

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

*Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica*

***Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale***

***Cluster carbonilici di Platino  
contenenti Fosfine***

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da

**Tatiana Lovato**

Relatore

*Prof. Stefano Zacchini*

Seconda Sessione

---

Anno Accademico 2010-2011



# **PAROLE CHIAVE**

**Cluster**

**Carbonile**

**Platino**

**Fosfina**

**Luminescenza**



# SOMMARIO

<b>RIASSUNTO</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
1.1. Cluster Carbonilici di Platino: Stato dell'arte.	3
1.2. Cluster carbonilici contenenti Fosfine.	13
1.3. Luminescenza nei Cluster carbonilici di Platino.	19
<b>2. SCOPO DELLA TESI</b>	<b>25</b>
<b>3. RISULTATI E DISCUSSIONI</b>	<b>27</b>
3.1. Sintesi e struttura di $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ .	27
3.2. Reattività di $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ con $\text{PPh}_3$ : sintesi dei cluster $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24-x}(\text{PPh}_3)_x]^{2-}$ ( $x = 1, 2$ ) e $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18-x}(\text{PPh}_3)_x]^{2-}$ ( $x = 1, 2$ ).	32
3.3. Studio NMR della reazione tra $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ e $\text{PPh}_3$ .	38
3.4. Reattività di $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ con $\text{PPh}_3$ .	41
3.5. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{n-}$ ( $n = 3, 4$ ) con $\text{PPh}_3$ : aspetti generali.	42
3.6. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con $\text{PPh}_3$ : sintesi di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PPh}_3)_x]^{4-}$ ( $x=1,2$ ).	43
3.7. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$ con $\text{PPh}_3$ : sintesi di $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ .	47
3.8. Reattività di $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ con $\text{PPh}_3$ .	51
3.9. Luminescenza nei cluster carbonilici di Platino $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ con $n=3-6$ .	53
<b>4. CONCLUSIONI</b>	<b>75</b>
<b>5. PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>79</b>
5.1. Premessa.	79
5.2. Sintesi $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ .	80
5.3. Reattività di $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ con $\text{PPh}_3$ : sintesi di $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24-x}(\text{PPh}_3)_x]^{2-}$ ( $x = 1, 2$ ) e $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18-x}(\text{PPh}_3)_x]^{2-}$ ( $x = 1, 2$ ).	81
5.4. Sintesi di $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ .	83
5.5. Reattività di $[\text{TBA}]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ con $\text{PPh}_3$ : sintesi dei composti tentativamente formulati $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$ e $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ .	84
5.6. Sintesi di $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]$ .	86
5.7. Reattività di $[\text{CH}_3\text{PPh}_3]_2[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]$ con $\text{PPh}_3$ .	86
5.8. Reattività di $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]$ con $\text{PPh}_3$ .	88

<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>89</b>
------------------------	-----------

---

# RIASSUNTO

Nel corso di questa Tesi sono state studiate le reazioni di cluster carbonil anionici di Platino con fosfine. In particolare, sono state investigate nel dettaglio le reazioni dei cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3,4$ ) e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{n-}$  ( $n = 3,4$ ) con  $\text{PPh}_3$ . Sono state poi preliminarmente studiate anche le reazioni di  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  con  $\text{PPh}_3$ .

Questo ha portato alla sintesi e alla completa caratterizzazione mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo delle specie  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{NBu}_4]_x[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]_2 \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$ , contenenti gli anioni  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ . È stato inoltre preparato un nuovo composto tentativamente formulato come  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ , sulla base dei dati IR,  $^{31}\text{P}$  NMR e ESI-MS. Questi rappresentano i primi esempi di cluster carbonilici anionici di Platino contenenti fosfine.

Nel caso delle reazioni di  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  con  $\text{PPh}_3$  i prodotti sono stati caratterizzati al momento solo mediante spettroscopia IR, e quindi è molto difficile ipotizzare una loro struttura.

I composti  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  sono stati investigati mediante spettroscopia  $^{31}\text{P}$  NMR in soluzione a temperatura variabile. Il primo mostra un unico segnale  $^{31}\text{P}$  NMR, in accordo con la struttura allo stato solido, mentre  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  è risultato essere flussionale.

È stato poi studiato nel dettaglio il comportamento fotochimico dei cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in funzione della concentrazione, confermando la loro natura di “*Double emitting quantum dots*”.

Infine è stato preparato e caratterizzato strutturalmente il sale  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}] \cdot \text{dmf}$ , contenente il catione  $[\text{DAMS}]^+$ .

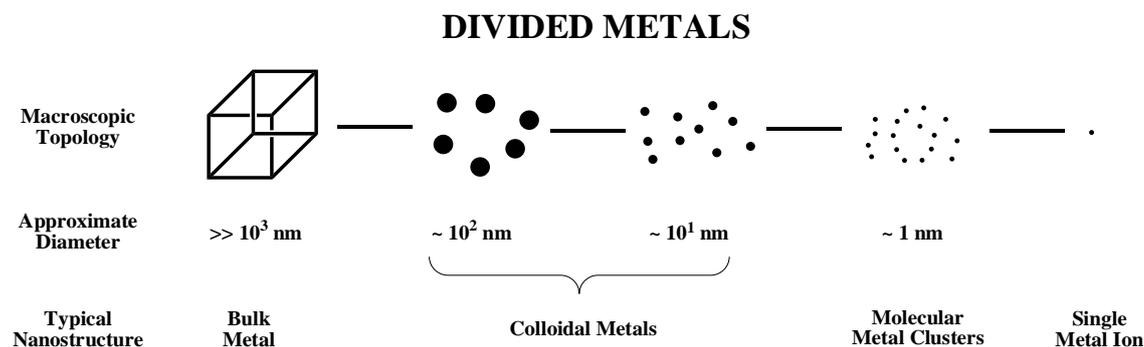


# 1. INTRODUZIONE

## 1.1. Cluster Carbonilici di Platino: Stato dell'arte.

Il termine “*Cluster metallico*” fu coniato nel 1964 da Cotton per designare una particolare categoria di molecole costituite da atomi metallici tenuti insieme, almeno in larga parte, da legami metallo-metallo.

Il grande interesse riguardo questa classe di composti risiede nel fatto che possiedono caratteristiche e proprietà intermedie tra il metallo bulk e il singolo ione metallico (*Figura 1.1.1.*) ponendosi quindi nella zona di confine tra composti molecolari, nanoparticelle metalliche e colloidali.



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

In particolare, i cluster metallici possono essere visti come nanoparticelle metalliche o colloidali perfettamente monodispersi e, data la loro natura molecolare, possono essere caratterizzati strutturalmente in modo dettagliato e se ne possono determinare univocamente le proprietà sia chimiche che fisiche.

Esistono due classi di cluster metallici:

1. Cluster metallici circondati da un guscio di leganti;
2. Cluster metallici “nudi”.

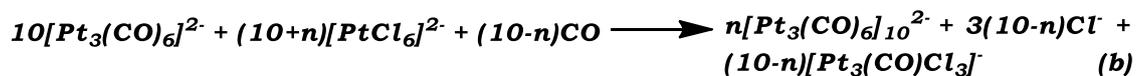
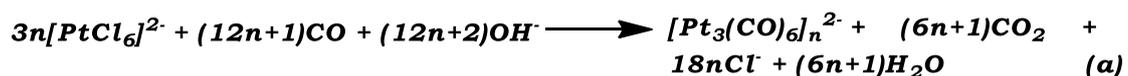
I cluster metallo-carbonilici fanno parte del primo gruppo, nella sottocategoria in cui gli atomi metallici si trovano in basso stato di ossidazione (zero o negativo).

La prima scoperta dei metallo-carbonili risale al 1889, anno in cui venne scoperto da Mond il  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , mentre investigava l'anomala corrosione di valvole di Nickel ad opera del CO contenuto come impurezza della  $\text{CO}_2$ , usata nella produzione della soda. Questa scoperta spinse ad approfondire gli studi dell'interazione del CO con altri metalli di transizione, e il risultato fu l'isolamento di  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e, in un secondo momento, di  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Il composto dinucleare  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  è stato caratterizzato strutturalmente negli anni '30, mediante diffrazione ai raggi X.

La chimica dei cluster carbonilici di Platino parte dal cosiddetto “*Platino dicarbonile*”, composto riportato per la prima volta da Booth e Chatt <sup>[1]</sup>, formulato come  $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n^{2-}$ . Tale composto, ottenuto per idrolisi di  $\text{Pt}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  in etere, non è mai stato caratterizzato strutturalmente poiché risulta insolubile in tutti i più comuni solventi organici.

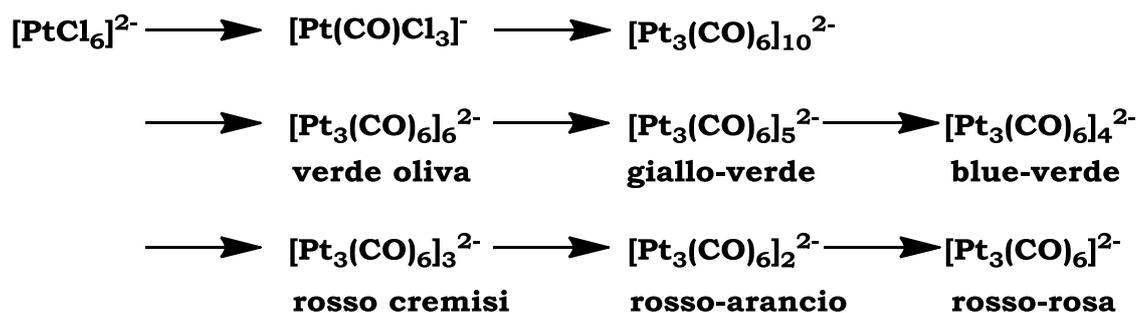
Negli anni successivi sono stati ottenuti <sup>[2]</sup>, con buone rese, una serie di oligomeri di formula  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  ( $n=1-10$ ), attraverso vari metodi:

1. Idrolisi di  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  con alcali;
2. Riduzione di  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  con metalli alcalini;
3. Carbonilazione riduttiva di sali di Pt(IV) in soluzioni alcaline, secondo lo schema riportato di seguito (*Schema 1.1.1.*).



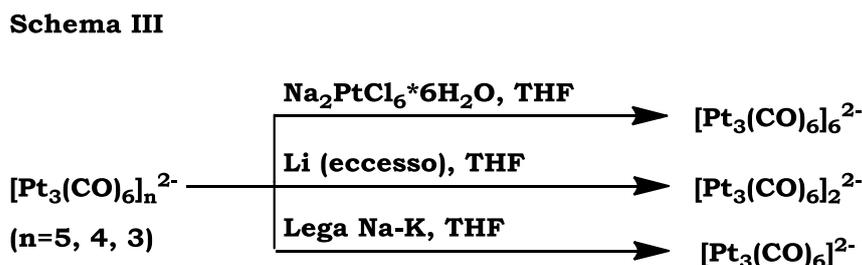
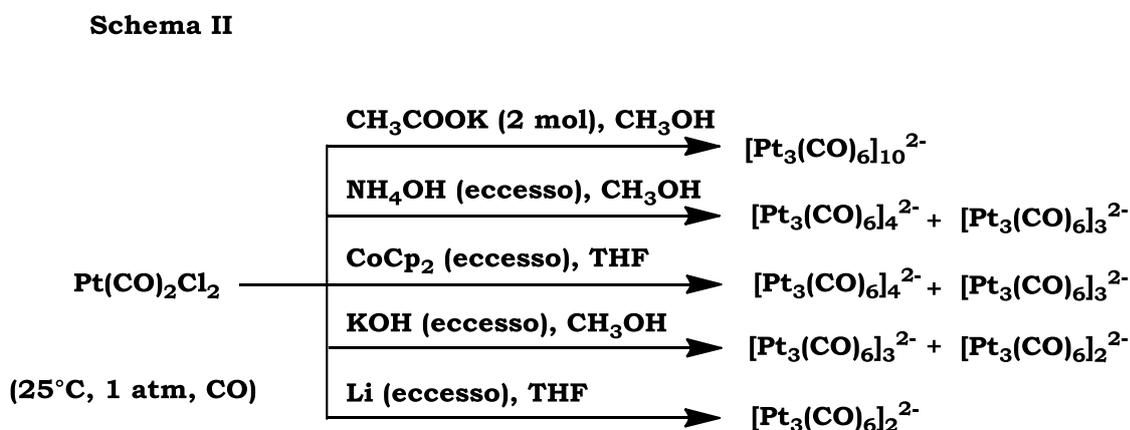
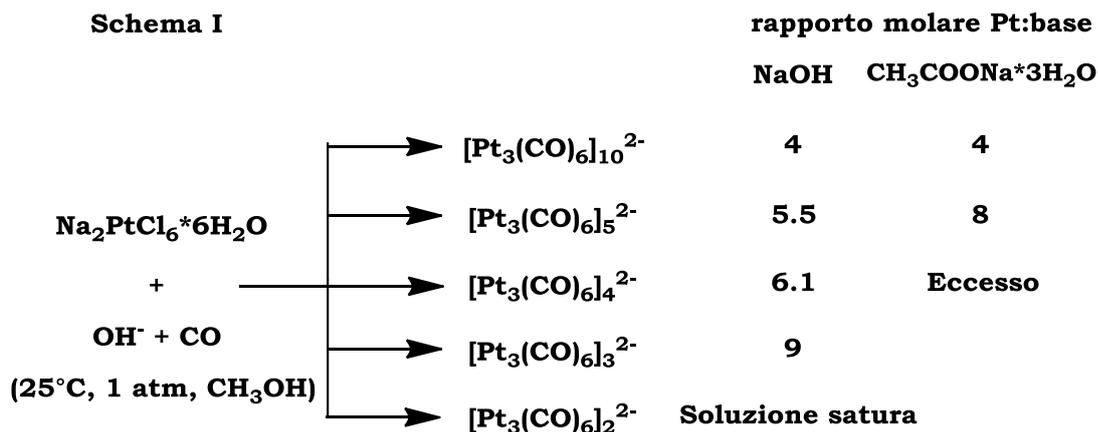
**Schema 1.1.1.** Carbonilazione riduttiva di sali di Platino (IV) **(a)** con soluzioni alcaline; **(b)** con processo autocatalitico.

Dalla carbonilazione riduttiva dell'esacloro platinato di sodio,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ , in atmosfera di CO (Schema 1.1.2.), si può ottenere una serie di cluster carbonilici di formula  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n=2-6$ ), andando progressivamente verso condizioni sempre più riducenti.



**Schema 1.1.2.** Carbonilazione riduttiva di esacloroplatinato di sodio.

Dato che la solubilità di sali di due specie consecutive è molto simile, la separazione di questi composti risulta molto difficoltosa, e in alcuni casi, impossibile, ragion per cui sono state messe a punto delle sintesi per ottenere selettivamente i vari composti (Figura 1.1.2.).



**Figura 1.1.2.** Condizioni sperimentali per l'ottenimento dei vari cluster carbonilici di Platino, partendo da diversi materiali.

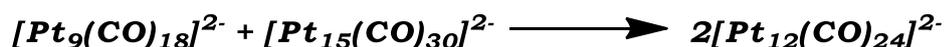
Il miglior materiale di partenza è l'esacloroplatinato di sodio, dato che è facilmente disponibile e solubile in solventi alcolici.

Come si può vedere dallo *Schema I* della *Figura 1.1.2.*, dall'esacloroplatinato di sodio è possibile ottenere una varietà di clu-

ster carbonilici variando alcuni fattori, quali il rapporto Pt:base (sodio idrossido e acetato), il tempo di reazione e l'efficacia dello scambio di CO con la fase liquida. In altri solventi, come dimetilsolfossido (DMSO) o dimetilformammide (DMF), la riduzione selettiva non è di facile realizzazione, in quanto il potere nucleofilo dell'idrossido è maggiore.

Nello *Schema III* della *Figura 1.1.2.* sono riportate le vie dirette di sintesi dei dianioni  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 6, 2, 1$ ), non ottenibili facilmente da esacloroplatinato di sodio per carbonilazione riduttiva.

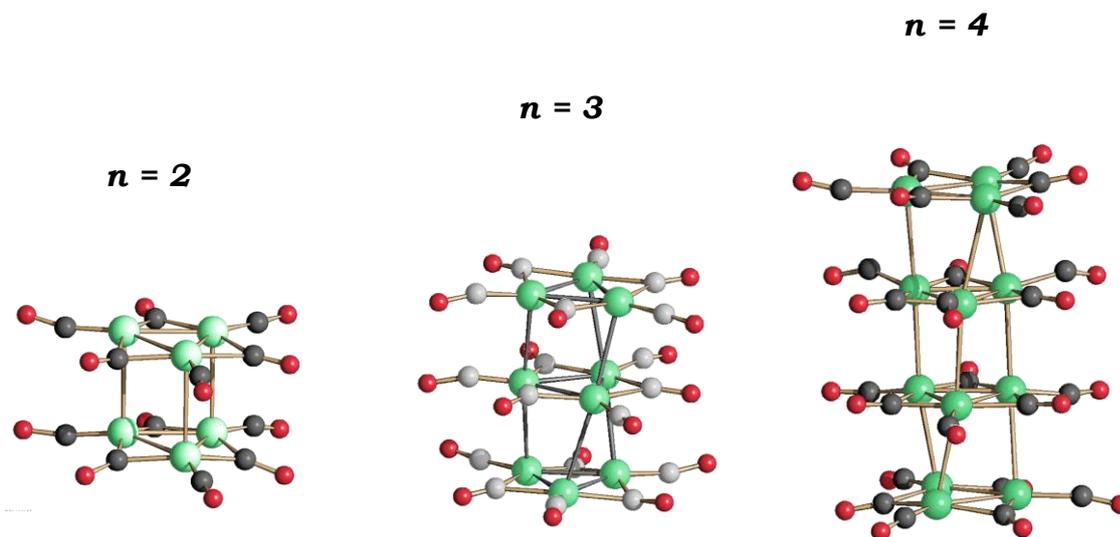
La sintesi di un composto del tipo  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  può anche avvenire attraverso reazioni di comproporzionamento tra quantità stechiometriche degli oligomeri  $[\text{Pt}_{3(n-1)}(\text{CO})_{6(n-1)}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{3(n+1)}(\text{CO})_{6(n+1)}]^{2-}$ . Un esempio è la sintesi di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ , riportata in letteratura<sup>[3]</sup>, che prevede la reazione tra  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ :



Alternativamente, i composti a nuclearità più bassa possono essere velocemente convertiti in quelli a nuclearità più alta per ossidazione chimica (ad esempio impiegando  $\text{H}^+$ ,  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ). Viceversa, la nuclearità può essere diminuita per riduzione chimica (ad esempio con  $\text{NaOH}/\text{CO}$ ;  $\text{Na}/\text{Naftalene}$ ). Tutte le reazioni devono essere condotte in atmosfera di CO per evitare la formazione dei “*bruni di Platino*”, ossia cluster nei quali il rapporto CO:Pt è inferiore a due.

Nel 1974 i cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  con  $n = 5, 3$  e  $2$  sono stati isolati e caratterizzati strutturalmente<sup>[4]</sup>, ma solo recentemente, grazie al miglioramento della sintesi del “*Platino carbonile*” ( $n \sim 10$ ) realizzata anche in acqua<sup>[5]</sup> e la disponibilità di diffrattometri a Raggi X per cristallo singolo più potenti, è stato possibile caratterizzare mediante diffrazione ai raggi X anche  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]^{2-}$ ,  $\text{Pt}_{21}(\text{CO})_{42}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{48}]^{2-}$ <sup>[5-8]</sup>.

La struttura tipica di alcuni cluster carbonilici triangolari di Platino è riportata in *Figura 1.1.3.*. Come si può osservare, sono costituiti da unità triangolari  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3$  impilate le une sulle altre lungo uno pseudo asse  $\text{C}_3$  [1]. Questi cluster sono detti “ricchi di CO” in quanto il rapporto CO:Pt è pari a 2.



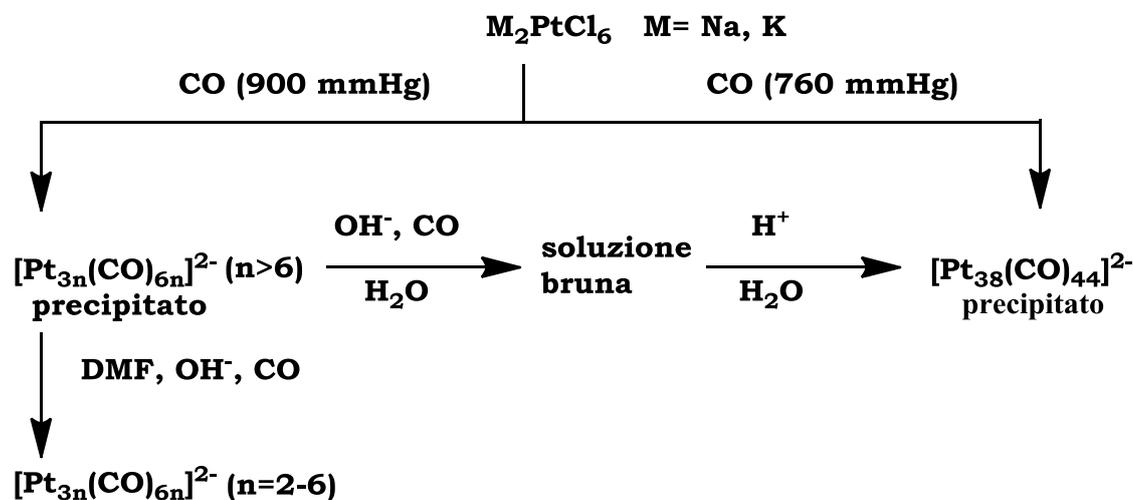
**Figura 1.1.3.** Alcuni esempi di cluster carbonilici di Platino aventi formula generale  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ , costituiti da unità impilate di  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3$ .

Lo stesso “platino carbonile”,  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_{-10}^{2-}$ , la cui formula approssimata è frutto di diverse analisi elementari, appartiene a questa famiglia (CO:Pt= 2), e si suppone sia costituito da una miscela di oligomeri  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$  con un valore medio di n pari a 10.

La messa a punto della sintesi in acqua dei cluster carbonilici di Platino ha permesso di ottenere quantitativamente e in determinate condizioni il “platino carbonile”, e da studi successivi di ESI-MS tale cluster è stato formulato come  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  con  $n > 6$ , invece di  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_{-10}^{2-}$ .

Lo *Schema 1.1.3.* riporta le varie condizioni sperimentali con le quali si possono ottenere il Platino carbonile e un altro composto, il  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  del quale si parlerà più avanti [5]. In entrambi i casi si

tratta di effettuare la carbonilazione riduttiva di  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  in acqua; l'unica differenza consiste nella pressione di CO utilizzata.

