

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

Interazione di cluster carbonilici Fe-Cu con  
complessi di metalli di transizione e leganti  
azotati

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Irene Maggiore

**RELATORE**

**Prof.** Stefano Zacchini

**Sessione I**

---

**Anno Accademico 2013-2014**

---



# INDICE

Riassunto.....	1
1. Introduzione .....	3
1.1 Cluster metallici .....	3
1.2 Cluster carburici .....	4
1.3 Cluster carbonilici di Fe-Cu: sintesi, struttura e reattività.....	6
2. Scopo della tesi .....	13
3. Risultati e discussione.....	17
3.1 Addotti di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ con complessi fosforescenti.....	17
3.1.1 Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ .....	19
3.1.2 Struttura molecolare di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ .....	21
3.1.3 Luminescenza di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ .....	24
3.1.4 Studio dell'interazione tra $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ e $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})$ .....	32
3.1.5 Proprietà luminescenti del sistema $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 + \text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})$ .....	34
3.1.6 Conclusioni .....	37
3.2 Reazioni dei cluster $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ e $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ con 1-10 fenantrolina.....	38
3.2.1 Sintesi di $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$ e $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ .....	38
3.2.2 Struttura molecolare di $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ , $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ e $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ .....	41
3.2.3 Sintesi di $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ .....	43
3.2.4 Struttura molecolare di $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ .....	44
3.2.5 Conclusioni .....	46
3.3 Affinità dei cluster $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ e $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ per altri leganti azotati.....	47
3.3.1 Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ e $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ .....	48

3.3.2	Strutture molecolari di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ e $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ .....	48
3.3.3	Conclusioni .....	51
4.	Conclusioni .....	53
5.	Parte sperimentale .....	57
5.1	Premessa.....	57
5.2	Sintesi di $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ .....	58
5.3	Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ .....	58
5.4	Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .....	59
5.5	Sintesi di $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ .....	60
5.6	Sintesi di $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})][\text{PF}_6]$ .....	60
5.6.1	Sintesi di $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ .....	60
5.6.2	Sintesi di $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ .....	61
5.6.3	Sintesi di $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})][\text{PF}_6]$ .....	62
5.7	Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2\{\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ .....	63
5.8	Reazioni tra $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ e altri complessi fosforescenti di metalli di transizione .....	64
5.9	Sintesi di $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ .....	65
5.10	Sintesi di $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ .....	66
5.11	Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})$ .....	66
5.12	Sintesi di $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]$ .....	67
5.13	Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ .....	67
5.14	Sintesi di $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ .....	68
6.	Bibliografia.....	71
	Allegati.....	73





## Riassunto

Nel corso di questa Tesi sono state studiate reazioni di cluster carburo-carbonilici Fe/Cu con composti azotati di varia natura: complessi fosforescenti di metalli di transizione, 1-10 fenantrolina, L-amminoacidi e Chinolina.

In particolare la reazione tra  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$  ha portato alla sintesi dell'addotto  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ , sul quale sono state condotte misure di luminescenza (emissione, eccitazione e misura dei tempi di vita degli stati eccitati). Per confronto degli spettri registrati su campioni di addotto in soluzione con quelli del complesso cationico di Ru(II), si è ipotizzato che l'addotto sintetizzato in soluzione dia origine ad un sistema in equilibrio tra le specie legate e dissociate.

Le reazioni di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con 1-10 fenantrolina hanno permesso di isolare le nuove specie  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$ ,  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  e  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ , sottoforma dei loro sali  $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{THF}$ . In tali cluster si nota come la natura bidentata di phen e il suo ingombro sterico abbiano causato notevoli riarrangiamenti strutturali rispetto alle specie iniziali contenenti acetonitrile.

La sintesi di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$  è avvenuta inaspettatamente a partire dalle reazioni condotte tra  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con le molecole L-prolina, L-metionina e guanina, a causa della chinolina contenuta come impurezza nei reagenti di partenza. L'esito di questa reazione ha comunque mostrato l'elevata affinità dei cluster per il legante chinolina, sebbene presente in ambiente di reazione in misura sensibilmente inferiore rispetto agli altri reagenti.

Tutte le nuove specie sintetizzate sono stati caratterizzate mediante spettroscopia IR e le strutture molecolari sono state determinate mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo.

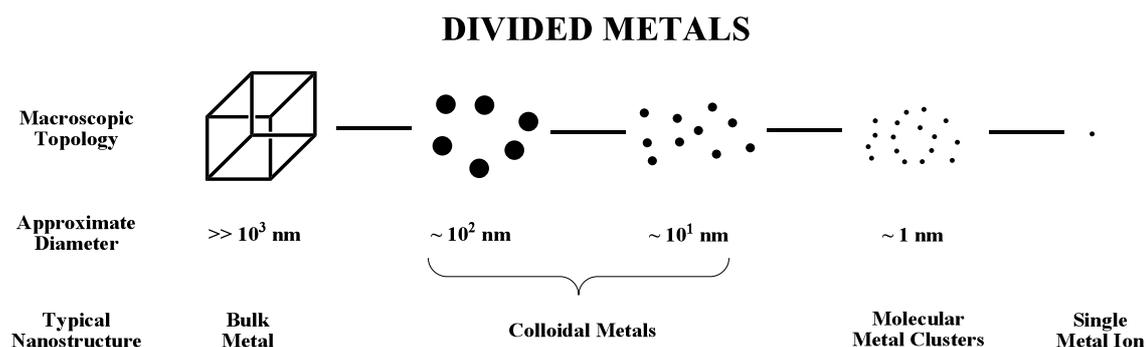


# 1 Introduzione

## 1.1 Cluster metallici

Il termine “cluster metallico” fu introdotto nel 1964 da Cotton per designare una particolare categoria di molecole composte da un numero finito di atomi metallici tenuti insieme, almeno in larga parte, da legami metallo-metallo.

Il grande interesse riguardo questa classe di composti risiede nel fatto che possiedono caratteristiche e proprietà intermedie tra il metallo allo stato massivo e il singolo ione metallico (vd. *Fig. 1.1*) ponendosi quindi nella zona di confine tra composti molecolari, nanoparticelle metalliche e colloidali.



*Fig. 1.1:*

La gabbia metallica di un cluster può essere costituita da atomi di metalli differenti o di un unico metallo. Nel primo caso si parla di cluster etero-metallici, mentre nel secondo caso di cluster omo-metallici.

Esistono varie tipologie di cluster, i quali possono essere classificati in base a tre fattori:

1. La natura e stato di ossidazione dei metalli coinvolti;
2. I leganti che stabilizzano la struttura;
3. La presenza di atomi interstiziali.

In base al numero di ossidazione formale dei metalli che costituiscono la gabbia metallica, i cluster si dividono in cluster metallici a bassa valenza e cluster metallici ad elevata valenza. I cluster metallici a bassa valenza sono quelli in cui ciascun atomo di metallo ha formalmente una carica frazionaria positiva (minore di +1), zero o negativa<sup>[1]</sup>.

In base alla presenza o meno di leganti sulla loro superficie si possono avere cluster metallici circondati da un guscio di leganti e cluster metallici “nudi”. Le tipologie di leganti presenti sulla superficie del cluster dipendono soprattutto dallo stato di ossidazione formale del metallo. I leganti più comuni per i cluster in basso stato di ossidazione sono quelli che donano elettroni al metallo tramite interazione  $\sigma$  e accettano densità elettronica tramite retro donazione  $\pi$  come CO, NO, isonitrili e fosfine<sup>[1]</sup>. Invece i leganti più comuni per i cluster ad elevata valenza sono i donatori  $\sigma$  e  $\pi$ , come ossidi, solfuri e alogenuri<sup>[1]</sup>.

La prima scoperta del metallo carbonilico risale al 1889, anno in cui venne scoperto da Mond il  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , mentre investigava l'anomala corrosione di valvole di Nickel ad opera del CO, contenuto come impurezza nella  $\text{CO}_2$  usata nella produzione di soda. Questa scoperta spinse ad approfondire gli studi di interazione del CO con altri metalli di transizione, e il risultato fu l'isolamento di  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e in un secondo momento di  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . In seguito Hieber aprì la strada ai cluster metallo carbonilici ad alta nuclearità, scoprendo la possibilità di sostituire un gruppo carbonile con due cariche negative, o un atomo di idrogeno e una carica negativa o due atomi di idrogeno, a dare cluster anionici carbonilati e idruri (come nella serie di cluster isoelettronici  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ ,  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  e  $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ ). Seguirono scoperte di cluster carbonilici anionici e cluster carbonilici-sostituiti, in cui uno o più gruppi carbonili erano sostituiti da un legante o da funzionalità inorganiche o organiche<sup>[1]</sup>.

## 1.2 Cluster carburici

Gli esempi di cluster citati fin ora sono costituiti da un solo tipo di metallo, ovvero sono omometallici. Se nel framework ci sono metalli differenti si parla di cluster eterometallici. Le gabbie metalliche dei cluster, inoltre, possono contenere al loro

interno eteroatomi (in questo contesto elementi del blocco p della tavola periodica) o un atomo di un diverso metallo. L'inclusione di etero-atomi interstiziali o in posizione semi-esposta è ampiamente documentata nella chimica dei cluster molecolari.<sup>[1]</sup> Questi svolgono, prima di tutto, una funzione stabilizzante della gabbia metallica del cluster in seguito alla formazione di legami M-E che si aggiungono a quelli M-M e M-CO. Inoltre, l'atomo interstiziale contribuisce al conteggio elettronico del cluster che quindi necessita di un numero minore di leganti alla superficie. Come diretta conseguenza, si ha un'ulteriore stabilizzazione della molecola a causa della minore repulsione sterica tra i leganti. Questi fattori fanno sì, quindi, che molto spesso i cluster etero-metallici possano raggiungere nuclearità maggiori dei relativi congeneri omo-metallici: ad esempio, nel caso del Ferro la specie omo-metallica a maggiore nuclearità è il  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ,<sup>[2]</sup> mentre nuclearità 6 viene raggiunta dagli omologhi carburi,  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ , e nitruri,  $[\text{Fe}_6\text{N}(\text{CO})_{15}]^{3-}$ .<sup>[3]</sup>

Tra gli esempi conosciuti di cluster contenenti eteroatomi, i più numerosi sono quelli che contengono un carburo interstiziale. Gli atomi carburici sono allocati generalmente nelle cavità della struttura di tipo ottaedrica (Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh), prismatica trigonale (Co, Rh) e antiprismatica quadrata (Co, Ni). La sintesi più efficace di cluster carbonilici contenenti carburi interstiziali, a partire da Fe, Re, Ru e Os carbonili, è quella basata sulla disproporzionazione termica di gruppi CO coordinati al metallo ( $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ ).  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ , uno dei reagenti di partenza dei cluster usati in questa tesi, si ottiene per degradazione termica di  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .<sup>[1]</sup>

Sia i cluster omometallici che quelli etero metallici hanno una limitata stabilità termica. A parte poche eccezioni, molte specie decompongono tra 100 e 300°C. Questo comportamento, che rappresenta un limite per alcune applicazioni, per altre risulta vantaggioso. Infatti, a causa della loro solubilità in molti solventi organici e della loro interazione con molti ossidi, i cluster carbonilici possono essere finemente dispersi su superfici o in pori e canali di svariati ossidi e materiali porosi, mantenendo la loro natura molecolare e, quindi, la composizione. Blandi trattamenti termici di questi materiali permettono, quindi, la preparazione di nanoparticelle metalliche disperse negli stessi supporti e con composizione controllata che trovano applicazioni in catalisi eterogenea.<sup>[1]</sup>

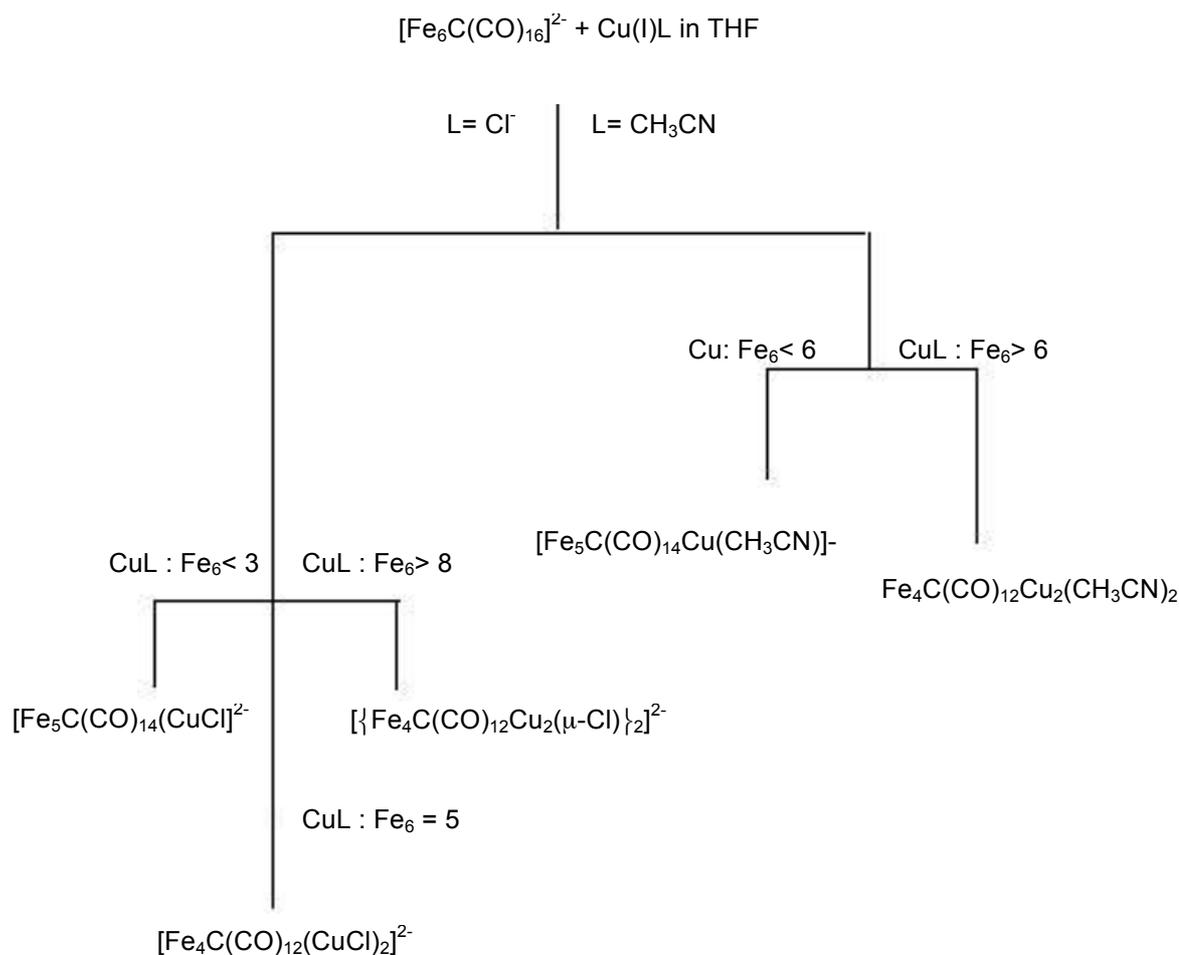
### 1.3 Cluster carbonilici Fe-Cu: sintesi, struttura e reattività.

I cluster trattati in questa tesi sono cluster bi-metallici di ferro-rame, a bassa valenza, con leganti CO sulla superficie e con C come elemento interstiziale.

La combinazione del rame e del ferro a dare cluster carbonilici ha suscitato grande interesse, sia per l'inusuale struttura dei composti risultanti, sia per l'analisi teorica dei legami metallici Cu-Cu e Fe-Cu<sup>[2]</sup>. In particolare le forze attrattive tra gli ioni Cu(I) non possono essere spiegate semplicemente in termini di legame covalente convenzionale ma vengono più comunemente associate al concetto di cuprofilicità<sup>[3]</sup>. Inoltre l'associazione di ferro e rame in composti etero metallici è rilevante in svariati campi: dalla chimica bioinorganica<sup>[4]</sup>, alla catalisi eterogenea<sup>[5]</sup>, alla catalisi omogenea<sup>[6]</sup>. Ad esempio piccole quantità di rame (1-5%) possono aumentare il rendimento dei catalizzatori a base di ferro nella reazione di Fisher Tropsch, probabilmente perché il rame induce una conversione non uniforme dell'ossido di ferro in carburo di ferro, la fase cataliticamente attiva<sup>[5, 7]</sup>.

Negli ultimi anni sono state messe a punto metodologie di sintesi per cluster carbonilici misti ad alto rapporto di Fe/Cu, a partire dai cluster di ferro carburo  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  e  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}]^{2-}$  e composti di Cu(I), come CuCl e  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ . Questa scelta è stata dettata in parte dalla possibilità di ampliare il campo di applicazione dei cluster di ferro/rame (i cluster conosciuti prima di questi nuovi sviluppi, ad esempio  $[\text{Cu}_6\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}_5\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_3]^{3-}$ , non erano adatti come precursori di catalizzatori nella Fisher-Tropsch, proprio dato l'elevato contenuto di rame [8]).

Nello *Schema 1.3a* sono riportate le linee guida seguite per la sintesi di alcuni cluster di Fe/Cu a partire da  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  e un frammento Cu(I)L, con L = Cl<sup>-</sup> e CH<sub>3</sub>CN.



*Schema 1.3a:* Linee guida per la sintesi dei cluster a partire da  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-} + \text{Cu}(\text{I})\text{L}$ , con  $\text{L} = \text{Cl}^-$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Le strutture dei cluster  $[\{\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\}_2]^{2-}$  e  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  sono riportate in *Fig. 1.3a* e *1.3b*. Tutti i cluster ottenuti dalla sintesi schematizzata sono basati su una struttura ottaedrica, centrata sul carburo interstiziale e derivano formalmente dalla sostituzione di uno o due  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  in  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  con il frammento isoelettronico  $\text{Cu}(\text{I})\text{L}$ . Il frammento  $d^8\text{-ML}_2$  e il frammento  $d^{10}\text{-ML}$  sono tra di loro isoelettronici ma non isolobali a causa della presenza nel primo di orbitali 3d vuoti che potrebbero essere coinvolti nella formazione del legame, sarebbe quindi più appropriato descrivere il meccanismo di reazione in termini di addizione elettrofila piuttosto che di sostituzione: Il cluster  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^-$  allora può essere considerato come prodotto di

una singola addizione elettrofila di  $\text{Cu(I)L}$  a  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$ , mentre i cluster  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuCl})_2]^{2-}$ ,  $[\{\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\}_2]^{2-}$  e  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  sono i prodotti di una doppia addizione a  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ .<sup>[8]</sup>

Per semplice reazione di metatesi tra  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuCl})]^{2-}$  e  $\text{PPh}_4\text{Br}$  si ottiene il complesso  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuBr})]^-$  come sale tetrafenilfosfonio, strutturalmente uguale a  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ , Fig.3.1c. Questa veloce e completa sostituzione di alogeno è indicativa di come i cloruri siano leganti labili e in quanto tali facilmente sostituibili.<sup>[8]</sup>

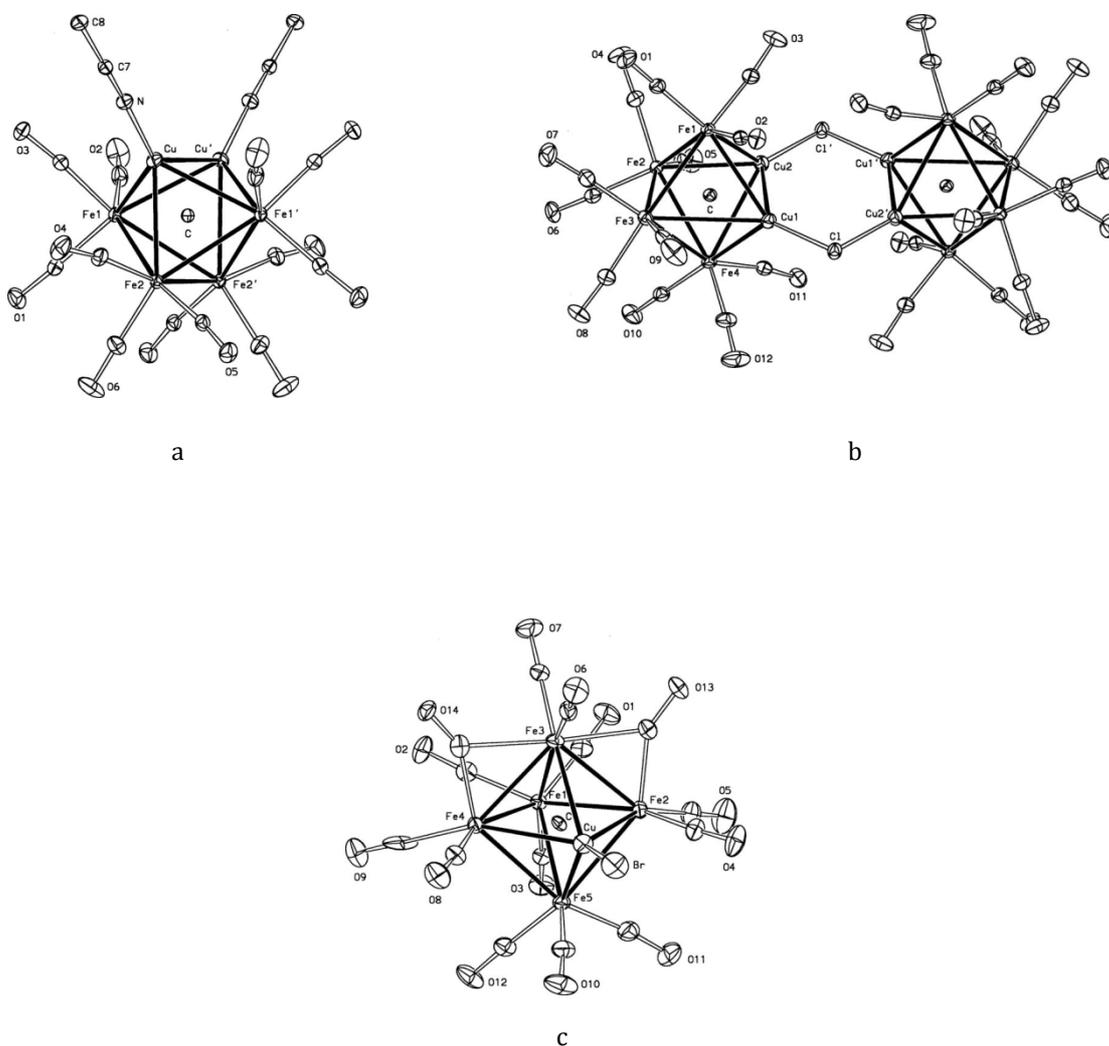


Fig. 1 3a-b-c: Strutture molecolari dei cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (a),  $[\{\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})\}_2]^{2-}$  (b) e  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuBr})]^-$  (c).

Oltre a reazioni di metatatesi in letteratura ci sono esempi di sostituzione del legante cloruro per estrazione con  $\text{Ag}^+$  o  $\text{Tl}^+$ . La reazione tra il cluster  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuCl})_2]^{2-}$  ed un eccesso di legante 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), in presenza di  $\text{Tl}^+$ , porta alla formazione del sale  $[\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2[\{\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}\}_2(\mu\text{-dppe})]$  (Fig.1.3d) in accordo con la stechiometria:<sup>[9]</sup>

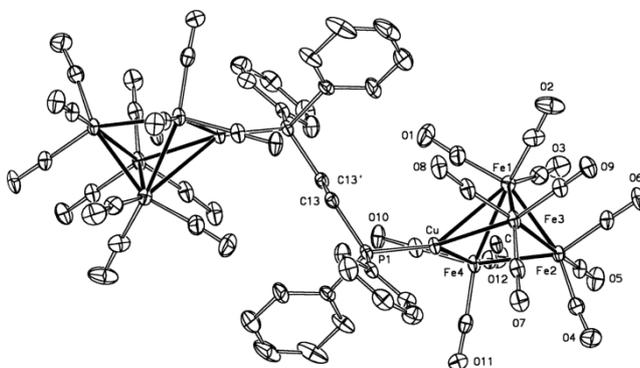
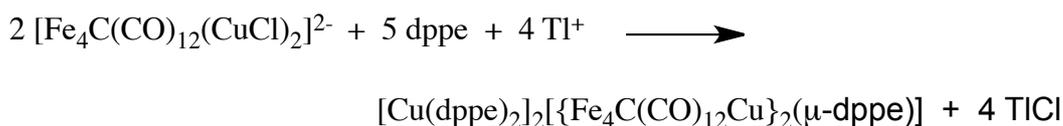


Fig. 1.3d: Struttura molecolare di  $[\{\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}\}_2(\mu\text{-dppe})]^{2-}$ .

