

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

## **Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

# Sintesi di Nanocluster Molecolari di Platino Stabilizzati da Monossido di Carbonio

Tesi di laurea sperimentale

**Candidato**

Enrico Cattabriga

**Relatore**

Prof. Stefano Zacchini

**Correlatore**

Dott. Iacopo Ciabatti

Sessione II

---

**Anno Accademico 2013-2014**

---



# Indice

<b>RIASSUNTO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Cluster carbonilici di platino</b>	<b>4</b>
<b>1.2. Decomposizione termica e bruni di Pt</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Proprietà elettrochimiche dei bruni di platino</b>	<b>9</b>
<b>2. SCOPO DELLA TESI</b>	<b>13</b>
<b>3. RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>14</b>
<b>3.1. Studio delle decomposizioni termiche dei cluster di Chini</b>	<b>14</b>
<b>3.1.1 Aspetti generali</b>	<b>14</b>
<b>3.1.2 Sintesi, struttura e proprietà redox di <math>[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}</math></b>	<b>15</b>
<b>3.1.3 Sintesi e struttura di <math>[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}</math></b>	<b>30</b>
<b>3.2 Studi dell'ossidazione di <math>[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}</math></b>	<b>32</b>
<b>3.2.1 Aspetti generali e studio NMR</b>	<b>32</b>
<b>3.2.2 Sintesi e struttura di <math>[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}</math></b>	<b>34</b>
<b>3.2.3 Sintesi e struttura di <math>[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}</math></b>	<b>37</b>
<b>4. CONCLUSIONI</b>	<b>42</b>
<b>5. PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>43</b>
<b>5.1. Sintesi di <math>[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}] \cdot \text{thf}</math></b>	<b>44</b>
<b>5.2. Sintesi di <math>[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]</math></b>	<b>45</b>
<b>5.3. Sintesi di <math>[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]</math></b>	<b>46</b>
<b>5.4. Sintesi di <math>[\text{NEt}_4][\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})_5][\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}</math></b>	<b>47</b>
<b>5.5. Sintesi di <math>[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]</math></b>	<b>47</b>
<b>5.6. Arricchimento di <math>[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]</math> con <math>^{13}\text{CO}</math></b>	<b>48</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>50</b>
<b>APPENDICE</b>	<b>52</b>



## RIASSUNTO

Questo lavoro di Tesi è diviso essenzialmente in due parti.

La prima parte consiste nello studio delle reazioni di decomposizione termica dei cluster di Chini  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) sia come sali sodici che come sali di tetraalchilammonio.

Al variare delle condizioni di reazione si ottengono vari prodotti, a volte come specie singole, ma più spesso come miscele. Tra questi sono stati individuati i prodotti già noti  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ ,  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ . Inoltre sono stati isolati e caratterizzati strutturalmente i nuovi cluster  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$ .

Nella seconda parte del lavoro di Tesi è stata studiata l'ossidazione di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  con l'acido  $\text{HBF}_4 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ . Anche questa reazione porta alla formazione di vari prodotti a seconda della quantità di acido impiegata e del tempo di reazione.

Sono state individuate al momento le specie  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$ ,  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$ ,  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . Tutte queste specie, tranne la prima, sono state caratterizzate strutturalmente.

Le nuove specie  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  mostrano delle strutture *ccp* difettive riconducibili a quella di  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . Il cluster  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  mostra invece una struttura compatta complessa ABCBA, che può essere vista come due frammenti *ccp* geminati tramite un piano di riflessione. Il cluster  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$  rappresenta un raro caso (unico per i cluster di platino) di cluster con elevata nuclearità di struttura *bcc*.

La struttura dei nanocluster molecolari ottenuti è stata determinata tramite cristallografia a raggi X su cristallo singolo e le proprietà redox di alcuni di questi cluster sono state investigate tramite voltammetria ciclica.

Il profilo della voltammetria ciclica del  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  mostra una serie di processi redox, due ossidazioni e quattro riduzioni, che indicano alcune proprietà di reversibilità chimica permettendo così di individuare una serie di cluster strettamente correlati del tipo  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{n-}$  ( $n=0-6$ ) come suggeriscono anche gli studi IR spettroelettrochimici.

Inoltre sono stati condotti studi  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  arricchito isotopicamente con  $^{13}\text{CO}$  per investigare il comportamento di questa specie durante il processo ossidativo.

## ABSTRACT

This Thesis is divided into two parts.

The first part concerns the study of the thermal decomposition reactions of Chini's clusters  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) as sodium or tetra alkylammonium salts.

Various products were obtained varying the reaction conditions, sometimes as single species, more often as mixtures of products.

Some of these products were already known such as  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ ,  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  and  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ . Moreover two new clusters have been isolated and structurally characterized, i. e.,  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  and  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$ .

In the second part of this Thesis the oxidation reaction of  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$  with  $\text{HBF}_4 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  was studied. This reaction results in the formation of mixtures of various products depending on the amount of acid and the reaction time.

The species  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3+}$ ,  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$ ,  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  and  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  have been isolated. All of them, excepted the first one, have been structurally characterized.

The new species  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  and  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  have a defective *ccp* structure resembling the structure of  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . The cluster  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  has a complex compact structure ABCBA that can be seen as two *ccp* fragments twinned by a mirror plane between them.  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$  represents a rare case (the only known for platinum clusters) of a high-nuclearity cluster possessing a *bcc* structure.

The structure of the obtained molecular nanoclusters was determined by single crystal X-ray cristallography and the redox properties of some of these clusters were investigated by cyclic voltammetry .

The cyclic voltammetric studies of  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  display a series of redox processes, two oxidations and four reductions, showing properties of chemical reversibility. It is possible to consider these processes to be monoelectronic, leading to a series of clusters  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{n-}$  ( $n=0-6$ ), as also suggested by IR spectroelectrochemical studies.

Finally  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopic studies were performed on  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$  in order to analyze the behaviour of this cluster during the oxidation process.

## 1. INTRODUZIONE

### 1.1 Cluster carbonilici di platino

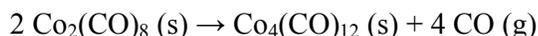
I cluster e simili composti polinucleari per lungo tempo sono stati visti come bizzarre eccezioni, seppur affascinanti, della chimica di coordinazione e considerati alla stregua di singoli sporadici casi particolari.

Tuttavia con l'avvento di nuove tecniche spettroscopiche e soprattutto della cristallografia a raggi X su cristallo singolo questo tipo di chimica si sviluppò notevolmente tanto da rendere necessaria la definizione di una precisa classe con cui identificare queste particolari specie.

Fu così che nel 1964 Cotton per differenziare quelle molecole costituite principalmente da atomi metallici legati tra loro dai complessi polinucleari, dove i centri metallici sono collegati da leganti a ponte, coniò il termine "Cluster metallico".

La scoperta dei primi composti carbonilici di un metallo risale al 1889 quando Mond osservò fenomeni di corrosione sulle valvole di nickel delle linee che trasportavano CO<sub>2</sub> negli impianti di produzione della soda. Tracce di CO presenti nel gas portavano alla formazione di Ni(CO)<sub>4</sub> e provocavano la rottura delle valvole. Successivi studi con altri metalli di transizione portarono alla scoperta dei carbonili di ferro: Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. Negli ultimi due composti sono già presenti legami diretti Fe-Fe e quindi rappresentano alcuni dei primi esempi di cluster carbonilici noti.

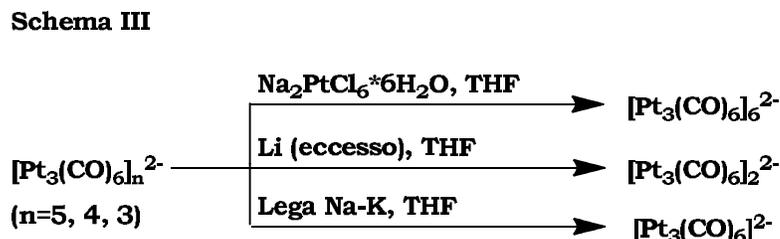
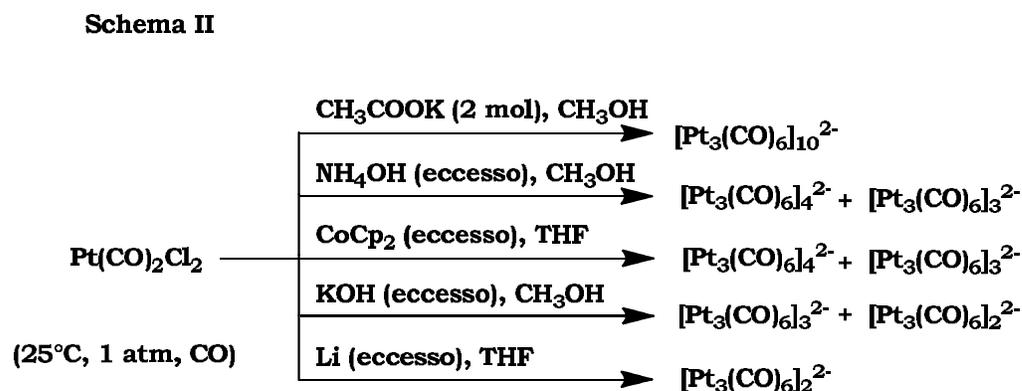
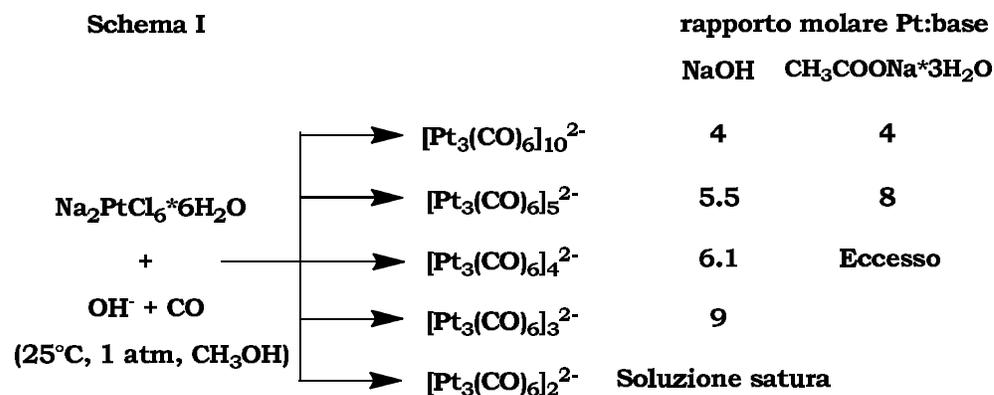
Le strategie di sintesi dei primi cluster carbonilici prevedevano la condensazione termica o fotochimica di un composto carbonilico di partenza per ottenere cluster a più alta nuclearità come, ad esempio:



Queste reazioni sono sempre endotermiche per via del fatto che i forti legami M-CO vengono sostituiti da legami M-M più deboli. L'aumento di entropia causato dalla formazione di CO gassoso comunque è più che sufficiente per compensare la diminuzione di entropia causata dalla condensazione di due molecole in una, di conseguenza queste reazioni sono favorite con l'innalzamento della temperatura.

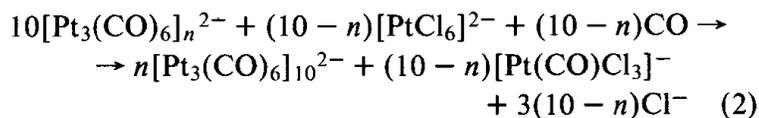
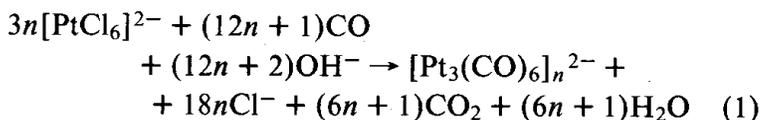
Il primo cluster carbonilico di platino venne sintetizzato nel 1969 da Booth e Chatt per idrolisi di Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in etere.<sup>[1]</sup> Il composto ottenuto venne chiamato "platino

dicarbonile" e ipotizzato avere formula  $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n^{2-}$ . Purtroppo non si riuscì mai a caratterizzare strutturalmente questo composto a causa della sua insolubilità nei solventi organici. Negli anni settanta vennero scoperti una serie di oligomeri del platino carbonile corrispondenti alla formula generale  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 1-10$ ) attraverso tre principali strategie di sintesi: l'idrolisi di  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  con alcali, la riduzione di  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  con metalli alcalini e tramite carbonilazione riduttiva di sali di Pt(IV) (Schema 1.1.).<sup>[2]</sup>



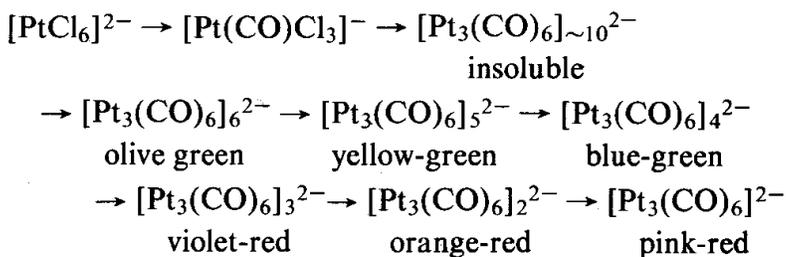
Schema 1.1. Diverse strategie per la sintesi di cluster carbonilici di platino.

La reazione di carbonilazione riduttiva dell'esacoloro platinato  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  è di gran lunga la più conveniente data la facile reperibilità e l'ottima solubilità di sali come  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  in solventi alcolici. Questa reazione procede secondo un processo autocatalitico (Schema 1.2) e a seconda delle condizioni sperimentali può portare a diversi prodotti (schema 1.3)



$$(n = 3, 4, 5, 6)$$

Schema 1.2. Reazione di carbonilazione riduttiva in ambiente alcalino (1) e il processo autocatalitico (2) di  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .



Schema 1.3. I diversi cluster ottenuti dalla carbonilazione riduttiva di  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .

Tramite reazioni di ossidazione condotte in atmosfera di CO è possibile convertire i cluster a nuclearità più bassa in oligomeri più grandi con l'utilizzo di agenti ossidanti come  $\text{H}^+$  o  $\text{Pt}^{2+}$ ; Al contrario per riduzione con NaOH o Na/naftalene, sempre sotto atmosfera di CO, si provoca una diminuzione della nuclearità del cluster.

Un altro metodo per ottenere cluster carbonilici del tipo  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  si basa sullo sfruttamento di reazioni di comproporzionamento tra quantità stechiometriche di oligomeri  $[\text{Pt}_{3\{n+1\}}(\text{CO})_{6\{n+1\}}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{3\{n-1\}}(\text{CO})_{6\{n-1\}}]^{2-}$ . Un esempio è la sintesi del  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  da quantità stechiometriche di  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ .<sup>[3]</sup>

Con il diffondersi delle tecniche di diffrattometria a raggi X e di diffrattometri a cristallo singolo sempre più potenti è stato possibile caratterizzare strutturalmente tutti i cluster di tipo  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  con  $n = 2-8$ .<sup>[5-8]</sup>

Questi cluster sono stati nominati "cluster di Chini" e sono costituiti da unità triangolari di  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3$  disposte una sopra l'altra lungo uno pseudo asse  $C_3$  (Figura 1.1). Lo stesso "platino carbonile" ( $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_{\sim 10}^{2-}$ ) si suppone essere costituito da una miscela di oligomeri  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  con un numero medio di dieci unità  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]$  impilate.<sup>[1]</sup>

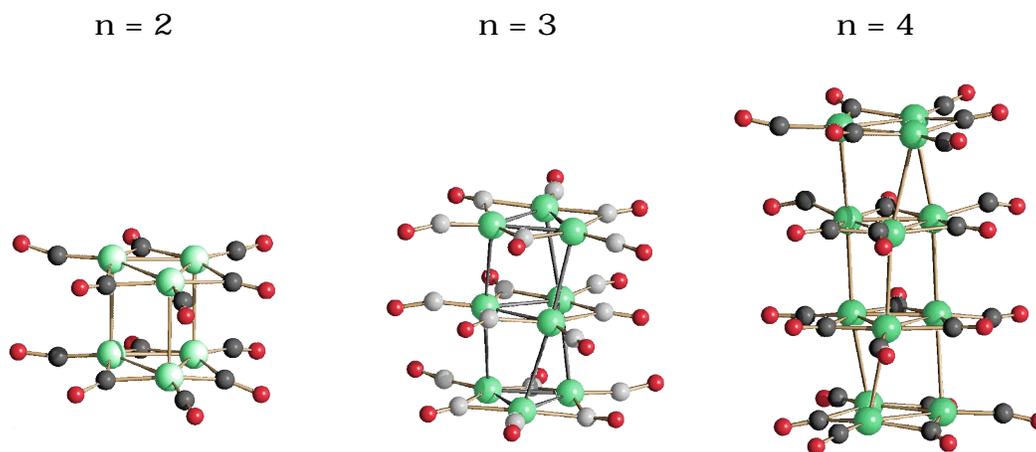


Figura 1.1. Da sinistra, i cluster di Chini  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ .

## 1.2 Decomposizione termica e bruni di Pt

Il riscaldamento a riflusso dei cluster di Chini è sistema noto da tempo per sintetizzare cluster a nuclearità maggiori caratterizzati da un basso rapporto CO:Pt e da un colore marron scuro. Da cui il nome "bruni di platino".

Concettualmente è un processo molto semplice. I cluster di Chini presentano un numero di CO doppio rispetto al numero di atomi di platino e questo permette ai cluster appartenenti a questa classe di "crescere" come lunghe catene di triadi di platino sovrapposte. Tramite riscaldamento, parte dei CO viene rimossa e il cluster si vede costretto a ricercare nuova stabilità aumentando le interazioni metallo-metallo tramite processi di condensazione. Per questo motivo durante la degradazione termica avvengono diversi fenomeni di aggregazione e una parte degli atomi di platino del cluster spesso diventa completamente interstiziale.

I cluster appartenenti alla classe dei bruni di platino suscitano molto interesse in virtù delle loro proprietà redox e del fatto che si possono considerare come nanoparticelle

ultrapiccole e perfettamente monodisperse. I bruni infatti si pongono al confine tra la categoria dei colloidali e i composti molecolari (Figura 1.2) rendendo possibile la caratterizzazione precisa della loro struttura che può essere quindi messa in relazione con le loro proprietà chimiche e fisiche.

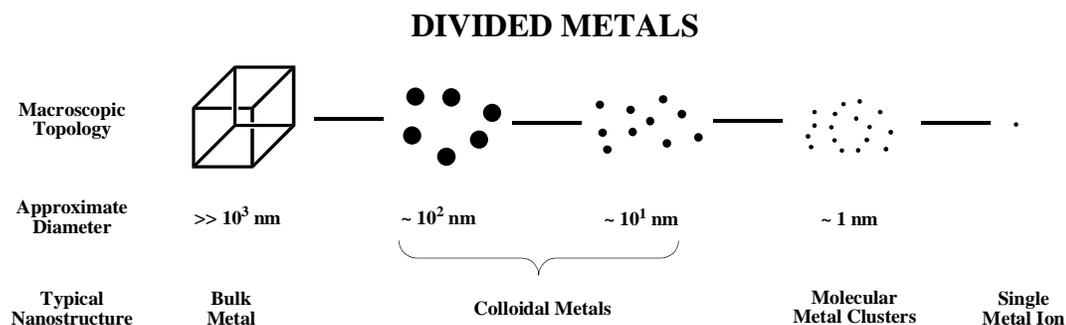
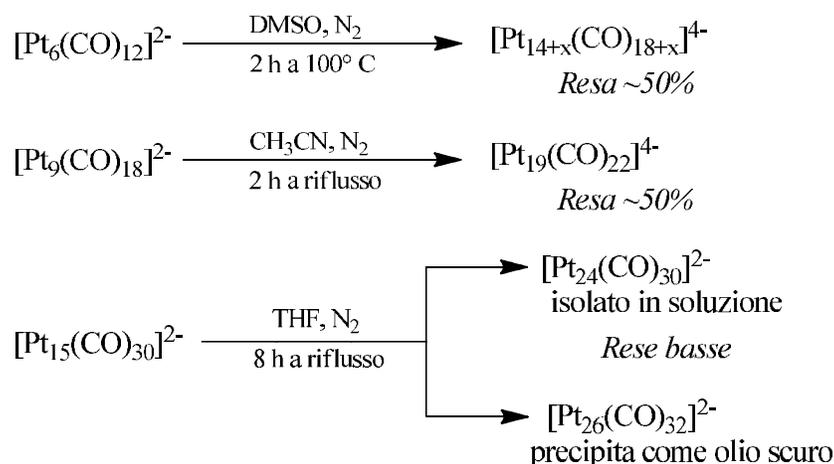


Figura 1.2. I cluster metallici si pongono tra i metalli colloidali e gli ioni metallici.