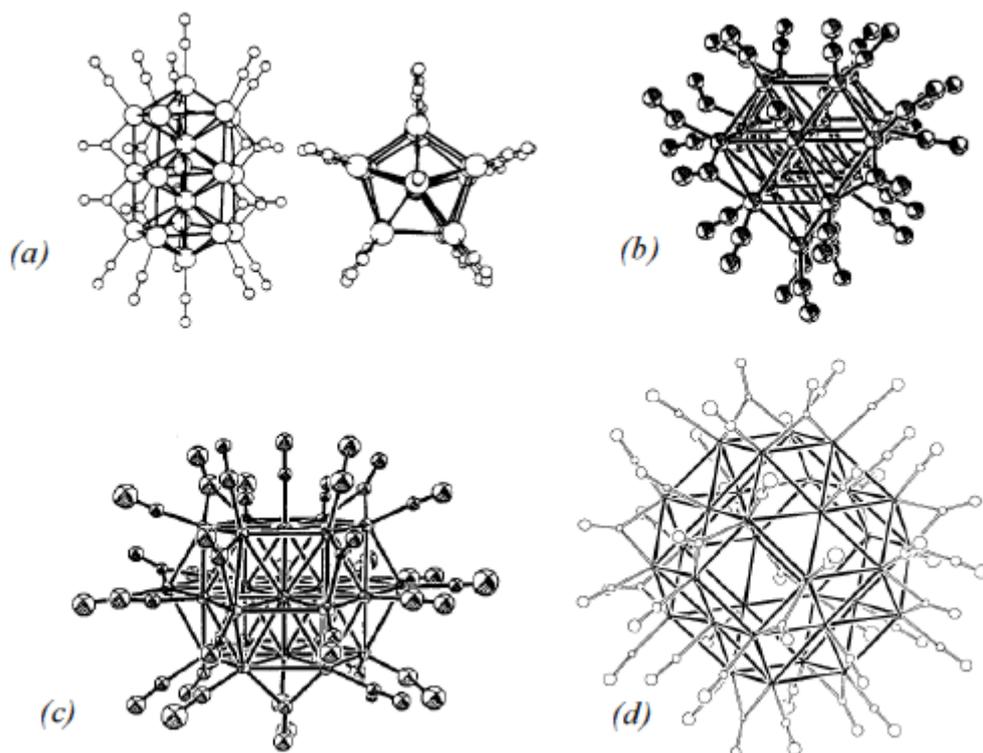


**Schema 1.1.3.** *Varie condizioni sperimentali per la carbonilazione riduttiva di  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  in acqua.*

Dallo *Schema 1.1.3.* si nota che una volta ottenuto tramite sintesi diretta e semplice  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n > 6$ ), per riduzione in solventi organici con metalli alcalini o idrossidi è possibile ottenere selettivamente i cluster triangolari impilati  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 2-6$ )<sup>[5]</sup>.

Oltre ai cluster di Platino impilati, aventi un elevato rapporto CO:Pt (=2), in letteratura è possibile trovare diversi esempi di specie con un basso rapporto CO:Pt ( $\leq 1.25$ ), contenenti un elevato numero di legami Pt-Pt. Questa classe di composti viene denominata “*bruni di Platino*”, per via del loro caratteristico colore bruno, e ad essi appartiene il  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  citato sopra.

In *Figura 1.1.4.* sono riportate le strutture delle specie ad oggi completamente caratterizzate.



**Figura 1.1.4.** Strutture dei cluster carbonilici di Platino poveri di CO. **(a)**  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$ ; **(b)**  $[Pt_{24}(CO)_{30}]^{2-}$ ; **(c)**  $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{2-}$ ; **(d)**  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$  (per semplicità è stato omesso l'ottaedro interno).

Vi è, inoltre, evidenza spettroscopica di altri *bruni di Platino*, dei quali, però, non è nota la struttura.

Ad eccezione del cluster  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$  [9] che presenta una forma allungata e una simmetria pseudo  $D_{5h}$ , le altre specie riportate in *Figura 1.1.4.* mostrano un impaccamento compatto degli atomi di Platino, in particolare l'impaccamento è del tipo:

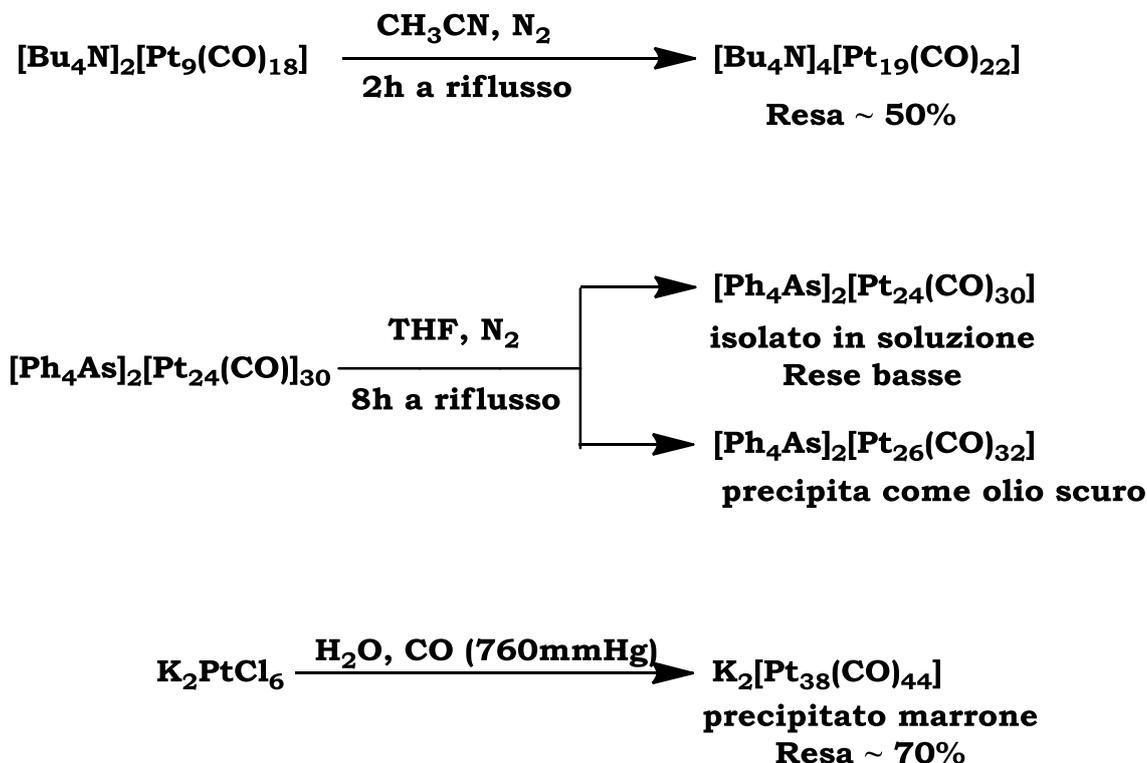
- ccp per  $[Pt_{24}(CO)_{30}]^{2-}$  e  $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ ;
- hcp per  $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{2-}$  [10-11].

La caratteristica di maggiore importanza di questi cluster poveri di CO è la loro tendenza a dare più processi di ossidoriduzione reversibili mono-elettronici [12]. In particolare, il  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$  è in grado di:

- acquistare reversibilmente fino a 4 elettroni;
- perdere 1 elettrone;
- formare la specie  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^0$  tramite un processo irreversibile.

Tali proprietà redox sono riconducibili alla tipica struttura di questi cluster di Platino, contenenti numerosi legami Pt-Pt e atomi interstiziali. La presenza di quest'ultimi, in particolare, è da considerarsi requisito fondamentale per l'attività redox dei cluster carbonilici ad elevata nuclearità.

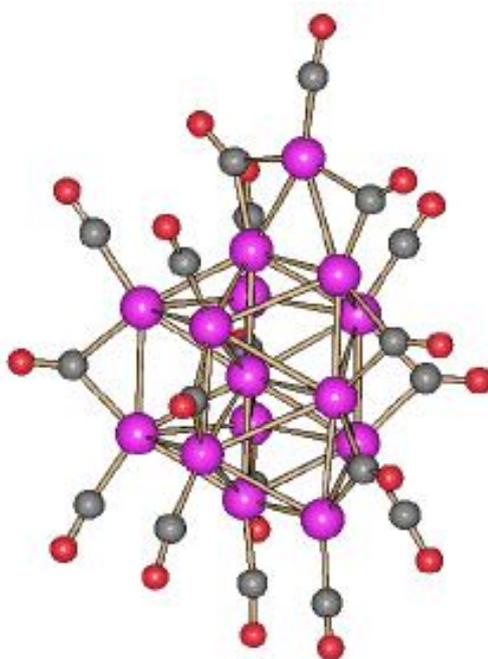
Purtroppo, le interessanti proprietà redox sono bilanciate dalle numerose problematiche derivanti dalla sintesi di questi cluster poveri di CO, ottenibili, con basse rese, solo attraverso ossidazione o decomposizione termica di  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  (vedi *Schema 1.1.4*).



**Schema 1.1.4.** Materiale di partenza e condizioni operative (tempo di reazione, solvente, atmosfera) per la sintesi di cluster di Platino poveri di CO.

La motivazione alla base della difficoltà di sintesi di questi composti e del loro isolamento è da ricercarsi nella loro elevata nuclearità. Essi, infatti, si trovano al limite sia strutturale che dimensionale tra colloidali di Platino e cluster di Platino, per cui è difficile ottenerli con buone rese, puliti e specialmente in forma cristallina.

Recentemente è stato sintetizzato e caratterizzato  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{19}]^{4-}$ , il cluster carbonilico di Platino povero di CO con la più bassa nuclearità <sup>[13]</sup> (Figura 1.1.5.)



**Figura 1.1.5.** Struttura del cluster  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{19}]^{4-}$ . Legenda: viola= Platino; grigio= Carbonio; rosso= Ossigeno.

Si ottiene mediante decomposizione termica di una soluzione metanolica di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  in ambiente debolmente basico secondo la reazione:



Il  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{19}]^{4-}$  non mostra né la struttura di un poliedro regolare né uno degli impaccamenti tipici dello stato solido dei metalli. Tutta-

via, la sola gabbia di atomi metallici  $Pt_{15}$  può essere vista in due diversi modi:

- come una distorsione di un prisma pentagonale centrato bicappato;
- come derivazione da un impaccamento cubico a corpo centrato.

## 1.2. Cluster carbonilici contenenti Fosfine.

Le fosfine,  $PR_3$  ( $R =$  alchile, arile), sono leganti che, come il CO, mostrano proprietà sia di  $\sigma$ -base che  $\pi$ -acido. Tuttavia, a differenza del CO, le proprietà elettroniche e steriche delle fosfine possono essere variate in un ampio spettro cambiando i sostituenti presenti sul fosforo. In generale, le fosfine sono  $\sigma$ -basi migliori e  $\pi$ -acidi peggiori del CO. In tutti i casi, il carattere  $\pi$ -acido delle fosfine aumenta secondo lo schema seguente:



Anche il loro ingombro sterico varia notevolmente a seconda dei sostituenti presenti. Questo rende le fosfine leganti estremamente versatili con innumerevoli impieghi in chimica organometallica e catalisi omogenea <sup>[14]</sup>.

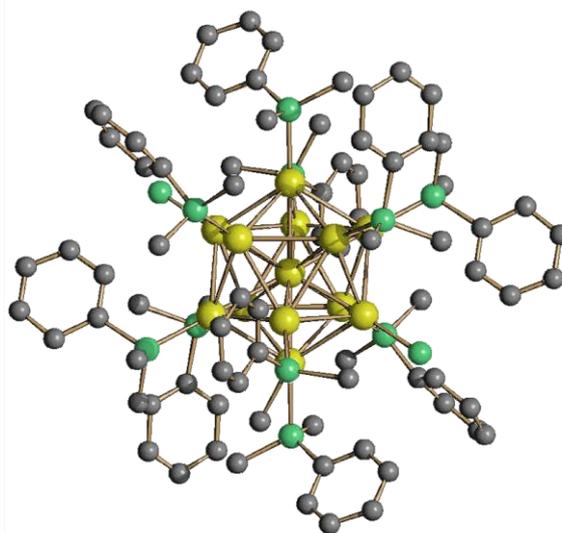
Anche per quanto riguarda la chimica dei cluster metallici sono noti parecchi casi di specie contenenti fosfine. Un approccio sistematico richiederebbe di classificare tali cluster in base alla natura dei metalli presenti, alla nuclearità del cluster e al fatto che le fosfine siano i leganti prevalenti oppure presenti in piccole quantità come leganti ancillari. Questo però esula dallo scopo di questa Tesi e,

quindi, in questo paragrafo verranno fatte solo alcune considerazioni generali, con particolare attenzione ai cluster ad elevata nuclearità dei metalli del *gruppo 10*.

In generale, si può dire che mentre i metalli della parte centrale della serie di transizione fino al Ni nei loro stati di ossidazione più bassi mostrano una affinità maggiore per il CO rispetto alla fosfine, i metalli più pesanti del *gruppo 10* e *11* preferiscono in generale le fosfine. Questo è dovuto al fatto che spostandosi da sinistra a destra nella serie di transizione e, all'interno di un gruppo, dall'alto al basso aumenta la elettronegatività degli atomi e quindi, questi preferiscono leganti più  $\sigma$ -basici e meno  $\pi$ -acidi come appunto le fosfine. Questo è ben esemplificato dal fatto che mentre il  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  è estremamente stabile, non esistono gli analoghi carbonili neutri  $\text{Pd}(\text{CO})_4$  e  $\text{Pt}(\text{CO})_4$ , come del resto non sono noti carbonili omoleptici neutri del *gruppo 11*. Al contrario, sono note tutte le specie fosfiniche  $\text{M}(\text{PR}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ). Esistono invece specie carboniliche omoleptiche cationiche dei *gruppi 10* e *11* quali  $[\text{Pd}(\text{CO})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{CO})_6]^{2+}$  e  $[\text{Au}(\text{CO})_3]^+$  dove l'interazione M-CO è quasi esclusivamente di tipo sigma <sup>[15]</sup>. Nel caso del Platino sono inoltre note molte specie carbonil anioniche, come visto nel Paragrafo precedente, dove la presenza di un eccesso di carica negativa sul cluster rende possibile la  $\pi$ -retrodonazione verso il CO. Si può anche notare come in generale l'affinità dei metalli pesanti del *gruppo 10* per il CO aumenti con la nuclearità del cluster, per cui anche se non esistono le specie mononucleari  $\text{Pd}(\text{CO})_4$  e  $\text{Pt}(\text{CO})_4$ , carbonili neutri ad elevata nuclearità potrebbero esistere. Del resto,  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  è già molto vicino ad avere Pt in uno stato di ossidazione prossimo a zero.

Tornando ai cluster contenenti fosfine, sono note molte specie omoleptiche ed eteroleptiche dei metalli dei *gruppi 10* e *11* contenenti prevalentemente  $\text{PR}_3$  ed eventualmente leganti formalmente anionici quali alogeni e calcogeni, ad esempio  $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$ ,  $[\text{Au}_{13}(\text{dppm})_{13}]^{4+}$ ,  $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$  (*Figura 1.2.1.*)

$[\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}(\text{PPh}_3)_{10}\text{Br}_8]^+$ ,  $\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}(\text{PTol}_3)_{12}\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Au}_{22}\text{Ag}_{24}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_{10}$ ,  
 $\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}$ ,  $\text{Pd}_8\text{Se}_8(\text{PPh}_3)_8$ ,  $\text{Cu}_{36}\text{Se}_{18}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_{12}$ ,  $\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}$   
[16].



**Figura 1.2.1.** Struttura molecolare di  $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ .

Sono state inoltre preparate innumerevoli specie prevalentemente carboniliche dei metalli dei *gruppi 6-10* contenenti uno o più frammenti  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ , ma questi esulano dallo scopo di questa Tesi, visto che la fosfina interagisce unicamente con Au(I) ed è poi questo a legarsi al cluster.

La sostituzione di leganti carbonilici in cluster dei metalli dei *gruppi 6-10* con fosfine è facilmente osservabile in cluster neutri, ma estremamente raro in specie anioniche. Questo punto è di notevole interesse per la presente Tesi. Ad esempio, fino a quattro carbonili nella specie neutra  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  possono essere sostituiti da fosfine, generando i cluster  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12-x}(\text{PR}_3)_x$  ( $x = 0-4$ ), prima che il cluster degradi a dare specie a più bassa nuclearità. Il grado di sostituzione e la stereochimica della reazione possono essere controllate, oltre che dalla stechiometria dei reagenti, dalle caratteristiche elettroniche e steriche dei sostituenti R presenti nella fosfina.

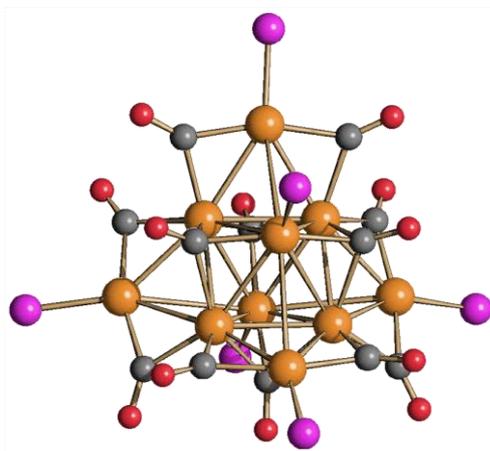
Come appena notato, l'aggiunta di fosfine ad un cluster carbonilico oltre che a sostituzione dei leganti, può anche portare alla sua degradazione a specie a più bassa nuclearità e, alla fine, pure alla sua completa demolizione. In alcuni rari casi, invece, l'aggiunta di fosfine ha al contrario portato a condensazione con formazione di specie a più elevata nuclearità, come la trasformazione di  $[\text{Ni}_{10}\text{C}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$  in  $[\text{Ni}_{16}(\text{C}_2)_2(\text{CO})_{23}]^{4-}$ :



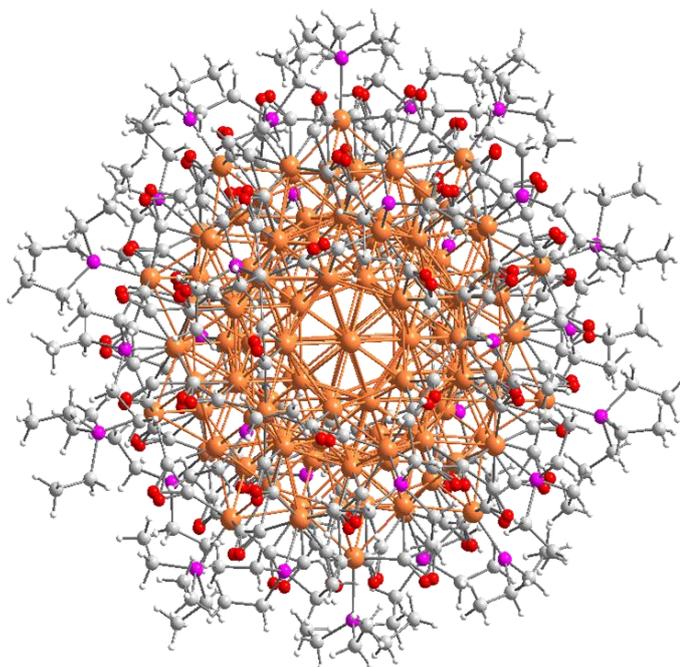
L'inclusione di leganti fosfinici nella sfera di coordinazione del cluster rende possibile anche l'esistenza di cluster misti CO/PR<sub>3</sub> di varia nuclearità, che non hanno alcuna corrispondenza in specie carboniliche omoleptiche. Tra questi, sicuramente quelli più interessanti sono i cluster CO/PR<sub>3</sub> di Palladio. Sebbene, infatti, nessun cluster carbonilico omoleptico neutro o anionico di Pd sia stato fino ad ora preparato, innumerevoli cluster carbonilici neutri di Pd contenenti fosfine sono noti, con nuclearità compresa tra 3 e 145. Alcuni notevoli esempi sono: Pd<sub>10</sub>(CO)<sub>12</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (Figura 1.2.2.), Pd<sub>16</sub>(CO)<sub>13</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>9</sub>, Pd<sub>23</sub>(CO)<sub>20</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, Pd<sub>29</sub>(CO)<sub>28</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>12</sub>, Pd<sub>34</sub>(CO)<sub>24</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>12</sub>, Pd<sub>38</sub>(CO)<sub>28</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>12</sub>, Pd<sub>54</sub>(CO)<sub>40</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>14</sub>, Pd<sub>59</sub>(CO)<sub>32</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>21</sub>, Pd<sub>69</sub>(CO)<sub>36</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>18</sub> e Pd<sub>145</sub>(CO)<sub>x</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>30</sub> (x ~ 60) (Figura 1.2.3.) [17].

Sono poi note specie, sempre neutre, di tipo eterometalliche, quali Au<sub>2</sub>Pd<sub>21</sub>(CO)<sub>20</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>10</sub>, Au<sub>4</sub>Pd<sub>28</sub>(CO)<sub>22</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>16</sub>, H<sub>12</sub>Pd<sub>28</sub>(PtPMe<sub>3</sub>)(PtPPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>(CO)<sub>27</sub> e PtPd<sub>164-x</sub>Pt<sub>x</sub>(CO)<sub>72</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>20</sub> (x ≈ 7). Sono invece molto rare le specie anioniche, essendo noti al momento solo cinque esempi e cioè: [Au<sub>2</sub>Pd<sub>21</sub>(CO)<sub>20</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>, [Pd<sub>29</sub>(CO)<sub>28</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>, [AuPd<sub>21</sub>(CO)<sub>20</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [Pd<sub>16</sub>Ni<sub>4</sub>(CO)<sub>22</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Figura 1.2.4.) e [Pd<sub>33</sub>Ni<sub>9</sub>(CO)<sub>41</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. A livello strutturale, queste specie mostrano cuori metallici sia compatti che icosaedrici o poli-icosaedrici. Si può inoltre notare come queste

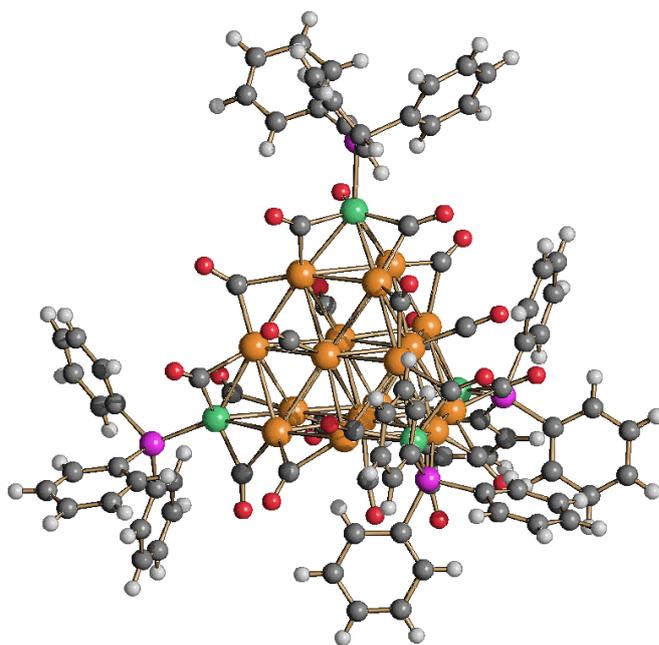
specie possano raggiungere nuclearità estremamente elevate (fino a 165) probabilmente grazie alle proprietà complementari dei leganti CO e  $\text{PR}_3$  presenti.



**Figura 1.2.2.** Struttura molecolare di  $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PR}_3)_6$ .



**Figura 1.2.3.** Struttura molecolare di  $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{30}$  ( $x \sim 60$ ).



**Figura 1.2.4.** Struttura molecolare di  $[Pd_{16}Ni_4(CO)_{22}(PPh_3)_4]^{2-}$ .

Al contrario, pur essendo estremamente sviluppata la chimica degli analoghi cluster a bassa nuclearità CO/PR<sub>3</sub> del Platino, quasi nulla è stato fatto nel campo della alta nuclearità. Le specie maggiormente studiate sono infatti quelle neutre a nuclearità 3-6 quali Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pt<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pt<sub>4</sub>(CO)<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pt<sub>5</sub>(CO)<sub>6</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub> e Pt<sub>6</sub>(CO)<sub>6</sub>(dppm)<sub>3</sub> (dppm = bis-(difenilfosfino)-metano). Le uniche altre specie note a più elevata nuclearità sono Pt<sub>7</sub>Au<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Pt<sub>15</sub>(CO)<sub>8</sub>(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Pt<sub>13</sub>Au<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub> e Pt<sub>17</sub>(CO)<sub>12</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>8</sub>. Sono inoltre note due specie cationiche [Pt<sub>3</sub>(CO)(dppm)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> e [Pt<sub>6</sub>(CO)<sub>6</sub>(dppm)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, mentre, prima di questo lavoro di Tesi, non era noto alcun esempio di cluster anionico di Platino contenente CO e fosfina.

