possono osservare i prodotti di sostituzione dei carbonili da una a quattro fosfine, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PPh}_3)_x]^{4-}$ ($x = 1-4$). Una volta arrivati al prodotto desiderato, si evapora il solvente mediante pompa da vuoto. Il solido bruno ottenuto è lavato con una serie di solventi a polarità crescente (toluene, CH_2Cl_2 , THF, acetone), asciugato in vuoto ed estratto in acetonitrile. Infine si tenta la cristallizzazione mediante la tecnica del doppio strato.

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1997(s), 1789(m) cm^{-1} .

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1988(s), 1780(m) cm^{-1} .

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_3]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1980(s), 1772(m) cm^{-1} .

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)_4]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1972(s), 1776(m) cm^{-1} .

5.4. Reazione di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ con PTA (1,3,5-triaza-7-fosfadamantano)

La reazione è condotta in acetonitrile utilizzando il $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ ottenuto al punto 5.2. A questa soluzione sono addizionate aliquote crescenti di PTA e l'avanzamento della reazione è monitorato tramite IR. In particolare si possono osservare i prodotti di sostituzione dei carbonili da una a quattro PTA, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]^{4-}$ ($x = 1-4$). Una volta arrivati al prodotto desiderato, si evapora il solvente mediante pompa da vuoto. Il solido bruno ottenuto è lavato con una serie di solventi a polarità crescente (toluene, CH_2Cl_2 , THF, acetone), asciugato in vuoto ed estratto in acetonitrile. Infine si tenta la cristallizzazione mediante la tecnica del doppio strato.

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PTA})]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1996(s), 1930(w), 1797(m) cm^{-1} .

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PTA})_2]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1988(s), 1902(w), 1783(m) cm^{-1} .

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PTA})_3]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1976(s), 1890(w), 1773(m) cm^{-1} .

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PTA})_4]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1969(s), 1879(w), 1767(m) cm^{-1} .

5.5. Test di solubilità in acqua di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]$

Per effettuare le prove di solubilità in acqua di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]$, un'aliquota (0.5 ml) di una soluzione in CH_3CN del cluster è stata prelevata e asciugata con pompa da vuoto. La polvere di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PTA})_x]$ ottenuta è stata trattata con 2.0 ml di acqua sotto agitazione. La soluzione acquosa è stata quindi filtrata e ne è stato trasferito 1.0 ml in un matraccio da 10 ml. Nel matraccio sono stati aggiunti 3 ml di acqua regia per decomporre il cluster ed infine la soluzione è stata portata a volume con acqua e successivamente analizzata tramite ICP-OES. I risultati sono riportati in *Tabella 3.2.2.*

5.6. Reazione di $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ con dppe

La reazione è condotta in acetonitrile utilizzando il $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ ottenuto al punto 5.2. A questa soluzione sono addizionate aliquote crescenti di dppe e l'avanzamento della reazione è monitorato tramite IR. In particolare si possono osservare i prodotti di sostituzione dei carbonili da una e due molecole di dppe, $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-2x}(\text{dppe})_x]^{4-}$ ($x = 1,2$). Una volta arrivati al prodotto desiderato, si evapora il solvente mediante pompa da vuoto. Il solido bruno ottenuto è lavato con una serie di solventi a polarità crescente (toluene, CH_2Cl_2 , THF, acetone), asciugato in vuoto ed estratto in acetonitrile. Infine si tenta la cristallizzazione mediante la tecnica del doppio strato. Questa reazione è stata ripetuta anche con dpdm e si è osservato che procede in modo analogo.

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1989(s), 1911(w), 1780(m) cm^{-1} .

$[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{dppe})_2]^{4-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 1973(s), 1895(w), 1762(m) cm^{-1} .

NOTA: Aggiungendo un eccesso di dppe a $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ si ottiene il prodotto neutro $\text{Pt}_2(\text{dppe})_3(\text{CO})_2$ che, essendo solo parzialmente solubile in acetonitrile, inizia a precipitare. La sua formazione abbassa notevolmente le rese dei prodotti $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-2x}(\text{dppe})_x]^{4-}$ ($x = 1,2$). $\text{Pt}_2(\text{dppe})_3(\text{CO})_2$ può essere estratto in CH_2Cl_2 , ed è stato cristallizzato per lenta diffusione di n-esano.