Le reazioni di decomposizione termica dei cluster di Chini descritte in letteratura sono essenzialmente tre (Schema 1.4).

Nel caso delle specie più ridotte,  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ , il loro riscaldamento porta in maniera selettiva alla formazione delle specie  $[\text{Pt}_{14+x}(\text{CO})_{18+x}]^{4+}$  ( $x=0-1$ ) e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ . Al contrario, la degradazione termica di  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  porta ad una miscela di prodotti, tra cui sono stati isolati  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ .



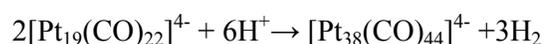
Schema 1.4. Reazioni di degradazione termica di alcuni cluster di Chini.

Più in generale, studi precedenti hanno mostrato come decomposizioni termiche

dei cluster di Chini  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  con  $n \geq 4$  non presentano una buona selettività e danno luogo alla formazione di diverse miscele di composti a seconda delle condizioni sperimentali come, ad esempio, solvente e controione utilizzati.

Le varie specie prodotte durante la degradazione termica presentano evidenti problematiche di separazione, oltre che di selettività e di basse rese. Queste difficoltà nelle loro sintesi può dipendere dal fatto che si tratta di specie ad elevata nuclearità che si trovano al limite strutturale e dimensionale con i colloidali di platino, diminuendo la probabilità di ottenere prodotti puliti in forma cristallina.

È inoltre noto come ossidando  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  con forte eccesso di  $\text{H}^+$  si ottiene la specie a maggiore nuclearità,  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{4-}$ , formalmente secondo la reazione:



In realtà, come verrà dimostrato in questa Tesi, la reazione è molto più complessa, dando origine a parecchie specie intermedie se si opera in difetto di acido.

La caratterizzazione strutturale di questi composti tramite diffrattometria a raggi X, ha evidenziato la particolarità dei cluster di platino di arrangiarsi secondo impaccamenti diversi tra loro a seconda del diverso numero di atomi che li compongono, del diverso numero di leganti e, probabilmente, anche a causa delle diverse condizioni sperimentali durante la loro sintesi.

In particolare,  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  mostra una struttura pentagonale prismatica centrata con simmetria  $D_{5h}$ .<sup>[9]</sup> Al contrario  $[\text{Pt}_{14+x}(\text{CO})_{18+x}]^{4-}$  possiede invece una struttura cubica centrata (*bcc*) anche se estremamente distorta.

Infine gli altri bruni di platino adottano strutture compatte (*ccp*) nel caso di  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^2$  (Figura 1.3) mentre  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$  è di tipo *hcp*.<sup>[10,11]</sup>

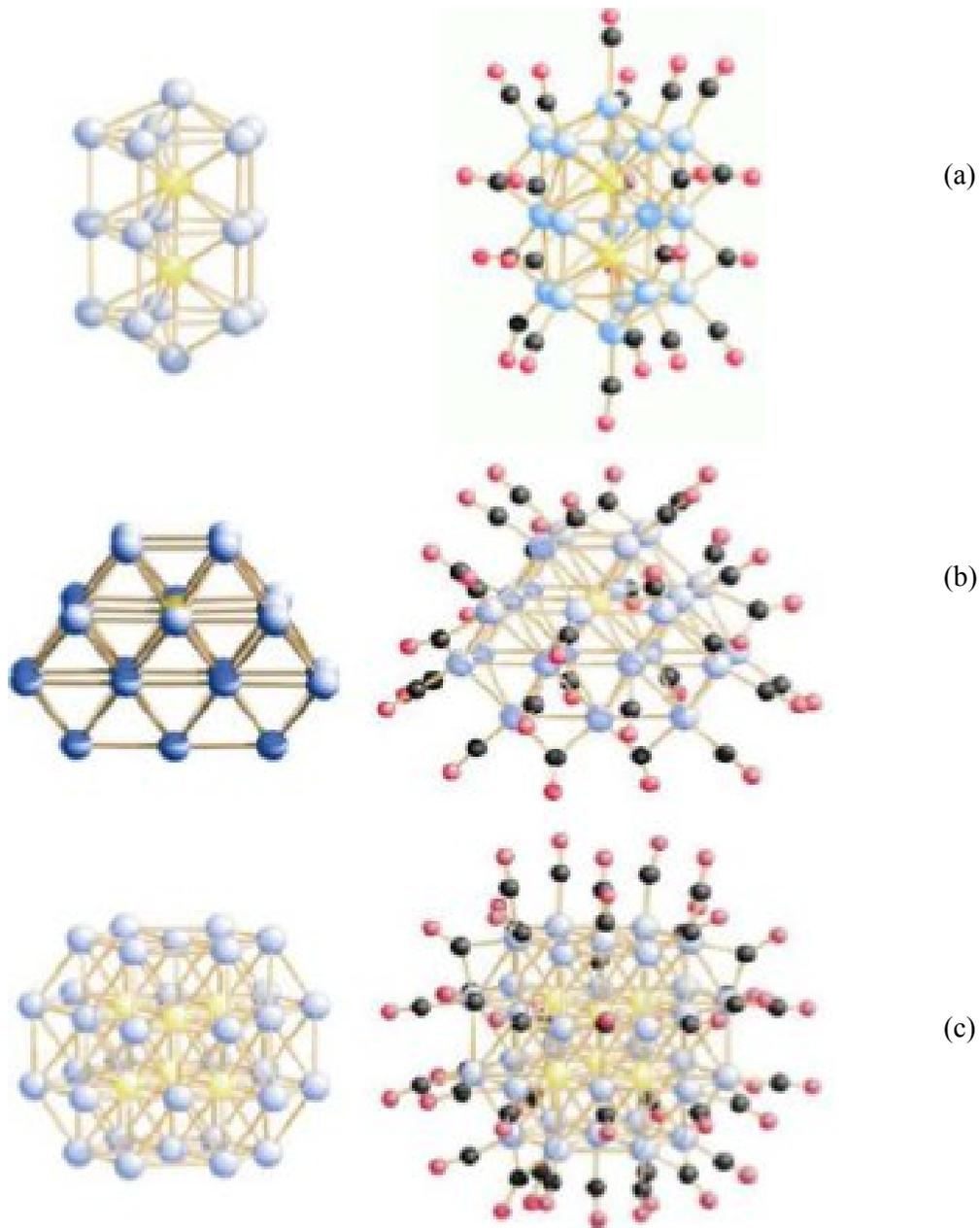


Figura 1.3. Le strutture ai raggi X dei cluster  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$  (a),  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  (b),  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  (c) e dei rispettivi cuori metallici.

### 1.3 Proprietà elettrochimiche dei bruni di platino

I bruni di platino, nonostante le evidenti difficoltà di sintesi, posseggono interessanti proprietà redox.<sup>[10,12]</sup>

I cluster metallici che posseggono un cuore metallico confinato da uno strato di leganti, infatti, potrebbero essere degli ottimi candidati come componenti nanoelettronici per l'immagazzinamento di dati in quanto si possa considerare, in linea di principio, come piccoli condensatori costituiti da un centro metallico e uno strato esterno di leganti

idealmente isolanti.<sup>[13-21]</sup>

Ovviamente le similitudini morfologiche da sole non bastano. Questi potenziali condensatori per essere considerati tali devono anche disporre di una serie di caratteristiche elettrochimiche quali: la capacità di accettare e di rilasciare reversibilmente elettroni mantenendo invariata la loro struttura originale; avere il cuore metallico efficacemente isolato dai carbonili per impedire lo scambio intermolecolare di elettroni; avere le dimensioni nella scala dei nanometri in modo da interagire come molecole singole piuttosto che con gruppi di molecole.<sup>[20-22]</sup>

Per questi motivi è di primaria importanza stabilire le proprietà redox dei cluster carbonilici, l'eventuale presenza di processi redox reversibili e la stabilità delle forme ossidate e/o ridotte.<sup>[23]</sup>

Gran parte dei bruni di platino noti, quali  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  mostrano diversi processi redox reversibili sia in ossidazione che in riduzione, candidandosi come veri e propri nano condensatori molecolari.

Ad esempio  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  è in grado di acquistare reversibilmente fino a 4 elettroni (Figura 1.4), perderne uno o anche arrivare irreversibilmente fino a  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^0$ .

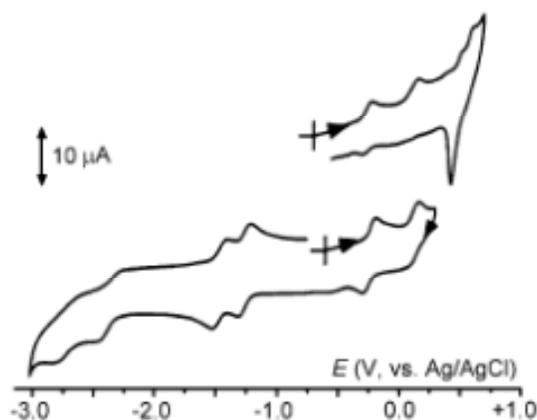


Figura 1.4. Voltammetria ciclica di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ .<sup>[12]</sup>

L'analisi sistematica di cluster a nuclearità crescente evidenzia come il rapporto CO/M generalmente diminuisca con l'aumentare della nuclearità e le interazioni M-M diventino via via più significative delle M-CO rendendo la coordinazione del cuore del cluster sempre più simile a quella del metallo bulk.<sup>[13,23]</sup>

L'aumento delle interazioni M-M porta alla metalizzazione del cuore del cluster

indipendentemente dalla struttura adottata di partenza. Da un punto di vista teorico, questo corrisponde ad una transizione dello stato elettronico del cluster da una situazione in cui gli elettroni occupano livelli discreti ad una in cui questi sono via via sempre più delocalizzati man mano che la nuclearità aumenta.<sup>[24]</sup> In altre parole, il gap HOMO-LUMO diminuisce con la nuclearità e questo porta alla formazione di un continuo di livelli energetici e alla creazione di vere e proprie bande che conferiscono le proprietà redox e di multivalenza. Possiamo, quindi, prevedere che al crescere della nuclearità del cluster, il suo cuore metallico passi da isolante a semiconduttore, ed infine, a conduttore.

Un cluster molecolare è definito multivalente se può compiere diversi processi redox reversibili senza alcun drastico cambiamento strutturale. Queste capacità possono derivare da una metallizzazione del cuore del cluster o dal verificarsi di opportune condizioni ad hoc, come l'isolamento sterico da parte dei leganti.<sup>[13]</sup>

All'aumentare della nuclearità le proprietà di multivalenza sono sempre più comuni in virtù di un gap HOMO-LUMO abbastanza piccolo da permettere l'utilizzo di orbitali non-leganti o debolmente antileganti.

Tramite sistematiche analisi elettrochimiche mediante voltammetria ciclica di diversi cluster metallici a nuclearità crescente si può notare come il gap tra le coppie redox diminuisce con l'aumentare della nuclearità del cluster indicando la progressiva metallizzazione (Figura 1.5).

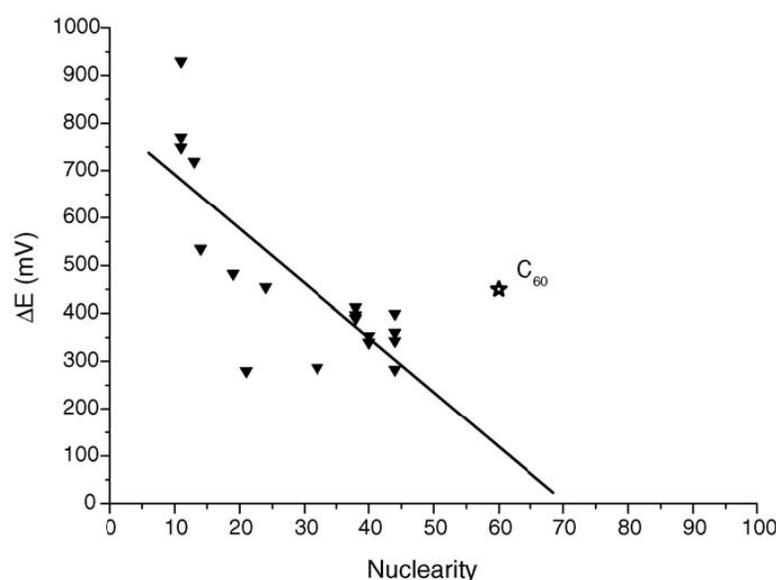


Figura 1.5. Dati sperimentali sulla separazione media delle coppie redox in funzione della nuclearità del cluster, la stella rappresenta il valore medio delle coppie redox consecutive del C<sub>60</sub>.<sup>[25]</sup>

Per estrapolazione si potrebbe prevedere che a nuclearità vicine a 70 il gap tra le coppie redox divenga praticamente nullo, indicando una completa metallizzazione.

Le specie investigate finora, quindi, essendo al di sotto di questa possibile soglia, posseggono ancora una natura di semiconduttori. Questo è già sufficiente nella maggioranza dei casi a conferire ai cluster a più elevata nuclearità proprietà redox e di multivalenza, come nel caso dei bruni del platino.

## 2. SCOPO DELLA TESI

Questo lavoro di Tesi è diviso essenzialmente in due parti.

La prima parte consiste nello studio delle reazioni di decomposizione termica dei cluster di Chini  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) sia come sali sodici che come sali di tetraalchilammonio.

Si era infatti visto in passato come tali reazioni potessero portare a specie ad elevata nuclearità e povere di CO, i cosiddetti bruni di platino.

Si cercherà di investigare tali reazioni in diverse condizioni sperimentali al fine di ottenere nuove specie. In particolare, verranno prese in considerazione specie a diverso grado di ossidazione (diverso valore di  $n$ ) e anche loro miscele.

Nella seconda parte del lavoro verrà studiata nel dettaglio l'ossidazione di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{2-}$  con acidi. Per lungo tempo si era pensato che l'unico prodotto di questa reazione fosse  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ , ma i nostri studi hanno dimostrato che la reazione è più complicata. Abbiamo quindi cercato di individuare e caratterizzare i diversi intermedi di reazione che si ottengono variando le quantità di acido e/o il tempo di reazione.

Tutte le specie isolate sono state caratterizzate mediante spettroscopia IR e studi strutturali mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Questo al fine di determinare eventuali relazioni strutturali tra i vari bruni di platino.

Le specie fino ad ora note, infatti, mostravano strutture alquanto diverse tra loro, quali *bcc*, *ccp*, *hcp* e pentagonali prismatiche. Si è inoltre cercato di determinare le proprietà redox di alcuni dei nuovi cluster ottenuti tramite studi di voltammetria ciclica condotti in collaborazione con l'Università di Pisa (Dott.ssa Tiziana Funaioli).

Infine sono stati condotti alcuni studi  $^{13}\text{C}$  NMR su campioni di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  arricchiti con  $^{13}\text{CO}$  al fine di meglio comprendere i primi stadi della sua ossidazione.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1 Studio delle decomposizioni termiche dei cluster di Chini

##### 3.1.1 Aspetti generali

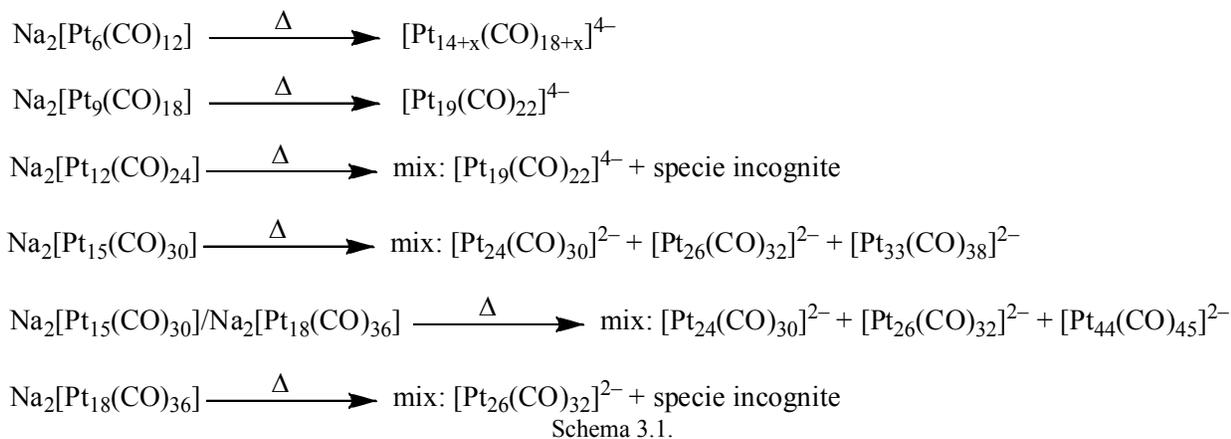
Come detto nell'introduzione, la degradazione termica dei cluster di Chini, accomunati dalla formula generale  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 2-6$ ), porta alla formazione di specie povere di CO, detti bruni di platino.

Studi precedenti avevano mostrato come scaldando a riflusso  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  in metanolo in presenza di un eccesso di NaOH si ottenesse la specie  $[\text{Pt}_{14+x}(\text{CO})_{18+x}]^{4-}$  ( $x = 0-1$ ). Lo stesso composto può essere ottenuto riscaldando  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$  in DMSO. Queste reazioni però, mostrano alcuni problemi di riproducibilità.

Al contrario, la decomposizione termica di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  come sale di tetraalchilammonio in acetonitrile porta selettivamente alla formazione di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ , la cui reattività verrà studiata nel paragrafo 3.2. Infine, riscaldando a riflusso  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]$  in THF si ottiene una miscela di  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ .

Si è quindi studiato in maniera sistematica la reazione termica dei sali sodici  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in metanolo a riflusso.

Nel caso di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  si ottiene  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  come nella reazione in acetonitrile. Al contrario, il trattamento termico di specie più ossidate ( $n \geq 4$ ) porta a miscele di composti (Schema 3.1).



Tra questi, al momento, sono state individuate le specie già note  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ , e le nuove specie  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  esaminate nei paragrafi seguenti.

Il  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  si può ottenere dalla decomposizione termica di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]$  in metanolo. Dopo il work-up è stato estratto in acetone  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]$ . Al contrario  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  è stato ottenuto riscaldando a riflusso una miscela di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]$  e  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]$ . Anche in questo caso,  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]$  è stato estratto in acetone dopo work-up della miscela.

In entrambi i casi lavando il grezzo di reazione con THF si ottiene  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ .

Infine la decomposizione termica di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]$  in metanolo a riflusso ha portato ad isolare, dopo work-up,  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]$ , solubile in THF. Gli altri prodotti non sono stati al momento identificati.

Si può, quindi, concludere che la decomposizione termica delle specie  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n \geq 5$ ) porti alla formazione di  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e/o  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$  (solubili come sali di  $[\text{NEt}_4]^+$  in THF) e di altre specie solubili in acetone quali  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$ .

La decomposizione termica di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$  non è, al momento, completamente chiara.

In tutti i casi, le reazioni termiche dei sali sodici dei cluster di Chini in metanolo risultano essere complicate dal fatto che diverse quantità di NaOH possono essere presenti nell'ambiente di reazione. Questo rende tali reazioni non facilmente riproducibili.

### 3.1.2 Sintesi, struttura e proprietà redox di $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$

Di seguito è presentata la sintesi e la struttura molecolare del cluster  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  che presenta una struttura *ccp* difettiva. Un'analisi dettagliata della struttura mostra come la deformazione avvenga in corrispondenza dei difetti nel tentativo di “ripararli” e quindi stabilizzare il cluster.

Il composto presentato è stato ottenuto con rese moderate (circa del 23% del Pt utilizzato) tramite riscaldamento a riflusso di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  e precipitato come sale di  $[\text{NEt}_4]^+$ . Il  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  è stato estratto in acetone dal grezzo di reazione, dopo aver lavato con THF per separare eventuali sottoprodotti, come il  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ .

La struttura, che è stata completamente determinata tramite cristallografia a raggi X, è  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}] \cdot \text{THF}$ , ottenuto per lenta diffusione in n-esano in una soluzione di acetone/THF in cui era disciolto il cluster. Questi cristalli hanno mostrato gli stretching dei CO terminali a  $2027(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$  e dei CO a ponte a  $1792(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$  facendo l'IR in nujol. Si è inoltre eseguito l'IR in solventi organici polari in grado di disciogliere i cristalli, come l'acetone, presentando sempre le bande  $\nu(\text{CO})$  a  $2039(\text{s}), 1850(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ .

La struttura molecolare del cluster  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  è costituita da un cuore metallico con struttura *ccp* difettiva, circondato da 38 leganti CO (Figura 3.1).