Leganti come dppe, pirazina, pirazolato e dietilditiocarbammato sono leganti bidentati, tipici nella chimica di coordinazione del rame, che, grazie alla loro doppia funzionalità, permettono l'ottenimento di strutture dimeriche.

L'aggregazione di cluster metallici con leganti polifunzionali potrebbe rappresentare l'approccio chimico alla preparazione bottom-up di nanostrutture con composizione, forma e dimensione ben definiti. Generalmente i progressi in questo senso nel campo dei cluster carbonilici sono limitati a causa della scarsa propensione dei carbonili ad essere sostituiti e a causa della mancanza di adatti leganti soft. Queste difficoltà possono essere superate proprio con la funzionalizzazione dei cluster con frammenti  $[\text{M-L}]^+$ .<sup>[9]</sup>

La reazione tra  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuCl})_2]^{2-}$  e pirazolato in presenza di ioni  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$  porta alla formazione di  $(\text{NEt}_4)_2[\{\text{Fe}_4\text{Cu}_3\text{C}(\text{CO})_{12}(\mu\text{-pz})_2\}_2]^{2-}$ , (Fig. 1.3e) in cui il cluster  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuL})_2]^{2-}$  agisce da legante chelante su un singolo ione di rame, impedendo la formazione di catene estese.

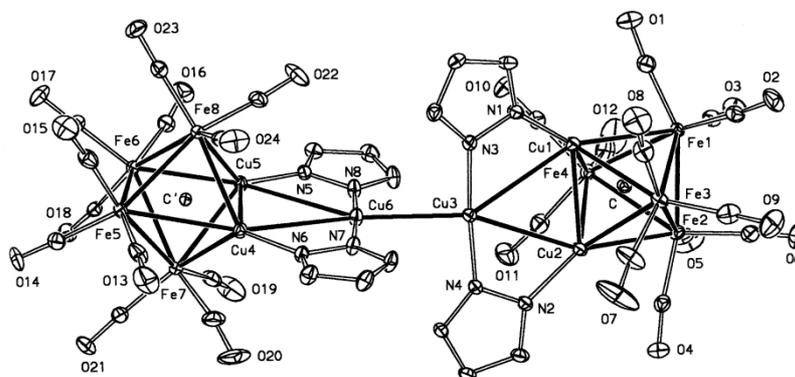


Fig. 1.3e: Struttura molecolare di  $[\{\text{Fe}_4\text{Cu}_3\text{C}(\text{CO})_{12}(\mu\text{-pz})_2\}_2]^{2-}$ .

Esempi di catene più estese riportate in letteratura sono quelle ottenute a partire dal cluster neutro  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  con i leganti 4,4'-bipiridina, pirazina e p-dicianobenzene. Queste reazioni hanno portato alla formazione di assemblaggi 1-D, cristallizzati da una soluzione di acetone, in grado di dare impaccamento supramolecolare:

$[\text{Fe}_4\text{Cu}_2(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{12}(\text{pyz})]_\infty$ ,  
 $[\text{Fe}_4\text{Cu}_2(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{12}(\text{p-DCB})]_\infty$ ,  
 $[\text{Fe}_4\text{Cu}_2(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{12}(\text{bipy})]_\infty$  (Fig. 1.3f). L'interesse per questi tipi di materiali viene proprio dalla capacità di auto-organizzarsi in catene mediante sola

cristallizzazione o evaporazione della soluzione contenente i reagenti di partenza e dalle capacità di conducibilità elettrica connessa alla struttura stessa.

[10]

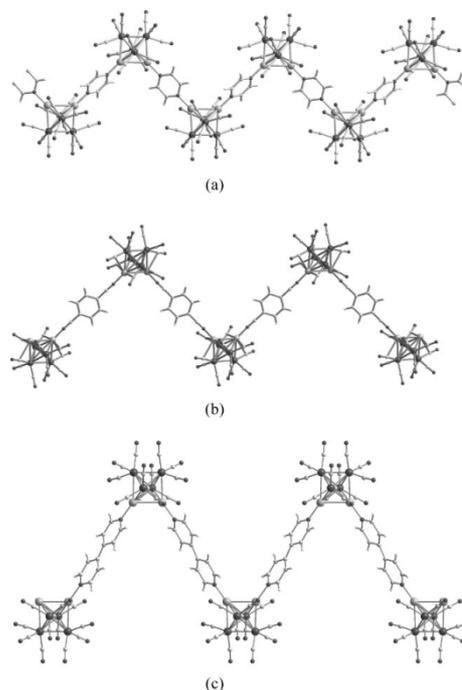
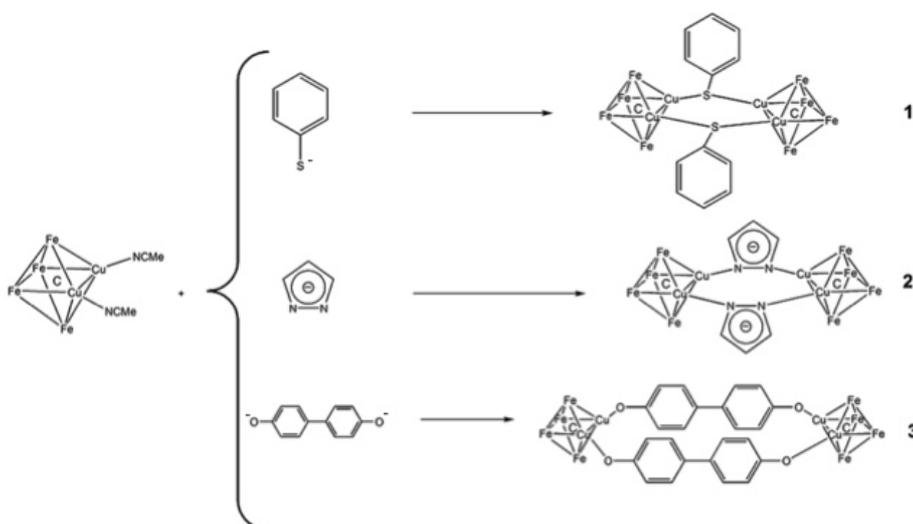


Fig. 1.3f: Porzioni di super assemblaggi di  $[\text{Fe}_4\text{Cu}_2(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{12}(\text{pyz})]_\infty$  (a),  $[\text{Fe}_4\text{Cu}_2(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{12}(\text{p-DCB})]_\infty$  (b) e  $[\text{Fe}_4\text{Cu}_2(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{12}(\text{bipy})]_\infty$  (c).

La sostituzione dei leganti acetonitrile in cis nel cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  avviene con relativa facilità e buone rese, come dimostrano le numerose reazioni condotte. Le reazioni riportate nello schema sottostante sono state condotte, ad esempio, in una soluzione di THF contenente il cluster di partenza, il legante precursore neutro feniltiolo, pirazolo, diidrossodifenile e una base forte <sup>[11]</sup>, a dare rispettivamente  $[\{\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\mu\text{-PhS})_2\}]^{2-}$ ,  $[\{\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\mu\text{-Pz})_2\}]^{2-}$  e  $[\{\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}^-)_2\}]^{4-}$ , indicati nello *Schema 1.3b* con 1, 2 e 3.



*Schema 1.3b:* Prodotti di reazione tra  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CNMe})_2$  e i leganti feniltiolato, pirazolato e difenolato.

Prendendo spunto da queste reazioni di sostituzione riportate in letteratura, il lavoro condotto in questa tesi sarà mirato a sostituire i leganti acetonitrile nei cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^-$  con alcuni composti azotati.



## 2 Scopo della tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è lo studio delle interazioni dei cluster carbonilici  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con vari composti azotati.

Tali cluster contengono infatti leganti potenzialmente labili coordinati ad atomi di Cu. I leganti nitrilici possono essere infatti sostituiti con una serie di leganti più forti, come già ampiamente dimostrato in studi precedenti [4,5,...]. Durante questo lavoro di Tesi sono stati presi in considerazione tre tipologie di leganti:

- complessi fosforescenti dei metalli di transizione Ru(II) e Ir(III) con leganti fenilpiridinati e feniltetrazolici,
- 1-10 fenantrolina,
- L-amminoacidi e basi azotate.

Si è pensato di esplorare la reattività del cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  nei confronti di una serie di complessi fosforescenti di metalli di transizione, nell'ottica di approfondire la predisposizione di questi tipi di cluster ad essere funzionalizzati e di studiare la loro possibile influenza verso fenomeni di luminescenza, a seguito della formazione di un addotto cluster-complesso. Il cluster di ferro-rame, data la sua forte capacità assorbente nei confronti delle radiazioni luminose in un'ampia zona dello spettro, potrebbe limitare i fenomeni emissivi dell'addotto generati da propri livelli elettronici eccitati. D'altra parte però il cluster presenta una struttura compatta tale da garantire una buona rigidità al sistema; a tal proposito è ormai noto, infatti, che fenomeni di decadimenti radiativi, a seguito di fotoeccitazione di composti di per sé emissivi, sono favoriti dalla presenza di leganti coniugati e rigidi, poiché questi impediscono il rilassamento della struttura sotto forma di moti vibrazionali, che causerebbero lo spegnimento dello stato eccitato per semplice rilascio di calore all'ambiente.

Le reazioni dei cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con 1-10 fenantrolina sono state prese in considerazione perché è ormai ben noto come la fenantrolina sia un buon

legante nei confronti di Cu(I) e Cu(II) e come complessi che ne derivano mostrino interessanti proprietà foto fisiche [].

Per ultimo si è ritenuto interessante condurre alcune reazioni tra i cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con aminoacidi (L-prolina, L-metionina) e basi azotate (guanina), per un duplice motivo. In primo luogo, si voleva valutare la capacità di tali cluster di interagire con molecole di interesse biologico. Inoltre, l'uso di L-aminoacidi sembrava una buona strategia per introdurre un centro chirale in tali cluster.

Tutte le reazioni sono state seguite tramite spettroscopia IR. Sugli addotti cluster-complessi fosforescenti sono state condotte prove di assorbimento UV-Vis, prove di fotoluminescenza in eccitazione e in emissione e sono stati misurati i tempi di vita degli stati eccitati, il tutto su campioni in soluzione. Le strutture sono state determinate mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo.



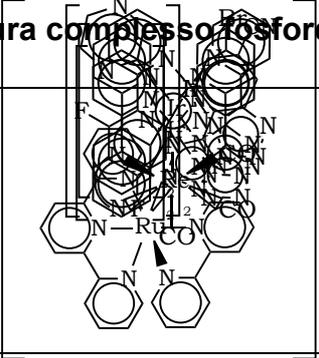


### 3 RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1 Addotti di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ con complessifosforescenti

Una delle caratteristiche di maggiore interesse del cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  consiste nel fatto che sono presenti due atomi di Cu coordinati a due leganti potenzialmente labili: i due leganti nitrilici sono infatti sostituibili con una serie di leganti più forti, come già ampiamente dimostrato in altri studi.<sup>[8,9,10,11,12]</sup> Si è quindi esplorata la reattività del cluster nei confronti di una serie di complessi fosforescenti di metalli di transizione. Tra i vari composti luminescenti (*Tab. 3.1*) che sono stati considerati in questo lavoro di ricerca, si è posta maggiore attenzione sul complesso cationico di Ru (II)  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$ , specie che in seguito a eccitazione nell'intervallo spettrale compreso tra 400 e 500 nm, mostra una emissione centrata a ca. 600 nm con caratteristiche fosforescenti.

Il complesso ottaedrico cationico  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$  (struttura in *Fig 3.1*) è stato sintetizzato seguendo una procedura già nota<sup>[13]</sup>. La sfera di coordinazione dello ione centrale di Ru(II) comprende due leganti polipiridinici neutri – bpy e tpy – e risulta completata dalla presenza di un legante anionico quale l'anione 4-cianofenil tetrazolato  $[\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}]^-$ . Gli studi effettuati su tale molecola hanno messo in evidenza alcune peculiarità strutturali quali la coordinazione selettiva del legante tetrazolico tramite l'atomo N-2 e una sostanziale complanarità tra gli anelli aromatici che compongono il legante tetrazolico stesso. Inoltre, la reattività verso agenti elettrofili di questa classe di complessi è esclusivamente diretta verso l'atomo N-4 dell'anello tetrazolico, posizione che risulta regioselettivamente favorita per motivi di natura elettronica e sterica. È proprio su tale posizione che ci si aspetta l'attacco elettrofilo da parte del cluster, reazione che è resa possibile dall'allontanamento delle molecole di solvente (acetonitrile) che sono labilmente coordinate ai centri di Cu presenti sui vertici del cluster stesso.

Nome complesso fosforescente	Struttura complesso fosforescente
Ir(ppy) <sub>2</sub> (pyrtetr)	
Ir(ppy) <sub>2</sub> (pyrtetr)Br	
Ir(ppyF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (pyrtetr)	
Re(CO) <sub>3</sub> (byppyz)	
[Ru(tpy)(bpy)(N <sub>4</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CN)] <sup>+</sup>	

Tab. 3.1 : Strutture dei complessi fosforescenti di metalli di transizione (bpy = biperidina, ppy = fenilpiridina, pyrtetr = pirdintetrazolo, pyz = pirazina, tpy = terpiridina).

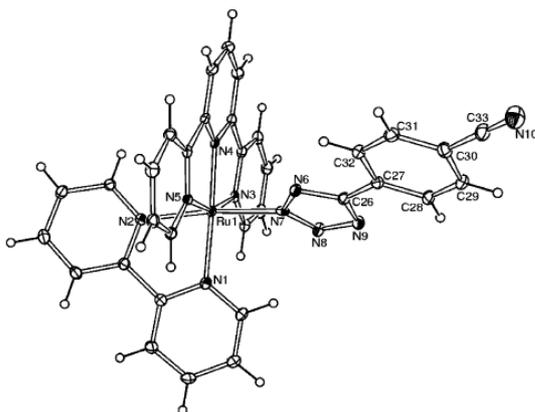


Fig. 3.1: Struttura di  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$ .

### 3.1.1 Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$

Per la reazione di sostituzione della molecola di acetonitrile si sono seguite alcune linee guida generali. A una soluzione di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  in acetone sono state aggiunte quantità pesate del complesso fosforescente di Ru(II) in quantità stechiometrica equivalente rispetto al cluster. Dopo aver lasciato la miscela in agitazione per alcune ore si è registrato lo spettro IR della soluzione che, rispetto al reagente di partenza, mostra una piccola variazione delle frequenze di assorbimento (*Tab 3.1.1.a*). Il composto è stato cristallizzato per lenta diffusione di n-esano e i cristalli ottenuti sono stati analizzati per diffrazione ai raggi X. La struttura ottenuta  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$  conferma l'avvenuta sostituzione dei due leganti  $\text{CH}_3\text{CN}$ : uno, come ci si aspettava, con il complesso cationico di Ru(II), l'altro con uno ione  $\text{Cl}^-$ , a dare complessivamente un nuovo cluster di Ferro-Rame sostituito, ma sempre neutro. Lo ione  $\text{Cl}^-$  deriverebbe dalla reazione di sintesi del complesso di Ru(II): la reazione di addizione dell'anione tetrazolato al frammento metallico cationico  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{solv})]^{2+}$  porta ad un complesso cationico che ha come controione lo ione cloruro; a questo segue lo scambio del controione con esafluorofosfato

mediante l'aggiunta di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (reazione in Fig. 3.1.1.a), step che avviene però con conversione inferiore al 100%.

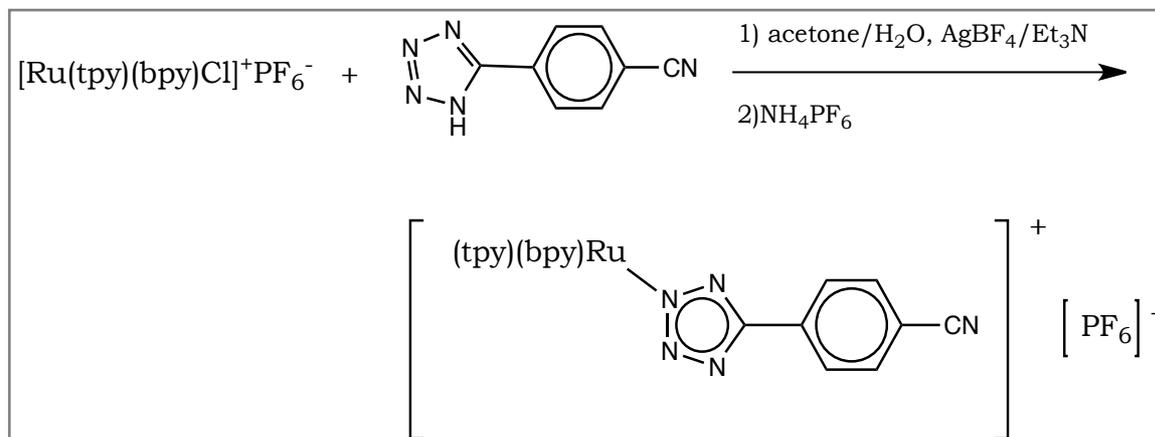


Fig. 3.1.1.a: Reazione di addizione dello ione tetrazolato al frammento cationico  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]^+$ .

Campione in acetone	Frequenze IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	2054m, 2011s, 1982s, 1964m, 1935m
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 + [\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$	2051m, 2008s, 1979s, 1964m, 1932m

Tab. 3.1.1.a: Confronto tra frequenze IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) prima e dopo la reazione tra  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$ , in acetone.

La quantità di materiale cristallino ottenuto, sebbene non abbondante, ha permesso di effettuare la caratterizzazione spettroscopica del composto mediante analisi IR in Nujol e la determinazione della struttura mediante diffrazione di raggi X.

### 3.1.2 Struttura molecolare di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$

La struttura del composto  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$  è mostrata in *Fig. 3.1.2 a*. Come si può osservare si tratta di un addotto tra un'unità  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2$ , l'anione  $\text{Cl}^-$  e il complesso cationico  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$ . Il nucleo metallico del cluster è quasi perfettamente uguale a quello del cluster di partenza  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (*Fig. 1.2a*, nel capitolo Introduzione): esso presenta geometria ottaedrica distorta, centrata su un carburo  $\mu_6\text{-C}$  interstiziale; i vertici dell'ottaedro sono occupati da due atomi di Cu in posizione *cis* e da quattro atomi di Fe, ciascuno coordinato a tre gruppi carbonilici terminali. Le distanze di legame tra gli atomi del cluster di partenza e del cluster sostituito sono confrontabili (*Tab. 3.1.2*) e i leganti coordinati agli atomi di Cu mantengono la stessa geometria di coordinazione generata dai gruppi  $\text{CH}_3\text{CN}$  (l'angolo  $\text{Cl-C-N}_4$  confrontabile con l'angolo  $\text{N-C-N}$ ). L'unica differenza significativa è la distorsione ancora più accentuata dell'ottaedro data dall'allungamento del legame  $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$ , pari 2.945 Å (cfr. 2.882 Å nel cluster di partenza), probabilmente a causa dell'ingombro sterico del legante cationico, a cui segue un leggero ampliamento dell'angolo  $\text{Cu}_2\text{-C-Cu}_1$ , che misura 100.56 ° (cfr. 99.31° nel cluster di partenza)

Il complesso di Ru(II) è strutturalmente identico e non presenta differenze di rilievo rispetto alla struttura del complesso tal quale (*Fig. 3.1*). Come si può osservare dalla struttura dell'addotto sintetizzato (*Fig. 3.1.2c*) il complesso si lega attraverso la coordinazione dell'atomo di Cu con N(4) dell'anello tetrazolico. Studi precedenti sulla reattività del complesso di Ru(II) hanno dimostrato che reazioni di metilazione o protonazione avvengono regioselettivamente a N(4); queste reazioni di addizione causano la rotazione fuori dal piano dell'anello aromatico pentatomico con conseguente perdita o riduzione della coniugazione interatomica del sistema aril-tetrazolico.<sup>[13]</sup> Dalla struttura dell'addotto si nota come, in seguito alla coordinazione, l'angolo tra il tetrazolo e il benzonitrile abbia subito una leggera torsione con uno sfalsamento dei piani dello stesso tenore riscontrato nell'addizione di un  $\text{H}^+$  nella stessa posizione dell'anello tetrazolico<sup>[13]</sup>. (angolo diedro  $\text{N1-C21-C11-C27} = 19.33^\circ$ , contro  $7.3^\circ$  del complesso

precursore). Rispetto alla torsione più accentuata che si verifica in seguito all'aggiunta di un gruppo metile nello stesso sistema aril-tetrazolico, quella riscontrata nell'addotto è limitata in parte dall'interazione debole tra O(2) del carbonile e H(23), con una distanza pari a 2.88 Å (Fig 3.1.2 b).

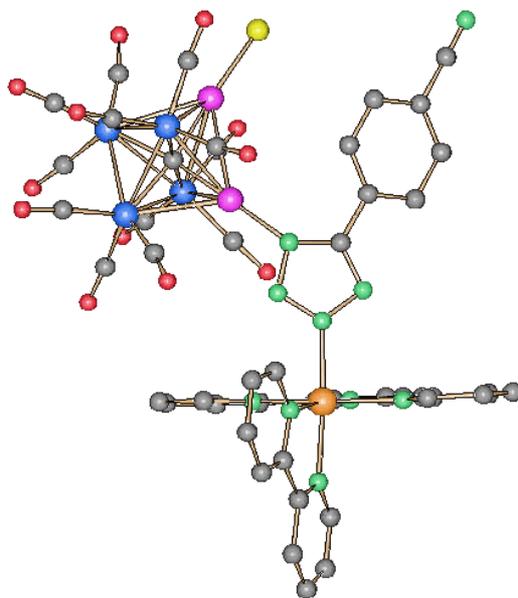


Fig. 3.1.2a: Struttura di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ .

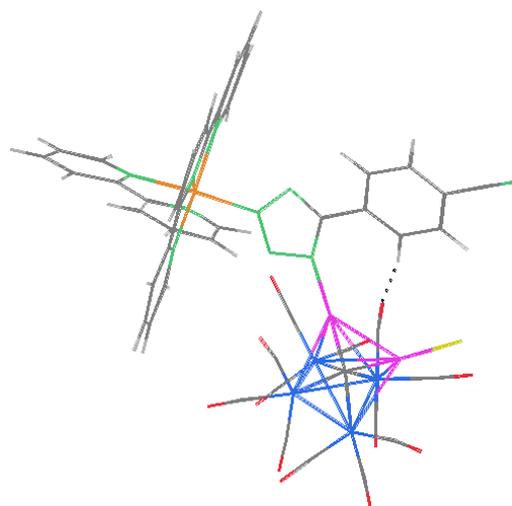
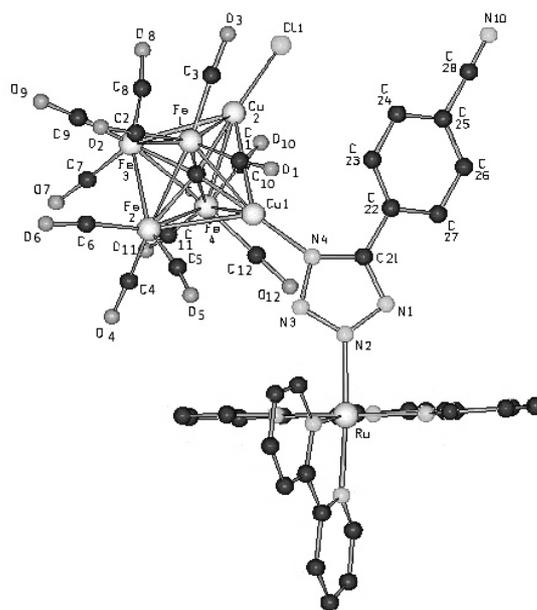


Fig.3.1.2b: Interazione debole tra O(2) e H(23) in  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ .

Legame	1	2	Legame	1	2
Cu1-Cu2	2.882	2.945	Fe1-C1	1.809	1.764
Cu1-Fe1	2.678	2.616	Fe1-C2	1.783	1.810
Cu1-Fe2	2.682	2.663	Fe1-C3	1.793	1.758
Cu1-Fe4	2.612	2.649	Fe2-C4	1.794	1.806
Fe1-Fe2	2.691	2.684	Fe2-C5	1.781	1.761
Fe1-Fe3	2.708	2.709	Fe2-C6	1.770	1.784
Fe2-Fe3	2.549	2.529			
Cu1-C	1.891	1.889	Cu1-N (N4)	1.891	(1.897)
Fe1-C	1.866	1.831	Cu1-C-Cu2	99.31	100.56
Fe2-C	1.932	1.927	Cu1-Cu-N(N4)	176.41	172.26

Tab. 3.1.2: Distanze (Å) ed angoli (°) a confronto tra  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (1) e l'addotto  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$  (2).

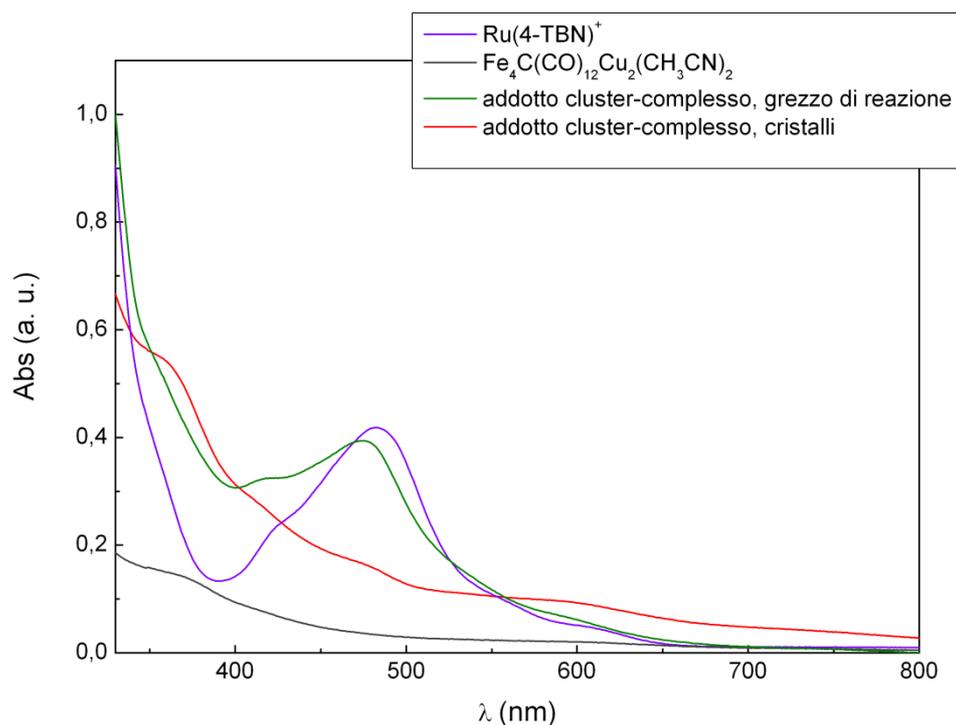


### 3.1.3

Fig. 3.1.2c: Struttura di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ , atomi etichettati.

### Luminescenza di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$

Sono stati registrati spettri di assorbimento UV-Vis (*Fig 3.1.3 a*) su campioni in acetone dell'addotto sintetizzato  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$  sia come grezzo di reazione che come prodotto purificato e, per confronto, su campioni in soluzione di cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e di complesso  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$ , indicato negli spettri come  $[\text{Ru}(4-\text{TBN})]^+$ . Queste caratterizzazioni, oltre ad analizzare qualitativamente il sistema preso in esame, indicano le lunghezze d'onda di massimo assorbimento delle singole specie (*Tab. 3.1.3 a*) e sono quindi indispensabili per le prove di luminescenza, condotte sugli stessi campioni.



*Fig. 3.1.3a:* Spettri di assorbimento UV-Vis, campioni in acetone.

Campione in acetone	Conc. (mol/L)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{maxabs}}$ (nm)
$[\text{Ru}(4\text{-TBN})]^+$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	425, 482	482
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	362	(362)
addotto cluster-complesso, grezzo di reazione	$2.8 \cdot 10^{-5}$	420, 475	475
addotto cluster-complesso, cristalli	--	362, 482	(362), 482

Tab 3.1.3a: Dati relativi agli spettri UV-Vis : concentrazioni e  $\lambda_{\text{abs}}$  dei campioni in soluzione.

In tabella 3.1.3a non è riportata la concentrazione dell'addotto cristallizzato perché è stata difficile determinarla, data la bassa quantità di prodotto puro disponibile, unitamente all'elevata suscettibilità di ossidazione all'aria del cristallo: la soluzione in acetone è stata quindi preparata per confronto qualitativo con la soluzione del cluster.

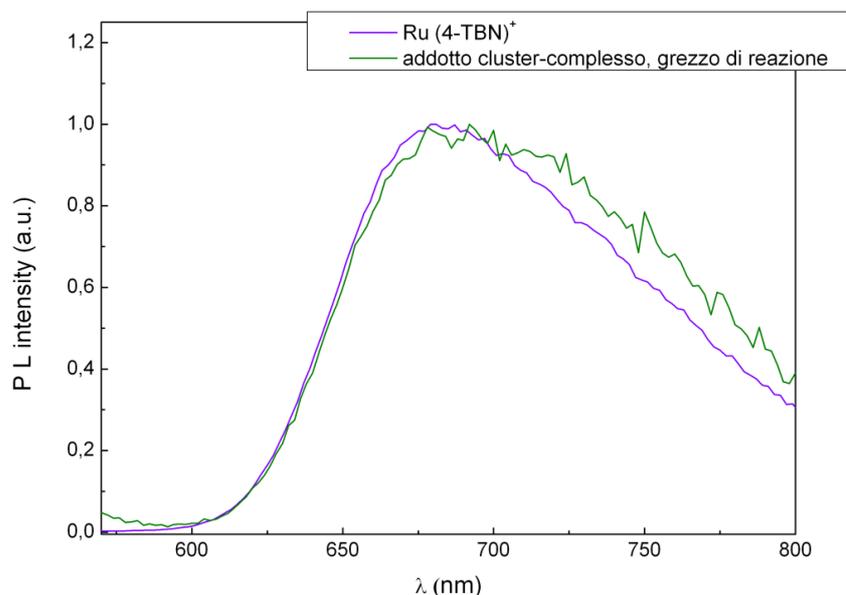
Lo spettro di  $[\text{Ru}(4\text{-TBN})]^+$  presenta una banda di assorbimento tipica, centrata a 482 nm e caratterizzata da una spalla a 425 nm: sono i contributi di trasferimenti di carica da metallo al legante (MLCT), probabilmente attribuibili rispettivamente alle transizioni  $d(\text{Ru})-\pi^*(\text{tpy})$  e  $d(\text{Ru})-\pi^*(\text{bpy})$  per la maggiore stabilità dello stato eccitato del legante tpy, rispetto a quello del legante bpy. Altri assorbimenti tipici del complesso sono compresi nel range 248-313 nm e attribuibili a transizioni centrate sui leganti (LC), ma non sono visibili nello spettro qui riportato, registrato a partire da 330 nm per escludere la zona di assorbimento del solvente.

Lo spettro dell'addotto nell'ambiente di reazione mostra la stessa struttura del  $[\text{Ru}(4\text{-TBN})]^+$  però con segnali di assorbimento leggermente spostati a lunghezze d'onda minori.

Lo spettro dell'addotto cristallizzato si manifesta invece come una sintesi tra lo spettro del cluster e quello del solo complesso, sia per come è strutturato,

sia per le transizioni che cadono alle stesse lunghezze d'onda dei suoi precursori: questo tipo di spettro porta a formulare l'ipotesi che in soluzione l'addotto sia in equilibrio con i due precursori, e che tale equilibrio sia quasi completamente spostato verso la forma dissociata. In tabella il contributo a 362 nm è presentato in parentesi perché sebbene sia quello che dà il maggiore assorbimento, probabilmente è quello relativo al solo cluster che di per sé non è emissivo, e quindi non è da considerarsi utile per registrare gli spettri di luminescenza.

Sono state condotte delle analisi preliminari delle emissioni dei composti luminescenti investigati, impostando le lunghezze d'onda di massimo assorbimento dei singoli campioni come radiazioni monocromatiche eccitanti nello spettrofluorimetro. Le lunghezze d'onda di massima emissione sono state poi impostate come radiazione di detenzione nella registrazione degli spettri di eccitazione (*Fig. 3.1.3 b,d*). In ultima analisi si sono registrati nuovamente gli spettri di emissione impostando come radiazione monocromatica incidente la massima lunghezza d'onda risultante dall'eccitazione di ogni specie analizzata (*Fig. 3.1.3 c,e*).



*Fig. 3.1.3b*: Spettri di emissione normalizzati di Ru(4-TBN)<sup>+</sup> e addotto dal grezzo di reazione in acetone,  $\lambda_{\text{exc}} = 466$  nm.

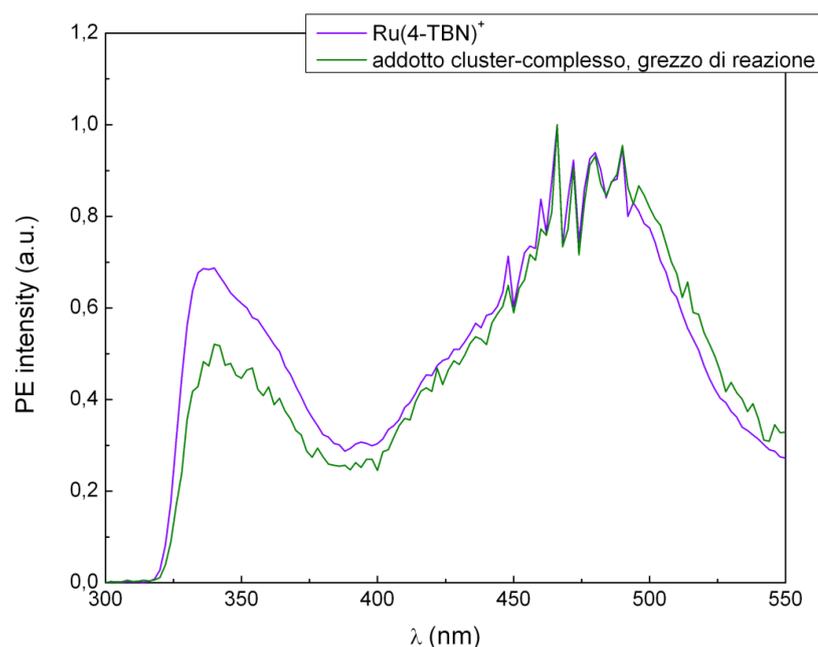


Fig. 3.1.3c: Spettri di eccitazione normalizzati di  $\text{Ru}(4\text{-TBN})^+$  e dell'addotto dal grezzo di reazione in acetone,  $\lambda_{\text{em}} = 678 \text{ nm}$ .

Gli spettri dei campioni in acetone riportati in Fig. 3.1.3b e Fig. 3.1.3c mostrano che non ci sono differenze tra le specie analizzate: gli spettri di emissione, registrati eccitando a 466 nm, sono quasi del tutto sovrapponibili e mostrano un'emissione tipica dello stato  $^3\text{MLCT}$ , attribuibile al complesso, con un massimo a 678 nm. Entrambi gli spettri di eccitazione presentano una banda centrata a 340 nm e una banda un po' più strutturata che va dai 450 ai 500 nm, con un massimo a 466 nm.

Per investigare anche la zona dello spettro coperta dall'assorbimento dell'acetone gli spettri di emissione e di eccitazione dei cristalli di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$  sono stati registrati in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fig. 3.1.3 d-e).

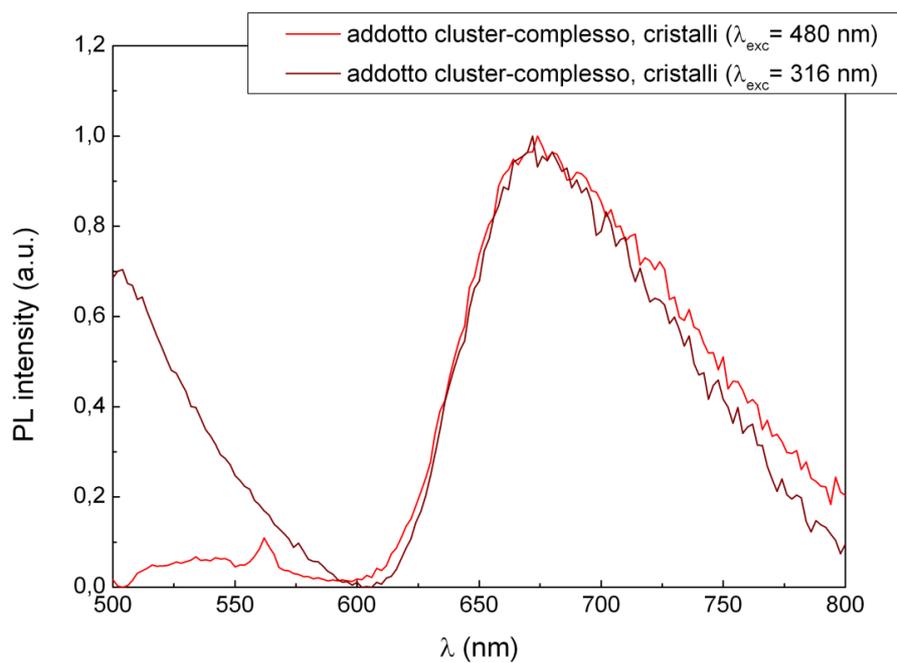


Fig. 3.1.3d: Spettri di emissione normalizzati dell'addotto cristallizzato in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 316$  nm e 480 nm.

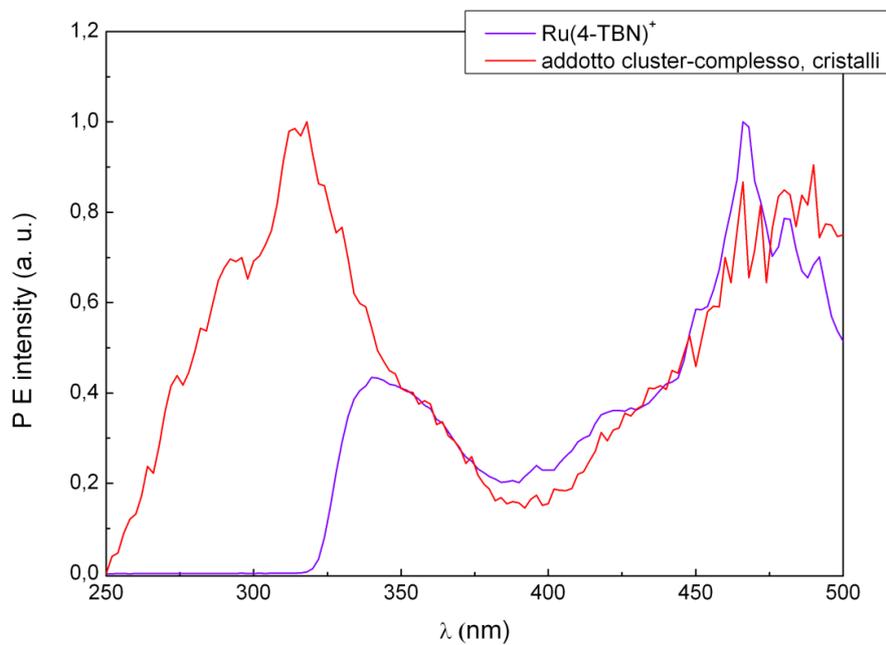
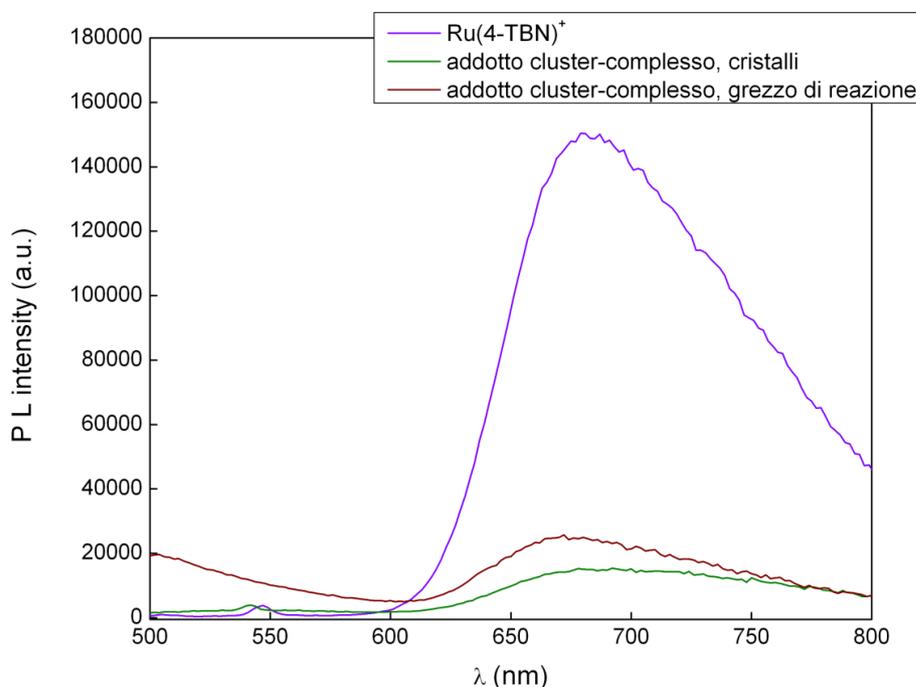


Fig. 3.1.3e: Spettri di eccitazione normalizzati di  $\text{Ru}(4\text{-TBN})^+$  e addotto cristallizzato, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 678$  nm.

Dagli spettri registrati in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in prima analisi sembrerebbe che ci sia un nuovo picco di assorbimento a 316 nm per la specie cristallizzata.

Dallo spettro riportato in *Fig. 3.1.3d* sembrerebbe che l'eccitazione a 316 nm abbia portato alla popolazione di uno stato eccitato a maggiore energia, in grado di generare una propria emissione a 500 nm. Tale emissione viene meno se si eccita la molecola con la radiazione a 480 nm, ovvero ad energie minori. Il contributo emissivo centrato a 678 nm, tipico del complesso  $\text{Ru}(4\text{-TBN})^+$  si manifesta nella soluzione dei cristalli con un leggero spostamento a 674 nm (*Fig. 3.1.3f*).



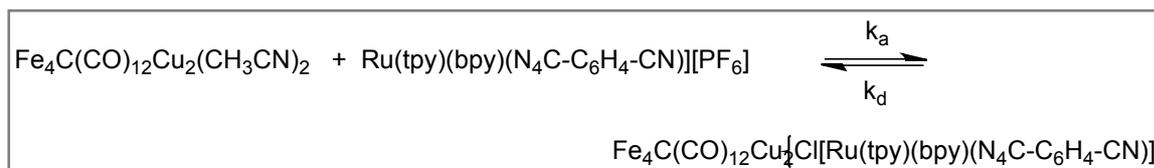
*Fig. 3.1.3f.* Spettri di emissione in acetone per  $\text{Ru}(4\text{-TBN})^+$  e per l'addotto dal grezzo di reazione ( $\lambda_{\text{exc}} = 480$  nm), in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  per l'addotto cristallizzato ( $\lambda_{\text{exc}} = 316$  nm).

Campione in soluzione	Conc. (mol/L)	$\lambda_{exc}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)
[Ru(4-TBN)] <sup>+</sup> , acetone [Ru(4-TBN)] <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.3 · 10 <sup>-5</sup> 3.0 · 10 <sup>-5</sup>	340, 466, 480	678
addotto cluster-complesso grezzo di reazione, acetone	2.8 · 10 <sup>-5</sup>	340, 466, 480	678
addotto cluster-complesso, cristalli, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	--	316, 466, 480	500, 674

Tab. 3.1.3.b: Dati relativi alle prove di luminescenza: concentrazione,  $\lambda_{exc}$  e  $\lambda_{em}$  dei campioni in soluzione.

Così come per gli spettri UV-Vis, le soluzioni dell'addotto cluster-complesso sono state preparate per confronto qualitativo con la soluzione del solo cluster usata nelle prove di assorbimento.

Gli spettri di luminescenza ottenuti portano a confermare l'ipotesi già delineata dalle prove di assorbimento, che l'addotto sintetizzato in soluzione rappresenti un esempio di equilibrio dinamico tra le specie che lo compongono (Reazione 3.1.3). La presenza in soluzione del cluster in forma libera ostacola l'emissione degli addotti in soluzione, sia del grezzo di reazione che dei cristalli, poiché assorbe anche parte dell'energia della radiazione emessa; il contributo emissivo del solo complesso di Ru(II) è presente in ogni spettro di emissione mentre il contributo in eccitazione a 316 nm ed in emissione a 500 nm potrebbe indicare la formazione di stati eccitati propri dell'addotto, ma per avere conferma di questa ipotesi sarebbe opportuno condurre analisi di luminescenza sul campione di addotto cristallizzato allo stato solido

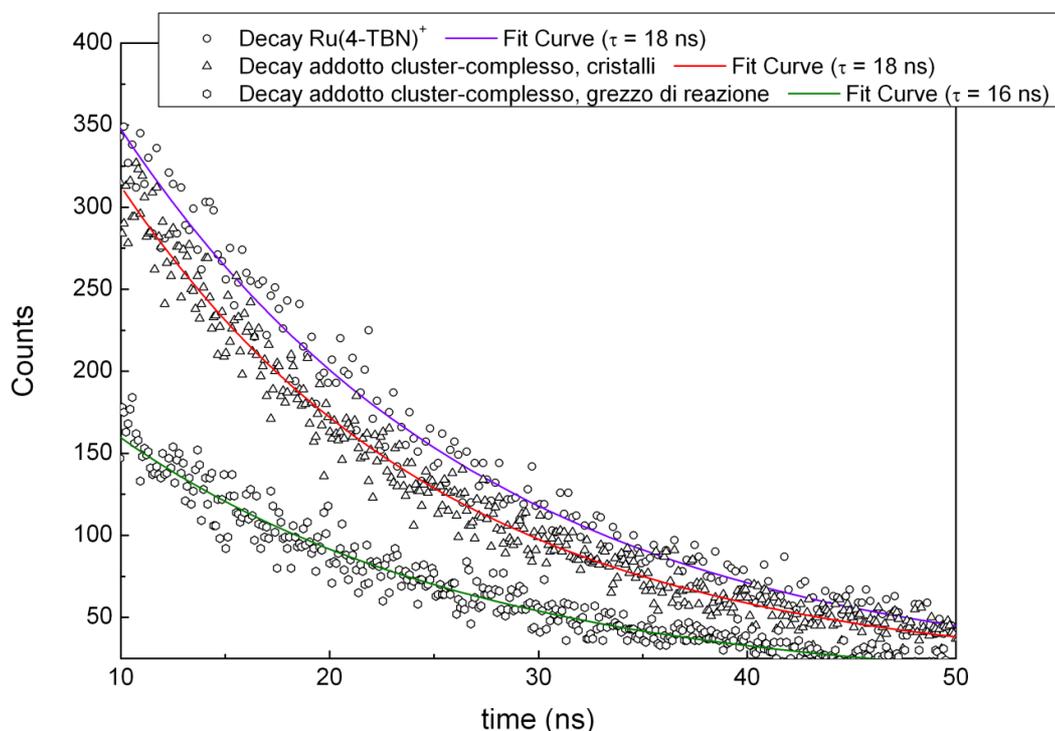


Reazione 3.1.3: Modello di equilibrio dinamico ipotizzato per  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$  in soluzione, con  $k_a$  e  $k_d$  rispettivamente costanti di associazione e dissociazione del composto sintetizzato.