### 1.3. Luminescenza nei Cluster carbonilici di Platino.

Le nanoparticelle metalliche e di materiali semiconduttori possiedono proprietà di fluorescenza dipendenti dalle dimensioni e dovute a confinamenti quantici degli elettroni.

Nel caso di nanoparticelle di metalli nobili quali Oro e Argento, il confinamento spaziale degli elettroni produce intense bande di assorbimento dovute a risonanza superficiale plasmonica (SPR), nella regione spettrale del visibile-NIR. Dato che le bande di assorbimento SPR possono essere modulate variando la forma e la dimensione delle nanoparticelle metalliche, queste possono essere considerate dei cromofori inorganici, e per tanto trovano applicazione come agenti di contrasto per analisi al microscopio, marcatori per il sequenziamento del DNA e in SERS (*surface enhanced raman scattering*).

Recentemente, una classe di cluster metallici chiamati *metal quantum dots* (QDs) ha ricevuto particolare attenzione. Ciò è dovuto alle caratteristiche delle transizioni elettroniche di tali composti:

- cadono nel campo del visibile-NIR;
- sono discrete;
- dipendono dalle dimensioni del campione.

Un *quantum dot*, è una porzione di materia i cui eccitoni sono confinati in tutte e tre le dimensioni spaziali. Di conseguenza, tali materiali hanno proprietà elettroniche intermedie tra quelle dei semiconduttori bulk e quelli delle molecole discrete.

Essi sono stati scoperti all'inizio degli anni '80 da Alerei Ekimov, in matrice di vetro, e da Louis E. Brus nelle soluzioni colloidali, mentre il termine "*quantum dot*" è stato coniato da Mark Reed.

In misura così ridotta, i cluster possiedono stati elettronici discreti e mostrano proprietà di fotoluminescenza, anch'esse dipen-

denti dalle dimensioni: più piccolo diventa il cluster, più la fotoluminescenza si sposta verso energie elevate.

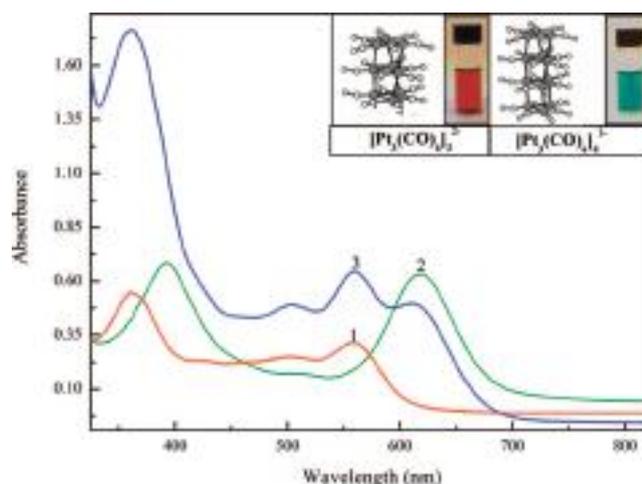
È chiara, quindi, la tendenza alla ricerca di nuove sonde fluorescenti in grado di dare emissioni multiple, dato che possono essere efficacemente impiegate per “*multicolor imaging*”, quantificazione del trasferimento di energia, e per lo studio di eventi multipli simultanei specialmente in sistemi biologici complessi.

I cluster carbonilici di Platino del tipo  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  possiedono due intense bande di assorbimento nella regione del visibile, la cui posizione è fortemente dipendente dalla nuclearità del cluster.

In un lavoro del 2008 intitolato “*Platinum Carbonyl Cluster: Double Emitting Quantum Dots*” <sup>[18]</sup> è stato riportato lo studio delle proprietà di fotoluminescenza di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ .

Il cluster è stato sintetizzato per riduzione radiolitica di  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  o  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  a due differenti concentrazioni molarie ( $10^{-3}$  M e  $2.5 \cdot 10^{-3}$  M), in soluzione metanolica fortemente basica, impiegando raggi  $\gamma$  e lavorando in atmosfera di CO.

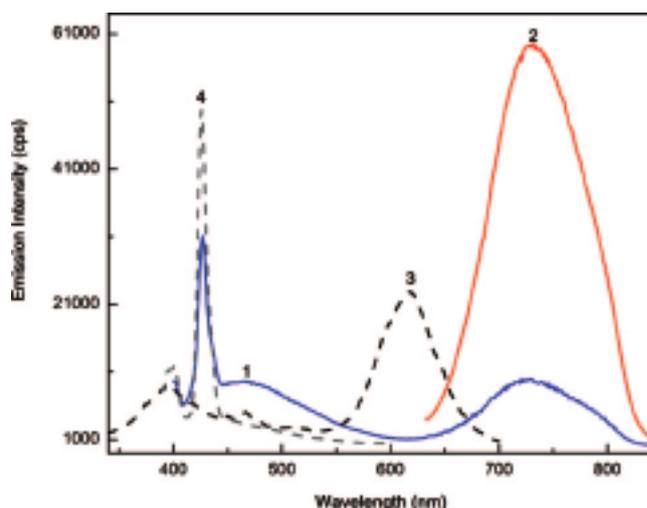
Gli spettri UV-visibile di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  e di una loro miscela sono riportati in *Figura 1.3.1.*



**Figura 1.3.1.** Spettro di assorbimento UV-Visibile delle soluzioni metanoliche alcaline dei cluster carbonilici di Platino  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n=3-4$ ). **(1)** spettro con curva rossa,  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ ; **(2)** spettro con curva verde,  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ ; **(3)** spettro con curva blu, miscela di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  e  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ .

Lo spettro assorbimento di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  (Figura 1.3.1), curva rossa) mostra due tipiche bande intense a 360 e 560 nm ed una banda debole a 500 nm, mentre  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  presenta due massimi a 390 e 620 nm e una banda più debole a 495 nm.

La Figura 1.3.2. riporta gli spettri di emissione e di eccitazione di  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ . Per  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  non sono state eseguite analisi in emissione perché il cluster è troppo sensibile alla presenza di ossigeno e tende a degradare molto velocemente, rendendo difficile la raccolta dei dati di fluorescenza, almeno nelle condizioni sperimentali adottate nello studio dei francesi.



**Figura 1.3.2.** Spettri di emissione ed eccitazione per la specie  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  sintetizzato da  $H_2PtCl_6$ . **(1)** curva blu,  $\lambda_{ecc}=380$  nm; **(2)** curva rossa,  $\lambda_{ecc}=620$  nm; **(3)** curva nera tratteggiata,  $\lambda_{em}=740$  nm; **(4)** curva grigia tratteggiata, emissione del precursore  $H_2PtCl_6$  con  $\lambda_{ecc}=380$  nm. Il picco stretto e allungato a 430 nm è dovuto a scattering Raman.

Dal grafico in *Figura 1.3.2.* si nota che quando  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  è eccitato a 620 nm presenta una banda di fluorescenza a 740 nm (curva rossa), mentre quando viene eccitato a 380 nm, lo spettro di emissione rileva un picco molto stretto a 430 nm (dovuto a scattering Raman), e due bande intorno ai 470 nm e 740 nm. Tali emissioni sono proprie del cluster, in quanto nello spettro del precursore esse mancano.

Riguardo lo spettro di eccitazione corrispondente all'emissione a 740 nm, si può notare un andamento analogo allo spettro di assorbimento: ciò significa che l'emissione a 740 nm è dovuta ad entrambi gli assorbimenti ma con contributo differente.

Questa doppia fluorescenza è un comportamento nuovo, dato che in generale i *quantum dots* presentano una sola emissione, e probabilmente è dovuta all'impilamento delle unità triangolari di Platino: una transizione avviene coinvolgendo orbitali all'interno dei

singoli triangoli mentre l'altra transizione riguarda orbitali delocalizzati tra i triangoli nella direzione di impilamento.

Malgrado la bassa resa quantica di fluorescenza, le proprietà emissive di questi cluster risultano molto interessanti per le loro potenziali applicazioni nel campo dell'*imaging*, soprattutto con campioni sensibili alla luce UV. Non solo le singole molecole sono dotate di proprietà emissive, ma anche gli aggregati di tali cluster, sia di forma sferica che filamentare, mostrano le stesse caratteristiche.



## 2. SCOPO DELLA TESI

Lo scopo principale di questo lavoro di Tesi è la sintesi e caratterizzazione di cluster carbonilici di Platino contenenti fosfine.

Come visto nei Paragrafi precedenti, la chimica dei cluster contenenti sia leganti carbonilici che fosfine è estremamente sviluppata nel caso del Palladio, dove si raggiungono facilmente elevate nuclearità, in alcuni casi anche superiori a 100 atomi metallici. Al contrario, il numero di cluster CO/PR<sub>3</sub> noti nel caso del Platino è molto più limitato con nuclearità massima 17.

In tutti i casi, la quasi totalità delle specie note, sia per Pd che Pt, sono cluster neutri. Esistono anche alcuni casi di cluster cationici ma questi hanno bassa nuclearità, mentre per quanto riguarda le specie anioniche al momento nessun cluster anionico CO/PR<sub>3</sub> di Platino è noto, mentre si conoscono solo cinque specie di Palladio, anche se di queste solo una è omometallica.

Questo può essere spiegato tenendo conto del fatto che le fosfine sono  $\sigma$ -basi migliori e  $\pi$ -acidi peggiori di CO. Tuttavia, questo non esclude la possibilità di avere cluster anionici CO/PR<sub>3</sub> di Platino, soprattutto in composti poco carichi o con elevata nuclearità.

Al fine di indagare questo punto e di colmare l'apparente divario tra Pt e Pd, nel corso di questa Tesi si è investigata la possibilità di preparare cluster anionici di Pt contenenti CO e fosfine. La maggior parte di questi studi è stata effettuata usando trifenil fosfina, PPh<sub>3</sub>, un composto facilmente disponibile, stabile all'aria e con caratteristiche di  $\pi$ -acido migliore delle trialchil fosfine. Inoltre, sono stati svolti anche studi preliminari con altre mono- e di-fosfine.

Come materiali di partenza sono stati usati cluster anionici carbonilici omoleptici di Platino, quali cluster a struttura impilata,

$[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3, 4, 5$ ), e “*bruni di Platino*”, quali  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ ,  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . Questo al fine di partire da specie molecolari differenti sia per la struttura che per i rapporti CO/Pt e carica/Pt.

Tutte le reazioni sono state monitorate mediante spettroscopia IR e in taluni casi anche tramite  $^{31}\text{P}$  NMR.

Anche se il lavoro di sintesi ha impegnato gran parte di questa Tesi, sono stati anche condotti studi relativi alle proprietà di fluorescenza nei cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  con  $n=3,4,5,6$ . Si è partiti da un articolo pubblicato nel 2008 dal titolo “*Platinum Carbonyl Clusters: Double Emitting Quantum Dots*” sulla fluorescenza di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  e si sono effettuate le stesse misure su altri cluster carbonilici di Platino, allo scopo di verificare la presenza di una relazione tra l’aumento della nuclearità del cluster e lo spostamento delle emissioni a valori di energia più bassi.

Le analisi sono state condotte non solo in soluzioni a concentrazioni differenti, ma anche allo stato solido, per verificare eventuali variazioni nelle emissioni da uno stato fisico all’altro.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONI

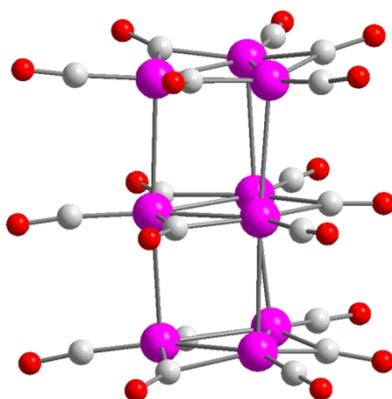
#### 3.1. Sintesi e struttura di $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ .

In lavori precedenti era stato dimostrato che i cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 2-8$ ) potevano essere assemblati con cationi di diversa natura, quali tetra-alchil-ammonio o complessi mono- e bis-cationici di Ru(II), a dare materiali ionici con strutture estremamente interessanti<sup>[19]</sup>. In particolare, a seconda della natura dell'anione e del catione, si possono ottenere composti ionici a ioni isolati (0-D) dove cluster anioni e cationi mostrano normali contatti di tipo Van der Waals. In alternativa, le specie a nuclearità maggiore ( $n = 4-8$ ) spesso danno origine a materiali dove i cluster anioni  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  sono ordinati in catene infinite che possono essere discontinue, semicontinue o continue. Inoltre, tali catene di cluster possono disporsi tutte parallele tra loro (sistemi 1-D), a strati (2-D) o originare network tridimensionali (3-D). Come ulteriore punto di interesse, mentre i sistemi 0-D sono isolanti elettrici, la formazione in successione di catene discontinue, semicontinue e continue porta ad un graduale aumento della conducibilità elettrica di tali materiali.

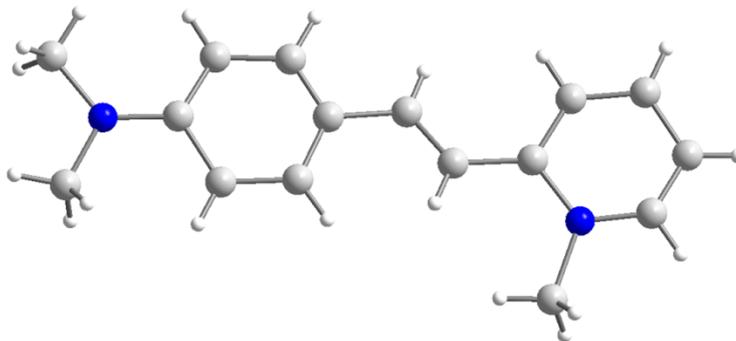
Al fine di sviluppare ulteriormente le potenzialità di questi materiali basati su cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 2-8$ ) si è pensato di combinarli con cationi che avessero interessanti proprietà fisiche, ad esempio ottiche o magnetiche. In particolare, nel corso di questo lavoro di Tesi è stata presa in considerazione la possibilità di preparare materiali per l'ottica non lineare (NLO) combinando tali cluster con un catione quale il trans-4-(4-dimetilaminostiril)-1-metilpiridinio,  $[\text{DAMS}]^+$ , che è noto da lavori presenti in letteratura essere un ottimo componente per materiali NLO <sup>[18]</sup>.

Come primo tentativo si è cercato di preparare il sale  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  (vedi *Parte Sperimentale* per i dettagli). In breve, si prepara il sale sodico  $\text{Na}_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  in metanolo secondo la procedura classica riportata in letteratura <sup>[2]</sup> e quindi si effettua la meta-tesisi del catione aggiungendo una soluzione metanolica di  $[\text{DAMS}]\text{I}$ . Il prodotto  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  precipita immediatamente e viene recuperato per filtrazione, lavato con metanolo e asciugato in vuoto. Il prodotto pulito si ottiene per cristallizzazione del residuo solido da dmf/iso-propanolo, che risulta nella formazione di cristalli di  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]\cdot\text{dmf}$ .

Il sale contiene un cluster anionico  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  (Figura 3.1.1.) due cationi  $[\text{DAMS}]^+$  (Figura 3.1.2.) e una molecola di solvente dmf co-cristallizzata.



**Figura 3.1.1.** Struttura dell'anione  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  presente nel sale  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]\cdot\text{dmf}$ .

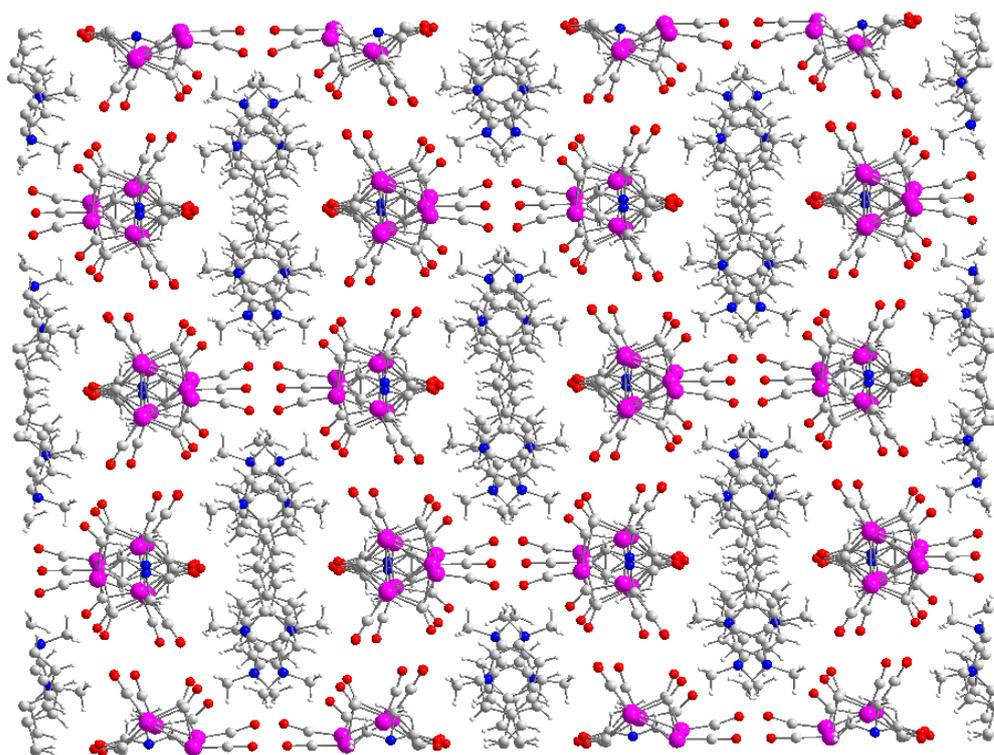


**Figura 3.1.2.** Struttura del catione  $[DAMS]^+$  presente nel sale  $[DAMS]_2[Pt_9(CO)_{18}] \cdot dmf$ .

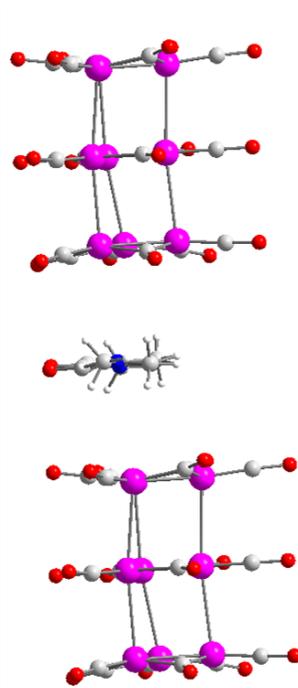
Come trovato in altri sali dello stesso anione, la struttura di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  è costituita da tre unità planari triangolari  $Pt_3(\mu-CO)_3(CO)_3$  impilate le une sulle altre in prismi trigonali. Le distanze Pt-Pt all'interno dei singoli triangoli sono comprese nell'intervallo 2.650-2.665 Å, e sono tipiche per legami Pt-Pt supportati da carbonili a ponte. Le distanze Pt-Pt tra i triangoli, non supportate da carbonili a ponte, sono significativamente più lunghe [3.020-3.041 Å], ma sempre paragonabili a quelle riportate in letteratura per cluster analoghi e indicative di legami diretti omometallici. A tale proposito, si ricorda che valori accettati per il raggio covalente e quello di Van der Waals per il Platino sono rispettivamente 1.50 e 1.72 Å<sup>[20]</sup>. La distanza media tra le unità è circa 3.01 Å, indicativo di legami diretti Pt-Pt e di una unità molecolare discreta: tale valore viene valutato ponendo al centro dei triangoli di Pt delle singole unità un atomo “fittizio” (coincidente con la posizione centrale dell'unità) detto *centroide* e misurando la distanza tra tali atomi fittizi. La struttura è essenzialmente prismatica anche se i triangoli sono sfalsati di pochi gradi, dato che dipende dalla necessità di massimizzare la forza dei contatti Pt-Pt interunità e minimizzare la repulsione sterica tra i CO coordinati.

La struttura cristallina del sale (Figura 3.1.3.) può essere considerata tipicamente ionica (O-D). Gli anioni  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  non si or-

ganizzano in catene ma sono isolati gli uni dagli altri, probabilmente a causa della repulsione elettrostatica tra specie anioniche. In particolare, si può notare (*Figura 3.1.4.*) come tali anioni siano separati da molecole di dmf presenti nel cristallo.

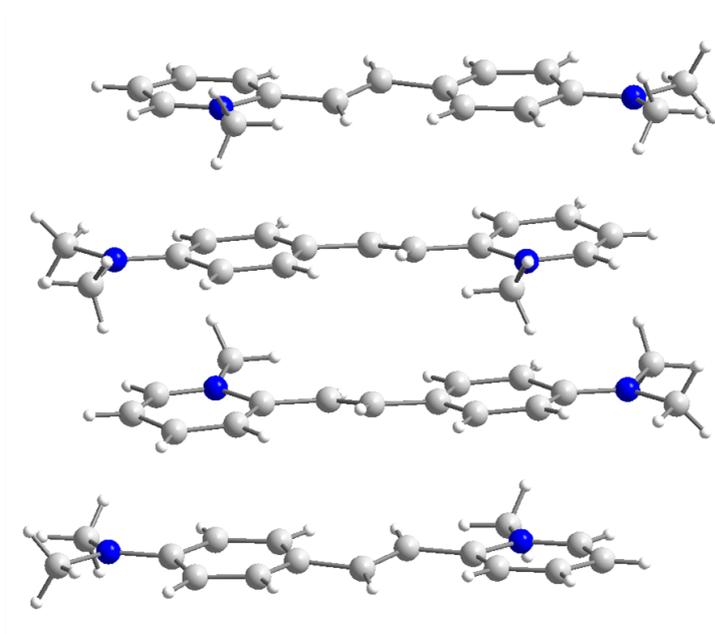


**Figura 3.1.3.** Impaccamento cristallino di  $[DAMS]_2[Pt_9(CO)_{18}] \cdot dmf$ .



**Figura 3.1.4.** Impaccamento cristallino di  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}] \cdot \text{dmf}$ : dettaglio di come anioni consecutivi siano separati da molecole di  $\text{dmf}$ .

$[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}] \cdot \text{dmf}$  cristallizza nel gruppo spaziale centrosimmetrico  $C2/c$ . In particolare, i cationi  $[\text{DAMS}]^+$  sono accoppiati testa-coda a due a due ed impilati tra di loro (Figura 3.1.5.). La presenza a livello cristallografico di un centro di simmetria esclude a priori che  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}] \cdot \text{dmf}$  mostri proprietà di ottica non lineare, e quindi non si è proceduto con le misure. Sarà opportuno in futuro cercare di cambiare le condizioni sperimentali e/o usare un anione diverso al fine di ottenere cristalli non-centrosimmetrici che potenzialmente possano mostrare proprietà di NLO.



**Figura 3.1.5.** Impaccamento cristallino di  $[DAMS]_2[Pt_9(CO)_{18}] \cdot dmf$ : dettaglio dell'impilamento testa-coda dei cationi  $[DAMS]^+$ .

