



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN CHIMICA

CHIMICA E TECNOLOGIE INNOVATIVE

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA SPECIALISTICA

**STUDIO, SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI
COMPLESSI DI METALLI DI TRANSIZIONE CON
LEGANTI BIFUNZIONALI ALLO ZOLFO.**

RELATORE: CH.MO PROF. LUCIANO PANDOLFO

CONTRORELATORE: CH.MO PROF. SAVERIO SANTI

CORRELATORE: DOTT.SSA SILVIA GROSS

LAUREANDA : FEDERICA MARATINI

ANNO ACCADEMICO 2009-2010

Indice

Abbreviazioni e acronimi	pag. 5
Capitolo I Introduzione	pag. 7
I.1.1) Grado di aggregazione di alcossidi di metalli di transizione in soluzione.	pag. 9
I.1.2) Chimica di <i>ossocluster</i> di metalli di transizione.	pag. 13
I.2) Leganti bifunzionali S, N.	pag. 18
I.2.1) Anelli eteroaromatici tiazolici.	pag. 19
I.2.2) Anelli eteroaromatici tiadiazolici.	pag. 20
I.3) Obiettivi della tesi.	pag. 23
Capitolo II Tio- ed ossotiocluster di zirconio ed afnio.	pag. 25
Risultati e discussione.	pag. 28
II.1) Caratterizzazione dei precursori.	pag. 28
II.2) Caratterizzazione dei tio- ed ossotiocluster.	pag. 32
II.2.1) <i>Tiocluster</i> Zr₃ e <i>Ossotiocluster</i> Zr₆ .	pag. 34
II.2.1.1) $Zr_3(\mu_3-S_3CCH_3)_2(\mu_1-S_2CCH_3)_6$ (Zr₃).	pag. 34
II.2.1.2) $Zr_3(\mu_3-S_3CCH_3)_2(\mu_1-S_2CCH_3)_6$ (Zr₃').	pag. 36
II.2.2.1 $Zr_6(\mu_3-O)_5(\mu_2-SOCCH_3)_2(\mu_2-O_2CCH_3)(\mu_1-SOCCH_3)_{11}(\mu_1 HO^nBu)$ (Zr₆).	pag. 38
II.3.1) <i>Ossotiocluster</i> Zr₄ .	pag. 41
II.3.1.1) $Zr_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-\eta^1-SOCCH_3)_2(\mu_1-SOCCH_3)_8(\mu_1-O^nBu)_2$ (Zr₄).	pag. 41
II.3.1.2) $Zr_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-\eta^1-SOCCH_3)_2(\mu_1-SOCCH_3)_8(\mu_1-O^nBu)_2$ (Zr₄').	pag. 44
II.3.2) ¹ H, ¹³ C NMR 1D, 2D <i>Ossotiocluster</i> Zr₄ .	pag. 44
II.4) <i>Ossotiocluster</i> Hf₄	pag. 56
II.4.1) ¹ H, ¹³ C NMR 1D, 2D <i>Ossotiocluster</i> Hf₄ .	pag. 58
Capitolo III Complessi di leganti bifunzionali S, N.	pag. 63
III.1 Legante 2-ammino-5-tiolo-1,3,4-tiadiazolo (ATTDZ).	pag. 64
III.2 Legante acido-2-ammino-4-tiazolacetico (ATAC).	pag. 66
III.3) Risultati e discussione.	pag. 67
III.3.1) ATTDZ.	pag. 67
III.3.2) ATAC.	pag. 71

III.3.3) Caratterizzazione dei complessi con ATTDZ.	pag. 76
III.3.3.1) $\text{Cu}_2(\text{ATTDZ})_3$ da CuCl_2 .	pag. 76
III.3.3.2) $\text{Cu}(\text{ATTDZ})(\text{ATAC})$ da CdSO_4 .	pag. 82
III.3.3.3) $\text{Cu}(\text{ATAC})$ da $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.	pag. 93
III.3.3.4) $\text{Cu}(\text{ATAC})$ da CuCl_2 .	pag. 99
Capitolo IV Tecniche di caratterizzazione.	pag. 107
IV.1) Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR.)	pag. 108
IV.2) Spettroscopia Raman in dispersione.	pag. 108
IV.3) Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR).	pag. 113
IV.4) Diffrazione di raggi X (XRD).	pag. 116
IV.5) Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS).	pag. 120
IV.6) Microanalisi.	pag. 123
Capitolo V Sintesi e caratterizzazione dei tio- ed ossotiocluster.	pag. 125
V.1) Reagenti e solventi.	pag. 125
V.2) <i>Tiocluster</i> ed <i>ossotiocluster</i> di Zr e Hf.	pag. 127
V.3) Prodotti cristallini da altre sintesi con $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$.	pag. 132
V.4) Sintesi e caratterizzazione dei complessi metallici con leganti S,N.	pag. 134
Capitolo VI Conclusioni	pag. 141
APPENDICE	pag. 149
Bibliografia	pag. 163
Ringraziamenti	pag. 171

