

Sintesi e caratterizzazione di nuovi cluster triangolari di
Platino

Francesca Peruzzi

15 luglio 2013

Indice

1 Riassunto	2
2 Introduzione	4
2.1 Nuovi Materiali Magnetici Inorganici e Organometallici	5
2.2 I Cluster Molecolari di Metalli di Transizione	8
2.3 Proprietà magnetiche di cluster di Metalli di Transizione	10
3 Risultati e Discussione	14
3.1 Cluster trinucleari di Platino	14
3.1.1 Spettroelettrochimica - IR	19
3.1.2 Ossidazione Chimica	20
3.1.3 Prove di sintesi di $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_{3-x}(\text{CN}^t\text{Bu})_x]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($x = 1, 2$)	22
3.2 Sintesi di complessi σ -alchilici	23
3.2.1 Misure elettrochimiche	27
3.3 Strutture lineari contenenti due cluster trinucleari	35
3.3.1 Determinazione Strutturale	38
3.3.2 Misure elettrochimiche	40
4 Conclusioni	49
5 Parte Sperimentale	52
5.1 Generalità	52
5.2 Solventi e Reattivi	52
5.3 Misure chimico-fisiche	53
5.3.1 Misure Elettrochimiche	53
5.4 Sintesi	54
5.5 Ossidazione Chimica	59
5.6 Determinazione strutturale	59
Appendice A Voltammetria Ciclica	60
Appendice B SpettroElettrochimica	64
B.0.1 Spettroelettrochimica di complessi organometallici ricchi di carbonio	66
Appendice C spettroscopia NMR	68

Capitolo 1

Riassunto

Il lavoro di tesi qui presentato è inserito in un programma di ricerca che riguarda la sintesi di nuovi composti contenenti cluster trinucleari di platino alternati a spaziatori organici od organometallici. Il lavoro è stato dedicato ad un'indagine preliminare circa la possibilità di ottenere nuovi derivati del cluster $[\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$, (**1**) CF_3SO_3 , che presentassero un numero di elettroni di valenza dispari e fossero quindi magneticamente attivi. Altro requisito fondamentale era un'elevata stabilità termica che consentisse il loro impiego come sintoni di strutture "poli-cluster" paramagnetiche. Già in precedenza si era visto che sostituendo uno o più gruppi carbonilici con leganti quali alogenuri od isonitrili, si ottenevano discreti miglioramenti in termini di stabilità delle specie radicaliche generatesi in seguito a processi d'ossidazione. Pertanto, si è deciso di proseguire in questa direzione determinando dapprima il legante isonitrilico che fosse in grado di garantire una maggiore stabilità alle specie ossidate.

Tra quelli impiegati, quello più promettente era il *t*-butilisonitrile. Perciò è stata messa a punto la preparazione dei corrispondenti derivati neutri di formula generale $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CCR}$ (dove $\{\text{Pt}_3\} = [\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3]^+$ e $\text{R} = \text{CC-Ph}$ (**18**), CC-CC-TMS (**19**)). Questi si ottengono facilmente e come composti puri, a partire dal rispettivo analogo carbonilico ($\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_3\text{CCR}$ ($\text{R} = \text{CC-Ph}$ **16** e CC-CC-TMS **17**), mediante una reazione di sostituzione. La caratterizzazione dei prodotti è stata effettuata attraverso spettroscopia infrarossa ed NMR multinucleare. Inoltre è stato esaminato il loro comportamento elettrochimico con voltammetria ciclica e spettroelettrochimica-IR, che hanno mostrato che i suddetti derivati isonitrilici **18** e **19** sono in grado di fornire specie mono-ossidate relativamente stabili e possono quindi essere ritenuti dei buoni modelli di strutture "policluster".

Modelli più complessi, contenenti due unità cluster connesse da uno spaziatore dialchinilico sono stati ottenuti a partire da $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{-(CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC)-}(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**20**) e $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{-(CC-CC)-}(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**21**), seguendo una procedura analoga a quella adottata per i corrispondenti complessi σ -alchinilici che fornisce i derivati $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{-(CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC)-}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**22**) e $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{-(CC-CC)-}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**). Anche per questi è stata effettuata una caratterizzazione sia spettroscopica (IR, NMR multinucleare e diffrazione di raggi X per **23**) sia elettrochimica.

L'indagine voltammetrica ha evidenziato la presenza di una debole comunicazione elettronica tra i due centri redox del derivato **22**, risultato confermato anche attraverso la spettroelettrochimica-IR. Nel caso invece, di **23**, le misure di voltammetria ciclica suggeriscono una discreta delocalizzazione elettronica tuttavia, il risultato promettente non è

stato chiaramente confermato dall'esperimento spettro elettrochimico che fornisce risultati che non sono ancora stati chiariti completamente. Inoltre, nei tempi della spettro elettrochimica (più lunghi di quelli della VC), il composto subisce un processo di decomposizione in seguito all'ossidazione per due elettroni.

In ogni caso, la sostituzione del legante carbonilico con il *t*-butilisonitrile ha mostrato aspetti interessanti ai fini della stabilizzazione di specie ossidate in grado di essere utilizzate come mattoni nella sintesi di derivati "policluster" paramagnetici, lasciando aperti numerosi spazi per ulteriori approfondimenti.

Capitolo 2

Introduzione

La costruzione di grandi aggregati molecolari contenenti metalli di transizione, dei quali sia possibile definire in anticipo la struttura tridimensionale e le proprietà chimico-fisiche, costituisce una delle sfide più interessanti della moderna chimica inorganica [1]. L'interesse per questo tipo di studi è ulteriormente incrementato dalla possibilità di utilizzare questi composti nella costruzione, secondo l'approccio bottom up, di macchine o dispositivi molecolari e, in generale, di materiali cosiddetti intelligenti, in quanto in grado di svolgere specifiche funzioni in risposta a determinati stimoli esterni [2]. Le procedure sintetiche utilizzano diversi tipi di mattoni inorganici od organometallici, da semplici frammenti mononucleari L_n -M [1]- [3] a unità dinucleari [4], catene lineari di centri metallici [5], porfirine 1.a [6], polioossimetallati [7], dendrimeri [8]. Negli ultimi decenni vengono anche impiegati frammenti basati su elementi dei gruppi principali come carborani [9], o fullereni [10]. Questi elementi strutturali vengono combinati tra loro da spaziatoti organici od organometallici. Grazie alle peculiari proprietà redox dei cluster di metalli di transizione [11], sta crescendo anche l'interesse verso la costruzione di strutture molecolari, spesso lineari o dendrimeriche, che contengono due [12,13] o più [14,15] unità cluster (strutture policluster) connesse da spaziatori con diverso grado di coniugazione 12.b [16]. I cluster molecolari adatti a questo tipo di impiego dovrebbero:

- essere sintetizzabili in buone rese e purezza;
- essere resistenti alle reazioni di frammentazione o condensazione;
- contenere un numero limitato di siti reattivi, in modo da evitare la formazione di miscele. Questi dovrebbero essere posizionati in modo ottimale da garantire la forma desiderata alla struttura finale.

Questa tesi costituisce parte di un progetto di ricerca che riguarda l'impiego di cluster molecolari come sintoni organometallici, in particolare abbiamo affrontato uno studio preliminare sulle possibilità di ottenere nuovi aggregati molecolari che contengano più unità cluster stabili con un numero di elettroni di valenza dispari. Composti di questo tipo non sono attualmente noti in letteratura e potrebbero avere proprietà magnetiche interessanti. In questa introduzione saranno quindi inizialmente delineate le caratteristiche salienti di materiali magnetici inorganici e organometallici di nuova generazione. Seguirà una breve descrizione delle caratteristiche salienti dei cluster molecolari di metalli di transizione e dei risultati recenti più significativi sul loro utilizzo come sintoni organometallici. Infine saranno esposti i risultati principali ottenuti in questo ambito nel laboratorio nel quale è stato svolto questo lavoro di tesi.

2.1 Nuovi Materiali Magnetici Inorganici e Organometallici

Lo studio dei materiali magnetici ha ricevuto un impulso notevole negli ultimi decenni grazie allo sviluppo dei concetti alla base del *magnetismo molecolare* [17, 18] [19]. Grazie a questa nuova area di ricerca fortemente interdisciplinare, accanto ai tradizionali materiali magnetici, che sono essenzialmente solidi metallici o ionici, sono nati nuovi materiali magnetici costituiti da composti molecolari organici od inorganici. La grande attrattiva di questi nuovi materiali è basata proprio sulla loro natura molecolare, che garantisce il loro isolamento in forma pura, la loro completa caratterizzazione con tecniche spettroscopiche e diffrattometriche, e garantisce proprietà fisiche definite e riproducibili che possono essere variate in modo controllato variando la struttura molecolare.

La possibilità di ottenere magneti molecolari organici è stata inizialmente suggerita dalla scoperta che il radicale stabile nitronil nitrossido (Figura 2.1) subisce una transizione ferro-magnetica, anche se a temperatura estremamente bassa (Temperatura di Curie: $T_C = 0.6 \text{ K}$) [20]; in seguito sono stati caratterizzati altri radicali organici stabili con T_C più elevata [21] e polimeri organici poliradicalici [21] [22].

Di particolare interesse sono i magneti molecolari che contengono metalli di transizione e/o lantanidi. I primi studi in questo campo riguardano composti mononucleari, come $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}^+][\text{TCNE}^-]$ (Figura 2.2 [23]), che mostra una transizione verso una struttura ordinata ferromagnetica con $T_C = 4.8 \text{ K}$, ed altre strutture ordinate in 1-, 2- o 3-D con valori di T_C crescenti che arrivano a superare la temperatura ambiente $[\text{V}(\text{TCNE})_2 \cdot y \text{CH}_2\text{Cl}_2, T_C \text{ ca } 400\text{K}]$ [24].

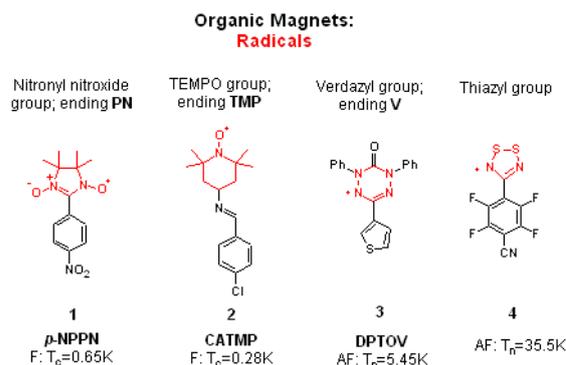


Figura 2.1: Strutture di Radicali Organici Stabili con T_c o $T_n < 40 \text{ K}$.

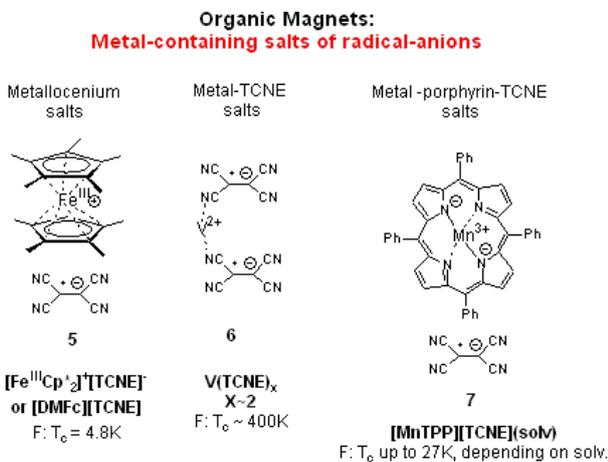


Figura 2.2: Strutture di magneti molecolari contenenti il radicale anione TCNE^- .

Il composto polinucleare $\text{Mn}_{12}\text{O}_{13}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ (Figura 2.3) può essere invece considerato il primo membro di una classe di composti detti single-molecule magnets (SMM) [25], che sono molecole stabili in due stati correlati da un equilibrio (bistabili), entrambi ad alto spin ed alta anisotropia assiale.

Molecole di questo tipo mostrano una isteresi di origine molecolare per l'inversione della direzione della loro magnetizzazione e possono essere magnetizzate da un campo magnetico, rimanendo magnetizzate anche quando il campo magnetico esterno viene rimosso. Questa proprietà è indipendente dalle interazioni intermolecolari: la molecola può essere sciolta in solvente, dispersa in un polimero o supportata su superfici solide, e continua a mostrare le stesse proprietà magnetiche, grazie allo strato protettivo esterno costituito da alcuni leganti che protegge la molecola da meccanismi di scambio con altre molecole.

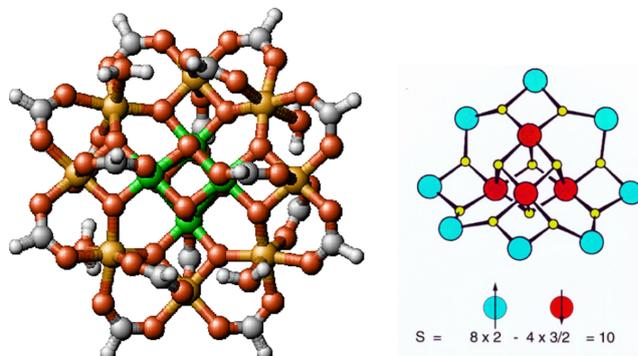


Figura 2.3: Struttura e spin totale del primo composto SMM, $\text{Mn}_{12}\text{O}_{13}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$.

Molti altri composti inorganici che si comportano come SMM e sono caratterizzati dalla presenza di più centri metallici isolati (in genere da 4 a 30), legati tra loro da leganti a ponte (ossido, idrossido, alcossido, carbossilato, alogenuro..) saranno descritti in seguito [26]. I centri metallici sono spesso costituiti da atomi di manganese, ma sono noti anche derivati di Fe [27, 28], Cr [29], Co [30], o Ni [31]. Oltre a $\text{Mn}_{12}\text{O}_{13}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$, che contiene quattro centri Mn^{IV} , ciascuno con $S = -3/2$, ed otto centri Mn^{III} ($S = 2$ per ognuno) ed ha quindi spin totale $S = 10$, altri composti appartenenti a questa classe e studiati in dettaglio sono $[(\text{tacn})_6\text{Fe}_8(\text{O})_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})]^{8+}$ ($\text{tacn} = 1,4,7$ - triazaciclono-nano) [29], che contiene otto centri Fe^{III} ($S = 5/2$), sei spin *up* e due spin *down*, ancora con spin totale $S = 10$, e $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3(\text{py})_3]_2$ [32], con un centro Mn^{IV} ($S = -3/2$), e tre centri Mn^{III} ($S = 2$), che ha spin totale $S = 9/2$ (Figura 2.4).

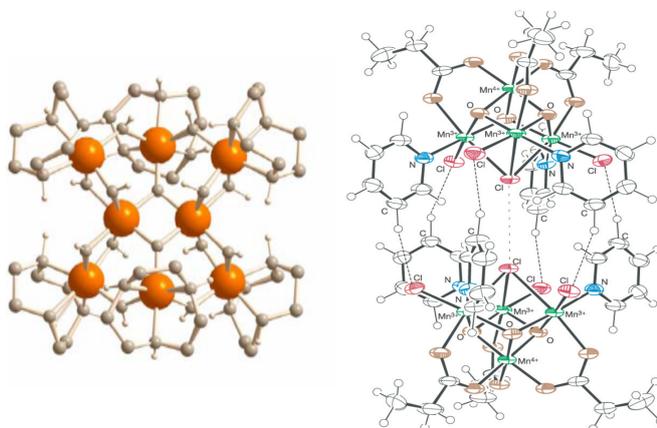


Figura 2.4: Strutture molecolari di $(\text{tacn})_6\text{Fe}_8(\text{O})_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})^{8+}$ e $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3(\text{py})_3]_2$.

Sono stati descritti anche SMM con un numero di centri metallici superiore a quelli mostrati finora, ne è un esempio il composto ad anello $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CHCl}_3$, che ha uno spin totale $S = 6$ (Figura 2.5 [33]).

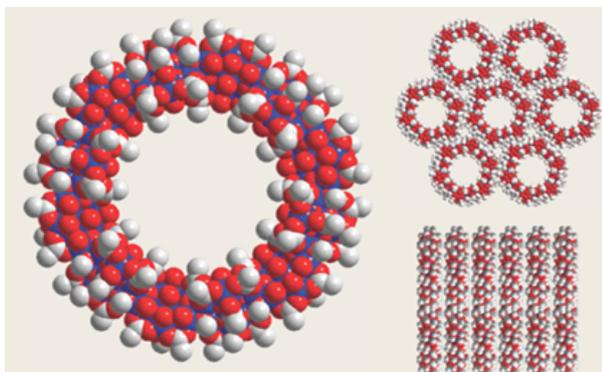


Figura 2.5: Struttura molecolare e impaccettamento del composto $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CHCl}_3$.

Sono noti infine derivati con una struttura sostanzialmente diversa, tra i quali i più numerosi sono caratterizzati dalla presenza di leganti cianuro a ponte, con strutture correlate a quella del pigmento Blu di Prussia $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (Figura 2.6 [20] [34, 35]).

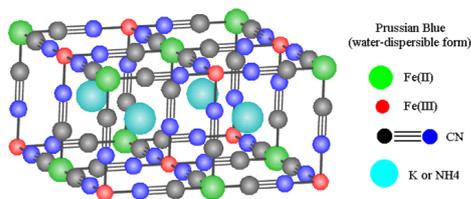


Figura 2.6: Struttura del pigmento Blu di Prussia $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$.

Da notare il fatto che tutti i composti descritti non contengono legami metallo-metallo, e non possono, a rigore, essere definiti cluster molecolari.

2.2 I Cluster Molecolari di Metalli di Transizione

Il termine cluster è stato introdotto da F. A. Cotton nel 1964 per designare un numero finito di atomi metallici (almeno tre) legati tra loro da legami covalenti metallo-metallo [36, 37].

Secondo questa definizione quindi, in assenza di tali legami, un composto che contiene più centri metallici tenuti insieme da leganti a ponte non può essere considerato un cluster, anche se in letteratura c'è un po' di confusione a questo proposito. In circa 50 anni la ricerca sui cluster molecolari è cresciuta esponenzialmente, grazie anche ai continui progressi della cristallografia a raggi-X, una tecnica fondamentale per la determinazione delle loro strutture, e sono ormai molte centinaia i composti appartenenti a ciascuna delle due classi nei quali possono essere suddivisi i cluster dei metalli di transizione [38].

Della prima fanno parte metalli in stato d'ossidazione medio con leganti σ -donatori (spesso anche π -donatori) come alogenuri, alcossidi, carbossilati, ammidi e leganti "hard" correlati; i legami metallo-metallo sono di ordine variabile, che può essere anche molto elevato (fino a cinque) [38] e la nuclearità non è mai troppo alta (in genere fino a sei centri metallici) [38]. La seconda classe include derivati con metalli in basso stato d'ossidazione (intorno a zero, anche negativo) e leganti "soft" π -acidi (principalmente CO); l'ordine di legame metallo-metallo è in genere basso (uno o inferiore) e la nuclearità può anche essere molto elevata [38]. I centri metallici nei cluster appartenenti a questa classe obbediscono alla regola dei 18 elettroni soltanto quando la nuclearità è molto bassa (da 3 a 5-6 centri metallici), ma altre regole (le regole PSEP - Polyhedral Skeletal Electron Pairs - o di Wade-Mingos [39]) correlano il numero totale di elettroni di valenza del cluster con la sua struttura, che in genere contiene un cuore metallico che costituisce un poliedro deltaedrico (con facce triangolari), come il tetraedro, la bipiramide trigonale, l'ottaedro, il dodecaedro o l'icosaedro, o una struttura derivata da queste per aggiunta di centri metallici a ponte sugli spigoli o sulle facce del poliedro per rottura di uno o più legami metallo-metallo [38]. Ci sono tuttavia molte eccezioni alle regole PSEP, specialmente quando la nuclearità diviene molto elevata (HNC, High Nuclearity Clusters [40]). Inoltre le regole PSEP sono spesso disattese (o devono essere corrette 39.c39.d [41]) dai metalli di fine transizione (Pd, Pt, Ag, Au) che spesso hanno alcuni orbitali di valenza ad energia troppo elevata e danno quindi cluster stabili con un numero di elettroni di valenza inferiore al previsto.

In presenza di un eccesso di leganti o di agenti ossidanti o riducenti, i cluster di metalli di transizione sono spesso soggetti a reazioni di frammentazione o condensazione. Frequentemente, la sintesi produce complesse miscele di derivati con diversa nuclearità e/o struttura, e l'isolamento di composti puri richiede considerevole pazienza, abilità tecnica, e un lungo lavoro di ottimizzazione delle procedure. Capita quindi spesso che cluster con strutture molto interessanti possano essere isolati in rese molto basse, precludendo ulteriori studi di reattività, specialmente quando il metallo è molto costoso. Nel corso degli anni sono state sviluppate strategie sintetiche efficaci, specialmente per cluster con leganti a ponte e nuclearità relativamente bassa [38] [42]. Altri metodi utilizzano gli stessi cluster come precursori di cluster a nuclearità maggiore, un metodo particolarmente efficace a partire da cluster interstiziali. [42] Tuttavia, la messa a punto di protocolli sintetici razionali per la sintesi mirata di strutture predefinite costituisce ancora una sfida importante.

Tra le motivazioni iniziali che hanno spinto la ricerca sui cluster molecolari, c'è il riconoscimento di strette analogie tra le strutture e la reattività dei cluster e quella delle superfici metalliche [43]. Le principali analogie riguardano la disposizione dei centri metallici nel

cluster, che spesso sono simili agli impacchettamenti compatti osservati nel bulk del metallo. Inoltre, diversi tipi di leganti mostrano modi di coordinazione analoghi nei due tipi di supporto [44]. L'analogia tra l'attività catalitica di cluster e superfici è stata a lungo cercata, dibattuta e messa in discussione. Lo scetticismo di alcuni è intanto giustificato dal fatto che i centri metallici di una superficie metallica sono insaturi e quindi molto più reattivi di quelli che si trovano sulla superficie esterna del cluster, che invece interagiscono con lo strato esterno dei leganti. Inoltre non è sempre ovvio che si possa escludere che l'effettivo catalizzatore sia una specie mononucleare presente in basse concentrazioni e derivante dalla decomposizione del cluster stesso. Ciò nonostante, alcune review recenti descrivono un numero significativo di esempi nei quali la catalisi da parte di un cluster molecolare è stata provata in modo inconfutabile [45].

Nell'ultimo periodo, la chimica dei cluster di metalli di transizione ha subito un ulteriore considerevole impulso ed ha trovato contatti con nuove aree di ricerca di grande interesse fondamentale e (almeno potenzialmente) applicativo. Sono stati preparati e caratterizzati per via diffrattometrica cluster giganti sia di metalli di transizione che di metalli di post-transizione, principalmente da parte dei gruppi di ricerca di Dahl [46], Longoni [47] e Schnöckel [48] (ad oggi i cluster più grandi caratterizzati per via diffrattometrica sono $(\mu_{12}\text{-Pt})\text{Pd}_{164-x}\text{Pt}_x(\text{CO})_{72}(\text{PPh}_3)_{20}$ ($x \cong 7$) 46.h tra i cluster di metalli di transizione e $[\text{Ga}_{84}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{20}]^{3-}$ 48.e tra quelli di metalli dei gruppi principali).

In effetti ormai i confini tra le dimensioni dei cluster molecolari, che stanno diventando sempre più grandi, e quelle delle nanoparticelle, che stanno diventando sempre più piccole [49], sono molto ravvicinati, anche se i due tipi di aggregati rimangono in ogni caso ben distinti dal fatto che i primi sono composti monodispersi a composizione definita, mentre le seconde, anche se spesso hanno un basso grado di dispersione, sono comunque polidisperse e quindi non hanno una composizione esattamente definita.

La caratterizzazione elettrochimica e gli studi teorici sulle strutture elettroniche di cluster molecolari di grandi dimensioni suggerisce che al crescere della nuclearità, raggiunta la soglia di circa 65 centri metallici, il cluster inizia a mostrare un comportamento assimilabile a quello del bulk del metallo [50]. Questo effetto è attribuibile al fatto che, al crescere della nuclearità, gli orbitali molecolari crescono considerevolmente in numero e sono separati da energie progressivamente decrescenti. Si può quindi presumere un graduale passaggio da un comportamento isolante a quello tipico di un semiconduttore e, oltre una certa soglia, di conduttore elettrico. L'infittimento degli orbitali molecolari nella zona di frontiera fa aumentare il numero di orbitali molecolari non fortemente leganti né fortemente antileganti. Questo produce, come ulteriore effetto interessante, la capacità del cluster di funzionare da riserva di elettroni, o capacitore molecolare [47] [50]. In effetti, mentre i cluster di piccole dimensioni sono in genere stabili con un certo numero di elettroni e diventano instabili quando si modifica il numero di elettroni di valenza per ossidazione o riduzione e/o per aggiunta o allontanamento di leganti, i cluster a nuclearità più elevata sono in genere stabili con un numero variabile di elettroni, numero che in genere cresce con la nuclearità. Questi effetti sono attualmente sotto intensa indagine, anche per le potenziali applicazioni nel nuovo affascinante campo dell'elettronica molecolare [51] [52].

2.3 Proprietà magnetiche di cluster di Metalli di Transizione

In generale i composti molecolari che hanno mostrato caratteristiche magnetiche interessanti sono i derivati polimetallici con leganti a ponte (PLP) e senza legami metallo-metallo, descritti precedentemente.

Le proprietà magnetiche dei cluster molecolari di metalli di transizione sono molto meno conosciute. I cluster a nuclearità medio-bassa (L_nM_m $m \leq 6$) sono frequentemente specie a numero di elettroni di valenza (NEV) pari e diamagnetiche, quindi di scarso interesse dal punto di vista delle proprietà magnetiche. Le specie con NEV dispari hanno ovviamente almeno un elettrone spaiato, ma sono rare e spesso poco stabili [53]. Al crescere della nuclearità del cluster il numero di orbitali molecolari aumenta rapidamente mentre le loro energie si infittiscono. Quando la differenza HOMO - LUMO diventa dello stesso ordine di grandezza di kT, diventa sempre più probabile che anche un cluster con NEV pari abbia una struttura di stato fondamentale (o comunque facilmente accessibile) ad alto spin. Gli aspetti sperimentali correlati a questo tema sono stati oggetto di intenso e controverso dibattito. In effetti molti dei cluster impiegati in questi studi sono soggetti a vari processi redox che procedono attraverso stadi monoelettronici reversibili e si è dimostrato che il paramagnetismo precedentemente attribuito a specie con NEV pari come $[\text{Fe}_3\text{Pt}_3(\text{CO})_{15}]^{2-}$ (86 e^-) o $[\text{Ag}_{13}\text{Fe}_8(\text{CO})_{32}]^{3-}$ (274 e^-) erano in realtà da attribuire alla presenza di impurezze delle corrispondenti specie con NEV dispari, rispettivamente quella monoossidata per il primo ($[\text{Fe}_3\text{Pt}_3(\text{CO})_{15}]^-$; 85 e^- [54]) e quella monoridotta per il secondo ($[\text{Ag}_{13}\text{Fe}_8(\text{CO})_{32}]^{4-}$; 275 e^- [54]). Tuttavia, la previsione, basata su calcoli DFT, che i cluster $[\text{Fe}_6\text{Ni}_6\text{N}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$, $[\text{Co}_{11}\text{RhN}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$ e $[\text{Co}_{10}\text{Rh}_2\text{N}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$ (tutti a 168 e^-) dovessero essere caratterizzati da uno stato fondamentale di tripletto ($S = 1$) è stata indiscutibilmente confermata da misure EPR [55]. Analoghe conclusioni sono state raggiunte in uno studio dettagliato su $[\text{Co}_8\text{Pt}_4\text{C}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$ (170 e^-), basato su dati cristallografici, NMR, EPR, elettrochimici e su misure di magnetometria SQUID [56]. Inoltre, si è mostrato che le proprietà magnetiche del cluster $[\text{Ni}_{16}\text{Pd}_{16}(\text{CO})_{40}]^{4-}$ (404 e^-) sono compatibili con la presenza di quattro elettroni spaiati [57]. Altri cluster paramagnetici con $S > 1/2$ sono i derivati triangolari $\text{Cp}_3\text{Co}_3\text{S}_2$ [58], $\text{Cp} \cdot 3\text{Co}_3(\text{CO})_2$ [59] e $\text{Cp}_2\text{Cp} \cdot \text{IrCo}_2(\text{CO})_2$ [60] a 50 o 46 elettroni di valenza, che contengono due elettroni spaiati o partecipano a equilibri singoletto-tripletto, $\text{Cp}_4\text{Ni}_4\text{H}_3$ (NEV = 63, $S = 3/2$ [61]), $[\text{Cp}_6\text{Ni}_6]^+$ (NEV = 89, $S = 3/2$ [62]) o $[\text{Cr}_2\text{FeE}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ (E = Te, Se; NEV = 54, $S = 2$ [63]). Sebbene questi siano valori di S relativamente elevati per un cluster molecolare, sono ancora estremamente bassi rispetto allo spin massimo osservabile nei derivati PLP descritti precedentemente, nei quali la molteplicità di spin varia da 3 fino a ben 51/2 [10]. È tuttavia ipotizzabile che, al crescere delle dimensioni del cluster, il progressivo infittimento degli orbitali di frontiera possa consentire l'isolamento di specie con un numero crescente di elettroni spaiati, indipendentemente dal fatto che il NEV del cluster sia pari o dispari.

Poiché, al contrario di quello che succede nei composti PLP nei quali gli elettroni spaiati sono localizzati su orbitali atomici dei singoli ioni metallici, nei cluster molecolari gli spin disaccoppiati sono disposti in orbitali molecolari delocalizzati su più centri metallici (e talvolta anche sui leganti), i cluster molecolari, soprattutto quelli di grandi dimensioni, potrebbero in futuro costituire i mattoni per l'assemblaggio di materiali magnetici di nuovissima concezione [52] [56] [57].

Le proprietà magnetiche dei derivati PLP dipendono dalla presenza di un certo numero di singoli centri metallici magneticamente attivi nella stessa molecola, da come questi sono ordinati nella struttura molecolare e da come i leganti a ponte mediano gli accoppiamenti tra gli spin dei vari centri metallici [10]. Analogamente, potrebbe essere di grande interesse riuscire a costruire molecole, ordinate in 1-, 2- o 3-D, che contengano più unità cluster magneticamente attive saldamente connesse tra loro da leganti a ponte organici, inorganici o organometallici. Questo potrebbe consentire un'indagine approfondita sull'effetto della delocalizzazione degli spin su più centri metallici nei singoli cluster sulle caratteristiche magnetiche della molecola e di confrontare queste ultime con quelle dei derivati PLP.

Sebbene si siano sviluppate soltanto negli ultimi decenni, le ricerche sull'impiego di cluster molecolari come sintoni organometallici hanno già prodotto centinaia di composti che contengono due cluster, spesso due unità triangolari M_3 ($M = Co, Os, Mo, W, o Ru$), connesse da vari tipi di leganti a ponte, che sono frequentemente difosfine o bis-carbini 16.d [64, 65] [66]

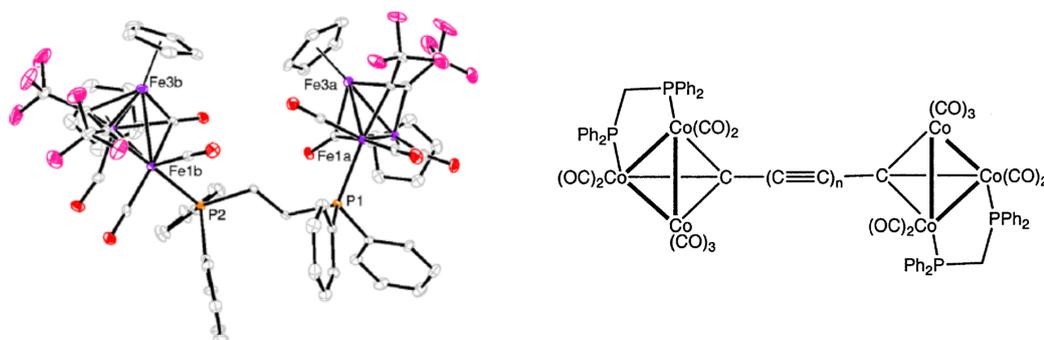


Figura 2.7: Esempi di strutture polycluster.

Tuttavia, la preparazione di oligomeri o polimeri solubili che contengono unità cluster saldamente inserite nella catena principale è stata descritta in un numero molto limitato di casi [67], che si amplia leggermente se si includono polimeri che contengono catene lineari di metalli di transizione [68] (la formazione di catene lineari è rara nella chimica dei cluster di metalli di transizione, ed è in genere indotta da leganti progettati ad hoc), polimeri con unità cluster legate a ramificazioni della catena principale del polimero [69], dendrimeri 14.c 14.d 14.e [70], o composti che conservano la loro natura oligomerica solo allo stato solido [71].

Un contributo significativo in questo settore è stato fornito dal laboratorio presso il quale è stato svolto il lavoro descritto in questa Tesi. Si è infatti mostrato che il cluster triangolare a $44 e^-$ $Pt_3(\mu - P^tBu_2)_3(CO)_3]CF_3SO_3$, (**1**) CF_3SO_3 , e il cluster esanucleare a $82 e^-$ $Pt_6(\mu - P^tBu_2)_4(CO)_6](CF_3SO_3)_2$, (**2**)(CF_3SO_3)₂, (Figura 2.8) sono adatti ad essere impiegati come sintoni organometallici 15.b [72].

Infatti questi possono: *i*) essere preparati con rese e purezza soddisfacenti e *ii*) hanno un cuore Pt_3P_3 o Pt_6P_4 notevolmente stabile, che resiste inalterato in molte delle condizioni di reazione necessarie per accrescere le strutture. Inoltre, *iii*) tutti i loro derivati sono termicamente stabili e, almeno dopo l'isolamento, non reagiscono con l'ossigeno o l'umidità atmosferica e *iv*) hanno pochi siti reattivi posizionati in modo che consente di fare una previsione ragionevole sulla forma delle strutture ottenute in una serie di trasformazioni.

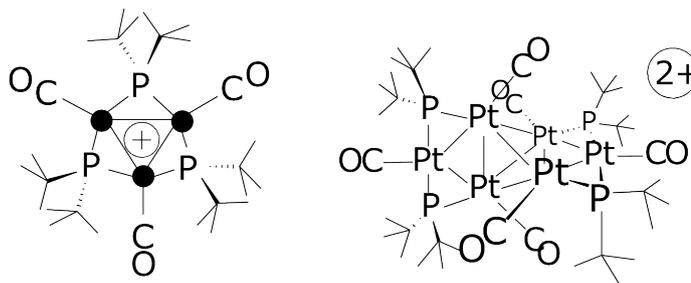


Figura 2.8: Struttura del catione $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_3]^+$ (**1**)⁺ e del dicatione $[\text{Pt}_6(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_4(\text{CO})_6]^{2+}$ (**2**)²⁺.

La rimarchevole stabilità del cuore Pt_3P_3 o Pt_6P_4 dei cluster (**1**) CF_3SO_3 e (**2**) $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ è ragionevolmente da attribuire all'elevato ingombro sterico dei sostituenti *t*-butile legati agli atomi di fosforo (vedi Figura 2.9 per modelli ball-stick e space-filling dei due composti) che avvolgono completamente gli atomi centrali lasciando poche posizioni reattive: i tre siti di coordinazione (coplanari e disposti a 120 °C l'uno rispetto all'altro) che legano i leganti carbonilici nel cluster triangolare e i due siti di coordinazione ai quali sono legati i due carbonili "apicali" che giacciono sull'asse C_2 longitudinale del cluster esanucleare (a 180 °C l'uno rispetto all'altro, adatti alla costruzione di oligomeri lineari).