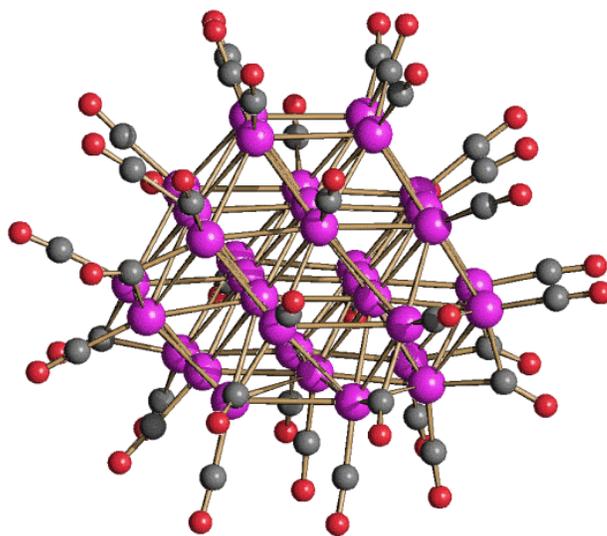


Figura 3.1. Struttura molecolare di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ . In viola sono raffigurati gli atomi di Pt, in grigio i C e in rosso gli O.

La struttura del cuore metallico di questo cluster deriva da quella del  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  (Figura 3.2 c). Questo è costituito da un ottaedro troncato di frequenza tre, composto da cinque strati lungo la direzione (100) che comprendono 4, 9, 12, 9 e 4 atomi, rispettivamente.

Il cuore metallico di  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  presenta una struttura *ccp* praticamente perfetta con tutte le distanze Pt-Pt comprese in un intervallo ristretto ( $2.745(3) \text{ \AA}$  -  $2.9036(17) \text{ \AA}$ ). Un ottaedro ( $\text{Pt}_6$ ) è completamente inglobato nella struttura del  $\text{Pt}_{38}$ . Il cuore del  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  si può ricavare dal  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  rimuovendo uno dei due strati esterni  $\text{Pt}_4$  e un altro atomo dallo strato adiacente  $\text{Pt}_9$ .

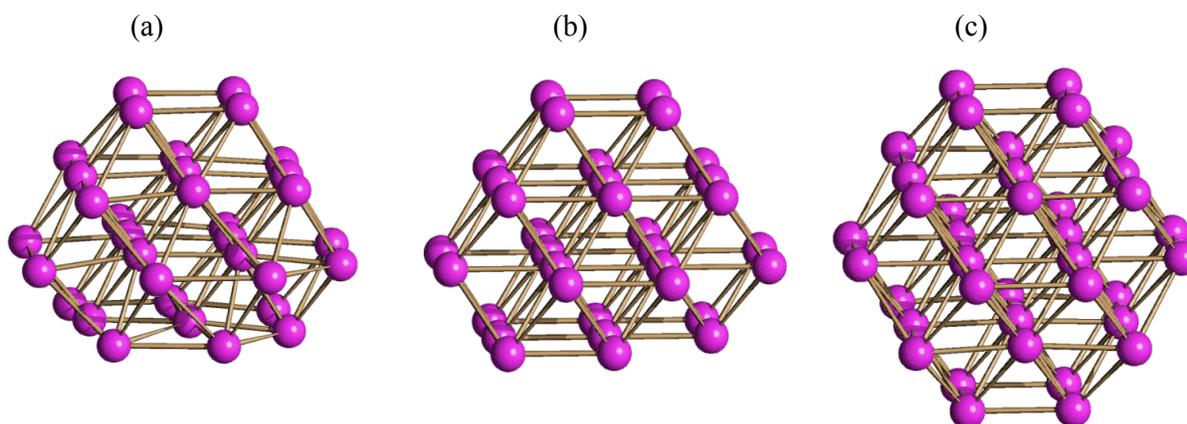


Figura 3.2. Vista lungo (100) di (a) il cuore  $\text{Pt}_{33}$  di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ , (b) un frammento idealizzato *ccp*  $\text{Pt}_{33}$ , (c) il cuore  $\text{Pt}_{38}$  di  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ .

Lungo l'asse (100) il  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  è composto quindi da quattro strati che comprendono 4, 9, 12 e 8 atomi rispettivamente (Figura 3.2 a). Come conseguenza della rimozione di cinque atomi dal  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  uno dei vertici dell'ottaedro  $\text{Pt}_6$  interno, che era completamente interstiziale, rimane esposto sulla superficie del cluster nel quarto strato.

La natura distorta di questa gabbia metallica si può apprezzare meglio lungo l'asse (111) (Figura 3.3). Sia  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  che  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  presentano lungo questo asse quattro strati di tipo ABCA che comprendono 7, 12, 12, 7 Pt nel primo e 7, 11, 10, 5 Pt nel secondo. Confrontando la struttura difettuale *ccp* ABCA del  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  con una struttura ideale  $\text{Pt}_{33}$  *ccp* si possono notare evidenti distorsioni. Infatti le lunghezze dei 121 legami Pt-Pt nel  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  sono distribuite in un range molto ampio (2.6589(16)-3.302(3) Å; lunghezza media, 2.822(19) Å). Per confronto, il raggio covalente e di van der Waals nel Pt sono di 1.36 e 1.72 Å, rispettivamente.

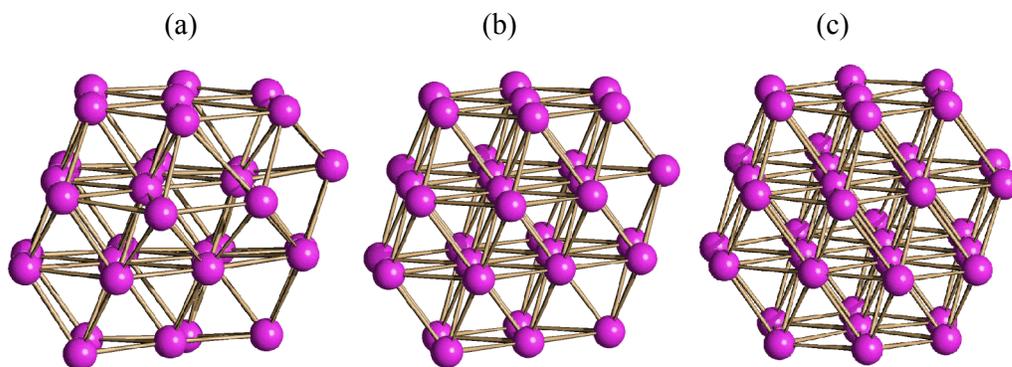


Figura 3.3. Vista lungo (111) di (a) il cuore  $Pt_{33}$  di  $[Pt_{33}(CO)_{38}]^{2-}$ , (b) un frammento idealizzato ccp  $Pt_{33}$ , (c) il cuore  $Pt_{38}$  di  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ .

I legami più lunghi presenti in questo cluster sono al limite tra il legante e il non-legante, di poco sotto al doppio del raggio di van der Waals del Pt (3.44 Å). Legami di lunghezze simili (ca. 3.34 Å) sono stati trovati nelle strutture allo stato solido dei cluster di Chini,  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n = 2-8$ ).<sup>[1-2]</sup>

Una migliore comprensione della deformazione che avviene nel cuore  $Pt_{33}$  di  $[Pt_{33}(CO)_{38}]^{2-}$  può essere ottenuta disegnando la struttura del  $Pt_{33}$  ideale con tutti i legami della lunghezza di 2.82 Å, che è il valore medio per i legami nel cluster reale. Innanzitutto questo frammento ideale presenta 119 legami Pt-Pt invece dei 121 del  $[Pt_{33}(CO)_{38}]^{2-}$ . Si può notare come la distanza tra gli atomi di platino della seconda sfera di coordinazione sia circa 4 Å indicandone quindi la natura non-legante.

Osservando le strutture lungo l'asse (100) si può notare come le deformazioni maggiori avvengano nello strato  $Pt_8$  dal quale era stato rimosso un atomo e nella parte adiacente allo strato  $Pt_4$  mancante rispetto alla struttura del  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ . Gli strati superiori  $Pt_4$  e  $Pt_9$  invece non presentano praticamente distorsione e sono molto simili alla struttura del  $Pt_{33}$  ideale e del  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$  (Figura 3.4).

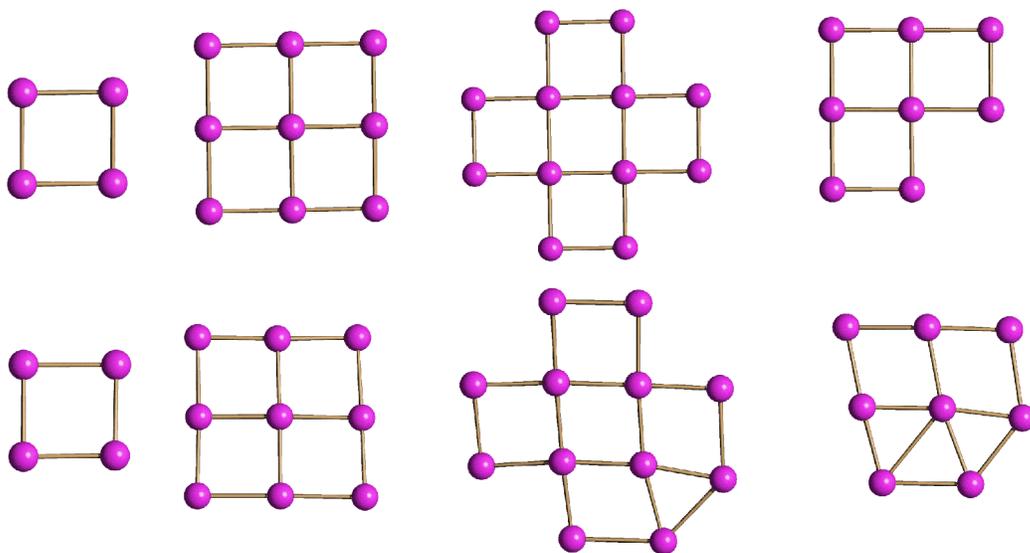


Figura 3.4. I quattro strati lungo (100) del cuore  $Pt_{33}$  di  $[Pt_{33}(CO)_{38}]^{2-}$ . Da sinistra il primo strato  $Pt_4$ , il secondo  $Pt_9$ , il terzo  $Pt_{12}$ , il quarto  $Pt_8$ . In alto frammento ccp idealizzato e in basso il cluster reale.

La deformazione maggiore comincia nel terzo strato ( $Pt_{12}$ ) e nel quarto ( $Pt_8$ ) differisce completamente dalla geometria ideale. Queste deformazioni sono necessarie per stabilizzare il quarto strato ( $Pt_8$ ) che contiene Pt altamente insaturi coordinati con solo cinque e sei atomi (considerando solo i legami Pt-Pt).

L'atomo mancante da questo piano lascia anche due atomi insaturi sullo strato adiacente ( $Pt_{12}$ ) con solo cinque legami Pt-Pt. La deformazione quindi aumenta la coordinazione di questi atomi da cinque a sei, abbassando l'energia e stabilizzando il cluster.

Gli atomi a bassa coordinazione possono ricordare i difetti superficiali come i gradini e i vertici (kinks and steps). Si potrebbe ipotizzare quindi che la deformazione localizzata nel reticolo metallico del  $[Pt_{33}(CO)_{38}]^{2-}$  (Figura 3.5) avvenga per riparare i difetti della struttura  $Pt_{33}$  *ccp*.

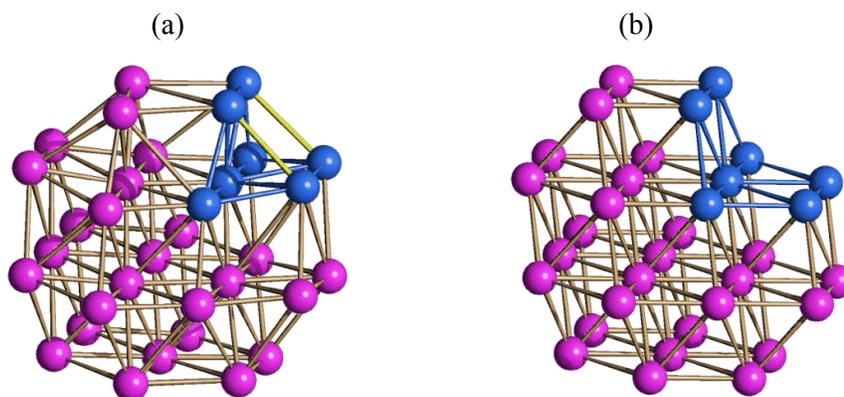


Figura 3.5. (a) Vista del "gradino" di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  (121 legami Pt-Pt), confrontato con (b) un frammento ccp  $\text{Pt}_{33}$  ideale (119 legami Pt-Pt). Gli atomi del gradino sono rappresentati in blu. I due legami Pt-Pt extra di (a) sono rappresentati in giallo.

Il  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  ha 38 leganti CO, 28 dei quali terminali e 10 a ponte doppio. Si noti che, rispetto all'analogo  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ , contiene un legante in meno; infatti  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  possiede 470 elettroni di valenza del cluster (Cluster Valence Electrons, CVE) corrispondenti a  $6n+7$  orbitali molecolari di valenza (Cluster Valence Molecular Orbitals, CVMO) mentre  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  possiede 408 CVE e  $6n+6$  CVMO. L'aggiunta di un altro CO porterebbe al raggiungimento dello stesso conteggio elettronico ( $6n+7$ ) ma sembrerebbe impedita da un eccessivo ingombro sterico.

Si potrebbe ipotizzare che in assenza di deformazioni ci sarebbe stato posto per ospitare questo CO aggiuntivo, per cui la presenza di queste distorsioni può indicare che al cluster convenga aumentare la connettività Pt-Pt e ridurre la sua superficie disponibile per la coordinazione coi CO, in quanto l'energia delle interazioni Pt-Pt è maggiore di quelle Pt-CO.

Il profilo voltammetrico del cluster  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  si presenta ricco di processi redox, anche se, come si può notare dalla Figura 3.6, non presenta un profilo regolare come ad esempio quello osservato per il cluster  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  dove tutte le onde sono simili in forma ed altezza (Figura 3.7).

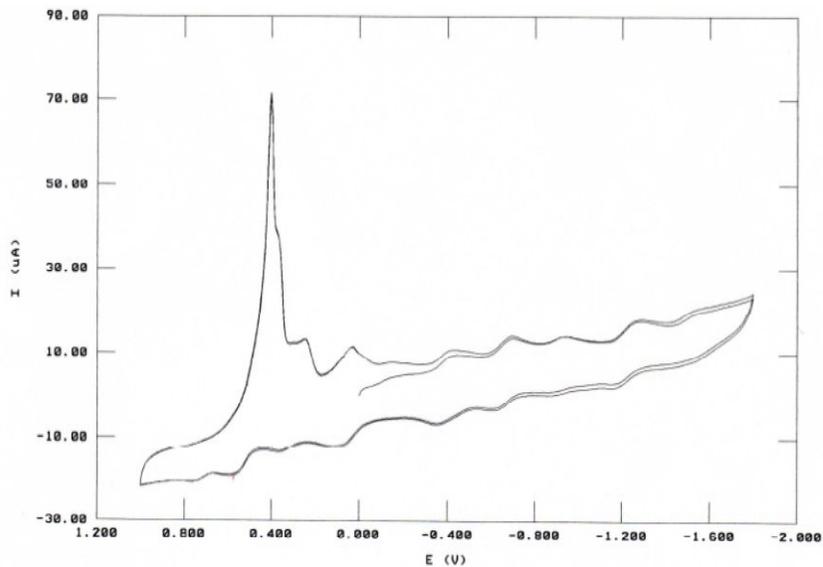


Figura 3.6. Voltammetrie di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ .

In alto la scansione del voltammogramma completo. Il picco alto e stretto è attribuibile ad un prodotto adsorbito sull'elettrodo.

In basso il voltammogramma comprensivo solamente della zona catodica, l'ossidazione si ferma a potenziali più bassi e le due onde di ossidazione appaiono reversibili.

La scala dei potenziali di queste figure non è corretta perché è stato usato uno pseudo riferimento di platino. I potenziali dei vari processi redox sono riportati nella Tabella 3.1.

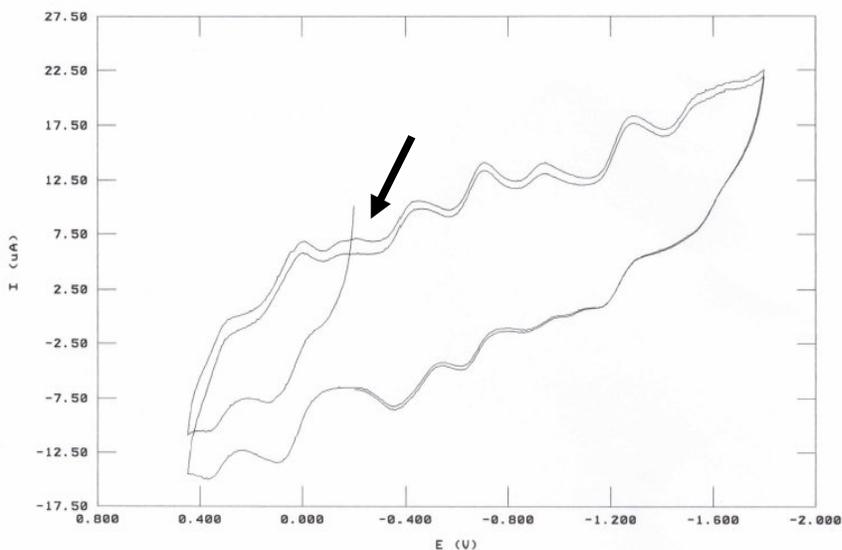


Figura 3.7. Voltammetria del cluster  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ .<sup>[12]</sup>

Le onde voltammetriche del  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  hanno forma ed altezze diverse, come se fossero coinvolti numeri diversi di elettroni, e, per ora, misure con l'elettrodo rotante per stabilire il numero di elettroni coinvolti, non hanno dato risultati molto chiari.

Eseguendo la scansione fino a potenziali positivi maggiori si possono osservare due picchi, probabilmente causati da altrettante ossidazioni reversibili, seguite da processi che generano specie che si adsorbono sull'elettrodo durante la scansione inversa e che causerebbero la formazione del picco alto e stretto. In teoria questo picco si sarebbe dovuto verificare dopo la seconda ossidazione, quando si genera il derivato neutro in analogia con il  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ .

Per quanto riguarda le riduzioni, si vedono 5 processi, i primi 4 abbastanza reversibili chimicamente, ma con onde di larghezza ed altezza non uniformi, inoltre l'ultimo di questi processi è solo parzialmente reversibile. Si nota la presenza di un processo poco intenso tra le ossidazioni e le riduzioni (l'onda indicata dalla freccia). I potenziali dei vari processi, riferiti al ferrocene ed in parentesi riferiti a SCE, sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1. I potenziali dei vari processi redox di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ , riferiti al ferrocene ed in parentesi riferiti a SCE.

$E_{\text{ox}}$	$E_{1/2 \text{ ox}}$	$E_{1/2 \text{ ox}}$	$E_{1/2 \text{ rid}}$	$E_{1/2 \text{ rid}}$	$E_{1/2 \text{ rid}}$	$E_{1/2 \text{ rid}}$	$E_{\text{rid}}$
+0.11 V	-0.15 V	-0.43 V	-0.87 V	-1.14 V	-1.38 V	-1.72 V	-2.07 V
(+0.5 V)	(+0.24 V)	(-0.04 V)	(-0.48 V)	(-0.75 V)	(-0.99 V)	(-1.33 V)	(-1.68 V)

L'ossidazione e la riduzione del cluster sono state seguite tramite spettroelektrochimica IR. Nelle figure che seguono sono riportati gli spettri ottenuti per sottrazione del solvente.

Per il primo processo di ossidazione, mostrato in Figura 3.8 si vedono punti isosbastici durante lo shift delle bande dei CO a ponte a numeri d'onda maggiori (intorno ai  $1840 \text{ cm}^{-1}$ ), invece la banda dei CO terminali (intorno ai  $2040 \text{ cm}^{-1}$ ) viene shiftata senza mostrare un punto isosbastico.