Abbreviazioni ed acronimi

AcOH	Acido Acetico
ATAC	Acido-2-Ammino-4-Tiazol-Acetico
ATTDZ	5-Ammino-2-Tiolo-1,3,4-Tiadiazolo
<i>BE</i>	Energia di legame
COSY	<i>CORrelation SpectroscopY</i>
DIPEA	N,N'-diisopropil-etil-ammina
EXAFS	<i>Extended X-ray-Absorption Fine Structure</i>
HMBC	<i>Hetero Multiple Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Hetero Multiple Quantum Correlation</i>
<i>KE</i>	Energia cinetica
L	Legante
LB	Legante bidentato
McOH	Acido Metacrilico
McO ⁻	Metacrilato
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY</i>
<i>PE</i>	<i>Pass Energy</i>
TAA	Acido Tioacetico
TOCSY	<i>TOTAL Correlation SpectroscopY</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i>
XRD	Diffrazione di raggi X

Acronimi dei *tio* ed *ossotio*cluster

Zr₃	Zr₃(μ₃-S₃CCH₃)₂(μ₁-S₂CCH₃)₆
Zr₃'	Zr₃(μ₃-S₃CCH₃)₂(μ₁-S₂CCH₃)₆
Zr₄	Zr₄(μ₃-O)₂(μ₂-η¹-SOCCH₃)₂(μ₁-SOCCH₃)₈(μ₁-OⁿBu)₂
Zr₆	Zr₆(μ₃-O)₅(μ₂-SOCCH₃)₂(μ₂-O₂CCH₃)(μ₁-SOCCH₃)₁₁(μ₁-HOⁿBu)
Zr₄'	Zr₄(μ₃-O)₂(μ₂-η¹-SOCCH₃)₂(μ₁-SOCCH₃)₈(μ₁-OⁿBu)₂
Hf₄	Hf₄(μ₃-O)₂(η²-μ₂-SOCCH₃)₆(η²-μ₂-ⁿBuO)₆

CAPITOLO I

INTRODUZIONE

Lo studio della chimica di coordinazione è una delle innumerevoli branche della chimica che, riconosciuta da più di un secolo, continua ad essere fonte ed ispirazione di nuove ricerche; un campo così potenzialmente vasto si presta proprio per questo alla ricerca di base, quale lo studio di nuovi complessi metallici o strutture aggregate polinucleari, e in generale allo studio della reattività chimica di un determinato centro metallico nel particolare contesto chimico di leganti (e solvente) in cui viene inserito.

In quest'ambito si inserisce il presente lavoro di tesi, il cui obiettivo è rappresentato dalla sintesi di nuovi complessi metallici mono- e polinucleari con leganti allo zolfo. Tale tematica è stata affrontata attraverso due tipologie di leganti piuttosto differenti per struttura e comportamento chimico.

Una prima parte del presente lavoro è dedicata alla sintesi ed allo studio di *cluster* polinucleari con acido tioacetico, usato come legante allo zolfo, con potenziali capacità di chelazione e coordinazione a ponte analogamente ad altri leganti carbossilici.

La seconda tipologia presa in considerazione è costituita da due specie cicliche aromatiche eteroatomiche, con atomi di zolfo diversamente collocati nella molecola, in quanto l'atomo di zolfo può trovarsi o nel solo scheletro aromatico ciclico, oppure sia nell'anello aromatico che in sostituenti ad esso legati. Conseguentemente, ognuna delle specie proposte presenta potenziali capacità coordinative diverse.

Il presente lavoro di tesi è strutturato in sei capitoli: il *primo capitolo* è composto di due parti distinte per argomento trattato, relative ai due temi affrontati in fase sperimentale: nella prima parte vengono brevemente discussi gli alcossidi di metalli di transizione del quarto gruppo ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) usati come precursori nel presente lavoro, ed in seguito si introducono gli *ossocluster* di metalli di transizione con leganti bidentati, relativamente a quanto noto in letteratura. La seconda parte dello stesso capitolo è dedicata all'altra tematica affrontata in questo lavoro di tesi,

ovvero i leganti bifunzionali contenenti zolfo e azoto, descrivendone le principali caratteristiche chimiche e lo stato dell'arte.

Nel *secondo capitolo* sono discussi i risultati sperimentali per i *tio* ed *ossotiocluster* dei metalli di transizione zirconio ed afnio, dei quali si sono ottenute, rispettivamente, tre ed una nuove strutture; se ne presentano la caratterizzazione mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo, e spettroscopia di risonanza magnetica nucleare con misure mono- e bidimensionali, di spettroscopia Raman ed infrarossa di alcune di esse.