$\text{Pt}_2(\text{dppe})_3(\text{CO})_2$ IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 1913(s) cm^{-1} .

5.7. Sintesi di $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]$

La reazione è condotta in acetonitrile utilizzando il $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ ottenuto al punto 5.1. A questa soluzione sono addizionate aliquote crescenti di dppe fino ad ottenere l'addotto con una molecola di dppe che va a sostituire due carbonili (l'avanzamento della reazione è monitorato tramite IR). Una volta ottenuto il $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]^{2-}$, si evapora il solvente mediante pompa da vuoto fino ad ottenere una polvere del composto desiderato.

$[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]^{2-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 2010(s), 1824(m) cm^{-1} .

5.8. Decomposizione termica di $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]$

La reazione viene condotta in atmosfera di azoto, scaldando a riflusso per due ore a 90 °C una soluzione di $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{dppe})]$ in acetonitrile. Una volta osservato il completamento della reazione tramite IR, il solvente è rimosso in vuoto. Il solido bruno ottenuto è lavato con acqua e poi con toluene, filtrato, asciugato ed estratto con CH_2Cl_2 . Infine si tenta la cristallizzazione mediante la tecnica del doppio strato.

IR (CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$: 1978(s), 1760(m) cm^{-1} .

5.9. Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$

La reazione è condotta in acetonitrile utilizzando il $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ ottenuto al punto 5.1. A questa soluzione sono addizionate aliquote crescenti di PPh_3 fino ad ottenere l'addotto con due molecole di fosfina che vanno a sostituire due carbonili (l'avanzamento della reazione è monitorato tramite IR). Una volta ottenuto il $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$, si evapora il solvente mediante pompa da vuoto fino ad ottenere una polvere del composto desiderato.

$[\text{Pt}_9(\text{CO})_{17}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 2028(s), 1830(m) cm^{-1} .

$[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 2017(s), 1821(m) cm^{-1} .

5.10. Decomposizione termica di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$

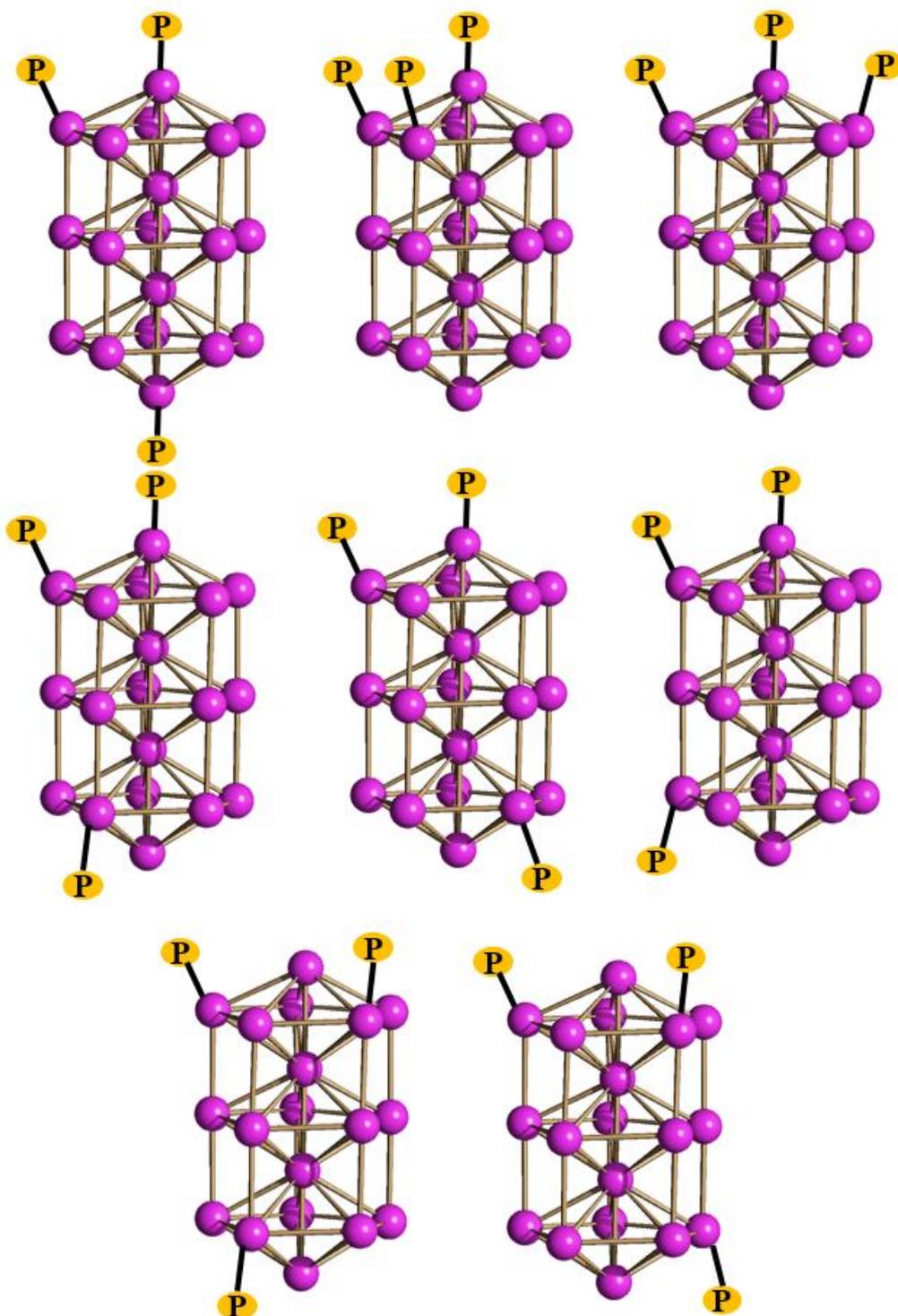
La reazione viene condotta in atmosfera di azoto, scaldando a riflusso per due ore a 90 °C una soluzione di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ in acetonitrile. Una volta osservato il completamento della reazione tramite IR, il solvente è rimosso in vuoto. Il solido bruno ottenuto è lavato con una serie di solventi a polarità crescente (toluene, CH_2Cl_2 , THF, acetone), asciugato in vuoto ed estratto in acetonitrile. Infine si tenta la cristallizzazione mediante la tecnica del doppio strato.