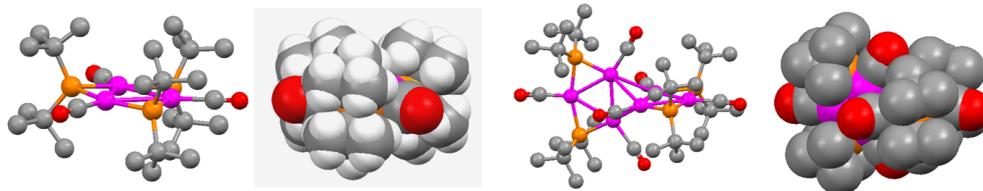


Figura 2.9: Modello ball-stick e space-filling della struttura del catione $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_3]^+$ (**1**)⁺ e del dicatione $[\text{Pt}_6(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_4(\text{CO})_6]^{2+}$ (**2**)²⁺.

La possibilità di funzionalizzare queste posizioni con leganti anionici quali idruro, alogenuro, pseudoalogenuro o alchinile o neutri come isonitrile, fosfina, nitrile o piridina, in reazioni che procedono in genere con rese elevate e forniscono i composti desiderati con grado di purezza elevato [73], ha consentito l'utilizzo dei cluster 2 e 3 come precursori di molecole "polycluster" come ad esempio quelle mostrate in Figura 2.10 15.b [72].

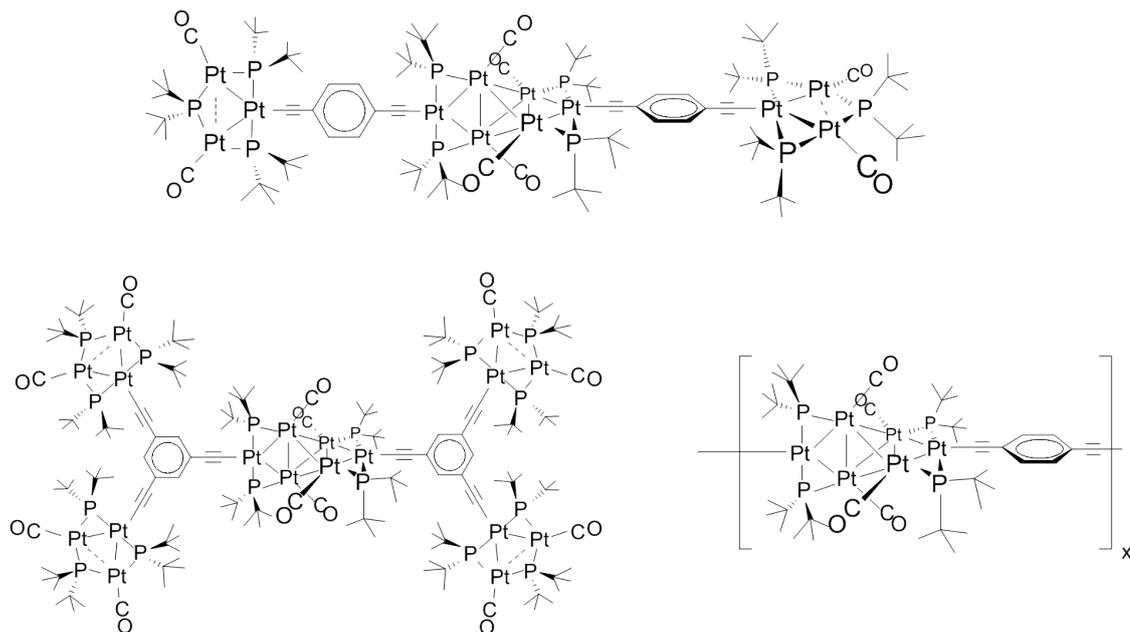


Figura 2.10: Strutture polycluster ottenute a partire dai cluster $(\mathbf{1})\text{CF}_3\text{SO}_3$ e $(\mathbf{2})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

É importante sottolineare che l'elevato ingombro sterico intorno alle singole unità cluster, che ha reso possibile il loro utilizzo nelle sintesi dei composti mostrati in Figura 10, è una caratteristica che potrebbe essere determinante anche nella stabilizzazione di cluster con NEV dispari che, soprattutto quando la nuclearità è relativamente bassa come in queste specie, sono in genere specie instabili con ridotta vita media. Esempi di cluster paramagnetici stabilizzati da un elevato ingombro sterico sono già noti in letteratura [74]. In questo lavoro di tesi ci siamo proposti un'indagine preliminare sulla possibilità di ottenere cluster paramagnetici derivati dalla struttura del cluster $(\mathbf{1})\text{CF}_3\text{SO}_3$, da utilizzare come precursori di molecole contenenti più unità cluster magneticamente attive.

Capitolo 3

Risultati e Discussione

3.1 Cluster trinucleari di Platino

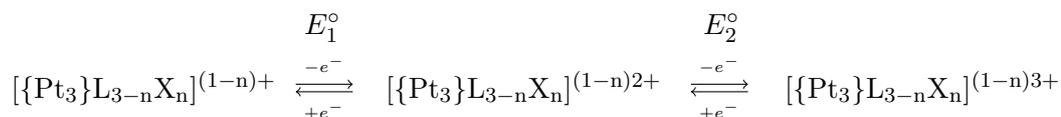
La messa a punto di dispositivi molecolari richiede l'assemblaggio di frammenti molecolari che creino un sistema esteso in cui le singole specifiche azioni di ogni componente cooperino per ottenere una funzione più complessa. Pertanto i singoli componenti molecolari selezionati devono essere facilmente legati l'uno all'altro, preferibilmente secondo una geometria predeterminata, ed il meccanismo con cui avviene ogni azione specifica, nonché quello di una loro possibile mutua comunicazione, deve essere chiaro [75]. Recentemente è stato dimostrato che i cluster $[\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$, (**1**) CF_3SO_3 , e $[\text{Pt}_6(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_4(\text{CO})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, (**2**)(CF_3SO_3)₂, preparati nel laboratorio in cui è stato svolto questo lavoro di tesi, costituiscono dei sintoni efficienti per la preparazione di strutture estese. Per entrambi, inoltre, è possibile una fine messa a punto della struttura elettronica, conservando intatto il "core" $\text{Pt}_x(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_y$, che ne determina la stabilità, e variando opportunamente i leganti terminali 72.a [76].

Il passo successivo volto alla sintesi di strutture ordinate contenenti nel loro scheletro cluster molecolari con numero di elettroni di valenza (NEV) dispari come unità strutturali, passa necessariamente attraverso la valutazione della stabilità di specie paramagnetiche generate in processi redox, dal momento che i cluster usati come precursori hanno tutti NEV pari e sono diamagnetici. Lo strumento più largamente impiegato per fornire informazioni in merito è la voltammetria ciclica, attraverso la determinazione dei potenziali elettrodi e della costante di proporzione di processi redox consecutivi.

A tal proposito, gli studi voltammetrici condotti in passato su esempi rappresentativi di varie classi di derivati a 44 e^- di formula generale $[\{\text{Pt}_3\}\text{L}_{3-n}\text{X}_n]^{(1-n)+}$ (con $\{\text{Pt}_3\} = \text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3^+$, $\text{L} = \text{CO}$, $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{I}$, $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CCH}$; $\text{X} = \text{Cl}$ (**3**), Br (**4**), I (**5**), H (**6**), $-\text{CC-TMS}$ (**7**), $-\text{CC-Ph}$ (**8**), $-\text{CCC}_6\text{H}_4\text{CCH}$ (**9**)), hanno permesso di ricavare informazioni preliminari circa l'influenza dei leganti L ed X, sui potenziali redox e sulla stabilità delle specie elettrogenerate. Per tutti i composti in esame sono stati osservati due processi di ossidazione monoelettronici consecutivi, che costituiscono essenzialmente la loro "impronta digitale redox" (Schema 3.1).

Un comportamento analogo era stato osservato in precedenza per i composti $\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{PPh}_3)_2\text{Ph}$ e $\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3(\text{PPh}_3)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, sempre a 44 e^- [77]. Il precursore cationico $[\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1**) CF_3SO_3 presenta una prima ossidazione a 1.13 V (vs SCE), reversibile sulla scala dei tempi della voltammetria ciclica, ed una seconda a 1.56 V (vs SCE), complicata da processi chimici successivi.

Si osserva inoltre un processo di riduzione irreversibile nella regione catodica (-1.29 V vs SCE), in cui vengono acquistati tre elettroni.



Schema 3.1: Processi redox per i cluster $[\{\text{Pt}_3\}\text{L}_{3-n}\text{X}_n]^{(1-n)+}$ (L = CO (**1**) CF_3SO_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{I}$ (**10**) CF_3SO_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CCH}$ (**11**) CF_3SO_3 ; X = Cl (**3**), Br (**4**), I (**5**), H (**6**), -CC-TMS (**7**), -CC-Ph (**8**), -CCC₆H₄CCH (**9**)).

Analoghi composti cationici in cui i carbonili sono stati sostituiti con isonitrili organici, come in $[\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-p-I})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**10**) CF_3SO_3 e $[\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-p-CCH})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**11**) CF_3SO_3 , mostrano un profilo voltammetrico simile. Le due ossidazioni monoelettroniche risultano spostate a potenziali catodici rispetto a quelli osservati per il tricarbonile (**1**) CF_3SO_3 , come atteso visto il carattere maggiormente σ -donatore del legante isonitrile. Entrambe avvengono a potenziali simili (+0.44 e +0.90 V per (**10**) CF_3SO_3 ; +0.45 e +0.92 V per (**11**) CF_3SO_3 , e risultano pienamente reversibili o quasi anche nel caso del secondo processo.

Cluster trinucleari neutri del tipo $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{X}$ (X = alogenuro, idruro o alchinile) presentano anch'essi due ossidazioni monoelettroniche, ma spostate a potenziali più bassi rispetto a quelle di **1** CF_3SO_3 , come atteso vista l'assenza di carica positiva. La prima ossidazione è reversibile sulla scala dei tempi della VC, mentre la seconda è accompagnata da complicazioni chimiche le cui velocità dipendono dalla natura del legante X, elevate per X = -CC-Ph (**8**), -CCC₆H₄CCH (**9**), decisamente basse nel caso degli alogenuri, per i quali si osserva una reversibilità quasi piena (Fig 3.1). Gli alo-derivati **3**, **4** e **5** mostrano anche un processo di riduzione monoelettronico irreversibile a potenziali molto negativi, che è accompagnato, anche in questo caso, da complicazioni chimiche successive [78].

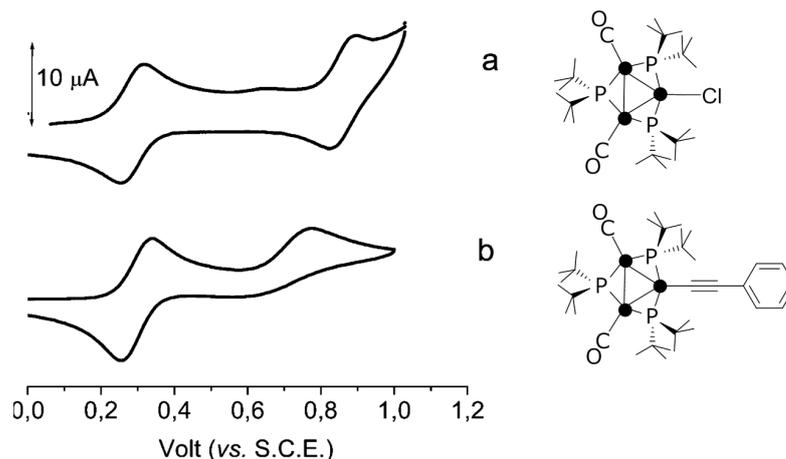


Figura 3.1: Voltammogrammi registrati su di un elettrodo di platino in soluzione di CH_2Cl_2 , di **3** e **8**, utilizzando NBu_4PF_6 0.2 M come elettrolita di supporto.

Dal confronto dei valori dei potenziali elettrodi riportati in tabella 3.1 per i complessi

isocarichi si evince che il cluster è molto sensibile alla natura dei leganti terminali e che il decremento osservato in seguito all'assenza di carica positiva per i composti neutri ha un effetto minore.

Tabella 3.1: Potenziali formali (V vs SCE), separazioni picco - picco (mV) e costanti di comproporzionamento, per i complessi $[\{\text{Pt}_3\}\text{L}_{3-n}\text{X}_n]^{(1-n)+}$ ($\text{L} = \text{CO}$ (**1**) CF_3SO_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{I}$ (**10**) CF_3SO_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CCH}$ (**11**) CF_3SO_3 ; $\text{X} = \text{Cl}$ (**3**), Br (**4**), I (**5**), H (**6**), $-\text{CC-TMS}$ (**7**), $-\text{CC-Ph}$ (**8**), $-\text{CCC}_6\text{H}_4\text{CCH}$ (**9**)) in soluzione di CH_2Cl_2 .

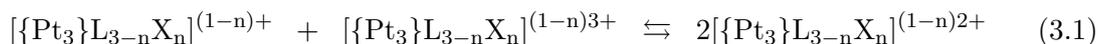
Composto	Ossidazioni				Riduzioni		K_c
	E_2°	ΔE_{2p}^a	E_1°	ΔE_{1p}^a	E_3°	ΔE_{3p}^a	
(1) CF_3SO_3	+ 1.56		+ 1.13	90	- 1.29 ^b		
3	+ 0.91	70	+ 0.31	60	- 1.91 ^c		$1.4 \cdot 10^{10}$
4	+ 0.88	70	+ 0.29	60	- 1.91 ^c		$9.5 \cdot 10^9$
5	+ 0.86	70	+ 0.28	70	- 1.91 ^c		$6.4 \cdot 10^9$
6	+ 0.70 ^b	75	+ 0.26	80			$2.7 \cdot 10^7$
7	+ 0.63 ^b		+ 0.26	70			
8	+ 0.75 ^c		+ 0.30	85			
9	+ 0.95 ^c		+ 0.31	85			
(10) CF_3SO_3	+ 0.90 ^b	100	+ 0.44	100	- 1.24 ^b	80	$6.0 \cdot 10^7$
(11) CF_3SO_3	+ 0.92	60	+ 0.45	58	- 1.67 ^c		$8.9 \cdot 10^7$

^a Misurati a 0.2 Vs^{-1}

^b Complicato da reazioni chimiche relativamente veloci

^c Complicato da reazioni chimiche veloci

Il valore della costante di comproporzionamento K_c , riferita all'equilibrio 3.1, è indice della stabilità termodinamica della specie monossidata $[\{\text{Pt}_3\}\text{L}_{3-n}\text{X}_n]^{(1-n)2+}$, ed è correlata alla differenza dei potenziali redox $\Delta E = E_2^\circ - E_1^\circ$ (Tab. 3.1 e Schema 3.1) dall'equazione 3.2, facilmente ottenibile dall'equazione di Nerst.

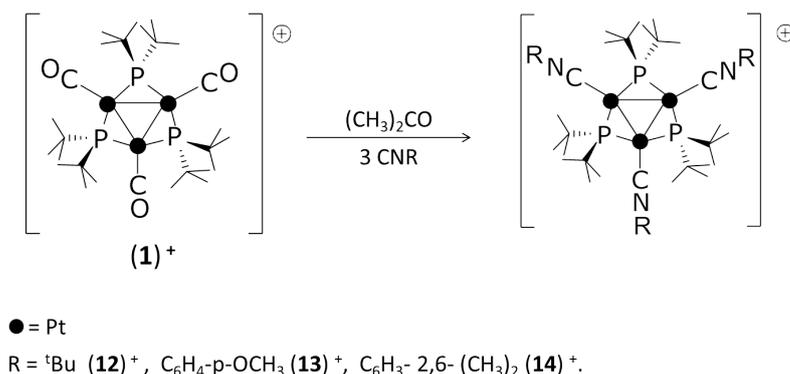


$$K_c = \exp\left(\frac{\Delta E^\circ F}{RT}\right) \quad (3.2)$$

La tabella 3.1 mostra i valori di K_c calcolati per i composti per i quali oltre al primo anche il secondo processo d'ossidazione sia reversibile o almeno quasi reversibile; i valori di K_c ottenuti sono tutti molto elevati ($10^7 - 10^{10}$) ad indicare che la stabilità della specie radicalica monossidata è probabilmente elevata. Poiché la sostituzione di leganti carbonilici con isonitrili sembrava favorire la reversibilità di entrambi i processi d'ossidazione, il punto di partenza del lavoro di tesi è stato un riesame più approfondito dell'elettrochimica dei composti contenenti tre leganti RNC.

Dapprima è stato effettuato uno studio volto alla definizione del legante isonitrilico maggiormente efficiente nella stabilizzazione dei prodotti di ossidazione. Pertanto è stata messa a punto la sintesi dei derivati: $[\text{Pt}_3(\mu\text{-Pt}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CNR})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{R} = {}^t\text{Bu}$ (**12**) CF_3SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-OCH}_3$ (**13**) CF_3SO_3 , $-\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ (**14**) CF_3SO_3). Questi si ottengono, in

alte rese e come unici prodotti, addizionando tre equivalenti del legante isonitrilico corrispondente al tricarbonile $(1)CF_3SO_3$ in acetone (Schema 3.2). Si osserva un immediato sviluppo di gas (CO) ed il viraggio del colore della soluzione dal verde iniziale a rosa-rosso. L'aggiunta di etere etilico porta alla precipitazione dei prodotti desiderati, che vengono recuperati per filtrazione come solidi micro-cristallini di colore uguale a quello della rispettiva soluzione. La caratterizzazione è stata effettuata mediante spettroscopia IR ed NMR multinucleare.



Schema 3.2: Sintesi di $[Pt_3(\mu-P^tBu_2)_3(CNR)_3]CF_3SO_3$ (R = ^tBu (**12**)CF₃SO₃, C₆H₄-p-OCH₃ (**13**)CF₃SO₃, -C₆H₃-2,6-(CH₃)₂ (**14**)CF₃SO₃).

L'indagine voltammetrica ha evidenziato un comportamento simile a quello del precursore $[Pt_3(\mu-P^tBu_2)_3(CO)_3]CF_3SO_3$ (**1**)CF₃SO₃, con differenze unicamente nei valori di potenziale a cui avvengono i processi redox e nella reversibilità del secondo processo d'ossidazione. Tutti i cluster mostrano due ossidazioni reversibili monoelettroniche ed una riduzione multielettronica irreversibile. Per il composto $[Pt_3(\mu-P^tBu_2)_3(CN^tBu)_3]CF_3SO_3$ (**12**)CF₃SO₃ il picco in riduzione è di difficile valutazione perché cade in una zona coperta dal solvente (Fig.3.2).

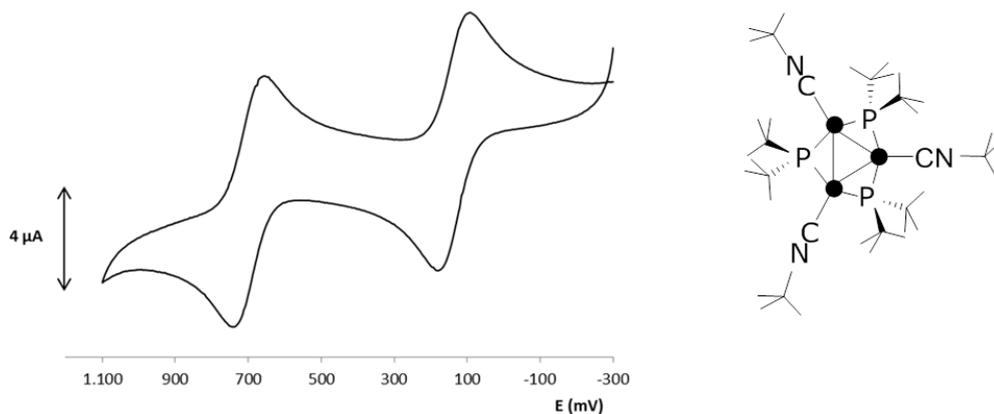


Figura 3.2: Voltammogramma registrato a 100 mV/s su di un elettrodo di Platino in soluzione di CH₂Cl₂, di (**12**)CF₃SO₃, utilizzando NBu₄PF₆ 0.2 M come elettrolita di supporto.

L'andamento crescente dei valori di potenziale che si osserva passando da **(12)**CF₃SO₃ a **(13)**CF₃SO₃ e a **(14)**CF₃SO₃ (0.82, 0.86, 1.01 V, Tab.3.2) è imputabile alla progressiva diminuzione della basicità del legante isonitrilico. Il sostituyente ^tBu infatti, è un miglior elettrondonatore per effetto induttivo rispetto ai sostituenti aromatici e il gruppo OCH₃ è un attivante migliore rispetto ai gruppi metilici presenti in [Pt₃](CN-C₆H₃-2,6-Me₂)₃CF₃SO₃ (**(14)**CF₃SO₃).

Tabella 3.2: Potenziali formali (V vs SCE) e separazioni picco-picco (mV) per i processi redox mostrati nei complessi [Pt₃L₃]⁺CF₃SO₃⁻: **(12)**CF₃SO₃, **(13)**CF₃SO₃ e **(14)**CF₃SO₃ in soluzione di CH₂Cl₂.

Composto	L	Ossidazioni			Riduzioni		K _c
		E ₂ ^o	ΔE _{2p} ^a	E ₁ ^o	ΔE _{1p} ^a	E ₃ ^o	
(1) CF ₃ SO ₃	CO	+ 1.56		+ 1.13	90	- 1.29 ^b	
(12) CF ₃ SO ₃	CN ^t Bu	+ 0.82	73	+ 0.26	74		2.9 · 10 ⁹
(13) CF ₃ SO ₃	CN-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	+ 0.86	83	+ 0.35	80	- 1.99 ^b	4.2 · 10 ⁸
(14) CF ₃ SO ₃	CN-C ₆ H ₃ -2,6-Me ₂	+ 1.01	92	+ 0.45	155	- 1.67 ^b	2.9 · 10 ⁹

^a Misurati a 0.1 Vs⁻¹

^b Potenziale di picco per processi irreversibili

Sulla base delle considerazioni appena fatte, e da un confronto dei valori delle costanti di proporzione dei processi redox osservati, si evince che il derivato più promettente da impiegare nella costruzione di "poli-cluster" paramagnetici, tra quelli sintetizzati finora, è il cluster [Pt₃(μ-P^tBu₂)₃(CN^tBu)₃]CF₃SO₃ (**(12)**CF₃SO₃).

Questo è stato ripreparato al fine di valutarne il comportamento redox anche attraverso la spettroeletrorodica e verificare se fosse stato possibile isolare i prodotti derivanti dalla sua ossidazione.

Lo spettro IR di **(12)**CF₃SO₃, registrato in soluzione di CH₂Cl₂, mostra la banda dovuta allo stiramento C≡N a 2162 cm⁻¹. L'assenza della banda a 2064 cm⁻¹, dovuta allo stiramento dei gruppi carbonilici del composto di partenza e di altre bande nella zona dei carbonili, suggerisce che la reazione di sostituzione sia andata a completezza.

La caratterizzazione di **(12)**CF₃SO₃ è stata effettuata anche attraverso spettroscopia NMR multinucleare. Lo spettro ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 293 K) mostra un unico segnale, un singoletto a 135.8 ppm generato dai tre nuclei di fosforo equivalenti, affiancato dai satelliti dovuti all'accoppiamento con i nuclei di ¹⁹⁵Pt (Appendice C).

Lo spettro ¹⁹⁵Pt{¹H} NMR (CDCl₃, 293 K) presenta un multipletto centrato a -6109 ppm, attribuibile ai tre atomi di platino equivalenti.

Nello spettro ¹H NMR (CDCl₃, 293 K) è possibile riconoscere un tripletto virtuale a 1.32 ppm, generato dai 54 protoni *t*-butilici dei fosfuri, ed un singoletto a 1.67 ppm attribuibile ai 27 protoni dei leganti isonitrilici.

Infine nello spettro ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 293 K) si distingue il segnale del carbonio isonitrilico direttamente legato al Pt (122.8 ppm), a campi più alti rispetto al legante libero (si osserva uno shift di circa 30 ppm). Sono inoltre presenti gli attesi segnali dovuti agli atomi di carbonio dei leganti isonitrilici (58.8 ppm CN-CCH₃, 33.2 ppm CN-CCH₃) e dei *t*-butili dei fosfuri a ponte (38.4 ppm PC-CH₃, 30.1 ppm PC-CH₃).

3.1.1 Spettroeleetrochimica - IR

La spettroscopia infrarossa è stata una delle prime tecniche spettroscopiche ad essere associata all'elettrochimica, la posizione delle bande caratteristiche di molti leganti (per esempio CO) è, infatti, sensibile alle variazioni dello stato d'ossidazione del metallo che avvengono nel corso dell'esperimento elettrochimico. Inoltre, il tempo di risposta relativamente breve (circa 10^{-13} s) e dello stesso ordine di grandezza delle velocità dei processi di trasferimento elettronico, ne fa uno strumento ideale nello studio della mobilità elettronica, mentre la presenza di legami localizzati o delocalizzati e di stati d'ossidazione distinti o medi, può essere determinata attraverso l'analisi della coalescenza delle bande vibrazionali osservate [79]. Queste caratteristiche, insieme alla possibilità di determinare la simmetria delle molecole, rendono la spettroeleetrochimica uno dei migliori strumenti nell'indagine di composti a valenza mista.

Le misure analitiche sono state eseguite su soluzioni dei campioni in CH_2Cl_2 , nell'apposita cella OTTLE (Optically Transparent Thin-Layer Cell), registrando dapprima uno spettro del precursore, utilizzato per definire le bande caratteristiche da monitorare nel corso dell'esperimento e per calcolare le differenze corrispondenti riportate nelle figure che saranno mostrate più avanti. Tutti i composti esaminati in questo lavoro di tesi presentano gruppi funzionali (carbonili ed isonitrili) in grado di assorbire fortemente in una zona della regione infrarossa dello spettro elettromagnetico libera da altri assorbimenti. Sono, pertanto, le bande generate dai moti di stiramento di tali gruppi ad essere state monitorate nel corso della scansione di potenziale.

Lo spettro infrarosso di $[\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CN}^t\text{Bu})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**(12)** CF_3SO_3) presenta l'assorbimento del legante isonitrilico a 2162 cm^{-1} .

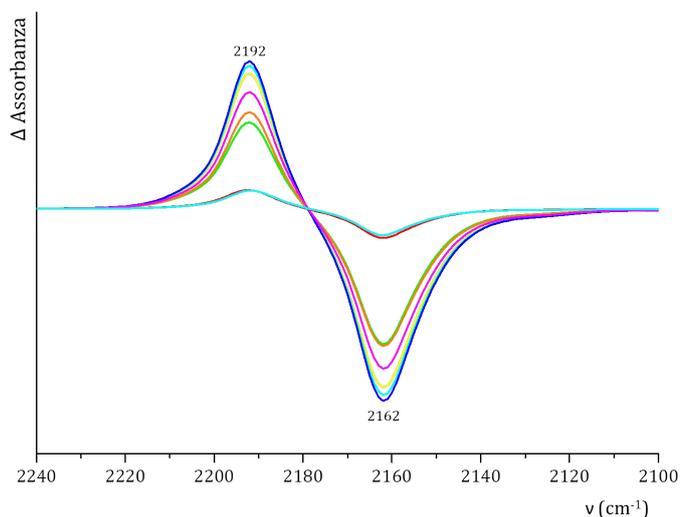


Figura 3.3: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante la l'ossidazione per un elettrone di **(12)** CF_3SO_3 in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze.

Man mano che il composto si ossida, tale assorbimento viene sostituito da un picco a

numero d'onda maggiore 2192 cm^{-1} (in accordo con quanto atteso dall'aumento della carica positiva sul centro redox), corrispondente al dicatione monossidato $(\mathbf{12})^{2+}$ (Fig. 3.3). La presenza di un punto isosbastico ben definito e il completo recupero del composto iniziale nella scansione di potenziali in senso inverso, confermano la reversibilità del processo osservato e la stabilità del cluster ossidato.

Raggiungendo potenziali corrispondenti alla seconda ossidazione, il picco a 2192 cm^{-1} viene sostituito da una banda centrata a 2219 cm^{-1} , corrispondente al tricatione bi-ossidato $(\mathbf{12})^{3+}\text{CF}_3\text{SO}_3$. Anche in questo caso il punto isosbastico è sufficientemente ben definito e per quanto il recupero del prodotto mono-ossidato di partenza non sia stato completo, viene comunque confermata la quasi reversibilità del processo.

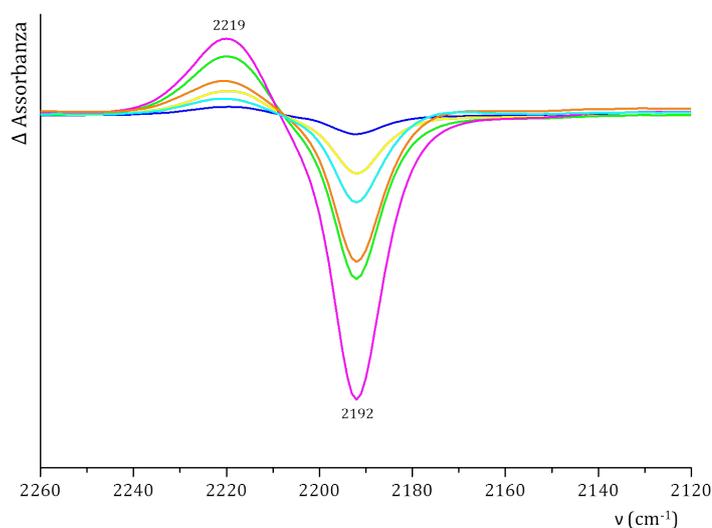


Figura 3.4: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per due elettroni di $(\mathbf{12})\text{CF}_3\text{SO}_3$ in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze.

3.1.2 Ossidazione Chimica

Allo scopo di ottenere informazioni sulla stabilità del prodotto di mono-ossidazione, nonché di tentare un suo possibile isolamento e caratterizzazione, è stata effettuata anche una prova di ossidazione chimica. Il processo redox è stato seguito attraverso misure di spettroscopia IR in soluzione. Come ossidante è stato impiegato AgCF_3SO_3 . Sebbene la coppia redox Ag^+/Ag , in soluzione di diclorometano, presenti un potenziale di riduzione (+1.11 V rispetto all'elettrodo a calomelano saturo) in grado di ossidare bi-elettronicamente $(\mathbf{12})\text{CF}_3\text{SO}_3$, in quanto l'equilibrio di comproporzione:



molto spostato a destra, blocca l'ossidazione al primo stadio, ovviamente soltanto se si utilizza un solo equivalente di ossidante. Inoltre la riduzione ad argento metallico agevola l'eventuale recupero del prodotto d'ossidazione.

Non appena sono state effettuate le prime aggiunte di ossidante, la soluzione del composto

ha virato dalla colorazione rosa iniziale al marrone, contemporaneamente nello spettro infrarosso inizia a comparire la banda del prodotto mono-ossidato a 2192 cm^{-1} (Figura 3.5).

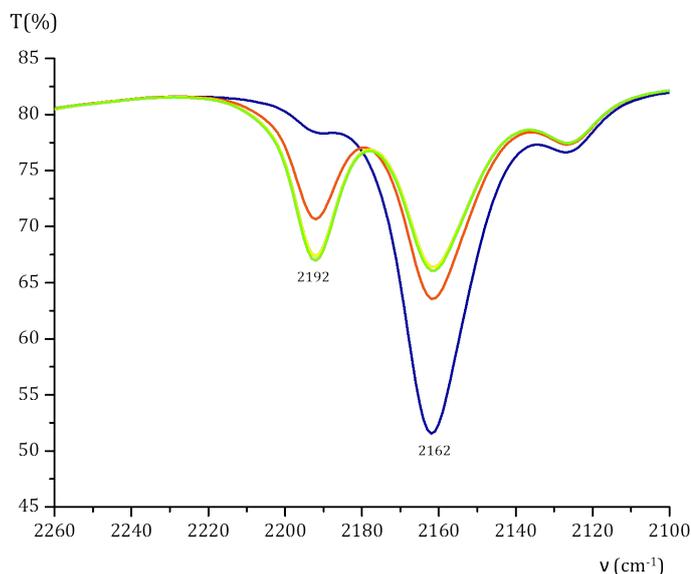


Figura 3.5: Variazioni nello spettro IR registrate durante l'ossidazione chimica con AgCF_3SO_3 di $(\mathbf{12})\text{CF}_3\text{SO}_3$ in soluzione di CH_2Cl_2 .

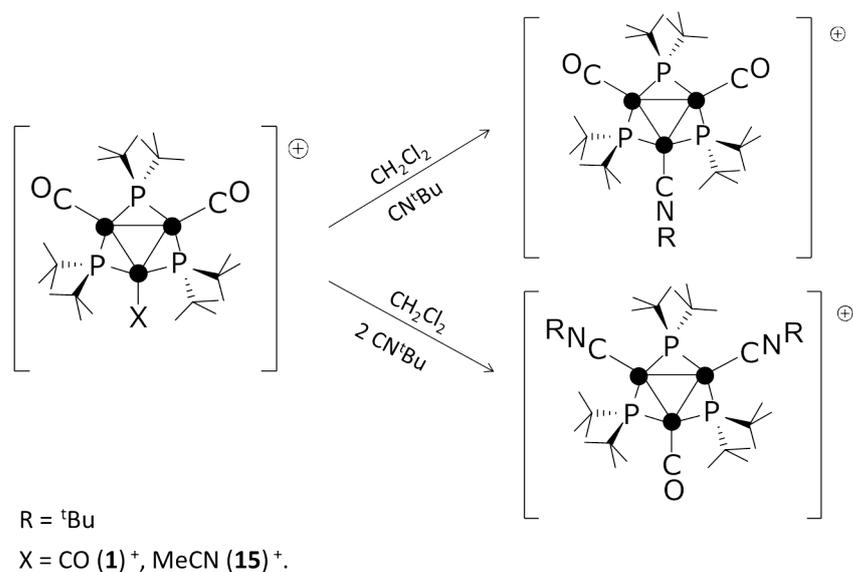
Una volta ossidato completamente il precursore, ed eliminato l'argento metallico formatosi per filtrazione su celite, il composto $(\mathbf{12})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ è stato recuperato come solido viola, lavato con etere e conservato in atmosfera di azoto. Com'è noto, la presenza di elettroni spaiati provoca variazioni del chemical shift nella spettroscopia NMR che possono essere anche estremamente elevate; inoltre spesso la larghezza di riga diviene così grande che il segnale si confonde con la linea di base. Non sorprende quindi che non siamo riusciti a localizzare segnali negli spettri ^{31}P e ^{195}Pt NMR del composto, e che lo spettro ^1H NMR mostri un solo segnale slargato (larghezza di riga a metà altezza pari a circa 600 Hz) a 13.8 ppm. Successivamente sono stati registrati anche spettri IR a vari tempi per stimarne la stabilità. Il composto è risultato stabile sia in soluzione che conservato come solido in atmosfera di azoto. Inoltre se il composto viene ridotto con un equivalente di CoCp_2 viene di nuovo ottenuto in maniera quantitativa $(\mathbf{12})\text{CF}_3\text{SO}_3$. Vista la stabilità del derivato sono stati effettuati alcuni tentativi di cristallizzazione che però non sono andati a buon fine.