Il *terzo capitolo* è dedicato alla descrizione delle caratteristiche e delle proprietà dei leganti bifunzionali S,N considerati nel presente lavoro, dei quali vengono discusse le proprietà più interessanti a partire dalle particolarità strutturali; si descrivono inoltre i risultati ottenuti nelle sintesi realizzate, esponendo il tutto in relazione al legante di volta in volta trattato. Le analisi condotte su questo tipo di composti sono le spettroscopie di assorbimento IR e Raman, la spettroscopia fotoelettronica XPS, la diffrazione di raggi X su polveri e la microanalisi.

Il *quarto capitolo* riguarda le tecniche analitiche impiegate per caratterizzare, dal punto di vista della composizione, della struttura e della funzionalità, i composti realizzati. Parte di queste caratterizzazioni sono state effettuate nell'ambito di collaborazioni scientifiche presso altre Università nazionali e straniere.

Il *quinto capitolo* descrive nel dettaglio le sintesi effettuate, le condizioni sperimentali e riassume i risultati delle caratterizzazioni.

Il *sesto capitolo* è dedicato alle conclusioni cui si può giungere al termine del lavoro svolto.

Nell'*Appendice* sono raccolti gli spettri richiamati nei capitoli di risultati e discussione con l'indicazione alfanumerica (figura **A.n**) e i dati più rilevanti relativi alle analisi cristallografiche effettuate sui *tio*- ed *ossotiocluster* **Zr₃**, **Zr₄**, **Zr₆** e **Hf₄**. Gli spettri NMR dei *cluster* sono invece riportati di volta in volta in fase di discussione dei risultati sperimentali; solo in alcuni casi ulteriori spettri NMR sono riportati in *Appendice* con indicazione numerica progressiva.

I.1.1) Grado di aggregazione di alcossidi di metalli di transizione, in soluzione.

Uno degli obiettivi di questa tesi era investigare le reazioni tra alcossidi metallici dei primi gruppi di transizione e leganti bidentati contenenti atomi di zolfo. In particolare, lo scopo di questo lavoro era di indagare la reattività degli alcossidi tipicamente usati nelle sintesi di *ossocluster* metallici con una nuova tipologia di legante, al fine di studiare le caratteristiche delle specie eventualmente ottenibili, l'ottimizzazione delle condizioni di sintesi e l'effetto della variazione di alcuni parametri sperimentali per indurre la formazione di una specie piuttosto che un'altra.

Le reazioni tra alcossidi metallici dei primi gruppi di transizione (Y [Hubert-Pfalzgraf, 2004; Fric, 2006], Ti [Moraru, 2001; Gross, 2003; Mijatovic, 2003; Jupa, 2004; Schubert, 2005;], Zr [Kickelbick, 1999; Trimmel, 2001; Moraru, 2001; Kickelbick, 2002; Moraru, 2003], Hf [Gross, 2003], Ta [Gross, 2002]) con leganti bidentati di tipo carbossilico a dare strutture polinucleari complesse sono state ampiamente studiate [Kickelbick & Schubert, 2001], e il meccanismo di formazione di tali strutture eteronucleari è stato investigato mediante tecniche avanzate, come Raman, HPLC, UV-Vis, NMR bidimensionale eteronucleare, XRD, EXAFS e XANES [Kickelbick, 2002].

La metodica seguita in queste sintesi è stata ripresa ed adattata alle specie studiate nel presente lavoro: il precursore metallico viene fatto reagire con un eccesso del legante bidentato BL di tipo carbossilico (in questo caso acido tioacetico) e, a seguito di reazioni a carico del centro metallico (descritte nel successivo paragrafo), il sistema libera una quantità di acqua stechiometrica che, a sua volta, partecipa agli equilibri di policondensazione e quindi alla formazione dei *cluster* osservati. Considerando in modo così generale la sintesi messa in atto, si evidenziano alcune affinità con la metodica usata nei più classici processi sol-gel, i cui precursori tipici sono gli alcossidi di silicio; lavorando con alcossidi di metalli di transizione, tuttavia, le caratteristiche di reattività sono diverse che non nel caso degli alcossisilani.

Per quanto concerne le sintesi studiate in questa sede, un aumentato carattere di acidità di Lewis rende gli alcossidi metallici substrati maggiormente reattivi verso

l'attacco nucleofilico di specie come l'acqua. Ad esempio, confrontando le velocità di idrolisi di analoghi alcossidi di silicio e di titanio, si è osservata una differenza di reattività di 5 ordini di grandezza a favore dell'alcossido di titanio [Schubert & Hüsing, 2005]. Aspetti chimico-fisici che, invece, derivano dalla particolare natura dei metalli dei primi gruppi di transizione sono il diminuito carattere covalente del legame con l'ossigeno e la capacità di espandere il numero di coordinazione, sia con molecole analoghe sia con molecole di solvente (se polare), che deriva dalla presenza di orbitali *d* semipieni presenti nei metalli di transizione.

Tale comportamento di associazione può essere controllato mediante la modulazione dell'ingombro sterico del gruppo R alcossidico, la natura elettronica del gruppo R, nonché mediante l'utilizzo di solventi alcolici con catena analoga a quella presente nel gruppo alcossidico [Bradley, 1962].