Per completare lo studio sulle proprietà luminescenti del composto sintetizzato si sono misurati i tempi di vita degli stati eccitati delle specie in analisi. Tale tecnica di misura si basa sulla probabilità che un singolo fotone emesso dal campione sia captato da un rivelatore ad alta sensibilità; questa probabilità viene correlata statisticamente con la variazione degli stati eccitati nel tempo, secondo la relazione di decadimento esponenziale riportata di seguito, dove  $\tau$  è il tempo di vita dello stato eccitato .

$$I(t) = I(t_0) e^{-t/\tau}$$

Nelle analisi condotte si è scelto di eccitare i campioni, gli stessi utilizzati nelle analisi allo spettrofluorimetro, a 392 nm poiché è la lunghezza d'onda a cui tutti i campioni mostrano un buon assorbimento. I risultati ottenuti sono stati riportati in grafici che esprimono il numero di fotoni rilevati in funzione del loro tempo di decadimento, poi elaborati mediante un fit di tipo esponenziale che interpola meglio i dati sperimentali (*Fig. 3.1.3 g*); dall'equazione della curva di fit si ricava il tempo di vita medio della specie eccitata.



*Fig. 3.1.3g:* Decadimenti degli stati eccitati e relative curve di fit di  $\text{Ru}(4\text{-TBN})^+$  e addotto grezzo di reazione in acetone, e dell'addotto in cristalli in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

La determinazione dei tempi di vita degli stati eccitati ha messo ancora una volta in evidenza le analogie delle proprietà luminescenti tra la soluzione del complesso di Ru(II) e quella dell'addotto grezzo di reazione (entrambe mostrano  $\tau = 18$  ns); la soluzione dell'addotto cristallizzato ha un tempo di vita che si può considerare analogo ( $\tau = 16$  ns), e quindi non sufficiente a dimostrare la formazione di stati eccitati propri e distinti rispetto al complesso fosforescente precursore. Maggiori informazioni sul sistema potrebbero essere ottenute da misure di eccitazione, emissione e tempi di vita allo stato solido; queste richiedono, però, una maggiore quantità di campione.

### 3.1.4 Studio dell'interazione tra $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ e $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})$ .

Al fine di studiare più a fondo l'interazione tra il cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e i complessi di metalli di transizione, sono state condotte altre reazioni di sintesi tra il cluster e i complessi fosforescenti elencati in *Tab. 3.1* seguendo le linee generali applicate per la sintesi di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ . Sebbene nessun tentativo di cristallizzazione dei prodotti sia andato a buon fine, si è condotta la caratterizzazione e lo studio delle proprietà luminescenti di ogni soluzione del grezzo di reazione, contenente ipoteticamente l'addotto cluster-complesso fosforescente, e i risultati sono stati confrontati con le proprietà dei singoli complessi. Tra le varie reazioni investigate verrà qui descritta con maggiore dettaglio quella condotta tra il cluster e il complesso neutro  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})$ .

Ad una soluzione di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  in THF sono state aggiunte quantità pesate del complesso fosforescente di Ir(III) in quantità stechiometrica equivalente rispetto al cluster prima, e in eccesso poi. Nell'ambiente di reazione si è notato sin da subito la formazione di un precipitato giallo, indice del complesso di Ir non disciolto: questo in realtà potrebbe favorire la formazione dell'addotto spostando l'equilibrio verso il prodotto. Le miscele di reazione sono state caratterizzate mediante spettroscopia IR in THF e  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Le soluzioni sono state messe a cristallizzare per diffusione di n-esano, ma con il solo ottenimento di precipitati amorfi.

Campione	Frequenze IR (cm <sup>-1</sup> )
Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> , THF	2054 <sub>m</sub> , 2012 <sub>s</sub> , 1982 <sub>s</sub> , 1964 <sub>m</sub> , 1932 <sub>m</sub>
Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ir(ppy) <sub>2</sub> (pyrtetr) 1:1, THF	2045 <sub>m</sub> , 2009 <sub>s</sub> , 1978 <sub>s</sub> , 1953 <sub>w</sub> , 1926 <sub>w</sub> , 1780 <sub>m</sub>
Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ir(ppy) <sub>2</sub> (pyrtetr) 1:2, THF	2046 <sub>m</sub> , 2001 <sub>s</sub> , 1978 <sub>s</sub> , 1952 <sub>w</sub> , 1781 <sub>m</sub>

Tab 3.1.4a: Confronto tra frequenze IR (cm<sup>-1</sup>) prima e dopo la reazione tra Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> e Ir(ppy)<sub>2</sub>(pyrtetr), in rapporto stechiometrico 1:1 e 1:2.

La comparsa del segnale a circa 1780 cm<sup>-1</sup> indica la presenza del complesso in soluzione (spettro IR del complesso isolato mostra una banda a 1773 cm<sup>-1</sup>) mentre lo shift dei segnali a frequenze leggermente più basse potrebbe indicare la formazione di un addotto.

Lo spettro <sup>1</sup>H NMR in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> registrato a T = 25°C del grezzo di reazione presenta dei segnali allargati e non risolti, indice della presenza di fenomeni di scambio dinamico in soluzione. Si sono quindi registrati altri spettri <sup>1</sup>H NMR a temperature inferiori (T = -40 °C e T = -70°C), al fine di rallentare tale scambio, senza però ottenere alcun risultato.

Possiamo quindi concludere che l'ipotetico addotto Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>[Ir(ppy)<sub>2</sub>(pyrtetr)]<sub>2</sub> si dissocia in soluzione, dando origine ad un sistema di equilibrio dinamico tra la forma libera e la forma legata (Fig. 3.1.4c); forme che si scambiano tra loro con una velocità medio-alta.

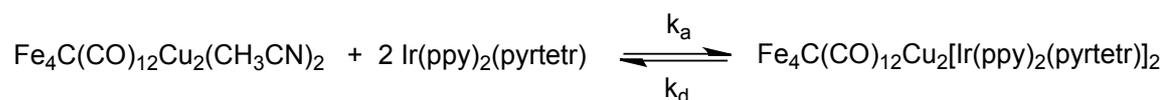


Fig.3.1.4.c: Modello di equilibrio dinamico ipotizzato per gli addotti cluster-complessi di metalli di transizione, in soluzione.

### 3.1.5 Proprietà luminescenti del sistema $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 + \text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})$ .

Gli spettri di emissione, di eccitazione e i decadimenti degli stati eccitati sono stati registrati seguendo gli stessi criteri utilizzati per la caratterizzazione di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ , però utilizzando come campioni soli grezzi di reazione, poiché i tentativi di cristallizzazione non sono andati a buon fine.

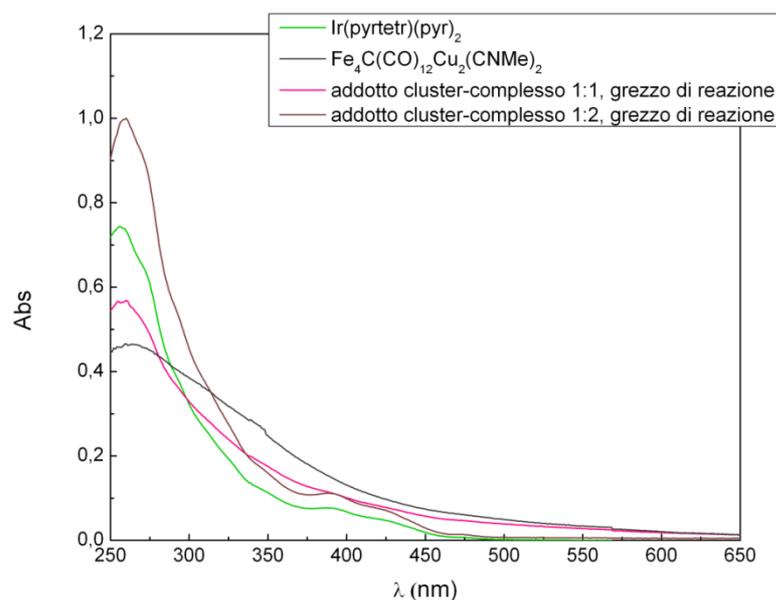


Fig. 3.1.5a: Spettri di assorbimento Uv-Vis dei vari campioni, in THF.

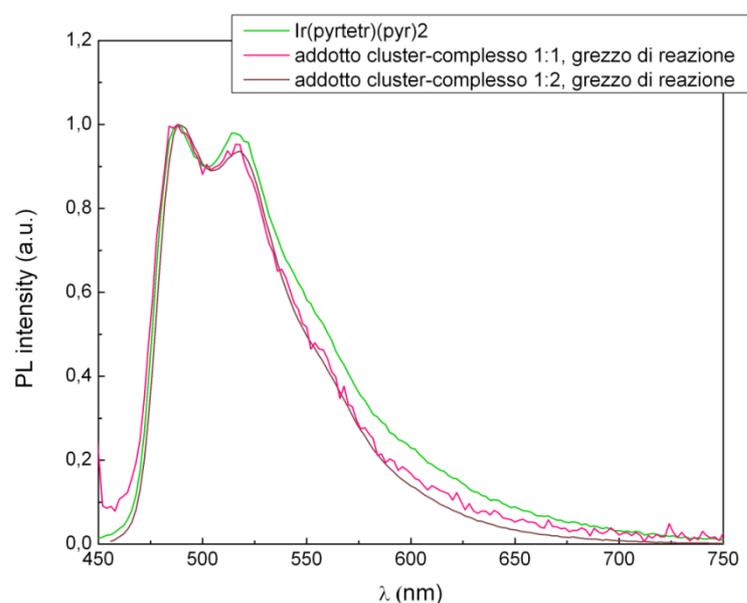


Fig. 3.1.5b: Spettri di emissione normalizzati in THF di  $\text{Ir}(\text{pyrtetr})(\text{pyr})_2$  e degli addotti cluster-complesso 1:1 e 1:2, grezzi di reazione,  $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ .

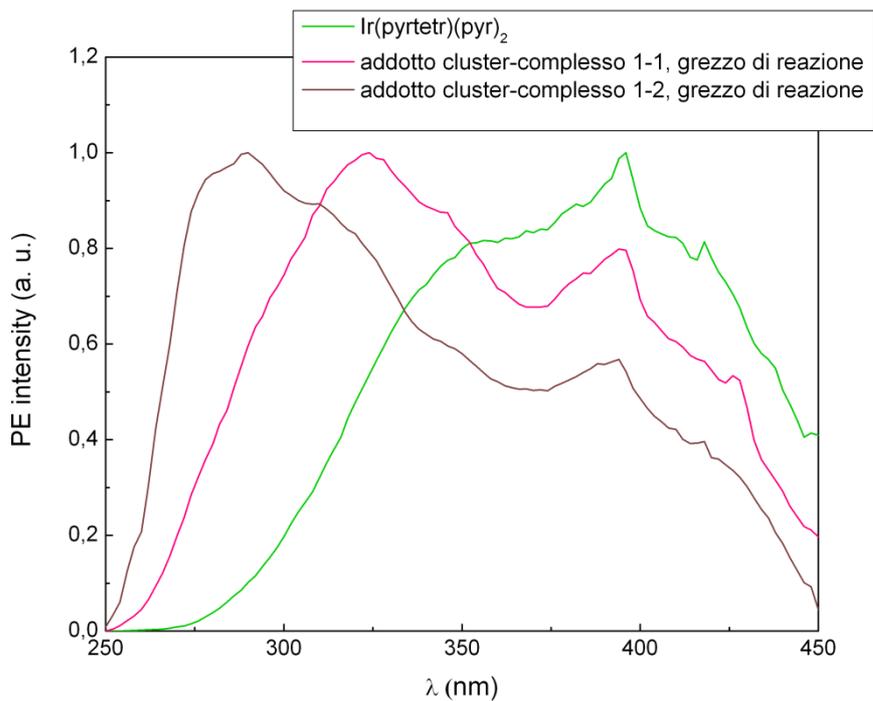


Fig. 3.1.5c: Spettri di eccitazione normalizzati in THF di  $\text{Ir}(\text{pyrtetr})(\text{pyr})_2$  e degli addotti cluster-complesso 1:1 e 1:2, grezzi di reazione,  $\lambda_{\text{em}} = 488\text{nm}$ .

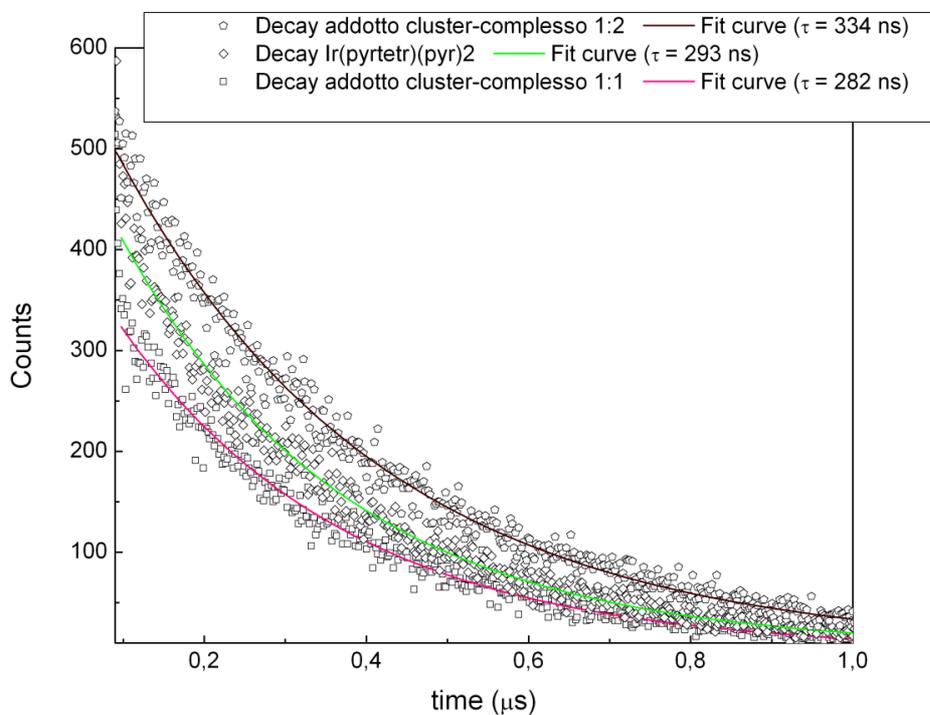


Fig. 3.1.5d: Decadimenti degli stati eccitati e relative curve di fit di  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})$  e addotto grezzo di reazione 1:1 e 1:2 in THF.

Campione	$\lambda_{exc}(nm)$	$\lambda_{em}(nm)$	$\tau (ns)$
$Ir(ppy)_2(pyrtetr)$	356, <u>396</u>	<u>488</u> , 516	293
$Fe_4C(CO)_{12}Cu_2(CH_3CN)_2$	--	--	--
addotto cluster - complesso 1:1, grezzo di reazione	<u>324</u> , 394,	<u>488</u> ,516	282
addotto cluster – complesso 1:2, grezzo di reazione	<u>290</u> , 394	<u>488</u> , 516	334

Tab. 3.1.5: Dati relativi alle misure di luminescenza, campioni in THF ( $10^{-5}$  mol/l).

In Tab. 3.1.5 sono riportati i dati relativi alle misure effettuate e riportate in grafico nelle Fig. 3.1.5a–d. I valori sottolineati corrispondono ai valori massimi.

Dagli spettri di assorbimento si nota come l'addotto cluster-complesso 1:1 sia una sintesi degli spettri relativi al solo cluster e al solo complesso, mentre l'addotto 1:2 manifesta gli stessi assorbimenti di  $Ir(ppy)_2(pyrtetr)$ . Gli spettri di emissione, registrati eccitando i campioni a 490 nm, mostrano le bande tipiche del complesso di Ir(III). Gli spettri di eccitazione del complesso di Ir, dell' addotto 1:1 e dell' addotto 1:2 mostrano un graduale shift verso lunghezze d'onda minori; anche in questo caso, come in quello dell'addotto con il complesso di Ru(II), sembrerebbe che il contributo del complesso fosforescente sia sempre presente e l'interazione con il cluster possa originare altri stati eccitati: la copresenza in soluzione del cluster e del legante allo stato libero e legato si tradurrebbe in uno spettro allargato e comprensivo di diversi contributi.

La determinazione dei tempi di vita non mette in evidenza differenze significative tra il complesso e l'addotto 1:1; l'addotto 1:2 manifesta un tempo di vita un poco più lungo, ascrivibile alla maggiore rigidità del sistema disostituito.

Per analizzare approfonditamente il sistema in questione sarebbe comunque opportuno riuscire a cristallizzare il prodotto e condurre le prove di luminescenza anche sul campione allo stato solido.

### **3.1.6 Conclusioni**

Gli studi condotti in questo lavoro di tesi sull'interazione tra il cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e i complessi di metalli di transizione hanno portato alla formulazione dell'ipotesi in base alla quale in soluzione il cluster e il legante si trovano in equilibrio tra di loro in forma legata e dissociata. Le prove di luminescenza condotte su ogni campione non possono quindi essere considerate rappresentative dei singoli addotti sintetizzati, ma del sistema di equilibrio a cui essi prendono parte. Si suggerisce quindi di sviluppare la tecnica di sintesi degli addotti al fine di avere una grande quantità di prodotto purificato e in seguito di condurre prove di caratterizzazione anche su campioni allo stato solido, per confermare o smentire l'ipotesi formulata.

### 3.2 Reazioni dei cluster $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ e $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ con 1-10 fenantrolina.

Per proseguire lo studio sulla reattività dei cluster di Fe-Cu verso leganti azotati sono state condotte le reazioni di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con 1-10 fenantrolina (phen, Fig.3.2). È ben noto, infatti, come phen sia un buon legante nei confronti di Cu(I) e Cu(II), originando complessi con interessanti proprietà foto fisiche. <sup>[14]</sup>

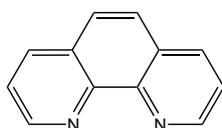
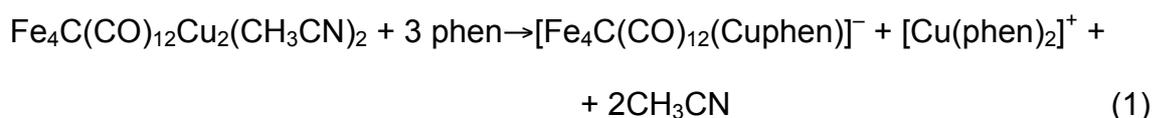


Fig. 3.2: 1-10 fenantrolina

#### 3.2.1 Sintesi di $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$ e $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ .

Il complesso anionico  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$  è stato ottenuto per reazione di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  con tre equivalenti di phen, secondo l'equazione (1):



Ad una soluzione di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sono state aggiunte quantità pesate del legante phen in rapporto stechiometrico 3:1 rispetto al cluster, monitorando la reazione mediante spettroscopia IR: la progressiva aggiunta degli equivalenti di phen è stata interrotta una volta osservate differenze apprezzabili dei segnali negli spettri IR. (Tab 3.2.1).

Miscela di reazione in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Frequenze IR (cm <sup>-1</sup> )
Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub>	2055m, 2010s, 1981s, 1033m.
Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> + phen 1:1	2054m, 2011s, 1982s, 1933m.
Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> + phen 1:2	2054w, 2047w, 2004m, 1997s, 1978s, 1962m.
Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> + phen 1:3	2032w, 1997s, 1983s, 1956s, 1934w, 1910w.

Tab. 3.2.1: Confronto tra frequenze IR (cm<sup>-1</sup>) delle miscele di reazione di Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> e phen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in rapporto molare pari a 1:1, 1:2 2 1:3.

Come mostrato in Tab. 3.2.1, le bande di assorbimento delle miscele a diversi rapporti molari si spostano progressivamente verso frequenze minori, il che potrebbe indicare la formazione di una specie anionica.

Dopo aver lasciato la miscela in agitazione per tre giorni, il solido ottenuto è stato separato dalla soluzione mediante filtrazione, lavato con acqua e toluene ed estratto sia in THF che in acetone. Il composto [Cu(phen)<sub>2</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)] è stato ottenuto in forma cristallina per lenta diffusione di n-esano nella soluzione di acetone e la struttura determinata mediante diffrazione di raggi X. In accordo con l'equazione (1), il sale contiene il cluster anionico [Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)]<sup>-</sup> e il catione [Cu(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (struttura descritta in paragrafo 3.2.2). Dal confronto tra gli spettri infrarossi in THF della soluzione dei cristalli e della soluzione da cui è stato cristallizzato il cluster non è emersa alcuna differenza, indice del fatto che non sono avvenuti cambiamenti in fase di purificazione della specie (Tab. 3.2.2).

Campione in THF	Frequenze IR (cm <sup>-1</sup> )
[Cu(phen) <sub>2</sub> ][Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> (Cuphen)], cristalli	2032 <sub>w</sub> , 1983 <sub>s</sub> , 1956 <sub>s</sub> , 1932 <sub>w</sub> , 1908 <sub>w</sub> .
[Cu(phen) <sub>2</sub> ][Fe <sub>4</sub> C(CO) <sub>12</sub> (Cuphen)], acque madri	2032 <sub>w</sub> , 1983 <sub>s</sub> , 1956 <sub>s</sub> , 1934 <sub>w</sub> , 1908 <sub>w</sub> .

Tab. 3.2.2: Confronto tra frequenze IR (cm<sup>-1</sup>) tra le soluzioni in THF di [Cu(phen)<sub>2</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)] cristalli e acque madri.

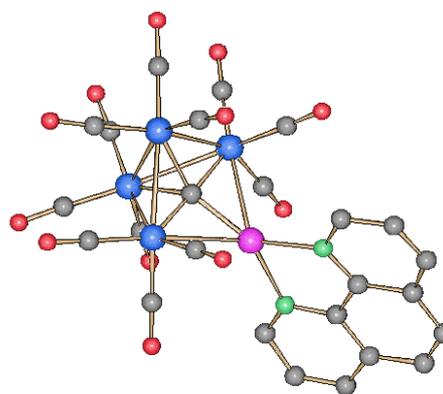
Il catione [Cu(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> presente in [Cu(phen)<sub>2</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)] può essere facilmente scambiato con [NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, al fine di eliminare eventuali interferenze del complesso di Cu(I) in futuri studi fotofisici. Ad una soluzione di [Cu(phen)<sub>2</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)] in acetone è stata aggiunta una soluzione acquosa satura di [NEt<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>], fino a completa precipitazione. Il solido è stato quindi separato dalla soluzione per filtrazione, lavato con alcune frazioni di H<sub>2</sub>O distillata ed asciugato sotto vuoto. Il prodotto ottenuto è stato estratto in THF e cristallizzato per lenta diffusione di n-esano. Studi di diffrazione di raggi X sui cristalli hanno confermato la formazione del sale [NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)], la cui componente anionica si presenta strutturalmente uguale a quella del suo precursore (paragrafo 3.2.2). Entrambi i cluster anionici sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR in Nujol, mostrando spettri pressoché identici.

Dopo aver lasciato lo schlenk usato per la cristallizzazione di [[NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)] esposto all'aria per alcuni giorni, si è notata la formazione di alcuni cristalli contenenti la nuova specie neutra [Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)] (paragrafo 3.2.2). È molto probabile che tale cluster neutro si formi per ossidazione di [Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)]<sup>-</sup>, anche se al momento tutti i tentativi di riprodurre la sintesi sono falliti.