3.1.3 Prove di sintesi di $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_{3-x}(\text{CN}^t\text{Bu})_x]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($x = 1, 2$)

Una volta determinato il legante isonitrilico da utilizzare, si è proceduto nel tentativo di ottenere derivati neutri più facilmente ossidabili rispetto ai corrispondenti cationici. In precedenza, era già stata tentata la sintesi di $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{Cl}$ a partire da $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_2]\text{Cl}$ (**3**). Tuttavia la reazione, seppur condotta in presenza di due equivalenti di isonitrile, fornisce una miscela di prodotti tra i quali anche il derivato $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CN}^t\text{Bu})_3]\text{Cl}$. È stata perciò sperimentata una nuova via di sintesi volta all'ottenimento delle specie $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_{3-x}(\text{CN}^t\text{Bu})_x]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($x = 1, 2$), da cui tentare l'isolamento del corrispondente composto neutro per reazione con $\text{N}^t\text{Bu}_4\text{Cl}$. La prova è stata condotta a partire da due differenti precursori:

- $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1**) CF_3SO_3 ,
- $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_2(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (**15**) PF_6 ,

utilizzando, in entrambi i casi, CH_2Cl_2 come solvente ed operando in atmosfera di azoto (Schema 3.3). Sono state compiute aggiunte progressive del legante isonitrilico sino a raggiungere lo stechiometrico per l'ottenimento del prodotto desiderato, monitorando le reazioni mediante spettroscopia ^{31}P NMR.



Schema 3.3: Schema delle prove di sintesi di $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_{3-x}(\text{CN}^t\text{Bu})_x]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($x = 1, 2$)

Dagli spettri registrati si è osservata la formazione di una miscela di prodotti, in particolare, a partire da (**1**) CF_3SO_3 è stata ottenuta una miscela di: (**12**) CF_3SO_3 , $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_2(\text{CN}^t\text{Bu})]\text{CF}_3\text{SO}_3$, $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$, nonché di una parte del reagente iniziale, dalla quale è risultato piuttosto difficile isolare i prodotti desiderati. A partire da (**15**) PF_6 è stata ottenuta una miscela di (**12**) CF_3SO_3 e di (**1**) CF_3SO_3 già a partire da aggiunte di reattivo inferiori allo stechiometrico necessario per ottenere il prodotto monosostituito.

3.2 Sintesi di complessi σ -alchinilici

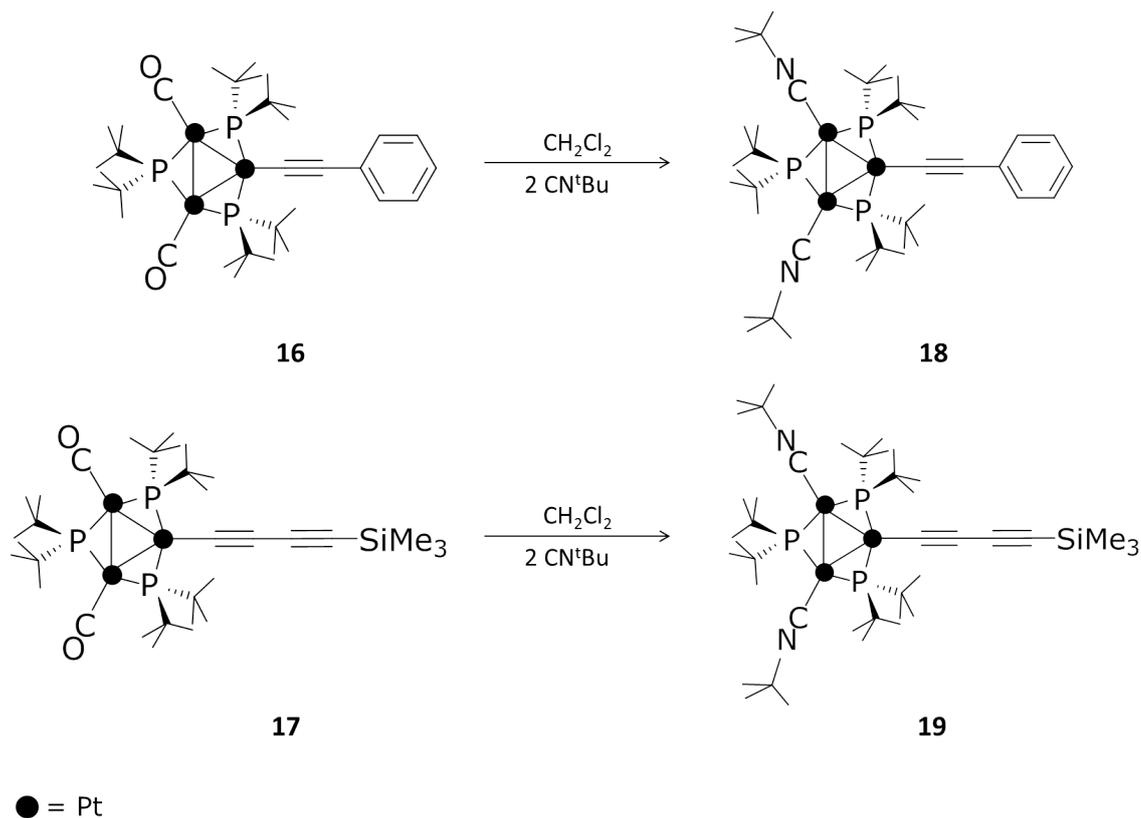
I dati elettrochimici riportati nelle tabelle 3.1 e 3.2, mostrano chiaramente che la sostituzione di un legante carbonilico con un isonitrile riduce in maniera considerevole i potenziali d'ossidazione dei cluster triangolari.

La diminuzione totale, passando dal derivato tricarbonilico (**1**)CF₃SO₃ al corrispondente cluster con tre isonitrili, è di 870-680 mV (290-277 mV per ogni CO sostituito) nel valore di E₁⁰ e 740-550 mV (247-183 mV per CO sostituito) nel valore di E₂⁰. Diminuire il potenziale d'ossidazione significa incrementare la stabilità della specie ossidata, e, in effetti, un'altra conseguenza importante della sostituzione con isonitrili è che, anche se non sempre, questa determina la reversibilità (in voltammetria ciclica) anche del secondo processo d'ossidazione. Un'ulteriore diminuzione dei valori di E₁⁰ ed E₂⁰ si aveva passando dal catione (**1**)⁺, ai corrispondenti composti neutri {Pt₃}(CO)₂X. In questo caso la sostituzione di un solo carbonile con un legante anionico (alogenuro o alchinile) porta alla diminuzione del valore di E₁⁰ di 870-820 mV e di quello di E₂⁰ di 930-610 mV; la diminuzione è quindi ancora più rilevante rispetto a quella causata dall'introduzione di leganti isonitrile, anche se nei complessi {Pt₃}(CO)₂X il secondo processo d'ossidazione rimane spesso irreversibile (solo nel caso degli alogenuri **3**, **4** e **5** il processo è quasi-reversibile).

Abbiamo quindi deciso di preparare cluster triangolari di struttura generale {Pt₃}(CNR)₂(CCR'), per verificare dove si sarebbero posizionati i potenziali dei due processi d'ossidazione e quali fossero le caratteristiche di reversibilità dei due processi. Poiché molti derivati {Pt₃}(CO)₂(CCR') erano già stati preparati in precedenza, almeno sulla carta, la via di sintesi più diretta, dei composti che ci interessavano era la reazione di sostituzione dei due carbonili contenuti da questi composti con leganti isonitrilici. Abbiamo perciò usato come precursori i cluster {Pt₃}(CO)₂CC-Ph (**16**) e {Pt₃}(CO)₂CC-CC-TMS (**17**), che erano stati sintetizzati in precedenza e caratterizzati nel laboratorio in cui è stato svolto il lavoro.

Questa classe di derivati si ottiene con una reazione di deidrogenazione, catalizzata da sali di Cu(I) ed eseguita in solventi amminici, a partire da {Pt₃}(CO)₂Cl (**3**) e alchini primari. L'ambiente di reazione deve essere privo di ossigeno atmosferico onde evitare la formazione del prodotto di *omo*-coupling del reagente alchinilico [78].

I derivati {Pt₃}(CN^tBu)₂CC-Ph (**18**) e {Pt₃}(CN^tBu)₂CC-CC-TMS (**19**) sono stati preparati a partire dai composti sopraccitati, mediante una reazione di sostituzione, per addizione di due equivalenti dell'isonitrile corrispondente (Schema 3.4). È importante che la quantità di isonitrile addizionato sia quella stechiometrica, in quanto in presenza di un eccesso di isonitrile, e per tempi sufficientemente lunghi, si osserva la formazione anche del prodotto trisostituito, che deriva dalla sostituzione anche dell'alchinile oltre ai due leganti carbonilici. I prodotti desiderati sono stati recuperati come solidi rispettivamente rosa ed arancio, e sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR, NMR multinucleare. Entrambi i composti se conservati in atmosfera inerte risultano stabili per mesi, mentre se lasciati all'aria mostrano una parziale decomposizione che risulta decisamente superiore e più rapida per {Pt₃}(CN^tBu)₂CC-CC-TMS (**19**).



Schema 3.4: Sintesi di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-Ph}$ (**18**) e $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-CC-TMS}$ (**19**).

Gli spettri infrarossi mostrano l'assorbimento caratteristico dovuto ai moti di stiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, rispettivamente a 2142 cm^{-1} per **18**, e 2146 cm^{-1} per **19**; ed una banda attribuibile allo stiramento del triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$ posizionata a 2089 cm^{-1} per **18** e 2106 cm^{-1} per **19**. L'assenza della banda dovuta allo stiramento dei gruppi carbonilici dei composti di partenza (rispettivamente a 2108 cm^{-1} per **16** e 2119 cm^{-1} per **17**), e di altre bande nella zona dei carbonili, confermano che la reazione di sostituzione è andata a completezza.

Lo spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) di entrambi i composti presenta due segnali: un doppietto (137.6 ppm per **18** e 137.2 per **19**) corrispondente ai due nuclei di fosforo equivalenti P_1P_2 ; ed un vicino tripletto (116.4 ppm per **18** e 121.9 per **19**) attribuibile all'atomo di fosforo opposto al platino legato al gruppo alchinilico (Fig. 3.6 e 3.7).

Il chemical shift del doppietto cade all'interno del range caratteristico dei cluster trinucleari in cui il legante carbonilico sia stato sostituito con uno di tipo isonitrilico (135-145 ppm) e può essere assegnato ad un fosforo a ponte su di un legame Pt-Pt (Appendice C) mentre il valore di chemical shift osservato per P_3 è vicino a quello riscontrato in altri derivati alchinilici preparati in precedenza ($\{\text{Pt}_3\}\text{CC-CC-TMS}$ $\delta_{\text{P}_3} = 108.4\text{ ppm}$, $\{\text{Pt}_3\}\text{CC-CC-H}$ $\delta_{\text{P}_3} = 104.4\text{ ppm}$, $\{\text{Pt}_3\}(\text{CC-C}_6\text{H}_4)_2\text{-I}$ $\delta_{\text{P}_3} = 103.1\text{ ppm}$ e $\{\text{Pt}_3\}\text{CC-Ph}$ $\delta_{\text{P}_3} = 96.4\text{ ppm}$) [78].

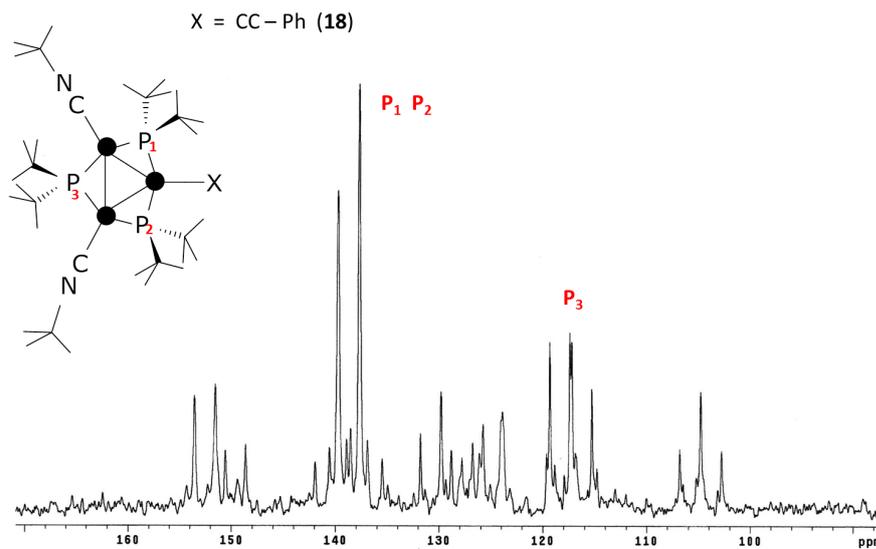


Figura 3.6: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-Ph}$ (**18**) (CD_2Cl_2 , 273 K).

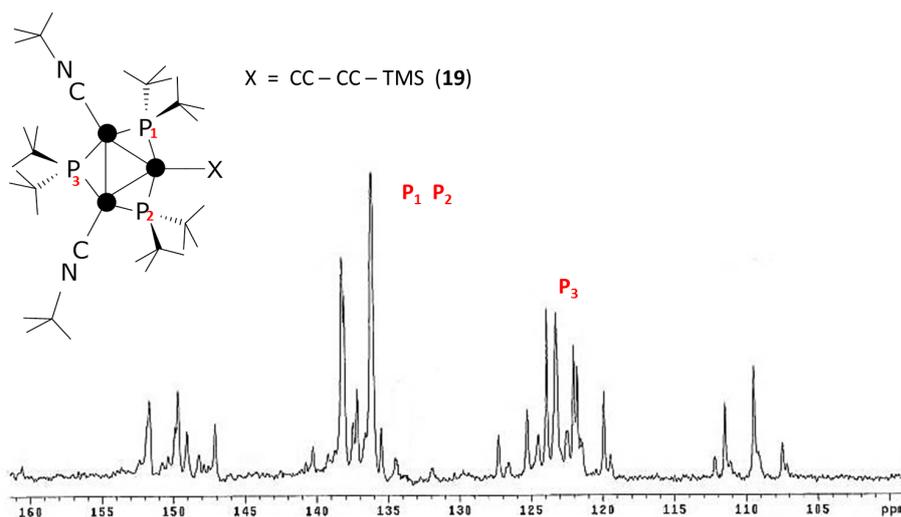


Figura 3.7: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-CC-TMS}$ (**19**) (CD_2Cl_2 , 273 K).

Tabella 3.3: Parametri degli spettri NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 293 K)

	Composto	
	$\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-Ph}$ (18)	$\{\text{Pt}_3(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-CC-TMS}$ (19)
$^2\text{J}(\text{P}_1\text{P}_3) = ^2\text{J}(\text{P}_2\text{P}_3)$	163	162
$^1\text{J}(\text{Pt}_1\text{P}_3) = ^1\text{J}(\text{Pt}_3\text{P}_3)$	2023	2016
$^1\text{J}(\text{Pt}_1\text{P}_1) = ^1\text{J}(\text{Pt}_3\text{P}_2)$	2002	1954
$^1\text{J}(\text{Pt}_2\text{P}_1) = ^1\text{J}(\text{Pt}_2\text{P}_2)$	2241	2198

Anche lo spettro $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) presenta due segnali: un doppio doppietto di doppietti slargato per la vicinanza al nucleo di azoto del legante isonitrilico (-5974 ppm per **18** e -5938 ppm per **19**) ed un doppio tripletto (-6061 ppm per **18** e -6098 ppm per **19**) dovuto all'atomo di platino direttamente legato allo spaziatore alchinilico Pt_1 (Tab. 3.3). Rispetto ai composti di partenza carbonilici, il legante isonitrilico determina un notevole avvicinamento dei segnali osservati negli spettri NMR dei nuclei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ i quali, anche per effetto della presenza di satelliti dovuti al nucleo ^{195}Pt , risultano parzialmente sovrapposti.

Lo spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) è costituito da un tripletto virtuale (1.42 ppm per **18**, 1.33 per **19**) ed un doppietto (1.33 ppm per (**18**), 1.26 per **19**) generati dai 54 protoni *t*-butilici dei fosfuri a ponte, un singoletto derivante dai 18 protoni *t*-butilici del legante isonitrile (1.62 per **18**, 1.59 per **19**) ed infine per **18** dai segnali dei protoni aromatici del legante alchinilico a 7.34 (*d*), 7.21 (*t*) e 7.07 (*t*) ppm.

Infine nello spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) si distinguono i segnali degli atomi di carbonio dei gruppi alchinilici, nel caso di **18** anche quelli dell'anello aromatico, nonché i singoletti dei gruppi *t*-butilici del legante isonitrilico e dei fosfuri a ponte (Parte Sperimentale).

3.2.1 Misure elettrochimiche

In maniera analoga a quanto già riportato per $[\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**12**) CF_3SO_3 anche per i composti alchilici è stato effettuato uno studio preliminare del comportamento redox attraverso misure di voltammetria ciclica e di spettroelettrochimica IR. Le condizioni operative adottate sono le stesse riportate sopra (sezione 2.1.2).

3.2.1.1 Voltammetria ciclica

Dapprima si riportano i profili voltammetrici dei precursori carbonilici $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{CC-Ph}$ (**16**) e $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{CC-CC-TMS}$ (**17**), i quali mostrano due processi d'ossidazione mono-elettronici, di cui solo il primo appare completamente reversibile nella scala dei tempi della tecnica elettrochimica (Fig. 3.8 e Fig. 3.9).

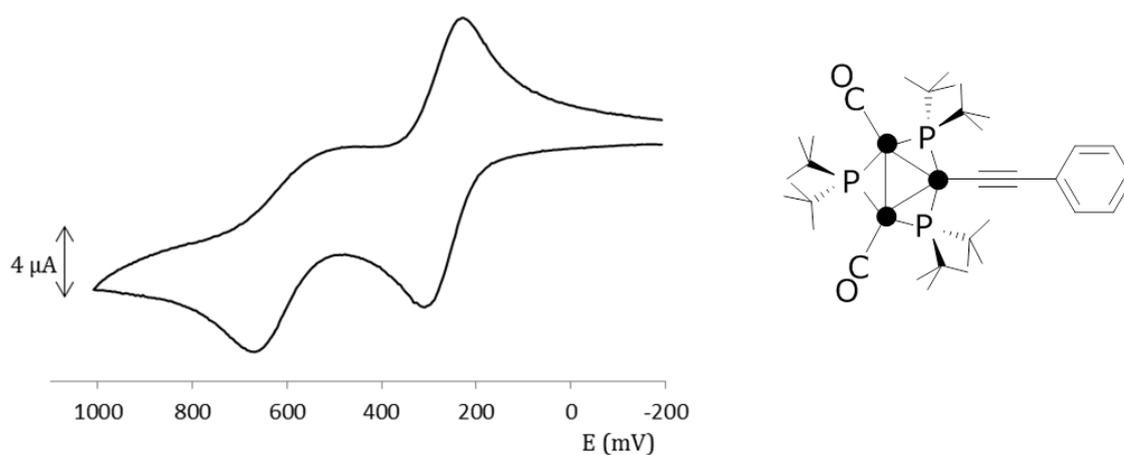


Figura 3.8: Voltammogramma registrato a 100 mV/s su di un elettrodo di platino in soluzione di **16**, utilizzando NBu_4PF_6 0.2 M come elettrolita di supporto.

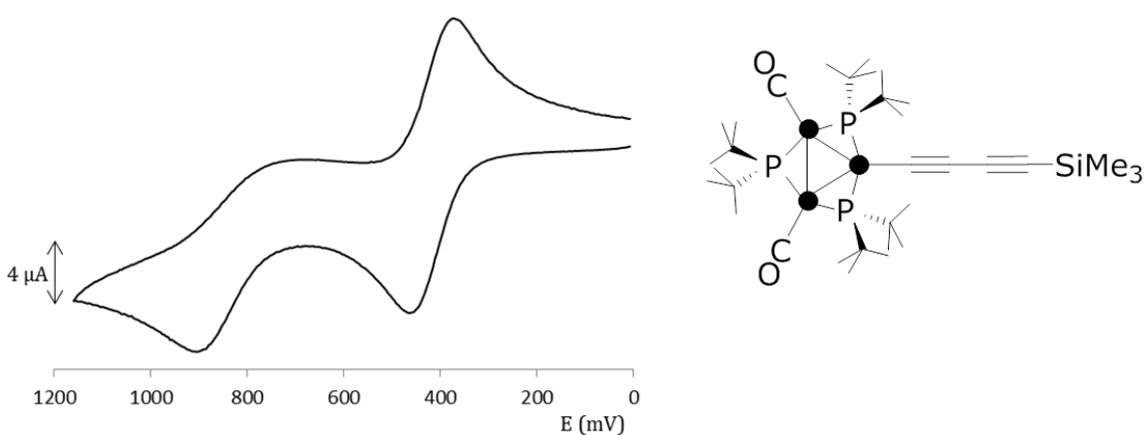


Figura 3.9: Voltammogramma registrato a 100 mV/s su di un elettrodo di platino in soluzione di **17**, utilizzando NBu_4PF_6 0.2 M come elettrolita di supporto.

A differenza di quanto si osserva per precursori carbonilici, i derivati isonitrilici preparati $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-Ph}$ (**18**) e $[\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{CC-CC-TMS}$ (**19**) presentano un voltammogramma con due ossidazioni monoelettroniche, entrambe reversibili (Fig. 3.10 e Fig.3.11).

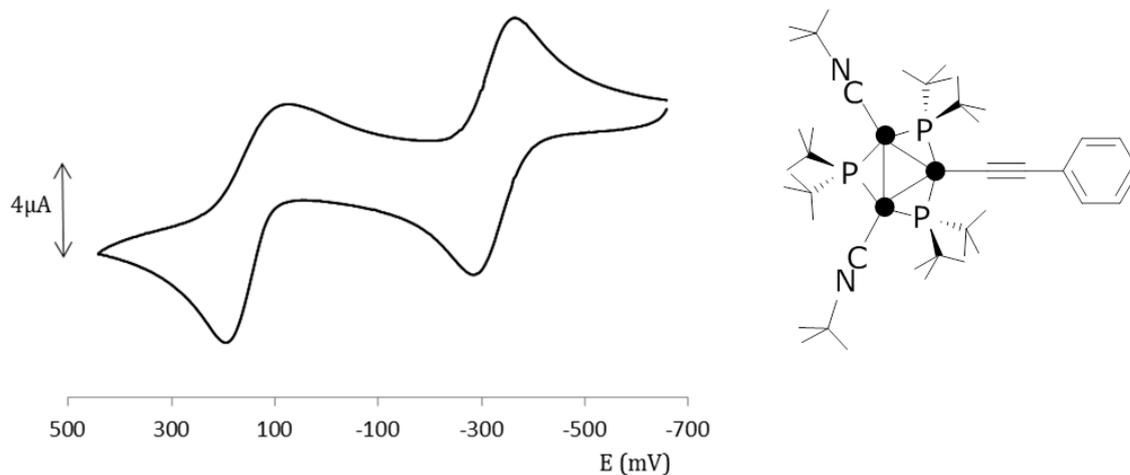


Figura 3.10: Voltammogramma registrato a 100 mV/s su di un elettrodo di platino in soluzione di CH_2Cl_2 , di **18**, utilizzando NBu_4PF_6 0.2 M come elettrolita di supporto.

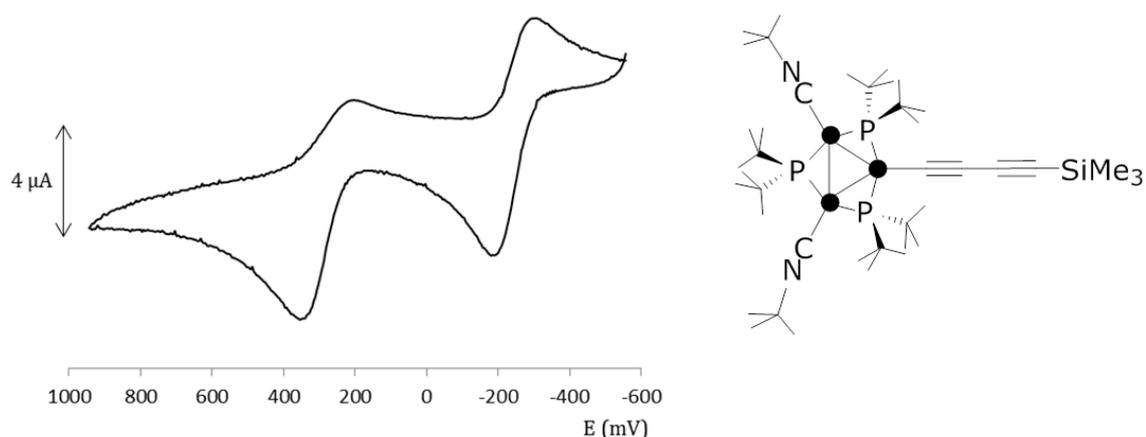


Figura 3.11: Voltammogramma registrato a 100 mV/s su di un elettrodo di platino in soluzione di **19**, utilizzando NBu_4PF_6 0.2 M come elettrolita di supporto.

Dal confronto dei valori riportati in tabella 3.4, per le specie contenenti il legante isonitrilico si riscontrano una maggiore reversibilità nel secondo processo redox, valori di potenziali redox inferiori di 500-660 mV rispetto a quelli dei precursori carbonilici ed un'elevata stabilità della specie mono-ossidata suggerita dai valori della costante di proporzione specialmente per $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-CC-TMS}$ (**19**).

Tabella 3.4: Potenziali formali (V vs SCE), separazioni picco-picco (mV) e costanti di comproporzione per i processi redox dei complessi (**12**)CF₃SO₃, **16**, **17**, **18** e **19** in soluzione di CH₂Cl₂.

Composto	Ossidazioni				K _c
	E ₂ ^o	ΔE _{2p} ^a	E ₁ ^o	ΔE _{1p} ^a	
{Pt ₃ }(CN ^t Bu) ₃ CF ₃ SO ₃ (12)CF ₃ SO ₃	+ 0.82	73	+ 0.26	74	2.9 · 10 ⁹
{Pt ₃ }(CO) ₂ CC-Ph (16)	+ 0.75 ^b		+ 0.30	85	
{Pt ₃ }(CO) ₂ CC-CC-TMS (17)	+ 0.86 ^b		+ 0.46	68	
{Pt ₃ }(CN ^t Bu) ₂ CC-Ph (18)	+ 0.24	66	- 0.29	64	9.1 · 10 ⁸
{Pt ₃ }(CN ^t Bu) ₂ CC-CC-TMS (19)	+ 0.36	90	- 0.20	72	2.9 · 10 ⁹

^a Misurati a 0.1 Vs⁻¹

^b Potenziale di picco per processi irreversibili

3.2.1.2 Spettroelettrochimica - IR

Sono stati registrati spettri infrarossi al variare del potenziale applicato per entrambe le specie isonitriliche preparate ({Pt₃}(CN^tBu)₂CC-Ph (**18**) e {Pt₃}(CN^tBu)₂CC-CC-TMS (**19**), nonché, per confronto, dei precursori carbonilici.

Il complesso carbonilico {Pt₃}(CO)₂CC-Ph (**16**), in soluzione di CH₂Cl₂, presenta due bande caratteristiche, la prima derivante dai moti di stiramento dei gruppi C ≡ O a 2026 cm⁻¹, e l'altra, decisamente meno intensa, a 2108 cm⁻¹ attribuibile alla funzione alchinnica. Una volta raggiunti valori di potenziale tali da ossidare il derivato per un elettrone, l'incremento della carica positiva sul centro redox determina il progressivo spostamento dell'assorbimento carbonilico a numeri d'onda maggiori, generando un picco slargato a 2066 cm⁻¹ con una spalla a 2076 cm⁻¹. Contemporaneamente, l'assorbimento dovuto al triplo legame C ≡ C diminuisce progressivamente sino a scomparire una volta terminata la conversione del reagente iniziale nella rispettiva specie monoossidata (**16**)⁺ (Fig. 3.12). Sebbene in voltammetria ciclica il primo processo d'ossidazione appaia completamente reversibile, eseguendo la scansione di potenziali in senso inverso non si osserva un recupero completo del prodotto di partenza, indice di una non piena reversibilità sulla scala dei tempi della tecnica spettroscopica.

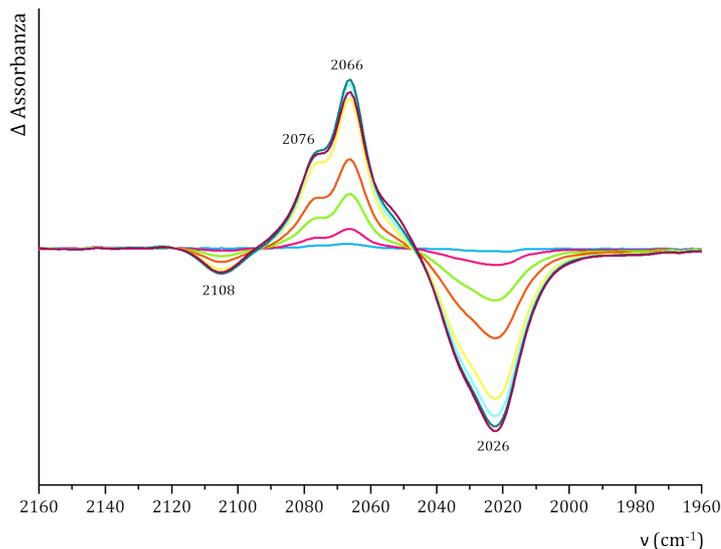


Figura 3.12: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per un elettrone di **16** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze negli spettri d'assorbimento.

In corrispondenza di valori del potenziale tali da ossidare per due elettroni il cluster, è possibile notare la parallela crescita di due nuove bande, una piuttosto slargata intorno a 2094 cm^{-1} ed un'altra a 2052 cm^{-1} (Fig.3.13).

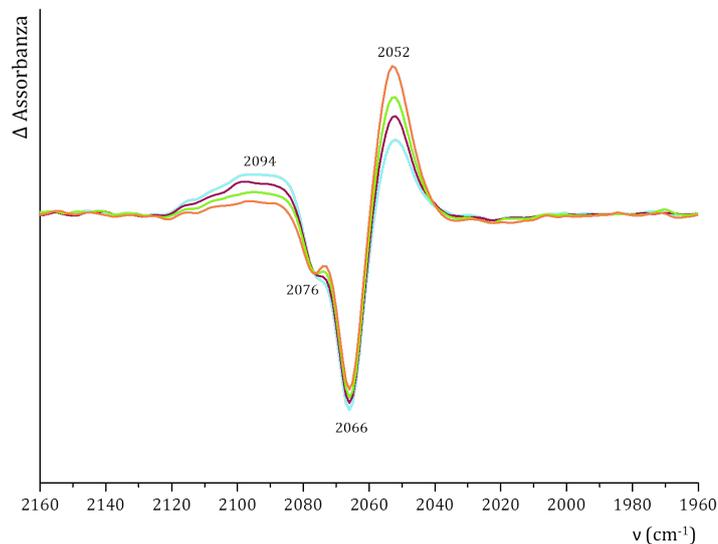


Figura 3.13: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per due elettroni di **16** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze negli spettri d'assorbimento.

Il profilo del picco a numeri d'onda maggiori (2094 cm^{-1}) unito al mancato recupero del prodotto iniziale quando si inverte il verso della scansione, suggeriscono che il compo-

sto sia andato incontro ad una processo di decomposizione irreversibile, confermando la non piena reversibilità già osservata in voltammetria ciclica. Ad avvalorare la tesi proposta vi è la presenza della banda a 2052 cm^{-1} corrispondente all'assorbimento dei gruppi carbonilici nello spettro IR di $(1)\text{CF}_3\text{SO}_3$.

Lo spettro infrarosso di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-Ph}$ (**18**), in soluzione di CH_2Cl_2 , mostra due bande caratteristiche, una più intensa a 2142 cm^{-1} derivante dallo stiramento $\text{C} \equiv \text{N}$, e l'altra, meno intensa, a 2089 cm^{-1} , attribuibile allo stiramento $\text{C} \equiv \text{C}$. Entrambe le bande in seguito al processo d'ossidazione per un elettrone vengono spostate a numeri d'onda maggiori, rispettivamente a 2175 e 2112 cm^{-1} (Fig. 3.14).

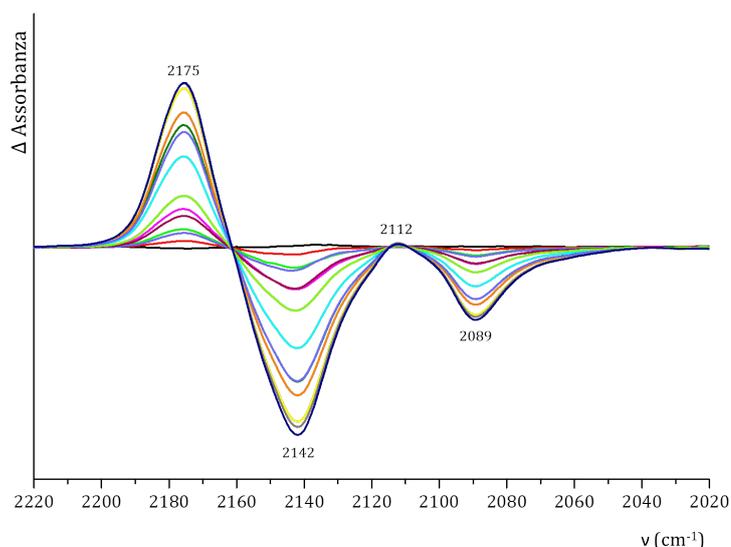


Figura 3.14: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per un elettrone di **18** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze negli spettri d'assorbimento.

Incrementando il potenziale applicato sino a raggiungere il valore corrispondente al secondo processo d'ossidazione, è possibile notare la scomparsa della banda a 2112 cm^{-1} , la diminuzione progressiva della banda a 2175 cm^{-1} e la contemporanea crescita di una banda a 2195 cm^{-1} corrispondente al prodotto bi-ossidato $(\mathbf{18})^{2+}$ (Fig. 3.15).

La presenza, in entrambi i processi d'ossidazione, di punti isosbastici ben definiti, unita al completo recupero del composto di partenza osservato quando si inverte la scansione di potenziale, sono indici della reversibilità, perlomeno nella scala dei tempi della tecnica spettroscopica, del processo redox osservato e della stabilità dei prodotti d'ossidazione.

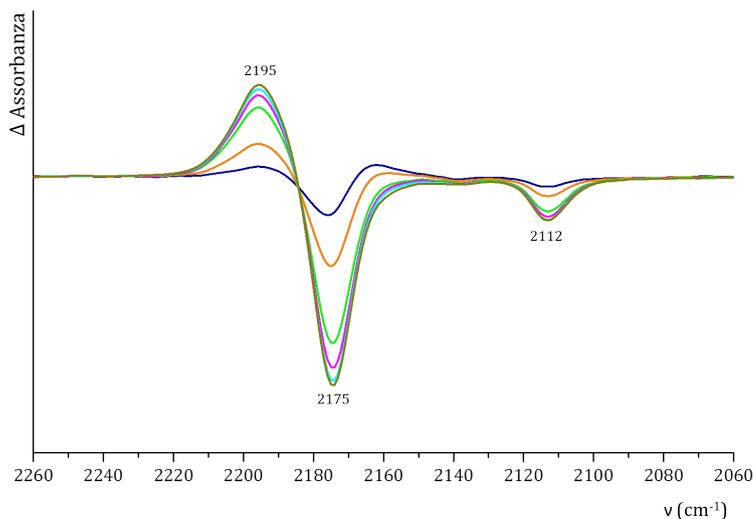


Figura 3.15: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per due elettroni di **18** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze riportate.