IR (acetonitrile) $\nu(\text{CO})$: 2002(*s*), 1832(*m*), 1812(*sh*) cm^{-1} .

6. Appendice

6.1. Isomeri $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_3]^{4-}$ e $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)_4]^{4-}$

Di seguito sono riportati i possibili isomeri dei cluster $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_3]^{4-}$ e $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)_4]^{4-}$. Per semplicità sono mostrati solo la gabbia metallica e gli atomi di fosforo ad essa coordinati.



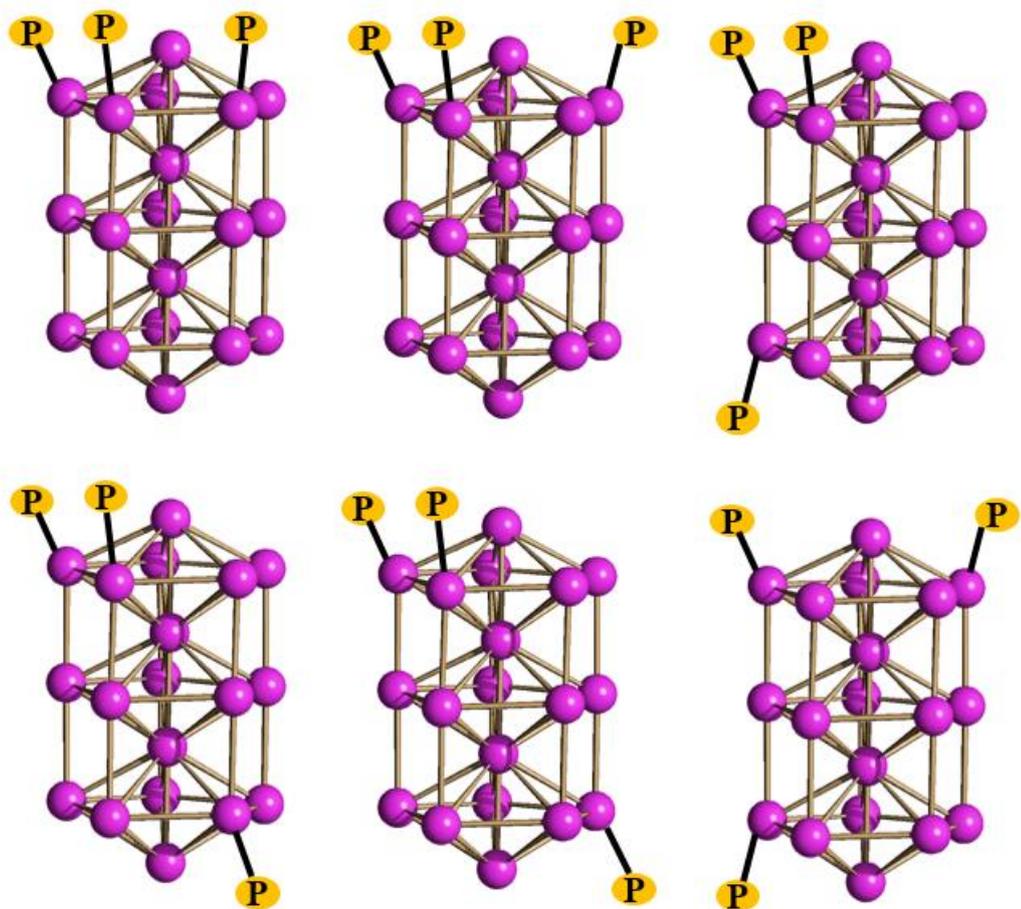
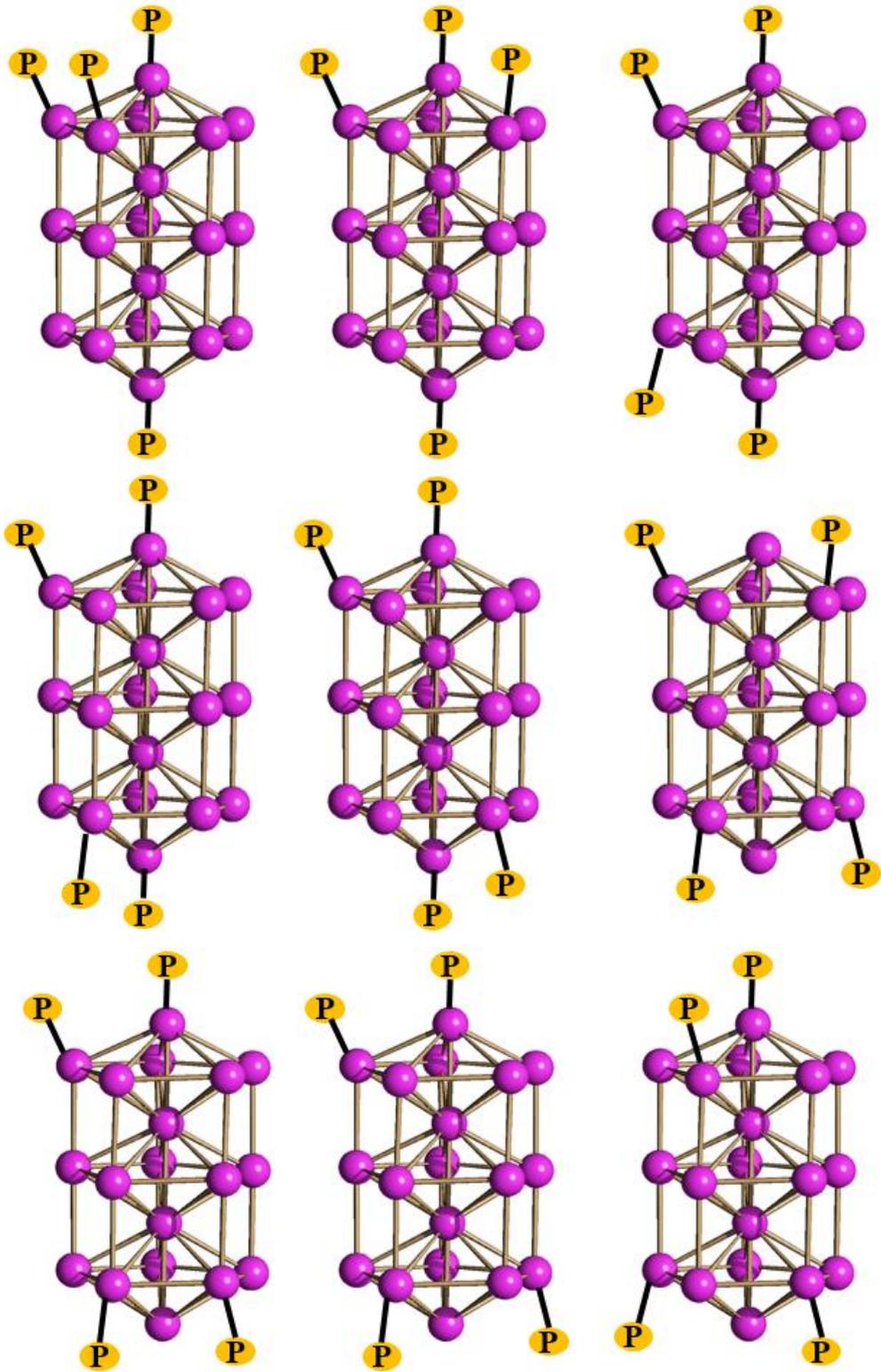
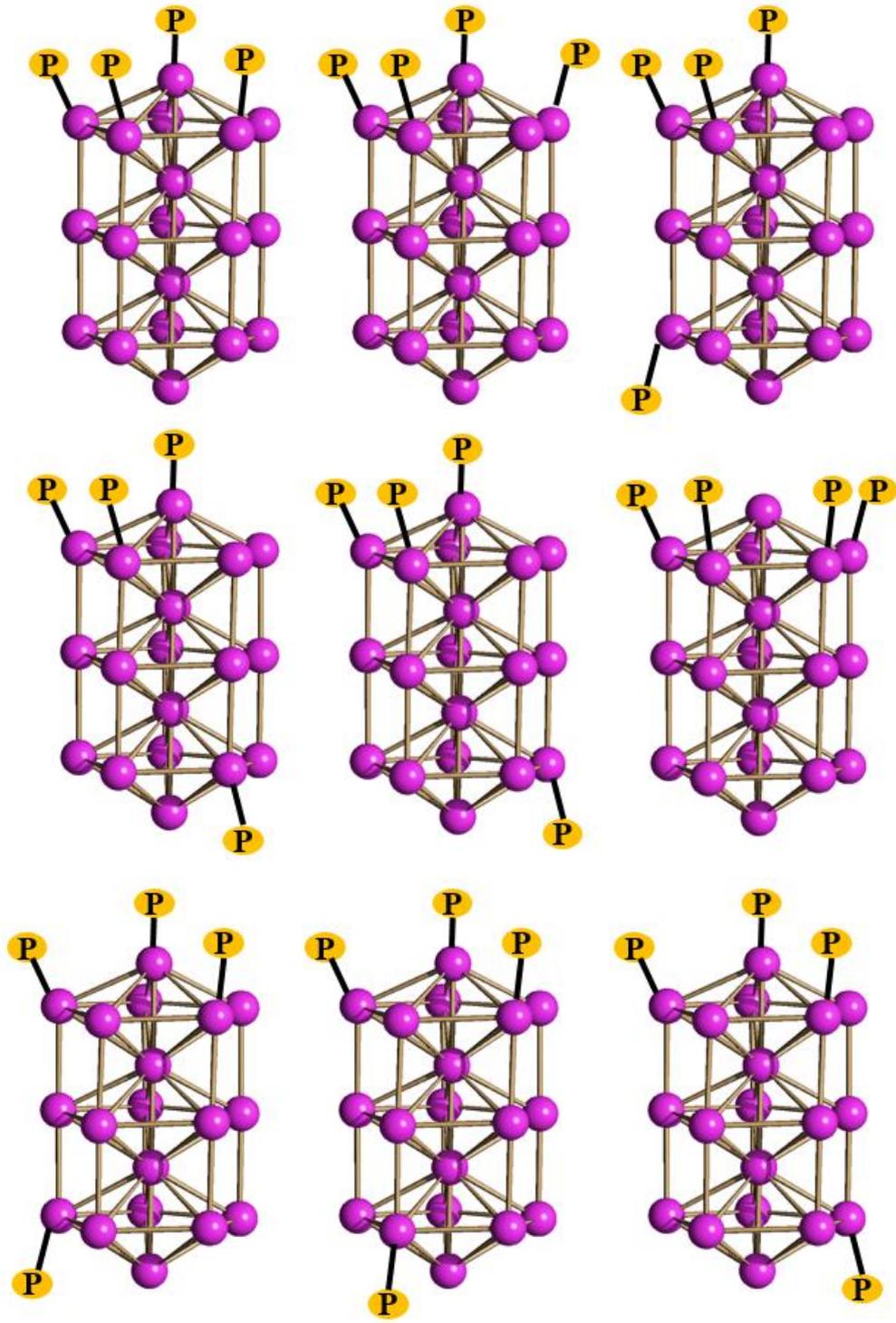
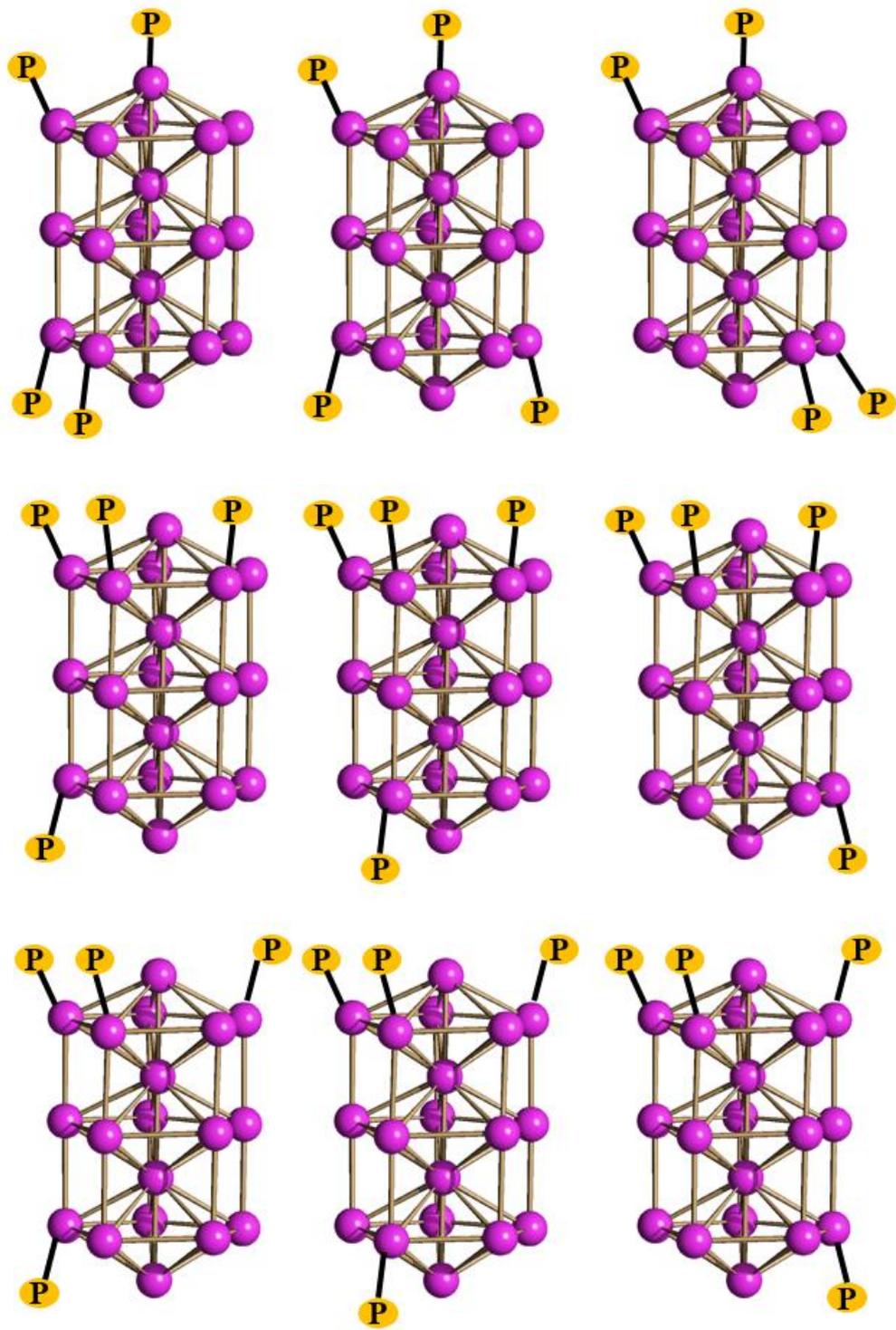