La facilità a legarsi in modo vario e complesso consente agli alcossidi di metalli di transizione ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) di realizzare una varietà di strutture oligomeriche complesse contenenti il gruppo M-O-M, con vario grado di reticolazione ed interconnessione. A tale proposito, è utile introdurre nella discussione una tematica che è fondamentale in fase di analisi ed interpretazione dei dati sperimentali, ovvero lo stato di aggregazione con cui si presenta il precursore alcossidico al momento del suo utilizzo e nelle condizioni di lavoro. La tendenza di questi alcossidi di metalli di transizione a formare strutture polimolecolari estese con ponti a ossigeno è stata osservata e studiata in modo specifico per gli alcossidi utilizzati in questo lavoro di tesi come precursori metallici. In letteratura sono presenti numerosi studi di spettroscopia NMR e crioscopici [Bradley *et al.*, 1952-1968; Spijksma 2004] e di assorbimento di raggi X da parte di diversi alcossidi di titanio, zirconio ed afnio. Rispetto alle altre tecniche, la spettroscopia EXAFS consente di investigare l'intorno chimico dell'atomo metallico che assorbe la radiazione X, evidenziando la tipologia, le distanze ed il numero di atomi disposti attorno al centro metallico. Ad esempio, analisi EXAFS condotte su *iso*-propossido di zirconio sono state fondamentali nel dedurre la struttura trimerica di questo alcossido in benzene e, parallelamente, la struttura dimerica dello stesso in *iso*-propanolo [Bradley *et al.* 1968].

Generalmente, si è trovato che il grado di aggregazione dell'alcossido in soluzione (tipicamente presente in soluzioni contenenti il 10-20% in peso del rispettivo alcol) diminuisce con l'aumentare delle dimensioni e delle ramificazioni

dei gruppi alcossidici OR [Bradley *et al.*, 1964; Bradley *et al.*, 1978]. Mediante analisi EXAFS [Bauer, 2008] si è potuto concludere che la struttura di $Zr(O^nBu)_4$ (**Zr1** in **Figura I.1**) in nBuOH è dinucleare, potendo distinguere gruppi alcossidici diversi in base alla posizione occupata e al tipo di legame con il centro metallico (OR terminali, oppure assiali o, infine, a ponte) e presenta atomi di zirconio in geometria ottaedrica, coordinati da 3 tipi diversi di atomi di ossigeno. In riferimento alla struttura riportata in figura, l'indice numerico da 1 a 3 indica tre diversi atomi di ossigeno, rispettivamente di tipo alcossidico terminali (monodentati) con distanze Zr-O comprese fra 1.9 e 2.0 Å (n°1), di tipo alcossidico terminali (monodentati) con distanze Zr-O comprese fra 2.1 e 2.2 Å oppure alcossidici a ponte (n°2) ed infine di tipo alcolico non deprotonati coordinati al centro metallico, con distanze Zr-O comprese fra 2.3 e 2.4 Å (n°3). Ciò che si è osservato per questo tipo di precursori, in soluzione di alcol nativo, è la coordinazione di una molecola di solvente (*n*-butanolo in questo caso) per centro metallico che va a saturare la sfera coordinativa dello zirconio, ricordando che una soluzione con concentrazione di $Zr(O^nBu)_4$ all'80% in peso contiene 1.3 equivalenti di *n*-butanolo.

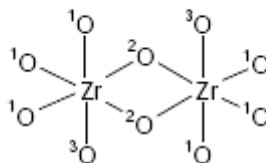


Figura I.1 Modello strutturali per $Zr(O^nBu)_4$ usati a partire da analisi EXAFS. [Bauer, 2008].

L'alcossido $Zr(O^nBu)_4$ è stato analizzato con la medesima tecnica (EXAFS) anche in presenza di concentrazioni variabili di una specie chelante, per considerare l'effetto di una specie legante sul grado di aggregazione del precursore alcossidico: ciò che si è osservato è una sostituzione parziale di leganti monodentati OR^- a favore dei leganti chelanti, in grado di stabilizzare maggiormente la struttura complessiva finale. I meccanismi con cui avviene questa sostituzione, e la conseguente liberazione di un numero non trascurabile di molecole di alcol ROH, non sono facilmente descrivibili o prevedibili. A titolo illustrativo, in **Figura I.2** sono presentati i possibili modelli di struttura teorizzati per soluzioni di $Zr(O^nBu)_4$ in soluzione in diversi solventi (alcoli, THF):