### 3.2.2 Struttura molecolare di $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ , $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ e $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ .

I due sali  $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  contengono lo stesso cluster anionico  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$ , e questo a sua volta mostra una struttura molto simile alla specie neutra  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ .

In tutti questi cluster la formazione del legame Cu-phen ha causato dei riarrangiamenti strutturali del nucleo metallico, rispetto alla geometria ottaedrica del cluster di partenza  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . In particolare  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$  può essere visto come costituito dai frammenti  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}]^{2-}$  e  $[\text{Cu}(\text{phen})]^+$ , e il cluster neutro  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  costituito da  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}]^{2-}$  e  $[\text{Cu}(\text{phen})]^{2+}$ . Come si può vedere dalla Fig. 3.2.2a in tutte e tre le specie il frammento anionico è rappresentato da quattro atomi di ferro disposti tra loro con struttura aperta, cosiddetta a "butterfly", con l'atomo di carbonio situato in posizione esposta



rispetto al nucleo metallico. Il frammento cationico, legato al resto del cluster mediante i due legami Cu-Fe1 e Cu-Fe2, si dispone su un piano inclinato di circa  $30^\circ$  rispetto a quello definito dalla base triangolare Fe1-Fe3-Fe4 (cfr. angolo diedro Fe1-Cu-Fe4-Fe3 in Tab. 3.2.2). Il legante phen coordinato all'atomo di Cu inoltre esce dal piano definito da Fe1-Cu-Fe4 in misura crescente nelle tre specie considerate (cfr. angolo diedro Fe1-Cu-N1-C21 in Tab 3.2.2): il Cu risulta così tetracoordinato secondo una geometria che si discosta sia da quella tetraedrica che da quella planare (angoli di legame minori di  $90^\circ$  e maggiori di  $109^\circ$ , Tab. 3.2.2).

Tutte e tre le specie considerate hanno lunghezze e angoli di legame confrontabili tra loro; unica differenza apprezzabile è che nel cluster neutro

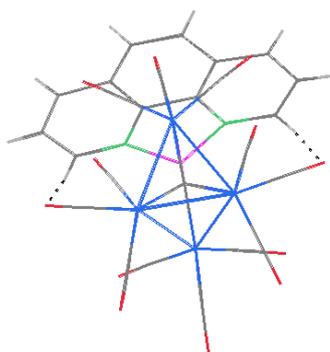


Fig. 3.2.2b: Interazioni deboli in  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ .

si osservano due interazioni deboli (Fig. 3.2.2b) tra gli idrogeni della fenantrolina e gli ossigeni dei carbonili ( $\text{H}32\text{-O}1 = 2.613 \text{ \AA}$  e  $\text{H}21\text{-O}4 = 2.750 \text{ \AA}$ ), il che giustifica una rotazione dell'eterociclo più accentuata rispetto alle altre due specie, in cui si

manifesta la sola l'interazione  $\text{H}21\text{-O}4$  (distanza di legame pari a  $2.744 \text{ \AA}$  nel sale di  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  e  $2.773 \text{ \AA}$  nel sale di  $[\text{NEt}_4]^+$ ).

Legame	3	4	5
Fe1-Cu-N1	120.45	123.65	115.07
Fe1-Cu-Fe4	87.38	88.00	86.14
Fe4-Cu-N2	125.54	125.57	129.42
N1-Cu-N1	79.97	80.01	80.23
Fe1-Cu-Fe4-Fe3	27.53	32.43	29.24
Fe1-Cu-N1-C21	48.76	58.46	68.64
Cu-N1	2.096	2.059	2.080
Cu-N2	2.078	2.085	2.086

Tab. 3.2.2: Confronto tra angoli di legame ( $^\circ$ ) discussi nel paragrafo 3.2.2 e lunghezza di legame Cu-N ( $\text{\AA}$ ) per le specie  $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  (3),  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  (4) e  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  (5).

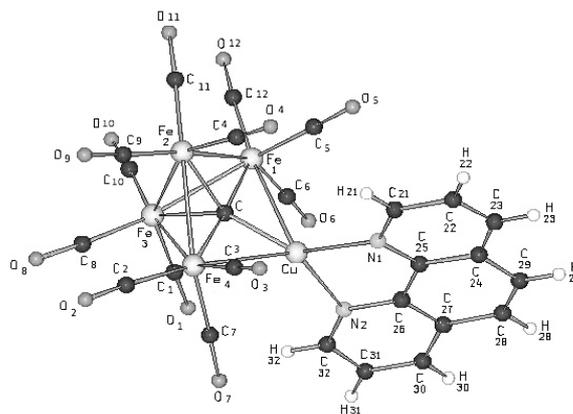


Fig. 3.2.2c: Struttura di  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  e  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ , atomi etichettati.

### 3.2.3 Sintesi di $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ .

Il complesso anionico  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$  è stato ottenuto per reazione di  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^-$  con un equivalente di phen, secondo l'equazione (2):



Ad una soluzione di  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  è stato addizionato il legante fenantrolina in quantità stechiometrica equivalente rispetto al cluster. La miscela è stata messa a reagire a temperatura ambiente e sotto costante agitazione per 3 giorni e monitorata tramite spettroscopia IR (Tab 3.2.3).

Campione in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Frequenze IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$	2051 $m$ , 2031 $w$ , 2008 $w$ , 1981 $s$ , 1966 $m$ , 1922 $w$ .
$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})] + \text{phen } 1:1$	2034 $w$ , 1977 $s$ , 1957 $s$ , 1909 $w$

Tab. 3.2.3: Confronto tra frequenze IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) dei campioni in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  di  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})] + \text{phen } 1:1$ .

Al termine di questo periodo il solido è stato separato dalla soluzione mediante filtrazione ed asciugato in vuoto. Il residuo è stato quindi lavato con  $\text{H}_2\text{O}$  e toluene ed estratto in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e THF. Dal punto di vista operativo le modalità di sintesi di  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$  sono state quindi del tutto analoghe a quelle descritte per  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$ , con l'unica differenza del rapporto molare tra i reagenti poiché il cluster di partenza  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  possiede un solo legante  $\text{CH}_3\text{CN}$  labile.

Per diffusione di n-esano sono stati ottenuti i cristalli di  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{THF}$ , a seconda del solvente in cui il prodotto è stato estratto (strutture riportate in paragrafo 3.2.4).

Entrambi i composti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia IR in Nujol.

### 3.2.4 Struttura molecolare di $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ .

La struttura molecolare dell'anione  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$  contenuto nei sali  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{THF}$  è riportata in Fig. 3.2.4a e Fig.3.2.4c.

Anche in questo caso la formazione del legame Cu-phen ha indotto cambiamenti nella struttura ottaedrica del cluster di partenza  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ : la coordinazione del Cu(I) a N1 e N2 della fenantrolina comporta la rottura dei

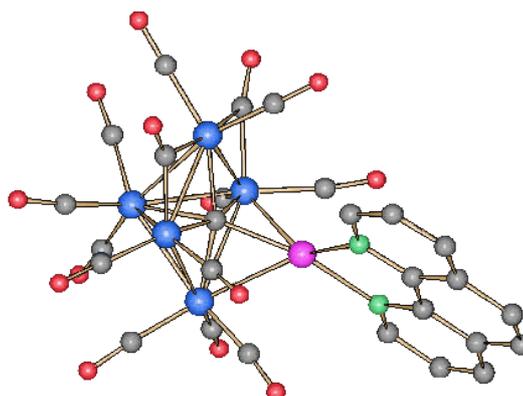


Fig. 3.2.4a: Struttura di  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ .

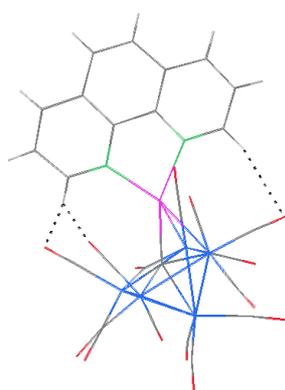


Fig. 3.2.4b: Interazioni deboli in  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

legami Cu-Fe2 e Cu-Fe3 e la

conseguente fuoriuscita del rame dal piano definito da Fe3-Fe1-Fe5-Cu nel cluster reagente (cfr. angolo diedro Cu-Fe5-Fe1-C in Tab. 3.2.4). Il frammento  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}]^{2-}$  va così a costituire una piramide a base quadrata centrata sul carburo interstiziale, con ai vertici gli atomi di ferro coordinati ai gruppi carbonilici.

Il frammento  $[\text{Cu}(\text{phen})]^+$ , connesso al frammento anionico per mezzo dei legami Cu-Fe4 e Cu-Fe5 e perpendicolare alla base della piramide, si dispone con

orientazione leggermente diversa nei due cluster considerati (cfr. angolo diedro Fe5-Cu-N2-C30 in Tab 3.2.4) in virtù dei diversi legami deboli che si instaurano tra gli idrogeni della fenantrolina e gli ossigeni dei carbonili, con distanze H-O

che rientrano nel range 2.62-2.83 Å: H30-O5 e H30-O8 presenti in entrambe le specie e H21-O10 presente solo in  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fig. 3.2.4b). In entrambe le strutture descritte, così come nel cluster di partenza, ci sono due carbonili a ponte che causano l'accorciamento dei legami tra gli atomi di ferro ad essi connessi, rispetto agli altri atomi dello stesso piano (cfr. lunghezze di legame in Tab. 3.2.4). Tutte le altre connessioni hanno lunghezze di legame paragonabili tra loro.

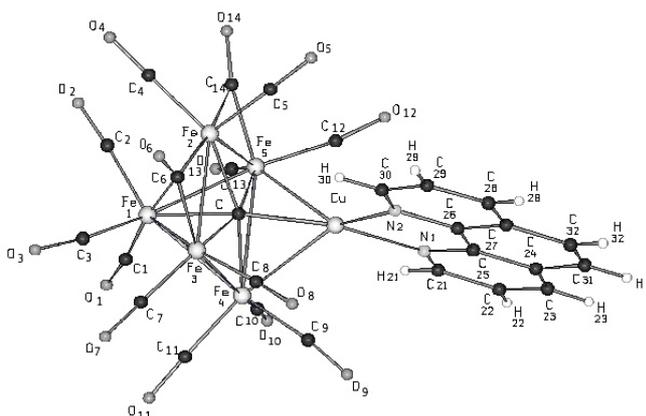


Fig. 3.2.4c: Struttura di  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ , atomi etichettati.

Legame	6	7
Fe2-Fe3	2.627	2.573
Fe2-Fe5	2.551	2.572
Fe4-Fe3	2.655	2.686
Fe4-Fe5	2.838	2.807
H21- -O10	2.617	-
H30- -O5	2.650	2.787
H30- -O8	2.740	2.835
Cu-Fe4-Fe3	82.36	79.01
Cu-Fe5-Fe1-C	19.52	16.01
Fe5-Cu-N2-C30	63.43	55.83
Cu-N1	2.126	2.083
Cu-N2	2.103	2.113

Tab. 3.2.4: Confronto tra lunghezze di legame (Å) e angoli (°) discussi in paragrafo 3.2.4 per le specie  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6) e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{THF}$  (7).

### 3.2.5 Conclusioni

Le reazioni condotte tra  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con il legante fenatrolina hanno permesso di identificare e di caratterizzare le nuove specie  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$ ,  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  e  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ , sottoforma dei loro sali  $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{THF}$ .

La natura bidentata di phen e il suo ingombro sterico hanno introdotto in tali cluster notevoli riarrangiamenti strutturali rispetto alle specie iniziali contenenti acetonitrile.

Nell'ottica di condurre studi futuri sui cluster sintetizzati, si suggerisce di investigarne anche le proprietà luminescenti: il fatto che, come ormai noto, i composti di coordinazione rame-fenatrolina abbiano proprietà fotoluminescenti con emissioni più o meno modulabili,<sup>[14]</sup> fa ipotizzare che anche i sistemi molecolari sintetizzati possano manifestare fenomeni di questo tipo.

Inoltre, potrà essere interessante anche studiare le proprietà magnetiche della specie neutra  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  che contiene un numero dispari di elettroni.

### 3.3 Affinità dei cluster $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ e $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ per altri leganti azotati.

Il lavoro presentato in questa tesi è stato concluso con alcune reazioni condotte tra i cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con alcuni L-amminoacidi e basi azotate che nella loro struttura presentano dei siti nucleofili rappresentati da atomi di N ibridizzati  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$  (Fig. 3.3). L'interesse verso queste reazioni però è stato dettato principalmente dalla possibilità di introdurre nei cluster sia funzionalità biologiche che un centro chirale, laddove presente nel reagente considerato.

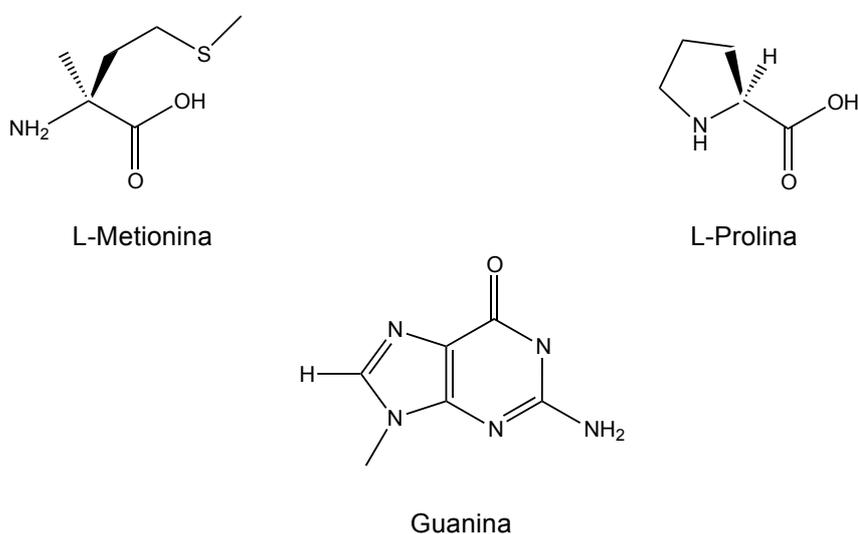


Fig. 3.3: L-amminoacidi e base azotata usate nelle reazioni.

Le reazioni condotte hanno però portato inaspettatamente alla formazione di legami Cu-Chinolina (vd. paragrafo 3.3.1)., probabilmente a causa di impurezze presenti nei reagenti di partenza.

### 3.3.1 Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ e $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ .

Ad una soluzione di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  in THF è stato aggiunto un eccesso di legante L-prolina (reazione ripetuta con L-metionina e guanina). La soluzione è stata messa a reagire per due giorni a temperatura ambiente e sotto costante agitazione e la miscela è stata monitorata tramite spettroscopia IR, con apprezzabili variazioni degli spettri registrati. (vd. spettri riportati in Allegati). Al termine di questo periodo la soluzione è stata stratificata n-esano. Dalla struttura dei cristalli ottenuti  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$  (paragrafo 3.3.2) è però apparsa la formazione del legame Cu-Chinolina in luogo dei legami aspettati. La chinolina (Q, Fig. 3.3.1) risulta presente nell'ambiente di reazione come impurezza del reagente di partenza  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ , usato per questa reazione come polvere e quindi non purificato.

Cristalli di  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$  sono stati ottenuti secondo le modalità sopra descritte, a partire però dal cluster  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ .

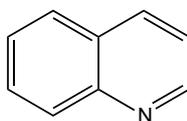


Fig. 3.3.1; Chinolina (Q).

### 3.3.2 Strutture molecolari di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ e $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ .

Le strutture dei cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$  sono mostrate nelle Fig.3.3.2a – Fig.3.3.2d.

Per entrambi i cluster, la struttura del cuore metallico e dei carbonili coordinati è identica a quella dei cluster precursori, con valori di distanze di legame confrontabili. Unica differenza, causata dalla geometria stessa del

legante chinolina e dal suo ingombro sterico rispetto al legante acetonitrile, è l'orientamento dei frammenti  $[\text{Cu}(\text{Q})]^+$  rispetto a  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ .

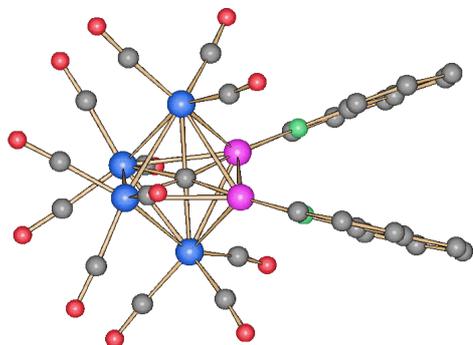


Fig. 3.3.2a: Struttura di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ .

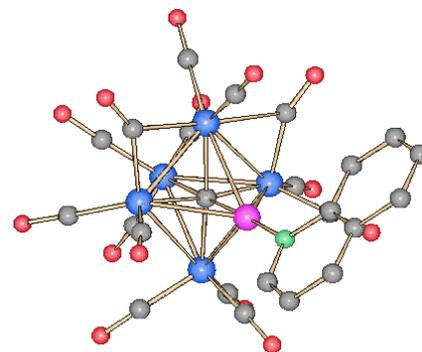


Fig. 3.3.2b: Struttura di  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ .

Nei cluster precursori i frammenti cationici sono coplanari rispetto alla base dell'ottaedro, mentre nei cluster sintetizzati essi si dispongono su piani inclinati rispetto ad essa: nel cluster neutro i due  $[\text{CuQ}]^+$  si dispongono su due piani inclinati di circa  $27^\circ$  sopra e sotto la base, e nel cluster anionico il frammento cationico si dispone su un piano che taglia di circa  $45^\circ$  quello descritto da Fe1-Cu-Fe3-Fe5 (cfr. angoli diedri in *Tab* 3.3.2). Questi orientamenti sono anche dettati dalle interazioni deboli che si instaurano tra gli idrogeni del legante e gli ossigeni dei carbonili (Fig. 3.3.2c e Fig.3.3.d, lunghezze di legame in Tab.3.3.2).

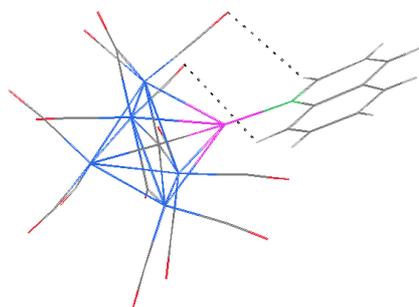


Fig. 3.3.2c: Interazioni deboli in  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ .

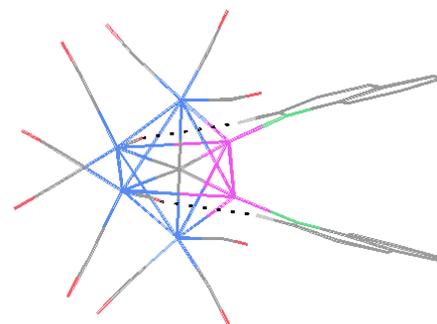


Fig. 3.3.2d: Interazioni deboli in  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ .

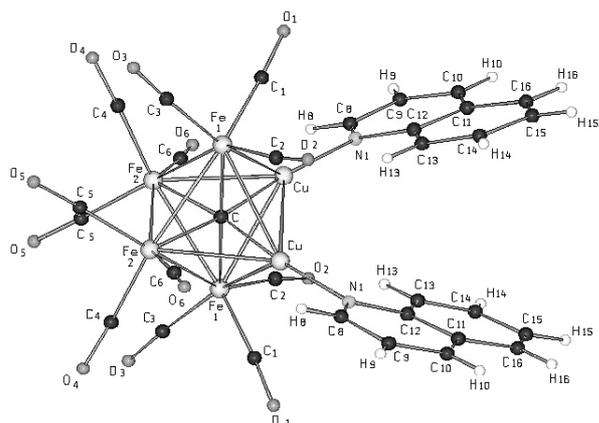


Fig. 3.3.2e: Struttura di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ , atomi etichettati.

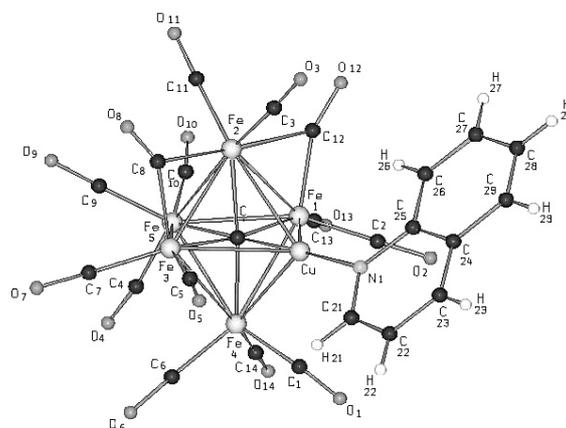


Fig. 3.3.2f: Struttura di  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ , atomi etichettati.

legame	8	9
O6- -H8	2.504	-
O5- -H21	-	2.680
O3- -H26	-	2.898
C-Cu-N	172.80	176.83
C12-N1-Cu-Cu	27.03	-
Fe1-Cu-N-C25	-	45.15
Cu-N	1.951	1.926

Tab. 3.3.2: Confronto tra alcune lunghezze di legame (Å) e angoli (°) per le specie  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$  (8) e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$  (9).

### 3.3.3 Conclusioni

Le reazioni condotte tra i cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con i leganti L-prolina, L-metionina e guanina hanno portato inaspettatamente alla formazione dei cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ , a causa della chinolina contenuta in tracce nel reagente precursore dei cluster  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ . Sebbene quindi non si siano formati i composti ipotizzati in un primo momento, i cristalli ottenuti hanno dimostrato l'elevata affinità dei cluster per il legante chinolina, presente in ambiente di reazione in misura sensibilmente inferiore rispetto agli altri reagenti: si può quindi ipotizzare che reazioni condotte tra  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  ed il legante chinolina in eccesso portino alla formazione degli stessi cluster, anche con alte rese di reazione.



## 4 Conclusioni

Nel corso di questa tesi sono state studiate le reazioni dei cluster carbonilici  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con vari composti azotati al fine di studiare le interazioni tra gli atomi di rame del nucleo metallico e leganti di diversa natura, vista la propensione dei leganti acetonitrile ad essere sostituiti con altri leganti  $\sigma$  donatori mediante blande condizioni di reazione, come ampiamente dimostrato in studi precedenti.

In particolare si è investigata la reazione di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  con il complesso cationico  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$  al fine di valutare l'influenza del cluster verso fenomeni fotoemissivi di sistemi luminescenti (nel dettaglio fosforescenti). La reazione ha portato alla sintesi e alla caratterizzazione mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo dell'addotto  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\{\text{Cu}_2\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ . Prove di fotoluminescenza del composto sintetizzato hanno portato alla formulazione dell'ipotesi in base alla quale in soluzione il cluster e il complesso si trovano in equilibrio tra di loro in forma legata e dissociata. Questa considerazione è scaturita dal fatto che gli spettri di emissione e di eccitazione registrati su campioni di addotto in soluzione (circa  $3 \cdot 10^{-5}$  mol/l) hanno evidenziato la presenza contemporanea di due contributi: uno dovuto al solo complesso fosforescente di Ru(II) (con bande in eccitazione centrate a 480 nm ed in emissione a 678nm), l'altro dovuto probabilmente all'addotto sintetizzato (con proprie bande di eccitazione a 316 nm e la corrispondente emissione a 500 nm). La registrazione sullo stesso campione dei tempi di vita degli stati eccitati non ha mostrato differenze sostanziali rispetto alle misure condotte sulla soluzione del solo complesso fosforescente. (16ns per l'addotto, 18 ns per il complesso). Per confermare o smentire l'ipotesi formulata si suggerisce di ripetere le prove di fotoluminescenza su campioni di addotto allo stato solido.