### 3.2. Reattività di $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ con $PPh_3$ : sintesi dei cluster $[Pt_{12}(CO)_{24-x}(PPh_3)_x]^{2-}$ ( $x = 1,2$ ) e $[Pt_9(CO)_{18-x}(PPh_3)_x]^{2-}$ ( $x = 1,2$ ).

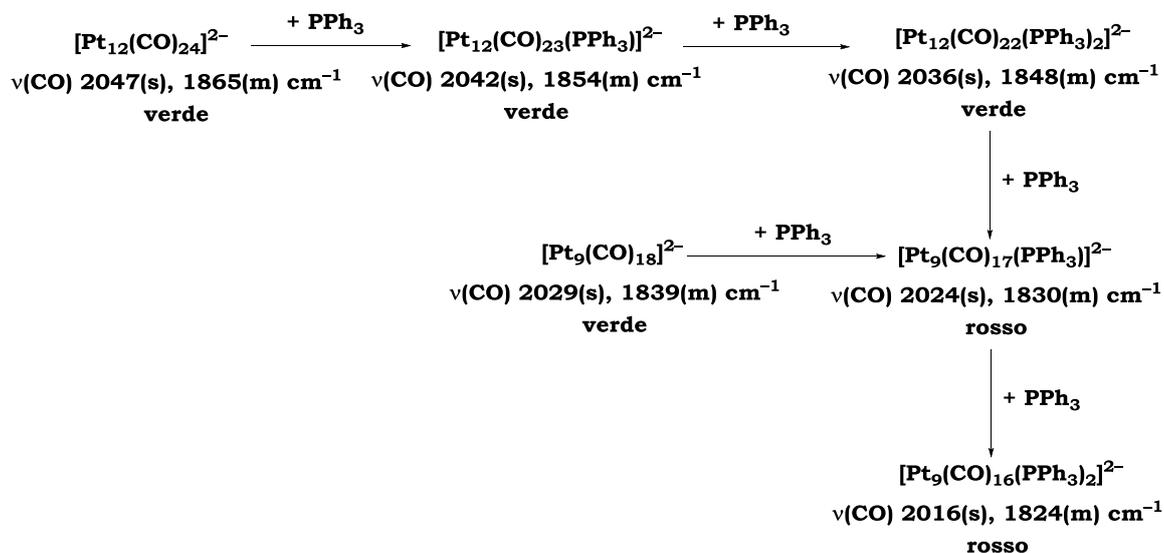
Numerosi articoli presenti in letteratura riportano esempi di cluster metallici neutri di Pd contenenti CO/ $PR_3$ , mentre per il Pt in numero di cluster CO/ $PR_3$  neutri è ben più limitato e la nuclearità massima raggiunta è solo 17, a fronte di valori molto più elevati per il Pd.

Considerando, invece, i cluster ionici, il divario tra Pd e Pt diventa considerevole, dato che sono noti solo alcuni cluster cationici di bassa nuclearità e nessun cluster anionico per il Pt.

Nel tentativo di colmare questa lacuna, si è deciso di indagare la reattività di cluster anionici di Pt sia a bassa nuclearità come  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n=3, 4, 5$ ), sia a nuclearità più elevata, come i bruni di Platino.

Come visto nell'*Introduzione*, le specie  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n=3, 4, 5$ ) sono facilmente ottenibili in alte rese rappresentando quindi degli ottimi reagenti di partenza. Inoltre, è noto come la loro riduzione porti, come ultimo prodotto, al cluster triangolare  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$  che possiede 44 elettroni di valenza (CVE). Questo può essere confrontato con la specie isonucleare  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$  contenente CO e fosfina con 42 CVE. La tendenza delle specie ricche di fosfina ad essere più povere di elettroni dei corrispondenti cluster carbonilici omoleptici isonucleari è confermata anche nel caso di  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{dppe})_3]^{2+}$  (82 CVE) e  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$  (86 CVE).

È stata quindi studiata la reazione di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  con  $\text{PPh}_3$  in acetone (*Schema 3.2.1.*), aggiungendo in successione piccole quantità di  $\text{PPh}_3$ .



**Schema 3.2.1.** Reazione di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  con  $\text{PPh}_3$  in acetone: schema riassuntivo delle variazioni di frequenze IR dei gruppi carbonilici.

La reazione tra  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  e  $\text{PPh}_3$  è stata seguita mediante spettroscopia IR, registrando gli spettri in atmosfera inerte. Si è notato che con il proseguire delle aggiunte, le frequenze IR corrispon-

denti allo stretching  $\nu(\text{CO})$  dei carbonili terminali e a ponte subivano uno spostamento progressivo verso frequenze sempre più basse pari a circa 5-6  $\text{cm}^{-1}$  ogni volta.

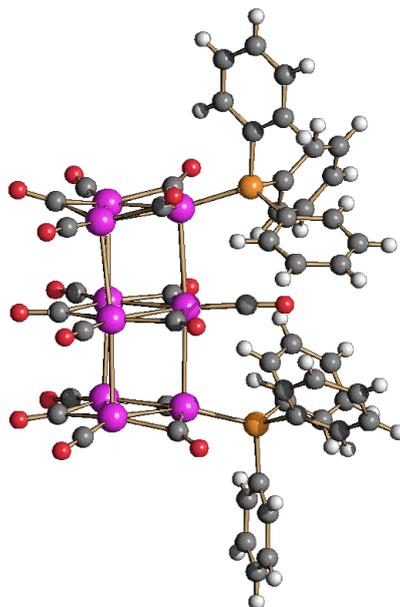
Tale variazione dei valori delle frequenze IR si può spiegare supponendo la sostituzione di un legante  $\pi$ -acido, quale il carbonile, con uno più  $\sigma$ -basico come la fosfina.

La trifenilfosfina, essendo un sostituito  $\pi$ -acido molto più debole del CO, è in grado di donare più carica al cluster metallico, il quale, poi, retrodonando sugli orbitali  $\pi^*$  del carbonile una carica maggiore, contribuisce alla diminuzione della forza del triplo legame all'interno del gruppo carbonilico, con conseguente calo della frequenza IR.

In dettaglio, il prodotto di partenza  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  mostra  $\nu(\text{CO})$  a 2047(s) e 1865(m)  $\text{cm}^{-1}$  e la soluzione è verde. Dopo la prima aggiunta di  $\text{PPh}_3$ , la soluzione rimane verde ma le bande  $\nu(\text{CO})$  si abbassano sensibilmente a 2042(s) e 1854(m)  $\text{cm}^{-1}$ . Questo è in accordo con la sostituzione di un CO terminale con un legante più basico quale  $\text{PPh}_3$  a dare  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{23}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ . Aggiungendo ancora  $\text{PPh}_3$ , si osserva un analogo abbassamento delle bande IR a 2036(s) e 1848(m)  $\text{cm}^{-1}$  imputabile alla sostituzione di un secondo CO a dare  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ . In accordo con il fatto che la nuclearità rimane la stessa, la soluzione è sempre verde.

Una ulteriore aggiunta di fosfina risulta invece in una soluzione rossa con  $\nu(\text{CO})$  a 2024(s) e 1830(m)  $\text{cm}^{-1}$ . Tenendo conto che  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  mostra  $\nu(\text{CO})$  a 2029(s) e 1839(m)  $\text{cm}^{-1}$  ed è di colore rosso, il nuovo prodotto può essere formulato come  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{17}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ . Come nel caso precedente, continuando ad aggiungere  $\text{PPh}_3$ , un secondo CO viene sostituito con formazione di

$[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ . Questo è sempre di colore rosso e mostra  $\nu(\text{CO})$  a 2016(s) e 1824(m)  $\text{cm}^{-1}$ . Queste ipotesi sono state completamente corroborate dall'isolamento e caratterizzazione strutturale di quest'ultimo composto nella forma del sale  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$  (Figura 3.2.1).

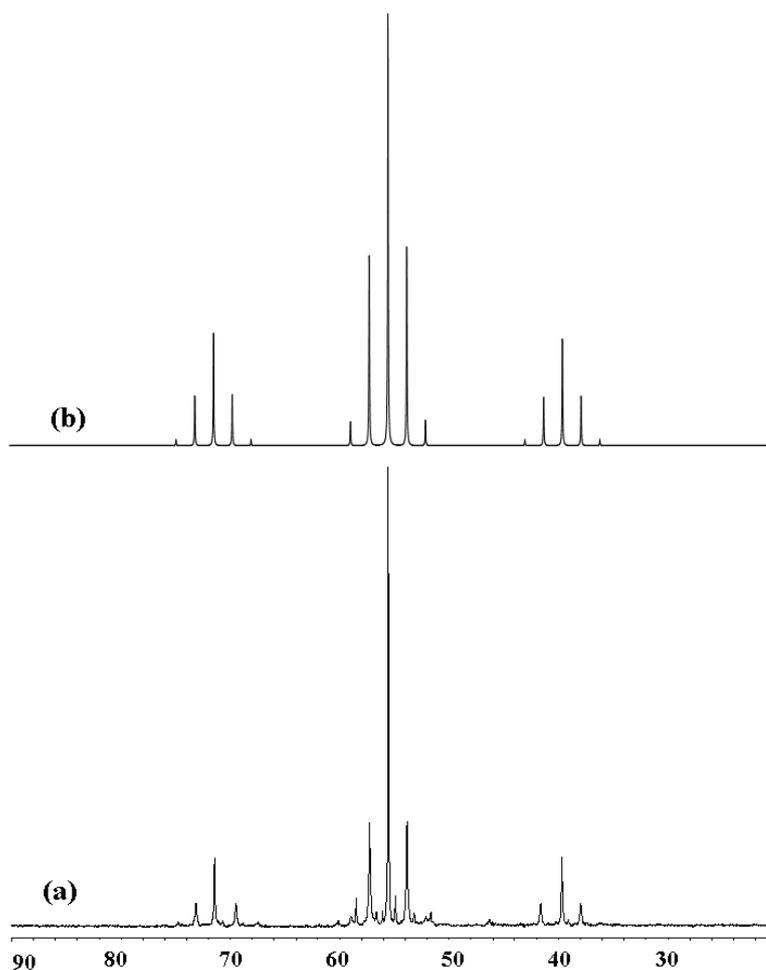


**Figura 3.2.1.** Struttura di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ .

Tale cluster mostra praticamente la stessa struttura dell'analogo omoleptico  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  dove due CO terminali nei due triangoli esterni sono stati sostituiti da due  $\text{PPh}_3$ . Si può anche notare come le due fosfine siano in posizione eclissata l'una rispetto all'altra.

Lo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  è riportato in Figura 3.2.2.. Lo spettro è alquanto complesso dal momento che esistono vari isotopi del Pt, di cui solo  $^{195}\text{Pt}$  (abbondanza naturale 33%) ha spin  $\frac{1}{2}$ . Quindi, se ad esempio una molecola contiene un atomo di  $^{31}\text{P}$  legato ad uno di Pt, 2/3 del campione è come se contenessero un  $^{31}\text{P}$  legato ad un atomo a spin 0 (quindi il suo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR è un

singoletto), mentre 1/3 del campione contiene  $^{31}\text{P}$  legato ad un atomo a spin 1/2 (quindi il suo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR è un doppietto con lo stesso chemical shift del singoletto). Il risultato è un tripletto non-binomiale, dove il picco centrale è il singoletto nel quale il fosforo non accoppia con il Pt, mentre i due picchi ai lati (detti anche satelliti del Pt) sono i due componenti del doppietto (quindi la loro separazione in Hz rappresenta  $^1J_{\text{P-Pt}}$ ). Nel nostro caso, la situazione è più complessa, dal momento che  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  contiene due fosfori equivalenti ( $\delta_{\text{P}} = +55.5$  ppm), ciascuno legato direttamente ad un Pt con  $^1J_{\text{P-Pt}} = 5144$  Hz. Inoltre ci sono nello stesso triangolo altri due Pt equivalenti tra loro a distanza di due legami dal P, con  $^2J_{\text{P-Pt}} = 553$  Hz. Al contrario, l'accoppiamento tra il fosforo e gli atomi di Pt nel triangolo centrale è in pratica nullo o in tutti i casi troppo piccolo per essere visto. Una situazione analoga era stata vista in passato studiando gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR degli analoghi omoleptici  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 2-4$ ).



**Figura 3.2.2.** Spettro  $^{31}\text{P}$  NMR di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ : **(a)** spettro sperimentale in  $d^6$ -acetone; **(b)** spettro simulato.

La presenza di numerosi isotopomeri rende lo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  alquanto complesso, e quindi l'attribuzione dei vari parametri (chemical shift, costanti di accoppiamento) di cui sopra è stata confermata simulando lo spettro con un opportuno software. Come si può vedere, lo spettro sperimentale e quello simulato sono pressoché sovrapponibili.

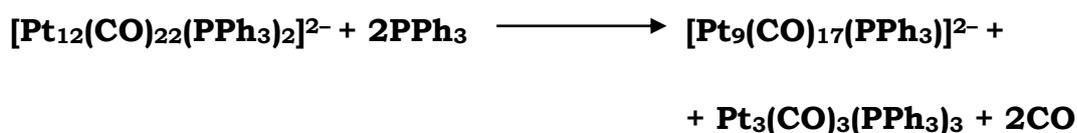
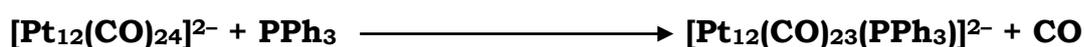
### 3.3. Studio NMR della reazione tra $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ e $\text{PPh}_3$ .

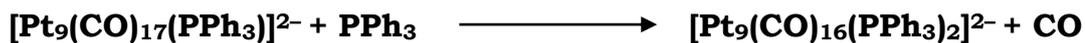
Una volta attribuito lo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR alla specie isolata in forma cristallina,  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ , si è proceduto a studiare mediante  $^{31}\text{P}$  NMR tutta la reazione tra  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  e  $\text{PPh}_3$ . Di seguito si riportano i dati NMR caratteristici delle specie identificate:

$$[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}: \delta_{\text{P}} = +54.6 \text{ ppm}; {}^1J_{\text{P-Pt}} = 5121 \text{ Hz}; {}^2J_{\text{P-Pt}} = 558 \text{ Hz};$$

$$[\text{Pt}_9(\text{CO})_{17}(\text{PPh}_3)]^{2-}: \delta_{\text{P}} = +55.5 \text{ ppm}; {}^1J_{\text{P-Pt}} = 5138 \text{ Hz}; {}^2J_{\text{P-Pt}} = 551 \text{ Hz}.$$

Seguendo la reazione mediante  $^{31}\text{P}$  NMR si è visto chiaramente come durante tale reazione si formi come sottoprodotto  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ . Questo giustifica l'eliminazione di 3 Pt dal prodotto iniziale che contiene 12 Pt per dare specie con 9 Pt. Le reazioni coinvolte sono le seguenti:





Continuando con le aggiunte di  $\text{PPh}_3$  dopo la formazione di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ ,  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$  diventa il prodotto prevalente e la reazione non è stata ulteriormente studiata.

L'ossidazione di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  all'aria porta alla formazione di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ , come mostrato sia mediante IR che  $^{31}\text{P}$  NMR.

In relazione alla prima reazione di sostituzione di un CO con  $\text{PPh}_3$  in  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  ci sono due possibili siti di attacco:

- attacco ad una unità triangolare  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  interna del cluster;
- attacco ad una unità triangolare  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  esterna del cluster;

Considerando l'elevato ingombro sterico di un sostituito come la trifenilfosfina, è più probabile che il primo attacco avvenga su un unità esterna, invece di una interna, come del resto evidenziato dalla struttura cristallografica di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ .

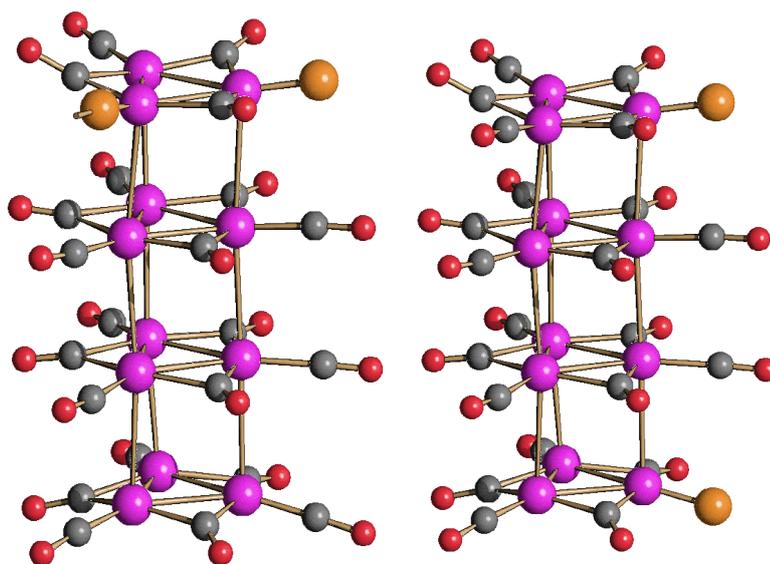
Mentre la prima molecola di  $\text{PPh}_3$  aveva solo due possibilità di attacco, la seconda ne possiede di più:

- attacco ad una unità triangolare  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  interna;
- attacco ad una unità triangolare  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  esterna;

- attacco nella stessa unità triangolare  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  esterna dove è posizionata la prima  $\text{PPh}_3$ .

Tuttavia, l'attacco ad una unità triangolare  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  interna è sfavorito per via dell'ingombro sterico di  $\text{PPh}_3$ . Inoltre lo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR evidenzia la presenza di due atomi di P equivalenti, dato in disaccordo con la eventuale presenza di  $\text{PPh}_3$  su due unità diverse.

Le uniche posizioni disponibili rimangono quindi quelle sulle unità triangolari  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  esterne. Le possibili strutture per  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  sono riportate in *Figura 3.3.1.*



**Figura 3.3.1.** Possibili strutture di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ : **(a)** attacco nella stessa unità triangolare  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  esterna dove è posizionata la prima  $\text{PPh}_3$ ; **(b)** attacco ad una unità triangolare  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  esterna. Per semplicità è rappresentato solo l'atomo di P delle fosfine.

Nel caso di sostituzione su due diverse unità triangolari esterne (*Figura 3.3.1.b*) si potrebbero avere in teoria sia la forma cis che

quella trans. Tuttavia, se si suppone che le unità triangolari  $\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3$  siano in libera rotazione le une rispetto le altre attorno all'asse di simmetria pseudo- $\text{C}_3$ , le due strutture diventano equivalenti. Per semplicità in *Figura 3.3.1.* è stata disegnata solo la forma cis, che tra l'altro corrisponde a quella trovata allo stato solido in  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ .

In via teorica, entrambe le strutture riportate in *Figura 3.3.1.* sono possibili, dato che è noto in letteratura un composto di formula  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$  [21]. Tuttavia, in analogia alla specie  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  caratterizzata strutturalmente, la struttura **(b)** sembra più plausibile.

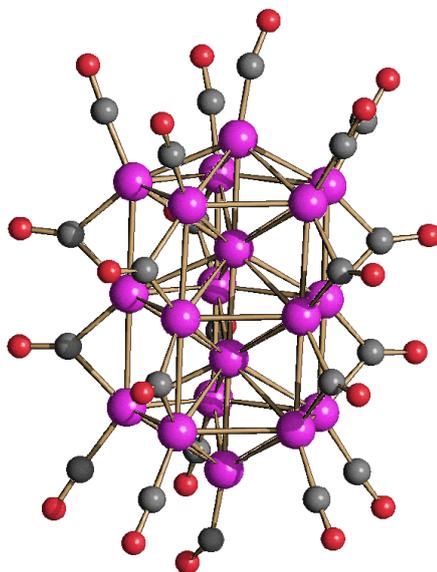
#### 3.4. Reattività di $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ con $\text{PPh}_3$ .

La reazione tra  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $\text{PPh}_3$  è risultata essere di più difficile interpretazione. Il prodotto di partenza mostra infatti  $\nu(\text{CO})$  a 2057(s) e 1871(m)  $\text{cm}^{-1}$ , e queste si abbassano a 2052(s) e 1868(m)  $\text{cm}^{-1}$  dopo la prima aggiunta di  $\text{PPh}_3$ , e poi a 2049(s) e 1864(m)  $\text{cm}^{-1}$ . Questi ultimi dati IR in pratica coincidono con quelli di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ . Supponendo che la reazione vada come nel caso descritto sopra, il prodotto a 2052(s) e 1868(m)  $\text{cm}^{-1}$  potrebbe essere  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{29}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ . Quindi, si dovrebbe formare  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{28}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ : o questo non si osserva, o potrebbe mostrare un IR molto simile a quello di  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ .

Perciò la specie a 2049(s) e 1864(m)  $\text{cm}^{-1}$  potrebbe essere  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  oppure  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{28}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ . I risultati ottenuti sono al momento in conclusivi.

### 3.5. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{n-}$ ( $n = 3,4$ ) con $\text{PPh}_3$ : aspetti generali.

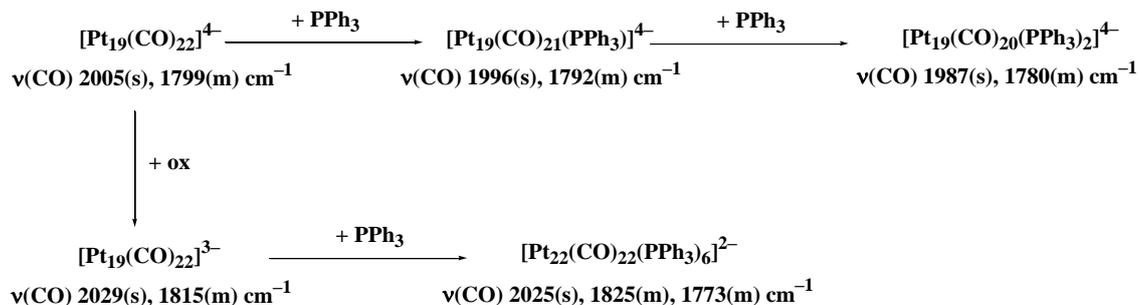
Dopo aver investigato la reattività dei cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-5$ ) con  $\text{PPh}_3$  si è deciso di studiare reazioni analoghe partendo da cluster di Platino a più elevata nuclearità e più poveri di CO (i cosiddetti “*bruni di Platino*”). In questo paragrafo verranno considerate le reazioni di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{n-}$  ( $n = 3,4$ ), la cui struttura è riportata in *Figura 3.5.1.*, con  $\text{PPh}_3$ .



**Figura 3.5.1.** Struttura di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ .

L'esito della reazione tra  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{n-}$  ( $n = 3,4$ ) e  $\text{PPh}_3$  è risultato dipendere fortemente dalla carica del cluster stesso (vedi *Schema 3.5.1.*). Infatti, nel caso del tetra-anione  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  si osserva semplicemente la sostituzione prima di uno e poi di un secondo CO a dare le specie supposte isostrutturali  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PPh}_3)_x]^{4-}$  ( $x = 1,2$ ). Nessuno di questi due composti è stato caratterizzato strutturalmente, e quindi la loro formulazione è basata solo su dati IR,

NMR e ESI-MS. Al contrario,  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$  reagisce con  $\text{PPh}_3$  a dare una specie completamente nuova di formula  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ , caratterizzata completamente mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo.



**Schema 3.5.1.** Reattività di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  con  $\text{PPh}_3$ .

### 3.6. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ con $\text{PPh}_3$ : sintesi di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22-x}(\text{PPh}_3)_x]^{4-}$ ( $x=1,2$ ).