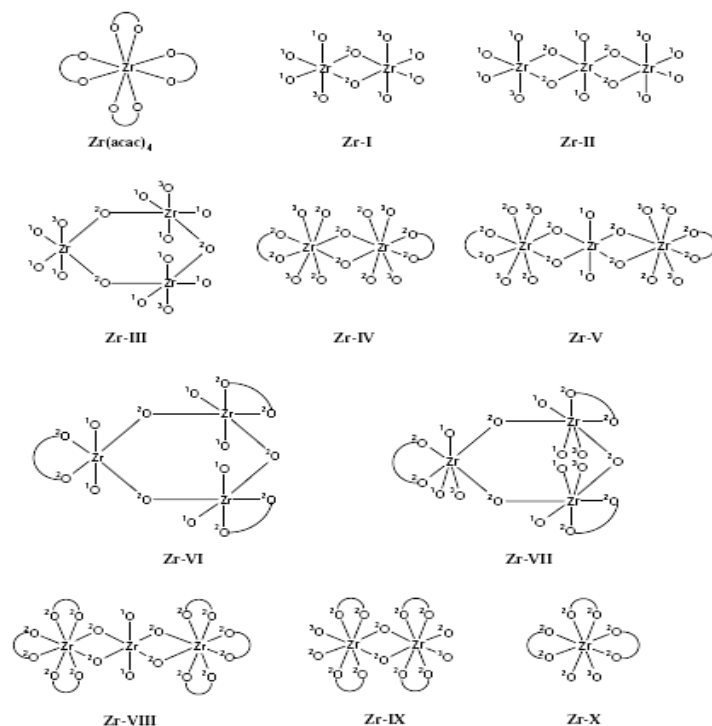


Figura I.2 Modelli strutturali proposti per soluzioni di $Zr(O^nBu)_4$ [Bauer, 2008].

Per quanto riguarda l'afnio e il relativo *n*-butossido, studi analoghi a quelli condotti sugli alcossidi di zirconio [Krishnam, 2007] hanno portato a concludere che la forma prevalente di aggregazione per questo alcossido in forma pura e in toluene è una struttura ciclica trimerica e che, in presenza di un legante bidentato (ad esempio l'acetilacetato), può degradare parzialmente ad un aggregato dimerico; in **Figura I.3** si riporta uno schema illustrativo delle strutture proposte per le forme di aggregazione di $Hf(O^nBu)_4$ in toluene e/o in forma pura (HfI, HfII), in presenza di diverse specie chelanti e a diversa concentrazione (HfIII-HfVIII); gli indici numerici 1, 2, 3 che differenziano gli atomi di ossigeno della sfera di coordinazione del metallo indicano rispettivamente un legante di tipo alcossidico equatoriale o apicale con distanza Hf-O di 1.95 Å, un atomo di ossigeno alcossidico in posizione assiale o equatoriale o a ponte fra due centri metallici diversi e con distanza Hf-O di 2.15 Å, e infine un atomo di ossigeno di tipo alcolico con distanza Hf-O di 2.15 Å. Rispetto a quanto visto per l'alcossido di Zr si osserva quindi un maggiore grado di aggregazione fra gli atomi metallici ma, in generale, la distribuzione ed il tipo di specie leganti è analoga, come anche la presenza di una molecola di alcol in forma neutra per ogni centro metallico, a saturare la sfera di coordinazione.

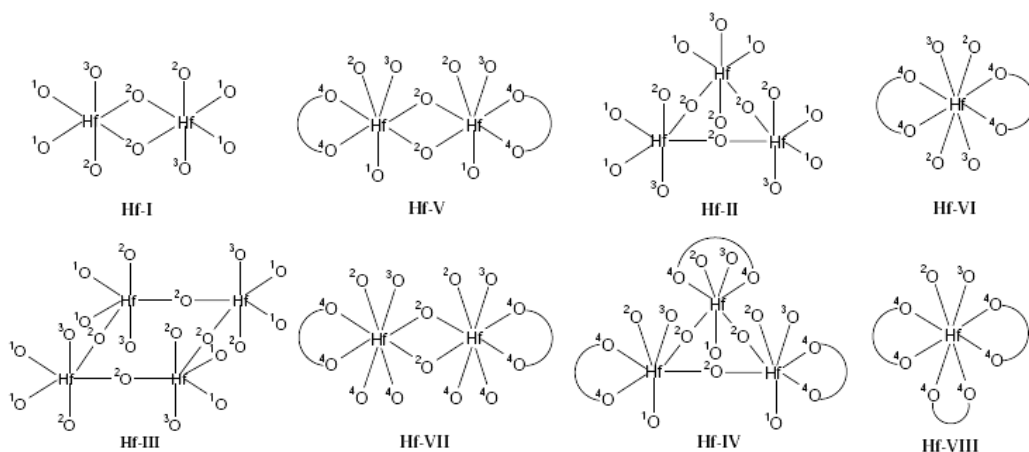


Figura I.3 Modelli strutturali proposti per soluzioni di $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ [Bauer, 2008].

La differente forma di aggregazione in cui si presenta l'alcoossido in soluzione influenza fortemente la reattività di questi precursori nei processi di formazione degli *ossocluster*, e questo è stato osservato, ad esempio, in reazioni diverse condotte a partire dagli stessi precursori, ma variandone il rapporto molare con il legante oppure inserendo diversi LB e specie chelanti (come ad esempio acetilacetionato) [Bauer, 2008].