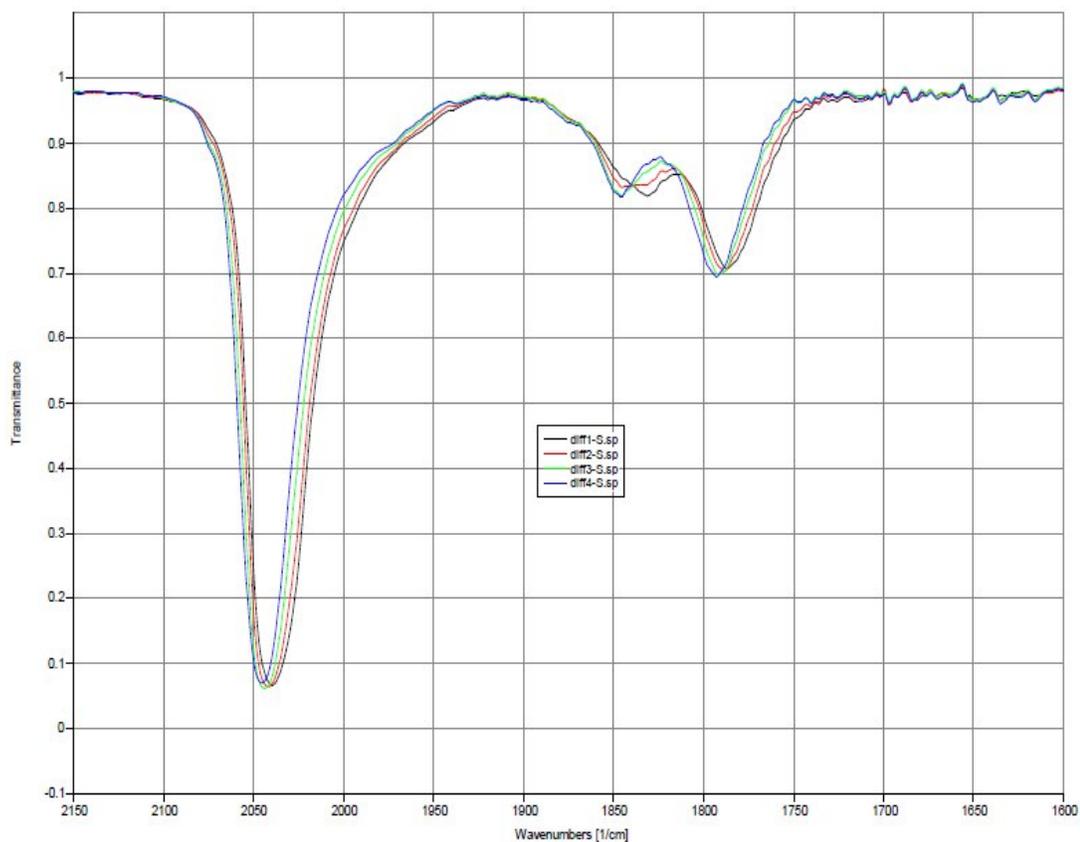


Figura 3.8. Spettri IR registrati in corrispondenza della prima ossidazione elettrochimica di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ . In nero lo spettro iniziale ed in rosso, verde e blu sono, rispettivamente, gli spettri registrati a potenziali crescenti dell'elettrodo di lavoro.

Per la seconda ossidazione i punti isobestici non sono altrettanto ben definiti, come si vede dalla Figura 3.9, e lo shift a numeri d'onda maggiori di tutte le bande è accompagnato da una variazione dell'intensità relativa delle bande dei CO a ponte e da una modificazione della banda dei CO terminali che diventa più stretta. Il processo è reversibile e, ritornando al potenziale iniziale, si ottiene uno spettro praticamente sovrapponibile a quello iniziale.

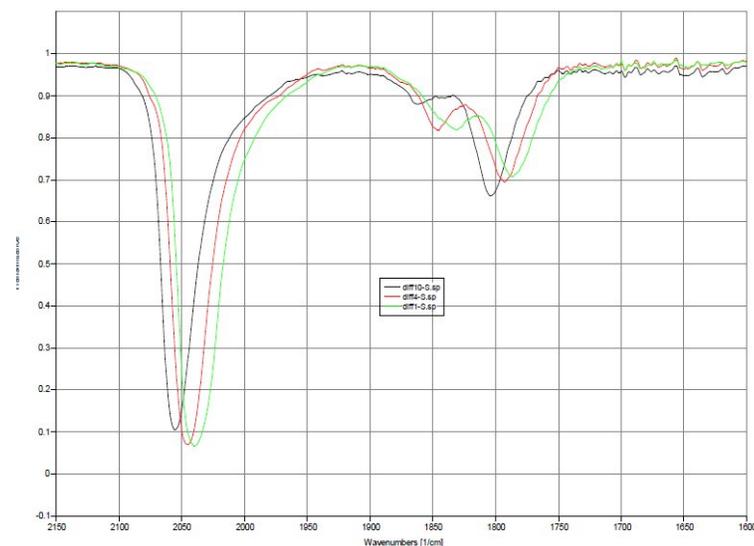
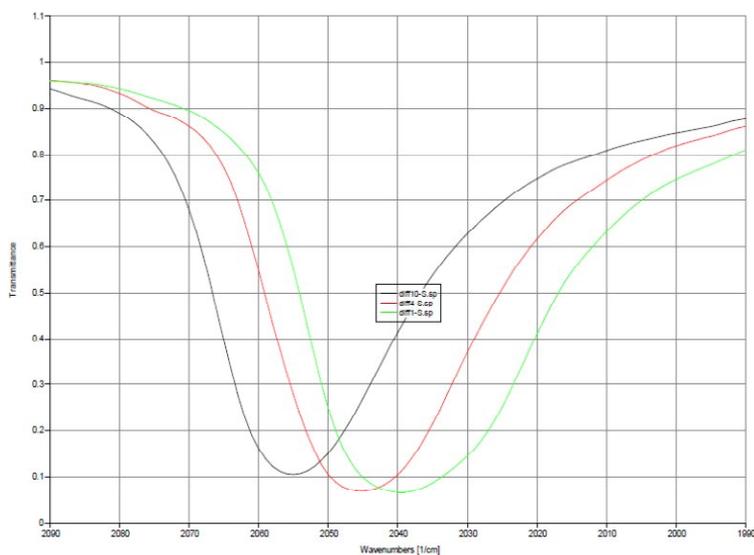
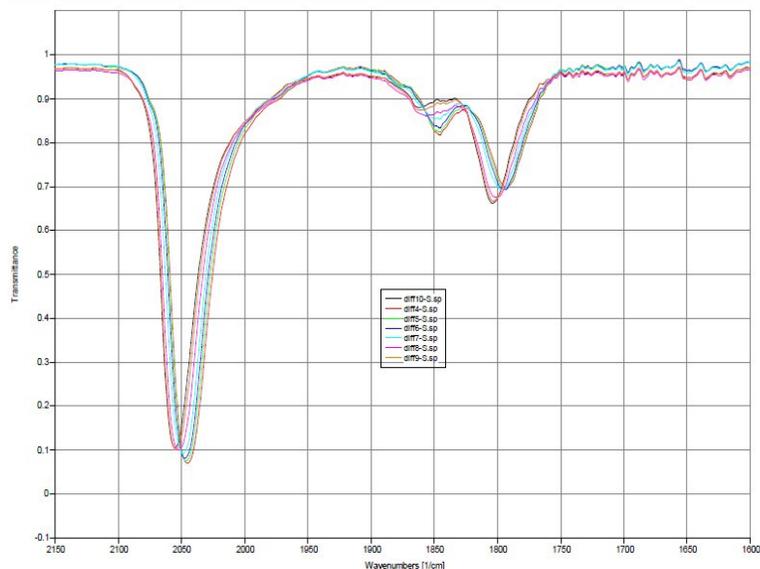


Figura 3.9. Spettri IR registrati in corrispondenza della seconda ossidazione elettrochimica di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ .

In alto gli spettri registrati aumentando ulteriormente il potenziale dopo il primo processo di ossidazione. Lo spettro iniziale è in rosso e quello finale in nero. Al centro la banda dei CO terminali su scala ancora più espansa: in verde lo spettro del  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ , in rosso quella attribuita al prodotto della prima ossidazione  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{-}$  ed in nero quella attribuita al  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]$ .

In basso gli spettri delle tre specie a confronto. Le frequenze di stiramento dei CO sono riportate nella tabella 3.2.

Seguendo la riduzione tramite spettroscopia IR si vede un primo processo, che inizia già al potenziale di 0.0 V, durante il quale lo shift delle bande a numeri d'onda minori è accompagnato, nella zona dei CO a ponte, dalla presenza di punti isosbastici abbastanza ben definiti (Figura 3.10), mentre per i CO terminali si osserva lo shift a numeri d'onda più bassi ma non punti isosbastici.

La stessa cosa si osserva per il secondo (Figura 3.11) e per il terzo (Figura 3.12) processo di riduzione. Durante la terza riduzione cresce anche una banda debole a 1914  $\text{cm}^{-1}$  (indicata dalla freccia).

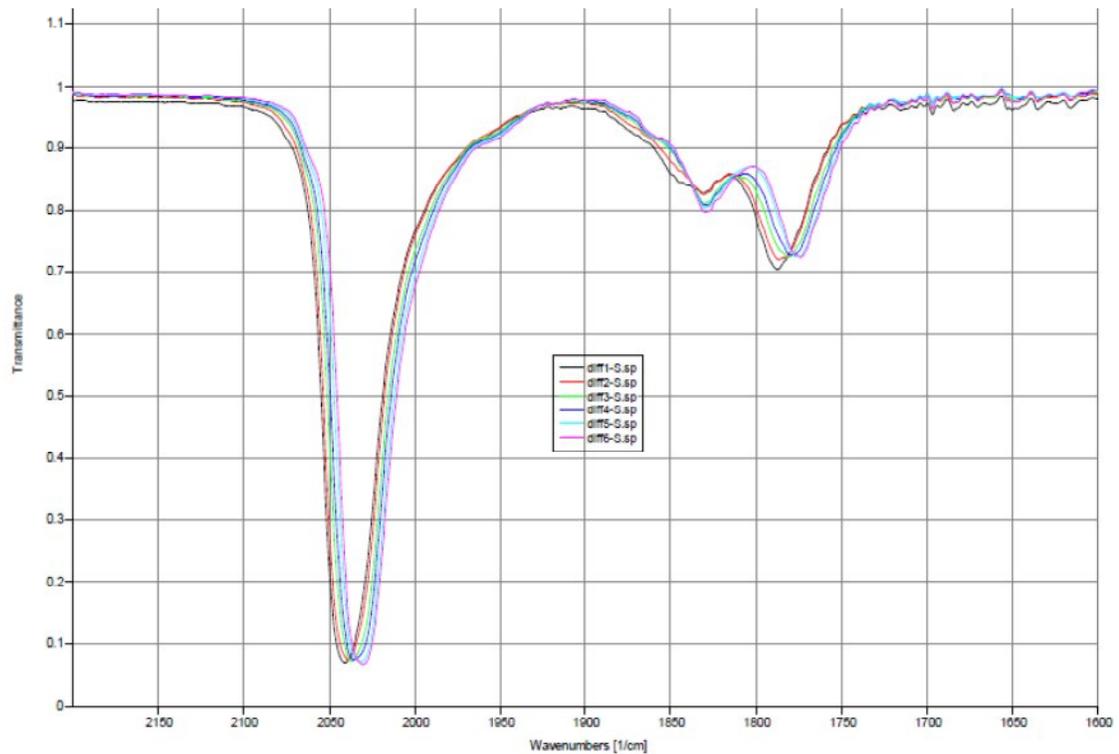


Figura 3.10. Spettri IR attribuiti al primo processo di riduzione del  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ . Lo spettro iniziale è in nero e quello del  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{3-}$  è in fucsia.

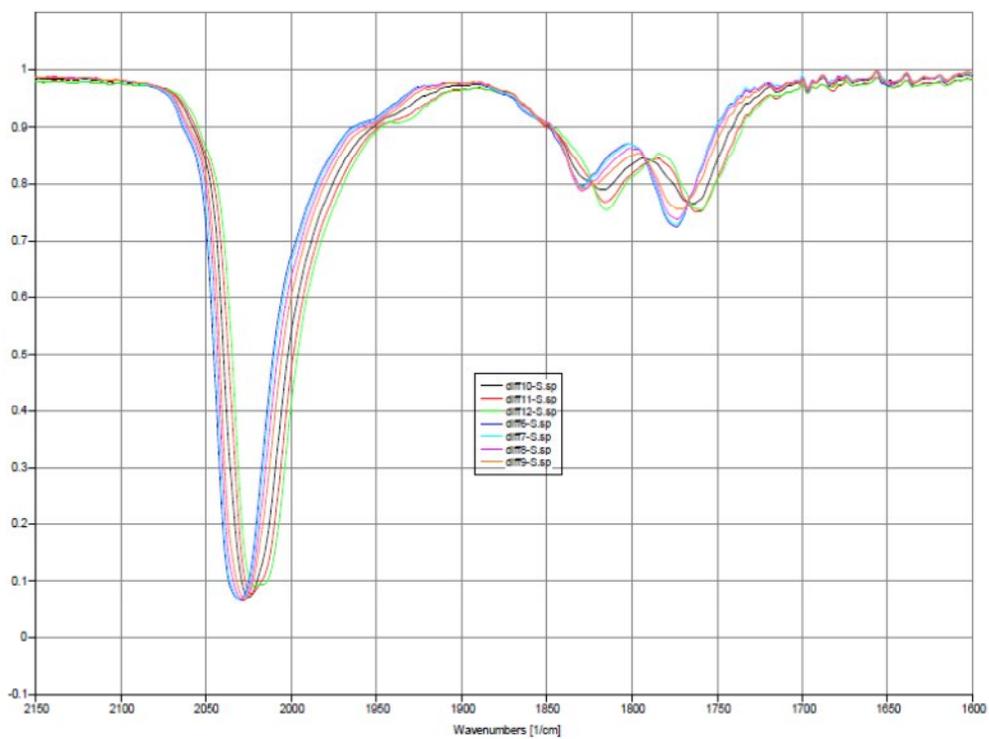


Figura 3.11. Spettri IR attribuiti al secondo processo di riduzione. In blu lo spettro di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{3-}$  ed in verde lo spettro attribuito a  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{4-}$ .

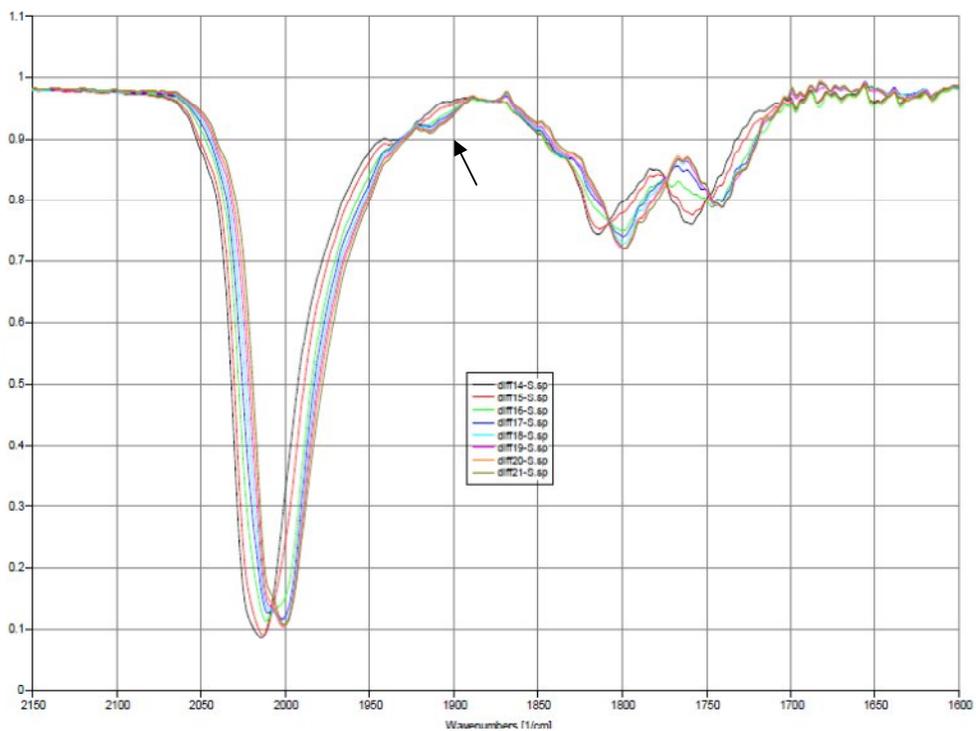


Figura 3.12. Spettri IR attribuiti al terzo processo di riduzione. In nero lo spettro attribuito a  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{4-}$  ed in verde oliva quello attribuito a  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{5-}$ . Indicata dalla freccia la banda debole a  $1914\text{ cm}^{-1}$ .

Per quanto riguarda invece i CO terminali si osserva uno shift costante a numeri d'onda minori accompagnato da un allargamento della banda (Figura 3.13).

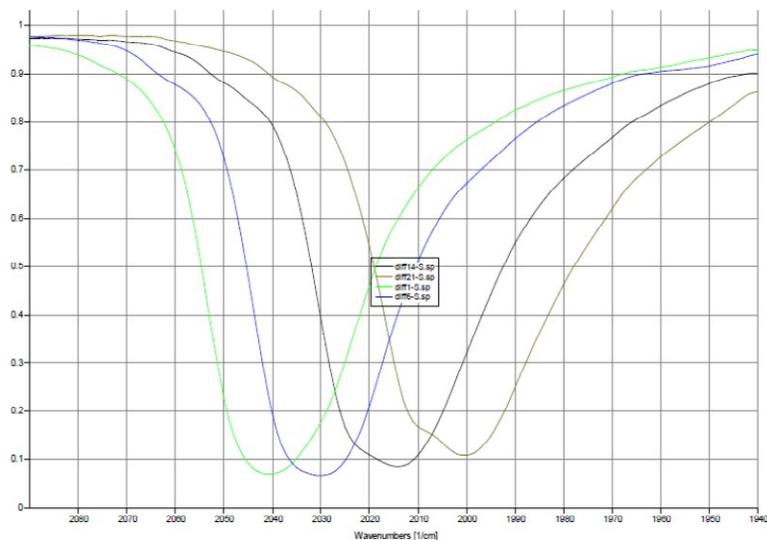


Figura 3.13. In verde la banda dei CO terminali di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ , in blu, nero e verde oliva, rispettivamente, quella attribuita a  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{3+}$ ,  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{4+}$  e  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{5-}$ .

Questa modificazione è ancora più evidente durante la quarta riduzione, in questo processo anche le bande dei terminali si modificano e danno un unico assorbimento largo (Figura 3.14).

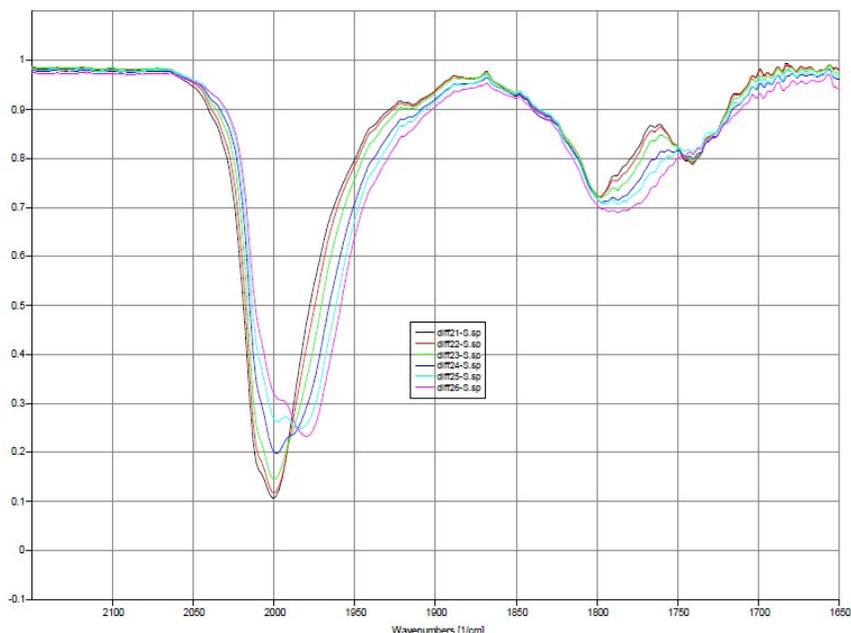


Figura 3.14. Spettri IR attribuiti al quarto processo di riduzione. In nero lo spettro di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{5-}$  ed in fucsia quello di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{6-}$ .

Se si inverte il potenziale dopo questo processo e si torna al potenziale iniziale, le bande risalgono anche se lo spettro non torna esattamente identico a quello iniziale (Figura 3.15).