Le reazioni condotte tra i cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con 1-10 fenantrolina hanno portato alla sintesi e caratterizzazione strutturale mediante diffrazione di raggi X delle specie  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]^-$ ,  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$  e  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]^-$ ,

sottoforma dei loro sali  $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ ,  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})]\cdot\text{THF}$ . Dalle strutture delle specie ottenute è emerso che la natura bidentata di phen e il suo ingombro sterico hanno introdotto in tali cluster notevoli riarrangiamenti strutturali rispetto alle specie iniziali contenenti acetonitrile.

Nell'ottica di condurre studi futuri sui cluster sintetizzati, si suggerisce di investigarne anche le proprietà luminescenti: il fatto che, come ormai noto, i composti di coordinazione rame-fenantrolina abbiano proprietà fotoluminescenti con emissioni più o meno modulabili, fa ipotizzare che anche i sistemi molecolari sintetizzati possano manifestare fenomeni di questo tipo.

Le reazioni condotte tra i cluster e L-prolina, L-metionina e guanina hanno portato inaspettatamente alla sintesi di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ , a causa della chinolina contenuta in tracce nel reagente di partenza. Sebbene quindi non si siano formati i composti ipotizzati in un primo momento, i cristalli ottenuti hanno dimostrato l'elevata affinità dei cluster per il legante chinolina, presente in ambiente di reazione in misura sensibilmente inferiore rispetto agli altri reagenti; tale affinità si rispecchia nella stabilità del legame Cu-Q (lunghezza pari a 1.926 Å), più corto rispetto ai legami Cu-N presenti in tutte le specie sintetizzate nel corso di questo lavoro.

Questo studio conferma la possibilità di funzionalizzare i cluster  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  e  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$  con una vasta gamma di leganti con diverse proprietà chimiche e fisiche.





## 5 PARTE SPERIMENTALE

### 5.1 Premessa

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 inerte d'azoto.

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

Gli spettri IR sono stati registrati con un interferometro Perkin-ElmerSpectrumOne, in celle di  $\text{CaF}_2$  di spessore 0.1 mm, scegliendo una risoluzione pari a  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Le strutture dei singoli cristalli sono state raccolte con un diffrattometro Brucker APEXII con rivelatore CCD. La radiazione impiegata è del tipo  $\text{Mo-K}_\alpha$  (monocromatore in grafite), prodotta da un generatore operante a 50 kV e 30 mA. Le strutture sono state risolte con metodi diretti e rifinite mediante minimi quadrati.

Le misure di assorbimento sono state effettuate con lo spettrofotometro a doppio raggio UV-VisPerkinElmerLambda 950

Le misure di luminescenza sono state effettuate con lo spettrofluorimetro Edinburgh FLS920P, su campioni in soluzione contenuti in cuvette di quarzo.

I decadimenti radiativi dei tempi di vita sono stati determinati con lo stesso strumento mediante la tecnica TimeCorrelated Single PhotonCounting.

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR sono stati registrati con lo strumento VarianMercury Plus 300 e 400 MHz.

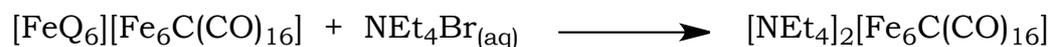
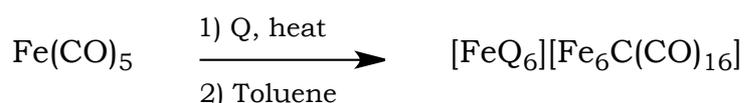
Nei paragrafi seguenti saranno descritte in modo dettagliato le sintesi dei composti utilizzati nel corso della tesi. Gli spettri IR dei vari composti sono riportati in *Allegati*.

## 5.2 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$



$\text{Cu}_2\text{O}$  (5g, 0.0349 mol) viene disciolto in 30 ml di  $\text{CH}_3\text{CN}$ , in un pallone a due colli da 250 ml in atmosfera d'azoto. Una soluzione di  $\text{HBF}_4$  (sol.31% in  $\text{H}_2\text{O}$ ) viene aggiunta sotto costante agitazione, in quantità stechiometriche (15,5 ml, 0.0698 mol). La soluzione, di colore rosa intenso, viene scaldata a refluxo per 2 ore, fino a decolorazione e alla formazione di un precipitato bianco. Il solvente viene allontanato per filtrazione ed il solido lavato con frazioni di  $\text{Et}_2\text{O}$ , per allontanare l'eventuale acido residuo, e asciugato sotto vuoto.

## 5.3 Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$

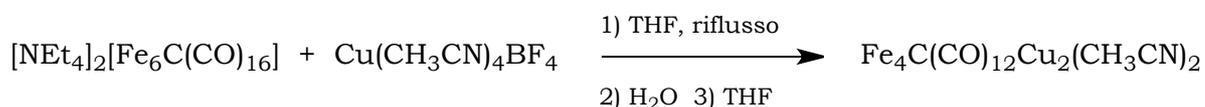


$\text{Fe}(\text{CO})_5$  (10 ml, 0.0761 mol) viene posto in un pallone da 250 ml in atmosfera d'azoto. Vengono quindi aggiunti 15 ml di chinolina (Q) (0.128 mol) e la miscela viene scaldata a  $180^\circ\text{C}$  per 4 ore. Dopo questo tempo si osserva la formazione di una soluzione dal colore scuro, molto viscosa, e di un precipitato nero. Alla miscela ottenuta vengono aggiunti 20 ml di toluene ed avviene la formazione di

un precipitato microcristallino; la fase liquida viene separata per filtrazione ed il residuo solido asciugato sotto vuoto. Vengono quindi aggiunti 20 ml di metanolo e la miscela ottenuta viene lasciata in agitazione per alcuni minuti, fino alla formazione di una soluzione viola molto scura. Il liquido viene filtrato ed il solido residuo viene trattato nuovamente con frazioni di metanolo fino a quando la fase liquida estratta non appare completamente incolore. Il solido è costituito da ferro metallico, mentre in metanolo è estratto  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  come sale del complesso cationico  $[\text{Fe}(\text{Q})_6]^{2+}$ . Alla soluzione viene quindi aggiunta goccia a goccia una soluzione acquosa satura di  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  fino a completo decoloramento del liquido accompagnato dalla formazione di un precipitato scuro. Il solvente viene allontanato per filtrazione ed il solido lavato con varie frazioni di acqua distillata ed esano, dopodiché asciugato sotto vuoto.

IR (acetone,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1965s.

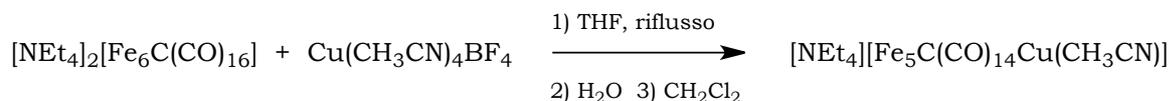
#### 5.4 Sintesi di $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$



$[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$  (1.5 g, 1.420 mmol) viene posto in uno schlenk in atmosfera d'azoto e disciolto in 20 ml di THF. Viene quindi aggiunto  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$  (2.68 g, 8.520 mmol) e la miscela viene scaldata a riflusso e lasciata sotto agitazione costante per 4 ore. Al termine della reazione la soluzione viene filtrata per separarla dalla polvere fine di rame metallico in eccesso ed evaporata sotto vuoto. Il residuo viene quindi lavato con acqua distillata per eliminare l'eccesso di sali di  $[\text{NEt}_4]^+$ , nuovamente asciugato sotto vuoto e disciolto in THF, che estrae il prodotto desiderato. Per lenta diffusione di n-esano in THF si ottengono cristalli di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2054m, 2012s, 1982s, 1964w, 1944w, 1931w.

## 5.5 Sintesi di [NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>5</sub>C(CO)<sub>14</sub>Cu(CH<sub>3</sub>CN)]



Si segue la stessa procedura usata per ottenere Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> utilizzando, però, una minore quantità di [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (ca. 3 moli di Cu(I) per mole di cluster di ferro)

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2051*m*, 2031*w*, 2008*w*, 1981*s*, 1966*m*, 1922*w*.

## 5.6 Sintesi di [Ru(tpy)(bpy)(N<sub>4</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN)][PF<sub>6</sub>]

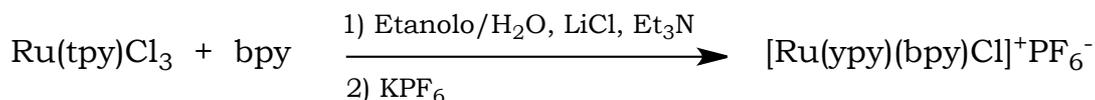
### 5.6.1 Sintesi di Ru(tpy)Cl<sub>3</sub>



RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (0.311 g, 1.5mmol) e 2,2',2''-terpiridina (0.350 g, 1.5 mmol) vengono posti in un pallone da 250 ml a tre colli, munito di colonna refrigerante per riflusso e sotto atmosfera inerte d'azoto, e sciolti in 150 ml di etanolo assoluto. La soluzione viene riscaldata a riflusso per 3 ore sotto vigorosa agitazione. Al termine di questo periodo la reazione viene spenta e lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente. Il solido marrone che precipita dalla soluzione rossastra viene filtrato e lavato prima con etanolo assoluto (3 lavaggi da 30 ml) e poi con etere etilico (3 lavaggi da 30 ml) e successivamente asciugato all'aria.

Si sono ottenuti 0.445g di Ru(tpy)Cl<sub>3</sub> (1.028 mmol), per una resa complessiva del 69%.

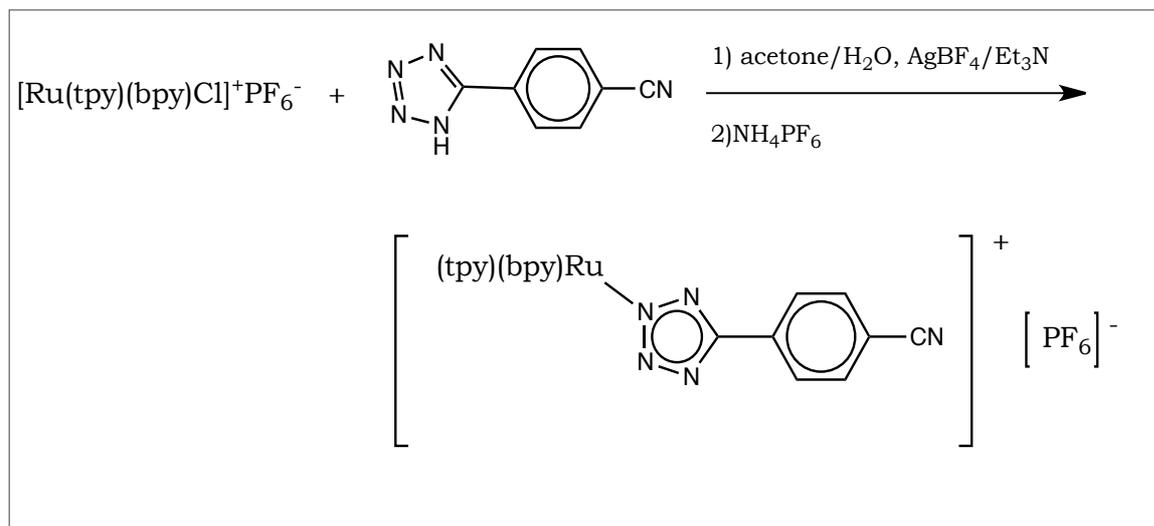
### 5.6.2 Sintesi di [Ru(tpy)(bpy)Cl][PF<sub>6</sub>]



Ru(tpy)Cl<sub>3</sub> (0.5 g, 1.13 mmol), 2,2' – bipyridina (0.177 g, 1.13 mmol) e LiCl (0.200 g, 4.60 mmol) vengono posti in un pallone da 250 ml a tre colli, munito di colonna refrigerante per riflusso e sotto atmosfera d'azoto, e sciolti in 100 ml di una miscela etanolo/acqua (3/1). Alla soluzione sotto agitazione viene aggiunto 1 ml di Et<sub>3</sub>N (7.18 mmol) come riducente. La soluzione viene riscaldata a riflusso per 4 ore sotto vigorosa agitazione. Al termine di questo periodo la soluzione viene ridotta ad un volume di circa 25 ml per evaporazione del solvente e poi aggiunta goccia a goccia a 100 ml di una soluzione acquosa satura di KPF<sub>6</sub>. Il pallone viene sigillato e messo in frigo per almeno 1 ora e il precipitato risultante viene separato per filtrazione sotto vuoto. Il filtrato viene lavato con 10 ml di H<sub>2</sub>O distillata, 4 volte con 10 ml di Et<sub>2</sub>O e asciugato sotto vuoto. Per la separazione dei prodotti nel grezzo di reazione viene impaccata una colonna cromatografica con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disattivata con H<sub>2</sub>O (3% in peso), utilizzando come miscela eluente una soluzione acetone/toluene a polarità crescente. Il prodotto desiderato eluisce per primo, come banda viola e viene poi concentrato per evaporazione del solvente, sciolto in una minima quantità di acetonitrile e precipitato per aggiunta di 200 ml di Et<sub>2</sub>O. Il solido viene isolato per filtrazione sotto vuoto e lavato con H<sub>2</sub>O e successivamente con Et<sub>2</sub>O.

Si sono ottenuti 0.512 g di [Ru(tpy)(bpy)Cl][PF<sub>6</sub>] (0.76 mmol), per una resa complessiva del 68%.

### 5.6.3 Sintesi di $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})][\text{PF}_6]$



$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}][\text{PF}_6]$  (0.335 g, 0.5 mmol) e  $\text{AgBF}_4$  (0.107 g, 0.55 mmol) vengono posti in un pallone da 250 ml a tre colli (accuratamente protetto dalla luce, munito di colonna refrigerante per riflusso e sotto atmosfera d'azoto) e sciolti in 20 ml di una miscela acetone/acqua (3/1). La soluzione viene riscaldata a riflusso per 1.5 ore sotto vigorosa agitazione. Si può notare la formazione di un solido sul fondo,  $\text{AgCl}$ , che viene successivamente separato tramite filtrazione su celite. La soluzione contenente il complesso cationico  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{acetone})]^{2+}$  viene raffreddata per far cessare momentaneamente il riflusso. Nel frattempo si prepara il tetrazolato: in un pallone da 100 ml si sciolgono 0.094 g di  $\text{HN}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$  (0.55 mmol) in 5 ml di miscela acetone/ $\text{H}_2\text{O}$  (3/1) e mantenendo sotto agitazione si aggiunge 1 ml di  $\text{Et}_3\text{N}$  (7.2 mmol), che deprotona il tetrazolo. Durante questa operazione si nota un cambiamento di colore della soluzione da bianco torbido a limpido e incolore. Il tetrazolato viene velocemente aggiunto alla soluzione contenente il complesso cationico, mantenuta sotto agitazione, in modo da non creare gradienti di concentrazione che favorirebbero la sintesi del complesso dinucleare. Al termine di questa operazione si porta a riflusso per altre 8 ore. Successivamente si lascia raffreddare e si filtra su celite. Si aggiungono un paio di cucchiainate di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  e si estrae la fase organica con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Si anidifica la fase organiche con  $\text{MgSO}_4$  e si concentra per evaporazione parziale del solvente. Per la separazione dei prodotti nel grezzo di reazione viene impaccata una colonna cromatografica con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disattivata con

H<sub>2</sub>O (3% in peso), utilizzando come miscela eluente una soluzione aceto nitrile/toluene a polarità crescente. La prima frazione separata è il precursore (soluzione viola) la seconda è il prodotto desiderato, ovvero il complesso mononucleare (soluzione rosso-marrone) e la terza ed ultima frazione è il solvato-complesso (soluzione arancione).

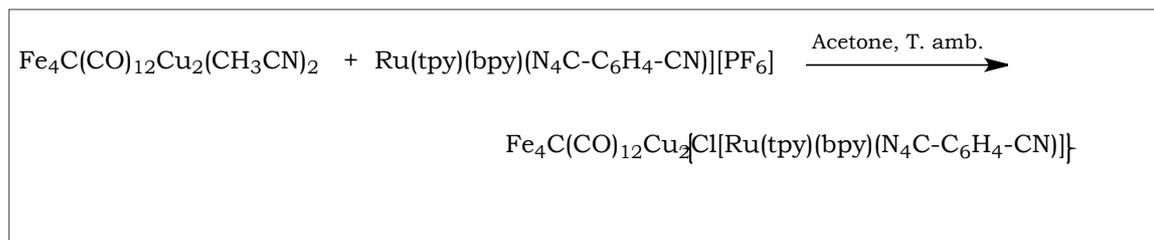
Si sono ottenuti 0.239 g di [Ru(tpy)(bpy)(N<sub>4</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN)][PF<sub>6</sub>] (0.30 mmol), per una resa complessiva del 59%.

Sul complesso fosforescente sintetizzato si sono effettuate prove di assorbimento UV-Vis, di fotoluminescenza in eccitazione ed in emissione e si è calcolato il tempo di vita.

<sup>1</sup>H NMR<sub>δ<sub>H</sub></sub> (CD<sub>3</sub>CN, ppm):

9.46 (d), 8.62 (d), 8.42 (d), 8.36 (m), 8.24 (t), 8.08 (t), 7.86 (m), 7.64 (d), 7.46 (d), 7.28 (t), 7.08 (t).

## 5.7 Sintesi di Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>{Cl[Ru(tpy)(bpy)(N<sub>4</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN)]}



0.108 g di Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (0.139 mmol) vengono sciolti in 10 ml di acetone, in uno schlenk sotto atmosfera inerte d'azoto, ed uniti a 0.112 g di Ru(tpy)(bpy)(N<sub>4</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN)[PF<sub>6</sub>] (0.139 mmol). La soluzione risultante si lascia reagire sotto agitazione costante per 3 ore. Per lenta diffusione di n-esano in acetone si formano cristalli neri aghiformi.

Sui cristalli ottenuti vengono registrati spettri IR, vengono effettuate prove di assorbimento UV-Vis, prove di fotoluminescenza in eccitazione ed in emissione e calcolati i tempi di vita; ogni prova viene condotta in soluzione (3·10<sup>-4</sup>

<sup>5</sup> mol/l in acetone). Sul grezzo di reazione vengono registrati sia uno spettro IR, sia spettri <sup>1</sup>H NMR in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25°C, -40°C e -70°C.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 2924s, 2854s, 2231w, 2046w, 1995w, 1966m, 1925w, 1899w, 1783w, 1696w, 1605w, 1457m, 1377w, 1261w, 1163w, 1095w, 802w, 763w.

## 5.8 Reazioni tra Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> e altri complessi fosforescenti di metalli di transizione.

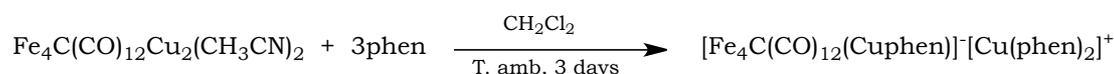
Si investiga il comportamento del cluster Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> in soluzione con vari complessi fosforescenti di metalli di transizione, sintetizzati dal gruppo di ricerca del Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica del Dott. Stagni Stefano (le strutture sono riportate in *Tab. 5.8.a*). Ogni reazione viene condotta in THF come solvente, secondo le modalità usate per la sintesi di Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>{Cl[Ru(tpy)(bpy)(N<sub>4</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN)]} e in diversi rapporti molari, a seconda della quantità di complesso disponibile.

Misure di assorbimento UV-Vis, di fotoluminescenza e di tempi di vita sono state effettuate in soluzione sia su i singoli complessi, sia sui grezzi di reazione (cluster + complesso). Prove di spettroscopia IR sono state condotte solo su i grezzi di reazione. Inoltre non è stato possibile condurre prove di caratterizzazione sui singoli prodotti finali poiché i vari tentativi di purificazione per cristallizzazione non sono andati a buon fine.

Cluster	Complesso fosforescente	Cluster/ Complesso (mmol/mmol)	Cluster/ Complesso (mg/mg)
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})$	0.047/0.047 0.047/0.094	36.7/30.5 36.7/61.0
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})\text{Br}$	0.056/0.112	43.9/81.8
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\text{Ir}(\text{ppyF}_2)_2(\text{pyrtetr})$	0.038/0.076	29.6/54.8
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$	$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{byppyz})$	0.148/0.296	116/170

Tab. 5.8a : Reazioni tra cluster di Fe-Cu e complessi fosforescenti, in THF.

## 5.9 Sintesi di $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$

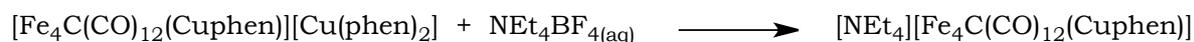


0.301 g di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  (0.385 mmol) vengono posti in uno schlenk in atmosfera d'azoto e sciolti in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  assieme a 0.208 g di fenantrolina (phen) (1.15 mmol). La soluzione viene lasciata a temperatura ambiente in costante agitazione per 3 giorni. Al termine di questo periodo il solido viene separato dalla soluzione mediante filtrazione e asciugato sotto vuoto. Il residuo solido viene quindi lavato con  $\text{H}_2\text{O}$  e toluene, asciugato nuovamente sotto vuoto e poi estratto in THF ed in acetone. Il composto viene ottenuto in forma cristallina per lenta diffusione di n-esano nella soluzione di acetone.

IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2032w, 1983s, 1956s, 1932m, 1908w, 1780w.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923s, 2853s, 2031w, 1978m, 1949m, 1898m, 1753w, 1621w, 1583w, 1509w, 1463m, 1425m, 1377m, 1261m, 1063m, 859w, 838w, 800m, 725m.

## 5.10 Sintesi di [NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)]



0.100 g di [Cu(phen)<sub>2</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)] (0.077 mmol) vengono posti in uno schlenk sotto atmosfera d'azoto e sciolti in 10 ml di acetone. Alla soluzione viene aggiunta una soluzione acquosa satura di [NEt<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>], fino a completa precipitazione. Il solido viene quindi separato dalla soluzione per filtrazione, lavato con alcune frazioni di H<sub>2</sub>O distillata ed asciugato sotto vuoto. Il prodotto ottenuto viene estratto in THF e cristallizzato per lenta diffusione di n-esano .

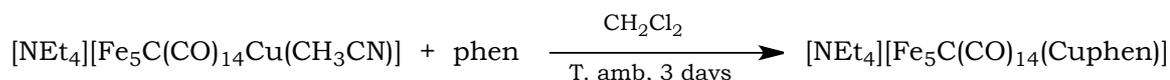
IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3435m, 2923s, 2853s, 2031w, 1950w, 1927w, 1892w, 1646w, 1462m, 1377m, 1261w, 1093w, 798w, 724w, 668w.

## 5.11 Sintesi di Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)



Lo schlenk usato per la cristallizzazione di [NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)] viene lasciato esposto all'aria per un certo periodo di tempo: il prodotto in questione, si forma quindi per ossidazione.

## 5.12 Sintesi di [NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>5</sub>C(CO)<sub>14</sub>(Cuphen)]



0.300 g di [NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>5</sub>C(CO)<sub>14</sub>Cu(CH<sub>3</sub>CN)] (0.385 mmol) vengono posti in uno schlenk in atmosfera inerte d'azoto e sciolti in 10 ml di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ad essi vengono addizionati 0.0694 g di fenantrolina (0.385 mmol). La miscela viene lasciata reagire a temperatura ambiente e sotto costante agitazione per 3 giorni. Al termine di questo periodo il solido viene separato dalla soluzione mediante filtrazione ed asciugato in vuoto. Il residuo viene quindi lavato con H<sub>2</sub>O e toluene, asciugato nuovamente sotto vuoto ed estratto in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e THF. Per diffusione di n-esano si ottengono i cristalli di [NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>5</sub>C(CO)<sub>14</sub>(Cuphen)]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e [NEt<sub>4</sub>][Fe<sub>5</sub>C(CO)<sub>14</sub>(Cuphen)]·THF, a seconda del solvente in cui il prodotto è stato estratto.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>) : 2923s, 2853s, 2036w, 1965w, 1950w, 1930w, 1900w, 1884w, 1871w, 1769w, 1700w, 1653w, 1457m, 1377m, 1263w, 1143w, 1101w, 846w, 723w, 668w.