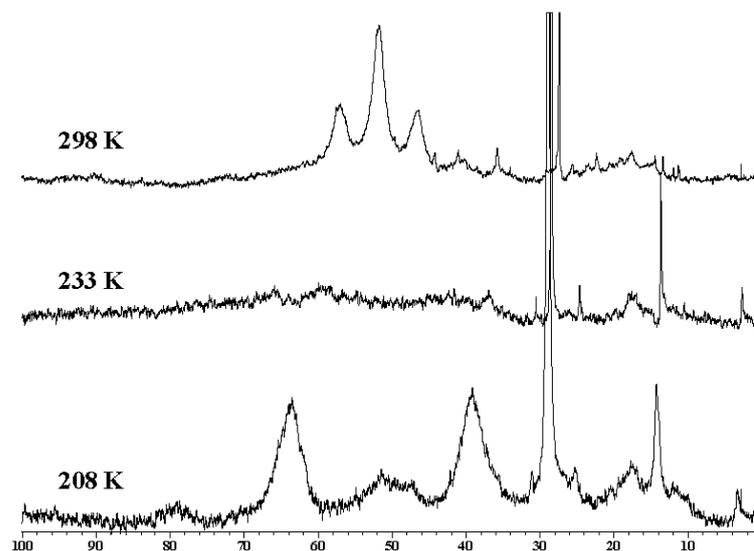
Dallo *Schema 3.5.1.* si nota che facendo reagire  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  direttamente con  $\text{PPh}_3$  si ottengono due prodotti, derivanti dalla sostituzione di uno o due gruppi carbonilici. Per tali specie non vi sono dati strutturali e, quindi, la loro formulazione è basata sui dati IR riportati nello *Schema 3.5.1.*, e ulteriormente corroborata da analisi NMR e ESI-MS. La formula è stata dedotta per analogia con i cluster di Pt a filo, dato che pure in questo caso ad ogni sostituzione di un gruppo carbonilico (legante  $\pi$ -acido) con un  $\text{PPh}_3$  (legante  $\sigma$ -basico), le frequenze IR sia dei carbonili a ponte che di quelli terminali calano proporzionalmente di circa  $9\ \text{cm}^{-1}$ .

Per questo motivo si suppone che la reazione consista semplicemente nella sostituzione di 1-2 CO con fosfina. La specie iniziale  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  mostra  $\nu(\text{CO})$  a 2005(s) e 1798(m)  $\text{cm}^{-1}$ , che si spostano a 1996(s) e 1792  $\text{cm}^{-1}$  dopo la prima sostituzione a dare  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4-}$ , e quindi per ulteriore aggiunta di  $\text{PPh}_3$  si ottiene  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  con  $\nu(\text{CO})$  a 1987(s) e 1780(m)  $\text{cm}^{-1}$ .

È noto che  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  reagisce con CO a dare la specie  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{24}]^{4-}$  la cui struttura non è però nota. Si potrebbe quindi pensare che in alternativa la reazione tra  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  e  $\text{PPh}_3$  potesse essere una addizione e non una sostituzione. Questa ipotesi sembra meno probabile per vari motivi. In primo luogo, come detto sopra, lo spettro IR si sposta a frequenze  $\nu(\text{CO})$  più basse mantenendo però la stessa forma di quello iniziale di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ . Al contrario, lo spettro di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{24}]^{4-}$  è significativamente diverso. In secondo luogo, una analisi ESI-MS di una soluzione in acetonitrile della specie con  $\nu(\text{CO})$  a 1987(s) e 1780(m)  $\text{cm}^{-1}$  mostra i seguenti picchi (intensità relativa in parentesi): 1598(100), 1482(90), 2238(50), 2381(35), 2266(15). Questi possono essere attribuiti alle specie  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{3-}$ ,  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{17}(\text{PPh}_3)]^{3-}$ ,  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ , rispettivamente. Il picco principale corrisponde allo ione molecolare  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  mono-ossidato. Occorre ricordare che di solito, nelle condizioni ESI-MS i cluster anionici molto carichi si ossidano a dare le corrispondenti specie 3- e/o 2-. Tutti gli altri picchi possono essere facilmente derivati dallo ione molecolare per perdita di CO e/o  $\text{PPh}_3$  (ed eventuale ossidazione). Sembra, quindi, molto probabile che la specie ottenuta sia  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ .

Nel tentativo di avere più informazioni sulla struttura di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ , sono stati registrati gli spettri  $^{31}\text{P}$  NMR a tempe-

ratura variabile in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (Figura 3.6.1.). Tale studio mostra come la specie  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  sia flussionale.



**Figura 3.6.1.** Spettro  $^{31}\text{P}$  NMR di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ : (a) 298 K, (b) 233 K, (c) 208 K.

A 208 K il processo di scambio intra-molecolare viene congelato, mostrando la presenza di due segnali  $^{31}\text{P}$  di pari intensità che accoppiano fortemente con un atomo di Pt ciascuno. Anche questo dato è in accordo con la formulazione del prodotto come  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ , contenente due fosfine non equivalenti. Dallo spettro a 208 K, si ottengono i seguenti parametri per i due fosfori:

$$\text{P}_A \quad \delta_{\text{PA}} = +63.5 \text{ ppm}; \quad {}^1J_{\text{PA-Pt}} = 5314 \text{ Hz}$$

$$\text{P}_B \quad \delta_{\text{PB}} = +39.2 \text{ ppm}; \quad {}^1J_{\text{PB-Pt}} = 3866 \text{ Hz}$$

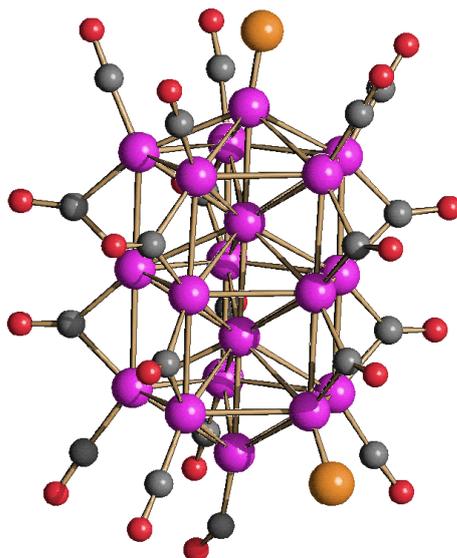
Il singoletto a circa 30 ppm è dovuto a  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ , il prodotto di ossidazione di  $\text{PPh}_3$ .

A 233 K si osserva la completa coalescenza dello spettro, mentre riscaldando a 298 K lo scambio diventa veloce e i due fosfori diventano equivalenti, mostrando un segnale medio a +51.7 ppm.

Riassumendo quanto emerso dalle varie analisi, riguardo la struttura di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  si può dire che:

- Dalla reazione tra  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  e  $\text{PPh}_3$  si verifica solo la sostituzione di uno o due gruppi carbonilici con  $\text{PPh}_3$ , mantenendo intatta la struttura del cuore metallico, dato che restano sempre 22 leganti;
- Dallo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR a 208 K si osserva la presenza di due segnali per il P aventi chemical shift differenti, quindi appartenenti a due diversi tipi di P nel cluster  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ . L'unica soluzione possibile, in accordo con tali dati, è la collocazione di un legante  $\text{PPh}_3$  in posizione apicale e l'altro legato ad uno dei dieci atomi di Pt che compongono i pentagoni esterni. L'attacco sugli atomi di Pt del pentagono interno è sfavorito per motivi sterici;
- Sempre per motivi sterici è più plausibile che la seconda fosfina vada sul pentagono esterno lontano a quello legato al Pt-apicale coordinato alla prima fosfina.

La struttura ipotetica di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  è riportata in *Figura 3.6.2.*



**Figura 3.6.2.** Struttura ipotetica di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^+$ , ottenuta graficamente da  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^+$  mettendo due atomi di P (in arancione) al posto di due CO.

### 3.7. Reattività di $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$ con $\text{PPh}_3$ : sintesi di $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ .

La seconda via di reazione riportata nello *Schema 3.5.1.* prevede prima l'ossidazione del cluster  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$  a  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$ , poi l'aggiunta di  $\text{PPh}_3$ . Per l'ossidazione del cluster si è utilizzato un ossidante blando, il tropilio, e si è seguito l'avanzamento della reazione mediante spettroscopia IR fino al raggiungimento delle frequenze di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$ :  $\nu(\text{CO})$  2027 (s)  $\text{cm}^{-1}$  e 1813  $\text{cm}^{-1}$ .

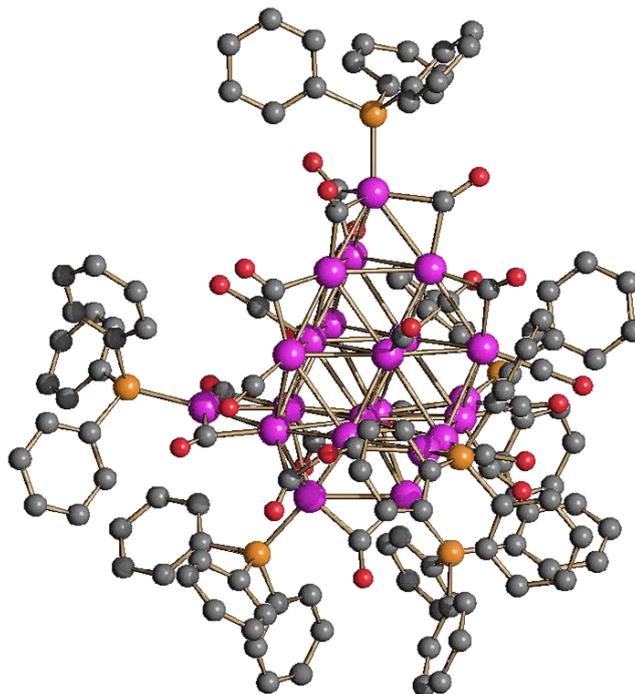
Anche l'aggiunta di  $\text{PPh}_3$  alla miscela di reazione è stata seguita con l'IR, ma in questo caso lo spettro è cambiato completamente già dopo le prime aggiunte, portando alla formazione di una nuova specie con  $\nu(\text{CO})$  2015(s) e 1831(m), attribuibili a  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ .

Nel caso di  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$ , la reazione con  $\text{PPh}_3$  non porta alla sostituzione di un gruppo carbonilico ma ad un riarrangiamento della gabbia metallica con formazione di un nuovo bruno di Pt di formula  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ .

Tale formulazione è confermata dalla struttura ai raggi X del cluster come sale di  $[\text{NBu}_4]^+$ . Al momento la caratterizzazione strutturale non è completa, e il sale può essere formulato come  $[\text{NBu}_4]_x[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]_2 \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$ , con  $x \geq 3$ . In pratica, la cella unitaria del cristallo contiene due cluster anioni, mentre non è stato possibile ancora determinare con esattezza il numero di cationi e molecole di solvente. L'ipotesi più plausibile è che ci siano quattro  $[\text{NBu}_4]^+$  ( $x = 4$ ) e quindi il cluster sia un di-anione  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ . Non è facile attribuire la carica sulla base dei dati IR, visto che le frequenze  $\nu(\text{CO})$  sono vicine a quelle del tri-anione di partenza, ma il cluster contiene 6  $\text{PPh}_3$  che sono note abbassare significativamente le bande dei CO. Sarà quindi necessario procedere ad una più accurata caratterizzazione mediante raggi X, usando cristalli migliori oppure cambiando il catione. Tuttavia la struttura del cluster non è in discussione.

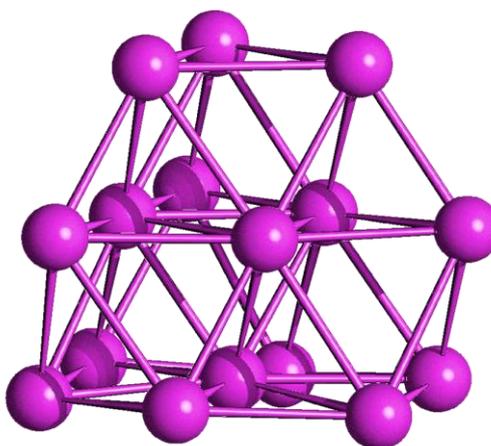
Immaginare il meccanismo o anche solo una probabile stechiometria per la formazione di  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$  a partire da  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$  non è semplice. Probabilmente,  $\text{PPh}_3$  inizialmente si addiziona al cluster portando a perdita di CO e quindi frammentazione a dare, almeno in parte, specie a più bassa nuclearità, che poi condensano a dare il prodotto finale. Dai dati IR, sembrerebbe che si formi come sottoprodotto  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ , ma questo non è sufficiente al momento per potere fare ipotesi sull'andamento della reazione.

La struttura ai raggi X del nuovo cluster è riportata in *Figura 3.7.1.*

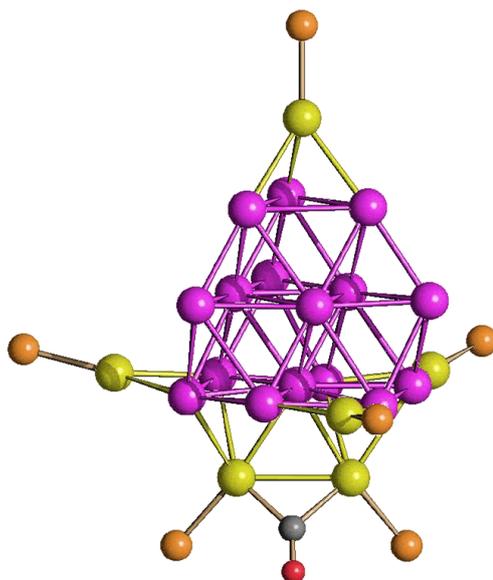


**Figura 3.7.1.** Struttura molecolare dello ione  $[Pt_{22}(CO)_{22}(PPh_3)_6]^{2-}$ . Gli atomi di idrogeno dei leganti  $PPh_3$  sono stati omessi per maggiore chiarezza.

Il cluster può essere visto come composto da un cuore metallico di  $Pt_{16}$  (Figura 3.7.2.) la cui struttura è un tetraedro troncato di frequenza 3, sul quale si vanno a coordinare ventuno CO, quattro frammenti  $Pt(PPh_3)$  e un frammento  $Pt_2(\mu-CO)(PPh_3)_2$  (Figura 3.7.3.).



**Figura 3.7.2.** Il cuore  $Pt_{16}$  di  $[Pt_{22}(CO)_{22}(PPh_3)_6]^{2-}$ .



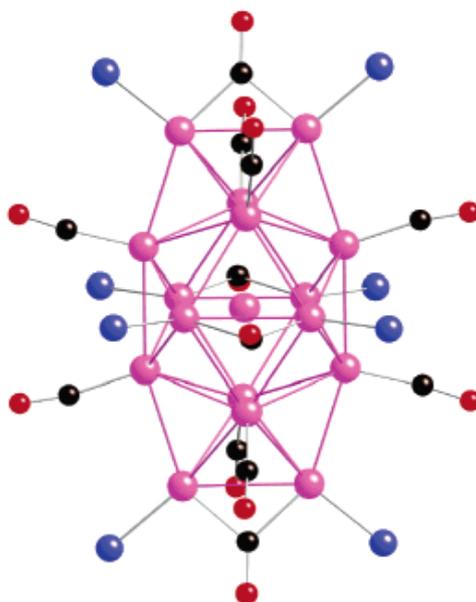
**Figura 3.7.3.** Coordinazione dei frammenti  $Pt(PPh_3)$  e  $Pt_2(\mu-CO)(PPh_3)_2$  sul cuore di  $Pt_{16}$  di  $[Pt_{22}(CO)_{22}(PPh_3)_6]^{2-}$ .

Dei quattro frammenti  $Pt(PPh_3)$ , uno si coordina a ponte triplo su una faccia triangolare del cuore di  $Pt_{16}$ , completando localmente il tetraedro di frequenza 3. Al contrario, gli altri tre gruppi  $Pt(PPh_3)$  al posto di andare sulle rimanenti tre facce triangolari, si mettono a ponte doppio sui lati della base del cluster, con una coordinazione a “*triangolo*” che ricorda quella dei cluster  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$ . Infine, il frammento  $Pt_2(\mu-CO)(PPh_3)_2$  va sulla base del cluster, legandosi a sei atomi di Pt.

Da un punto di vista elettronico, il cluster possiede 278 CVE  $[22 \times 10 (Pt) + 22 \times 2 (CO) + 6 \times 2 (PPh_3) + 2 (2-)]$ , che corrispondono a 139  $(6n + 7)$  orbitali di valenza. Tenendo conto che i frammenti  $Pt(PPh_3)$  non aggiungono ne tolgono orbitali di valenza al cluster, e che il frammento  $Pt_2(\mu-CO)(PPh_3)_2$  può essere considerato un donatore di due elettroni, ne deriva che il cuore  $Pt_{16}$  possiede 206 CVE  $[16 \times 10 (Pt) + 21 \times 2 (CO) + 2 (Pt_2(\mu-CO)(PPh_3)_2) + 2 (2-)]$

Il cluster  $[\text{Pd}_{16}\text{Ni}_4(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_4]^{2-}$  descritto nell'introduzione mostra una struttura alquanto simile a quella di  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ . Il cuore del cluster è infatti sempre un tetraedro troncato di frequenza tre  $\text{Pd}_{16}$  cappato da quattro frammenti  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)$ . Anche in questo caso il cuore  $\text{Pd}_{16}$  possiede 206 CVE [ $16 \times 10$  (Pd) +  $22 \times 2$  (CO) + 2 (2-)].

D'altra parte il cluster  $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_8$  <sup>[22]</sup> (Figura 3.7.4.) è un altro esempio di cluster di Pt che contiene frammenti  $\text{Pt}_2(\mu\text{-CO})(\text{PPh}_3)_2$ .



**Figura 3.7.4.** Struttura di  $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PEt}_3)_8$ .

### 3.8. Reattività di $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ e $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ con $\text{PPh}_3$ .

Una volta studiate nel dettaglio le reazioni dei cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{n-}$  con  $\text{PPh}_3$ , sono stati condotti anche alcuni studi preli-

minari usando come prodotti di partenza cluster a nuclearità maggiore, quali  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ .

Per quanto riguarda il cluster  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ , l'aggiunta di  $\text{PPh}_3$  ha provocato un semplice abbassamento delle frequenze IR dei gruppi carbonilici, in analogia a quanto osservato per  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4-}$ . Infatti, aggiungendo piccole aliquote di  $\text{PPh}_3$  a  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  [ $\nu(\text{VO})$  2039(s) e 1796(m)  $\text{cm}^{-1}$ ] si osserva un abbassamento delle frequenze di stretching carbonilico a 2034(s) e 1788(m)  $\text{cm}^{-1}$  senza un significativo cambio della forma dello spettro. Si può quindi ipotizzare che un CO sia stato sostituito da una fosfina e quindi il prodotto sia formulabile come  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{29}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ .

Per quanto riguarda  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ , la reazione con  $\text{PPh}_3$  ha provocato una notevole variazione delle frequenze e della forma dello spettro IR, facendo supporre un riarrangiamento della gabbia metallica con formazione di un composto incognito di formula  $[\text{Pt}_x(\text{CO})_y(\text{PPh}_3)_z]^{n-}$ .

In particolare, aggiungendo  $\text{PPh}_3$  a  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  [ $\nu(\text{CO})$  2054(s) e 1807(m)  $\text{cm}^{-1}$ ] si osserva infatti un primo prodotto con  $\nu(\text{CO})$  a 2036(s) e 1830(m)  $\text{cm}^{-1}$ , seguito, dopo ulteriore aggiunta di fosfina, da una nuova specie con  $\nu(\text{CO})$  a 2028(s) e 1839(m)  $\text{cm}^{-1}$ . Probabilmente, come nel caso della reazione tra  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{3-}$  e  $\text{PPh}_3$  a dare  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ , la reazione comporta un riarrangiamento sostanziale del cluster a dare nuove specie di difficile formulazione sulla base dei soli dati disponibili al momento.

### 3.9. Luminescenza nei cluster carbonilici di Platino $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$ con $n=3-6$ .

Sulla base dei risultati apparsi recentemente in letteratura [18] (vedi *Introduzione*) che indicavano che il cluster  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  si comportava come un “*Double emitting quantum dot*”, abbiamo deciso di procedere ad uno studio sistematico delle proprietà di luminescenza dei cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) sia in soluzione che allo stato solido.

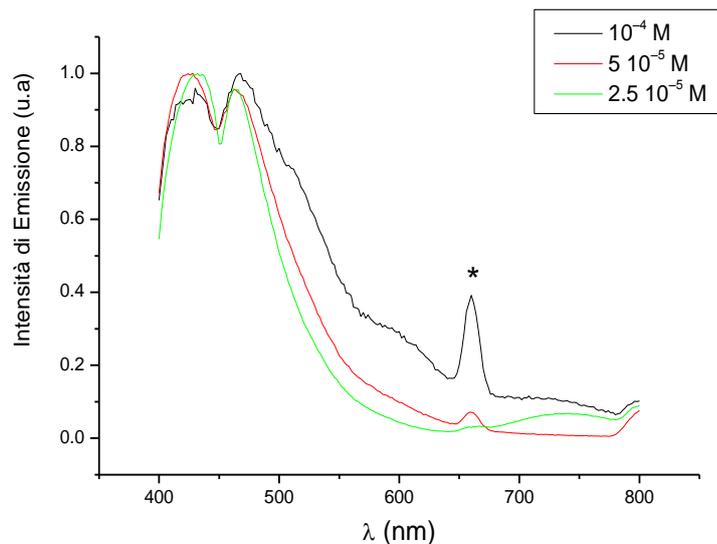
Per ogni cluster si è proceduto come segue:

- Sono state preparate soluzioni a diversa concentrazione in acetone ( $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $2.5 \times 10^{-5}$  M,  $1.25 \times 10^{-5}$  M);
- Per ogni concentrazione e sul campione solido, sono stati registrati gli spettri di emissione eccitando a tre diverse lunghezze d'onda ( $\lambda_{\text{exc}} = 330$  nm, 380 nm, 620 nm). Queste sono state scelte sulla base dei risultati riportati in letteratura e dopo avere fatto una serie di analisi preliminari a diverse lunghezze d'onda;
- In corrispondenza dei vari massimi di emissione, sono stati registrati i profili di eccitazione.

#### **Comportamento di $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ .**

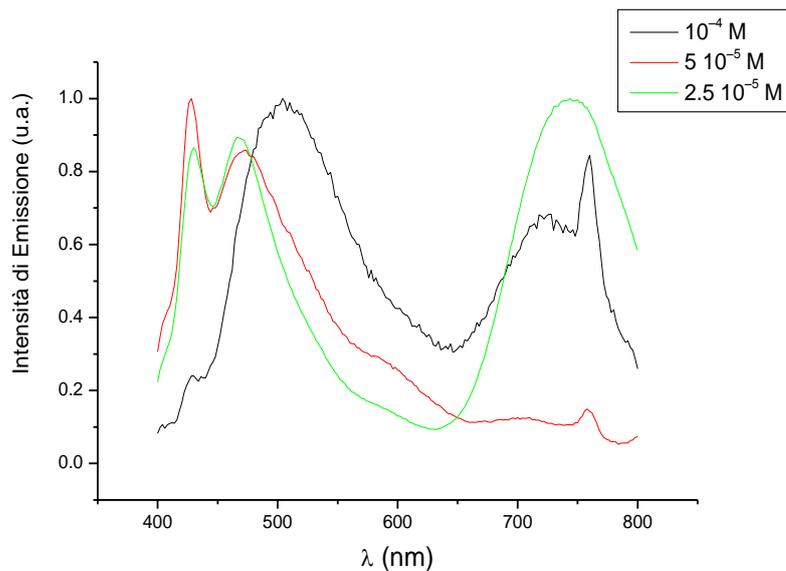
Vista la tendenza di questo cluster ad ossidarsi, i suoi spettri sono stati registrati chiudendo i campioni in atmosfera di  $\text{H}_2$ .