Il complesso carbonilico $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{CC-CC-TMS}$ (**17**) in soluzione di CH_2Cl_2 , mostra gli assorbimenti caratteristici dei gruppi $\text{C} \equiv \text{O}$ a 2027 cm^{-1} , e la banda meno intensa dello stiramento del triplo legame $\text{C} \equiv \text{C}$ a 2119 cm^{-1} .

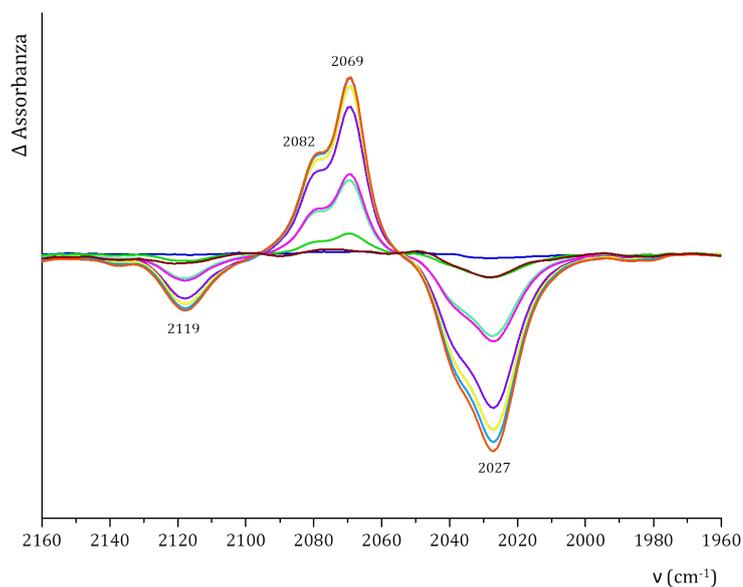


Figura 3.16: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per un elettrone di **17** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze negli spettri d'assorbimento.

In seguito al primo processo d'ossidazione, la banda legata allo stiramento carbonilico, in accordo con l'aumento della carica positiva sul centro redox, viene spostata a numeri

d'onda maggiori, dando luogo ad un picco slargato a 2069 cm^{-1} con una spalla a 2082 cm^{-1} . Parallelamente, la banda meno intensa dello stiramento del legame alchilico diminuisce progressivamente sino a scomparire completamente una volta che il prodotto iniziale si è convertito totalmente nel corrispondente complesso mono-ossidato ($\mathbf{17}^+$ Fig.3.16).

Proseguendo con la scansione di potenziale, e raggiungendo valori tali da ossidare il derivato per due elettroni, si osserva un mutamento dello spettro infrarosso simile a quello visto per $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{CC-Ph}$ ($\mathbf{16}$), con la progressiva scomparsa di entrambe le bande concomitante alla nascita di un picco decisamente slargato intorno a 2098 cm^{-1} (Fig 3.17). Anche in questo caso il mancato recupero del prodotto iniziale quando si inverte il verso della scansione, unito all'aspetto della banda a 2098 cm^{-1} , suggerisce la presenza di decomposizione, confermando la non piena reversibilità già osservata in voltammetria ciclica.

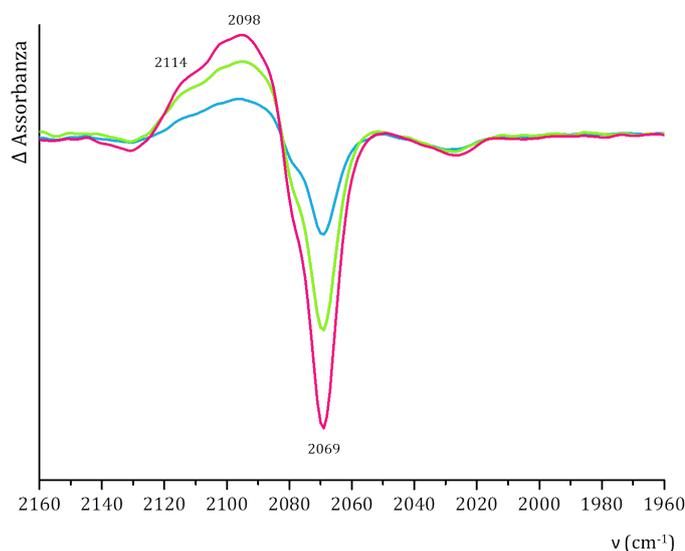


Figura 3.17: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per due elettroni di $\mathbf{17}$ in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze negli spettri d'assorbimento.

Lo spettro IR, in soluzione di CH_2Cl_2 , di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{CC-CC-TMS}$ ($\mathbf{19}$) presenta due bande caratteristiche a 2146 e 2106 cm^{-1} attribuibili rispettivamente ai moti di stiramento dei gruppi isonitrilici e del triplo legame alchilico. Il primo processo d'ossidazione sposta entrambe le bande a numeri d'onda maggiori, rispettivamente a 2124 cm^{-1} per il triplo legame $\text{C} \equiv \text{C}$ e 2177 cm^{-1} per il legante isonitrilico. La presenza di un punto isobestico ben definito ed il completo recupero del prodotto iniziale confermano la reversibilità del processo e la stabilità del prodotto mono-ossidato ($\mathbf{19}^+$) (Fig. 3.18).

L'incremento del potenziale, sino a raggiungere valori tali da ossidare per due elettroni il composto, determina un ulteriore aumento del numero d'onda della banda corrispondente al legante isonitrilico, da 2177 a 2198 cm^{-1} .

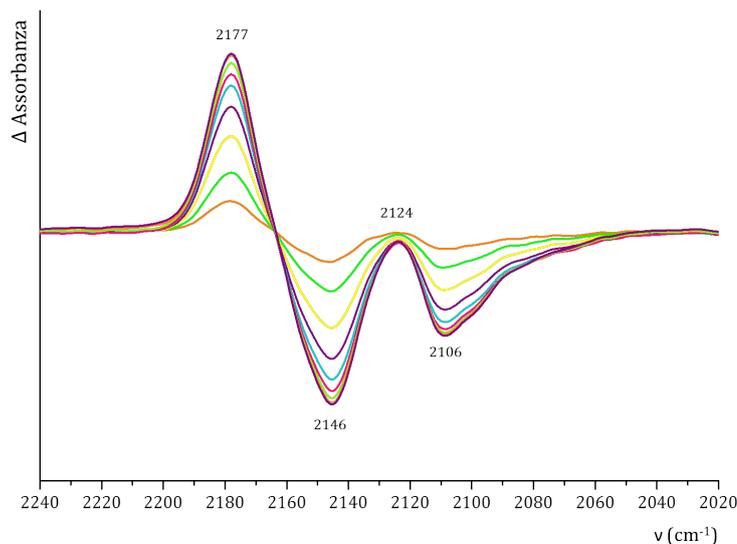


Figura 3.18: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per un elettrone di **19** in soluzione di CH₂Cl₂. Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze negli spettri d'assorbimento.

Contemporaneamente decresce anche il picco a 2124 per dare luogo ad una piccola banda 2064 cm⁻¹. (Fig. 3.19). Anche in questo caso quando si inverte il verso della scansione di potenziale si assiste ad un pieno recupero del prodotto iniziale, a conferma della piena reversibilità osservata in voltammetria.

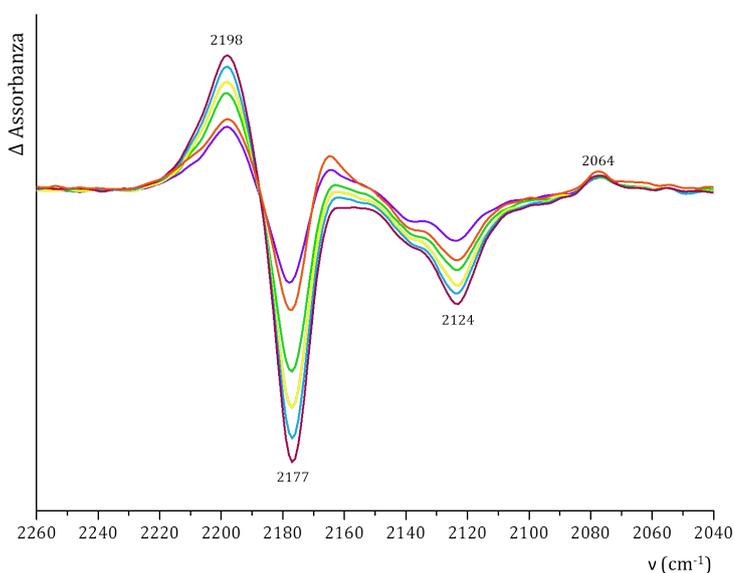
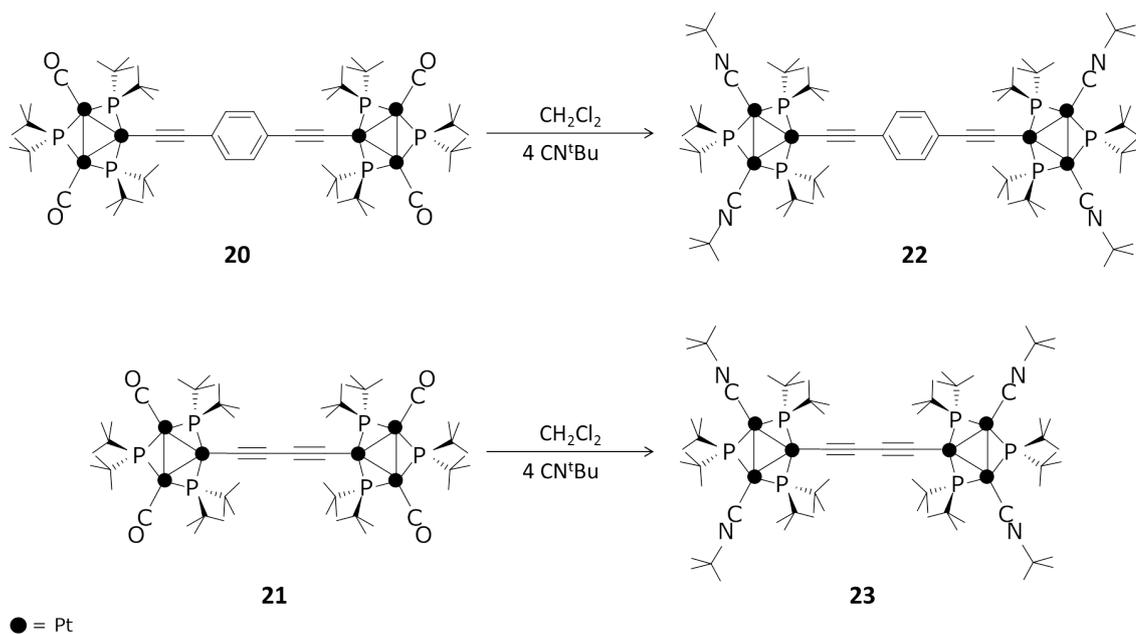


Figura 3.19: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per due elettroni di **19** in soluzione di CH₂Cl₂. Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze negli spettri d'assorbimento.



Schema 3.6: Sintesi di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{-(CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC)-}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**22**) e $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{-(CC-CC)-}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**).

Gli spettri infrarossi, registrati in soluzione di CH_2Cl_2 , mostrano l'assorbimento caratteristico dovuto ai moti di stiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, rispettivamente a 2142 cm^{-1} per **22** (analogamente a quanto già osservato per **18**) e 2138 cm^{-1} per **23** ed una banda attribuibile al triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$ posizionata a 2086 cm^{-1} per **22** e 2079 cm^{-1} per **23**. L'assenza della banda dovuta allo stiramento dei gruppi carbonilici dei composti di partenza (rispettivamente a 2022 cm^{-1} per **20** e 2019 cm^{-1} per **21**) e di altre bande nella zona dei carbonili confermano che la reazione di sostituzione è andata a completezza.

Anche gli spettri NMR confermano l'equivalenza delle due unità cluster. Infatti, lo spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) presenta solo due segnali: un doppietto (138.3 ppm per **22**, 145.4 ppm per **23**) corrispondente ai due nuclei di fosforo equivalenti P_1P_2 , ed un tripletto (115.5 ppm , per **22**, 116.5 ppm per **23**) dovuto al restante nucleo di fosforo (P_3) opposto alla funzione alchinilica (Fig. 3.20 e Fig. 3.21).

Analogamente gli spettri $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) mostrano anch'essi due soli segnali: un doppio doppietto di doppietti (-5971 per **22** e -5482 per **23**) ed un doppio tripletto (-6058 per **22** e -6015 per **23**) dall'aspetto analogo a quelli dei precursori carbonilici. Tali segnali sono assegnabili rispettivamente: ai due nuclei di platino equivalenti Pt_2Pt_3 coordinati ai leganti isonitrilici, ed all'atomo di platino coordinato all'alchinile (Pt_1).

È possibile trarre informazioni importanti in merito alla struttura dei composti anche dagli spettri ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. In particolare la presenza per **22** di un singoletto nella zona dei protoni aromatici (7.2 ppm), di un unico segnale per i carboni aromatici (130.2 ppm) e per **23** di due singoletti per i carboni alchinilici (99.3 e 71.0 ppm) assicurano la simmetria delle strutture (Parte Sperimentale).

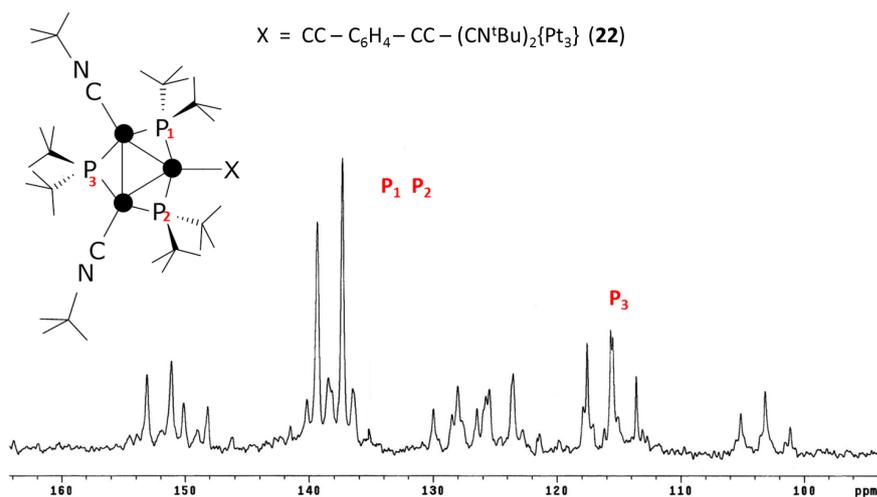


Figura 3.20: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2(\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**22**) (CD_2Cl_2 , 273 K).

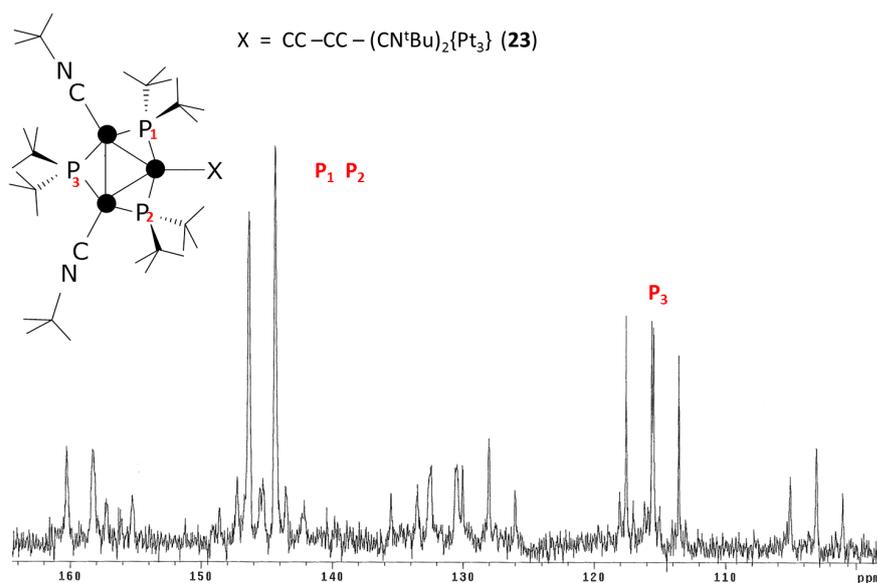


Figura 3.21: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2(\text{CC}-\text{CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**) (CD_2Cl_2 , 273 K).

Tabella 3.5: Parametri degli spettri NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 293 K)

	Composto	
	$\{[\text{Pt}_3](\text{CN}^t\text{Bu})_2\}_2(\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CC})$ (22)	$\{[\text{Pt}_3](\text{CN}^t\text{Bu})_2\}_2(\text{CC}-\text{CC})$ (23)
$^2J(\text{P}_1\text{P}_3) = ^2J(\text{P}_2\text{P}_3)$	163	160
$^1J(\text{Pt}_1\text{P}_3) = ^1J(\text{Pt}_3\text{P}_3)$	2012	2025
$^1J(\text{Pt}_1\text{P}_1) = ^1J(\text{Pt}_3\text{P}_2)$	2006	2002
$^1J(\text{Pt}_2\text{P}_1) = ^1J(\text{Pt}_2\text{P}_2)$	2234	2252

3.3.1 Determinazione Strutturale

Cristalli color rosso, ottenuti per lenta evaporazione del solvente da una soluzione di **23** in CH_2Cl_2 , sono risultati adatti ad una determinazione strutturale per via diffrattometrica. La struttura molecolare è mostrata in figura 3.22, mentre in tabella 3.6 sono riportate le distanze e gli angoli di legame più significativi.

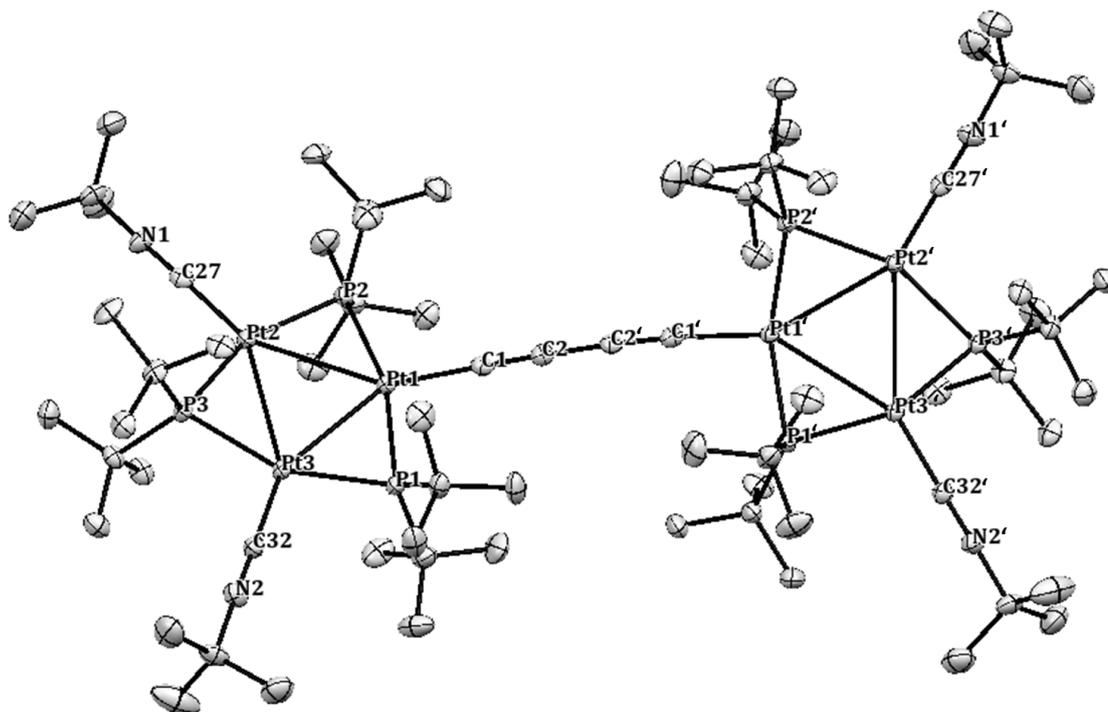


Figura 3.22: Proiezione ORTEP della struttura di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{-(CC-CC)-}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**).

Le analogie con la struttura già nota del precursore carbonilico sono numerose, tuttavia vi sono alcune differenze, tra le quali la disposizione degli atomi di platino che nel reagente iniziale formano un triangolo isoscele (Pt(1)-Pt(2) 2.8834(11), Pt(1)-Pt(3) 2.8900(12), Pt(2)-Pt(3) 3.1249(12)Å), mentre nel derivato isonitrilico il triangolo generato risulta quasi equilatero (Pt(1)-Pt(2) 2.9346(5), Pt(1)-Pt(3) 2.9336(5), Pt(2)-Pt(3) 3.0575(8)Å; angoli interni Pt-Pt-Pt sono 58.58(1)°, 58.61(1)° e 62.80(1)°). Le distanze metallo-metallo sono più lunghe di quelle di solito riscontrate nei cluster trinucleari di platino $\text{Pt}_3(\mu - \text{L}_3)\text{L}'_3$ (2.60-2.70 Å) ma molto simili a quelle trovate per i complessi $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**1**) CF_3SO_3 e $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{H}$ [80], ed in ogni caso non tali da mettere in discussione l'esistenza di un'interazione Pt-Pt. A ponte su ogni lato del triangolo $\{\text{Pt}_3\}$ c'è un atomo di fosforo (Pt-P = 2.30 Å distanza media) a cui sono legati due gruppi *t*-butile in posizione eclissata l'uno rispetto all'altro. Gli angoli C-N-C sono quasi perfettamente lineari (177.2(5), 178.9(5)°), in maniera analoga a quanto già riscontrato nella struttura di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**12**) CF_3SO_3 , confermando la scarsa retrodonazione del metallo al legante ed in accordo quindi con le frequenze di stiramento CN osservate negli spettri IR. I piani dei triangoli $\{\text{Pt}_3\}$, uniti dal butadiindiile, formano tra di loro un

angolo di 14.8° , poco superiore a quello visto per $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{-}(\text{CC-CC})\text{-}(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**21**) (4.24°). Il ponte butadiindile così, contrariamente a quanto osservato per **21**, risulta simmetrico, con una distanza C-C tipica di legami doppi ($\text{C}(2)\text{-C}(2') = 1.394(8)\text{\AA}$) ed un'altra ($\text{C}(1)\text{-C}(2) = 1.216(8)\text{\AA}$) tipica di legami tripli. L'analisi cristallografica ha confermato la struttura proposta sulla base dei dati spettroscopici e dai dati diffrattometrici si evince che angoli e lunghezze di legame nei due cluster non variano sensibilmente da quelle di altri numerosi composti preparati in precedenza e contenenti la stessa unità triangolare legata ad altri leganti σ -alchilici [78].

Tabella 3.6: Distanze (\AA) ed angoli di legame ($^\circ$) nella struttura di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{-}(\text{CC-CC})\text{-}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**)

Pt(1)-Pt(2)	2.9346(5)	Pt(2)-C(27)	1.892(5)
Pt(1)-Pt(3)	2.9336(5)	Pt(3)-P(1)	2.297(1)
Pt(1)-P(1)	2.267(1)	Pt(3)-P(3)	2.293(1)
Pt(1)-P(2)	2.267(1)	Pt(3)-C(32)	1.891(5)
Pt(1)-C(1)	1.956(6)	C(1)-C(2)	1.216(8)
Pt(2)-Pt(3)	3.0575(8)	C(2)-C(2')	1.394(8)
Pt(2)-P(2)	2.293(1)	C(27)-N(1)	1.160(6)
Pt(2)-P(3)	2.291(1)	C(32)-N(2)	1.166(7)
Pt(1)-Pt(2)-Pt(3)	58.58(1)	Pt(3)-Pt(1)-P(1)	50.45(3)
Pt(1)-Pt(3)-Pt(2)	58.61(1)	Pt(3)-Pt(1)-P(2)	112.95(3)
Pt(1)-Pt(2)-P(2)	49.56(3)	Pt(3)-Pt(2)-P(2)	107.97(3)
Pt(1)-Pt(2)-P(3)	106.34(3)	Pt(3)-Pt(2)-P(3)	48.18(3)
Pt(1)-Pt(3)-P(1)	49.54(3)	Pt(3)-Pt(1)-C(1)	146.4(1)
Pt(1)-Pt(3)-P(3)	106.33(3)	Pt(3)-Pt(2)-C(27)	149.9(1)
Pt(1)-P(1)-Pt(3)	80.01(4)	Pt(3)-C(32)-N(2)	178.9(4)
Pt(1)-P(2)-Pt(2)	80.11(4)	P(1)-Pt(1)-P(2)	162.40(5)
Pt(1)-Pt(2)-C(27)	151.4(1)	P(1)-Pt(3)-P(3)	155.59(5)
Pt(1)-Pt(3)-C(32)	151.8(1)	P(1)-Pt(1)-C(1)	96.7(1)
Pt(1)-C(1)-C(2)	174.1(4)	P(1)-Pt(3)-C(32)	102.3(2)
Pt(2)-Pt(1)-Pt(3)	62.80(1)	P(1)-Pt(3)-C(32)	102.3(2)
Pt(2)-Pt(1)-P(1)	113.22(3)	P(2)-Pt(2)-P(3)	155.87(5)
Pt(2)-Pt(1)-P(2)	50.33(3)	P(2)-Pt(1)-C(1)	100.4(1)
Pt(2)-Pt(3)-P(1)	108.12(3)	P(2)-Pt(2)-C(27)	101.9(2)
Pt(2)-Pt(3)-P(3)	48.15(3)	P(3)-Pt(2)-C(27)	102.2(2)
Pt(2)-P(3)-Pt(3)	83.67(4)	P(3)-Pt(3)-C(32)	101.7(2)
Pt(2)-Pt(1)-C(1)	149.5(1)	C(1)-C(2)-C(2)	177.6(5)
Pt(2)-Pt(3)-C(32)	149.6(1)	C(27)-N(1)-C(28)	177.2(5)
Pt(2)-C(27)-N(1)	178.4(4)	C(32)-N(2)-C(33)	178.9(5)

3.3.2 Misure elettrochimiche

In maniera analoga a quanto già riportato per i derivati isonitrilici contenenti un solo cluster (**12**)CF₃SO₃, **18** e **19**), anche per i composti contenenti due clusters è stato effettuato uno studio preliminare del comportamento redox attraverso misure di voltammetria ciclica e spettroelettrochimica. Per confronto sono state riportate anche le misure sui precursori carbonilici. Le condizioni operative adottate sono le stesse riportate sopra (sezione 2.1.2).

3.3.2.1 Voltammetria ciclica

Il voltammogramma di {Pt₃}(CN^tBu)₂-(CC-C₆H₄-CC)-(CN^tBu)₂{Pt₃} (**22**) (Fig. 3.23) mostra tre processi d'ossidazione reversibili, il primo bielettronico a -0.30 V, e gli altri due, monoelettronici, rispettivamente a +0.14 e +0.25 V.

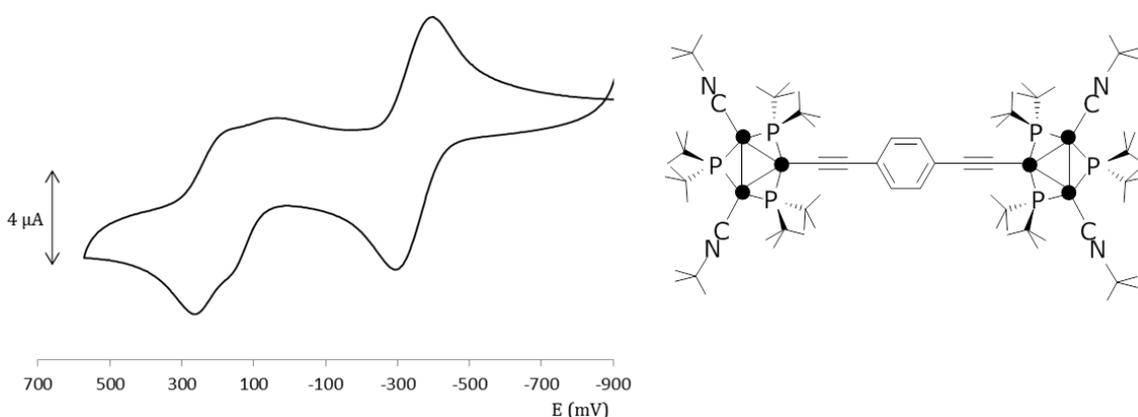
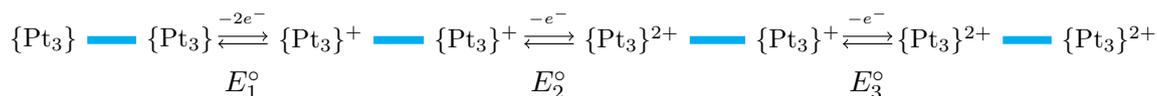


Figura 3.23: Voltammogramma registrato a 100 mV/s su di un elettrodo di platino in soluzione di **22**, utilizzando NBu₄PF₆ 0.2 M come elettrolita di supporto.

La registrazione di voltammogrammi a velocità di scansione inferiori consente di osservare in maniera più nitida la presenza di due distinti picchi successivi al primo processo d'ossidazione (Fig. 3.24). I due processi mono-elettronici consecutivi, preceduti da un processo bielettronico, lasciano ipotizzare che il composto neutro non mostri comunicazione tra i centri redox attivi, mentre il derivato biossidato sia in grado di dare una qualche interazione elettronica (Schema 3.7).



Schema 3.7: Equilibri dei processi redox ipotizzati per {Pt₃}(CN^tBu)₂-(CC-C₆H₄-CC)-(CN^tBu)₂{Pt₃} (**22**).

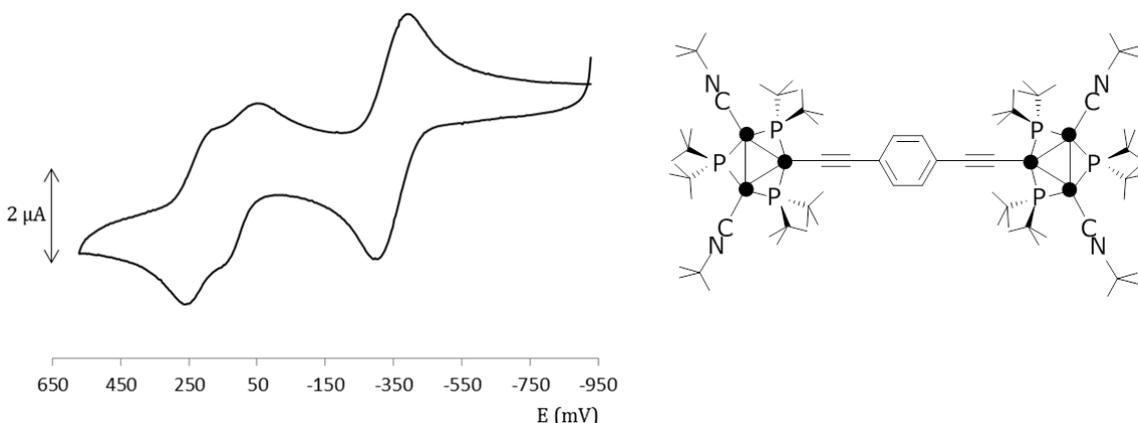


Figura 3.24: Voltammogramma registrato a 25 mV/s su di un elettrodo di platino in soluzione di **22**, utilizzando NBu_4PF_6 0.2 M come elettrolita di supporto.

L'assenza di una comunicazione iniziale tra le due unità sembrerebbe essere confermata dal fatto che il potenziale a cui avviene la prima ossidazione è praticamente identico a quello del composto contenente un solo cluster $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2(\text{CC-Ph})$ (**18** -0.29 V). Il complesso carbonilico $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2-(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC})-(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**20**), precursore di **22**, mostra invece un voltammogramma (Fig. 3.25) in cui sono presenti due processi di ossidazione bi-elettronici, ben separati, rispettivamente a +0.30 e +0.90 V, di cui solo il primo è reversibile, comportamento che suggerisce l'assenza di un'interazione elettronica significativa tra i due centri redox sia nel composto di partenza **20** che nel dicatione $\mathbf{20}^{2+}$.

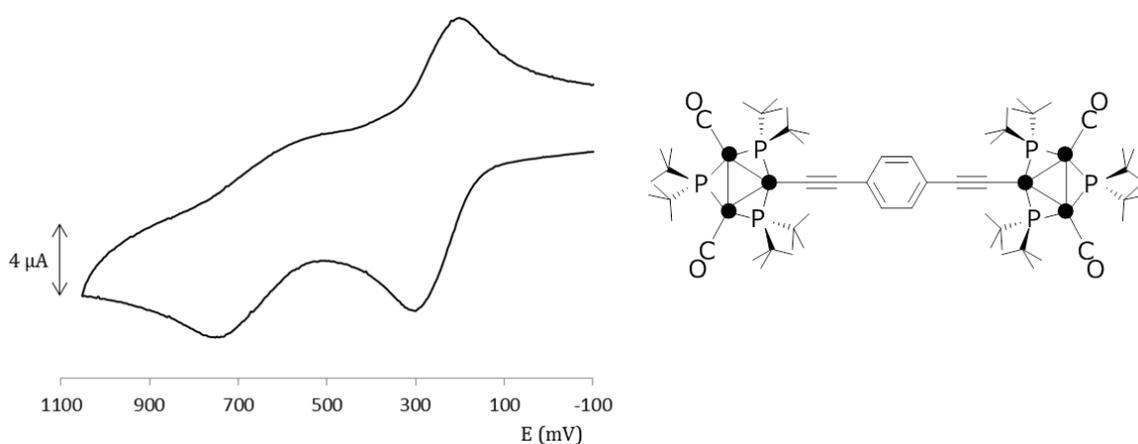


Figura 3.25: Voltammogramma registrato a 100 mV/s su di un elettrodo di platino in soluzione di **20**, utilizzando NBu_4PF_6 0.2 M come elettrolita di supporto.

Il voltammogramma del composto $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2-(\text{CC-CC})-(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**21**) invece mostra tre distinti e consecutivi processi d'ossidazione, tutti reversibili nella scala dei tempi della voltammetria ciclica (Fig. 3.26). La prima ossidazione, a -0.30 V, è bi-elettronica, mentre le due seguenti, ben separate (+0.14 e +0.25 V), risultano mono-elettroniche. Tutto ciò suggerisce un quadro simile a quello già osservato per $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2-(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC})-$

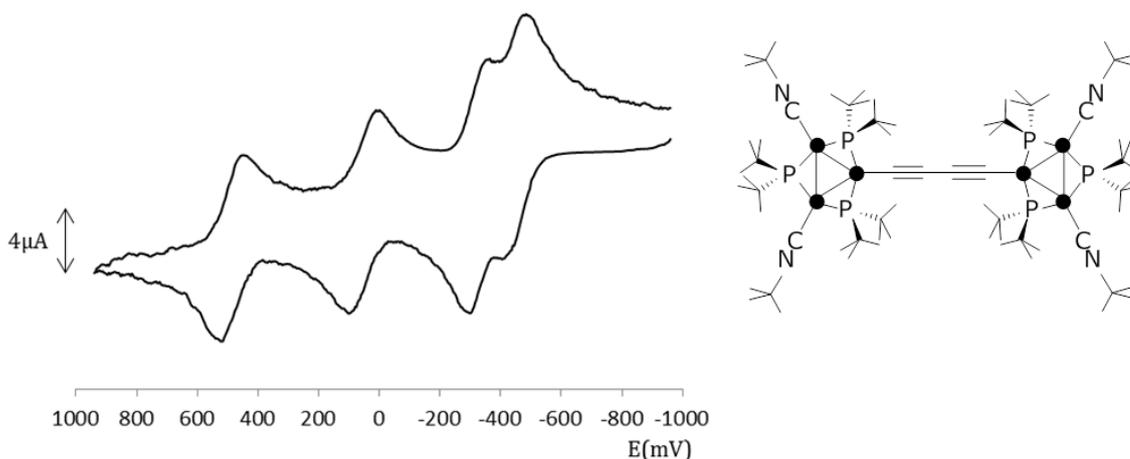


Figura 3.27: Voltammogramma registrato a 100 mV/s su di un elettrodo di platino in soluzione di CH_2Cl_2 , di **23**, utilizzando NBu_4PF_6 0.2 M come elettrolita di supporto.