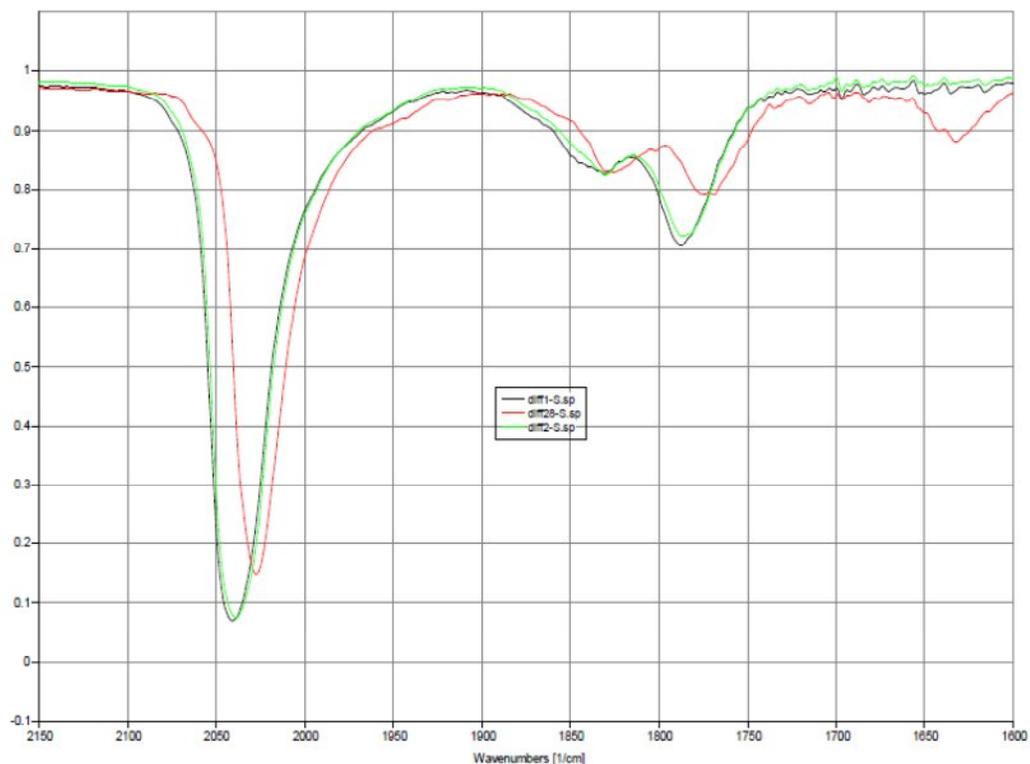


Figura 3.15. In nero lo spettro IR di  $[Pt_{33}(CO)_{38}]^{2-}$ , in verde lo spettro registrato al potenziale iniziale di 0.0 V e in rosso lo spettro che si ottiene riportando il potenziale a +0.05 V dopo la quarta riduzione.

Provando a invertire il potenziale dopo la prima e la seconda riduzione si ottiene uno spettro molto vicino a quello iniziale, dopo la terza riduzione le differenze aumentano soprattutto nella zona dei CO terminali (Figura 3.16).

Tabella 3.2. Frequenze di stiramento del CO ( $cm^{-1}$ ) al variare della carica del cluster (sotto l'ipotesi di processi monoelettronici)

Carica	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6
Lunghezza d'onda ( $cm^{-1}$ )	2055	2045	2039	2030	2022	2000,1914(w)	1980
	1862	1846	1831(larga)	1830(stretta)	1815	1798	1787
	1804	1793	1787	1774	1760	1741	

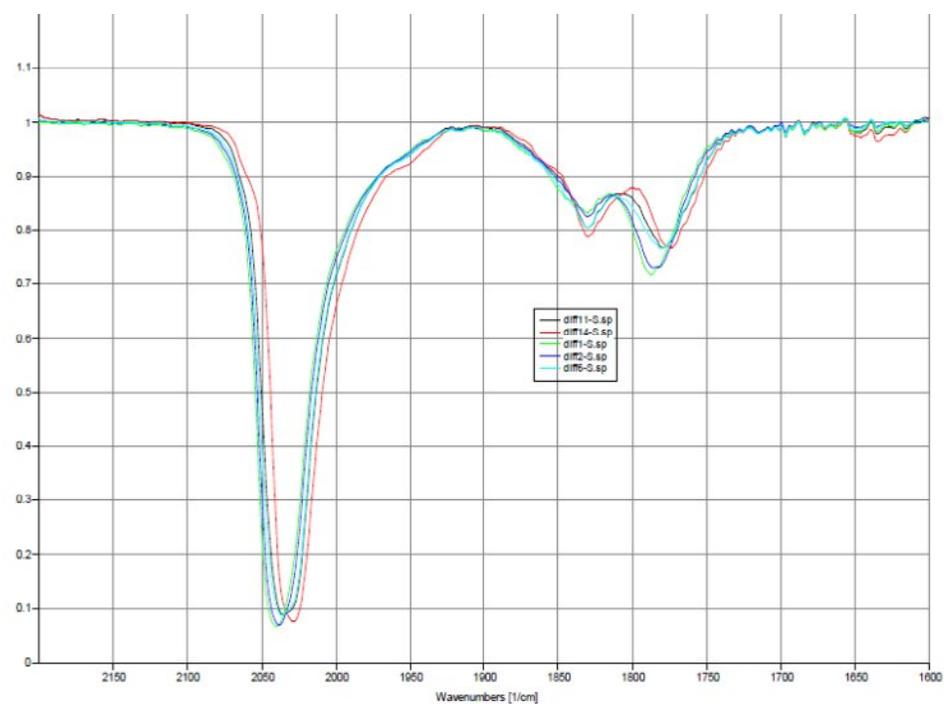
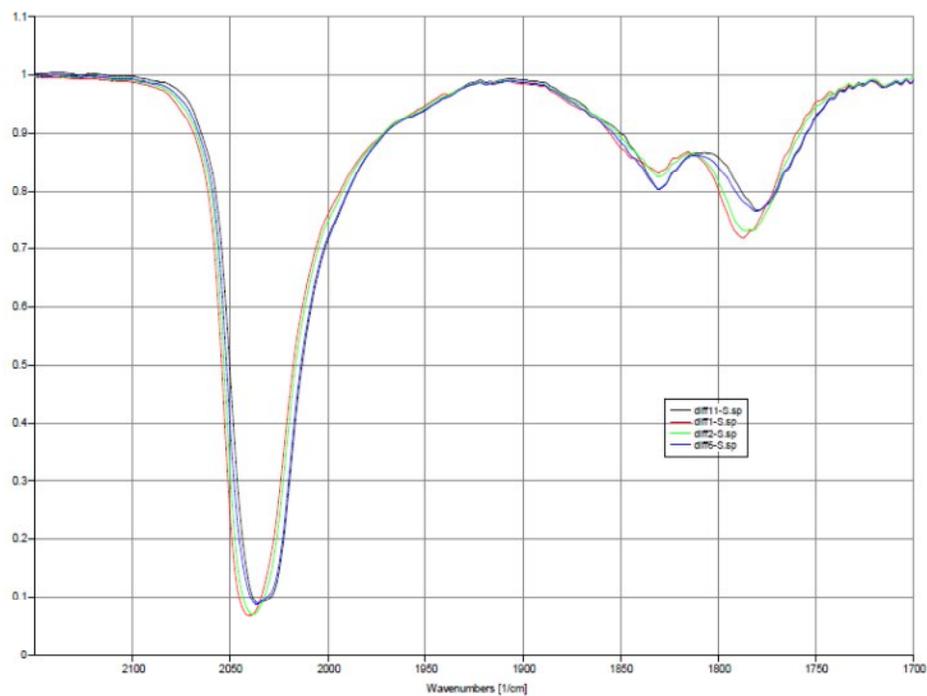


Figura 3.16. In alto: in rosso lo spettro IR di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ , in verde lo spettro registrato al potenziale iniziale di 0.0 V, in blu lo spettro che si ottiene riportando il potenziale a +0.00 V dopo la prima riduzione e in nero lo spettro che si ottiene riportando il potenziale a +0.05 V dopo la seconda riduzione.

In basso: in rosso lo spettro IR che si ottiene riportando il potenziale a +0.02 V dopo la terza riduzione è confrontato con lo spettro iniziale in verde, e con quelli ottenuti dopo la prima e seconda riduzione in turchese e nero, rispettivamente.

Complessivamente dagli studi di spettroelettrochimica si può evincere una buona stabilità della specie  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{n-}$  con carica da 0 a 4, mentre le specie più ridotte 5 e 6 sono estremamente instabili.

Questa instabilità delle specie 5- e 6- probabilmente deriva dal fatto che l'aggiunta di questo numero elevato di elettroni indebolisce i legami e destabilizza la struttura del  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  che è già difettiva e deformata di per sé.

La perturbazione dell'equilibrio strutturale ha come conseguenza un tempo di vita estremamente breve, troppo breve per i tempi della spettrofotometria IR. Non si può quindi assegnare con certezza i segnali alle specie  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{n-}$ , con  $n = 5$  e  $6$ , in quanto ancor prima della fine dell'analisi possono aver subito trasformazioni strutturali.

L'incertezza nella determinazione della natura di queste specie potrebbe suggerire che, in linea teorica, si possano ottenere nuovi cluster per riduzione di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ , purtroppo l'ottenimento di queste nuove specie sarà ostacolato dalle basse rese e dalle difficoltà della sintesi di questo cluster.

### 3.1.3 Sintesi e struttura di $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$

Il  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  è stato ottenuto tramite riscaldamento a riflusso in metanolo di una miscela di  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]^{2-}$  come sali sodici, in rapporto circa 1:1, che presentava il seguente spettro IR  $\nu(\text{CO})$ : 2060(s), 2058(s), 1876(w), 1870(w)  $\text{cm}^{-1}$  in metanolo.

Il prodotto è stato precipitato come sale di  $[\text{NEt}_4]^+$ ; successivamente, è stato lavato con THF per separare eventuali sottoprodotti e infine disciolto in acetone.

Dalla soluzione in acetone sono stati ottenuti i cristalli in seguito alla stratificazione con n-esano. Questi cristalli sono stati analizzati ai raggi X e si è ricavata la struttura del cluster  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]$  (Figura 3.17). Il raffinamento della struttura è ancora in corso.

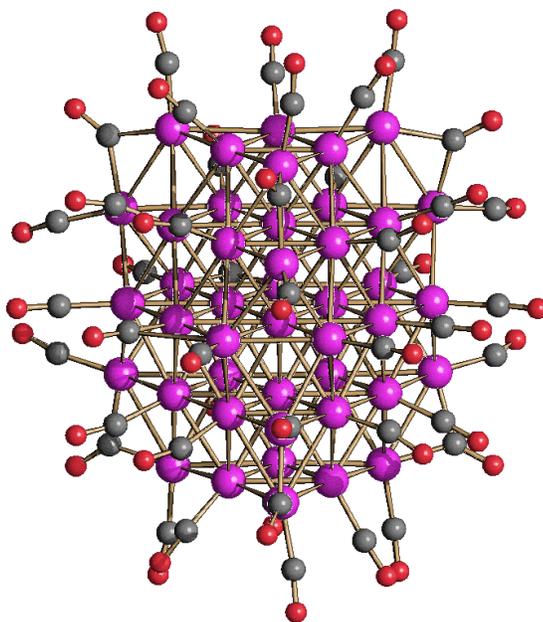


Figura 3.17. Struttura molecolare di  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$ .

Il  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  possiede 45 leganti CO, 37 dei quali terminali e 8 a ponte doppio. Il cuore metallico presenta un totale di 168 legami Pt-Pt con delle lunghezze di legame comprese in un intervallo relativamente ristretto (2.657(11) Å - 2.867(7) Å, media 2.798(9) Å). Questo è dovuto al fatto che il  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  mostra una struttura estremamente regolare, a differenza delle altre specie presentate in questa Tesi. Da questo punto di vista è simile alle specie  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  precedentemente riportate in letteratura. <sup>[10-11-12]</sup>

La gabbia metallica presenta una struttura compatta complessa ABCBA, con 6, 10, 12, 10, 6 atomi rispettivamente, che può essere vista come due frammenti *ccp* geminati tramite un piano di riflessione.

I primi tre strati infatti costituirebbero un impaccamento *ccp* ma il piano di simmetria che passa lungo lo strato C rende la parte centrale del cluster esagonale compatta (*hcp*) conferendogli una simmetria  $D_{3h}$ . La parte centrale di  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  mostra la struttura *hcp* di  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$ .

Il cluster contiene cinque atomi interstiziali, disposti secondo una bipiramide trigonale (Figura 3.18).

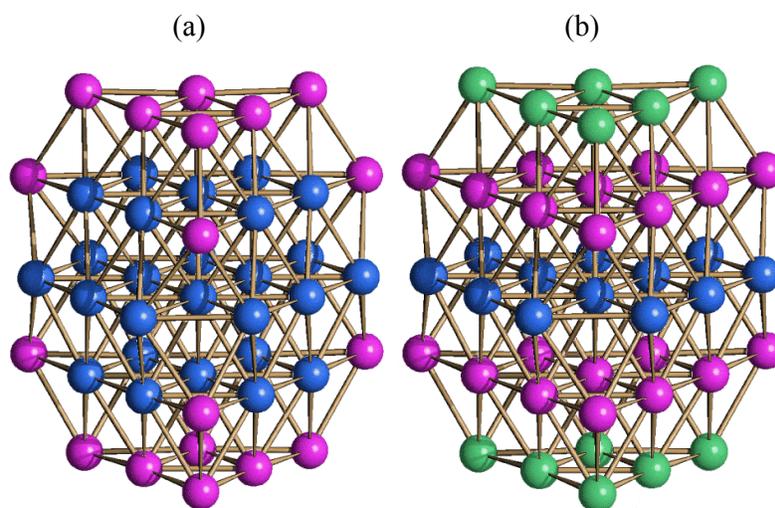


Figura 3.18. Cuore metallico  $Pt_{44}$  di  $[Pt_{44}(CO)_{45}]^{2-}$ : in blu la struttura hcp di  $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{2-}$  (a), in colori corrispondenti gli strati compatti A B C B A (piano di simmetria coincide con C, blu) (b).

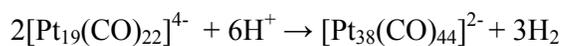
Per confronto, il  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$  (*ccp*) invece ha simmetria ottaedrica (*Oh*) e sei atomi di platino interstiziali disposti ad ottaedro.

Il conteggio elettronico inoltre evidenzia come questo cluster sia estremamente povero di elettroni, con solo  $6n+2$  CVMO contro i  $6n+7$  orbitali molecolari di valenza di  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$  dovuto alla scarsità di leganti CO sulla superficie del  $[Pt_{44}(CO)_{45}]^{2-}$  che, per via della struttura geminata, massimizza i legami Pt-Pt e riduce la sua superficie esterna disponibile per i leganti.

## 3.2 Studi sull'ossidazione di $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4+}$

### 3.2.1 Aspetti generali e studio NMR

L'ossidazione del  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4+}$  è una reazione nota da tempo che come prodotto finale porta alla formazione del  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$  utilizzando un eccesso di acido. In linea di principio, questa reazione può essere vista come una ossidazione formale di  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4+}$  fino a " $[Pt_{19}(CO)_{22}]$ " seguita da una condensazione bimolecolare a dare il  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ .



Gli studi condotti su questa reazione <sup>[10-11]</sup> evidenziarono, però, quanto questa fosse poco riproducibile e molto più complicata di quanto le apparenze suggerissero. Durante l'ossidazione del  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ , infatti, fu possibile notare attraverso spettrofotometria IR la presenza di picchi appartenenti a specie ignote, probabilmente intermedi del processo ossidativo.

Si è deciso, quindi, di investigare in maniera sistematica i singoli passaggi dell'ossidazione e si è cercato di individuare e di isolare le specie coinvolte agendo sulle condizioni di reazione che ne influenzano il decorso, come la quantità di acido aggiunta o cambiando il catione al fine di cambiare la solubilità dei cluster per ottenere dei cristalli adatti alle analisi ai raggi X.

Inizialmente si è deciso di condurre l'ossidazione aggiungendo una quantità di moli di acido equivalente a quelle del cluster (supponendo la conversione completa delle moli di Pt di partenza) per provocare l'ossidazione del  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$  al supposto  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$ .

Si può notare come lo spettro IR di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$  ( $\nu(\text{CO})$ : 2023(vs), 1824(s)  $\text{cm}^{-1}$ ) mostra la stessa forma dello spettro di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$  ( $\nu(\text{CO})$ : 2005(vs), 1799(s)  $\text{cm}^{-1}$ ) shiftato a frequenze più alte. Tutti i tentativi di cristallizzarlo sono falliti a causa della sua instabilità nel tempo (vedi sotto).

Per verificare, quindi, l'assegnazione della sua struttura sono stati condotti esperimenti  $^{13}\text{C}$  NMR su campioni arricchiti con  $^{13}\text{CO}$ . In primo luogo è stato preparato  $[\text{Pt}_{19}(^{13}\text{CO})_{22}]^{4+}$ , registrato il suo spettro  $^{13}\text{C}$  e successivamente è stato ossidato con  $\text{H}^+$  a dare  $[\text{Pt}_{19}(^{13}\text{CO})_{22}]^{3-}$ . I due composti mostrano spettri molto simili (vedi Appendice), con due risonanze di intensità 2:10 nella zona dei CO terminali e una risonanza (intensità 10) per i  $\mu$ -CO, in accordo con la struttura allo stato solido di  $[\text{Pt}_{19}(^{13}\text{CO})_{22}]^{4+}$ .

Tuttavia,  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$  non è stabile e nel tempo evolve a dare nuove specie, tra cui è stato possibile isolare  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$ .

Si è, quindi, deciso di ripetere l'ossidazione di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$  con quantità crescenti di acido e usando diversi tempi di reazione.

Questo ha portato all'ottenimento di nuovi bruni di platino, il  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$  e il  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . Questi si ottengono dai supposti intermedi instabili  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$  (evidenza IR e  $^{13}\text{C}$  NMR) e " $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{2-}$ " (solo ipotizzato e visto per via elettrochimica).

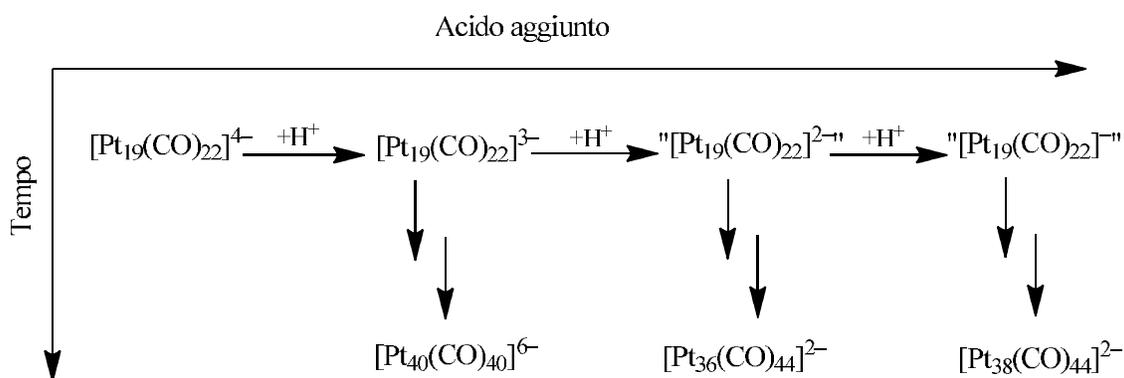
Come comportamento generale si è notato che questo riarrangiamento tende a favorire la forma del  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$  nel caso di una aggiunta di acido pari a quella di un

equivalente, mentre se si prosegue ossidando il cluster fino al supposto "[Pt<sub>19</sub>(CO)<sub>22</sub>]<sup>2-</sup>" viene favorita la specie [Pt<sub>36</sub>(CO)<sub>44</sub>]<sup>2-</sup>, un'ossidazione più spinta invece porta al già noto [Pt<sub>38</sub>(CO)<sub>44</sub>]<sup>2-</sup>.

Si è potuto quindi delineare il seguente schema di reazione (Schema 3.2). Si noti che rimangono da identificare diversi composti intermedi dei quali si è trovata traccia durante i processi di ossidazione grazie agli studi di spettroscopia IR.

Probabilmente queste specie posseggono una stabilità molto ridotta che impedisce la permanenza nella loro configurazione per tempi sufficientemente lunghi da permettere di non solo isolare questi composti ma anche di analizzarli con le tecniche spettroscopiche in nostro possesso.

Schema 3.2.



### 3.2.2 Sintesi e struttura di [Pt<sub>40</sub>(CO)<sub>40</sub>]<sup>6-</sup>

Il [Pt<sub>40</sub>(CO)<sub>40</sub>]<sup>6-</sup> è stato ottenuto lasciando evolvere nel tempo la specie instabile [Pt<sub>19</sub>(CO)<sub>22</sub>]<sup>3-</sup>. Inizialmente si è ossidato il [Pt<sub>19</sub>(CO)<sub>22</sub>]<sup>4-</sup> a [Pt<sub>19</sub>(CO)<sub>22</sub>]<sup>3-</sup> tramite l'aggiunta di un equivalente di HBF<sub>4</sub>·(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in acetonitrile monitorando l'avanzamento della reazione tramite spettroscopia IR fino alla comparsa dei picchi ν(CO): 2031(s), 1817(w), 1799(w) cm<sup>-1</sup>. Come controione è stato utilizzato [NMe<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)]<sup>+</sup> in presenza di tracce di [NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Il suo spettro IR è stato monitorato nel tempo e, dopo circa due settimane, il campione in acetonitrile ha mostrato i seguenti picchi ν(CO): 2036(s), 1821(w), 1781(w) cm<sup>-1</sup>.