Eccitando a 330 nm, indipendentemente dalla concentrazione della soluzione, si osserva una forte emissione a circa 460-470 nm (490 nm allo stato solido).

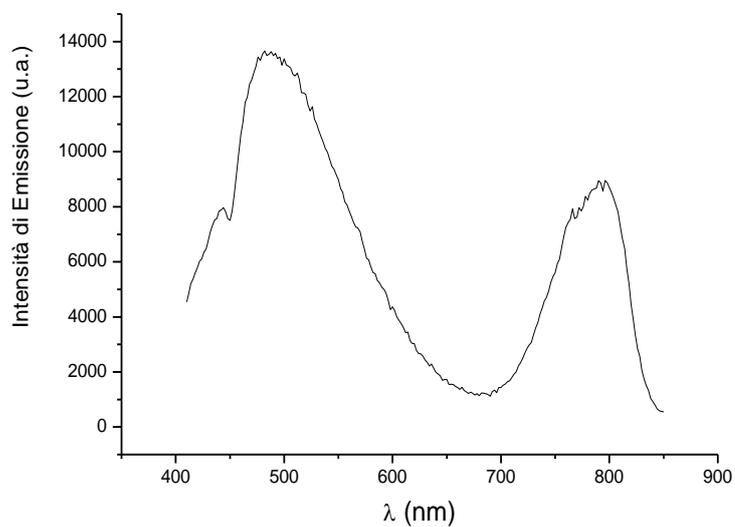


**Figura 3.9.1.** Spettri di emissione di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 330$  nm). Il picco asteriscato (\*) corrisponde alla seconda armonica di eccitazione.

Eccitando invece a 380 nm, si osserva una doppia emissione, a circa 470-500 nm e circa 720-740 nm, con intensità relative che variano in funzione della concentrazione. Anche allo stato solido si osserva una doppia emissione.

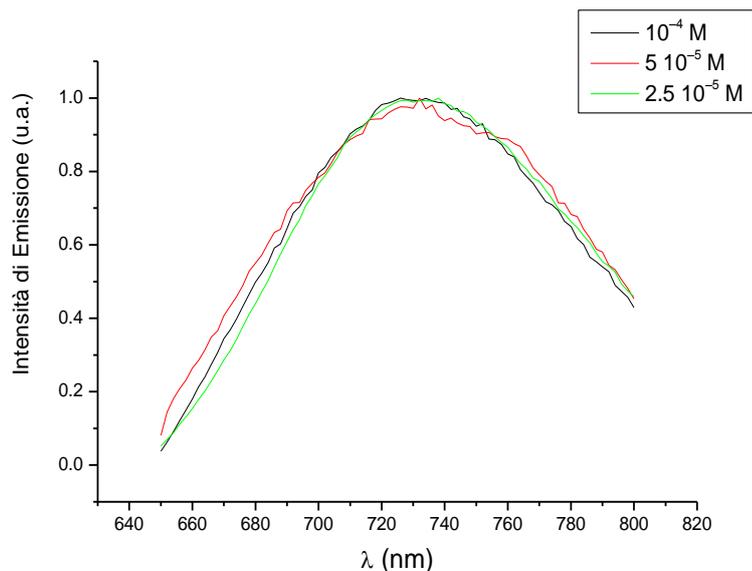


**Figura 3.9.2.** Spettri di emissione di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 380$  nm).



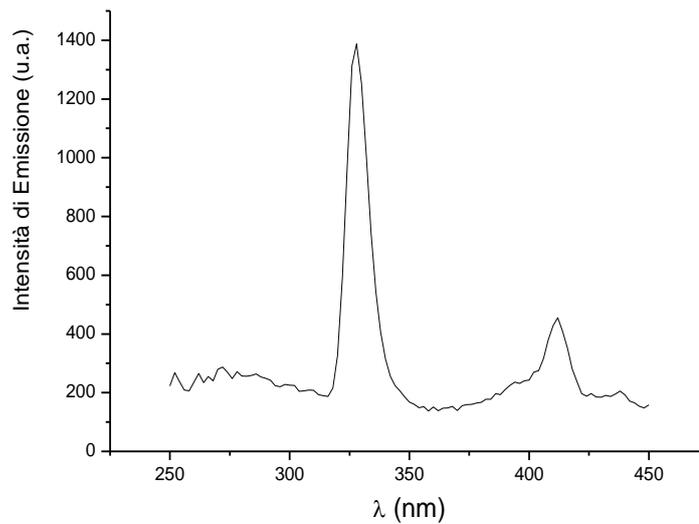
**Figura 3.9.3.** Spettro di emissione di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  in solido ( $\lambda_{exc} = 380$  nm).

Eccitando infine a 620 nm, si osserva emissione a circa 730 nm a tutte le concentrazioni.

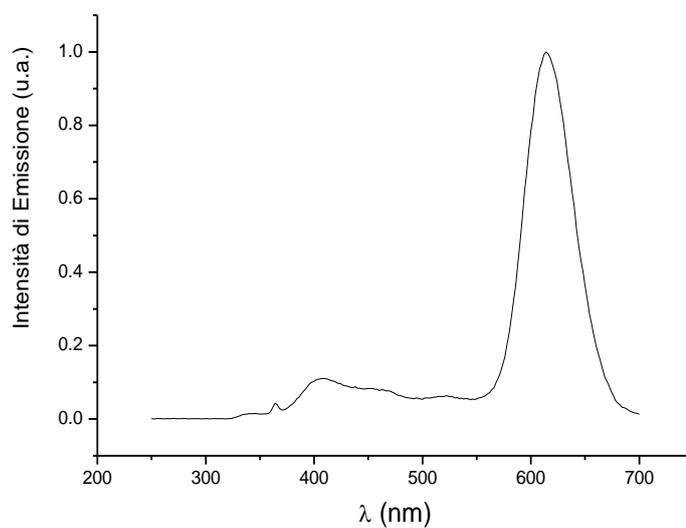


**Figura 3.9.4.** Spettri di emissione di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 620 \text{ nm}$ ).

Il profilo di eccitazione in corrispondenza del picco di emissione a lunghezze d'onda minori (470 nm) è estremamente stretto e centrato a circa 330 nm con un contributo secondario a circa 400 nm, mentre l'emissione ad energie minori ( $\lambda_{em} = 730 \text{ nm}$ ) è molto più larga ed in pratica (anche se con intensità diverse) riceve contributi per ogni valore di eccitazione compreso tra 330 e 700 nm.



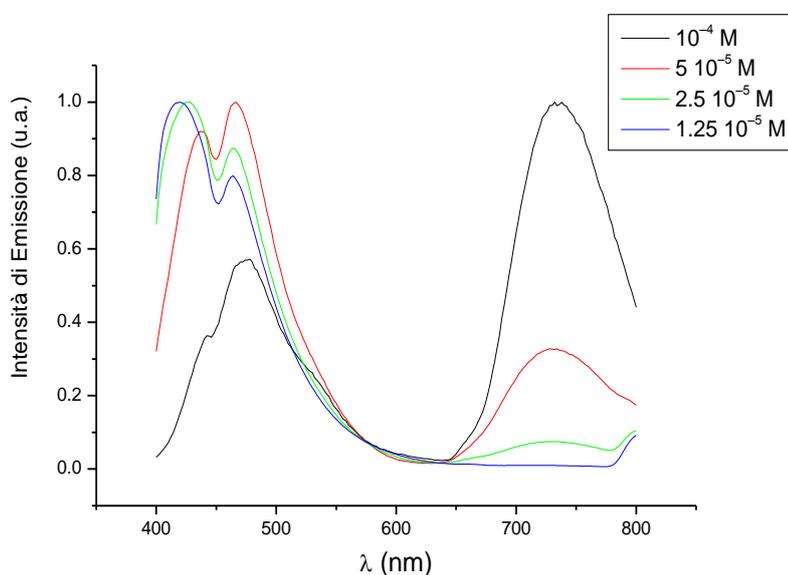
**Figura 3.9.5.** Spettro di eccitazione di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  in acetone ( $\lambda_{em} = 470$  nm;  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M).



**Figura 3.9.6.** Spetti di eccitazione di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  in acetone ( $\lambda_{em} = 730$  nm;  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M).

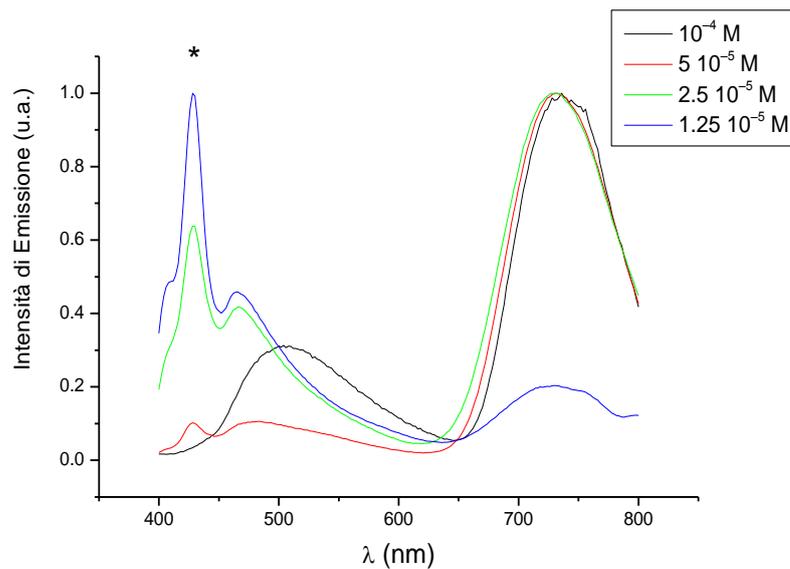
**Comportamento di  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ .**

Il cluster  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  mostra analogie ma anche differenze rispetto a  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ . In primo luogo, eccitando a 330 nm si osserva, almeno alle concentrazioni maggiori studiate, una doppia emissione nelle regioni 460-480 nm e circa 730 nm rispettivamente. L'intensità dell'emissione a  $\lambda$  maggiori decresce rapidamente con la diluizione, fino in pratica a scomparire. Al contrario,  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  mostra sempre e solo l'emissione a  $\lambda$  minori quando eccitato a 330 nm.



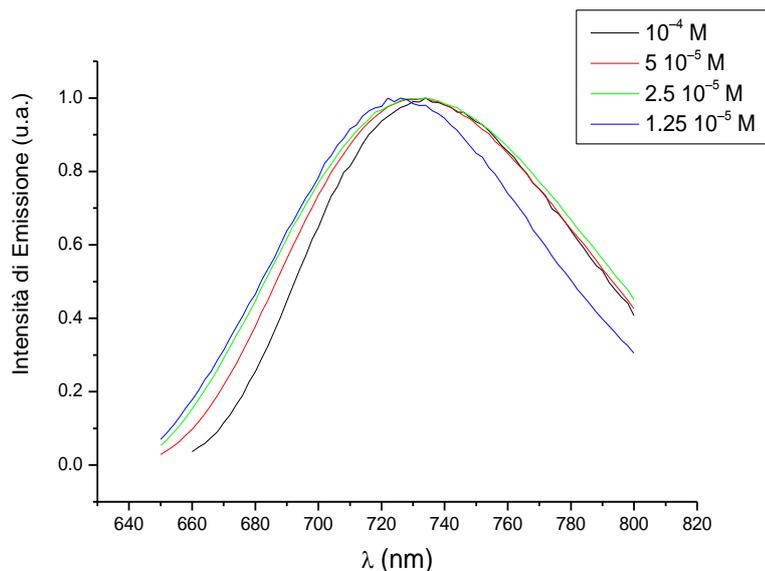
**Figura 3.9.7.** Spettri di emissione di  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 330$  nm).

Eccitando a 380 nm, si osserva sempre una doppia emissione, con la banda a  $\lambda$  maggiori più intensa alle tre concentrazioni più elevate, mentre diventa più intensa la banda a  $\lambda$  minori nella soluzione più diluita.



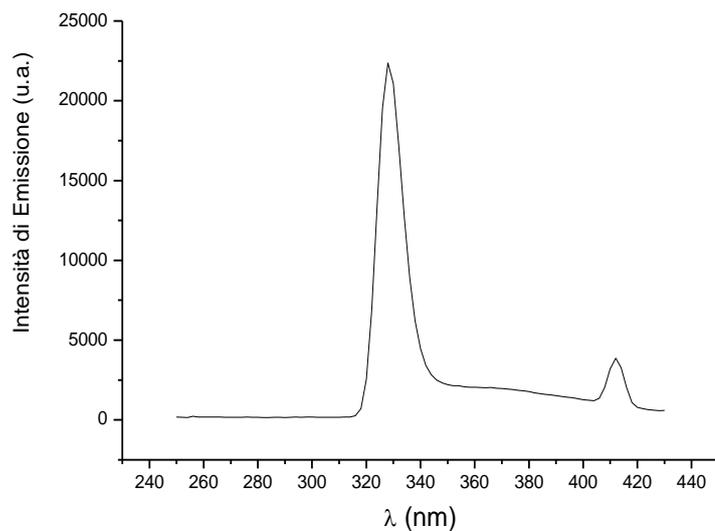
**Figura 3.9.8.** Spettri di emissione di  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 380$  nm). Il picco asteriscato (\*) è dovuto a scattering.

Infine, eccitando a 620 nm, si osserva emissione a circa 730 nm a tutte le concentrazioni.

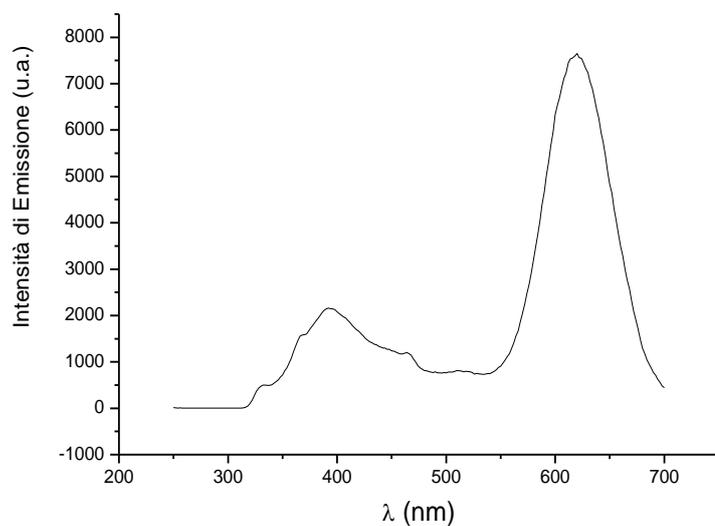


**Figura 3.9.9.** Spettri di emissione di  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 620$  nm).

I profili di eccitazione sono molto simili a quelli di  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ , con l'emissione a 470 nm che riceve il contributo principale da una banda di eccitazione molto stretta a circa 330 nm che però scoda fino a circa 400 nm, mentre l'emissione a 730 nm riceve significativi contributi per ogni eccitazione compresa tra 300 e 700 nm, con massimi a 390 e 620 nm.



**Figura 3.9.10.** Spettro di eccitazione di  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  in acetone ( $\lambda_{em} = 470$  nm;  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M).



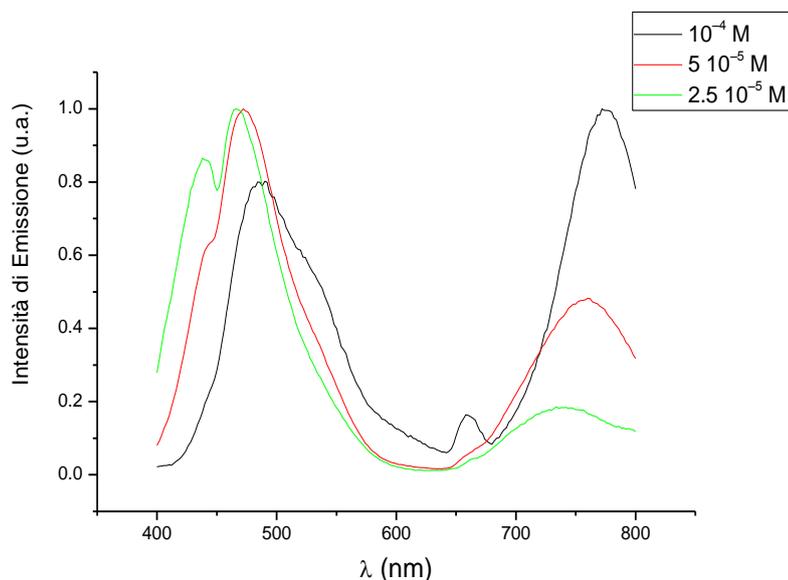
**Figura 3.9.11.** Spettro di eccitazione di  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  in acetone ( $\lambda_{em} = 730$  nm;  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M).

Sono stati, infine, misurati i tempi di vita per le due principali bande di emissione, ossia  $\lambda_{em} = 460$  nm ( $\lambda_{exc} = 330$  nm) e  $\lambda_{em} = 730$  nm ( $\lambda_{exc}$

= 640 nm), utilizzando le soluzioni più diluite per minimizzare scattering ed assorbimento. Nel caso di  $\lambda_{em} = 460$  nm ( $\lambda_{exc} = 330$  nm), il tempo di vita è  $\tau = (17.8 \pm 1.1)$  ns, mentre  $\tau = (14.3 \pm 0.4)$  ns per  $\lambda_{em} = 730$  nm ( $\lambda_{exc} = 640$  nm). In entrambi i casi si tratta di tempi di vita sufficientemente lunghi per concludere che non si tratta di scattering ma di vera e propria luminescenza.

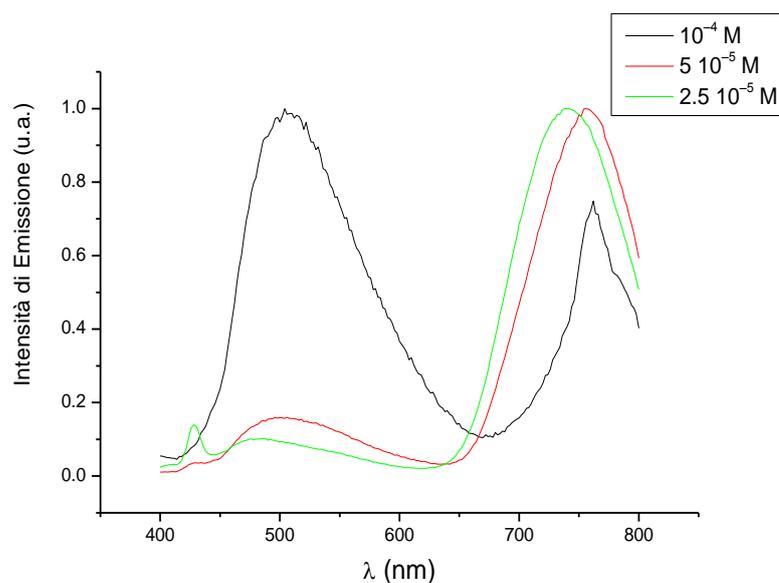
### Comportamento di $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$ .

Il comportamento di  $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$  è qualitativamente molto simile a quello di  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$ . Infatti, eccitando a 330 nm si osserva una doppia emissione a  $\lambda = 470-490$  nm e  $\lambda = 740-790$  nm. L'intensità della seconda banda diminuisce rapidamente con la diluizione, mentre la prima rimane pressoché costante.



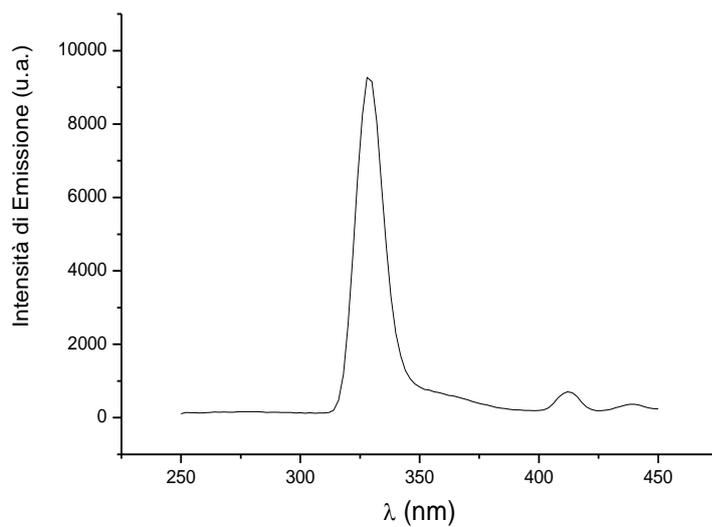
**Figura 3.9.12.** Spettri di emissione di  $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 330$  nm).

Eccitando a 380 nm, si ha un comportamento inverso, nel senso che si osservano sempre due bande a  $\lambda = 490\text{-}500\text{ nm}$  e  $\lambda = 740\text{-}790\text{ nm}$ , ma adesso la banda ad energie maggiori prevale nelle soluzioni più concentrate, mentre a diluizioni maggiori diviene preponderante l'emissione ad energie minori.

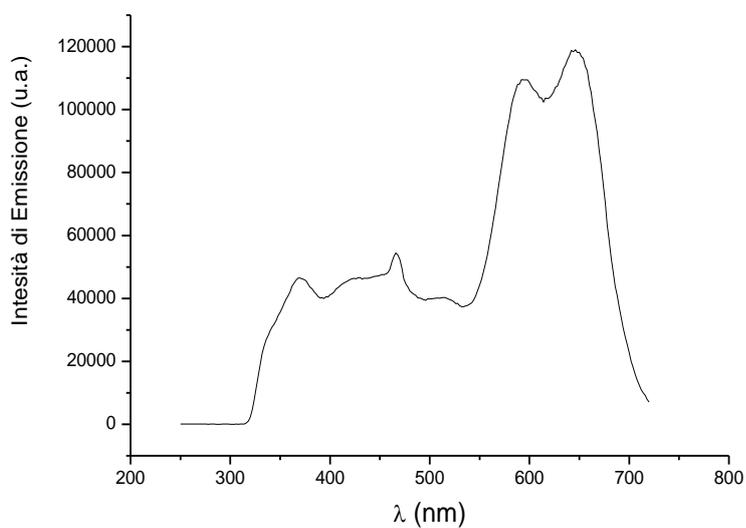


**Figura 3.9.13.** Spettri di emissione di  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{ nm}$ ).

I profili di eccitazione sono simili a quelli del  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ , e quindi non verranno discussi ulteriormente. Sono stati misurati tempi di vita a  $\lambda_{\text{em}} = 460\text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{ nm}$ ) e  $\lambda_{\text{em}} = 730\text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 640\text{ nm}$ ), dando i valori  $\tau = (21 \pm 3)\text{ ns}$  e  $\tau = (14.2 \pm 0.7)\text{ ns}$ , rispettivamente.