Tabella 3.7: Potenziali formali (V vs SCE), separazioni picco-picco (mV) e costanti di comproporzione per i processi redox mostrati da $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**12**) CF_3SO_3 , $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2-(\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CC})-(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**20**), $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2-(\text{CC}-\text{CC})-(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**21**), $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2-(\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**22**), $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2-(\text{CC}-\text{CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**), in soluzione di CH_2Cl_2 .

Composto	Ossidazioni								K_c
	E_4°	ΔE_{4p}^a	E_3°	ΔE_{3p}^a	E_2°	ΔE_{2p}^a	E_1°	ΔE_{1p}^a	
(12) CF_3SO_3			.		+ 0.82	73	+ 0.26	74	$2.9 \cdot 10^9$
20			.		+ 0.90 ^b		+ 0.30	81	
21			+ 1.07	40	+ 0.69	44	+ 0.16	100	$2.7 \cdot 10^6$
22			+ 0.25	56	+ 0.14	80	- 0.30	72	$7.2 \cdot 10^1$
23	- 0.41	44	- 0.30	36	+ 0.08	56	+ 0.51	40	$7.2 \cdot 10^1$
23			.		.		.		$2.7 \cdot 10^6$
23			.		.		.		$1.9 \cdot 10^7$

^a Misurati a 0.1 Vs^{-1}

^b Potenziali di picco per processi irreversibili

3.3.2.2 Spettroelettrochimica - IR

Lo spettro iniziale di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2-(\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**22**), molto simile a quello di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2(\text{CC}-\text{Ph})$ (**18**), mostra le bande d'assorbimento relative ai moti di stiramento dei tripli legami $\text{C} \equiv \text{N}$ (2142 cm^{-1}) e $\text{C} \equiv \text{C}$ (2086 cm^{-1}).

Entrambe le bande, in seguito al primo processo d'ossidazione, che dalla voltammetria ciclica appare come bi-elettronico, vengono spostate a numeri d'onda più alti, rispettivamente a 2174 e 2112 cm^{-1} , conformemente con l'incremento di carica positiva sul complesso (Fig. 3.28).

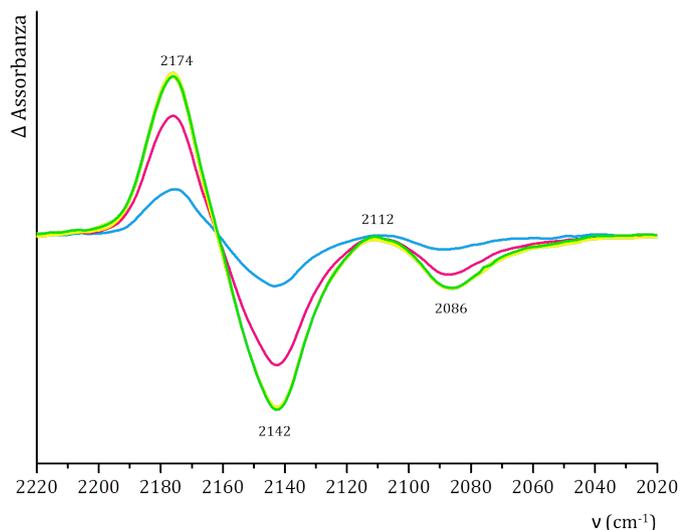


Figura 3.28: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per due elettroni di **22** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze riportate.

La manifesta similitudine con il comportamento, sia in voltammetria che in spettroelektrochimica, mostrato dall'analogo derivato "mono-cluster" (**18**), sembrerebbe avvalorare l'ipotesi di una mancata comunicazione tra i due centri redox, perlomeno inizialmente. Aumentando il potenziale così da raggiungere valori tali da consentire la formazione del prodotto ossidato per 4 elettroni, si osserva una progressiva diminuzione della banda centrata a 2174 cm^{-1} e la contemporanea crescita di una banda a 2197 cm^{-1} (Fig. 3.29).

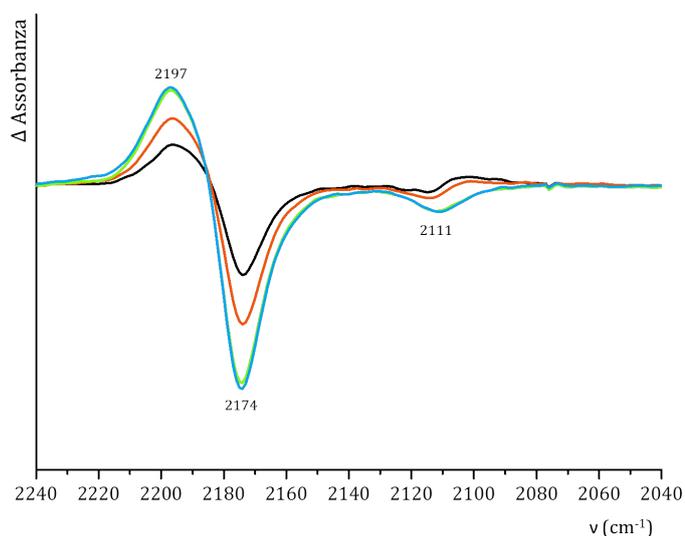


Figura 3.29: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per quattro elettroni di **22** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze riportate.

Sebbene il punto isosbastico sia anche in questo caso sufficientemente ben definito, la banda corrispondente al prodotto ossidato a 2197 cm^{-1} risulta piuttosto slargata ed inizialmente sembrerebbe presentare una spalla intorno a 2185 cm^{-1} . Ciò, unito al fatto che in voltammetria ciclica si osservano, in corrispondenza di tali potenziali, due picchi consecutivi molto vicini, sembrerebbe confermare l'ipotesi di una certa comunicazione elettronica tra i centri redox attivi una volta che entrambi sono stati ossidati per un elettrone.

Per confronto è stata registrata anche la spettroelettrochimica del precursore carbonilico $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{-}(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC})\text{-}(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**20**). Lo spettro registrato inizialmente, prima dell'applicazione del potenziale, mostra una banda intensa a 2022 cm^{-1} dovuta allo stiramento carbonilico, ed una meno intensa a 2103 cm^{-1} derivante dallo stiramento del triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$. La banda associata al triplo legame alchidilico diminuisce progressivamente d'intensità man mano che l'ossidazione procede, sino a scomparire completamente una volta che il composto iniziale si è convertito totalmente nel corrispondente dicatione (**20**)²⁺, mentre l'assorbimento carbonilico si sposta a numeri d'onda maggiori, generando la banda centrata a 2066 cm^{-1} con una spalla a circa 2076 cm^{-1} , dall'aspetto simile a quello già riscontrato in precedenza per altri derivati carbonilici (Fig. 3.30) [81].

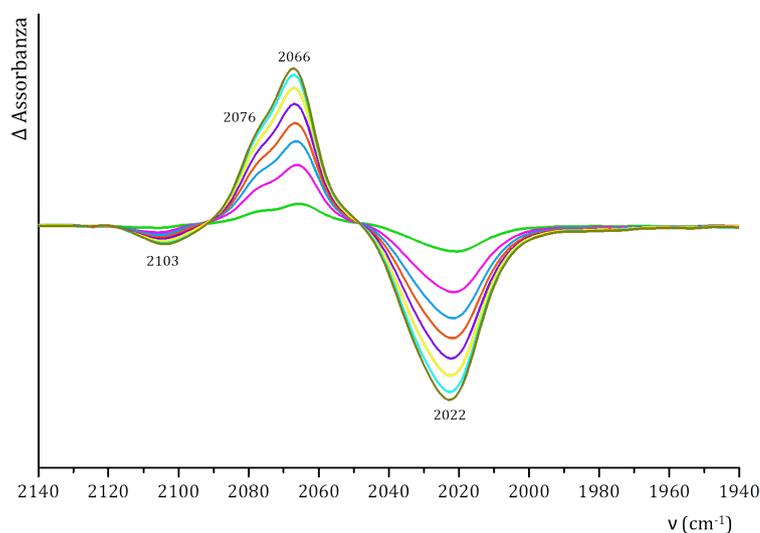


Figura 3.30: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per due elettroni di **20** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze riportate.

I punti isosbastici netti, ed il completo recupero del composto iniziale invertendo il verso della scansione, confermano la reversibilità già osservata in voltammetria ciclica per il primo processo d'ossidazione bieletttronico.

Portando il potenziale in corrispondenza del valore a cui si osserva il secondo processo d'ossidazione, si assiste alla formazione di una nuova banda decisamente slargata intorno a 2094 cm^{-1} probabilmente attribuibile al composto ossidato per quattro elettroni (Fig. 3.31). L'aspetto della banda unito al mancato recupero del composto iniziale invertendo il verso della scansione confermano l'irreversibilità del secondo processo redox osservata in voltammetria ciclica.

Un analogo processo di decomposizione, in seguito al secondo processo d'ossidazione, era stato rilevato anche per singoli complessi "mono-cluster" contenenti leganti carbonilici [81].

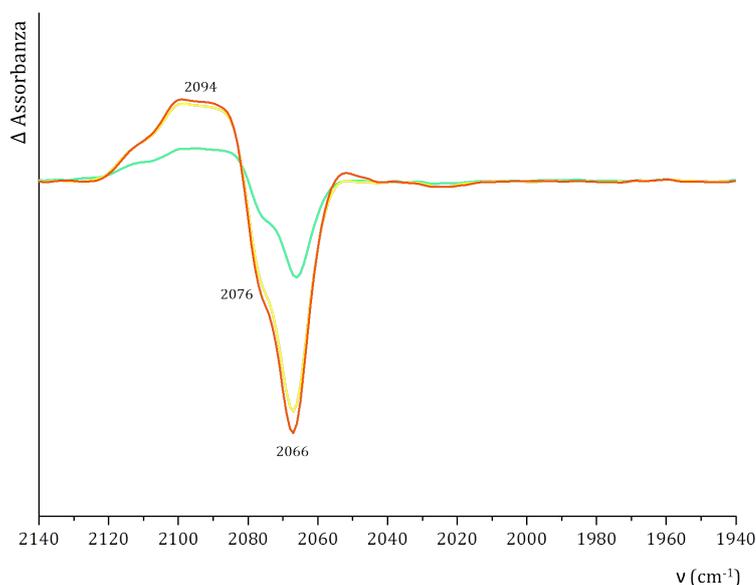


Figura 3.31: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per quattro elettroni di **20** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze riportate.

Il composto carbonilico $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{-}(\text{CC-CC})\text{-}(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**21**) presenta nello spettro IR il caratteristico picco d'assorbimento dei gruppi carbonilici a 2019 cm^{-1} . L'elevata simmetria della struttura fa sì che non venga osservata la banda attribuibile allo stiramento dei tripli legami $\text{C} \equiv \text{C}$.

Nel corso della scansione sino al primo processo d'ossidazione, che dalla voltammetria ciclica appare come bi-elettronico, il picco d'assorbimento iniziale scompare pian piano, sostituito da due nuove bande rispettivamente a 2050 e 1975 cm^{-1} (Fig. 3.33). Lo spostamento dello stiramento carbonilico a numeri d'onda maggiori è coerente con la formazione di un composto carico, mentre la comparsa della banda a 1975 cm^{-1} può essere spiegata con una delocalizzazione elettronica lungo la catena alchilica a ponte tra i due cluster, che determina la formazione di una struttura cumulenica (Fig. 3.32 [82]).

Come già osservato in voltammetria ciclica, il processo che porta alla formazione del prodotto bioossidato (**21**)²⁺ risulta pienamente reversibile anche sulla scala dei tempi della spettroelettrochimica.

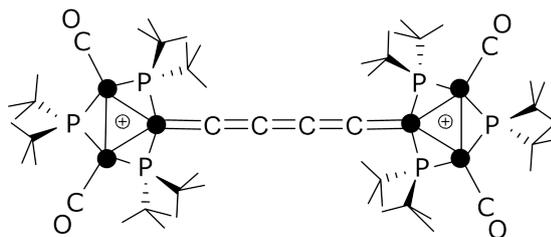


Figura 3.32: Struttura cumulenica ipotizzata per **21**.

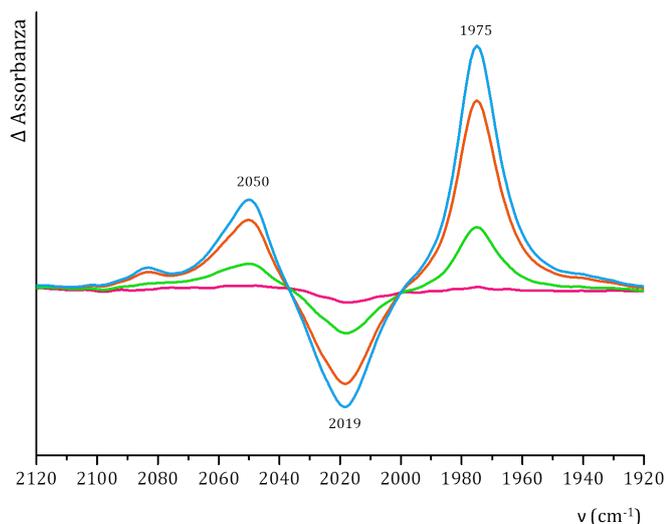


Figura 3.33: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per due elettroni di **21** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze riportate.

Aumentando il potenziale così da raggiungere valori tali da consentire la formazione del prodotto ossidato per 4 elettroni, si osserva lo spostamento dello stiramento del triplo legame $\text{C} \equiv \text{O}$ a 2077 cm^{-1} , accompagnato dalla nascita di una piccola banda a 2058 cm^{-1} e dalla scomparsa dei picchi a 1975 cm^{-1} e 2050 cm^{-1} (Figura 3.34).

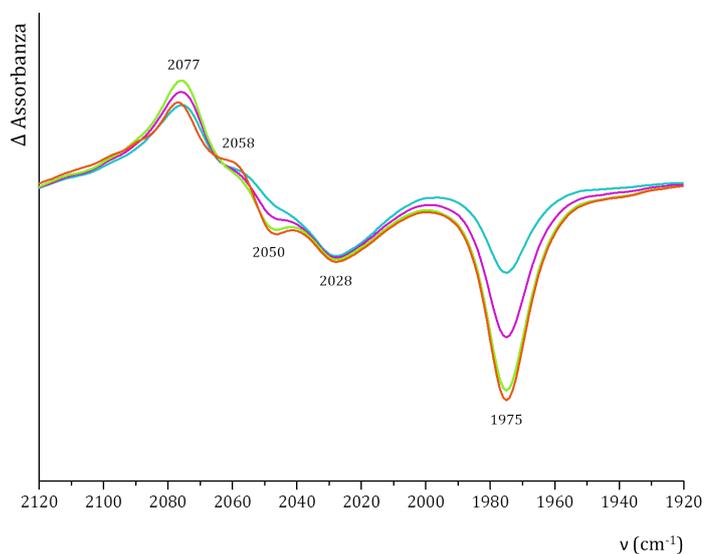


Figura 3.34: Variazioni nello spettro IR registrato con un cella OTTLE durante l'ossidazione per quattro elettroni di **21** in soluzione di CH_2Cl_2 . Uno spettro di riferimento è stato registrato prima dell'applicazione del potenziale ed è stato impiegato per calcolare le differenze riportate.

Invertendo il verso della scansione di potenziale, il recupero del composto di partenza non è completo, il massimo di assorbimento si sposta a 2058 cm^{-1} , lasciando desumere la presenza di una parziale decomposizione.

Lo spettro infrarosso iniziale di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{-(CC-CC)-}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**) presenta l'assorbimento derivante dallo stiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2138 cm^{-1} , ed un'altra banda, molto debole, a 2079 cm^{-1} dovuta allo stiramento del triplo legame alchilico. Nel corso della spettrolettrochimica IR non siamo riusciti ad individuare il prodotto mono-ossidato (**23**)⁺ e, portandoci al potenziale necessario per ottenere il composto ossidato per due elettroni (**23**)²⁺ abbiamo osservato che la banda a 2138 cm^{-1} viene sostituita dal picco slargato a 2156 cm^{-1} con una spalla a 2175 cm^{-1} , e, contemporaneamente, mentre il composto iniziale si va convertendo nel corrispondente bi-ossidato (**23**)²⁺, il debole assorbimento dovuto allo stiramento del CC alchilico a 2079 cm^{-1} diminuisce progressivamente sino a scomparire e viene rimpiazzato da una banda a 1968 cm^{-1} attribuibile ad un sistema cumuleno [82] analogo a quello precedentemente ipotizzato per il precursore carbonilico (**21**) e da una banda molto debole a 2016 cm^{-1} .

Eseguendo la scansione in senso inverso, le bande a 2175 , 1968 e 2016 cm^{-1} scompaiono, la banda $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2138 cm^{-1} non viene esattamente ripristinata, ma ricompare decisamente più slargata e centrata a 2142 cm^{-1} . Nonostante questo avrebbe potuto essere anche attribuito a parziale decomposizione, è stato comunque ritenuto interessante proseguire l'esperimento portandosi in corrispondenza di valori di potenziale superiori a quelli necessari per ottenere il composto bi-ossidato (**23**)²⁺. Procedendo quindi nuovamente nel senso dell'ossidazione abbiamo osservato un primo spostamento dell'assorbimento a 2142 fino a 2159 cm^{-1} e, di nuovo, la comparsa di bande a 2179 e 1968 cm^{-1} . Aumentando ulteriormente il potenziale si assiste all'attenuazione di questi segnali, mentre cresce una nuova banda a 2208 cm^{-1} che potrebbe essere dovuta allo stiramento CN della specie che ha raggiunto il massimo stato di ossidazione (**23**)⁴⁺. Quando si esegue la scansione di potenziale nel verso opposto, si osserva un recupero quasi completo della specie caratterizzata dall'assorbimento a 2150 cm^{-1} .

Alcuni aspetti dell'andamento osservato durante la spettrolettrochimica IR di questo composto avranno bisogno di ulteriori indagini più approfondite, anche perché la solubilità molto limitata del composto (**23**) rende problematico seguire con cura le variazioni di intensità di alcune bande molto deboli ma significative. Ulteriore complicazione, raramente incontrata nella spettroscopia infrarossa, ma non insolita quando si studiano reazioni estremamente veloci come quelle di trasferimento elettronico [83], consiste nel fatto che alcune bande, oltre a cambiare di intensità, hanno massimi che si spostano con il variare della concentrazione.

Capitolo 4

Conclusioni

Lo studio condotto in questo lavoro di tesi costituisce parte integrante di un più ampio progetto di ricerca volto all'utilizzo di cluster molecolari come sintoni nella sintesi macro-molecolare ed organometallica nell'ambito emergente dell'elettronica molecolare. Già in passato, infatti, nel laboratorio in cui è stato svolto il lavoro, erano state messe a punto le sintesi dei cluster $[\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1**) CF_3SO_3 e $[\text{Pt}_6(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**2**)(CF_3SO_3)₂ i quali, unitamente ad alcuni loro derivati, si erano rilevati sintoni efficaci nella preparazione di strutture lineari o ramificate contenenti cluster connessi tramite spaziatori alchilici del tipo CC-Ar-CC, in cui il gruppo Ar può essere scelto all'interno di un'estesa gamma di frammenti aromatici (fenili, bifenili, ferrocenili, diferrocenili, tiolici o politioili). Ciò che rende i suddetti cluster particolarmente efficienti è la presenza di un numero limitato di posizioni reattive che possono essere funzionalizzate lasciando inalterato il core centrale $[\text{Pt}_x(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_y]$, in cui gli ingombranti gruppi *t*-butilici legati ai fosfuri a ponte garantiscono un'elevata stabilità termica ed inerzia chimica.

In particolare, il lavoro di tesi è stato rivolto alla sintesi di nuovi cluster triangolari di platino caratterizzati dalla presenza di un numero di elettroni di valenza dispari, quindi magneticamente attivi, termicamente stabili e tali da poter essere impiegati come unità fondamentali nella sintesi di "poli-cluster" paramagnetici.

Studi voltammetrici condotti in precedenza su esempi rappresentativi di varie classi di derivati a 44 e⁻ di formula generale $[\{\text{Pt}_3\}\text{L}_{3-n}\text{X}_n]^{(1-n)+}$ (L = CO (**1**) CF_3SO_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{I}$ (**10**) CF_3SO_3 , $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{CCH}$ (**11**) CF_3SO_3 , CN^tBu (**12**) CF_3SO_3 , $\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{-p-OCH}_3$ (**13**) CF_3SO_3 , $\text{CN-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_3)_2$ (**14**) CF_3SO_3 ; X = Cl (**3**), Br (**4**), I (**5**), H (**6**), -CC-TMS (**7**), -CC-Ph (**8**), -CCC₆H₄CCH (**9**)) hanno permesso di ricavare informazioni preliminari circa l'influenza dei vari leganti L ed X sui potenziali redox e sulla stabilità delle specie elettrogenerate. Per tutti i composti sono stati osservati due processi di ossidazione monoelettronici consecutivi, che costituiscono essenzialmente la loro "impronta digitale redox". La prima ossidazione è reversibile sulla scala dei tempi della VC, mentre la seconda, in alcuni casi, è accompagnata da complicazioni chimiche le cui velocità variano in funzione della natura del legante X. I valori dei potenziali elettrodi e quelli delle costanti di proporzione relative (Tab. 3.1 e 3.2), hanno evidenziato come la sostituzione del legante carbonilico con uno di tipo anionico (alogenuro od alchilile) od isonitrilico determini un decremento significativo dei potenziali d'ossidazione dei cluster triangolari, ovvero una maggiore stabilità delle specie ossidate. Inoltre, la presenza di isonitrili contribuisce, anche se non sempre, alla reversibilità del secondo processo d'ossidazione.

Tra i vari leganti isonitrilici impiegati, quello che sembrava garantire una maggiore stabilità alle specie radicaliche generatesi nei processi redox, era il *t*-butilisonitrile. Pertanto il lavoro di tesi si è sviluppato intorno alla sintesi, caratterizzazione e studio elettrochimico di nuovi derivati del cluster $[\text{Pt}_3(\mu - \text{P}^t\text{Bu}_2)_3(\text{CO})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1**) CF_3SO_3 , in cui i carbonili siano stati sostituiti con *t*-butil isonitrile. Dapprima è stata messa a punto la preparazione di cluster triangolari di struttura generale $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2(\text{CCR}')$ (R = CC-Ph (**18**), CC-CC-TMS (**19**)), per verificare dove si sarebbero posizionati i potenziali dei due processi d'ossidazione e quali fossero le caratteristiche di reversibilità dei due processi. Questi sono stati sintetizzati a partire dai corrispondenti analoghi carbonilici preparati in precedenza $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2(\text{CCR}')$ (R = CC-Ph (**16**), CC-CC-TMS (**17**)) e caratterizzati mediante spettroscopia NMR multinucleare. Per ciascuno dei derivati preparati è stato effettuato uno studio preliminare del comportamento redox attraverso misure di voltammetria ciclica e di spettroelettrochimica IR. I voltammogrammi registrati hanno evidenziato una maggiore reversibilità nel secondo processo redox, valori di potenziali redox inferiori di 500-660 mV rispetto a quelli dei precursori carbonilici ed un'elevata stabilità della specie mono-ossidata suggerita dai valori della costante di comproporzione specialmente per $[\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]\text{CC-CC-TMS}$ (**19** Tab. 3.4). Le misure di spettroelettrochimica hanno confermato la maggiore reversibilità della seconda ossidazione per le specie contenenti il legante isonitrile rispetto a quelle carboniliche di partenza che vanno incontro a processi di parziale decomposizione.

Vista la stabilità dei prodotti di mono-ossidazione mostrata dai clusters alchilici **18** e **19** si è pensato che questi potessero costituire delle buone basi nella preparazione di nuove strutture "dicluster" lineari. Le difficoltà riscontrate nell'ottenimento del cloro derivato $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2\text{Cl}$ come composto puro hanno impedito di seguire la via di sintesi adottata per strutture lineari carboniliche; perciò, come nel caso precedente, anche i composti $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2-(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**22**) e $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2-(\text{CC-CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**) sono stati preparati a partire dagli analoghi carbonilici $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2-(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC})-(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**20**) e $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2-(\text{CC-CC})-(\text{CO})_2\{\text{Pt}_3\}$ **21**. La caratterizzazione è stata effettuata mediante spettroscopia NMR multinucleare e diffrattometria dei raggi X per **23**.

Il risultato dello studio elettrochimico condotto sul composto $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2-(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**22**) suggerisce la presenza di una debole interazione elettronica tra i due cluster connessi dallo spaziatore 1,4-dietinilbenzene solamente dopo il primo processo d'ossidazione bielettronico. La capacità di uno spaziatore organico di mettere in comunicazione elettronica due metalli (o gruppi di centri metallici) non è una sua caratteristica intrinseca, ma dipende da come i suoi orbitali di frontiera interagiscono con i corrispondenti orbitali dei frammenti che contengono il/i metallo/i. Spaziatori di tipo ariletinilico, come quello usato in questo lavoro, sono già stati impiegati con risultati contrastanti [84]; in genere formano sistemi con accoppiamento elettronico da debole a medio [85] (classe II di Robin-Day, $K_C = 10^2 \div 10^6$), ma talvolta anche composti con accoppiamento elettronico molto debole od assente (Classe I di Robin-Day, $K_C \leq 10^2$) [86]. Al contrario, risultati spesso incoraggianti sono stati ottenuti utilizzando come spaziatori sistemi poli-enilici o poli-inilici, anche molto estesi [87]. Conformemente con quanto appena asserito, il derivato $\{\text{Pt}_3\}(\text{CN}^t\text{Bu})_2-(\text{CC-CC})-(\text{CN}^t\text{Bu})_2\{\text{Pt}_3\}$ (**23**) ha mostrato un discreto incremento della comunicazione elettronica, dando origine ad un voltammogram-

ma in cui è possibile distinguere in maniera piuttosto netta, quattro successivi processi d'ossidazione, ciascuno monoelettronico (Tab.3.7). Tuttavia, il risultato incoraggiante ottenuto dalla voltammetria ciclica non è stato chiaramente confermato dall'esperimento spettroelettrochimico. Infatti, il composto nei tempi della spettroelettrochimica (più lunghi di quelli della VC), in seguito all'ossidazione per due elettroni sembrerebbe subire un processo di parziale decomposizione.

La sostituzione del legante carbonilico con il *t*-butilisonitrile ha mostrato aspetti interessanti ai fini della stabilizzazione di specie ossidate in grado di essere utilizzate come mattoni nella sintesi di derivati "policluster" paramagnetici. In particolare, la sintesi e caratterizzazione delle strutture lineari 23 e 22, nonché l'analisi preliminare del loro comportamento elettrochimico, hanno fornito dati di rilievo da cui poter ampliare il lavoro riportato. Per quanto riguarda il composto 23 si potrebbe cercare di determinare condizioni di sintesi e di conservazione che ne incrementino la stabilità, ed al tempo stesso intraprendere uno studio volto alla determinazione delle specie che si generano dalla corrispondente decomposizione. In ogni caso, il risultato incoraggiante ricavato dalla voltammetria ciclica, suggerisce il tentativo di sintesi e caratterizzazione di nuovi derivati "dicluster", contenenti sempre leganti isonitrilici, ma spaziati con sistemi poli-inilici differenti o poli-enilici. Analoga considerazione può essere fatta per 22, per cui sarebbe interessante verificare se la sostituzione dello spaziatore 1,4-dietinilbenzene con un sistema aromatico diverso, ad esempio di tipo tienilico, possa portare ad un incremento dell'interazione elettronica tra i due cluster. Sarebbe altresì auspicabile la conferma della presenza di comunicazione tra due unità cluster, anche attraverso metodi quali spettroscopia EPR, spettroelettrochimica nella regione del vicino infrarosso (in cui composti a valenza mista forniscono bande caratteristiche), misure di magnetismo ed anche studi computazionali volti alla definizione delle interazioni tra gli orbitali di frontiera dei cluster con quelli dello spaziatore.

Capitolo 5

Parte Sperimentale

5.1 Generalità

Laddove specificato le operazioni sono state condotte in atmosfera di azoto anidro. Nei suddetti casi, la vetreria, prima dell'uso, è stata tenuta in stufa a 115 °C per circa un'ora, quindi evacuata alla pompa meccanica ed infine riempita di azoto.

5.2 Solventi e Reattivi

I solventi utilizzati sono stati anidrificati secondo i comuni metodi descritti in letteratura e distillati in atmosfera inerte. I solventi deuterati sono stati disareati ed usati senza ulteriori purificazioni, mantenendoli su setacci molecolari in atmosfera inerte.

Acetonitrile Carlo Erba, RPE

É stato distillato dopo dodici ore di riflusso su CaH_2 .

Acetone Carlo Erba, RPE

É stato distillato dopo dodici ore di riflusso su Na_2CO_3 .

Diclorometano Carlo Erba, RPE

É stato distillato dopo dodici ore di riflusso su P_2O_5 .

Dietilammina Carlo Erba, RPE

É stata distillata dopo dodici ore di riflusso su $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

n-Esano Carlo Erba, RPE

É stato distillato dopo dodici ore di riflusso su lega Na/K.

Etere etilico Carlo Erba, RPE

É stato fatto rifluire per dodici ore su lega Na/K, distillato su LiAlH_4 ed infine ridistillato.

Tetraidrofurano Carlo Erba, RPE

É stato fatto rifluire per dodici ore su lega Na/K, quindi distillato su LiAlH_4 ed infine

ridistillato.

Toluene Carlo Erba, RPE

È stato distillato dopo dodici ore di riflusso su lega Na/K.

I seguenti reattivi commerciali sono stati impiegati senza ulteriore purificazione:

Acido triflico (Aldrich);

CuI (Sigma – Aldrich, 98%);

Tert-butil isonitrile (Aldrich, 98%);

Tetrabutylammoniocloruro (Aldrich, 97%);

Trimetilsililacetilene (Aldrich, 98%);

I composti 1,4-dietinilbenzene [88], 1-trimetilsilil-1,3-butadiene [89], butadiene [90] ed il complesso $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_3\text{H}$ (**6**) [91] sono stati preparati secondo le procedure descritte in letteratura.

5.3 Misure chimico-fisiche

Gli spettri infrarossi sono stati eseguiti con uno spettrofotometro Perkin-Elmer FT-IR 1725X e con uno spettrofotometro Perkin-Elmer equipaggiato con un accessorio UATR per campioni solidi.

Gli spettri di risonanza magnetica nucleare sono stati eseguiti con uno spettrometro Varian Gemini 200 BB e con un Bruker Avance DXR (400 MHz). Le frequenze (in ppm) sono riferite a Me_4Si (^1H , ^{13}C), a H_3PO_4 85% (^{31}P) e ad H_2PtCl_6 (^{195}Pt).

La simbologia adottata nell'interpretazione degli spettri è la seguente:

s = singoletto, d = doppietto, t = tripletto, ddd = doppio doppietto di doppietti, dt = doppio tripletto, m = multipletto, tv = tripletto virtuale.

5.3.1 Misure Elettrochimiche

Le misure di voltammetria ciclica sono state eseguite con un Princeton Applied Research (PAR) 273A Potentiostat/Galvanostat, interfacciato con un personal computer che impiega il PAR M270 Electrochemical Software.

Tutte le misure sono state eseguite in una cella a tre elettrodi.

Un disco ed una spirale di platino, saldati in un tubo di vetro, sono stati utilizzati, rispettivamente, come elettrodo di lavoro e come contro elettrodo. Come elettrodo di riferimento è stato impiegato un elettrodo di platino.

La cella è stata anidrificata tramite prolungato riscaldamento sotto vuoto e successivamente riempita di azoto.

Le misure sono state condotte disciogliendo i composti in una soluzione 0.2 M di NBu_4PF_6 in CH_2Cl_2 , in atmosfera di azoto. È stata fatta una taratura dello strumento eseguendo dei cicli di voltammetria tra i limiti di interesse anodico e catodico, sino a che lo strumento

non mostrava cambiamenti nella corrente di carica. Il substrato è stato, quindi, introdotto ed è stato registrato il voltammogramma con una velocità di scansione di 100 mVs^{-1} .

Dopo aver conseguito un numero di voltammogrammi necessari per la caratterizzazione del composto, è stata aggiunta alla soluzione una piccola quantità di ferrocene decametilico, ed è stato registrato un ulteriore voltammogramma. I valori dei potenziali dei composti sono stati determinati ponendo a coppia redox $\text{FeCp}_2^*/\text{FeCp}_2^{*+}$ come riferimento, riportando i valori di rispetto all'elettrodo a calomelano.

Le misure di spettro elettrochimica registrate all'infrarosso sono state eseguite per mezzo di una cella OTTE (Optically Transparent Thin-Layer Electrode) equipaggiata con finestre di CaF_2 , in cui l'elettrodo di lavoro e quello ausiliario sono costituiti da una minigriglia di platino; mentre l'elettrodo di pseudo-riferimento è dato da un filo d'argento.

5.4 Sintesi

$[\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1**) CF_3SO_3 - Il complesso è stato ottenuto secondo la procedura riportata in letteratura [92]. Sono stati disciolti 0.373 g (0.346 mmol) di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{H}$ (**6**) in 20 mL di cloroformio, una volta che il solido si è dissolto completamente sono stati addizionati 0.035 mL di acido trifluorico. La soluzione è stata lasciata in agitazione a temperatura ambiente per circa 2 ore, dopodiché è stata posta sotto atmosfera di CO e lasciata in agitazione per altre 3 ore. La soluzione è stata quindi concentrata sottovuoto ad un volume ridotto (3-5 mL) e dopo l'aggiunta di etere dietilico si è osservata la precipitazione di un solido verde che è stato raccolto per filtrazione, lavato con etere dietilico, e successivamente essiccato alla pompa meccanica. Sono stati ottenuti 0.323 g pari a 0.245 mmol, con una resa del 71%. I dati IR ed NMR registrati sono risultati in accordo con i valori riportati in letteratura.

Analisi elementare: Calcolato per $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{F}_3\text{S}_3\text{P}_3\text{Pt}_3$: C 25.5%, H 4.1%. Trovato C 25.2%, H 4.3%.