Per lenta diffusione di n-esano e etere di-isopropilico si sono ottenuti i cristalli di  $[\text{NEt}_4][\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_5[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  adatti alle analisi di diffrazione di raggi X su cristallo singolo (Figura 3.19).

Questi cristalli hanno mostrato gli stretching dei CO terminali a  $2014(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$  e dei CO a ponte a  $1820(\text{w}), 1793(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$  facendo l'IR in nujol. Si è inoltre eseguito l'IR in solventi organici polari in grado di disciogliere i cristalli. In acetonitrile sono presenti le bande  $\nu(\text{CO})$ :  $2027(\text{s}), 1831(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ .

Il confronto degli spettri IR registrati a vari tempi mostra chiaramente come la specie iniziale  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$  sia instabile, originando nel tempo diverse specie. Il prodotto finale isolato è  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$ , ma ci sono sicuramente altre specie intermedie, al momento non note.

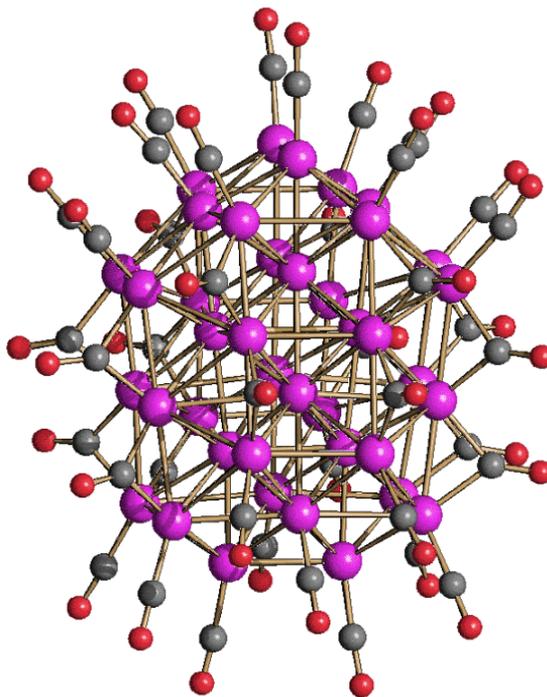


Figura 3.19. Struttura molecolare di  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$

Il cuore metallico del cluster mostra una struttura *bcc* circondata da 40 leganti CO di cui 24 terminali e 16 a ponte doppio. Il cuore del cluster presenta un ampio spettro di lunghezze dei vari legami Pt-Pt, in parte dovuto alla natura cubica centrata, in parte per via delle distorsioni che si verificano per dare stabilità al cluster.

I legami Pt-Pt sono infatti compresi nell'intervallo 2.6478(11) Å - 3.364(2) Å (media 2.830(5) Å), per un totale di 153 legami metallo-metallo nel cluster reale.

Confrontando il cuore metallico con la struttura di un frammento ideale *bcc* di Pt<sub>40</sub>, che presenta 168 legami, si può notare la mancanza di 15 interazioni Pt-Pt dovute alla distorsione della struttura reale rispetto a quella ideale (Figura 3.20).

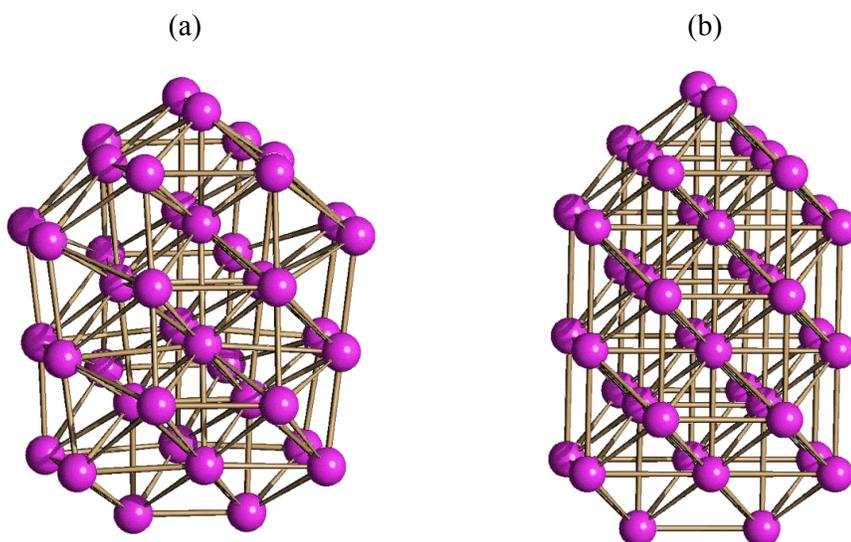


Figura 3.20. (a) Cuore metallico Pt<sub>40</sub> di [Pt<sub>40</sub>(CO)<sub>40</sub>]<sup>6-</sup>, (b) un frammento idealizzato *bcc* Pt<sub>40</sub>.

Il conteggio elettronico di [Pt<sub>40</sub>(CO)<sub>40</sub>]<sup>6-</sup> indica la presenza di 486 CVE e 6n+3 CVMO, indicandone la natura di composto molto povero di elettroni. Questo potrebbe in parte spiegare le distorsioni che si osservano nella sua gabbia metallica. Infatti una struttura regolare Pt<sub>40</sub> *bcc* risulta molto più compatta e quindi mostra ancora meno spazio per coordinare i leganti CO. Questo a sua volta, genererebbe una specie ancora più povera di elettroni. Al contrario, il rigonfiamento che si osserva nel cuore di [Pt<sub>40</sub>(CO)<sub>40</sub>]<sup>6-</sup> reale ne aumenta la superficie e quindi più CO può essere legato.

Nel cluster sono presenti otto atomi di platino interstiziali disposti secondo una geometria particolare ovvero quella di "disfenoide camuso", con dodici facce triangolari e una simmetria *D*<sub>2d</sub> (Figura 3.21).

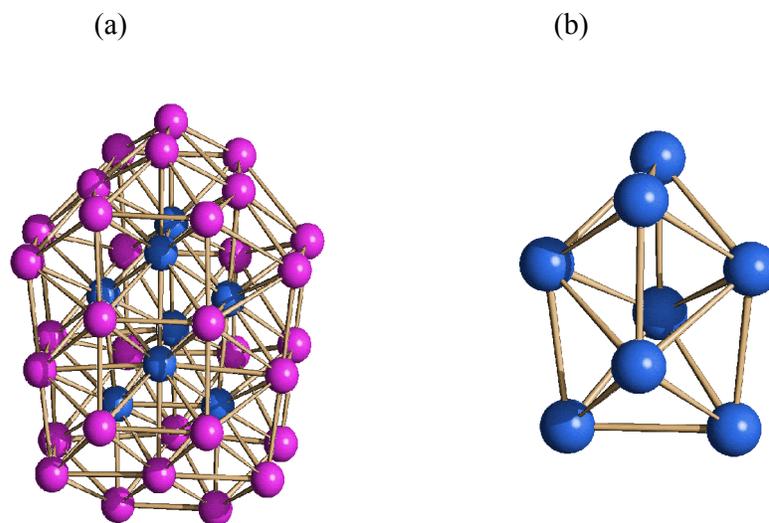


Figura 3.21. Vista del cuore metallico di  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$  con gli atomi interstiziali in blu (a). Ingrandimento del disfenoido camuso formato dagli atomi interstiziali (b).

### 3.2.3 Sintesi e struttura di $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$

Il nuovo cluster  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  è stato ottenuto tramite ossidazione di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  con l'acido  $\text{HBF}_4 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  in acetonitrile.

Inizialmente l'obiettivo della sintesi era di arrivare a sintetizzare il  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  senza impiegare un forte eccesso di acido, ma la quantità di moli acido aggiunte rispetto al cluster di partenza si è rivelata insufficiente e, invece di raggiungere il prodotto più ossidato, si è ottenuto questo intermedio.

In pratica le aggiunte di acido sono state interrotte quanto lo spettro IR ha mostrato i picchi di una specie formalmente riconducibile ad un ipotetico " $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{2-}$ " anche se lo spettro IR non era più quello atteso. Inoltre col tempo questo spettro è cambiato e si è quindi proceduto con il work up della soluzione.

Il prodotto è stato asciugato e lavato con THF per eliminare eventuali sottoprodotti e disciolto in acetone. I cristalli sono stati isolati tramite stratificazione in acetone con esano e la struttura individuata tramite cristallografia a raggi X è  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]$ .

Questi cristalli hanno mostrato gli stretching dei CO terminali a  $2003(\text{m})$ ,  $1944(\text{sh}) \text{ cm}^{-1}$  e dei CO a ponte a  $1798(\text{w})$ ,  $1770(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$  facendo l'IR in nujol. Si è inoltre eseguito l'IR in solventi organici polari in grado di disciogliere i cristalli, in acetone sono presenti le bande  $\nu(\text{CO})$ :  $2028(\text{s})$ ,  $1879(\text{vw}) \text{ cm}^{-1}$ .

Purtroppo a causa della bassa qualità dei cristalli e della loro scarsa diffrazione, al momento è stato possibile determinare con esattezza solo la struttura della gabbia metallica del cluster, mentre il numero di leganti CO, i cationi e l'eventuale solvente di cristallizzazione non sono noti con precisione.

Per quanto riguarda il numero di CO, sulla base dei dati a disposizione e di considerazioni steriche, il numero di 44 CO sembra il più plausibile. La carica 2- è stata assegnata sulla base del volume della cella e per analogia con le specie  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  che mostrano strutture simili.

La struttura molecolare del cluster  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  è anch'essa costituita da un cuore metallico con struttura *ccp* difettiva. Il centro metallico si ipotizza essere circondato da 44 leganti CO di cui 26 sono terminali e 18 a ponte doppio (Figura 3.22).

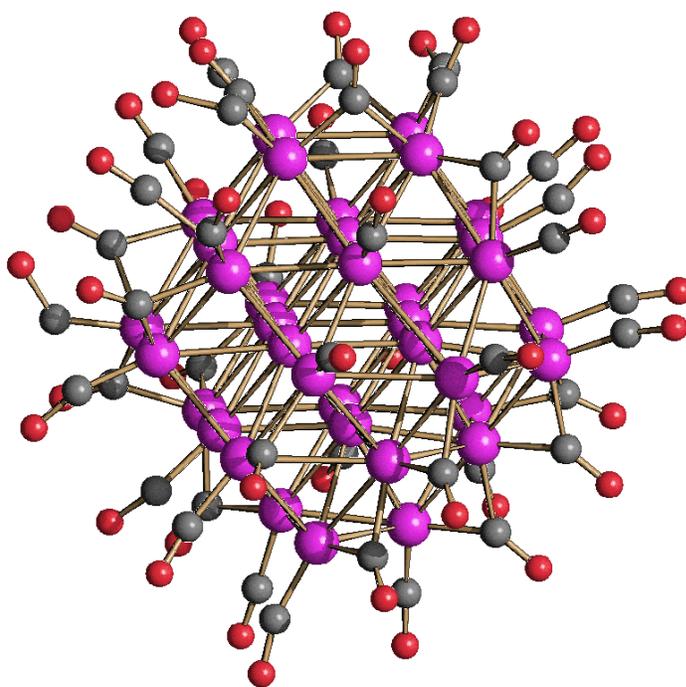


Figura 3.22. Struttura molecolare di  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$

Lungo l'asse (100) è possibile individuare cinque strati che comprendono 4, 9, 12, 8, e 3 atomi, rispettivamente.

Come per il  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  è possibile ricavare approssimativamente la struttura del  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  da quella del  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . Infatti, tralasciando le distorsioni, con la rimozione di un atomo di platino dallo strato esterno  $\text{Pt}_4$  e un altro atomo dallo strato adiacente  $\text{Pt}_9$  si passa dalla struttura di  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  a quella del  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . Inoltre, tramite rimozione dello strato  $\text{Pt}_3$  si ottiene la struttura di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  (Figura 3.23).

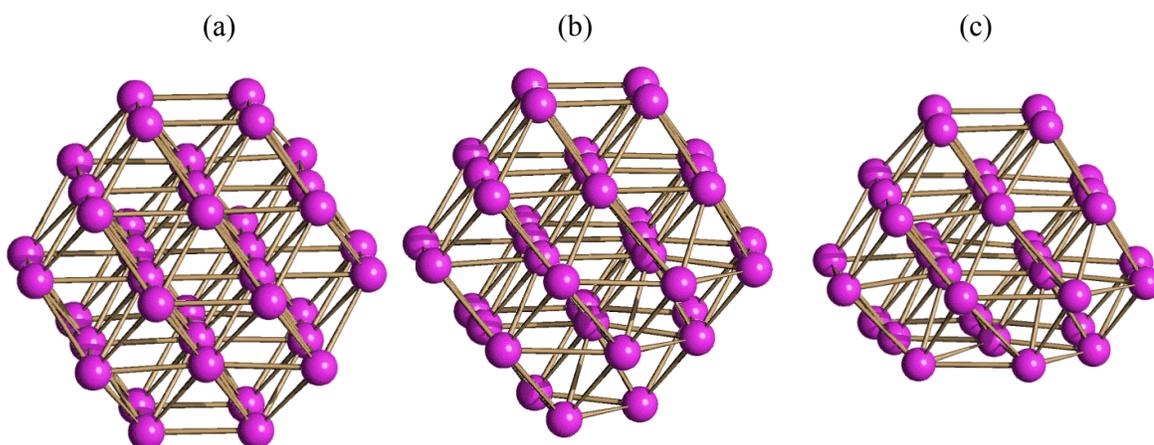


Figura 3.23. Vista lungo (100) di (a)  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ , (b)  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ , (c)  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$

Osservando la gabbia metallica lungo l'asse (111) è possibile notare la presenza di alcune piccole distorsioni nella struttura. Le divergenze da un impaccamento *ccp* quasi ideale come quello di  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  sono presenti ma non sono così evidenti come nel caso di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  (Figura 3.24).

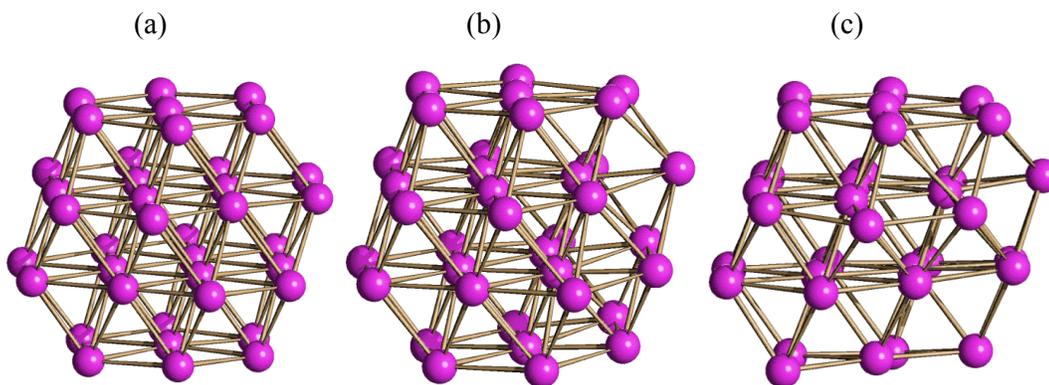


Figura 3.24. Vista lungo (111) di (a)  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ , (b)  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ , (c)  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$

Le differenze tra la struttura di  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  reale e ideale sono difficili da apprezzare se non si osserva il cluster lungo opportuni assi (Figure 3.25 e 3.26).

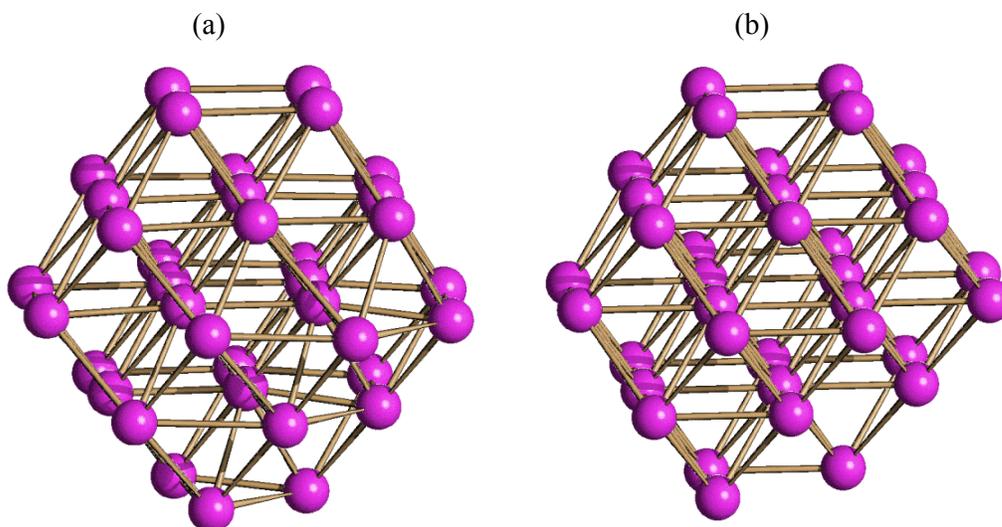


Figura 3.25. Vista lungo (100) (passante per una faccia quadrata e una triangolare) di (a) il cuore  $Pt_{36}$  di  $[Pt_{36}(CO)_{44}]^{2-}$ , (b) un frammento idealizzato ccp  $Pt_{36}$ .

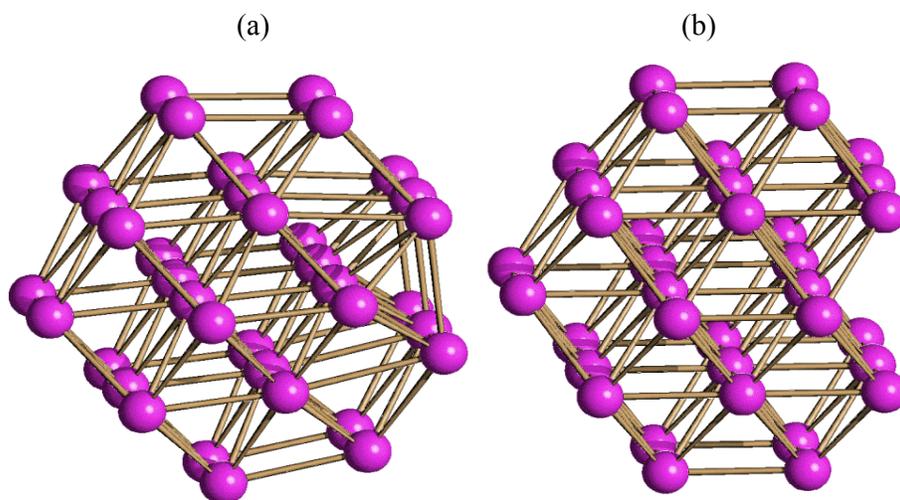


Figura 3.26. Vista lungo (100) (passante per due facce quadrate) di (a) il cuore  $Pt_{36}$  di  $[Pt_{36}(CO)_{44}]^{2-}$ , (b) un frammento idealizzato ccp  $Pt_{36}$ .

Tali distorsioni possono essere visualizzate meglio considerando i singoli strati di  $[Pt_{36}(CO)_{44}]^{2-}$  e  $Pt_{36}$  ccp lungo la direzione (100). Si può notare come i primi due strati,  $Pt_4$  e  $Pt_9$ , siano pressoché identici mentre i due strati successivi,  $Pt_{12}$  e  $Pt_8$ , comincino ad essere più distorti fino all'ultimo strato, il  $Pt_3$ , costituito nel  $[Pt_{36}(CO)_{44}]^{2-}$  da tre atomi di platino disposti a triangolo (Figura 3.27). Considerando le varie immagini, si può vedere come nel caso di  $[Pt_{33}(CO)_{38}]^{2-}$ , le deformazioni avvengano per lo più in corrispondenza di siti difettivi per stabilizzarli e "ripararli".