Figura 6.1.1. Possibili isomeri del cluster $[Pt_{19}(CO)_{19}(PPh_3)_3]^+$. Per semplicità sono mostrati solo la gabbia metallica e gli atomi di fosforo ad essa coordinati.







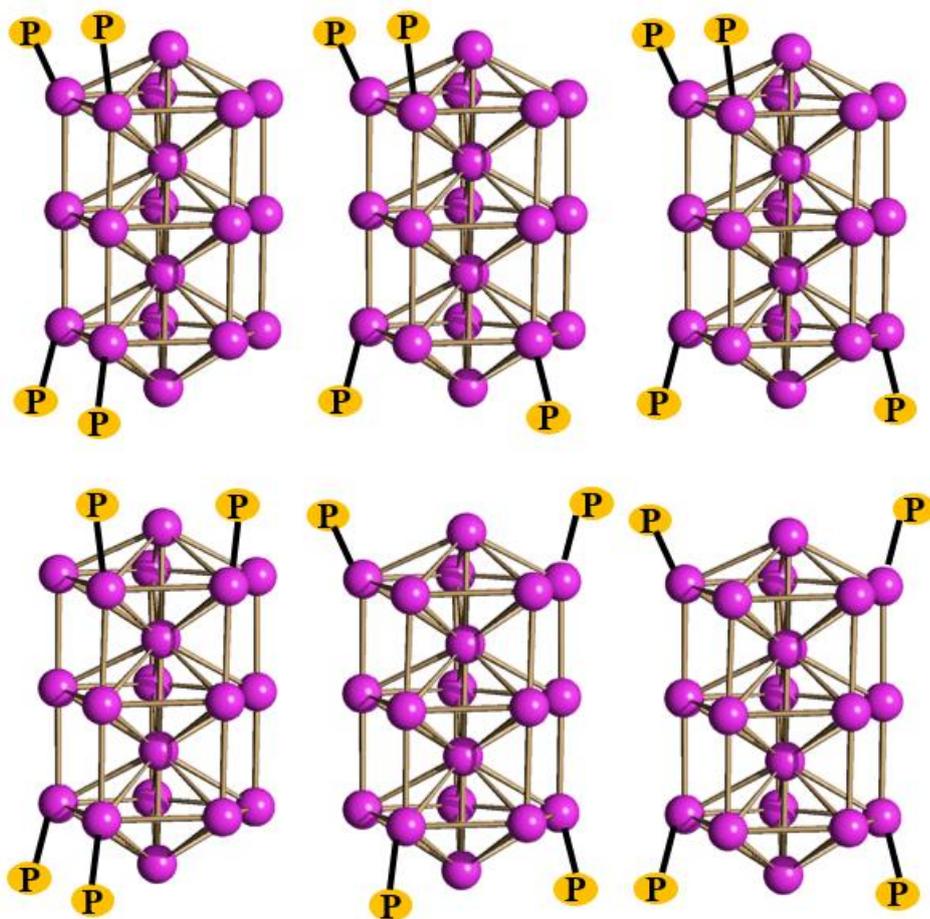


Figura 6.1.2. Possibili isomeri del cluster $[Pt_{19}(CO)_{18}(PPh_3)_4]^+$. Per semplicità sono mostrati solo la gabbia metallica e gli atomi di fosforo ad essa coordinati.

7. Bibliografia

- [1] G. Longoni, S. Zacchini, "Clusters and Polynuclear Compounds", I. Bertini Ed., in *Encyclopedia of Life Support System (EOLSS)*, Developed under the auspices of the UNESCO, Eolss Publisher, Oxford, UK, **2006** [<http://www.eolss.net>].
- [2] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2131.
- [3] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 7225.
- [4] S. Fedi, P. Zanello, F. Laschi, A. Ceriotti, S. El Afefey, *J. Solid State Electrochem.*, **2009**, 13, 1497.
- [5] T. Lovato, Tesi di Laurea, Università di Bologna, **2011**.
- [6] F. Mancini, Tesi di Laurea, Università di Bologna, **2016**.
- [7] M. Mor, Tesi di Laurea, Università di Bologna, **2017**.
- [8] F. Conte, Tesi di Laurea, Università di Bologna, **2017**.
- [9] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 2614.
- [10] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, T. Lovato, S. Stagni, S. Zacchini, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5992.
- [11] N. Mager, Tesi di Dottorato, Université Catholique de Louvain, **2016**.
- [12] Donald J. Darensbourg, Floyd A. Beckford, Joseph H. Reibenspies, *J. Cluster Sci.*, **2000**, 11, 1.