$[\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2]\text{Cl}$ (**3**) - Il complesso è stato ottenuto secondo la procedura riportata in letteratura [72]. In un pallone da 50 mL sono stati disciolti 0.290 g (0.231 mmol) di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**1**) CF_3SO_3 in 10 mL di acetone e 0.074 g (0.266 mmol) di cloruro di terziarbutil ammonio. La miscela è stata lasciata sotto agitazione per una notte. Concentrando la soluzione per evaporazione a pressione ridotta ed in seguito all'aggiunta di acetonitrile si è osservata la precipitazione di un solido marroncino. Il precipitato recuperato per filtrazione, è stato lavato con acetonitrile e seccato alla pompa meccanica (0.201 g pari a 0.181 mmol, resa del 78%). I dati IR ed NMR registrati sono risultati in accordo con i valori riportati in letteratura.

Analisi elementare: Calcolato per $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{ClP}_3\text{Pt}_3$: C 28.1%, H 5.0%. Trovato C 28.4%, H 4.9%.

$[\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (**15**) - La sintesi è stata condotta secondo una procedura alternativa rispetto a quella riportata in letteratura [80]. Sono stati disciolti 0.086 g (0.077 mmol) di $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (**3**) e 0.046 g (0.132 mmol) di TIPF_6 in circa 20 mL di acetonitrile. La miscela è stata lasciata in agitazione per 24 ore circa a 55°C . In seguito è stata concentrata e dopo l'aggiunta di etere dietilico si è osservata la precipitazione di un

solido verde scuro. Il prodotto è stato separato per filtrazione, lavato con etere dietilico ed essiccato alla pompa meccanica (0.070 g pari a 0.055 mmol, resa del 71%). I dati IR ed NMR registrati sono risultati in accordo con i valori riportati in letteratura.

Analisi elementare: Calcolato per $C_{28}H_{57}NO_2F_6P_4Pt_3$: C 26.6%, H 4.5%, N 1.1%. Trovato C 26.4%, H 4.7%, N 1.3%.

$\{Pt_3\}(CN^tBu)_3CF_3SO_3$ (**12**) CF_3SO_3 - 0.088 g (0.070 mmol) di $\{Pt_3\}(CO)_3CF_3SO_3$ (**1**) CF_3SO_3) sono stati disciolti in 10 mL di acetone e vi sono stati addizionati 0.034 mL (0.301 mmol) di terziarbutil isonitrile. La soluzione è virata quasi istantaneamente dal verde al rosa. La miscela è stata lasciata in agitazione per circa un'ora, dopodiché i componenti volatili sono stati allontanati per evaporazione a pressione ridotta. Il solido rosa ottenuto è stato ripreso e lavato con etere dietilico ed essiccato alla pompa meccanica (0.078 g pari a 0.055 mmol, con una resa del 79%).

Analisi elementare: Calcolato per $C_{40}H_{81}N_3O_3F_3S_3P_3Pt_3$: C 33.9%, H 5.6%. Trovato C 33.8%, H 5.4%.

1H NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 1.67 (s, C- CH_3 , 27H); 1.32 (tv, $^3J_{HP} + ^5J_{HP} = 5.4$ Hz, 54 H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 122.8 (s, $J_{PtC} = 1991$ Hz, CN- tBu); 121.1 (s, $J_{CF} = 320$ Hz, CF_3SO_3); 58.8 (s, CN- CCH_3); 38.4 (s, PC- CH_3); 33.2 (s, CN- CCH_3); 30.1 (s, PC- CH_3).

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 135.7 (s, 3P);

^{195}Pt NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = -6109 (m, 3Pt);

IR (stato solido): ν $cm^{-1} = 2154$ ($C\equiv N$).

IR (CH_2Cl_2) ν $cm^{-1} = 2162$ ($C\equiv N$).

$\{Pt_3\}(CO)_2CC-Ph$ (**16**) - Il complesso è stato ottenuto secondo la procedura riportata in letteratura [78]. Sono stati disciolti 0.065 g (0.058 mmol) di $\{Pt_3\}(CO)_2Cl$ (**3**) in 15 mL di $NHEt_2$ distillata, a cui sono stati aggiunti 8 μ L (0.069 mmol) di fenilacetilene e 0.1 mg ($0.5 \cdot 10^{-3}$ mmol) di CuI. La miscela mantenuta sotto costante agitazione per una notte, è stata portata a secco per evaporazione a pressione ridotta. Il solido ottenuto, è stato ripreso con etere dietilico. Il sale formatosi è stato allontanato per filtrazione, mentre il filtrato è stato purificato per via cromatografica (gel di silice, *n*-esano) (0.056 g pari a 0.048 mmol, resa del 83%).

I dati IR ed NMR registrati sono risultati in accordo con i valori riportati in letteratura.

Analisi elementare: Calcolato per $C_{34}H_{59}O_2P_3Pt_3$: C 34.7%, H 5.1%. Trovato C 34.2%, H 4.9%.

$\{Pt_3\}(CN^tBu)_2CC-Ph$ (**18**) - Ad una soluzione in CH_2Cl_2 di $\{Pt_3\}(CO)_2CC-Ph$ (**16**) 0.030 g, 0.025 mmol) sono stati addizionati 5.7 $\cdot 10^{-3}$ mL (0.050 mmol) di *tert*-butil isonitrile. È stata osservata un'immediata variazione della colorazione della soluzione da marrone ad arancio-rossa. La miscela è stata mantenuta in agitazione per circa un'ora,

dopodiché i componenti volatili sono stati allontanati per evaporazione a pressione ridotta. Il solido arancione ottenuto è stato seccato alla pompa meccanica (0.027 g pari a 0.020 mmol, resa dell'81%).

Analisi elementare: Calcolato per $C_{42}H_{77}N_2P_3Pt_3$: C 39.2%, H 6.0%. Trovato C 38.9%, H 6.2%.

1H NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 7.34 (d, C_6H_5 , 1H); 7.21 (t, C_6H_5 , 2H); 7.07 (t, C_6H_5 , 2H); 1.62 (s, $CN-CH_3$, 18H); 1.42 (vt, $PC-CH_3$, 36H); 1.33 (d, $PC-CH_3$, 18H).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 131.4 (s, $CN-^tBu$); 130.5 (s, C_6H_5); 127.7 (s, C_6H_5); 127.3 (s, C_6H_5); 123.3 (s, C_6H_5); 117.8 (s, $Pt-C\equiv C$); 98.3 (s, $Pt-C\equiv C$); 57.2 (s, $CN-CCH_3$); 37.3 (s, $PC-CH_3$); 33.2 (s, $CN-CCH_3$); 29.9 (s, $PC-CH_3$);

^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 137.6 (d, $^2J_{PP} = 162.2$ Hz, 2P); 116.4 (t, $^2J_{PP} = 162.2$ Hz, 1P);

^{195}Pt NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = -5976 (ddd slargato, $^1J_{PPt} = 2001, 2023$ Hz, 2Pt); -6061 (dt, $^1J_{PPt} = 2241$ Hz, 1Pt).

IR (CH_2Cl_2) ν cm^{-1} = 2142 ($C\equiv N$); 2089 ($C\equiv C$).

$\{Pt_3\}(CO)_2CC-CC-TMS$ (**17**) Ad una soluzione di $\{Pt_3\}(CO)_2Cl$ (**3** 146 mg, 0.131 mmol) in 30 mL di $NHEt_2$ sono stati aggiunti 17 mg di $H-C\equiv C-C\equiv C-TMS$ (0.140 mmol) e 0.3 mg ($1 \cdot 10^{-3}$ mmol) di CuI . Dopo 18 ore di agitazione a temperatura ambiente il solvente è stato allontanato per evaporazione e il residuo marrone è stato purificato tramite cromatografia (gel di silice, n -esano/ $CH_2Cl_2 = 5 \div 1$). Sono stati ottenuti 123 mg di **17** (resa del 84 %).

Analisi elementare: Calcolato per $C_{33}H_{63}O_2P_3SiPt_3$: C 33.1%, H 5.3%. Trovato C 33.2%, H 5.5%.

1H NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 1.40 (vt, $^3J_{HP} + ^5J_{HP} = 7.6$ Hz, $C-CH_3$, 36H); 1.31 (d, $^3J_{HP} = 15.2$ Hz, $C-CH_3$, 18H); 0.05 (s, $Si-CH_3$, 9H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 174.8 (s, $Pt-C\equiv O$); 104.7 (s, $C\equiv C-Si$); 93.3 (s, $Pt-C\equiv C$); 85.4 (s, $Pt-C\equiv C$); 79.4 (s, $C\equiv C-Si$); 39.4 39.3 (s, $C-CH_3$); 33.9 (s, $PC-CH_3$); 0.6 (s, $Si-CH_3$).

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 159.1 (d, $^2J_{PP} = 126$ Hz, 2P); 108.4 (t, $^2J_{PP} = 126$ Hz, 1P).

^{195}Pt NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = -5774 (ddd, $^1J_{PPt} = 1854, 1817$ Hz, $^2J_{PPt} = 90.3$ Hz, 2Pt); -6033 (dt, $^1J_{PPt} = 2125$ Hz, $^2J_{PPt} = 100$ Hz, 1Pt).

IR (CH_2Cl_2) ν cm^{-1} = 2119 ($C\equiv C$); 2027 ($C\equiv O$).

$\{Pt_3\}(CN^tBu)_2CC-CC-TMS$ (**19**) - Sono stati disciolti 0.046 g (0.039 mmol) di $\{Pt_3\}(CO)_2CC-CC-TMS$ (**17**) in circa 2 mL di CH_2Cl_2 e vi sono stati addizionati $8.8 \cdot 10^{-3}$ mL (0.078 mmol) di *tert*-butil isonitrile. È stata osservata un'immediata variazione della colorazione della soluzione da marrone-verde a rossa. La miscela è stata lasciata in agitazione per 10 minuti, dopodiché i componenti volatili sono stati allontanati per evaporazione a pressione ridotta. Il residuo rosso scuro ottenuto è stato essiccato alla pompa meccanica (0.039 g pari a 0.030 mmol, resa del 76%).

Analisi elementare: Calcolato per $C_{41}H_{81}N_2SiP_3Pt_3$: C 37.6%, H 6.2%. Trovato C 37.9%, H 6.1%.

1H NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 1.59 (s, CN- CH_3 , 18H) 1.33 (vt, $^3J_{HP} + ^5J_{HP} = 7.3$ Hz, PC- CH_3 , 36H); 1.26 (d, $^3J_{HP} = 14.1$ Hz, PC- CH_3 , 18H); 0.19 (s, Si- CH_3 , 9H).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 127.2 (s, CN- tBu); 94.9 (s, Pt- $C\equiv C$); 88.2 (s, Pt- $C\equiv C$); 86.2 (s, $C\equiv C$ -Si); 57.5 (s, CN- CCH_3); 37.5 (s, PC- CH_3); 33.7 (s, CN- CCH_3); 30.5 (s, PC- CH_3); 0.6 (s, Si- CH_3).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 137.2 (d, $^2J_{PP} = 162$ Hz, 2P); 121.9 (t, $^2J_{PP} = 162$ Hz, 1P).

^{195}Pt NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = -5938 (ddd slargato, $^1J_{PPt} = 2198$ Hz 1954 Hz, 2Pt); -6098 (dt, $^1J_{PPt} = 2016$ Hz, 1Pt).

IR (CH_2Cl_2) ν cm^{-1} = 2146 ($C\equiv N$); 2106 ($C\equiv C$).

$\{Pt_3\}(CO)_2-(CC-C_6H_4-CC)-(CO)_2\{Pt_3\}$ (**20**) - Sono stati disciolti 0.200 g (0.180 mmol) di $\{Pt_3\}(CO)_2Cl$ (**3**) in circa 15 mL di $NHEt_2$ disareata, a cui sono stati aggiunti 0.012 g (0.095 mmol) di 1,4 - dietinilbenzene e 0.3 mg ($0.2 \cdot 10^{-2}$ mmol) di CuI. La miscela è stata mantenuta in agitazione, a temperatura ambiente, per una notte, in seguito è stata portata a secco per evaporazione a pressione ridotta. Il solido ottenuto, stabile all'aria, è stato ripreso con etere dietilico. Il sale formatosi è stato allontanato per filtrazione, mentre il filtrato è stato purificato per via cromatografica (gel di silice, *n*-esano/ $CH_2Cl_2 = 2 \div 1$). Sono stati ottenuti 0.254 g (0.112 mmol, resa del 62%) di **20** come solido marrone microcristallino.

Analisi elementare: Calcolato per $C_{62}H_{112}O_4P_6Pt_6$: C 32.7%, H 4.9%. Trovato C 32.9%, H 5.1%.

1H NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 7.21 (s, C_6H_4 , 4H); 1.42 (vt, $^3J_{HP} + ^5J_{HP} = 7.3$ Hz, C- CH_3 , 72H); 1.31 (d, $^3J_{HP} = 14.9$ Hz, C- CH_3 , 36H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 130.8 (s, C_6H_4); 39.2 (s, PC- CH_3); 30.2 (s, PC- CH_3).

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 166.5 (d, $^2J_{PP} = 128$ Hz, 2P); 94.9 (t, $^2J_{PP} = 128$ Hz, 1P).

^{195}Pt NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = -5731 (ddd, $^1J_{PPt} = 1905$ Hz 1826 Hz, $^2J_{PPt} = 79$ Hz, 2Pt), -6098 (dt, $^1J_{PPt} = 2130$ Hz, $^2J_{PPt} = 103$ Hz, 1Pt).

IR (CH_2Cl_2) ν cm^{-1} = 2103 ($C\equiv C$), 2022 ($C\equiv O$).

$\{Pt_3\}(CN^tBu)_2-(CC-C_6H_4-CC)-(CN^tBu)_2\{Pt_3\}$ (**22**) - Sono stati disciolti 0.023 g (0.010 mmol) di $\{Pt_3\}(CO)_2-(CC-C_6H_4-CC)-(CO)_2\{Pt_3\}$ (**20**) in circa 2 mL di CH_2Cl_2 , a cui sono stati addizionati $4.5 \cdot 10^{-3}$ mL (0.041 mmol) di *tert*-butil isonitrile. È stata osservata un'immediata variazione della colorazione della soluzione da marrone-verde ad arancio-rossa. La miscela è stata lasciata in agitazione per circa un'ora, dopodiché i componenti volatili sono stati allontanati per evaporazione a pressione ridotta. Il solido rosso-arancio ottenuto è stato seccato alla pompa meccanica (0.050 g pari a 0.008 mmol, resa dell' 80%).

Analisi elementare: Calcolato per $C_{78}H_{148}N_4P_6Pt_6$: C 37.5%, H 5.9%. Trovato C 37.3%, H 6.1%.

1H NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 7.19 (s, C_6H_4 , 4H); 1.62 (s, CN- CH_3 , 36H); 1.42 (vt, PC- CH_3 , 72H); 1.33 (d, PC- CH_3 , 36H).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 130.2 (s, CN- tBu); 128.1 (s, C_6H_4); 57.6 (s, CN- CCH_3); 37.4 (s, PC- CH_3); 33.3 (s, CN- CCH_3); 30.6 (s, PC- CH_3).

^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = 138.3 (d, $^2J_{PP} = 163$ Hz, 2P); 115 (t, $^2J_{PP} = 163$ Hz, 1P).

^{195}Pt NMR (CD_2Cl_2 , 293 K) δ (ppm) = -5971 (ddd slargato, $^1J_{PPt} = 2006$ Hz, 2012 Hz, 2Pt); -6058 (dt, $^1J_{PPt} = 2234$ Hz, 1Pt).

IR (CH_2Cl_2) ν cm^{-1} = 2142 ($C\equiv N$); 2086 ($C\equiv C$).

$\{Pt_3\}(CO)_2-(CC-CC)-(CO)_2\{Pt_3\}$ (**21**) - Ad una soluzione di $\{Pt_3\}(CO)_2Cl$ (**3** 55 mg, 0.049 mmol) in 20 mL di $NHEt_2$ sono stati aggiunti 1 mg (0.025 mmoli) di $H-C\equiv C-C\equiv C-H$ e 0.1 mg di CuI (0.5×10^{-3} mmoli). La soluzione è stata lasciata in agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. Per evaporazione a pressione ridotta del solvente, è stato ottenuto un solido marrone, che è stato purificato per via cromatografica (gel di silice, *n*-esano). Sono stati ottenuti 0.086 g (0.039 mmol) **21** con una resa dell'80%.

Analisi elementare: Calcolato per $C_{56}H_{108}O_4P_6Pt_6$: C 30.6%, H 4.9%. Trovato C 30.4%, H 4.8%.

1H NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 1.43 (vt, $^3J_{HP} + ^5J_{HP} = 7.3$ Hz, C- CH_3 , 72H); 1.31 (d, $^3J_{HP} = 14.9$ Hz, C- CH_3 , 36H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 175.6 (s, Pt- $C\equiv O$), 112.8 (s, Pt- $C\equiv C$), 67.8 (s, Pt- $C\equiv C$), 38.9, 38.7 (s, PC- CH_3), 33.5 (s, PC- CH_3).

^{31}P NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 175.5 (d, $^2J_{PP} = 131$ Hz, 2P), 87.6 (t, $^2J_{PP} = 131$ Hz, 1P).

^{195}Pt NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = -5663 (ddd, $^1J_{PPt} = 1877$ Hz, 1833 Hz, $^2J_{PPt} = 71$ Hz, 2Pt), -6143 (dt, $^1J_{PPt} = 2102$ Hz, $^2J_{PPt} = 113$ Hz, 1Pt).

IR (CH_2Cl_2) ν cm^{-1} = 2019 ($C\equiv O$).

$\{Pt_3\}(CN^tBu)_2-(CC-CC)-(CN^tBu)_2\{Pt_3\}$ (**23**) - Sono stati disciolti 0.034 g (0.015 mmol) di $\{Pt_3\}(CO)_2-(CC-CC)-(CO)_2\{Pt_3\}$ (**21**) in circa 2 mL di CH_2Cl_2 , a cui sono stati addizionati $0.9 \cdot 10^{-3}$ mL (0.062 mmol) di *tert*-butil isonitrile. È stata osservata un'immediata variazione della colorazione della soluzione da marrone-verde ad arancio-rossa. La miscela è stata lasciata in agitazione per circa un'ora, dopodiché i componenti volatili sono stati allontanati per evaporazione a pressione ridotta. Il solido rosso-arancio ottenuto è stato seccato alla pompa meccanica (0.030 g pari a 0.013 mmol, resa dell'86%).
Analisi elementare: Calcolato per $C_{72}H_{144}N_4P_6Pt_6$: C 35.7%, H 5.9%. Trovato C 36.0%, H 5.6%.

1H NMR ($CDCl_3$, 293 K) δ (ppm) = 1.72 (s, CN- CH_3 , 36H), 1.43 (vt, $^3J_{HP} + ^5J_{HP}$

= 6.3 Hz, C-CH₃, 72H); 1.33 (d, ³J_{HP} = 12 Hz, C-CH₃, 36H).

³¹C NMR (CDCl₃, 293 K) δ(ppm) = 129.8 (s, CN-^tBu), 99.3 (s, Pt-C≡C), 71.1 (s, Pt-C≡C), 37.6 (s, PC-CH₃), 33.7 (s, CNC-CH₃), 30.4 (s, PC-CH₃).

³¹P NMR (CDCl₃, 293 K) δ(ppm) = 145.4 (d, ²J_{PP} = 163 Hz, 2P); 115.5 (t, ²J_{PP} = 163 Hz, 1P).

¹⁹⁵Pt NMR (CDCl₃, 293 K) δ(ppm) = -5842 (ddd slargato, ¹J_{PtPt} = 2244 Hz 2022 Hz, 2Pt); -6015 (dt, ¹J_{PtPt} = 1998 Hz, 1Pt).

IR (CH₂Cl₂) ν cm⁻¹ = 2137 (C≡N); 2079 (C≡C).

5.5 Ossidazione Chimica

Tutte le prove sono state condotte all'interno di un tubo di Schlenk, seccato preventivamente in stufa a 115 °C, e mantenuto in atmosfera di azoto. I solventi impiegati sono stati distillati e conservati su setacci molecolari.

{Pt₃}(CN^tBu)₃CF₃SO₃ (**12**)CF₃SO₃ - Ad una soluzione rosa ottenuta sciogliendo 75 mg (0.053 mmol) di **12**)CF₃SO₃ in 2 mL di CH₂Cl₂, sono stati addizionati 14 mg (0.054 mmol) di AgCF₃SO₃. La soluzione è virata a viola e si è osservata la precipitazione di Ag metallico. La miscela è stata filtrata su celite e la soluzione portata a secco. È stato ottenuto un solido viola.

¹H NMR (CDCl₃, 293 K) δ(ppm) = 13.8 ppm (slargato);

IR (CH₂Cl₂) ν cm⁻¹ = 2192 (C≡N).

5.6 Determinazione strutturale

Tabella 5.1: Distanze ed angoli di legame nella struttura del complesso {Pt₃}(CN^tBu)₂-(CC-CC)-(CN^tBu)₂{Pt₃} (**23**).

Formula	C ₇₅ H ₁₅₀ Cl ₆ N ₄ P ₆ Pt ₆
Gruppo spaziale	C 2/c
Dimensioni Cella	a = 17.895(4) b = 24.931(6) c = 22.642(6)
Angoli Cella	α = 90.00 β = 103.057(3) γ = 90.00
Volume della Cella	9840.34
Z (molecole per cella)	4
R (%)	2.66

Appendice A

Voltammetria Ciclica

La voltammetria ciclica (VC), facente parte delle tecniche voltammetriche a scansione lineare, è indubbiamente uno dei metodi più semplici ed utili per una valutazione preliminare delle proprietà redox di una specie nonché della comunicazione elettronica tra centri remoti. Tale tecnica analitica consente la misurazione della corrente in funzione potenziale applicato ad un elettrodo stazionario, in condizioni di completa polarizzazione. Il potenziale, sotto forma di onda triangolare, viene fatto variare linearmente a velocità costante (solitamente compresa tra 20 mV s^{-1} e 100 V s^{-1}), da un valore iniziale E_i ad uno finale E_f , dopodiché la direzione di scansione viene invertita sino a che non viene raggiunto nuovamente il valore iniziale.

Nell'esperimento voltammetrico vengono utilizzati tre differenti elettrodi: l'*elettrodo di lavoro*, di materiale inerte (generalmente Pt, Au e Hg), sul quale avvengono i processi redox; l'*elettrodo di riferimento*, dal potenziale noto, come riferimento interno; ed infine l'*elettrodo ausiliario (o contro-elettrodo)*, generalmente una grata di Pt, che assicura che la corrente non passi nell'elettrodo di riferimento, impedendo così che il potenziale di quest'ultimo venga alterato.

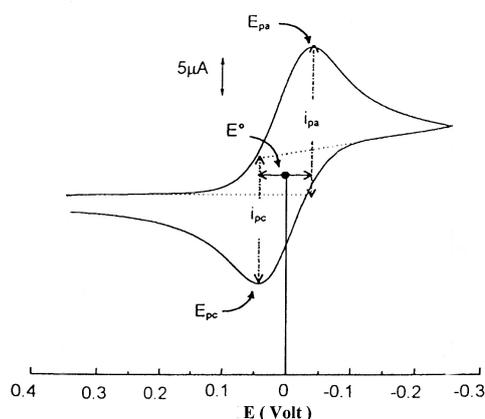


Figura A.1: Parametri comuni di un voltammogramma.

Il voltammogramma registrato, dalla forma caratteristica a doppia onda (una per il processo anodico, una per quello catodico), è ricco di informazioni termodinamiche e cinetiche del sistema redox in esame. I parametri più significativi da prendere in considerazione sono:

- E_{pc} : potenziale di picco catodico;
- E_{pa} : potenziale di picco anodico;
- I_{pc} : intensità della corrente al picco catodico;
- I_{pa} : intensità della corrente al picco anodico.

Attraverso l'esame del profilo voltammetrico e della sua variazione in funzione della velocità di scansione, la VC offre l'opportunità di comprendere il tipo di meccanismo con cui avviene la reazione e le sue caratteristiche di reversibilità.

Reversibilità chimica ed elettrochimica, pur non essendo equivalenti, sono strettamente correlate. Un generico processo viene definito *elettrochimicamente reversibile* quando la velocità del trasferimento elettronico è superiore a quella del trasporto di massa, così da conservare la coppia redox all'equilibrio nel corso della scansione di potenziale. Si tratta generalmente di processi che coinvolgono una riorganizzazione geometrica-strutturale, in seguito al trasferimento elettronico, modesta (*reversibilità chimica*).

Si parla, invece, di processi *elettrochimicamente irreversibili* quando la velocità del trasferimento elettronico è inferiore a quella del trasporto di massa. L'irreversibilità elettrochimica è collegata alla presenza di una grande barriera d'attivazione per il processo redox che, facilmente, può portare alla rottura del frammento originario con la formazione di nuove specie.

In tutti quei casi intermedi in cui le velocità dei due processi (trasferimento elettronico e trasporto di massa) siano paragonabili, si parla di *quasi-reversibilità*. Si tratta di processi caratterizzati da importanti riarrangiamenti molecolari, ma che non necessariamente danno decomposizione.

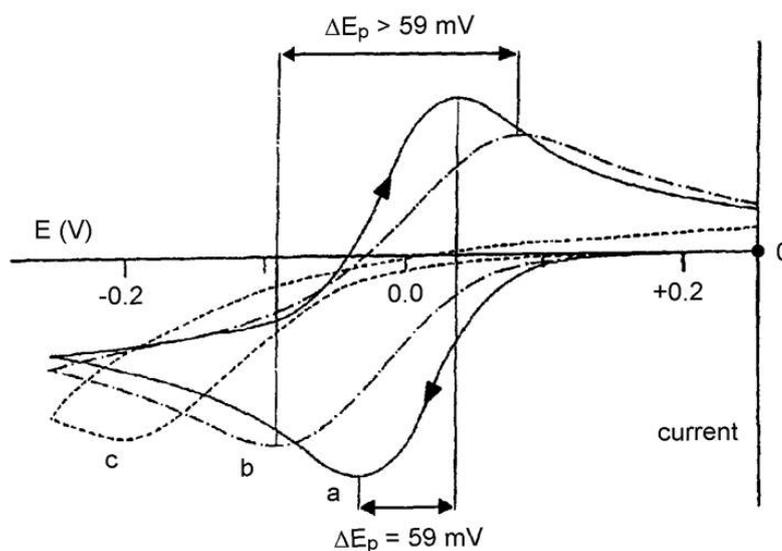


Figura A.2: Profili voltammetrici per un processo di riduzione dall'aspetto: a) reversibile, b) quasi-reversibile, c) irreversibile.

Per quel che concerne i parametri caratteristici di un voltammogramma è possibile parlare di reversibilità quando:

- la separazione tra il potenziale di picco catodico ed il potenziale di picco anodico (ΔE_p), a 25 °C, è pari a $59/n$ mV (n = numero di elettroni coinvolti nel processo redox),
- il potenziale del picco di andata (E_f) è indipendente dalla velocità di scansione,

- il rapporto tra la corrente del picco di andata (i_{pf}) e la radice della velocità di scansione ($v^{-1/2}$) rimane costante al variare della velocità di scansione,
- il rapporto i_{pa}/i_{pc} è costantemente pari ad 1.

Viceversa, un processo irreversibile è caratterizzato dall'assenza del picco di ritorno e del fatto che il potenziale del picco di andata (E_f) varia in funzione dalla velocità di scansione.

Nel caso di un processo quasi reversibile invece, questi valori cambiano con la velocità di scansione: il valore di ΔE_p cresce con la velocità di scansione; mentre il rapporto i_{pa}/i_{pc} rimane, comunemente, pari ad 1.

La tecnica VC consente di valutare, in sistemi nei quali i centri metallici sono separati da leganti coniugati, se tali centri siano tra loro in comunicazione elettronica o meno. Riportiamo, a titolo di esempio, il profilo voltammetrico relativo alla rimozione di due elettroni da un composto contenente due centri metallici M connessi da uno spaziatore organico.

In caso di comunicazione elettronica tra i due centri metallici, questo mostrerà due picchi distinti, E_{pa}^1 ed E_{pa}^2 , derivanti da due ossidazioni monoelettroniche successive (Fig.A.3, profilo b). La rimozione di un primo elettrone su uno dei due centri metallici causerà, infatti, una variazione della densità elettronica influenzando così, tramite il ponte organico, il potenziale d'ossidazione del secondo centro metallico, che si ossiderà a potenziali più elevati. In caso di assenza di comunicazione, il profilo ottenuto evidenzierà un unico picco, dovuto alla contemporanea ossidazione dei due centri metallici (Fig.A.3, profilo a).

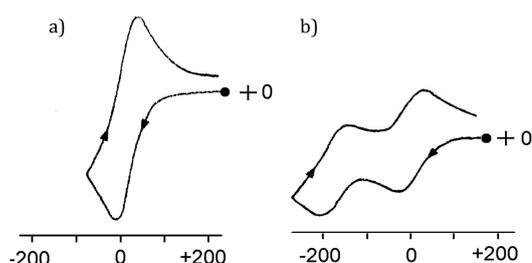
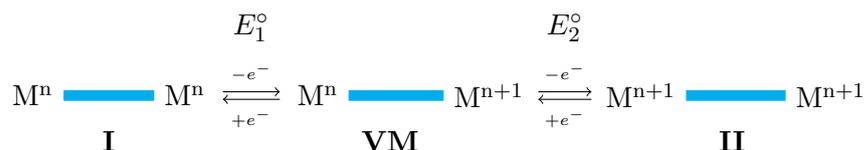


Figura A.3: Profilo voltammetrico di un composto dinucleare, in assenza (a) ed in presenza (b) di comunicazione elettronica.

L'entità della interazione fra i centri metallici viene in genere valutata attraverso la misura della costante di equilibrio K_{com} .

Nel caso del complesso dinucleare **I**, portato ad esempio nello Schema A.1, la rimozione di un elettrone da uno dei due centri metallici porta alla formazione di un complesso a valenza mista (**VM**), che in seguito subisce un'ulteriore ossidazione monoelettronica, generando la specie **II**.



Schema A.1: Equilibri dei processi redox per una generica specie "Mⁿ-spaziatore-Mⁿ".

Le specie I, II e VM sono correlate dall'equilibrio di comproporzione mostrato nello A.2, la cui costante, K_{com} , è funzione della differenza tra i potenziali dei due processi redox

riportati in figura ($\Delta E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$).

La concentrazione della specie a valenza mista VM tende a zero al diminuire del ΔE° e la comunicazione elettronica è efficiente quando si osservano valori elevati di ΔE° e, quindi, della K_{com} . In questi casi è in genere possibile isolare la specie VM anche per via chimica [93]



Schema A.2: Equilibrio di comproporzione per una generica specie "Mⁿ-spaziatore-Mⁿ".

$$K_{\text{com}} = \exp\left(\frac{\Delta E^\circ F}{RT}\right) \quad (\text{A.1})$$

Un'efficiente comunicazione elettronica lungo la struttura lineare è il risultato di molti fattori e dipende non solo dalle caratteristiche elettroniche del frammento organico e del frammento metallico, ma anche dal modo in cui essi interagiscono. È quindi impossibile definire spaziatori in assoluto più efficaci di altri; tuttavia i molti studi condotti su questi tipi di oligomeri hanno reso possibile evidenziare qualche tendenza generale:

- gli spaziatori organici insaturi, in particolare unità alchiliche o poliviniliche, si sono spesso dimostrati buoni conduttori per il trasferimento elettronico creando una rete π coniugata su tutta la molecola;
- il legame σ metallo-carbonio tra il ponte alchilico ed il centro metallico porta in genere ad un aumento della delocalizzazione elettronica rispetto alle connessioni ottenute attraverso un legame π [94];
- al progressivo aumento della lunghezza del ponte organico corrisponde una diminuzione del ΔE° , condizione che presuppone un indebolimento della comunicazione elettronica fra i centri metallici 86.a [95]. Questo andamento generale risulta però meno marcato in sistemi coniugati poli-enilici o poli-inilici.

Appendice B

SpettroElettrochimica

Le tradizionali tecniche analitiche elettrochimiche costituiscono metodi eccellenti sia per le determinazioni di concentrazioni e dati energetici sotto forma di potenziali redox, che per la delucidazione di meccanismi di reazione attraverso analisi cinetiche. Tuttavia, spesso, queste tecniche da sole non sono sufficienti per l'identificazione di specie ignote formatesi come intermedi o prodotti nel corso di una reazione redox. Pertanto la possibilità di poter utilizzare ulteriori, nonché eventualmente anche più specifiche, caratteristiche fisiche delle molecole per monitorare i processi elettrodici, sia in condizioni dinamiche che di equilibrio, ha generato enormi sforzi nello sviluppo e messa a punto di tecniche spettroelettrochimiche [96].

L'impulso decisivo all'affermazione della spettroelettrochimica (SEC) è stato fornito dalla disponibilità, a partire dalla fine degli anni '50, di elettrodi trasparenti otticamente (OTE) che hanno consentito di effettuare misure spettroscopiche direttamente attraverso l'elettrodo (*in-situ*) [97]. L'ossido di stagno drogato con indio è uno dei materiali più utilizzati per avere trasparenza ottica in spettroscopia IR ed UV-Vis, mentre più recentemente sono stati messi a punto elettrodi costituiti da film di diamante drogato con boro i quali permettono ampi range di potenziali scansionabili, inerzia in ambienti chimicamente aggressivi e biocompatibilità. Una strategia alternativa all'utilizzo di elettrodi trasparenti è data da conduttori nobili sotto forma di griglie o garze sottili [98]. Le celle impiegate comunemente sino alla fine degli anni '60 avevano tempi di risposta variabili da circa 10 s sino anche ad alcuni minuti perciò, spesso, processi etichettati come chimicamente reversibili sulla scala dei tempi della voltammetria ciclica potevano risultare meno o quasi reversibili nel lungo intervallo necessario all'esperimento spettroelettrochimico. Tuttavia il tempo di risposta è stato ridotto grazie all'introduzione di celle in cui lo spessore dello strato dell'elettrolita attorno all'elettrodo di lavoro è ristretto (Fig. B.1).

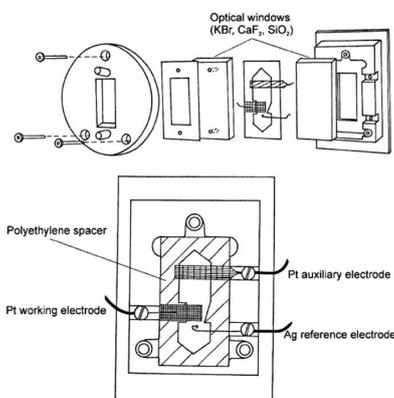


Figura B.1: Schema di una cella OTTLE (optically transparent thin-layer electrode) per misure nelle regioni UV-Vis, NIR e IR.

Un'ulteriore attenzione al fine di una comparazione dei risultati ricavati da voltammetria ciclica e spettroelettrochimica riguarda le concentrazioni: per quest'ultima, infatti, devono essere più elevate per evitare problemi d'intensità insufficienti.

I metodi spettroscopici applicati congiuntamente all'elettrochimica sono numerosi, sicuramente tra i più comuni troviamo le spettroscopie di assorbimento nelle regioni UV-Vis, NIR, IR, la spettroscopia Raman, le risonanze magnetiche ESR o NMR, ma anche la spettroscopia di assorbimento dei raggi X, e luminescenza in UV-Vis.