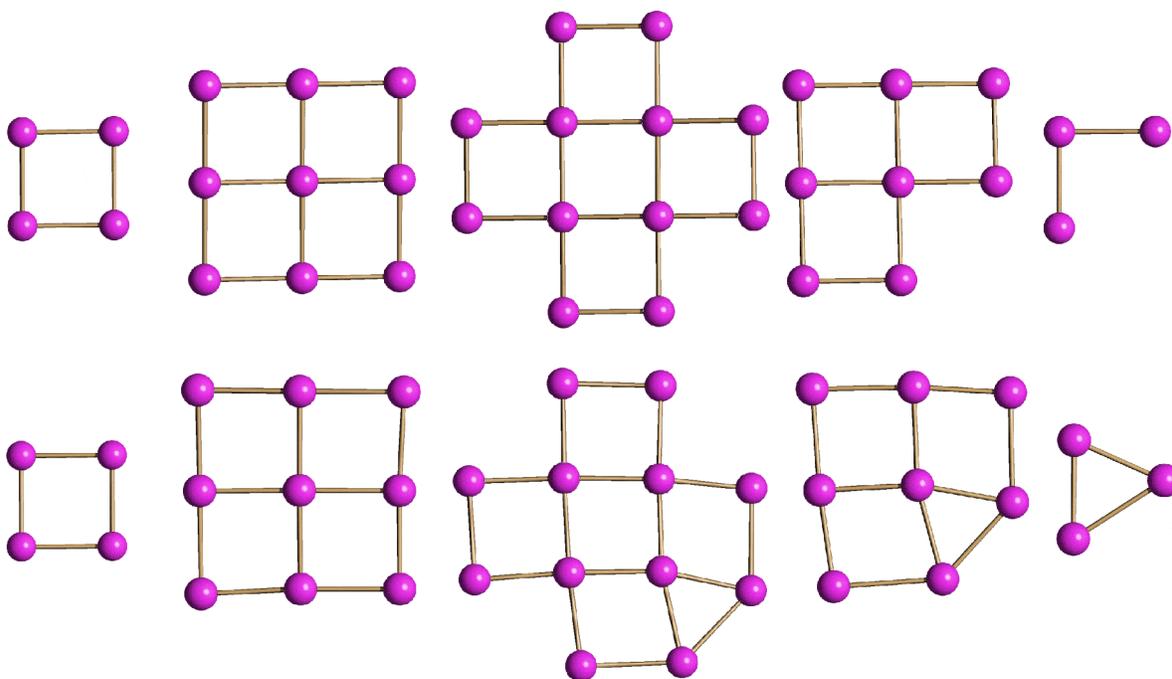


Figura 3.27. I cinque strati lungo (100) (passante per una faccia quadrata e una triangolare) del cuore  $\text{Pt}_{36}$  di  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . In alto il frammento *ccp* idealizzato e in basso il cluster reale.

Confrontando la struttura difettuale *ccp* di  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  con una struttura ideale del  $\text{Pt}_{36}$  *ccp* è possibile valutare l'effetto di queste distorsioni paragonando le lunghezze di legame Pt-Pt.

Nel cluster reale  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  sono presenti 136 legami Pt-Pt di una lunghezza che varia da 2.703(5) Å a 3.244(4) Å (media 2.78(8) Å), mentre nel  $\text{Pt}_{36}$  *ccp* ideale i legami sarebbero 133. Per confronto il raggio covalente e di van der Waals sono di 1.36 e 1.72 Å, rispettivamente. Le deformazioni portano, quindi, alla formazione di legami Pt-Pt aggiuntivi che conferiscono ulteriore stabilità al cluster.

Il  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  possiede 450 CVE e  $6n+9$  CVMO. Rispetto al  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  possiede quattro elettroni in più dovuti al fatto che, a parità di numero di leganti CO, presenta due atomi di platino in meno. Questo potrebbe essere conseguenza della forma triangolare dell'ultimo strato che, esponendo più superficie rispetto alla controparte quadrata, rende possibile l'avvicinamento di più CO sulla superficie.

#### 4. CONCLUSIONI

Durante questo lavoro di Tesi sono state investigate le reazioni di decomposizione termica dei cluster di Chini per ottenere bruni di platino e studiati i processi di ossidazione di alcuni di questi bruni.

In particolare, dalle decomposizioni termiche dei cluster  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]^{2-}$  sono stati isolati e caratterizzati strutturalmente i nuovi cluster  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$ , mentre dall'ossidazione del bruno di platino  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  si sono ottenuti e caratterizzati i nuovi cluster  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$  e  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ .

Grazie al gruppo di ricerca dell'Università di Pisa della Dott.ssa Funaioli è stato possibile eseguire esperimenti spettroelettrochimici sul  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$ . Questi hanno mostrato una serie di processi redox, due ossidazioni e quattro riduzioni, che indicano alcune proprietà di reversibilità chimica. Analogamente a quelli del  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  possono essere considerati processi monoelettronici, permettendo così di individuare una serie di cluster strettamente correlati del tipo  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{n-}$  ( $n=0-6$ ).

Confrontando le strutture dei cluster scoperti tra di loro e con quelle già note è stato possibile individuare interessanti similitudini nella struttura del cuore metallico di  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  con la struttura di  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{4-}$  (*ccp*). Si può notare, infatti, come, con la sottrazione di opportuni atomi di platino, si possa passare da una struttura all'altra e che queste strutture compiono evidenti distorsioni per recuperare stabilità.

Al contrario,  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  presenta struttura compatta più complessa di tipo ABCBA, in parte esagonale compatta e in parte cubica compatta (*hcp/ccp*). Il  $[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}]^{6-}$  invece è l'unico cluster di platino con una nuclearità così elevata a possedere una struttura *bcc*.

Considerando tutti i bruni di platino noti ad oggi, questi mostrano un conteggio elettronico compreso tra  $6n + 9$  e  $6n + 2$  CVMO. Si può pensare che, in prima approssimazione, tali cluster tendano a stabilizzarsi massimizzando le interazioni Pt-Pt. Il CO, quindi, va a saturare la superficie disponibile sulla base di considerazioni più steriche che elettroniche.

## 5. PARTE SPERIMENTALE

### Procedure sperimentali generali

Tutte le reazioni e le operazioni sono state condotte utilizzando tecniche Schlenk in atmosfera di azoto o di monossido di carbonio. Sono stati utilizzati solventi anidri e degasati al fine di eliminare possibili tracce di ossigeno in quanto tutti i cluster carbonilici di platino sono estremamente instabili all'aria.

I reagenti sono prodotti commerciali della Aldrich della purezza più alta disponibile e sono stati usati come ricevuti. Il sale di partenza  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  è stato ottenuto sciogliendo 34.4 g di Pt metallico in una soluzione di acqua regia tenuta a caldo, successivamente sono stati aggiunti 21.1 g di NaCl per ottenere il precipitato.

### Strumentazione

Gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin-Elmer SpectrumOne, con una risoluzione di  $1\text{ cm}^{-1}$ . I campioni sono stati alloggiati in celle di  $\text{CaF}_2$  di spessore 0.1 mm in cui precedentemente è stato fatto fluire azoto.

Per ottenere le strutture dei singoli cristalli si è impiegato un diffrattometro Bruker APEXII che utilizza un rivelatore CCD e una sorgente Mo- $K_\alpha$  alimentata da un generatore da 50 kV e 30 mA. Le strutture sono state disegnate col programma SCHAKAL99.

Per l'acquisizione degli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR si è impiegato lo strumento Varian Mercury Plus 400 MHz prendendo come riferimento la risonanza del solvente ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 1.32 ppm).

Le voltammetrie cicliche sono state eseguite in acetonitrile contenente tetrabuttilammonio esafluorofosfato 0.1 M come elettrolita di supporto con una cella a tre elettrodi: un elettrodo di lavoro di platino a disco, un elettrodo ausiliario di platino a spirale e un quasi-riferimento di platino. Si è utilizzato un Potenziostato/Galvanostato Princeton Applied Research (PAR) 273A impiegando l'omonimo software.

Le misure spettroelettrochimiche sono state condotte utilizzando una cella elettrochimica a strato sottile otticamente trasparente (optically transparent thin-layer electrochemical, OTTLE) di  $\text{CaF}_2$ , con l'elettrodo di riferimento e ausiliario a griglia di platino e lo pseudo riferimento di argento a filo; gli spettri IR sono stati raccolti con uno

spettrometro Perkin Elmer FT-IR 1725X.

### 5.1 Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}] \cdot \text{THF}$

Si pesano 1.50 g di  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (561.89 g/mol,  $2.67 \cdot 10^{-3}$  moli), solido arancione chiaro, e 1.50 g di acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  136.17 g/mol,  $1.10 \cdot 10^{-2}$  moli). I due reagenti vengono posti in un pallone da 500 mL e si disciolgono in 30 mL di metanolo (soluzione arancione chiara) e prima di mettere il pallone sotto atmosfera di monossido di carbonio si elimina l'aria dalla soluzione con una pompa da vuoto.

La miscela viene lasciata sotto CO per tutta la notte, al termine della reazione si forma un precipitato marrone di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]$ .

Si prepara una soluzione satura di NaOH in metanolo (30 mL) e la si aggiunge goccia a goccia alla miscela di reazione fino a quando questa assume una colorazione verde chiaro dovuta alla formazione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]$  come confermato mediante spettroscopia IR. Se si eccede con l'aggiunta di base e si arriva alla formazione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$  si può tornare indietro con delle piccole aggiunte di acido.

Si procede con la degradazione termica del cluster a riflusso sotto atmosfera di azoto, si riscalda la miscela per 3 ore e al termine delle quali si esegue lo spettro IR per controllare l'avvenuta formazione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]$  e l'avvenuta conversione del  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]$  di partenza.

Successivamente si precipita come sale di  $[\text{NEt}_4]^+$  aggiungendo goccia a goccia al prodotto ottenuto una soluzione acquosa satura di  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  (20 mL) e si esegue il work-up del precipitato filtrandolo e lavandolo con acqua (40 mL), THF (20 mL) e infine estraendolo in acetone (10 mL). Dopo una filtrazione si diluisce la soluzione di acetone con THF (10 mL) e si pone la miscela a stratificare con n-esano (40 mL) per ottenere cristalli adatti per le analisi ai raggi X. Una volta ottenuti i cristalli si esegue un IR in nujol e in soluzione dei cristalli sciolti.

*Dati IR  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]$*

*nujol, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2027(s), 1792 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*acetone, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2039(s), 1850(w)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*acetonitrile, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2038(s), 1827(w)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*DMSO, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2030(s), 1834 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .*

## 5.2 Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]$

Si pesano 1.50 g di  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (561.89 g/mol,  $2.67 \cdot 10^{-3}$  moli), solido arancione chiaro, e 1.50 g di acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  136.17 g/mol,  $1.10 \cdot 10^{-2}$  moli). I due reagenti vengono posti in un pallone da 500 mL e si disciolgono in 30 mL di metanolo (soluzione arancione chiara) e prima di mettere il pallone sotto atmosfera di monossido di carbonio si elimina l'aria dalla soluzione con una pompa da vuoto.

La miscela viene lasciata sotto CO per tutta la notte, al termine della reazione si forma un precipitato marrone di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]$ .

Si prepara una soluzione satura di NaOH in metanolo (30 mL) e la si aggiunge goccia a goccia alla miscela di reazione fino a quando questa assume una colorazione rosso scuro dovuta alla formazione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ , si utilizzano circa 10 mL soluzione satura di NaOH.

Successivamente si precipita come sale di  $[\text{NEt}_4]^+$  aggiungendo goccia a goccia al prodotto ottenuto una soluzione acquosa satura di  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  e si esegue il work-up del precipitato filtrandolo e lavandolo con acqua (40 mL), THF (20 mL), acetone (20 mL) e infine estraendolo in acetonitrile (20 mL).

Si procede con la degradazione termica del  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  a riflusso sotto atmosfera di azoto, si riscalda la miscela per 3 ore e al termine delle quali si esegue lo spettro IR per controllare l'avvenuta formazione di  $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$  e l'avvenuta conversione del  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  di partenza.

Si ossida il prodotto ottenuto con l'acido  $\text{HBF}_4 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  (161.94 g/mol,  $d = 1.180$  g/mL) in quantità stechiometrica (calcoli moli cluster =  $1.405 \cdot 10^{-4}$  moli). Si segue la reazione tramite spettroscopia IR per determinarne l'avanzamento e si terminano le aggiunte di acido quando lo spettro IR presenta i seguenti picchi:  $\nu(\text{CO})$ : 2047(vs), 1802(w), 1755(w)  $\text{cm}^{-1}$  (in acetonitrile).

Dopo la filtrazione si pone la miscela a stratificare con 2 mL di n-esano e 40 mL di etere isopropilico per ottenere cristalli adatti per le analisi ai raggi X. Una volta ottenuti i cristalli si esegue un IR in nujol e in soluzione dei cristalli sciolti.

*Dati IR  $[\text{NEt}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$*

*acetonitrile, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2005(vs), 1799(s)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*Dati IR  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]$*

*nujol, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2003(m), 1944(sh), 1798(w), 1770(w)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*acetone, 293 K,  $\nu$  (CO): 2028(s), 1979(vw)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*acetonitrile, 293 K,  $\nu$  (CO): 2030(vs), 1829(m), 1783(m)  $\text{cm}^{-1}$ .*

### 5.3 Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]$

Si pesano 1.50 g di  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (561.89 g/mol,  $2.67 \cdot 10^{-3}$  moli), solido arancione chiaro, e 1.50 g di acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  136.17 g/mol,  $1.10 \cdot 10^{-2}$  moli). I due reagenti vengono posti in un pallone da 500 mL e si disciolgono in 30 mL di metanolo (soluzione arancione chiara) e prima di mettere il pallone sotto atmosfera di monossido di carbonio si elimina l'aria dalla soluzione con una pompa da vuoto.

La miscela viene lasciata sotto CO per tutta la notte, al termine della reazione si forma un precipitato marrone di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]$ .

Si prepara una soluzione satura di NaOH in metanolo (30 mL) e la si aggiunge goccia a goccia alla miscela di reazione seguendo l'avanzamento della riduzione tramite spettroscopia IR. Si conduce la riduzione finché nello spettro IR è possibile osservare i picchi caratteristici di una miscela di  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]^{2-}$  in rapporto circa 1:1 (metanolo, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2060(s), 2058(s), 1876(w), 1870(w)  $\text{cm}^{-1}$ ).

Si procede con la degradazione termica del cluster a riflusso sotto atmosfera di azoto, si riscalda la miscela per 3 ore e al termine delle quali si controlla tramite spettroscopia IR l'avvenuta formazione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]$ .

Successivamente si precipita come sale di  $[\text{NEt}_4]^+$  aggiungendo goccia a goccia al prodotto ottenuto una soluzione acquosa satura di  $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$  e si esegue il work-up del precipitato filtrandolo e lavandolo con acqua (40 mL), THF (20 mL) per eliminare sottoprodotti e lo si scioglie in acetone (20 mL). La soluzione ottenuta (colore marrone scuro) viene analizzata all'IR e viene stratificata con esano per ottenere cristalli adatti per le analisi ai raggi X. Una volta ottenuti i cristalli si esegue un IR in nujol e in soluzione dei cristalli sciolti.

*Dati IR  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]$*

*nujol, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2025(s), 1843(w)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*acetonitrile, 293 K,  $\nu$  (CO): 2037(s), 1860(vw), 1835(w)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*acetone, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2040(s), 1850(w)  $\text{cm}^{-1}$ .*

#### 5.4 Sintesi di $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]$

Si pesano 1.50 g di  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (561.89 g/mol,  $2.67 \cdot 10^{-3}$  moli), solido arancione chiaro, e 1.50 g di acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  136.17 g/mol,  $1.10 \cdot 10^{-2}$  moli). I due reagenti vengono posti in un pallone da 500 mL e si disciolgono in 30 mL di metanolo (soluzione arancione chiara) e prima di mettere il pallone sotto atmosfera di monossido di carbonio si elimina l'aria dalla soluzione con una pompa da vuoto.

La miscela viene lasciata sotto CO per tutta la notte, al termine della reazione si forma un precipitato marrone di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]$ .

Si prepara una soluzione satura di NaOH in metanolo (30 mL) e la si aggiunge goccia a goccia alla miscela di reazione seguendo l'avanzamento della riduzione tramite spettroscopia IR.

Si conduce la riduzione finché sullo spettro IR è possibile osservare i picchi caratteristici  $\nu(\text{CO})$ : 2058(s), 1896(w), 1873(m), 1844(w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Si procede con la degradazione termica del cluster a riflusso sotto atmosfera di azoto, si riscalda la miscela per 3 ore e al termine delle quali si segue la reazione tramite spettroscopia IR per controllare l'avvenuta formazione di  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]$ .

Si precipita come sale di  $[\text{NEt}_4]^+$  aggiungendo goccia a goccia al prodotto ottenuto una soluzione acquosa satura di  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  e si esegue il work-up del precipitato filtrandolo e lavandolo con acqua, e si discioglie in THF.

La soluzione ottenuta viene stratificata con esano per ottenere cristalli adatti per le analisi ai raggi X. Una volta ottenuti i cristalli si esegue un IR in nujol e in soluzione dei cristalli sciolti.

*Dati IR  $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]$*

*nujol, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2036(s), 1791(w)  $\text{cm}^{-1}$ ;*

*THF, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2043(s), 1808(m)  $\text{cm}^{-1}$ .*

#### 5.5 Sintesi di $[\text{NEt}_4][\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_5[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$

Si pesano 1.50 g di  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (561.89 g/mol,  $2.67 \cdot 10^{-3}$  moli), solido arancione chiaro, e 1.50 g di acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  136.17 g/mol,  $1.10 \cdot 10^{-2}$  moli). I due reagenti vengono posti in un pallone da 500 mL e si disciolgono in 30 mL di metanolo (soluzione arancione chiara) e prima di mettere il pallone sotto atmosfera di

monossido di carbonio si elimina l'aria dalla soluzione con una pompa da vuoto.

La miscela viene lasciata sotto CO per tutta la notte, al termine della reazione si forma un precipitato marrone di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]$ .

Si prepara una soluzione satura di NaOH in metanolo (30 mL) e la si aggiunge goccia a goccia alla miscela di reazione fino a quando questa assume una colorazione rosso scuro dovuta alla formazione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ , si utilizzano circa 10 mL soluzione satura di NaOH.

Successivamente si precipita come sale di  $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]^+$  aggiungendo goccia a goccia al prodotto ottenuto una soluzione acquosa satura di  $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]\text{Cl}$  e si esegue il work-up del precipitato filtrandolo e lavandolo con acqua (40 mL), THF (20 mL), acetone (20 mL) e infine estraendolo in acetonitrile (20 mL).

Si procede con la degradazione termica del  $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  a refluxo sotto atmosfera di azoto, si riscalda la miscela per 3 ore e al termine delle quali si esegue lo spettro IR per controllare l'avvenuta formazione di  $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$  (in acetonitrile, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2005(vs), 1799(s)  $\text{cm}^{-1}$ ) e l'avvenuta conversione del  $[\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  di partenza.

Si ossida il prodotto ottenuto con l'acido  $\text{HBF}_4 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  (161.94 g/mol,  $d = 1.180 \text{ g/mL}$  circa 30  $\mu\text{L}$  sono stati aggiunti) seguendo la reazione tramite spettroscopia IR fino alla comparsa dei picchi  $\nu(\text{CO})$ : 2031(s), 1817(w), 1799(w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Successivamente si pone la miscela a stratificare con 2 mL di n-esano e 40 mL di etere isopropilico per ottenere cristalli adatti per le analisi ai raggi X. Una volta ottenuti i cristalli si esegue un IR in nujol e in soluzione dei cristalli sciolti.

*Dati IR  $[\text{NEt}_4][\text{NMe}_3(\text{CH}_2\text{Ph})]_5[\text{Pt}_{40}(\text{CO})_{40}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$   
nujol, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2014(s), 1820(w), 1793(w)  $\text{cm}^{-1}$ ;  
acetonitrile, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2027(s), 1831(m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  
DMF, 293 K,  $\nu(\text{CO})$ : 2020(s), 1833(m)  $\text{cm}^{-1}$ .*

## 5.6 Arricchimento di $[\text{NBu}_4][\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ con $^{13}\text{CO}$

Si pesano 1.50 g di  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (561.89 g/mol,  $2.67 \cdot 10^{-3}$  moli), solido arancione chiaro, e 1.50 g di acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  136.17 g/mol,  $1.10 \cdot 10^{-2}$  moli). I due reagenti vengono posti in un pallone da 500 mL e si disciolgono in 30 mL di metanolo (soluzione arancione chiara) e prima di mettere il pallone sotto atmosfera di

monossido di carbonio si elimina l'aria dalla soluzione con una pompa da vuoto.

La miscela viene lasciata sotto CO per tutta la notte, al termine della reazione si forma un precipitato marrone di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]$ .

Si prepara una soluzione satura di NaOH in metanolo (30 mL) e la si aggiunge goccia a goccia alla miscela di reazione fino a quando questa assume una colorazione rosso scuro dovuta alla formazione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ , si utilizzano circa 10 mL soluzione satura di NaOH.

Si precipita il cluster come sale di  $[\text{NBu}_4]^+$  aggiungendo al prodotto ottenuto una soluzione acquosa satura di  $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$  (40 mL) e si esegue il work-up del precipitato filtrandolo e lavandolo con acqua (40 mL), THF (20 mL) e si scioglie in acetone (20 mL) acetone (20 mL) e infine estraendolo in acetonitrile (20 mL).

Si procede con la degradazione termica del  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  a riflusso sotto atmosfera di azoto, si riscalda la miscela per 3 ore e al termine delle quali si esegue lo spettro IR per controllare l'avvenuta formazione di  $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$  e l'avvenuta conversione del  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  di partenza.