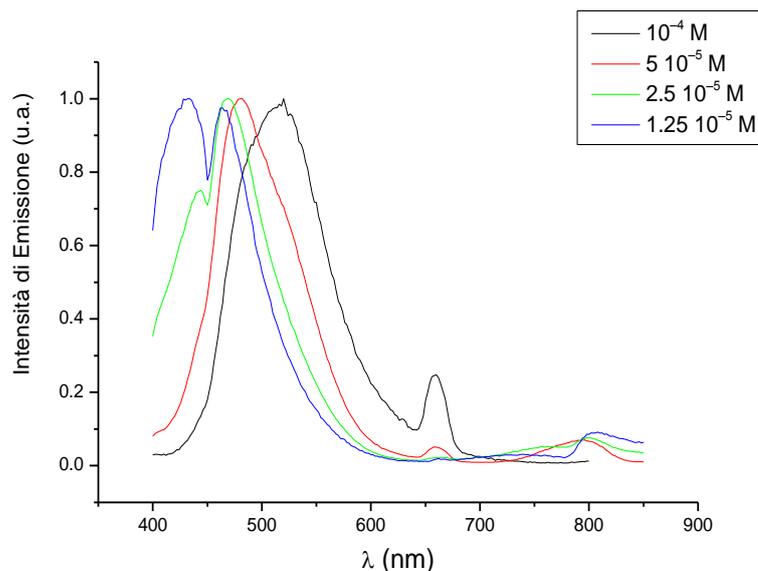
**Figura 3.9.14.** Spettro di eccitazione di  $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$  in acetone ( $\lambda_{em} = 470$  nm;  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M).



**Figura 3.9.15.** Spettro di eccitazione di  $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$  in acetone ( $\lambda_{em} = 730$  nm;  $2.5 \cdot 10^{-4}$  M).

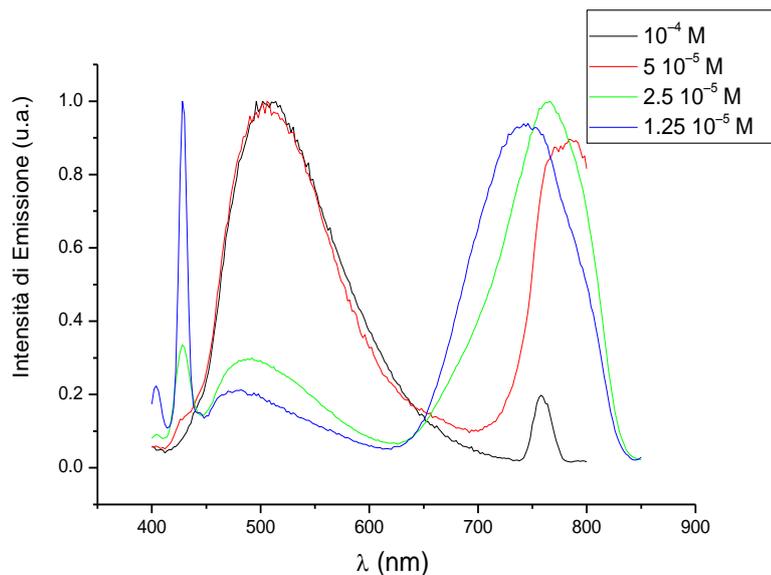
### Comportamento di $[Pt_{18}(CO)_{36}]^{2-}$ .

Nel caso di  $[Pt_{18}(CO)_{36}]^{2-}$ , eccitando a 330 nm si osserva un'unica emissione a 460-520 nm, con un profilo di eccitazione molto stretto e  $\tau = (14.9 \pm 2.5)$  ns.

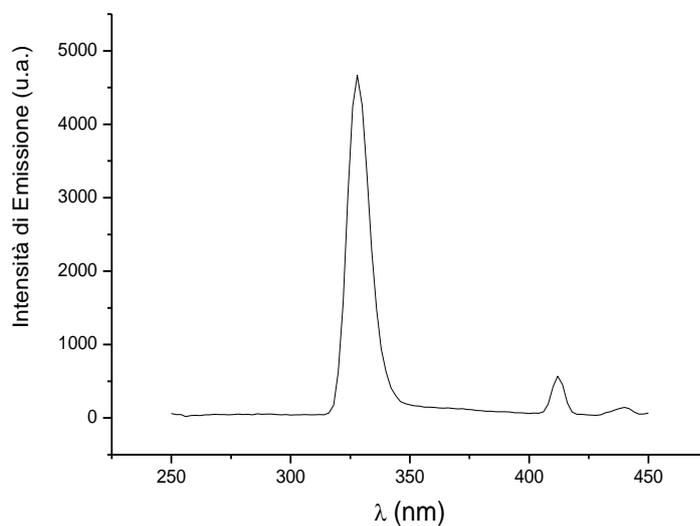


**Figura 3.9.16.** Spettri di emissione di  $[Pt_{18}(CO)_{36}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 330$  nm).

Eccitando a 380 nm si osserva una doppia emissione dipendente dalla concentrazione a  $\lambda = 490-510$  nm e  $\lambda = 760-780$  nm. Nella soluzione più concentrata ( $10^{-4}$  M) si osserva in pratica solo l'emissione a  $\lambda$  minori, mentre in quella più diluita ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M) prevale nettamente quella a  $\lambda$  maggiore. Alle diluizioni intermedie si osservano entrambe le bande con intensità comparabile. Per la banda a  $\lambda_{em} = 740$  nm ( $\lambda_{exc} = 640$  nm)  $\tau = (16.5 \pm 1.1)$  ns.



**Figura 3.9.17.** Spettri di emissione di  $[Pt_{18}(CO)_{36}]^{2-}$  in acetone a diverse concentrazioni ( $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ ).

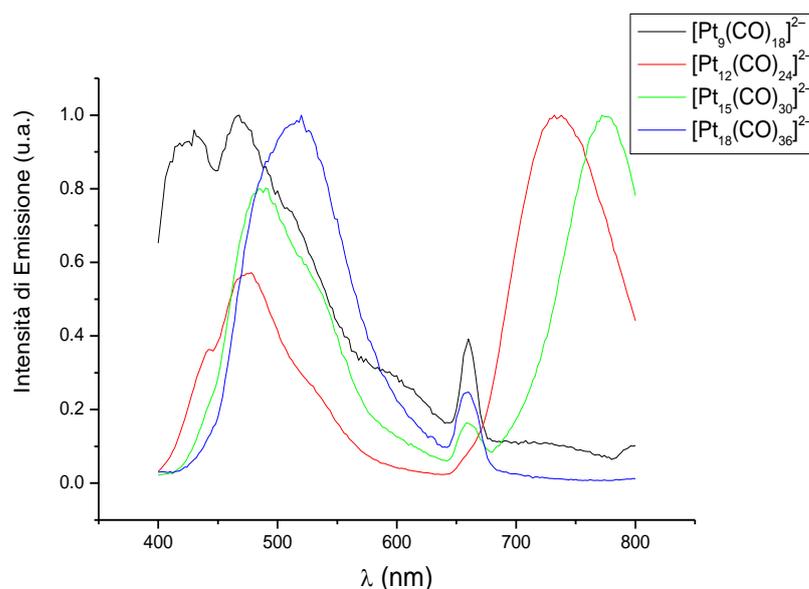


**Figura 3.9.18.** Spettro di eccitazione di  $[Pt_{18}(CO)_{36}]^{2-}$  in acetone ( $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$ ;  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

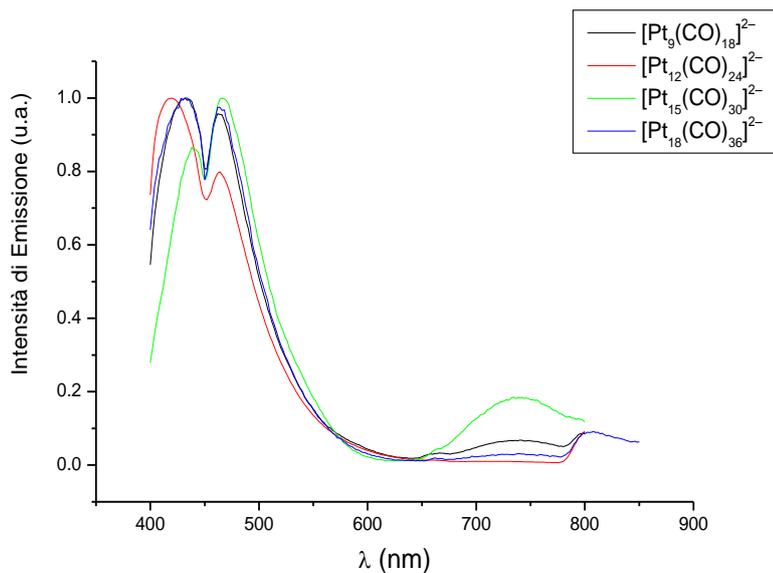
### Considerazioni generali sulla luminescenza nei cluster $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$ .

Nelle *Figure 3.9.19 – 3.9.21*. vengono confrontati gli spettri di emissione e di eccitazione dei vari cluster  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) alla concentrazione maggiore e minore e allo stato solido.

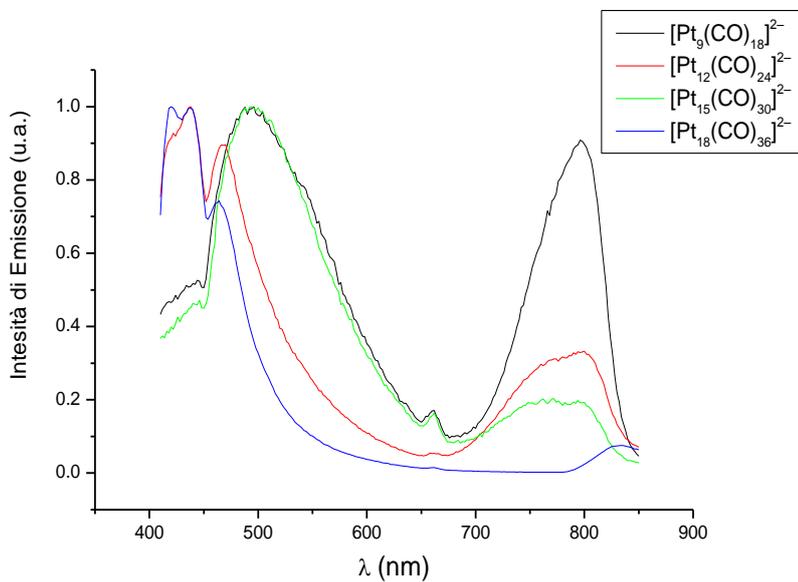
Eccitando a 330 nm si vede che ad elevata diluizione tutte le specie emettono ad un'unica lunghezza d'onda, mentre alla concentrazione più elevata e in solido alcuni cluster mostrano doppia emissione.



**Figura 3.9.19.** Spettri di emissione di  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in acetone ( $10^{-4}$  M) ( $\lambda_{exc} = 330$  nm).

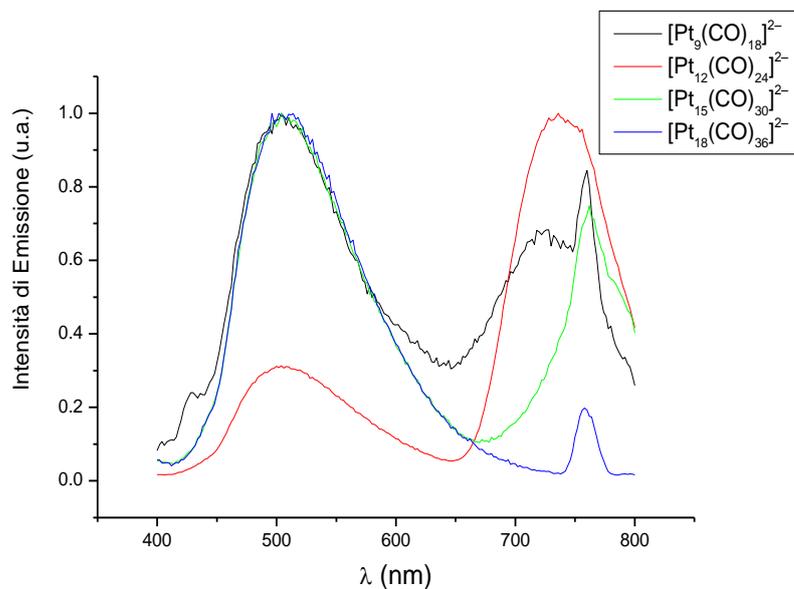


**Figura 3.9.20.** Spettri di emissione di  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in acetone ( $2.5 \cdot 10^{-5} M$ ) ( $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ ).

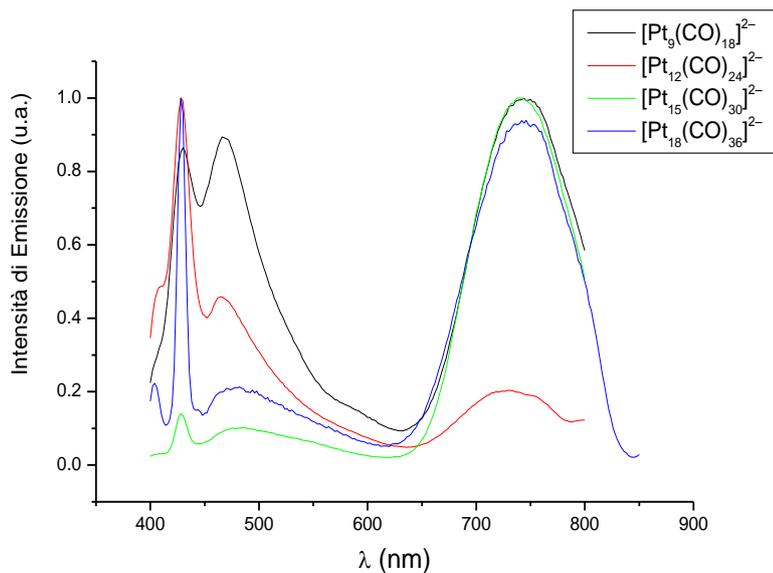


**Figura 3.9.21.** Spettri di emissione di  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) allo stato solido ( $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ ).

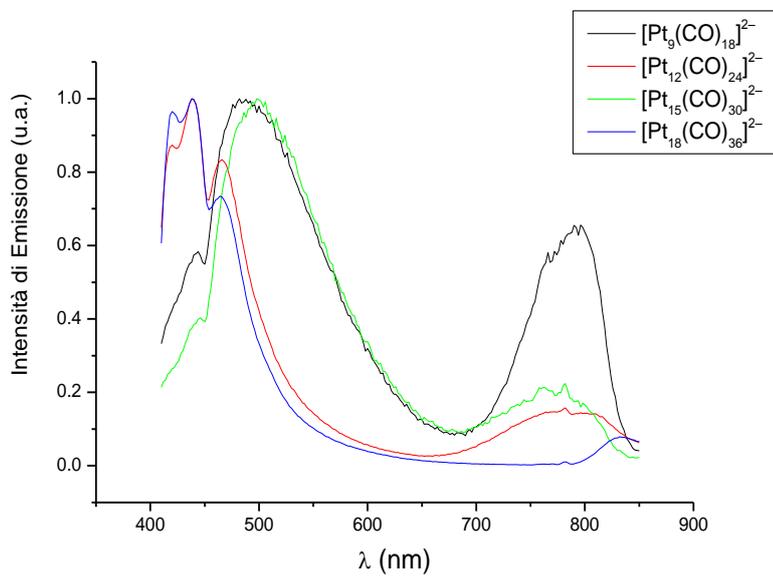
Eccitando a 380 nm, si osserva sempre emissione a  $\lambda$  circa 470 nm, e a volte anche doppia emissione, ma con un andamento non regolare e difficilmente razionalizzabile.



**Figura 3.9.22.** Spettri di emissione di  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in acetone ( $10^{-4}$  M) ( $\lambda_{exc} = 380$  nm).

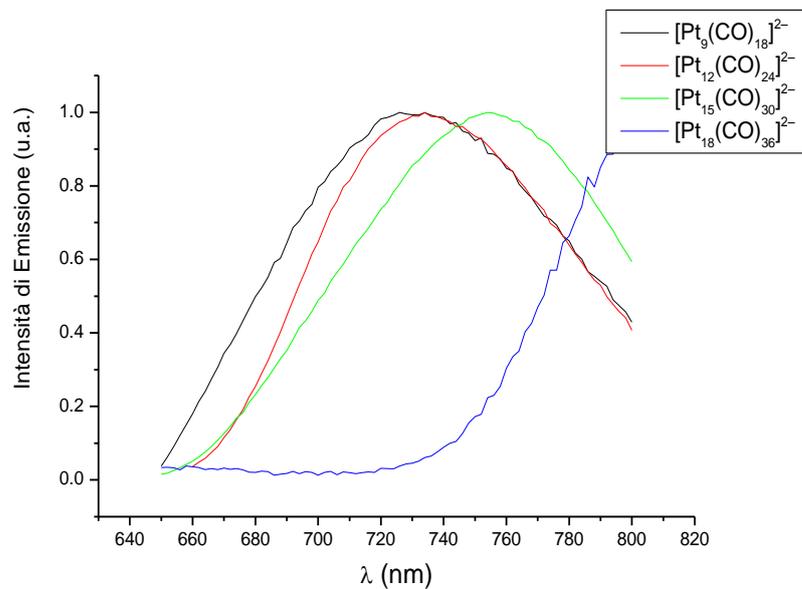


**Figura 3.9.23.** Spettri di emissione di  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in acetone ( $2.5 \cdot 10^{-5} M$ ) ( $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ ).

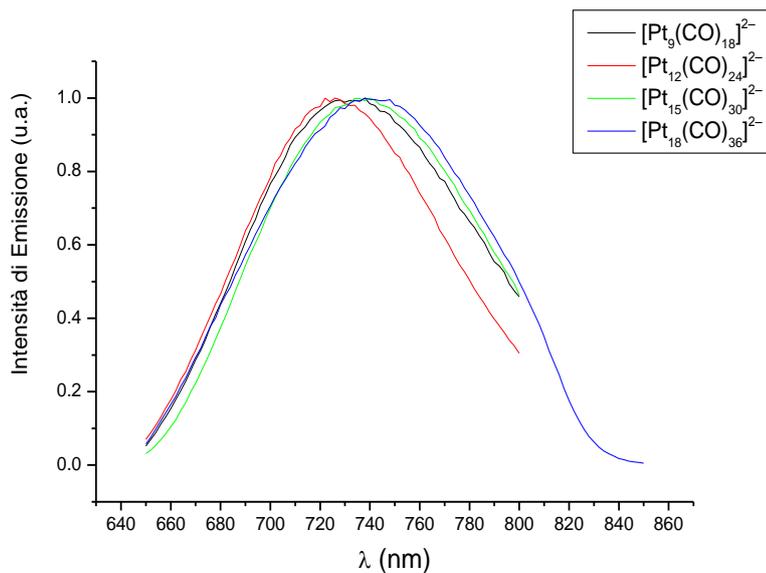


**Figura 3.9.24.** Spettri di emissione di  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) allo stato solido ( $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ ).

Eccitando a 620 nm si osserva un'emissione pressoché costante indipendentemente da concentrazione e nuclearità del cluster, a parte per  $n = 6$  dove non si ha emissione in soluzione concentrata.

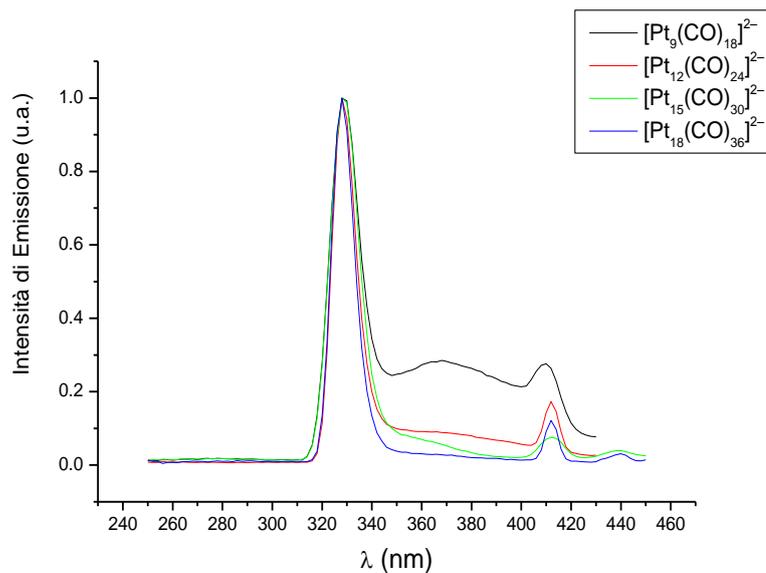


**Figura 3.9.25.** Spettri di emissione di  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in acetone ( $10^{-4}$  M) ( $\lambda_{exc} = 620$  nm).

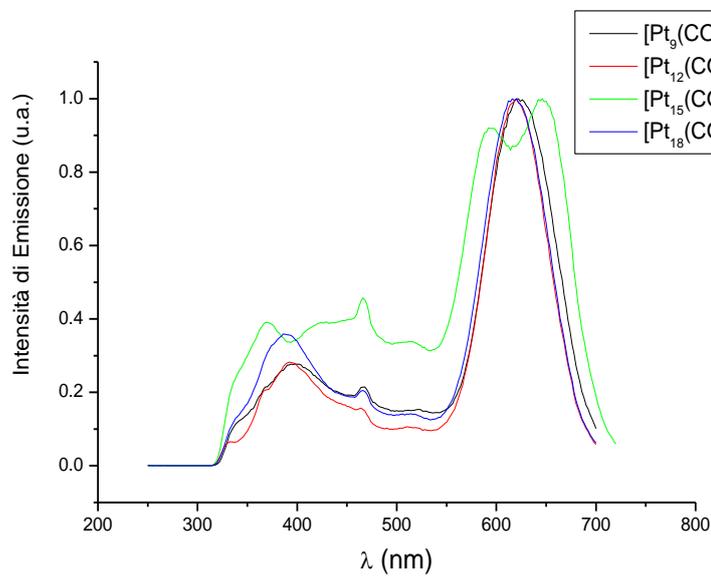


**Figura 3.9.26.** Spettri di emissione di  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in acetone ( $2.5 \cdot 10^{-5} M$ ) ( $\lambda_{exc} = 620 \text{ nm}$ ).

I profili di eccitazione sono abbastanza simili. Si può vedere chiaramente come l'emissione a 470 nm riceva il contributo principale eccitando a circa 330 nm, mentre la banda di emissione a circa 730 nm riceve contributi (anche se diversi) eccitando tra 330 e 700 nm.



**Figura 3.9.27.** Spettri di eccitazione di  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in acetone ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  M) ( $\lambda_{em} = 470$  nm).



**Figura 3.9.28.** Spettri di eccitazione di  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ) in acetone ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  M) ( $\lambda_{em} = 730$  nm).



## 4. CONCLUSIONI

Nel corso di questa Tesi sono state studiate le reazioni di cluster carbonil anionici di Platino con fosfine. In particolare, sono state investigate nel dettaglio le reazioni dei cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3,4$ ) e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{n-}$  ( $n = 3,4$ ) con  $\text{PPh}_3$ . Sono state poi preliminarmente studiate anche le reazioni di cluster a nuclearità maggiore, quali  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ , sempre con  $\text{PPh}_3$ . Infine, sono stati fatti alcuni studi usando altre fosfine.

Questo ha portato alla sintesi e alla completa caratterizzazione mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo delle specie  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{NBu}_4]_x[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]_2 \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$ , contenenti gli anioni  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ , rispettivamente. È stato inoltre preparato un nuovo composto tentativamente formulato come  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$ , sulla base dei dati IR,  $^{31}\text{P}$  NMR e ESI-MS. Questi rappresentano i primi esempi di cluster carbonilici anionici di Platino contenenti fosfine.