Nel corso delle ultime decadi la spettroelettrochimica si è andata affermando come strumento efficace nel seguire processi elettrochimici e nella simultanea raccolta di dati identificativi dei prodotti elettrogenati. Sono state messe a punto numerose configurazioni per le celle impiegate con differenti gradi di sofisticatezza, soluzioni ingegnose hanno permesso di adeguare la cella ai vari requisiti sperimentali, come la rigorosa esclusione di umidità ed aria, un controllo più accurato del potenziale, la capacità di condurre misure a differenti temperature, specialmente basse, o geometrie di cella speciali per adattarsi allo spettrometro desiderato. [99]

I motivi per cui si ricorre alla spettroelettrochimica possono essere diversi e si estendono ben oltre la semplice raccolta di dati spettroscopici delle specie elettrogenate. Possono riguardare: l'identificazione del reale sito coinvolto nel processo di trasferimento elettronico all'interno di una molecola con due o più costituenti redox attivi con potenziali d'ossidazione o riduzione simili, ma proprietà differenti delle rispettive forme ossidate e ridotte; oppure l'ottenimento di informazioni circa la forza dell'accoppiamento elettronico fornito dal ponte all'interno di molecole in cui metà redox attive, identiche o simili, sono collegate da spaziatori. La spettroelettrochimica consente inoltre di variare, in maniera reversibile, proprietà elettroniche di un legante o sostituyente redox attivo in alcuni punti della molecola e contemporaneamente monitorare i cambiamenti spettroscopici.

Tra le problematiche più comuni legate all'analisi spettroelettrochimica vi sono: la difficoltà nel rilasciare o mantenere un'uniforme distribuzione corrente-potenziale all'interno di una cella a strato sottile in cui si hanno, spesso, separazioni notevoli tra gli elettrodi; la richiesta in alcuni casi di un tempo di elettrolisi lungo per convertire tutto il reagente di partenza; la possibilità che l'elettrolita di supporto od il solvente interferiscano nell'identificazione degli intermedi e la difficoltà a lavorare a basse temperature [100]. Nonostante ciò, rispetto all'ossidazione chimica la spettroelettrochimica mostra i seguenti vantaggi: elimina il problema del trasferimento del campione nella cella spettroscopica, consente di individuare ed acquisire informazioni strutturali anche su intermedi con tempo di vita breve e soprattutto consente la diretta correlazione di dati spettroscopici ed elettrochimici in funzione del tempo e del potenziale [101].

B.0.1 Spettroeleetrochimica di complessi organometallici ricchi di carbonio

Una delle questioni centrali nella maggior parte dei lavori pubblicati è il modo in cui il trasferimento elettronico influenza il legame all'interno della molecola. I cambiamenti osservati negli spettri vibrazionali od elettronici riflettono l'alterata distribuzione elettronica e, considerando valida l'approssimazione per cui il processo redox coinvolga principalmente gli orbitali di frontiera HOMO-LUMO, l'esperienza spettroeleetrochimica può venire utilizzato per la mappatura dei cosiddetti orbitali redox [102]. Queste indagini sono particolarmente interessanti per i composti che presentano legami altamente delocalizzati, di cui fanno parte i composti organometallici ricchi di carbonio, in cui il centro metallico è legato direttamente con un legame singolo o multiplo metallo-carbonio a leganti organici insaturi, coniugati o cumulati.

Buona parte del lavoro su complessi di o polimetallici con leganti ricchi di carboni insaturi o coniugati è motivato dall'abilità di questi leganti di fornire efficienti percorsi per interazioni elettroniche (comunicazione) tra i gruppi terminali redox attivi. Questo li rende interessanti candidati per fili molecolari e, in un contesto più ampio, come costituenti di dispositivi miniaturizzati nel campo emergente dell'elettronica molecolare 3.c [103].

Ponti a catena corta oligo-inilici sono particolarmente popolari perché coniugano, in maniera altamente favorevole, convenienti vie d'accesso, efficiente delocalizzazione elettronica attraverso due sistemi π ortogonali indipendentemente dall'angolo di torsione tra le singole sub-unità ed un effettivo controllo della durata del trasferimento elettronico. Ponti oligo-enilici, sebbene meno comuni, sono in grado di fornire anche una migliore delocalizzazione elettronica, grazie ad un miglior match tra gli orbitali del metallo e quelli del ponte [104]. In sistemi così altamente coniugati, la differenziazione tra i gruppi terminali redox attivi ed il ponte diventa quasi arbitraria, se non impossibile. La ragione alla base di ciò sta nel fatto che gli spaziatori contribuiscono in maniera significativa agli orbitali di frontiera, costituendo così una parte integrante dell'orbitale redox direttamente coinvolto nel processo di trasferimento elettronico. [105]

La capacità dello spaziatore di trasmettere informazioni elettroniche tra i siti redox terminali viene spesso comprovata attraverso l'elettrochimica. Il parametro d'interesse è lo splitting dei potenziali a mezz'onda tra processi redox consecutivi, $\Delta E_{1/2}$. Generalmente questo aumenta man mano che le interazioni elettroniche attraverso il ponte divengono più forti. I potenziali e le loro differenze dipendono, tuttavia, da una certa varietà di fattori tra cui la stabilizzazione elettronica di stati a valenza mista e questi contributi spesso dominano lo splitting di potenziale osservato [106]. Ovviamente perciò è ben auspicabile una misura maggiormente diretta e meno ambigua dell'estensione della delocalizzazione elettronica all'interno di questi sistemi.

Robin e Day distinsero tali sistemi in base al grado di delocalizzazione elettronica in tre classi [107]:

- Classe I, sistemi caratterizzati da siti redox essenzialmente non interagenti: ogni singola sub-unità si comporta come in un simile analogo mononucleare nel corrispondente stato d'ossidazione;
- Classe II, le specie formalmente ossidate o ridotte acquistano già le proprietà dell'altro stato redox: la velocità del trasferimento elettronico intramolecolare è comunque troppo bassa per renderli veramente equivalenti;

- Classe III, sistemi in cui anche la più rapida prova spettroscopica non riesce a distinguere siti redox chimicamente equivalenti nello stato a valenza mista, vengono denominati come intrinsecamente delocalizzati.

Sistemi appartenenti a quest'ultima classe mostrano la comparsa di una caratteristica banda di trasferimento di carica intervalenza nella regione del vicino infrarosso. La forma, l'energia, l'intensità, la dipendenza dal solvente di questa banda permettono la determinazione del potenziale d'accoppiamento elettronico V_{AB} ed il parametro d'interazione α . Entrambe sono misure quantitative del grado di interazione elettronica tra i due siti [108].

Appendice C

Caratterizzazione di cluster di platino mediante spettroscopia NMR dei nuclei ^{31}P , ^{195}Pt , ^1H .

I composti sintetizzati durante questo lavoro di tesi sono costituiti da tre centri di platino con leganti al fosforo, pertanto le spettroscopie NMR di ^{31}P e ^{195}Pt (unite alle classiche risonanze magnetiche dei nuclei ^{13}C e ^1H) si sono dimostrate particolarmente utili come strumento di indagine.

Il nucleo ^{31}P ($I = \frac{1}{2}$, abbondanza isotopica = 100%) risuona in un campo di frequenze molto esteso (550 ÷ -500 ppm rispetto ad H_3PO_4), fornendo segnali generalmente molto stretti che consentono una buona risoluzione. È possibile distinguere fosfine e fosfuri in quanto risuonano in regioni differenti dello spettro. Le fosfine alchiliche od ariliche, coordinate, risuonano nella zona da +70 a -50 ppm e, in genere, a campi più bassi rispetto alle fosfine libere (+10 ÷ -70 ppm). I segnali dei fosfuri, invece, possono spostarsi: a campi molto bassi (450 ÷ 40 ppm) quando si trovano a ponte fra due centri metallici uniti da legame M-M od a campi alti (-50 ÷ 150 ppm) in assenza di tale legame.

Il chemical shift fornisce indicazioni qualitative sul tipo di fosforo in questione (fosfina o fosfuro), la molteplicità del segnale indica il numero di altri nuclei ^{31}P (od altri NMR attivi) accoppiati ad esso. Le costanti di accoppiamento dipendono dagli angoli diedri di legame, consentendo così di ricavare informazioni sul tipo di geometria del complesso e d'individuare le posizioni relative di tali nuclei all'interno del complesso.

Poiché vi è una grande differenza nelle costanti di accoppiamento $^2J_{\text{PP}cis}$ e $^2J_{\text{PP}trans}$ (rispettivamente 0 ÷ 100 Hz e 100 ÷ 300 Hz), a parità di molteplicità del segnale, la distanza tra le linee dei multipletti indica con chiarezza le posizioni relative dei nuclei. L'accoppiamento con i nuclei protonici porta ad uno slargamento del segnale ed i corrispondenti valori delle costanti d'accoppiamento $^1J_{\text{P-H}}$ vengono generalmente determinate con maggiore precisione dallo spettro del nucleo protonico.

Nel nostro caso gli spettri al fosforo sono complicati dalla presenza di atomi di ^{195}Pt ($I = \frac{1}{2}$, abbondanza isotopica = 33.7%). Nel caso più semplice, quello di una specie mononucleare, questa è presente per il 33.8% come specie di ^{195}Pt (*isotopomero A*) e per il restante 66.2% come specie di platino inattivo all' NMR (*isotopomero B*). Nello spettro si distinguono un segnale centrale (*isotopomero B*) ed una coppia di satelliti dovuti all'accoppiamento con il ^{195}Pt (*isotopomero A*): l'area rappresenta rispettivamente il 66.2% e il 33.8% dell'area totale. Le costanti di accoppiamento P-Pt in composti mononucleari,

nei quali due nuclei sono sempre direttamente legati, sono molto grandi in valore assoluto ($^1J_{P-Pt} = 1000 \div 5000$ Hz) e molto più grandi delle costanti di accoppiamento P-P ($J_{P-P} < 500$ Hz); questo fa sì che i satelliti dovuti all'isotopomero contenente ^{195}Pt siano in genere ben separati dal segnale centrale più intenso dovuto all'isotopomero con Pt NMR inattivo.

Per i complessi polinucleari la situazione si complica: in questo caso, infatti, si possono avere nuclei di fosforo direttamente legati al ^{195}Pt , o separati da esso da due o più legami; per questi ultimi i valori delle J_{P-Pt} decrescono rapidamente (per esempio $^2J_{P-Pt} = 0 \div 300$ Hz) ed il segnale centrale con i satelliti possono risultare sovrapposti. Lo spettro al fosforo è notevolmente più complicato di quello dato da un sistema mononucleare ma, proprio per questo, è in grado di dare più informazioni. Per esempio, oltre al valore di chemical shift, anche le costanti di accoppiamento J_{P-Pt} danno indicazioni utili per valutare se l'atomo di fosforo è legato a ponte o terminale.

In figura C.1 sono mostrati gli spettri $^{31}P\{^1H\}$ NMR osservabili nel caso, relativamente semplice, in cui si abbia un solo atomo di fosforo legato ad un sistema dinucleare di platino. Si possono distinguere tre casi in cui, rispettivamente, il fosforo è legato:

- a) a ponte tra due atomi di platino chimicamente e magneticamente equivalenti;
- b) a ponte tra due atomi di platino diversi fra loro;
- c) terminale su uno dei due atomi di platino.

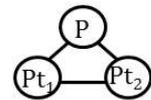
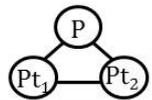
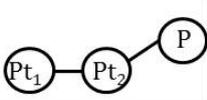
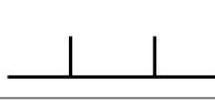
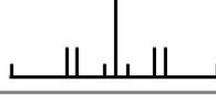
Frammento Isotopomero	a) 	b) 	c) 
A 43,8 % Pt_1-Pt_2			
B 22,4 % $^{195}Pt_1-Pt_2$			
C 22,4 % $Pt_1-^{195}Pt_2$			
D 11,4 % $^{195}Pt_1-^{195}Pt_2$			
Spettro Finale			
Intensità Relative	1:8:18:8:1	1:4:4:1:16:1:4:4:1	1:4:1:4:16:4:1:4:1

Figura C.1: Sottospettri dovuti ai differenti isotopomeri e spettro finale ($^{31}P\{^1H\}$) di un complesso dinucleare di platino con un solo legante fosforo.

Nei casi (a) e (b) il nucleo di fosforo si accoppia con entrambi i centri metallici con una costante relativamente grande; i satelliti più intensi, dovuti agli isotopomeri B e C, sono quindi due doppietti (che coincidono nel caso (a) con ${}^1J_{P-Pt_1} = {}^1J_{P-Pt_2}$), con linee ben distanziate dal segnale centrale. I deboli satelliti dovuti all'isotopomero D completano il segnale, che nel caso (a) appare nel suo complesso come un quintupletto (rapporto di intensità circa 1:8:18:8:1 $J_{\text{apparente}} = \frac{{}^1J_{P-Pt}}{2}$).

Il caso (b) è leggermente complicato dalla non equivalenza delle due ${}^1J_{P-Pt}$, ma nel suo complesso ricorda da vicino il quintupletto osservato nel caso (a): in totale si osservano nove linee, in rapporto di intensità circa 1:4:4:1:16:1:4:4:1.

Nel caso (c), invece, i satelliti più intensi, dati dagli isotopomeri B e C, sono caratterizzati da una grande ${}^1J_{P-Pt}$ e da una piccola ${}^2J_{P-Pt}$; si ha quindi un doppietto intenso molto vicino al segnale centrale ed un altro doppietto più distante, di uguale intensità, ben separato. Le linee di quest'ultimo sono affiancate dai deboli satelliti dovuti all'isotopomero meno abbondante D. Il segnale appare nel suo insieme come un triplo tripletto con nove linee di intensità relativa circa 1:4:1:4:16:4:1:4:1.

Anche gli spettri ${}^{195}\text{Pt}$ NMR di specie polinucleari risultano estremamente utili. Il range di chemical shift è di circa 13000 ppm quindi i segnali sono di solito ben separati. È difficile, tuttavia, prevedere in quale zona dello spettro cadranno i segnali e non è possibile formulare regole di validità generale che correlino il chemical shift al numero ed al tipo di leganti che si trovano sull'atomo metallico. Un'indicazione approssimativa si può ottenere unicamente dall'esame di dati di letteratura su spettri di composti con struttura analoga a quelli in esame. In ogni caso lo spettro ${}^{195}\text{Pt}$ NMR offre il vantaggio di fornire un numero limitato di segnali ben separati.

Nell'interpretazione dello spettro risultano utili le varie ${}^1J_{L-Pt}$. Molto importanti sono anche le ${}^1J_{Pt-Pt}$ che spesso sono correlate al grado di legame metallo - metallo: l'andamento generale dimostra infatti che grandi valori ${}^1J_{Pt-Pt}$ (1000 ÷ 9000 Hz) sono associabili a interazioni di legame M-M. D'altra parte, essendo questa una regolarità non sempre osservata, la questione della presenza o meno del legame M-M deve essere affrontata con l'impiego di altre tecniche.

Gli spettri NMR di ${}^{31}\text{P}$ e ${}^{195}\text{Pt}$ dei composti oggetto di studio sono la risultante della somma di otto differenti isotopomeri con diverso contenuto di ${}^{195}\text{Pt}$.

La composizione e l'abbondanza di ciascun isotopomero vengono riportate in figura C.2. I cluster trinucleari preparati in questo lavoro di tesi mostrano spettri ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} {}^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ dall'aspetto caratteristico, conforme con il sistema di spin AA'MXX'Y (AA' = P₁P₃, M = P₂, XX' = Pt₂Pt₃, Y = Pt₁), definito da quattro valori di chemical shift e da nove costanti di accoppiamento.

Gli spettri del nucleo ${}^{31}\text{P}$ mostrano due segnali in cui i picchi centrali, dovuti all'*isotopomero A*, sono un doppietto ed un tripletto conformemente con la presenza di due nuclei di fosforo equivalenti (P₁, P₃) accoppiati ad un terzo (P₂). Ogni segnale è affiancato dai satelliti legati agli *isotopomeri B-H*. I satelliti più intensi sono quelli dovuti agli *isotopomeri B-C* con abbondanza totale 29.6% [sistema di spin AA'MX, AA' = P₁, P₃, M = P₂, X = Pt₂ (in **B**), o Pt₃ (in **C**)]. La parte M può essere analizzata come approssimazione del primo

ordine e fornisce un doppietto di tripletti, mentre la parte A non può essere considerata del primo ordine. Il sottospettro del primo ordine legato all'*isotopomero D* (sistema di spin A_2MX , $A = P_1, P_3$, $M = P_2$, $X = Pt_1$; 14,8%) consta di un doppietto di doppietti (parte A) e di un doppietto di tripletti (parte M). Infine il segnale è completato dalla presenza di deboli satelliti dovuti agli *isotopomeri E-H*.

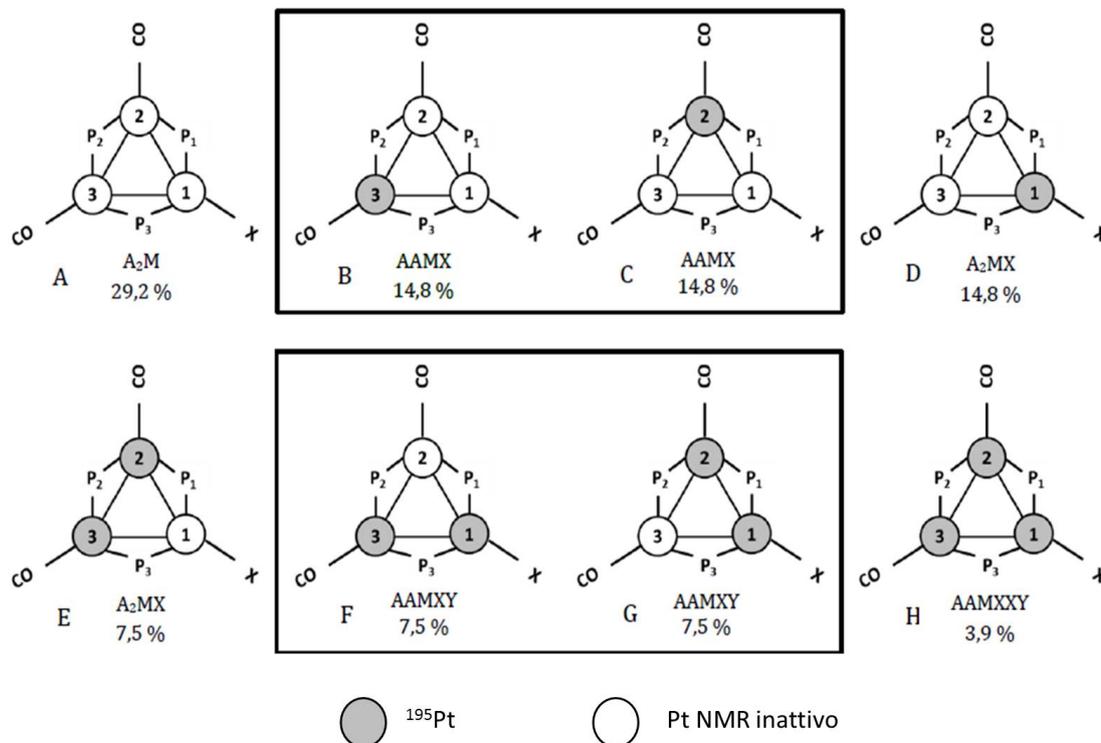


Figura C.2: Isotopomeri del cluster trinucleare.

Gli spettri $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR mostrano due segnali rispettivamente un doppietto di doppietti (dovuto agli *isotopomeri B e C*) corrispondente ai nuclei magneticamente equivalenti $Pt_1 Pt_3$ ed un doppietto di tripletti (dovuto all' *isotopomero D*); in più ogni segnale è complicato dalla presenza di segnali più deboli legati agli *isotopomeri E-H* meno abbondanti.

Generalmente δ_P e δ_{Pt} , nonché numerose delle nove costanti di accoppiamento che determinano la forma degli spettri NMR dei nuclei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$, possono essere ottenute direttamente dagli spettri, le restanti possono essere ricavate, in maniera relativamente semplice, servendosi di programmi di simulazione.

Unitamente agli spettri NMR di fosforo e platino, anche le risonanze magnetiche del nucleo ^1H contribuiscono a fornire importanti informazioni strutturali, specie quando due nuclei di P, con sostituenti alchilici che presentano protoni legati ai carboni α o β ($R = \text{Me}, ^t\text{Bu}$), sono coordinati allo stesso centro di platino (sia per sistemi mononucleari che polinucleari).

Se i due nuclei di fosforo si trovano in posizione *cis* o *pseudo-cis* (angolo $\widehat{\text{PMP}} \sim 90^\circ$, fig C.3) lo spettro ^1H NMR appare come un doppietto per l'accoppiamento del protone al-

chilico con il solo fosforo cui l'alchile è direttamente legato (${}^2J_{\text{H-P}}$ se $\text{R} = \text{Me}$, ${}^3J_{\text{H-P}}$ se $\text{R} = {}^t\text{Bu}$).

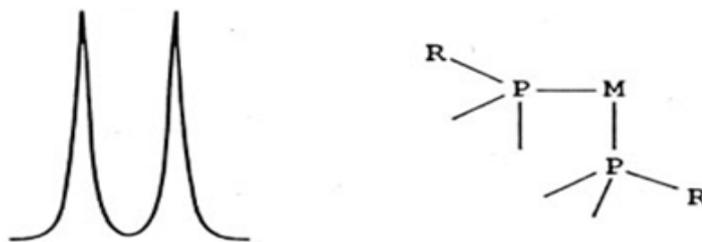


Figura C.3: Segnale dei protoni alchilici all'interno dello spettro ${}^1\text{H}$ NMR in sistemi *cis* o *pseudo-cis*.

Se invece i due nuclei di fosforo sono in *trans* o *pseudo-trans* (angolo $\widehat{\text{PMP}} \sim 180^\circ$ fig C.4) la costante di accoppiamento fosforo-fosforo diventa grande tanto da influenzare lo spettro ${}^1\text{H}$ NMR dei protoni alchilici. In tal caso lo spettro appare come un tripletto, che viene chiamato *tripletto virtuale*; la separazione tra i picchi del tripletto non fornisce il valore di una singola costante di accoppiamento ma la somma degli accoppiamenti tra i protoni alchilici e i due atomi di fosforo (${}^2J_{\text{H-P}} + {}^4J_{\text{H-P}}$ se $\text{R} = \text{Me}$ e ${}^3J_{\text{H-P}} + {}^5J_{\text{H-P}}$ se $\text{R} = {}^t\text{Bu}$).

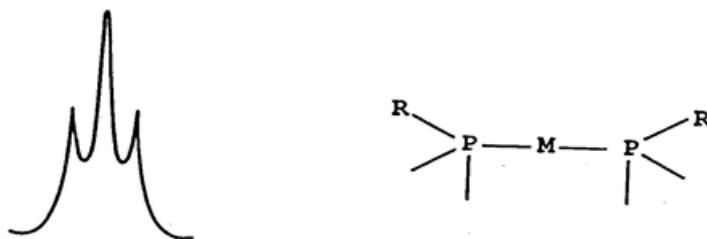


Figura C.4: Segnale dei protoni alchilici all'interno dello spettro ${}^1\text{H}$ NMR in sistemi *trans* o *pseudo-trans*.

Infine ad una disposizione spaziale dei due nuclei di fosforo con un angolo $\widehat{\text{PMP}}$ compreso fra 90° e 180° (Fig. C.5) corrispondono costanti di accoppiamento fosforo-fosforo di valore intermedio e, nello spettro per i protoni alchilici, andamenti intermedi tra un doppietto ed un tripletto virtuale. Anche in questo caso la separazione tra i picchi è la somma degli accoppiamenti tra i protoni e i due atomi di fosforo (${}^2J_{\text{H-P}} + {}^4J_{\text{H-P}}$ se $\text{R} = \text{Me}$ e ${}^3J_{\text{H-P}} + {}^5J_{\text{H-P}}$ se $\text{R} = {}^t\text{Bu}$).

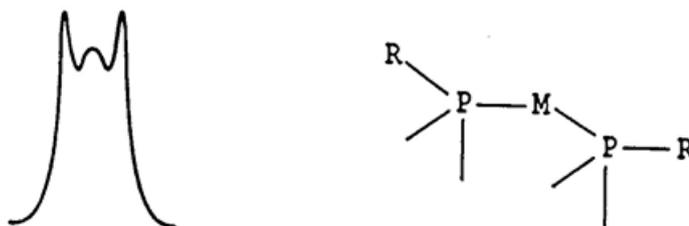


Figura C.5: Segnale dei protoni alchilici all'interno dello spettro ${}^1\text{H}$ NMR in sistemi intermedi.

Bibliografia

- [1] a) Choi, M.-S., Yamazaki, T., Yamazaki, I., and Aida, T. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **43**(2), 150–8 (2004); b) Hof, F., Craig, S. L., Nuckolls, C., and Rebek Jr., J. *Angewandte Chemie International Edition* **41**(9), 1488–1508 (2002); c) Seidel, S. R. and Stang, P. J. *Accounts of chemical research* **35**(11), 972–83 (2002); d) Swiegers, G. F. and Malefetse, T. J. *Chemical reviews* **100**(9), 3483–3538 (2000); e) Schwab, P. F. H., Levin, M. D., and Michl, J. *Chemical reviews* **99**(7), 1863–1934 (1999); f) Newkome, G. R., He, E., and Moorefield, C. N. *Chemical reviews* **99**(7), 1689–1746 (1999); g) Müller, A. and Kögerler, P. *Coordination Chemistry Reviews* **182**(1), 3–17 (1999).
- [2] a) Robertson, N. and McGowan, C. A. *Chemical Society Reviews* **32**(2), 96–103 (2003); b) Janiak, C. *Dalton Trans.* **0**(14), 2781–2804 (2003); c) Jimenez-Molero, M. C., Dietrich-Buchecker, C., and Sauvage, J.-P. *Chem. Commun.* **0**(14), 1613–1616 (2003); d) *Accounts of Chemical Research* **34**(6), 409 (2001); e) Holliday, B. J. and Mirkin, C. A. *Angewandte Chemie International Edition* **40**(11), 2022–2043 (2001); f) Gust, D., Moore, T. A., and Moore, A. L. *Accounts of Chemical Research* **34**(1), 40–48 (2001); g) Balzani, V., Credi, A., Raymo, F. M., and Stoddart, J. F. *Angewandte Chemie International Edition* **39**(19), 3348–3391 (2000).
- [3] a) Szafert, S. and Gladysz, J. A. *Chemical Reviews* **103**(11), 4175–4206 (2003); b) Stott, T. L. and Wolf, M. O. *Coordination Chemistry Reviews* **246**(1–2), 89–101 (2003); c) Paul, F. and Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **180**, 431 (1998).
- [4] a) Xu, G.-L., Zou, G., Ni, Y.-H., DeRosa, M. C., Crutchley, R. J., and Ren, T. *Journal of the American Chemical Society* **125**(33), 10057–10065 (2003); b) Cotton, F. A., Lin, C., and Murillo, C. A. *Accounts of Chemical Research* **34**(10), 759–771 (2001); c) Chisholm, M. H. *Accounts of Chemical Research* **33**(1), 53–61 (2000); d) Wong, K.-T., Lehn, J.-M., Peng, S.-M., and Lee, G.-H. *Chem. Commun.* **0**(22), 2259–2260 (2000); e) Irwin, M. J., Jia, G., Vittal, J. J., and Puddephatt, R. J. *Organometallics* **15**(25), 5321–5329 (1996).
- [5] a) Tsao, T.-B., Lee, G.-H., Yeh, C.-Y., and Peng, S.-M. *Dalton Trans.* **0**(8), 1465–1471 (2003); b) Berry, J. F., Albert Cotton, F., and Murillo, C. A. *Dalton Trans.* **0**(15), 3015–3021 (2003); c) Bera, J. K. and Dunbar, K. R. *Angewandte Chemie International Edition* **41**(23), 4453–4457 (2002).
- [6] a) Kim, D. and Osuka, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **107**(42), 8791–8816 (2003); b) Holten, D., Bocian, D. F., and Lindsey, J. S. *Accounts of Chemical Research* **35**(1), 57–69 (2002); c) Toma, H. E. and Araki, K. *Coordination Chemistry Reviews* **196**(1), 307–329 (2000).

- [7] a) Peng, Z. *Angewandte Chemie International Edition* **43**(8), 930–935 (2004); b) Zeng, H., Newkome, G. R., and Hill, C. L. *Angewandte Chemie International Edition* **39**(10), 1771–1774 (2000); c) Hagrman, P. J., Hagrman, D., and Zubieta, J. *Angewandte Chemie International Edition* **38**(18), 2638–2684 (1999).
- [8] Chow, H.-F., Leung, C.-F., Li, W., Wong, K.-W., and Xi, L. *Angewandte Chemie International Edition* **42**(40), 4919–4923 (2003).
- [9] a) Wedge, T. J., Herzog, A., Huertas, R., Lee, M. W., Knobler, C. B., and Hawthorne, M. F. *Organometallics* **23**(3), 482–489 (2004); b) Yao, H., Sabat, M., Grimes, R. N., Zanello, P., and de Biani, F. *Organometallics* **22**(13), 2581–2593 (2003); c) Fox, M. A., Paterson, M. A. J., Nervi, C., Galeotti, F., Puschmann, H., Howard, J. A. K., and Low, P. J. *Chem. Commun.* **0**(17), 1610–1611 (2001); d) Batsanov, A. S., Fox, M. A., Howard, J. A. K., MacBride, J., and Wade, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **610**(1–2), 20–24 (2000); e) Mazal, C., Paraskos, A. J., and Michl, J. *The Journal of Organic Chemistry* **63**(7), 2116–2119 (1998); f) Jiang, W., Harwell, D. E., Mortimer, M. D., Knobler, C. B., and Hawthorne, M. F. *Inorganic Chemistry* **35**(15), 4355–4359 (1996).
- [10] Lee, K., Song, H., and Park, J. T. *Accounts of chemical research* **36**(1), 78–86 (2003).
- [11] Zanello, P. and Fabrizi De Biani, F. *Bimetallic Effects on the Redox Activity of Transition-Metal Carbonyl Clusters*, 1104–1136. Wiley-VCH Verlag GmbH (2008).
- [12] a) Choualeb, A., Braunstein, P., Rosé, J., and Welter, R. *Inorganic Chemistry* **43**(1), 57–71 (2004); b) Roland, B. K., Selby, H. D., Cole, J. R., and Zheng, Z. *Dalton Trans.* **0**(22), 4307–4312 (2003); c) Akita, M., Sakurai, A., Chung, M.-C., and Moro-oka, Y. *Journal of Organometallic Chemistry* **670**(1–2), 2–10 (2003); d) Zhu, B.-H., Hu, B., Zhang, W.-Q., Zhang, Y.-H., Yin, Y.-Q., and Sun, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **681**(1–2), 275–279 (2003); e) Bruce, M. I., Smith, M. E., Zaitseva, N. N., Skelton, B. W., and White, A. H. (2003); f) Westmeyer, M. D., Massa, M. A., Rauchfuss, T. B., and Wilson, S. R. *Journal of the American Chemical Society* **120**(1), 114–123 (1998); g) Wing-Sze Hui, J. and Wong, W.-T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **0**(14), 2445–2450 (1997).
- [13] a) Imhof, D., Burckhardt, U., Dahmen, K.-H., Joho, F., and Nesper, R. *Inorganic Chemistry* **36**(9), 1813–1820 (1997); b) Wing-Wah Yam, V., Kit-Mai Fung, W., and Cheung, K.-K. *Chem. Commun.* **0**(10), 963–964 (1997); c) Osella, D., Milone, L., Nervi, C., and Ravera, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **488**(1–2), 1–7 (1995); d) Jensen, M. P., Phillips, D. A., Sabat, M., and Shriver, D. F. *Organometallics* **11**(5), 1859–1869 (1992); e) Worth, G. H., Robinson, B. H., and Simpson, J. *Organometallics* **11**(2), 501–513 (1992); f) Furuya, F. R., Miller, L. L., Hainfeld, J. F., Christophel, W. C., and Kenny, P. W. *Journal of the American Chemical Society* **110**(2), 641–643 (1988).
- [14] a) Notaras, E. G. A., Lucas, N. T., Humphrey, M. G., Willis, A. C., and Rae, A. D. *Organometallics* **22**(18), 3659–3670 (2003); b) Roland, B. K., Carter, C., and Zheng, Z. *Journal of the American Chemical Society* **124**(22), 6234–6235 (2002); c) Geng Neil Feeder, J., Goh, P. G., Johnson, B. F. G., Martin, C. M., Shephard, D. S., and Zhou, W. *Angewandte Chemie International Edition* **39**(9), 1661–1664

- (2000); d) Alonso, E. and Astruc, D. *Journal of the American Chemical Society* **122**(13), 3222–3223 (2000); e) Benito, M., Rossell, O., Seco, M., and Segalés, G. *Organometallics* **18**(24), 5191–5193 (1999); f) Lei, X., Wolf, E. E., and Fehlner, T. P. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**(12), 1835–1846 (1998); g) Ritter, U., Winkhofer, N., Murugavel, R., Voigt, A., Stalke, D., and Roesky, H. W. *Journal of the American Chemical Society* **118**(36), 8580–8587 (1996).
- [15] a) Albinati, A., Leoni, P., Marchetti, L., and Rizzato, S. *Angew. Chem.(Int. Ed)* **42**(48), 5990–3 (2003); b) Leoni, P., Marchetti, F., Marchetti, L., and Pasquali, M. *Chem. Commun.* **0**(18), 2372–2373 (2003); c) Leoni, P., Marchetti, L., Mohapatra, S. K., Ruggeri, G., and Ricci, L. *Organometallics* **25**(17), 4226–4230 (2006); d) Albinati, A., de Biani, F., Leoni, P., Marchetti, L., Pasquali, M., Rizzato, S., and Zanello, P. *Angewandte Chemie International Edition* **44**(35), 5701–5705 (2005).
- [16] a) Yan, B., Zhou, H., and Lachgar, A. *Inorganic Chemistry* **42**(26), 8818–8822 (2003); b) Liu, C. W., Hung, C.-M., Haia, H.-C., Liaw, B.-J., Liou, L.-S., Tsai, Y.-F., and Wang, J.-C. *Chem. Commun.* **0**(8), 976–977 (2003); c) Cordier, S., Gulo, F., Roisnel, T., Gautier, R., le Guennic, B., Halet, J. F., and Perrin, C. *Inorganic Chemistry* **42**(25), 8320–8327 (2003); d) Jin, S. and DiSalvo, F. J. *Chemistry of Materials* **14**(8), 3448–3457 (2002); e) Bennett, M. V., Beauvais, L. G., Shores, M. P., and Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **123**(33), 8022–8032 (2001); f) Kim, Y., Park, S.-M., Nam, W., and Kim, S.-J. *Chem. Commun.* **0**(16), 1470–1471 (2001); g) Nakajima, T., Ishiguro, A., and Wakatsuki, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **40**(6), 1066–1068 (2001); h) Prokopuk, N., Weinert, C. S., Siska, D. P., Stern, C. L., and Shriver, D. F. *Angewandte Chemie International Edition* **39**(18), 3312–3315 (2000); i) Naumov, N. G., Virovets, A. V., Sokolov, M. N., Artemkina, S. B., and Fedorov, V. E. *Angewandte Chemie International Edition* **37**(13-14), 1943–1945 (1998); j) Bradford, A. M., Kristof, E., Rashidi, M., Yang, D.-S., Payne, N. C., and Puddephatt, R. J. *Inorganic Chemistry* **33**(11), 2355–2363 (1994).
- [17] a) Mirkin, C. A. and Ratner, M. A. *Annual Review of Physical Chemistry* **43**(1), 719–754 (1992); b) Aviram, A. and Ratner, M. A. *Molecular Electronics: Science and Technology*. Annals of the New York Academy of Sciences. Johns Hopkins University Press, (1999); c) Doré, K., Dubus, S., Ho, H.-A., Lévesque, I., Brunette, M., Corbeil, G., Boissinot, M., Boivin, G., Bergeron, M. G., Boudreau, D., and Leclerc, M. *Journal of the American Chemical Society* **126**(13), 4240–4244 (2004); d) Huang, J. and Kaner, R. B. *Journal of the American Chemical Society* **126**(3), 851–855 (2004); e) Gaylord, B. S., Heeger, A. J., and Bazan, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **125**(4), 896–900 (2003); f) Yang, J.-S. and Swager, T. M. *Journal of the American Chemical Society* **120**(21), 5321–5322 (1998).
- [18] a) Yang, J.-S. and Swager, T. M. *Journal of the American Chemical Society* **120**(46), 11864–11873 (1998); b) Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, M. G., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burn, P. L., and Holmes, A. B. *Nature* **347**, 539 (1990); c) Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Santos, D. A. D., Bredas, J. L., Logdlund, M., and Salaneck, W. R. *Nature* **397**, 121 (1999); d) Siringhaus, H., Tessler, N., and Friend, R. H. *Science* **280**(5370), 1741–1744 (1998); e) Kietzke, T., Neher,

- D., Landfester, K., Montenegro, R., Guntner, R., and Scherf, U. *Nat Mater* **2**(6), 408–412 (2003).
- [19] a) Yang, P. *The Chemistry of Nanostructured Materials*. World Scientific Publishing Company Incorporated, (2003); b) Leuenberger, M. N. and Loss, D. *Nature* **410**(6830), 789–793 (2001); c) Tejada, J. *Polyhedron* **20**(11–14), 1751–1756 (2001); d) Schwartz, M. M. *Encyclopedia of smart materials*. Number v. 1 in Encyclopedia of Smart Materials. J. Wiley, (2002).
- [20] Tamura, M., Nakazawa, Y., Shiomi, D., Nozawa, K., Hosokoshi, Y., Ishikawa, M., Takahashi, M., and Kinoshita, M. *Chemical Physics Letters* **186**(4–5), 401–404 (1991).
- [21] a) Hicks, R. G. *Org. Biomol. Chem.* **5**(9), 1321–1338 (2007); b) Itkis, M. E., Chi, X., Cordes, A. W., and Haddon, R. C. *Science* **296**(5572), 1443–1445 (2002); c) Mandal, S. K., Samanta, S., Itkis, M. E., Jensen, D. W., Reed, R. W., Oakley, R. T., Tham, F. S., Donnadiou, B., and Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **128**(6), 1982–1994 (2006).
- [22] a) Rajca, A. *Chemical Reviews* **94**(4), 871–893 (1994); b) Lv, X., Mao, J., Liu, Y., Huang, Y., Ma, Y., Yu, A., Yin, S., and Chen, Y. *Macromolecules* **41**(3), 501–503 (2008); c) Aoki, T., Kaneko, T., and Teraguchi, M. *Polymer* **47**(14), 4867–4892 (2006).
- [23] Miller, J. S., Calabrese, J. C., Rommelmann, H., Chittipeddi, S. R., Zhang, J. H., Reiff, W. M., and Epstein, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **109**(3), 769–781 (1987).
- [24] Manriquez, J. M., Yee, G. T. ., McLean, R. S., Epstein, A. J., and Miller, J. S. *Science* **252**(5011), 1415–1417 (1991).
- [25] a) Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A., and Novak, M. A. *Nature* **365**(6442), 141–143 (1993); b) Sessoli, R., Tsai, H. L., Schake, A. R., Wang, S., Vincent, J. B., Foltling, K., Gatteschi, D., Christou, G., and Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **115**(5), 1804–1816 (1993).
- [26] a) Christou, G., Gatteschi, D., Hendrickson, D. N., and Sessoli, R. *MRS Bulletin* **25**(11), 66–71 (2000); b) Long, J. R. In *Chemistry of Nanostructured Materials*, Yang, P., editor, 291–315. World Scientific Publishing: Hong Kong (2003); c) Gatteschi, D. and Sessoli, R. *Angewandte Chemie International Edition* **42**(3), 268–297 (2003); d) Gatteschi, D., Sessoli, R., and Villain, J. *Molecular nanomagnets*. Oxford University Press, (2006).
- [27] a) Goodwin, J. C., Sessoli, R., Gatteschi, D., Wernsdorfer, W., Powell, A. K., and Heath, S. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **0**(12), 1835–1840 (2000); b) Benelli, C., Cano, J., Journaux, Y., Sessoli, R., Solan, G. A., and Winpenney, R. E. P. *Inorganic Chemistry* **40**(2), 188–189 (2001).
- [28] a) Schenker, R., Leuenberger, M. N., Chaboussant, G., Güdel, H. U., and Loss, D. *Chemical Physics Letters* **358**(5–6), 413–418 (2002); b) Barra, A.-L., Debrunner, P., Gatteschi, D., Schulz, C. E., and Sessoli, R. *EPL (Europhysics Letters)* **35**(2), 133 (1996).