## 5.13 Sintesi di Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(CuQ)<sub>2</sub>



1g di Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>Cu<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (1.28 mmol) viene sciolto in 15 ml di THF, in uno schlenk sotto atmosfera inerte d'azoto. Nella soluzione viene aggiunto un eccesso di L-prolina (reazione ripetuta con L-metionina e guanina). La soluzione viene lasciata reagire per 2 giorni a temperatura ambiente e sotto costante agitazione. Al termine di questo periodo viene stratificata con 30 ml di n-esano. Dalla struttura dei cristalli ottenuti appare preferenziale la formazione del legame

Cu-Q. La chinolina (Q) risulta presente nell'ambiente di reazione come impurezza del reagente di partenza  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ , usato per questa reazione come polvere e quindi non purificato.

IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2040w, 2003w, 1981s, 1962m, 1928w, 1709w, 1648w.

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2043w, 1983s, 1970s, 1934m, 1779w, 1634w.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3399w, 2926s, 2853s, 2051m, 1986m, 1971m, 1953m, 1941m, 1921m, 1589w, 1511w, 1462m, 1377m, 1308w, 1261m, 1094m, 1019m, 865w, 803m, 782w, 723w, 668w.

#### 5.14 Sintesi di $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$



Cristalli di  $[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$  sono stati ottenuti secondo le modalità descritte nel paragrafo 4.13 : Sintesi di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ .

IR (THF,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2040w, 2011w, 1982s, 1963m, 1928w.

IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2043m, 1985s, 1968s, 1932m, 1777w, 1633w.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923s, 2854s, 2051m, 2000m, 1986m, 1969m, 1952m, 1921m, 1963w, 1511w, 1457m, 1377m, 1092w, 803w, 782w, 721w.





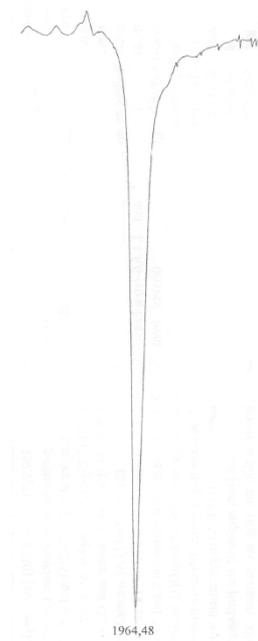
## 6 Bibliografia

- [1] G. Longoni, M. C. Iapalucci in *Clusters and Colloids*, G. Schmid (Ed.), Wiley-VCH, New York, 1994, pp. 91-177;
- [2] K. Albert, K. M. Neyman, G. Pacchioni, N. Rösch, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 7370.
- [3] H.L. Herman, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 5333.
- [4] E.E. Chufán, S.C. Puiu, K.D. Karlin, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 563.
- [5] B. Wu, L. Tian, H. Xiang, Z. Zhang, Y.-W. Li, *Catal. Lett.*, 2005, 102, 211.
- [6] P. Braunstein, G. Clerc, X. Morise, *New J. Chem*, 2003, 27,68.
- [7] S. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem.*, 2001, B 105, 5743.
- [8] R. D. Pergola, A. Sironi, L. Garlaschelli, D. Strumolo, C. Monassero, M. Monassero, S. Fedi, P. Zanello, F. Kaswalder, S. Zacchini, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, 363, 586–594.
- [9] R. D. Pergola, M. Bruschi, A. Sironi, M. Manassero, C. Manassero, D. Strumolo, S. Fedi, P. Zanello, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 5464.
- [10] C. Femoni, R. D. Pergola, M. C. Iapalucci, F. Kaswalder, M. Riccò, S. Zacchini, *Dalton Trans.*, 2009, 1509–1511.
- [11] R. D. Pergola, A. Sironi, M. Moret, S. Bergantin, P. R. Mussini, M. Panigati, *J. Organomet. Chem.* 2013, 728, 23-29.
- [12] R. D. Pergola, A. Sironi, C. Manassero, M. Manassero, *Organometallics* 2010, 29, 5885–5889.
- [13] S. Stagni, A. Palazzi, S. Zacchini, B. Ballarin, C. Bruno, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Monari, M. Carano, A. J. Bard., *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 695-709.
- [14] D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 208, 243–266.

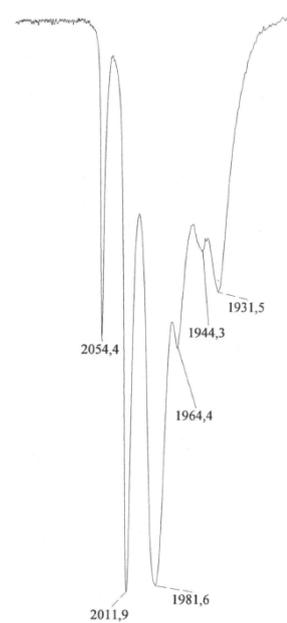


## ALLEGATI

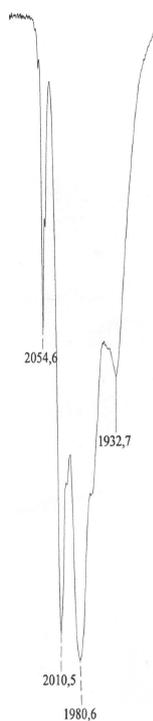
## SPETTRI IR



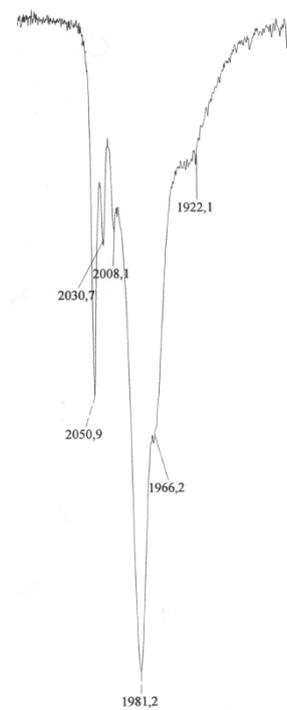
$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]$ , acetone.



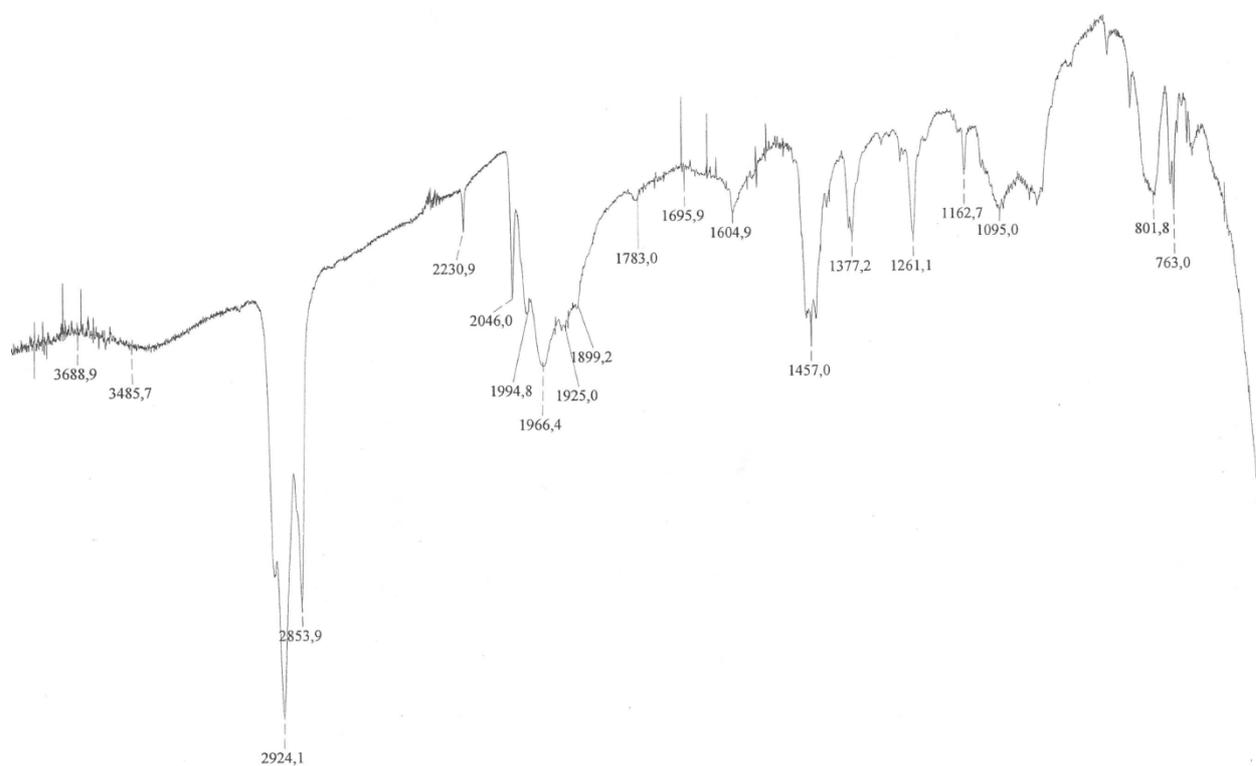
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , THF.



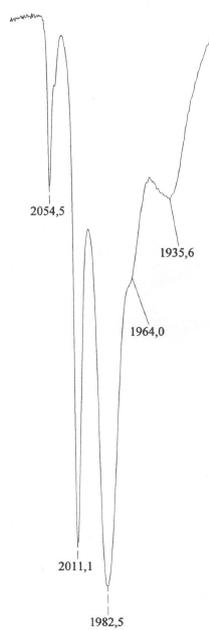
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



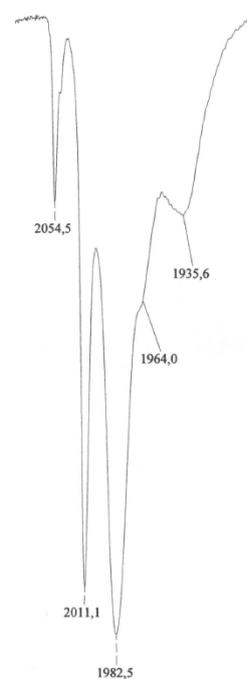
$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



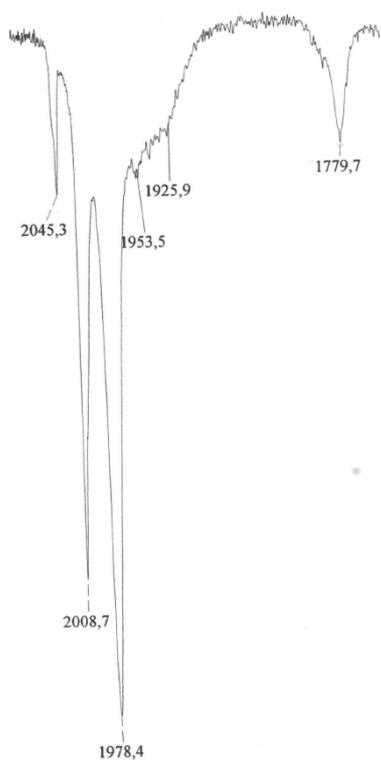
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2\{\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ , Nujol.



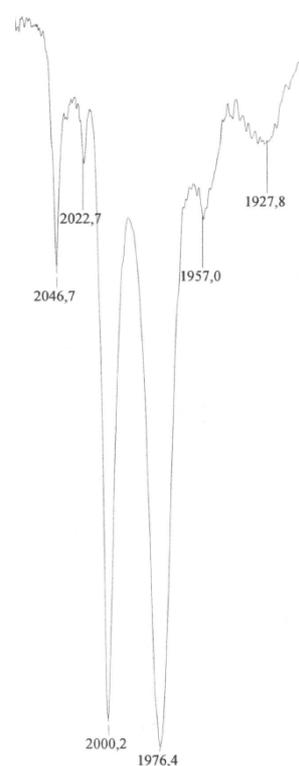
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , acetone



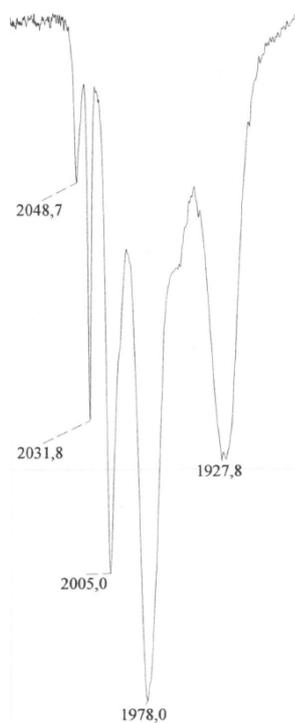
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2\{\text{Cl}[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]\}$ , acetone (grezzo di reazione).



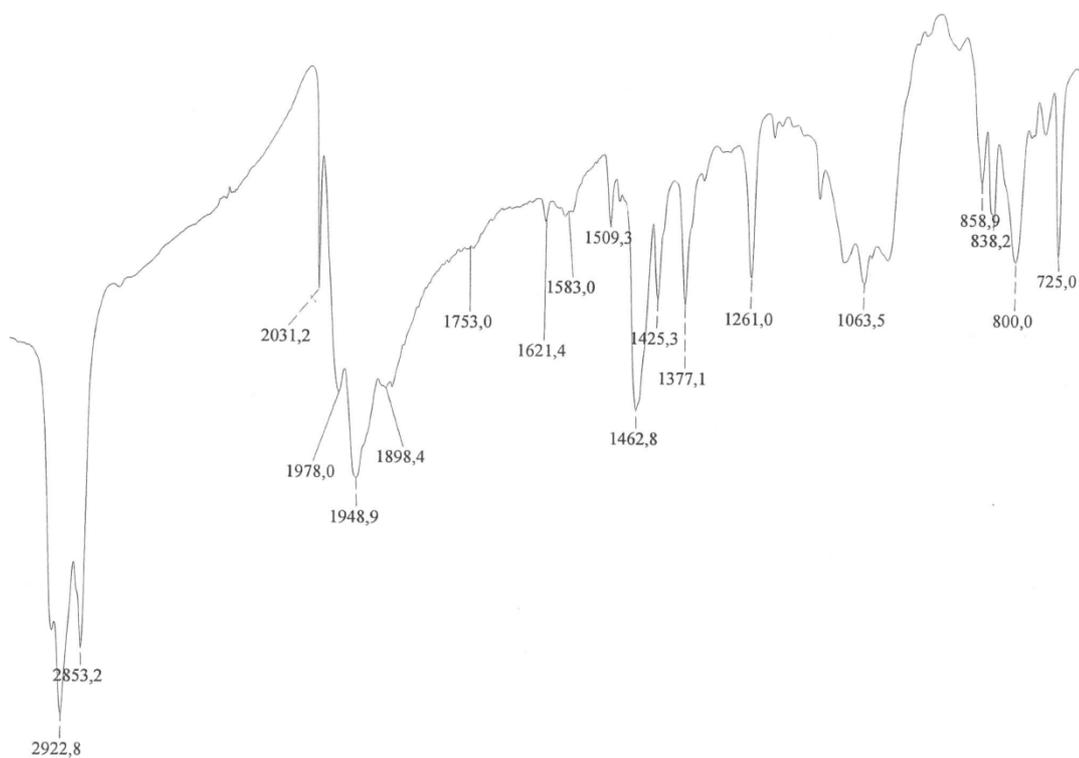
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , +Ir(ppy)<sub>2</sub>(pyrtetr),  
THF (grezzo di reazione).



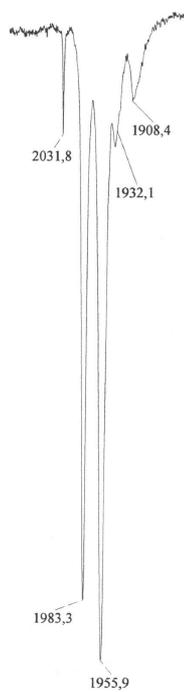
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , +Ir(ppy)<sub>2</sub>(pyrtetr)Br,  
THF (grezzo di reazione).



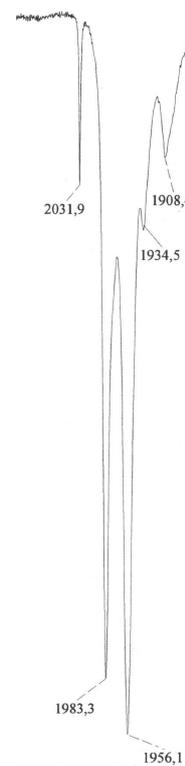
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , + Re(CO)<sub>3</sub>(byppy)z,  
THF (grezzo di reazione).



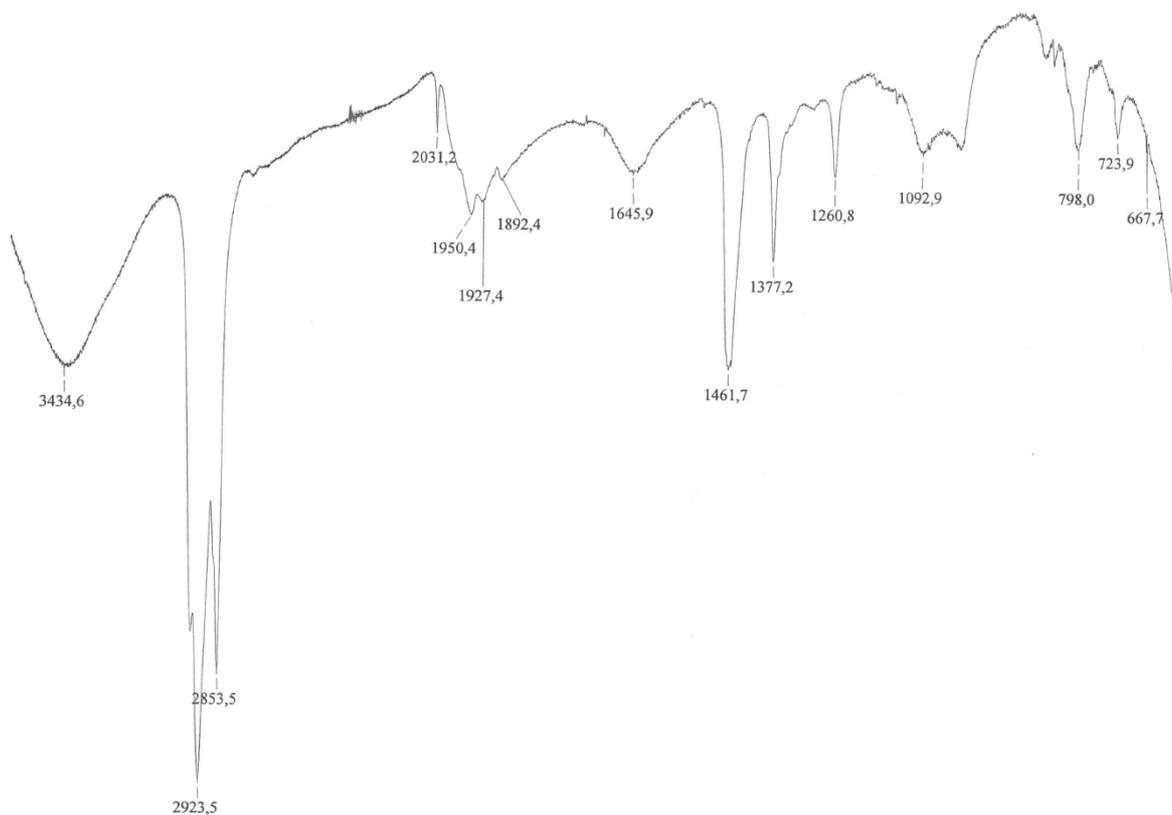
[Cu(phen)<sub>2</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)], Nujol.



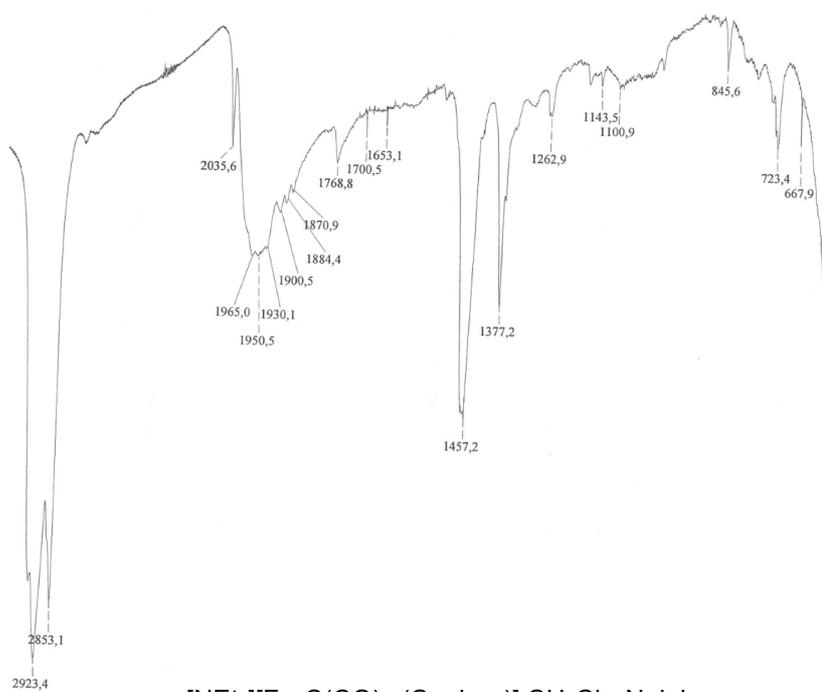
[Cu(phen)<sub>2</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)],  
cristalli, THF.



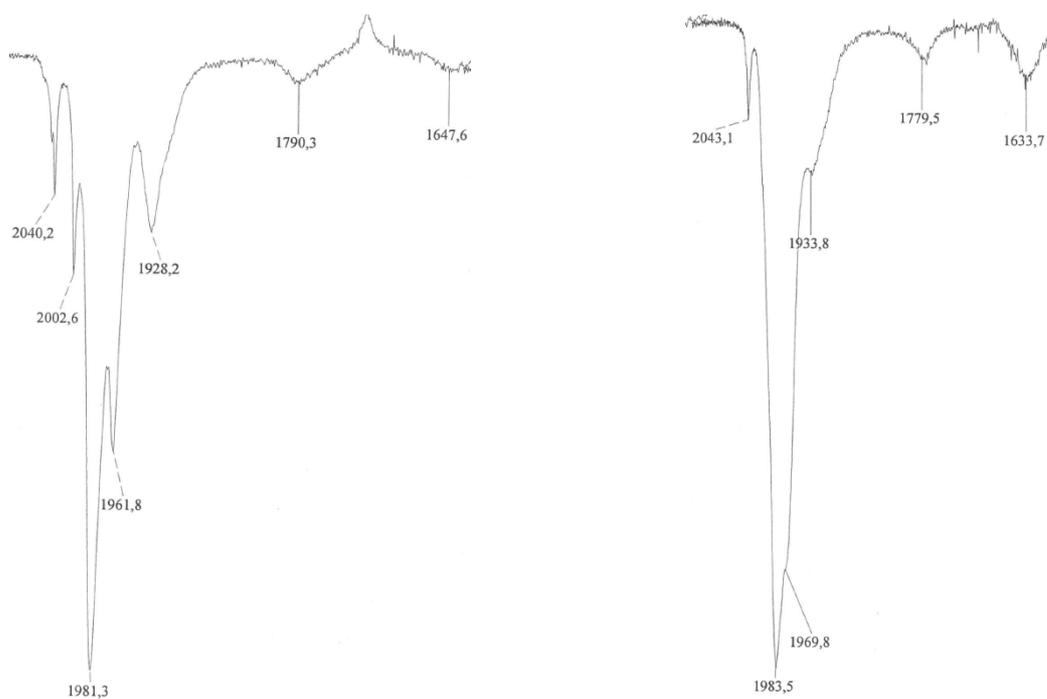
[Cu(phen)<sub>2</sub>][Fe<sub>4</sub>C(CO)<sub>12</sub>(Cuphen)],  
acque madri, THF.