I.1.2) Chimica di *ossocluster* di metalli di transizione.

La reazione generale studiata in questo lavoro di tesi prevede l'uso di alcoossidi $\text{M}(\text{OR})_n$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) come precursori metallici e di leganti bidentati (LB): tale reazione, che avviene tra un generico alcoossido $\text{M}(\text{OR})_n$ in presenza di un eccesso di LB, comporta la progressiva sostituzione di gruppi alcolato sul centro metallico con molecole di legante; il numero di molecole OR^- liberate varia in funzione del tipo di interazione (chelazione, coordinazione a ponte o coordinazione μ_3) che si realizza fra legante e centro metallico. Le specie LB maggiormente usate per questo tipo di processi sono acidi carbossilici, acidi bicarbossilici o β -dichetoni, in virtù delle provate capacità di moderatori nei confronti della reattività di alcoossidi

dei metalli di transizione, altamente sensibili verso la reazione di idrolisi [Sanchez & In, 1992; Hoebbel *et al.*, 1994].

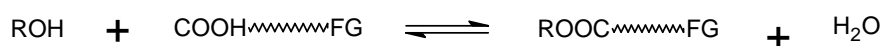
Il legante studiato in questo lavoro di tesi è l'acido tiocarbossilico. Nel caso degli acidi carbossilici [Kickelbick, 2002] si è osservato che il precursore alcossidico ($Zr(OR)_4$) reagisce velocemente, modificando la struttura dimerica in cui si trova il precursore e portando alla formazione di aggregati polinucleari. Il meccanismo di questi processi è stato studiato mediante NMR mono- e bidimensionale a diversa temperatura, Raman, HPLC, EXAFS e XANES, lavorando con diversi alcossidi di metalli dei primi gruppi di transizione e con acidi carbossilici variamente sostituiti (LB).

Sulla base dei risultati ottenuti dalle varie analisi spettroscopiche, è stato proposto il meccanismo che viene illustrato nello **Schema I.1**:

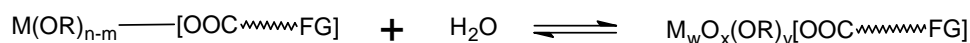
1) *Sostituzione*



2) *Esterificazione*



3) *Condensazione*



Schema I.1 Fasi di reazione durante il processo di formazione di *ossocluster* (FG = functional group).

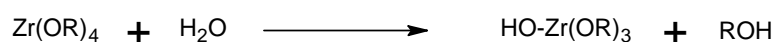
La prima fase del processo (1) prevede la sostituzione parziale di gruppi alcossidici con il legante carbossilico in forma anionica; l'alcol liberato, in presenza di un eccesso di molecole di acido carbossilico, partecipa a reazioni di esterificazione (2) con la conseguente formazione *in situ* di acqua. Le molecole di acqua provocano reazioni di idrolisi e condensazione (3) fra derivati del precursore alcossidico, parzialmente modificate a seguito delle reazioni di sostituzione descritte.

Il processo di condensazione non porta alla formazione di reticoli tridimensionali estesi, come si ha invece nel processo sol-gel classico, ma alla formazione di strutture strutture tri-, tetra-, esa-, otta- e dodecanucleari basate sulla presenza di legami M-O-M.

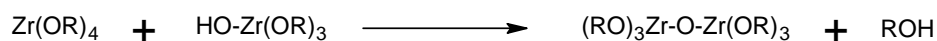
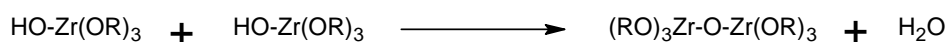
Risulta evidente dallo schema proposto, dove il legante considerato è un acido carbossilico, che la formazione di *cluster* dipende fortemente dal rapporto M : LB, come anche nelle reazioni studiate in questo lavoro di tesi; inoltre il rapporto stechiometrico $M(OR)_4 : LB$ (M = Zr, Hf) è determinante nelle prime fasi del processo poiché direttamente da esso dipende il grado di avanzamento della reazione di sostituzione dei leganti OR e, inoltre, la promozione della reazione di esterificazione, con formazione di acqua che poi va ad innescare le reazioni di idrolisi e condensazione. In particolare è stato osservato [Gross, 2000] come il rapporto di combinazione M : LB, e di conseguenza la quantità “controllata” di acqua che si libera nel sistema di reazione, influenzino anche la struttura e la nuclearità del *cluster* finale.

La presenza di acqua nel sistema di reazione inoltre è un fattore determinante negli equilibri di idrolisi e condensazione a carico dell'alcoossido precursore: in processi sol-gel tipici si è osservato [Schubert & Hüsing, 2005] che un aumento della quantità di acqua nel sistema di reazione, come sottoprodotto di processi di esterificazione, favorisce la reazione di idrolisi dell'alcoossido $M(OR)_4$ rispetto alla reazione di condensazione con specie idrate osso-alcoossidiche eventualmente presenti o formate *in situ*, come indicato in **Schema I.2**:

Idrolisi



Condensazione



Schema I.2 Reazioni di idrolisi e condensazione a carico di alcoossidi e alcoossidi idrati.