- [29] Vernier, N., Bellessa, G., Mallah, T., and Verdaguer, M. *Phys. Rev. B* **56**(1), 75–78 (1997).
- [30] Yang, E.-C., Hendrickson, D. N., Wernsdorfer, W., Nakano, M., Zakharov, L. N., Sommer, R. D., Rheingold, A. L., Ledezma-Gairaud, M., and Christou, G. *Journal of Applied Physics* **91**(10), 7382–7384 (2002).
- [31] a) Cadiou, C., Murrie, M., Paulsen, C., Villar, V., Wernsdorfer, W., and Winpenny, R. E. P. *Chemical Communications* (24), 2666–2667 (2001); b) Nakano, M., Matsubayashi, G.-E., Muramatsu, T., Kobayashi, T. C., Amaya, K., Yoo, J., Christou, G., and Hendrickson, D. N. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **376**(1), 405–410 (2002); c) Ochsenein, S. T., Murrie, M., Rusanov, E., Stoeckli-Evans, H., Sekine, C., and Güdel, H. U. *Inorganic Chemistry* **41**(20), 5133–5140 (2002).
- [32] Wernsdorfer, W., Aliaga-Alcalde, N., Hendrickson, D. N., and Christou, G. *Nature* **416**(6879), 4006–409 (2002).
- [33] Tasiopoulos, A. J., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A., and Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition* **43**(16), 2117–2121 (2004).
- [34] a) Berseth, P. A., Sokol, J. J., Shores, M. P., Heinrich, J. L., and Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **122**(40), 9655–9662 (2000); b) Larionova, J., Gross, M., Pilkington, M., Andres, H., Stoeckli-Evans, H., Güdel, H. U., and Decurtins, S. *Angewandte Chemie International Edition* **39**(9), 1605–1609 (2000); c) Zhong, Z. J., Seino, H., Mizobe, Y., Hidai, M., Fujishima, A., Ohkoshi, S.-i., and Hashimoto, K. *Journal of the American Chemical Society* **122**(12), 2952–2953 (2000); d) Parker, R. J., Spiccia, L., Berry, K. J., Fallon, G. D., Moubaraki, B., and Murray, K. S. *Chem. Commun.* **0**(4), 333–334 (2001); e) Bonadio, F., Gross, M., Stoeckli-Evans, H., and Decurtins, S. *Inorganic Chemistry* **41**(22), 5891–5896 (2002); f) Vostrikova, K. E., Luneau, D., Wernsdorfer, W., Rey, P., and Verdaguer, M. *Journal of the American Chemical Society* **122**(4), 718–719 (2000); g) Podgajny, R., Desplanches, C., Sieklucka, B., Sessoli, R., Villar, V., Paulsen, C., Wernsdorfer, W., Dromzée, Y., and Verdaguer, M. *Inorganic Chemistry* **41**(5), 1323–1327 (2002).
- [35] a) Shores, M. P., Sokol, J. J., and Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **124**(10), 2279–2292 (2002); b) Lescouëzec, R., Vaissermann, J., Lloret, F., Julve, M., and Verdaguer, M. *Inorganic Chemistry* **41**(23), 5943–5945 (2002); c) Van Langenberg, K., Batten, S. R., Berry, K. J., Hockless, D. C. R., Moubaraki, B., and Murray, K. S. *Inorganic Chemistry* **36**(22), 5006–5015 (1997); d) Kou, H.-Z., Zhou, B. C., Liao, D.-Z., Wang, R.-J., and Li, Y. *Inorganic Chemistry* **41**(25), 6887–6891 (2002); e) Oshio, H., Yamamoto, M., and Ito, T. *Inorganic Chemistry* **41**(22), 5817–5820 (2002); f) Beauvais, L. G. and Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **124**(10), 2110–2111 (2002); g) Shores, M. P. and Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **124**(14), 3512–3513 (2002); h) Glaser, T. *Chem. Commun.* **47**(1), 116–130 (2011).
- [36] a) Cotton, F. A. *Inorganic Chemistry* **3**(9), 1217–1220 (1964); b) Bertrand, J. A., Cotton, F. A., and Dollase, W. A. *Journal of the American Chemical Society* **85**(9), 1349–1350 (1963); c) Bertrand, J. A., Cotton, F. A., and Dollase, W. A. *Inorganic Chemistry* **2**(6), 1166–1171 (1963).

- [37] a) Cotton, F. A., Curtis, N. F., Harris, C. B., Johnson, B. F. G., Lippard, S. J., Mague, J. T., Robinson, W. R., and Wood, J. S. *Science* **145**(3638), 1305–1307 (1964); b) Cotton, F. A. *Inorganic Chemistry* **4**(3), 334–336 (1965); c) Cotton, F. A. and Harris, C. B. *Inorganic Chemistry* **4**(3), 330–333 (1965); d) Cotton, F. A. *Q. Rev. Chem. Soc.* **20**(3), 389–401 (1966).
- [38] a) Mingos, D. M. P. and Wales, D. J. *Introduction to Cluster Chemistry*. Prentice Hall advanced reference series. Prentice-Hall International, (1990); b) Braunstein, P., Oro, L. A., and Raithby, P. R. *Metal clusters in chemistry*. Number v. 1 in Metal Clusters in Chemistry. Wiley-VCH, (1999); c) Dyson, P. J. and McIndoe, J. S. *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*. Advanced Chemistry Texts, Volume 2. Gordon and Breach Science Publishers, (2000).
- [39] a) Wade, K. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Emeléus, H. J. and Sharpe, A. G., editors, volume 18 of *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1–66. Academic Press (1976); b) Mason, R., Thomas, K. M., and Mingos, D. M. P. *Journal of the American Chemical Society* **95**(11), 3802–3804 (1973); c) Mingos, D. M. P. *Accounts of Chemical Research* **17**(9), 311–319 (1984); d) Michael, D. and Mingos, P. *Polyhedron* **3**(12), 1289–1297 (1984); e) Hall, K. and Mingos, D. M. P. *Progress in Inorganic Chemistry*. Number v. 32 in Progress in Inorganic Chemistry. Wiley, (1984); f) Mingos, D. M. P. and Watson, M. J. *Advances in Inorganic Chemistry*. Number v. 39. Elsevier Science, (1992).
- [40] a) Longoni, G. and Iapalucci, M. C. *Clusters and colloids: from theory to applications*. VCH Inc New York, NY, (1994); b) Ceriotti, A., Pergola, R. D., and Garlaschelli, L. In *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*, De Jongh, L. J., editor, 41–106. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1994); c) Calderoni, F., Demartin, F., de Biani, F., Femoni, C., Iapalucci, M. C., Longoni, G., and Zanello, P. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**(4), 663–671 (1999).
- [41] Mingos, D. P. and Evans, D. G. *Journal of Organometallic Chemistry* **251**(1), c13 – c16 (1983).
- [42] González-Moraga, G. *Cluster chemistry: introduction to the chemistry of transition metal and main group element molecular clusters*. Springer-Verlag, (1993).
- [43] Muetterties, E. L. *Chem. Soc. Rev.* **11**(3), 283–320 (1982).
- [44] Lewis, J. In *Metal Clusters in Chemistry*, 1755—1782. Wiley-VCH Verlag GmbH (1999).
- [45] a) Dyson, P. J. *Coordination Chemistry Reviews* **248**(21–24), 2443–2458 (2004); b) Pignolet, L. H., Aubart, M. A., Craighead, K. L., Gould, R. A. T., Krogstad, D. A., and Wiley, J. S. *Coordination Chemistry Reviews* **143**(0), 219–263 (1995).
- [46] a) Tran, N. T., Kawano, M., and Dahl, L. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **0**(19), 2731–2748 (2001); b) ; c) Mednikov, E. G., Eremenko, N. K., Slovokhotov, Y. L., and Struchkov, Y. T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **0**(3), 218–219 (1987); d) Tran, N. T., Powell, D. R., and Dahl, L. F. *Angewandte Chemie International Edition* **39**(22), 4121–4125 (2000); e) Tran, N. T., Kawano, M., Powell, D. R., and Dahl, L. F. *Journal of the American Chemical Society* **120**(42), 10986–10987 (1998);

- f) Kawano, M., Bacon, J. W., Campana, C. F., Winger, B. E., Dudek, J. D., Sirchio, S. A., Scruggs, S. L., Geiser, U., and Dahl, L. F. *Inorganic Chemistry* **40**(11), 2554–2569 (2001); g) Lewis, G. J., Roth, J. D., Montag, R. A., Safford, L. K., Gao, X., Chang, S. C., Dahl, L. F., and Weaver, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **112**(7), 2831–2832 (1990); h) Mednikov, E. G., Jewell, M. C., and Dahl, L. F. *Journal of the American Chemical Society* **129**(37), 11619–11630 (2007).
- [47] a) Demartin, F., Femoni, C., Iapalucci, M. C., Longoni, G., and Macchi, P. *Angewandte Chemie International Edition* **38**(4), 531–533 (1999); b) Femoni, C., Iapalucci, M. C., Longoni, G., and Svensson, P. H. *Chem. Commun.* **0**(20), 2274–2275 (2004); c) Ceriotti, A., Demartin, F., Longoni, G., Manassero, M., Marchionna, M., Piva, G., and Sansoni, M. *Angewandte Chemie International Edition in English* **24**(8), 697–698 (1985); d) Femoni, C., Iapalucci, M. C., Longoni, G., Svensson, P. H., and Wolowska, J. *Angewandte Chemie International Edition* **39**(9), 1635–1637 (2000); e) Demartin, F., de Biani, F., Femoni, C., Iapalucci, M., Longoni, G., Macchi, P., and Zanello, P. *Journal of Cluster Science* **12**(1), 61–74 (2001); f) Femoni, C., Iapalucci, M. C., Longoni, G., Svensson, P. H., Zanello, P., and de Biani, F. *Chemistry – A European Journal* **10**(9), 2318–2326 (2004); g) Ceriotti, A., Masciocchi, N., Macchi, P., and Longoni, G. *Angewandte Chemie International Edition* **38**(24), 3724–3727 (1999).
- [48] a) Schnöckel, H. and Schnepf, A. In *Advances in Organometallic Chemistry*, 235–281. Academic Press (2001); b) Schnepf, A. and Schnöckel, H. *Angewandte Chemie International Edition* **41**(19), 3532–3554 (2002); c) Ecker, A., Weckert, E., and Schnöckel, H. *Nature* **387**(6631), 379–381 (1997); d) Schnepf, A., Köppe, R., Weckert, E., and Schnöckel, H. *Chemistry – A European Journal* **10**(8), 1977–1981 (2004); e) Schnepf, A. and Schnöckel, H. *Angewandte Chemie International Edition* **40**(4), 711–715 (2001); f) Schnöckel, H. *Dalton Trans.* **0**(19), 3131–3136 (2005).
- [49] a) Wilcoxon, J. P. and Abrams, B. L. *Chem. Soc. Rev.* **35**(11), 1162–1194 (2006); b) Finke, R. G. and Özkar, S. *Coordination Chemistry Reviews* **248**(1–2), 135–146 (2004); c) Grunes, J., Zhu, J., and Somorjai, G. A. *Chem. Commun.* **0**(18), 2257–2260 (2003); d) Schmid, G., Baumle, M., Geerkens, M., Heim, I., Osemann, C., and Sawitowski, T. *Chem. Soc. Rev.* **28**(3), 179–185 (1999).
- [50] de Biani, F., Femoni, C., Iapalucci, M. C., Longoni, G., Zanello, P., and Ceriotti, A. *Inorganic Chemistry* **38**(16), 3721–3724 (1999).
- [51] Lee, T.-H., Gonzalez, J. I., Zheng, J., and Dickson, R. M. *Accounts of Chemical Research* **38**(7), 534–541 (2005).
- [52] a) Femoni, C., Iapalucci, M. C., Kaswalder, F., Longoni, G., and Zacchini, S. *Coordination Chemistry Reviews* **250**(11–12), 1580–1604 (2006); b) Collini, D., Femoni, C., Iapalucci, M. C., Longoni, G., Svensson, P. H., and Zanello, P. *Angewandte Chemie International Edition* **41**(19), 3685–3688 (2002).
- [53] a) Beringhelli, T., Morazzoni, F., and Strumolo, D. *Journal of Organometallic Chemistry* **236**(1), 109–118 (1982); b) Albano, V. G., Chini, P., Ciani, G., Sansoni, M., Strumolo, D., Heaton, B. T., and Martinengo, S. *Journal of the American Chemical*

- Society* **98**(16), 5027–5028 (1976); c) Adams, R. D., Miao, S., Smith, M. D., Farach, H., Webster, C. E., Manson, J., and Hall, M. B. *Inorganic Chemistry* **43**(8), 2515–2525 (2004); d) Maj, J. J., Rae, A. D., and Dahl, L. F. *Journal of the American Chemical Society* **104**(11), 3054–3063 (1982); e) North, T. E., Thoden, J. B., Spencer, B., and Dahl, L. F. *Organometallics* **12**(4), 1299–1313 (1993); f) Bierde-
man, D. J., Keister, J. B., and Jelski, D. A. *Journal of Organometallic Chemistry* **633**(1–2), 51–65 (2001); g) Campbell, G. K., Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., and Misra, M. C. *Journal of Organometallic Chemistry* **289**(1), c1 – c4 (1985); h) Brayshaw, S. K., Harrison, A., McIndoe, J. S., Marken, F., Raithby, P. R., Warren, J. E., and Weller, A. S. *Journal of the American Chemical Society* **129**(6), 1793–1804 (2007).
- [54] Sinzig, J., de Jongh, L. J., Ceriotti, A., della Pergola, R., Longoni, G., Stener, M., Albert, K., and Rösch, N. *Phys. Rev. Lett.* **81**(15), 3211–3214 (1998).
- [55] a) Della Pergola, R., Bruschi, M., Fabrizi de Biani, F., Fumagalli, A., Garlaschelli, L., Laschi, F., Manassero, M., Sansoni, M., and Zanello, P. *Comptes Rendus Chimie* **8**(11–12), 1850–1855 (2005); b) Costa, M., Della Pergola, R., Fumagalli, A., Laschi, F., Losi, S., Macchi, P., Sironi, A., and Zanello, P. *Inorganic Chemistry* **46**(2), 552–560 (2007).
- [56] Femoni, C., Iapalucci, M. C., Longoni, G., Wolowska, J., Zacchini, S., Zanello, P., Fedi, S., Riccò, M., Pontiroli, D., and Mazzani, M. *Journal of the American Chemical Society* **132**(9), 2919–2927 (2010).
- [57] Riccò, M., Shiroka, T., Carretta, S., Bolzoni, F., Femoni, C., Iapalucci, M. C., and Longoni, G. *Chemistry – A European Journal* **11**(9), 2856–2861 (2005).
- [58] Frisch, P. D. and Dahl, L. F. *Journal of the American Chemical Society* **94**(14), 5082–5084 (1972).
- [59] a) Olson, W. L., Stacy, A. M., and Dahl, L. F. *Journal of the American Chemical Society* **108**(24), 7646–7656 (1986); b) Barnes, C. E., Orvis, J. A., Staley, D. L., Rheingold, A. L., and Johnson, D. C. *Journal of the American Chemical Society* **111**(13), 4992–4994 (1989).
- [60] Herrmann, W. A., Barnes, C. E., Zahn, T., and Ziegler, M. L. *Organometallics* **4**(1), 172–180 (1985).
- [61] a) Müller, J., Dorner, H., Huttner, G., and Lorenz, H. *Angewandte Chemie International Edition in English* **12**(12), 1005–1006 (1973); b) Huttner, G. and Lorenz, H. *Chemische Berichte* **107**(3), 996–1008 (1974).
- [62] Paquette, M. S. and Dahl, L. F. *Journal of the American Chemical Society* **102**(21), 6621–6623 (1980).
- [63] Shieh, M., Chung, R.-L., Yu, C.-H., Hsu, M.-H., Ho, C.-H., Peng, S.-M., and Liu, Y.-H. *Inorganic Chemistry* **42**(18), 5477–5479 (2003).
- [64] a) Calvo-Perez, V., Shang, M., Yap, G. P. A., Rheingold, A. L., and Fehlner, T. P. *Polyhedron* **18**(13), 1869–1880 (1999); b) Bruce, M. I., Zaitseva, N. N., and Skelton,

- B. W. *Journal of Organometallic Chemistry* **691**(4), 759–764 (2006); c) Bruce, M. I., Zaitseva, N. N., Low, P. J., Skelton, B. W., and White, A. H. *Journal of Organometallic Chemistry* **691**(20), 4273–4280 (2006); d) Yeh, W.-Y., Shiue, T.-W., Peng, S.-M., and Lee, G.-H. *Organometallics* **22**(14), 2990–2995 (2003); e) Clarke, L. P., Cole, J. M., Davies, J. E., French, A., Koentjoro, O. F., Raithby, P. R., and Shields, G. P. *New J. Chem.* **29**(1), 145–153 (2005); f) Adams, R. D., Qu, B., and Smith, M. D. *Organometallics* **21**(22), 4847–4852 (2002); g) Ang, S.-G., Zhong, and Ang, H.-G. *Inorganic Chemistry* **41**(14), 3791–3800 (2002).
- [65] a) Lau, J. P.-K. and Wong, W.-T. *Inorganica Chimica Acta* **359**(11), 3632–3638 (2006); b) Tang, Y.-H., Qin, Y.-Y., Li, Z.-J., Zhang, J., Kang, Y., Hu, R.-F., Wen, Y.-H., Cheng, J.-K., and Yao, Y.-G. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **78**(4), 626–632 (2005); c) Sakane, G., Kawasaki, H., Oomori, T., Yamasaki, M., Adachi, H., and Shibahara, T. *Journal of Cluster Science* **13**(1), 75–102 (2002); d) Fedin, V. P., Sokolov, M., Lamprecht, G. J., Hernandez-Molina, R., Seo, M.-S., Virovets, A. V., Clegg, W., and Sykes, A. G. *Inorganic Chemistry* **40**(26), 6598–6603 (2001); e) Yu, R.-M., Lu, S.-F., Huang, X.-Y., Wu, Q.-J., and Huang, J.-Q. *Inorganic Chemistry* **38**(14), 3313–3315 (1999); f) Yu, S.-B., Droege, M., Downey, S., Segal, B., Newcomb, W., Sanderson, T., Crofts, S., Suravajjala, S., Bacon, E., Earley, W., Delecki, D., and Watson, A. D. *Inorganic Chemistry* **40**(7), 1576–1581 (2001); g) Almond, M. J., Drew, M. G. B., Redman, H., and Rice, D. A. *Polyhedron* **19**(20–21), 2127–2133 (2000); h) Sokolov, M. N., Virovets, A. V., Dybtsev, D. N., Gerasko, O. A., Fedin, V. P., Hernandez-Molina, R., Clegg, W., and Sykes, A. G. *Angewandte Chemie International Edition* **39**(9), 1659–1661 (2000).
- [66] a) Bruce, M. I., Humphrey, P. A., Melino, G., Skelton, B. W., White, A. H., and Zaitseva, N. N. *Inorganica Chimica Acta* **358**(5), 1453–1468 (2005); b) O'Connor, A. R., Nataro, C., and Rheingold, A. L. *Journal of Organometallic Chemistry* **679**(1), 72–78 (2003); c) Hanif, K. M., Kabir, S. E., Mottalib, M., Hursthouse, M. B., Malik, K., and Rosenberg, E. *Polyhedron* **19**(9), 1073–1080 (2000); d) Dorta, R., Stoeckli-Evans, H., Bodensieck, U., and Süss-Fink, G. *Journal of Organometallic Chemistry* **553**(1–2), 307–315 (1998); e) Calcar, P. M. V., Olmstead, M. M., and Balch, A. L. *Inorganica Chimica Acta* **270**(1–2), 28–33 (1998).
- [67] a) Johnson, B. F. G., Sanderson, K. M., Shephard, D. S., Ozkaya, D., Zhou, W., Ahmed, H., Thomas, M. D. R., Gladden, L., and Mantle, M. *Chem. Commun.* **0**(14), 1317–1318 (2000); b) Lucas, N. T., Humphrey, M. G., and Rae, A. D. *Macromolecules* **34**(18), 6188–6195 (2001); c) Wang, F., Lai, Y.-H., and Han, M. Y. *Organic Letters* **5**(25), 4791–4794 (2003); d) Bradford, A. M., Kristof, E., Rashidi, M., Yang, D.-S., Payne, N. C., and Puddephatt, R. J. *Inorganic Chemistry* **33**(11), 2355–2363 (1994).
- [68] a) Zhang, T., Drouin, M., and Harvey, P. D. *Inorganic Chemistry* **38**(5), 957–963 (1999); b) Tanase, T., Goto, E., Begum, R. A., Hamaguchi, M., Zhan, S., Iida, M., and Sakai, K. *Organometallics* **23**(25), 5975–5988 (2004).
- [69] a) Allen, C. and Bahadur, M. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **8**(1), 23–31 (1998); b) Kang, B. S., Kim, D. H., Jung, T. S., Jang, E. K., Pak, Y., Shin, S. C., Park, D.-S., and Shim, Y.-B. *Synthetic Metals* **105**(1), 9–12 (1999);

- c) Kim, D. H., Park, D.-S., Shim, Y.-B., and Shin, S. C. *Journal of Organometallic Chemistry* **608**(1–2), 133–138 (2000); d) Roland, B., Flora, W., Carducci, M., Armstrong, N., and Zheng, Z. *Journal of Cluster Science* **14**(4), 449–458 (2003); e) Chan, W. Y., Clendenning, S. B., Berenbaum, A., Lough, A. J., Aouba, S., Ruda, H. E., and Manners, I. *Journal of the American Chemical Society* **127**(6), 1765–1772 (2005).
- [70] a) Seyferth, D., Kugita, T., Rheingold, A. L., and Yap, G. P. A. *Organometallics* **14**(11), 5362–5366 (1995); b) Aranzaes, J. R., Belin, C., and Astruc, D. *Angewandte Chemie International Edition* **45**(1), 132–136 (2006); c) Perrin, C., Méry, D., Ornelas, C., Daniel, M.-C., Ruiz, J., Rodrigues, J., Astruc, D., Cordier, S., and Kirakci, K. *Comptes Rendus Chimie* **8**(11-12), 1789–1797 (2005); d) Roland, B. K., Flora, W. H., Selby, H. D., Armstrong, N. R., and Zheng, Z. *Journal of the American Chemical Society* **128**(20), 6620–6625 (2006); e) Kuhlman, M. L. and Rauchfuss, T. B. *Organometallics* **23**(21), 5085–5087 (2004).
- [71] a) Zhou, H., Strates, K. C., Muñoz, M. A., Little, K. J., Pajerowski, D. M., Meisel, M. W., Talham, D. R., and Lachgar, A. *Chemistry of Materials* **19**(9), 2238–2246 (2007); b) Zhang, J. and Lachgar, A. *Journal of the American Chemical Society* **129**(2), 250–251 (2007); c) Yan, B., Day, C. S., and Lachgar, A. *Chem. Commun.* **0**(21), 2390–2391 (2004); d) Selby, H. D., Roland, B. K., and Zheng, Z. *Accounts of Chemical Research* **36**(12), 933–944 (2003); e) Artemkina, S. B., Naumov, N. G., Virovets, A. V., and Fedorov, V. E. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**(1), 142–146 (2005); f) Mironov, Y. V., Fedorov, V. E., Bang, H., and Kim, S.-J. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**(3), 553–557 (2006).
- [72] a) Albinati, A., Leoni, P., Marchetti, L., and Rizzato, S. *Angewandte Chemie International Edition* **42**(48), 5990–5993 (2003); b) Leoni, P., Marchetti, L., Mohapatra, S. K., Ruggeri, G., Ricci, L., Industriale, C., and Interuniversitario, C. *Organometallics* **25**, 4226–4230 (2006); c) Leoni, P., Marchetti, L., Bonuccelli, V., Mohapatra, S. K., Albinati, A., and Rizzato, S. *Chemistry – A European Journal* **16**(31), 9468–9477 (2010).
- [73] a) Cavazza, C., de Biani, F. F., Funaioli, T., Leoni, P., Marchetti, F., Marchetti, L., and Zanello, P. *Inorganic Chemistry* **48**(4), 1385–1397 (2009); b) Bonaccorsi, C., de Biani, F. F., Leoni, P., Marchetti, F., Marchetti, L., and Zanello, P. *Chemistry – A European Journal* **14**(3), 847–856 (2008).
- [74] Dal Molin, S., Cugnet, C., Brevet, D., Lucas, D., Mugnier, Y., Fortin, D., Boéré, R. T., and Harvey, P. D. *Organometallics* **26**(21), 5209–5215 (2007).
- [75] Fabrizi De Biani, F., Manca, G., Marchetti, L., Leoni, P., Bruzzone, S., Guidotti, C., Atrei, A., Albinati, A., and Rizzato, S. *Inorganic Chemistry* **48**(21), 10126–10137 (2009).
- [76] a) Albinati, A., Balzano, F., Fabrizi de Biani, F., Leoni, P., Manca, G., Marchetti, L., Rizzato, S., Uccello Barretta, G., and Zanello, P. *Inorganic chemistry* **49**(8), 3714–20 (2010); b) Leoni, P., Marchetti, F., Marchetti, L., and Pasquali, M. *Chem. Commun.* **39**(18), 2372–2373 (2003).

- [77] Bender, R., Braunstein, P., Bouaoud, S.-E., Merabet, N., Rouag, D., Zanello, P., and Fontani, M. *New J. Chem.* **23**(11), 1045–1047 (1999).
- [78] Fabrizi De Biani, F., Funaioli, T., Leoni, P., Marchetti, F., Marchetti, L., Cavazza, C., and Zanello, P. *J. Inorg. Chem.* **48**(4), 1385–1397 (2009).
- [79] Kaim, W. and Klein, A. *Spectroelectrochemistry*. Royal Society of Chemistry, (2008).
- [80] Leoni, P., Marchetti, F., Pasquali, M., Marchetti, L., and Albinati, A. *Organometallics* (7), 2176–2182 (2002).
- [81] Bonuccelli, V. (2013).
- [82] a) Wotiz, J. H. and Mancuso, D. E. *The Journal of Organic Chemistry* **22**(2), 207–211 (1957); b) Wotiz, J. H. and Celmer, W. D. *Journal of the American Chemical Society* **74**(7), 1860–1861 (1952); c) Bruce, M. I. *Chemical Reviews* **98**(8), 2797–2858 (1998).
- [83] Catherine Salsman, J. and Kubiak, C. P. In *Spectroelectrochemistry*, 123–144. The Royal Society of Chemistry (2008).
- [84] a) Olivier, C., Kim, B., Touchard, D., and Rigaut, S. *Organometallics* **27**(4), 509–518 (2008); b) Wong, K. M.-c., Lam, S. C.-f., Ko, C.-c., Zhu, N., Yam, V. W.-w., Lapinte, C., Fathallah, S., and Costuas, K. **42**(22), 7086–7097 (2003).
- [85] a) Weyland, T., Costuas, K., Toupet, L., and Lapinte, C. *Organometallics* **19**(21), 4228–4239 (2000); b) Ghazala, S. I., Toupet, L., Roisnel, T., Hapiot, P., and Lapinte, C. *J. Am. Chem. Soc.* **128**(7), 2463–2476 (2006).
- [86] a) Guillemot, M., Toupet, L., and Lapinte, C. *Organometallics* **17**(10), 1928–1930 (1998); b) Le Stang, S., Paul, F., and Lapinte, C. *Organic letters* **19**(6), 1035–1043 (2000).
- [87] Bruce, M. I., Low, P. J., Costuas, K., Best, S. P., and Heath, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **122**(9), 1949–1962 (2000).
- [88] Bruce, M. I., Low, P. J., Werth, A., Skelton, B. W., and White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **0**(8), 1551–1566 (1996).
- [89] Plater, M., Sinclair, J. P., Aiken, S., Gelbrich, T., and Hursthouse, M. B. *Tetrahedron* **60**(30), 6385–6394 (2004).
- [90] Bruce, M. I., Smith, M. E., Zaitseva, N. N., Skelton, B. W., and White, A. H. *Journal of Organometallic Chemistry* **670**(1–2), 170–177 (2003).
- [91] Leoni, P., Manetti, S., Pasquali, M., and Albinati, A. *Inorganic Chemistry* **35**(21), 6045–6052 (1996).
- [92] Fabrizi De Biani, F., Ienco, A., Laschi, F., Leoni, P., Marchetti, F., Marchetti, L., Mealli, C., and Zanello, P. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3076–3089 (2005).
- [93] a) Didier Astruc. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*. Wiley-vch edition, (1995); b) Piero Zanello. *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application*. royal soci edition, (2003).

- [94] Barigelletti, F., Flamigni, L., Collin, J.-p., and Sauvage, J.-p. *Chem. Commun.* , 333–338 (1997).
- [95] Dembinski, R., Bartik, T., Bartik, B., Jaeger, M., and Gladysz, J. a. *J. Am. Chem. Soc.* **122**(5), 810–822 (2000).
- [96] Robert J. Gale. *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*. Springer edition, (1988).
- [97] Dunsch, L. , 1631–1646 (2011).
- [98] Stotter, J., Zak, J., Behler, Z., Show, Y., and Swain, G.-M. *Anal. Chem.* **74**, 5924 (2002).
- [99] Kaim, W. and Fiedler, J. *Chemical Society reviews* **38**(12), 3373–82 (2009).
- [100] Graham, P.-B. and Curran, D.-J. *Anal. Chem.* **64** (1992).
- [101] Connelly, N.-G. and Geiger, W.-E. *Chem. Rev.* **96**(877) (1996).
- [102] Battaglini, F., Calvo, E. J., and Doctorovich. *J. Organomet. Chem.* **547**, 1 (1997).
- [103] Tour, J. M. *Acc. Chem Res* **33**(791) (2000).
- [104] a) Launay, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **30**, 386 (2001); b) Sponsler, M. B. *Organometallics* **14**, 1920 (1995); c) Barlow, S. and Marder, S. R. *Chem. Commun.* , 1555 (2000).
- [105] Maurer, J., Winter, R. F., Sarkar, B., Fiedler, J., and Zàlis, S. *Chem. Commun.* , 1900 (2004).
- [106] a) Barrière, F., Camire, N., Geiger, W. E., Muller-Westerhoff, U. T., and Sanders, R. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7262 (2002); b) Sutton, J. E. and Taube, H. *Inorg. Chem.* **20**, 3125 (1981).
- [107] Robin, M. B. and Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **10**, 247 (1967).
- [108] Hush, N. S. *Coord. Chem. Rev* **64**, 135 (1985).