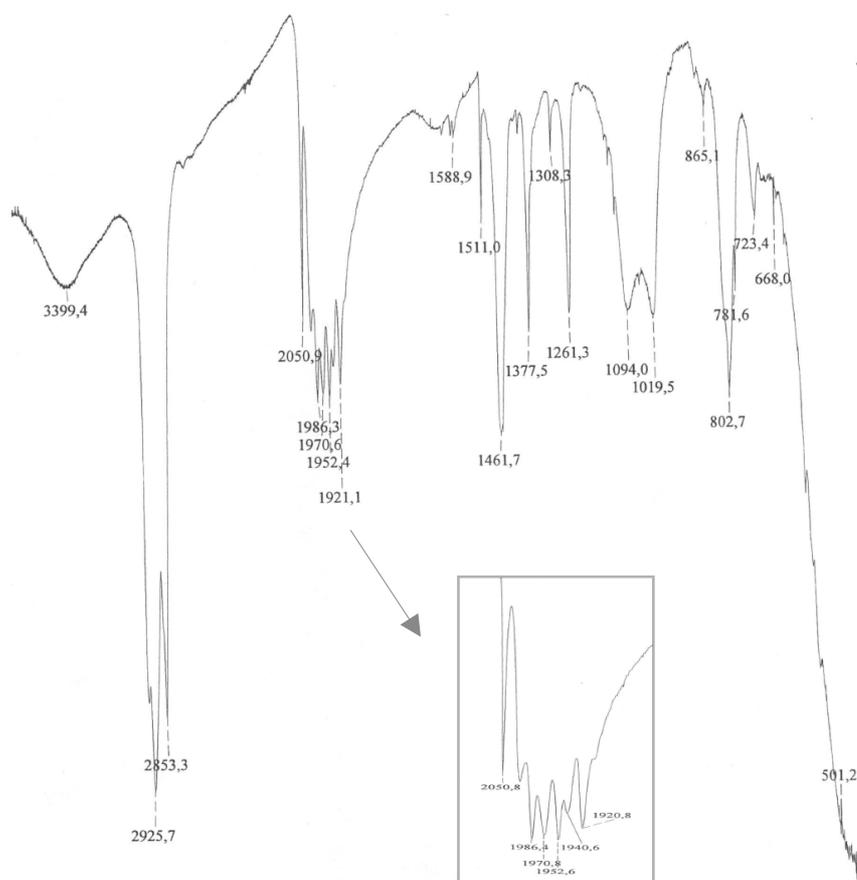
$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{Cuphen})]$ , Nujol.



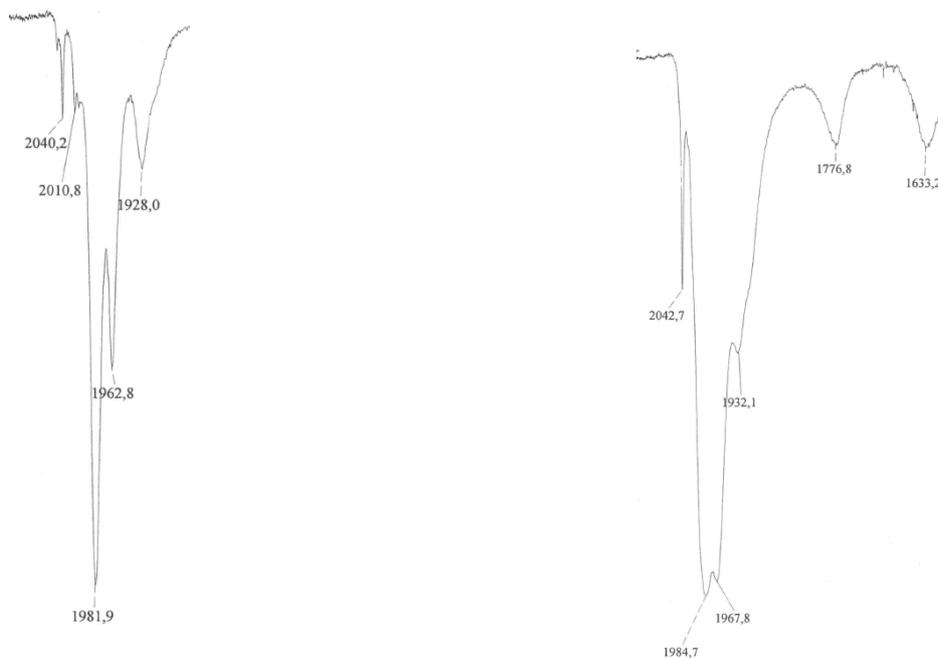
$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{Cuphen})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Nujol.



$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ , THF.

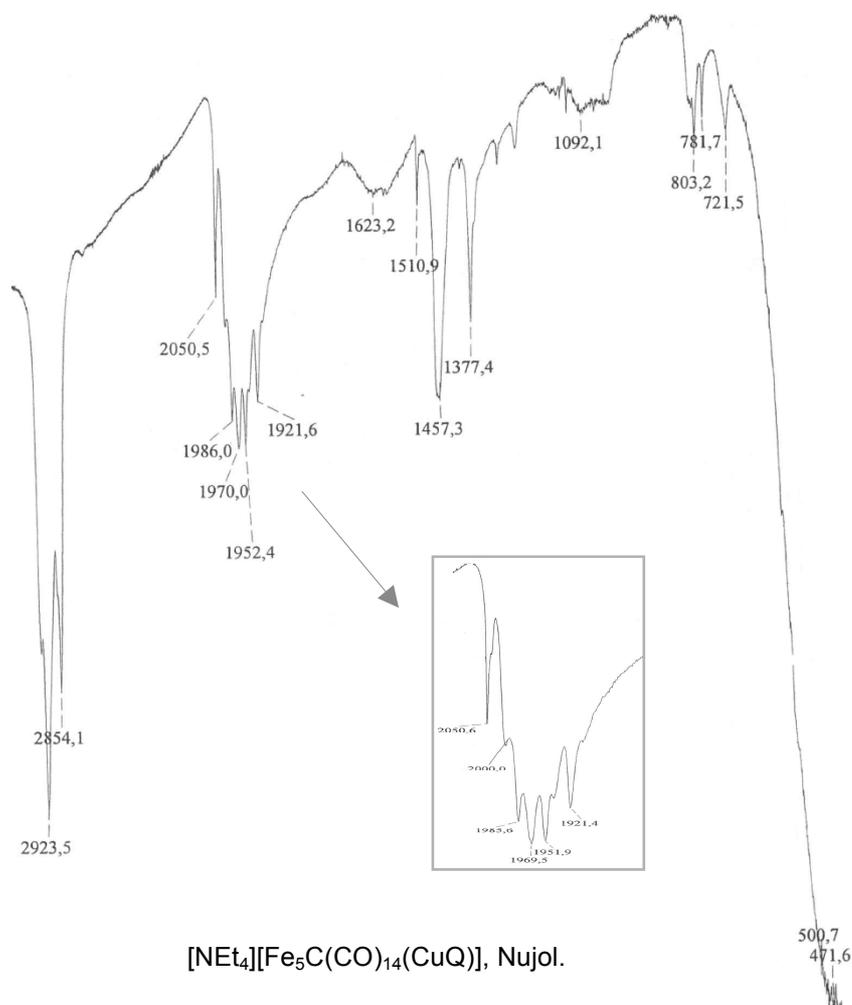


$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}(\text{CuQ})_2$ , Nujol.

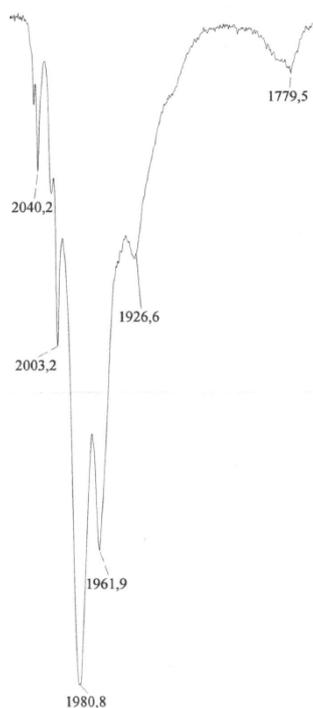


$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

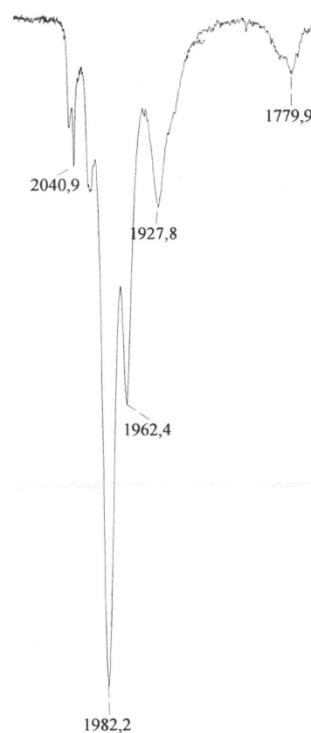
$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ , THF.



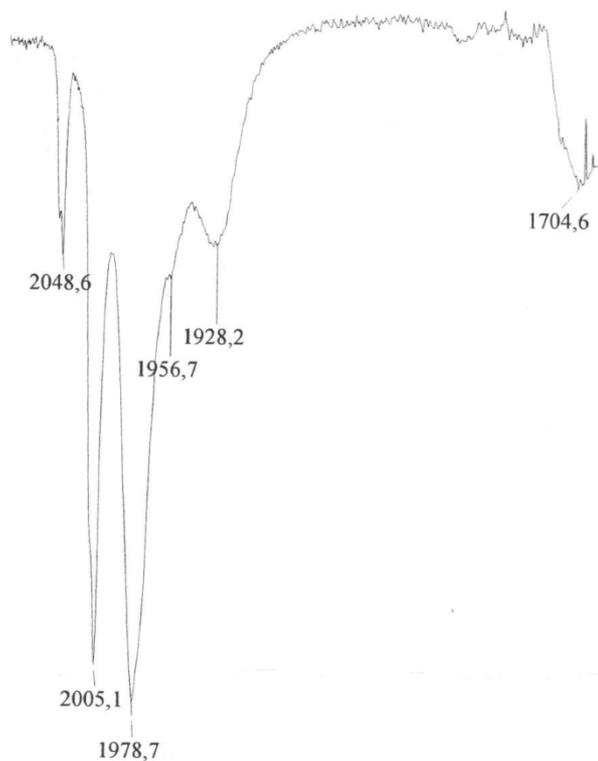
$[\text{NEt}_4][\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{CuQ})]$ , Nujol.



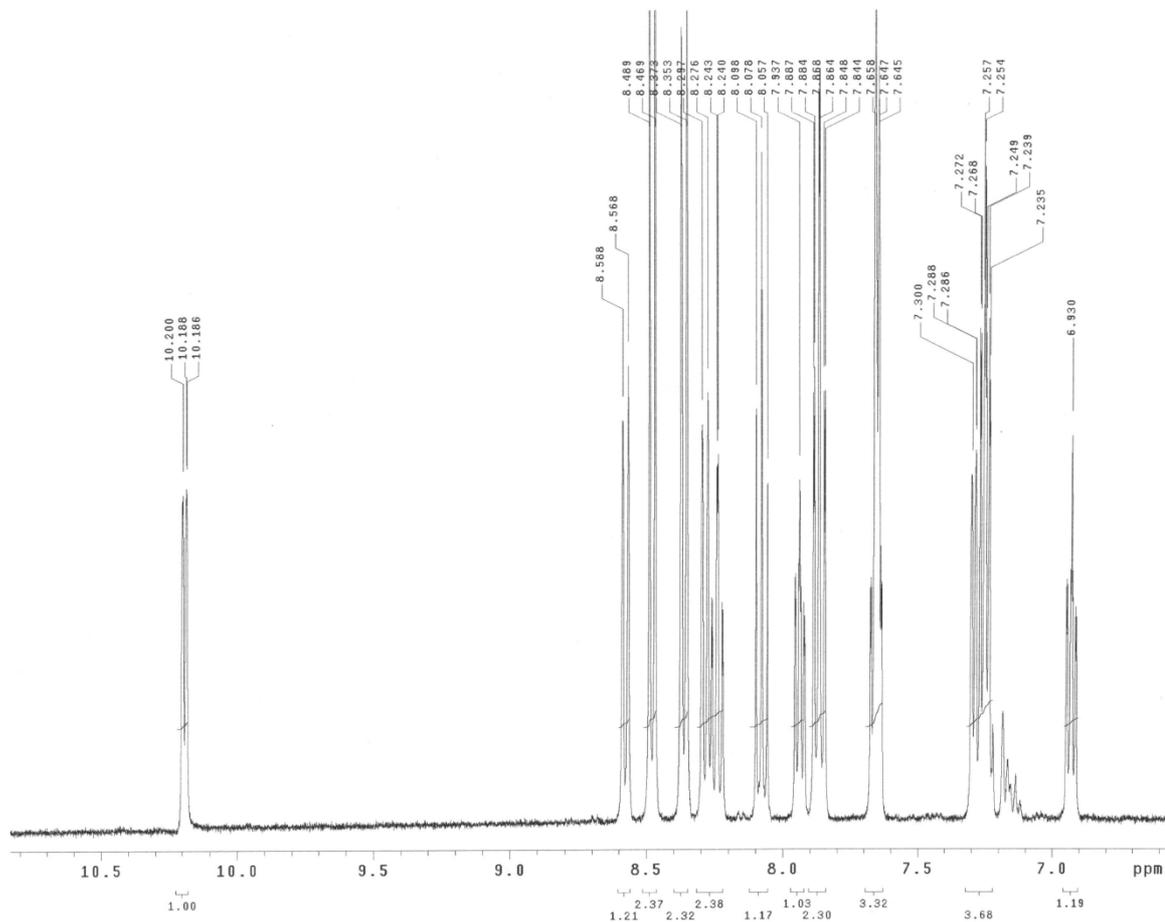
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  + L-prolina  
1:5, THF  
(grezzo di reazione)



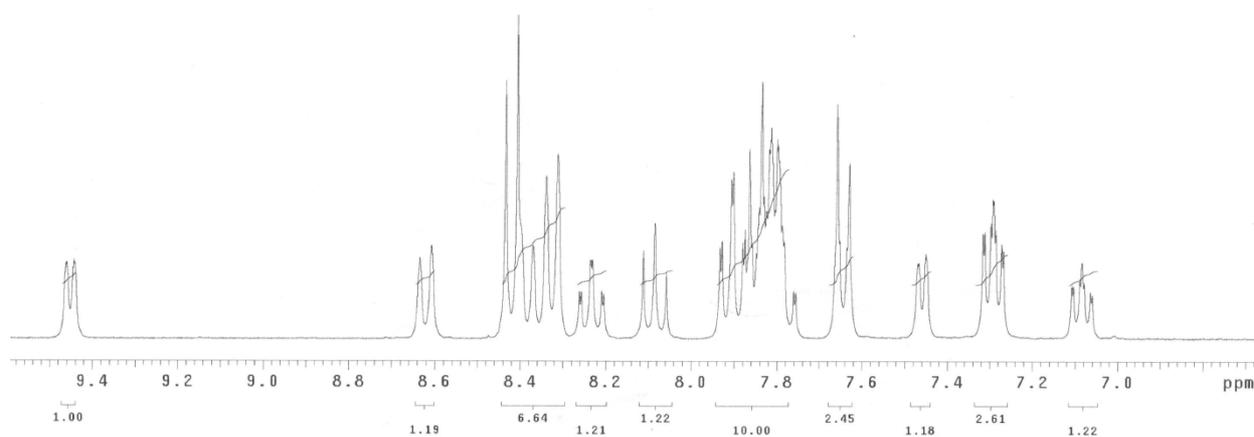
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  + L-metionina  
1:5, THF  
(grezzo di reazione)



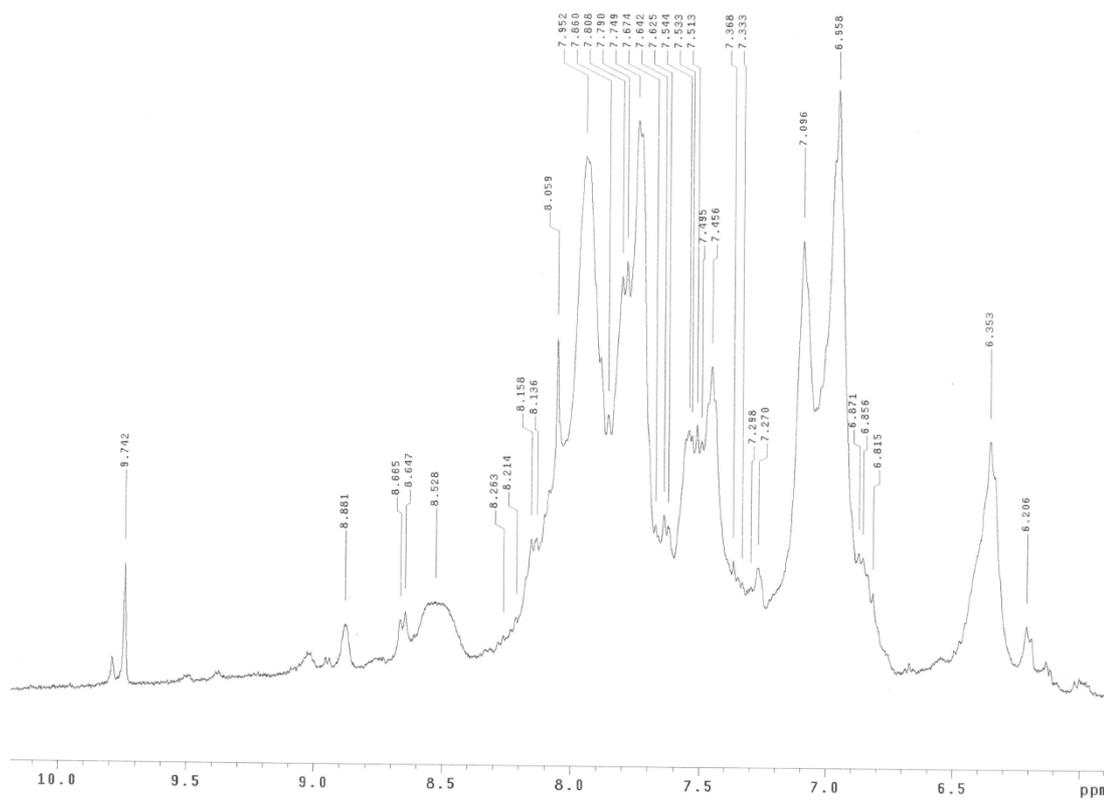
$\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  + L-guanina  
1:5, THF  
(grezzo di reazione)

**SPETTRI NMR**

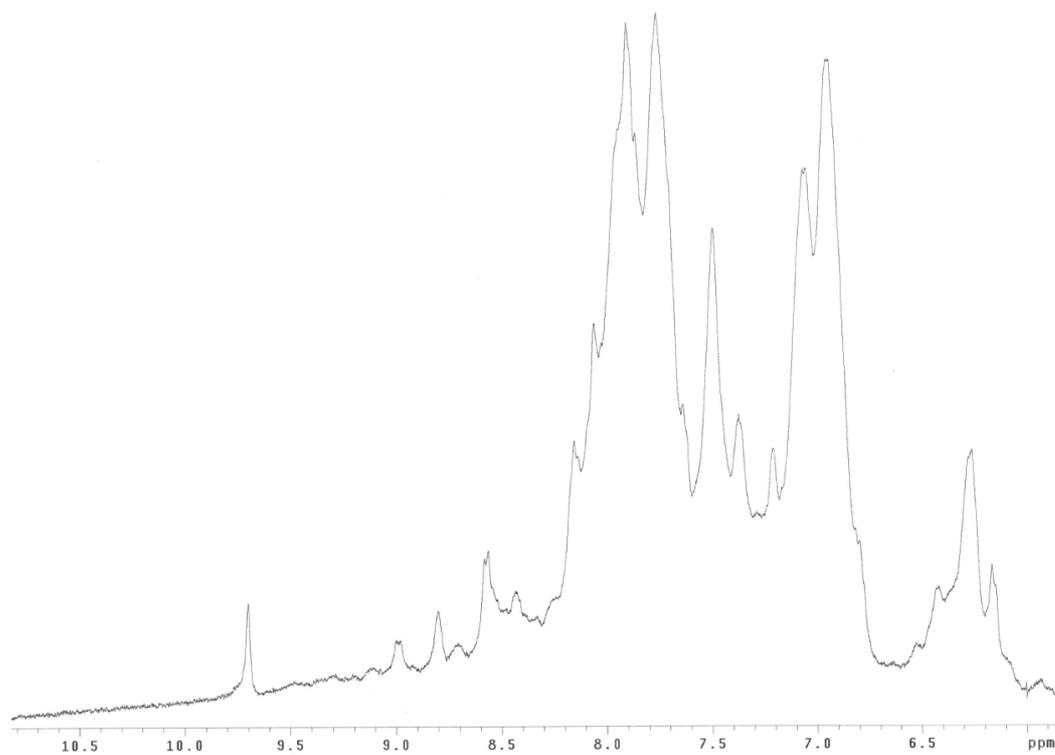
$^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]^+$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  (400 MHz).



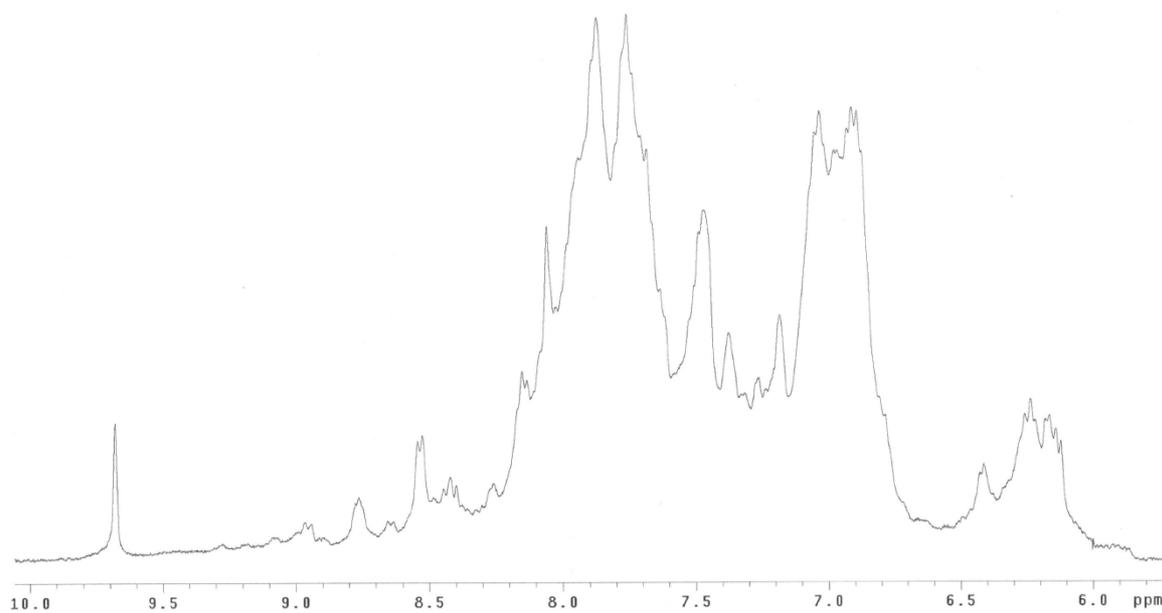
$^1\text{H}$  NMR di  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})]^+$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  (300 MHz).



$^1\text{H}$  NMR di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 + \text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pyrtetr})$ , THF (grezzo di reazione).



$^1\text{H}$  NMR di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , +Ir(ppy) $_2$ (pyrtetr), THF (grezzo di reazione).



$^1\text{H}$  NMR di  $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , +Ir(ppy) $_2$ (pyrtetr), THF (grezzo di reazione).