Nel caso delle reazioni di  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  con  $\text{PPh}_3$  i prodotti sono stati caratterizzati al momento solo mediante spettroscopia IR, e quindi è molto difficile ipotizzare una loro struttura. Al momento si pensa che nel primo caso si formi una specie del tipo  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{29}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ , mentre nel caso di  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$  sembrerebbe formarsi una specie con struttura completamente diversa.

I composti  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  sono stati investigati mediante spettroscopia  $^{31}\text{P}$  NMR in soluzione a temperatura variabile. Il primo mostra un unico segnale  $^{31}\text{P}$  NMR, in accordo con la struttura allo stato solido in cui le due fosfine sono equivalenti. Invece,  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  è risultato essere flussionale, mostrando la presenza di due  $\text{PPh}_3$  non equivalenti a bassa temperatura e che, a temperatura ambiente, diventano in media equivalenti a

causa di un fenomeno di scambio. Questi risultati mostrano come la tecnica  $^{31}\text{P}$  NMR possa essere molto utile per studiare i cluster CO/ $\text{PR}_3$  di Platino, in particolare al fine di confrontare la struttura in soluzione e allo stato solido. In futuro potrebbe essere utile preparare campioni contenenti  $^{13}\text{C}$ , al fine di investigare questi cluster anche mediante  $^{13}\text{C}$  NMR:

I risultati ottenuti mostrano che la reazione tra cluster di Platino e  $\text{PR}_3$  può avere due esiti:

- 1) Sostituzione di uno o più leganti CO con  $\text{PR}_3$  a dare specie che sono isostrutturali con i prodotti di partenza, come nel caso di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4-}$  e  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{29}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ ;
- 2) Completo riarrangiamento del cluster, con formazione di specie con strutture nuove, come  $[\text{Pt}_{22}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ .

Il secondo caso è particolarmente interessante, perché lascia aperta la possibilità di ottenere cluster ad elevata nuclearità. Questi, a loro volta, sono di grande interesse come possibili modelli molecolari per nanoparticelle metalliche.

È stato poi studiato nel dettaglio il comportamento fotochimico dei cluster  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n = 3-6$ ), confermando quanto riportato in letteratura, ossia la loro tendenza a comportarsi come “*Double emitting quantum dots*”. Gli studi da noi effettuati hanno mostrato come le proprietà di luminescenza di questi cluster dipendano dalla loro nuclearità e dalla concentrazione.

Infine è stato preparato e caratterizzato strutturalmente il sale  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}] \cdot \text{dmf}$ , contenente il catione  $[\text{DAMS}]^+$  potenzialmente interessante per applicazioni di ottica non lineare. Sfortunata-

mente, la presenza di un centro di simmetria nella struttura cristallina rende il campione da noi preparato non utilizzabile a tali fini.



## 5. PARTE SPERIMENTALE

### 5.1. Premessa.

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

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

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

Gli spettri ESI-MS sono stati registrati con lo strumento Waters Micromass ZQ 4000. Le condizioni sperimentali adottate sono le seguenti: voltaggio del capillare della sonda ES 2.56 kV, potenziale di cono 10 V, flusso di gas spray ( $\text{N}_2$ )  $250 \text{ L h}^{-1}$ , flusso di gas in controcorrente assente, flusso di soluzione entrante  $20 \mu\text{L min}^{-1}$ .

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

Le misure di luminescenza sono state effettuate con lo spettrofluorimetro Edinburgh Instruments, su campioni sia in soluzione sia

allo stato solido. Nel primo caso, sono state impiegate cuvette di quarzo, nel secondo è stato utilizzando l'apposito campionatore per solidi, costituito da due vetrini di quarzo tra i quali viene posto il campione da analizzare, supportati da un sostegno in plastica rigida.

Gli spettri  $^{31}\text{P}$  NMR sono stati registrati con lo strumento Varian Mercury Plus 400 MHz, con riferimento esterno di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Nei paragrafi seguenti saranno descritte in modo dettagliato le sintesi dei composti utilizzati nel corso della tesi, fatta eccezione per quelli già noti, dei quali si è seguita la sintesi riportata in letteratura.<sup>[2]</sup> Gli spettri IR, ESI-MS dei vari composti sono riportati in *Allegati*.

## 5.2. Sintesi $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ .

Si pesano alcuni grammi di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]$  <sup>[2]</sup>, solido bruno setoso, e si pongono in un pallone da 500 mL con metanolo (30–35 mL) in atmosfera di monossido di carbonio. Si prepara a parte una soluzione di NaOH (10 pastiglie) in metanolo (20 mL) e la si aggiunge goccia a goccia alla sospensione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]$ , controllando l'avanzamento della reazione mediante spettroscopia IR fino all'ottenimento di una soluzione di  $\text{Na}_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  dal caratteristico colore rosso cremisi.

Successivamente, si esegue la metatesi del catione, aggiungendo, sotto vigorosa agitazione, una soluzione di ioduro di trans-4-(4-dimetilaminostiril)-1-metilpiridinio,  $[\text{DAMS}]\text{I}$  (0.30 g) in metanolo.

Il solido viola formatosi viene filtrato, lavato con metanolo e asciugato a lungo alla pompa meccanica.

Si procede all'estrazione del solido con solventi a polarità crescente. Una prima aliquota viene estratta in acetone, ma dalla sua stratificazione con isopropanolo non si sono ottenuti dei cristalli di sufficiente qualità per la diffrazione ai raggi X.

Una seconda aliquota estratta da acetonitrile e stratificata con etere diisopropilico, non ha prodotto cristalli dopo la completa diffusione dei due solventi.

La terza aliquota estratta da DMF e stratificata con isopropanolo ha prodotto cristalli di buona qualità di  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}] \cdot \text{dmf}$ , la cui struttura è stata determinata mediante diffrazione ai raggi X.

*Dati IR  $[\text{DAMS}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$ :  $\nu(\text{CO})$  2030  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1841  $\text{cm}^{-1}$  (m), in DMF.*

### 5.3. Reattività di $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ con $\text{PPh}_3$ : sintesi di $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24-x}(\text{PPh}_3)_x]^{2-}$ ( $x = 1, 2$ ) e $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18-x}(\text{PPh}_3)_x]^{2-}$ ( $x = 1, 2$ ).

Il solido verde costituito da  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$  è stato sciolto in acetone (20 mL, soluzione verde smeraldo) e addizionato di  $\text{PPh}_3$  in piccole aggiunte consecutive, monitorando l'avanzamento della reazione sia mediante spettroscopia IR sia attraverso l'osservazione diretta di eventuali cambiamenti di colorazione.

La reazione procede attraverso vari stadi, chiaramente indicati da un abbassamento progressivo di circa 5  $\text{cm}^{-1}$  delle frequenze di

assorbimento dei carbonili terminali e analoghi cambiamenti nella zona dei CO a ponte doppio. Si forma prima  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{23}(\text{PPh}_3)]^{2-}$  e quindi  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ , entrambi di colore verde in soluzione. Aggiungendo altra  $\text{PPh}_3$  le frequenze dei carbonili si abbassano ulteriormente e la soluzione diventa rosso cremisi, a causa della formazione di  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{17}(\text{PPh}_3)]^{2-}$  e quindi  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$  (i dati IR e, dove disponibili, NMR sono riportati sotto). Durante la reazione si osserva la formazione di  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ , sottoprodotto indesiderato della reazione.

La reazione è stata ripetuta più volte, fermandosi a stadi diversi nel tentativo di isolare i vari prodotti di sostituzione. In tutti i casi, si è proceduto a rimuovere il solvente alla pompa meccanica e il solido risultante è stato lavato con toluene (o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) al fine di rimuovere  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ . Successivamente si estrae il solido in solventi a polarità crescente e si tenta la cristallizzazione con il metodo del doppio strato. Nonostante i vari tentativi effettuati, l'unico prodotto di cui si sono ottenuti cristalli adatti per l'analisi ai raggi X è stato  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ , cristallizzato da acetone/iso-propanolo.

*Dati IR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ :  $\nu$  (CO) 2047  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1861  $\text{cm}^{-1}$  (m), in acetone.*

*Dati IR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{23}(\text{PPh}_3)]$ :  $\nu$  (CO) 2042  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1854  $\text{cm}^{-1}$  (m), in acetone.*

*Dati IR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]$ :  $\nu$  (CO) 2037  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1847  $\text{cm}^{-1}$  (m), in acetone.*

*Dati  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]$ :  $\delta_{\text{P}} = 54.6$  ppm,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 5121$  Hz,  $^2J_{\text{P-Pt}} = 558$  Hz in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  (25 °C).*

*Dati IR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{17}(\text{PPh}_3)]$ :  $\nu$  (CO) 2024  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1830  $\text{cm}^{-1}$  (m), in acetone.*

Dati  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{17}(\text{PPh}_3)]$ :  $\delta_{\text{P}} = 55.5 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 5138 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-Pt}} = 551 \text{ Hz}$  in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  (25 °C).

Dati IR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ :  $\nu(\text{CO})$  2016  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{s}$ ), 1824  $\text{cm}^{-1}$  ( $m$ ), in acetone.

Dati  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ :  $\delta_{\text{P}} = 55.5 \text{ ppm}$ ,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 5153 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P-Pt}} = 583 \text{ Hz}$  in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  (25 °C).

#### 5.4. Sintesi di $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ .

$[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$  può essere preparato, come descritto nel Paragrafo precedente, per aggiunta di  $\text{PPh}_3$  a  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ , oppure a partire da  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]$  sempre per successive aggiunte di  $\text{PPh}_3$ . Nel secondo caso la reazione è più pulita, formandosi meno  $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ . Il prodotto è stato ottenuto in forma cristallina per lenta diffusione di isopropanolo in una sua soluzione in acetone.

Una porzione dei cristalli viola di  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$  sono stati sciolti in acetone deuterato (soluzione color rosso cremisi) e impiegati per analisi  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR. Un'altra porzione è stata sottoposta a prove di solubilità dei vari solventi, registrando ogni volta lo spettro IR. Si è eseguito anche uno spettro IR allo stato solido in nujol. I restanti cristalli di  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$  sono stati disciolti in acetone e decomposti termicamente a 80°C.

$[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$  in soluzione si ossida all'aria dando  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]$  come prodotto principale.

Dati IR  $[\text{TBA}]_2[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]$ :  $\nu(\text{CO})$  2017  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{s}$ ), 1828  $\text{cm}^{-1}$  ( $m$ ), in THF, poco solubile.

Dati IR  $[TBA]_2[Pt_9(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ :  $\nu$  (CO) 2015  $cm^{-1}$  (*vs*), 1823  $cm^{-1}$  (*m*), in acetone, molto solubile.

Dati IR  $[TBA]_2[Pt_9(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ :  $\nu$  (CO) 2018  $cm^{-1}$  (*vs*), 1820  $cm^{-1}$  (*m*), in acetonitrile, molto solubile.

Dati IR  $[TBA]_2[Pt_9(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ :  $\nu$  (CO) 2014  $cm^{-1}$  (*vs*), 1822  $cm^{-1}$  (*m*), in DMF, molto solubile.

Dati IR  $[TBA]_2[Pt_9(CO)_{16}(PPh_3)_2]$ :  $\nu$  (CO) 2020  $cm^{-1}$  (*vs*), 1813  $cm^{-1}$  (*ws*), in *nujol*.

**5.5. Reattività di  $[TBA]_4[Pt_{19}(CO)_{22}]$  con  $PPh_3$ : sintesi dei composti tentativamente formulati  $[Pt_{19}(CO)_{21}(PPh_3)]^{4-}$  e  $[Pt_{19}(CO)_{20}(PPh_3)_2]^{4-}$ .**

Una miscela di  $Na_2[Pt_9(CO)_{18}]$  e  $Na_2[Pt_{12}(CO)_{24}]$  in rapporto 5:1, preparata secondo quanto riportato in letteratura <sup>[2]</sup>, viene sottoposta a metatesi con una soluzione acquosa di  $[TBA]Br$ . Il solido bruno così ottenuto viene lavato con acqua, filtrato e asciugato a lungo alla pompa meccanica. Successivamente, si scioglie il solido in acetonitrile (40 mL) e si decompone termicamente ad una temperatura di 80°C, in un bagno di olio, per 6 ore circa, fino alla scomparsa dei reagenti. Si controlla periodicamente l'avanzamento della reazione sia mediante spettroscopia IR sia attraverso l'analisi visiva della variazione di colore della soluzione da nero con sfumature rosse a marrone. Il prodotto così ottenuto è  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$  come noto in letteratura.

Al termine della decomposizione si procede con l'aggiunta di  $PPh_3$  in piccole porzioni direttamente alla soluzione di  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$  in acetonitrile, controllando l'andamento della reazione attraverso

spettroscopia IR. Si osserva, in successione, la formazione di due prodotti i cui spettri IR assomigliano come forma a quello del prodotto di partenza  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ , ma con  $\nu(\text{CO})$  significativamente più basse (vedi sotto). Tali prodotti vengono tentativamente formulati come  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]^{4+}$  e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{4+}$ , rispettivamente. La formulazione del secondo è supportata, oltre che dai dati IR, da analisi ESI-MS e  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR a temperatura variabile. Sfortunatamente, anche dopo ripetuti tentativi, non si sono ancora ottenuti cristalli adatti per l'analisi ai raggi X.

*Dati IR  $[\text{TBA}]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]$ :  $\nu(\text{CO})$  2005  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1799  $\text{cm}^{-1}$  (s), in acetonitrile.*

*Dati IR  $[\text{TBA}]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{21}(\text{PPh}_3)]$ :  $\nu(\text{CO})$  1996  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1792  $\text{cm}^{-1}$  (s), in acetonitrile.*

*Dati IR  $[\text{TBA}]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]$ :  $\nu(\text{CO})$  1987  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1780  $\text{cm}^{-1}$  (s), in acetonitrile.*

*Dati  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR  $[\text{TBA}]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]$  in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ : la molecola è flussionale e contiene due fosfine inequivalenti in rapporto 1:1. A 25 °C lo scambio è veloce e i due fosfori diventano equivalenti mostrando un multipletto a  $\delta_{\text{P}} = 51.7$  ppm. A -40 °C si osserva completa coalescenza. Infine, a -65 °C lo scambio è sufficientemente lento e si vedono i due segnali separati: P(A)  $\delta_{\text{P}} = 63.5$  ppm,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 5317$  Hz; P(B)  $\delta_{\text{P}} = 39.2$  ppm,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 3866$  Hz.*

*Dati ESI-MS  $[\text{TBA}]_4[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]$  in acetonitrile (intensità relative tra parentesi): 1598 (100)  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)_2]^{3-}$ ; 1482 (90)  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{17}(\text{PPh}_3)]^{3-}$ ; 2238 (50)  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{18}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ ; 2266 (15)  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{20}(\text{PPh}_3)]^{2-}$ ; 2381 (35)  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{19}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ .*

## 5.6. Sintesi di $[TBA]_2[Pt_{22}(CO)_{22}(PPh_3)_6]$ .

Si procede inizialmente alla preparazione di una soluzione di  $[TBA]_4[Pt_{19}(CO)_{22}]$  in acetonitrile come sopra. Quindi,  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$  viene ossidato a  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{3-}$  con l'aggiunta di  $[C_7H_7][BF_4]$ , in piccole porzioni, controllando l'andamento della reazione attraverso spettroscopia IR.

Successivamente, si effettuano aggiunte progressive di  $PPh_3$  alla soluzione di  $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{3-}$ , registrando lo spettro IR dopo ognuna di esse.

Un'aliquota della soluzione viene prelevata ed utilizzata per analisi ESI-MS, mentre la soluzione rimanente viene stratificata direttamente con etere diisopropilico. I cristalli prodotti sono risultati di qualità sufficiente per la diffrazione a raggi X ed è stato possibile determinare la struttura del composto ottenuto.

*Dati IR  $[TBA]_3[Pt_{19}(CO)_{22}]$ :  $\nu$  (CO) 2029  $cm^{-1}$  (vs), 1815  $cm^{-1}$  (m), in acetonitrile.*

*Dati IR  $[TBA]_2[Pt_{22}(CO)_{22}(PPh_3)_6]$ :  $\nu$  (CO) 2025  $cm^{-1}$  (vs), 1825  $cm^{-1}$  (m) 1773 (m), in acetonitrile.*

## 5.7. Reattività di $[CH_3PPh_3]_2[Pt_{38}(CO)_{44}]$ con $PPh_3$ .

Si collega un pallone a due colli da 500 mL con una valvola di mercurio avente un battente di circa 4 cm, e si riempie con  $K_2[PtCl_6]$  (3.59 g, solido giallo) e acqua distillata (40 mL). La soluzione viene lasciata sotto vigorosa agitazione per 48 h. Al termine, si separa il

solido viola iridescente formatosi dalla soluzione incolore e si asciuga a lungo alla pompa meccanica.

Si procede con l'estrazione del solido in THF, ottenendo una soluzione rosso carminio di  $K_2[Pt_{38}(CO)_{44}]$  e un residuo solido bruno di  $K_2[Pt_{30}(CO)_{60}]$ .

Il solido viene asciugato alla pompa meccanica e stoccato in atmosfera di CO.

La soluzione viene addizionata di  $PPh_3$ , monitorando l'avanzamento della reazione tramite spettroscopia IR. Si ottengono, in successione, due prodotti di formula incognita. Successivamente si effettua la metatesi del catione con una soluzione acquosa satura di  $[CH_3PPh_3]Br$ . Si aggiungono altri 50 mL di acqua distillata per completare la precipitazione.

Il solido rosso così ottenuto viene lavato prima con acqua, poi con toluene, e asciugato a lungo alla pompa meccanica.

Si procede, quindi, con l'estrazione in solventi a polarità crescente del solido. La frazione estratta in DMF è stata stratificata con isopropanolo ma non ha prodotto cristalli di qualità sufficiente per la diffrazione ai raggi X.

*Dati IR  $K_2[Pt_{38}(CO)_{44}]$ :  $\nu$  (CO) 2054  $cm^{-1}$  (*vs*), 1807  $cm^{-1}$  (*w*), in THF.*

*Dati IR Primo prodotto incognito:  $\nu$  (CO) 2036  $cm^{-1}$  (*vs*), 1830  $cm^{-1}$  (*w*), in acetone.*

*Dati IR Secondo prodotto incognito:  $\nu$  (CO) 2028  $cm^{-1}$  (*vs*), 1839  $cm^{-1}$  (*w*), in acetone.*

### 5.8. Reattività di $[TBA]_2[Pt_{24}(CO)_{30}]$ con $PPh_3$ .

Si sospende in metanolo (30 mL) il solido bruno  $K_2[Pt_{30}(CO)_{60}]$  prodotto in precedenza e si riduce con una soluzione di NaOH in metanolo (8 pasticche in 20 mL di solvente) fino ad una miscela di  $K_2[Pt_{12}(CO)_{24}]$  e  $K_2[Pt_{15}(CO)_{30}]$ , controllando l'avanzamento della reazione sia tramite spettroscopia IR sia tramite osservazione visiva (soluzione di colore giallo-verde).

Si procede alla metatesi del catione con una soluzione acquosa satura di  $[TBA]Br$ ; il solido verde scuro così ottenuto si lava con acqua e si asciuga a lungo alla pompa meccanica.

Si discioglie il solido in THF (50 mL) e si decompone termicamente a  $80^\circ C$ , in bagno d'olio per almeno 8 h, monitorando la reazione di decomposizione con spettroscopia IR. A questo punto si ha in soluzione  $[Pt_{24}(CO)_{30}]^{2-}$ .

Al termine, si rimuove il solvente alla pompa meccanica, si eseguono alcuni lavaggi con toluene, si riscioglie il solido di  $[TBA]_2[Pt_{24}(CO)_{30}]$  in THF (20 mL) e si effettuano aggiunte successive di  $PPh_3$ , controllando l'avanzamento della sostituzione con misure IR.

La soluzione è stata stratificata direttamente con esano, ma al termine della diffusione dei due solventi non si sono ottenuti cristalli di qualità sufficiente per la diffrazione ai raggi X. Visto che il prodotto finale mostra un IR con forma simile a quello di  $[Pt_{24}(CO)_{30}]^{2-}$  di partenza ma con  $\nu(VO)$  più basse, è plausibile che si tratti di un prodotto di sostituzione  $[Pt_{24}(CO)_{30-x}(PPh_3)_x]^{2-}$ , con  $x = 1-2$ .

*Dati IR  $[TBA]_2[Pt_{24}(CO)_{30}]$ :  $\nu(CO)$  2039  $cm^{-1}$  (vs), 1796  $cm^{-1}$  (w), in THF.*

*Dati IR  $[TBA]_2[Pt_{24}(CO)_{30-x}(PPh_3)_x]$  ( $x = 1-2$ ):  $\nu(CO)$  2034  $cm^{-1}$  (vs), 1788  $cm^{-1}$  (w), in THF.*

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 2131-2132.
- [2] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 7225-7231.
- [3] M.J. D'Aniello, C.J. Carr, M.G. Zammit, *Inorg. Synth.*, 1989, 25, 319-323.
- [4] J.C. Calabrese, L.F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 2614-2616.
- [5] C. Femoni, F. Kaswalder, M.C. Iapalucci, G. Longoni, M. Mehlstäubl, S. Zacchini, *Chem. Commun.*, 2005, 5769-5771.
- [6] C. Femoni, F. Kaswalder, M.C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1483-1486.
- [7] C. Femoni, M.C. Iapalucci, G. Longoni, T. Lovato, S. Stagni, S. Zacchini, *Inorg. Chem.*, pubblicato online il 10 giugno 2010.
- [8] C. Femoni, F. Kaswalder, M.C. Iapalucci, G. Longoni, M. Mehlstäubl, S. Zacchini, A. Ceriotti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 2060-2062.
- [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, 6110-6112.
- [10] J.D. Roth, G.J. Lewis, L.K. Safford, X. Jiang, L.F. Dahl, M.J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 6159-6169.
- [11] A. Ceriotti, N. Masciocchi, P. Macchi, G. Longoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 3724-3727.
- [12] S. Fedi, P. Zanello, F. Laschi, A. Ceriotti, S. El Afefey, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, 13, 1497-1504.
- [13] f. Gao, C. Li, B.T. Heaton, S. Zacchini, S. Zarra, G. Longoni, M. Garland, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 5002.
- [14] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A concise introduction*, VCH, Weinheim, 1992.

- 
- [15] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1984.
- [16] B.K. Teo, H. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, 143, 611.
- [17] E.G. Mednikov, L.F. Dahl, *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 2010, 368, 1301.
- [18] PR. Selvakannan, I. Lampre, M. Erard, H. Remita, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 18722.
- [19] C. Femoni, M.C. Iapalucci, G. Longoni, T. Lovato, S. Stagni and S. Zacchini, *Inorg. Chem.*, 2010, 49 (13), 5992.
- [20] (a) G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.*, 2005, 697; (b) R.L. Whetten, J.T. Khoury, M.M. Alvarez, S. Mourty, I. Vezmor, Z.L. Wang, P.W. Stephens, C.L. Cleveland, W.P. Luedtke, V. Landman, *Advanced Materials*, 1996, 8, 428; (c) A. Yu Obidenov, S.P. Gubin, V.V. Khanin, S.N. Polyakov, A.N. Sergeyev-Cherenkov, E.S. Soldatov, A.S. Trifonov, G.B. Khamutov, *Colloids Surf. A*, 2002, 198-200, 389.
- [21] G. Booth, J. Chatt, P. Chini, *Chem. Commun.*, 1965, 639.
- [22] S.S. Kurasov, N.K. eremenko, Yu.V.L. Slovokhotov, Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 1989, 361, 405.