Si evapora il solvente e si pesano 0.28 g di  $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$  (pari a  $5.29 \cdot 10^{-5}$  moli) e si disciolgono in 35 mL di acetonitrile in uno Shlenk da 50 mL. Successivamente si aggiungono nello Shlenk 25 mL di  $^{13}\text{CO}$  (misurati a 298 K e 1 atm) utilizzando una buretta da gas e si lascia la soluzione in agitazione per una settimana. Il cluster ottenuto viene analizzato tramite  $^{13}\text{C}$ -NMR a temperatura variabile.

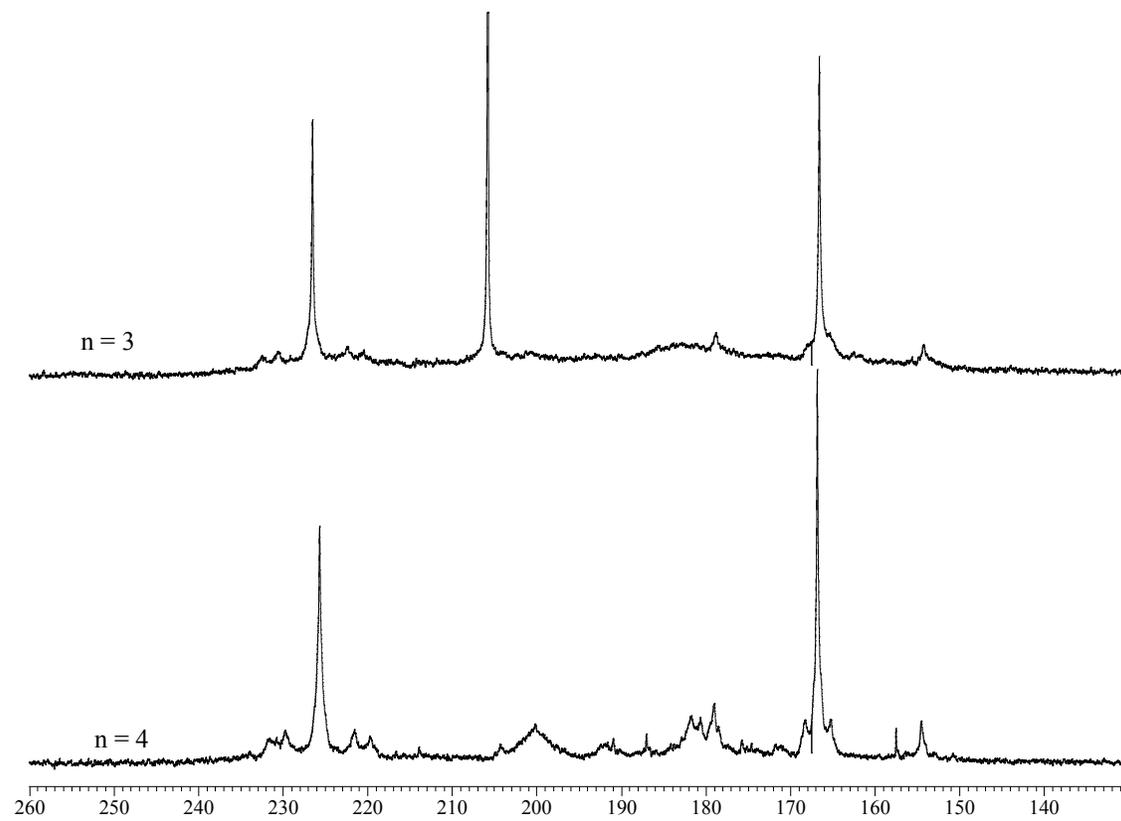
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}/\text{EtCN}$ , 233K)  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 166.8 (10 CO,  $^1\text{J}_{\text{C-Pt}}$  2470 Hz,  $^2\text{J}_{\text{C-Pt}}$  300 Hz,  $^2\text{J}_{\text{C-Pt}}$  76 Hz), 181.8 (2CO,  $^1\text{J}_{\text{C-Pt}}$  2116 Hz), 225.7 (10 CO,  $^1\text{J}_{\text{C-Pt}}$  1214 Hz,  $^1\text{J}_{\text{C-Pt}}$  827 Hz).

## 6. BIBLIOGRAFIA

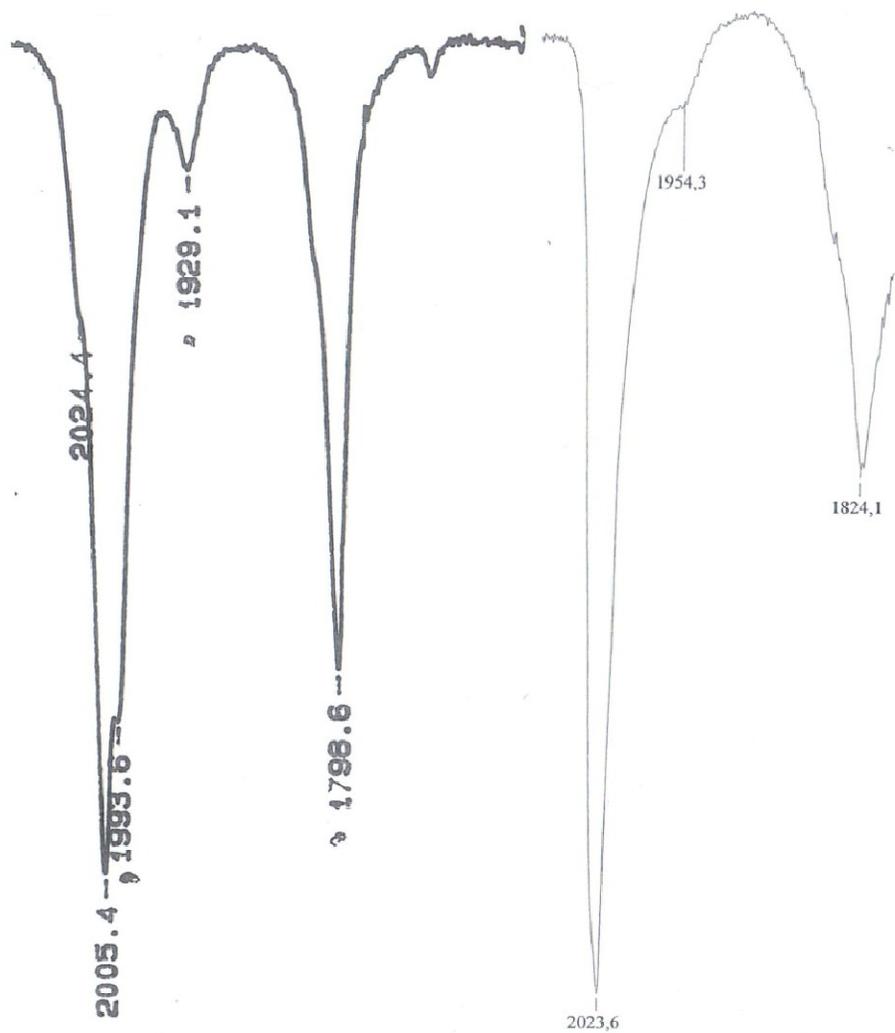
- [1] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 2131.
- [2] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 7225.
- [3] M. J. D'Aniello, C. J. Carr, M. G. Zammit, *Inorg. Synth.*, 1989, 25, 319.
- [4] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 2614.
- [5] C. Femoni, F. Kaswalder, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Mehlstäubl, S. Zacchini, *Chem. Commun.*, 2005, 5769.
- [6] C. Femoni, F. Kaswalder, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1483.
- [7] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, T. Lovato, S. Stagni, S. Zacchini, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 5992.
- [8] C. Femoni, F. Kaswalder, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Mehlstäubl, S. Zacchini, A. Ceriotti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 2060.
- [9] D. M. Washecheck, E. J. Wucherer, L. F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 6110.
- [10] J. D. Roth, G. J. Lewis, L. K. Safford, X. Jiang, L. F. Dahl, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6159.
- [11] A. Ceriotti, N. Masciocchi, P. Macchi, G. Longoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 3724.
- [12] S. Fedi, P. Zanello, F. Laschi, A. Ceriotti, S. El Afefey, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, 13, 1497-1504.
- [13] C. Femoni, M. C. Iapalucci, F. Kaswalder, G. Longoni, S. Zacchini *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250, 1580.
- [14] U. Simon, On the possibility of single electronics based on ligand-stabilized metal clusters. In: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (eds) *Metal clusters in chemistry, vol. 3. Wiley-VCH Weinheim*, 1999, 1342.
- [15] G. Schmid, Y. P. Liu, M. Schumann, T. Raschke, C. Radehaus, *Nano. Lett.*, 2001, 1, 405.
- [16] S. Hoepfener, L. Chi, H. Fuchs, *Nano. Lett.*, 2002, 2, 459.
- [18] A.C. Templeton, W.P. Wuelfing, R.W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 27.
- [19] L.F. Chi, M. Hartig, T. Drechsler, T. Schwaack, C. Seidel, H. Fuchs, G. Schmid. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 66, S187.

- [20] R.L. Carroll, C.D. Gorman *Angew. Chem. Int.*, 2002, 41, 4378.
- [21] J. Sinzig, L. J. de Jongh, A. Cerotti, R. Della Pergola, G. Longoni, M. Stener, K. Albert, N. Rosch, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81,321.
- [22] G. Longoni, M. C. Iapalucci, C. Femoni, P. Zanello Electron sink features of homoleptic transition-metal carbonyl clusters. In: P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby (eds) *Metal clusters in chemistry, vol. 3. Wiley-VCH Weinheim*, 1999, 1137.
- [23] (a) P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 1980, 200, 37; b) K. C. C. Kharas, L. F. Dahl, *Adv. Chem. Phys.* 1988, 70, 1; c) M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1986, 30,123; d) P. R. Raithby, *Platinum Met. Rev.* 1998, 42, 146; e) B. F. G. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* 1999, 190, 1269.
- [24] P. P. Edwards, M. J. Sienko, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1983, 3, 83.
- [25] C.A. Reed, R.D. Bolskar, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1075.

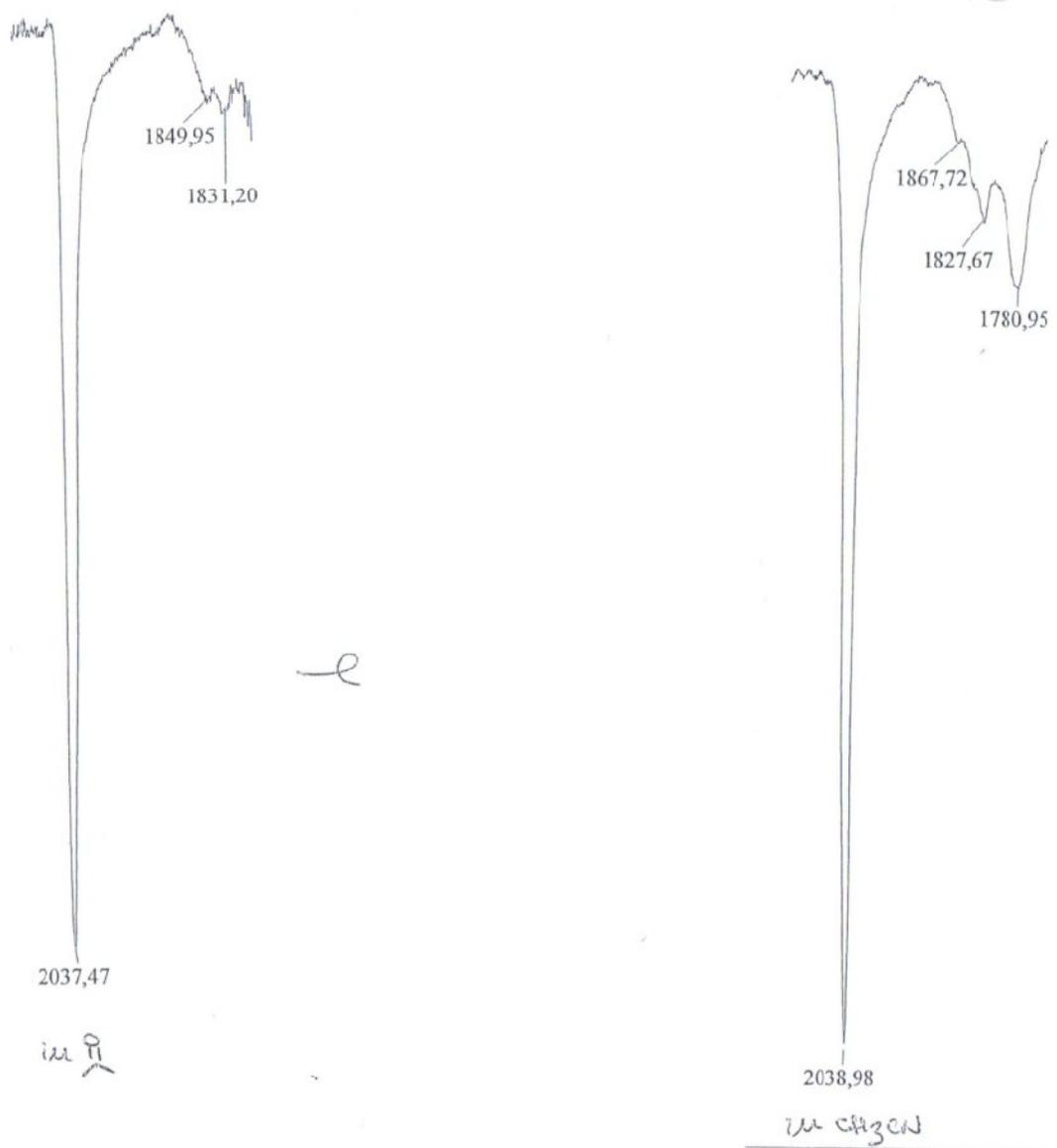
## APPENDICE



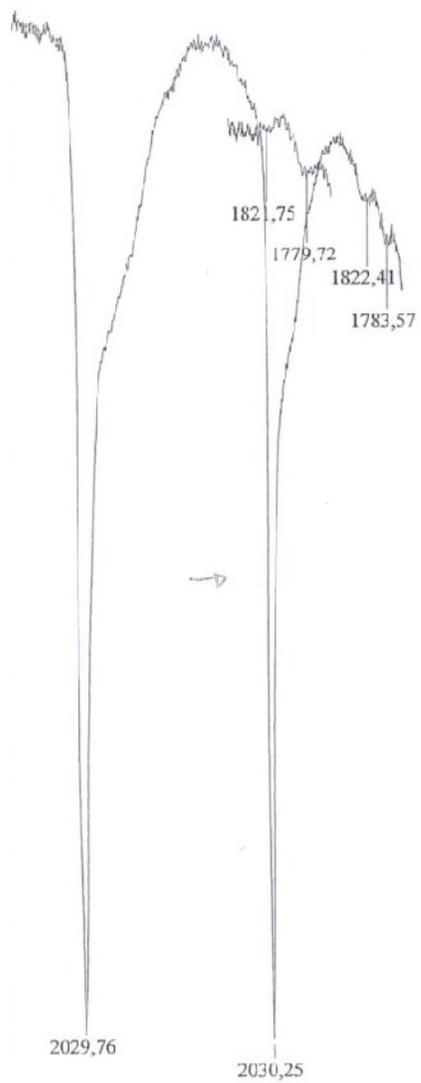
Spettri  $^{195}\text{Pt}$  NMR di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{n-}$  ( $n = 3, 4$ ) in  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{EtCN}$  a 298 K



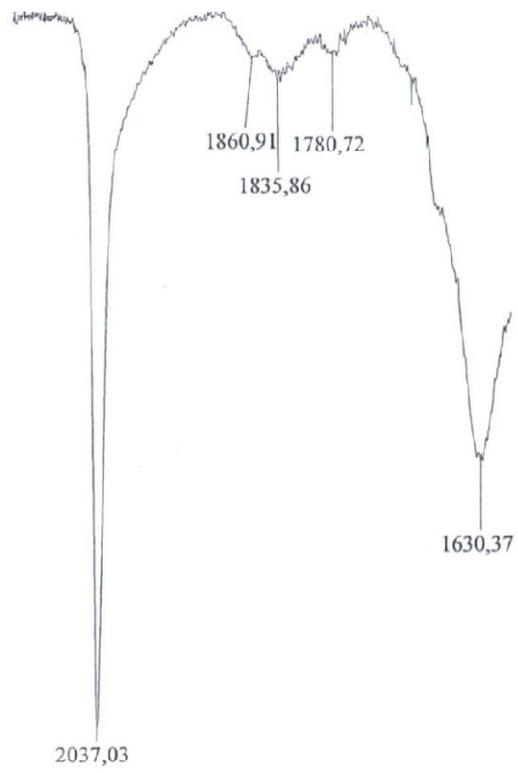
Spettri IR: a sinistra [Pt<sub>19</sub>(CO)<sub>22</sub>]<sup>4+</sup> in acetonitrile, a destra [Pt<sub>19</sub>(CO)<sub>22</sub>]<sup>3-</sup> in acetone.



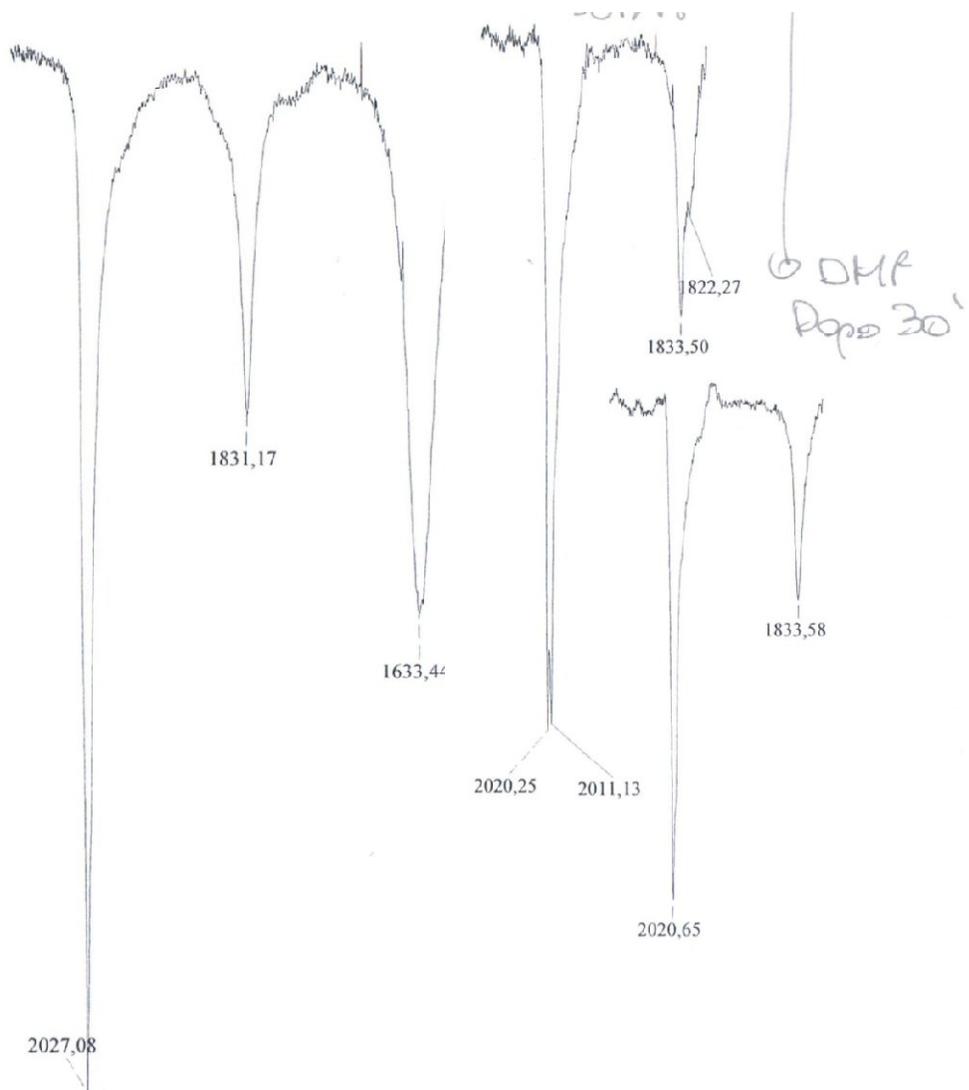
Spettri IR: a sinistra  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  in acetone, a destra  $[\text{Pt}_{33}(\text{CO})_{38}]^{2-}$  in acetonitrile.



Spettri IR  $[\text{Pt}_{36}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  in acetonitrile prima e dopo lavaggio con solvente.



Spettri IR  $[\text{Pt}_{44}(\text{CO})_{45}]^{2-}$  in acetonitrile.



Spettri IR: a destra  $[Pt_{40}(CO)_{40}]^{6-}$  in acetonitrile, a sinistra  $[Pt_{40}(CO)_{40}]^{6-}$  in DMF.