La presenza di specie acide (il legante carbossilico stesso) e di molecole di alcol, in parte presenti nella soluzione dell'alcolossido e in parte liberate dal precursore metallico a seguito delle reazioni di sostituzione, dà il via a processi di esterificazione, il cui sottoprodotto (H₂O) entra negli equilibri di idrolisi-condensazione in corso. In questo contesto si può parlare di un approccio sol-gel *sui generis* poiché, a seguito di questi processi, si formano aggregati polinucleari complessi, contenenti atomi di metallo, molecole del legante e molecole di solvente (presente in basse quantità) in un'unica struttura. Tuttavia, diversamente da un processo sol-gel classico in cui l'acqua viene aggiunta *ex-situ*, nei sistemi studiati l'acqua non è prevista come reagente della sintesi: al contrario, l'uso di alcolossidi metallici altamente reattivi ed idrolizzabili, impongono l'esclusione dell'acqua e dell'umidità dall'ambiente di reazione.

Come precedentemente accennato, i parametri sperimentali (natura dell'alcolossido, natura del legante, rapporto molare M/L, temperatura, ...) influenzano fortemente il decorso della reazione e ciò ha determinato l'ottenimento di una grande varietà di strutture di *ossocluster* di alcuni metalli di transizione dei primi gruppi, caratterizzate da diverse nuclearità e struttura. A titolo di esempio, dalla reazione di un equivalente di Zr(OⁿBu)₄ con quattro equivalenti di acido metacrilico si forma la specie Zr₆(OH)₄O₄(OMc)₁₂ (OMc = metacrilato) [Schwab, 1998; Puchberger, 2006], mentre dallo stesso alcolossido metallico in presenza di un eccesso pari a quattro volte di anidride metacrilica, oppure dall'analogo reazione con un eccesso pari a sette volte di acido metacrilico, si ottiene l'*ossocluster* Zr₄O₂(OMc)₁₂ [Kickelbick 1999; Trimmel, 2001]; da sintesi con acido acetico (LB) si è ottenuta inoltre la specie dimerica [Zr₆O₄(OH)₄(OCCMe)₁₂]₂·(6MeCOOH)·(3.5CH₂Cl₂) lavorando con dieci equivalenti di LB e un equivalente di alcolossido e in presenza di CH₂Cl₂ [Trimmel 2001]. Per quanto riguarda gli alcolossidi di afnio, essi sono stati studiati in maniera analoga a quanto descritto per le sintesi con zirconio e, nonostante le forti analogie chimiche tra Zr e Hf, si è osservato un comportamento solo parzialmente corrispondente a quello dimostrato dall'alcolossido di zirconio; ad ogni modo, dalla reazione di Hf(OⁿBu)₄ con dieci equivalenti di acido acetico, in presenza di CH₂Cl₂, si sono ottenuti sia l'*ossocluster* [Hf₆O₄(OH)₄(OCCMe)₁₂]₂·6MeCOOH·6CH₂Cl₂, analogo a quello descritto per lo zirconio [Gross, 2002], sia l'*ossocluster* del tipo Hf₄O₄(OOC-FG)₁₂ (con FG = gruppo funzionale) [Gross, 2003].

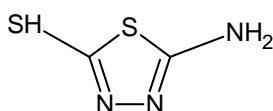
Obiettivo del presente lavoro di tesi era anche quello di verificare che i meccanismi noti per sintesi di *ossocluster* da alcossidi dei metalli dei primi gruppi di transizione con leganti bidentati carbossilici potessero essere studiati ed eventualmente confermati in reazioni coinvolgenti leganti allo zolfo, al fine di estendere il vasto campo della chimica dei *cluster* metallici polinucleari allo studio particolare dell'interazione metallo-zolfo. In questo contesto si colloca la scelta del presente lavoro di tesi di utilizzare l'acido tioacetico nel ruolo di legante, dalle note caratteristiche di reattività [Whiting, 2006; Kniep 1981; per una revisione generale Kato, 2005] e velocità di idrolisi [Hipkin, 1965; Edward, 1978; Sunner, 1956] che lo rendono un legante potenzialmente reattivo e adatto alla sintesi scelta. Inoltre viene principalmente usato come precursore adatto all'inserimento di gruppi tiolici in processi di tipo organico e inorganico [ad esempio, Iwahori, 2007]. Sono inoltre noti alcuni complessi con metalli di transizione, quali $[M(\text{SOCR})_2\text{Lut}_2]$ (Lut = 3,5-Dimetilpiridina "Lutidina", M = Cd, Zn; R = CH₃, C(CH₃)₃) [Nyman, 1997], $[\text{Cu}(\text{SC}\{\text{O}\}\text{Me}_4(\text{PPh}_3)_4)]$ o $\text{Ag}(\text{SC}\{\text{O}\}\text{R}(\text{PPh}_3)_2)$ (R = Me, Ph) [Vittal, 2006] oppure $[(\text{N}_3\text{mc}2)\text{Ni}\{\text{SC}(\text{O})\text{R}'\}][\text{PF}_6]$ (N₃mc = 2,4,4,9-tetrametil-1,5,9-triazaciclododec-1-ene) [Santana, 2007].

I.2) Leganti bifunzionali S, N.

Il presente lavoro di tesi si è posto l'ulteriore obiettivo di studiare la chimica e le proprietà di alcuni complessi di metalli di transizione coordinati da leganti contenenti sia l'atomo di zolfo, in posizioni diverse nella molecola, che altri eteroatomi (N, O).

I leganti di questo tipo studiati nel presente lavoro (**Figura I.4**) di tesi sono il 5-ammino-2-tiolo-1,3,4-tiadiazolo e l'acido-2-ammino-4-tiazolacetico:

5-Ammino-2-tiolo-1,3,4-tiadiazolo



Acido-2-ammino-4-tiazolacetico

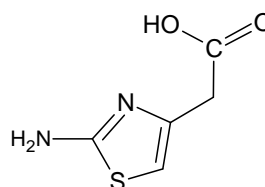


Figura I.4 Leganti bifunzionali S, N studiati nel presente lavoro.

Per quanto riguarda il sistema tiazolico in letteratura sono riportati i valori di energia di stabilizzazione aromatica (*RE*) e indice di aromaticità (*IA*) [Bird, 1992; Bird 1996], calcolati considerando diversi parametri energetici e avvalendosi di diversi programmi di calcolo: si ha che *RE* è pari a 42.0 (per il benzene si ha *RE* = 45.8 kcal/mol) mentre l'indice di aromaticità è pari a 79 (per il benzene si ha *IA*. = 100).

Da calcoli *ab initio* del tipo MO [Nyulaszi, 1995; Bean, 1998] si è potuto osservare che la sostituzione di frammenti -CH=N- sulla molecola di benzene conferisce un maggiore carattere aromatico, rispetto alle altre "sostituzioni" che danno origine a questo tipo di composti, ciclici eteroaromatici. Generalmente si è osservato che anelli pentatomici eteroaromatici possiedono una energia di stabilizzazione ridotta a circa un terzo o un mezzo rispetto a quella dimostrata dal benzene, e molto simile (anche se maggiore) a quella riscontrata per un altro composto eteroaromatico esatomico, la piridina [Carey & Sundberg, 2000].

Malgrado le somiglianze elencate per i due leganti studiati e le proprietà tracciate sommariamente, qui ed in seguito, si tratta di specie molecolari diverse con caratteristiche chimiche e capacità coordinative, di conseguenza, differenti. Per questo motivo si è scelto di descriverle in funzione del tipo di struttura ciclica eteroatomica, per poi considerare più dettagliatamente i leganti usati in fase sperimentale.

1.2.1) Anelli eteroaromatici tiazolici.

Esistono diverse procedure sintetiche per anelli tiazolici variamente sostituiti [Kurzer 1975]. Fra le proprietà chimiche dei composti tiazolici, le più studiate sono le densità elettroniche, l'ordine di legame tramite calcoli teorici [Metzger 1971], i *chemical shift* [Metzger *et al.* 1972] e le proprietà acide dei sostituenti presenti in anelli tiazolici, per via spettroscopica. Queste ultime in particolare hanno evidenziato una maggiore basicità dei derivati tiazolici rispetto ai corrispondenti osso-composti [Stauss *et al.* 1973].

Per quanto riguarda il comportamento chimico di tali specie, le reazioni maggiormente studiate sono i processi fotolitici e le reazioni radicaliche, le reazioni di quaternarizzazione, alchilazione ed acilazione, le reazioni di diazotizzazione di ammino derivati, le sostituzioni elettrofile e nucleofile ed, infine, le reazioni di dimerizzazione. È noto l'utilizzo di derivati di queste specie in coloranti a base di cianine, in particolare nella forma del derivato benzotiazolo, e un derivato tiazolico che si è rivelato di qualche interesse in campo biomedico (come analogo solforato dell'antibiotico tiamina) ampiamente studiato e caratterizzato [Sakakibara, 1974].

Le proprietà tautomeriche dei derivati tiazolici continuano ad essere oggetto di studio, in particolare mediante tecniche spettroscopiche FT-IR, NMR, Raman [Davidovics, 1975] di dicroismo circolare e spettrometria di massa [Tabacchi, 1975]. Per quel che riguarda la reattività in ambito inorganico sono invece poche le informazioni in merito ed, in genere, sono relative a studi piuttosto settoriali. Il presente lavoro di tesi era finalizzato anche ad una comprensione delle caratteristiche di reattività basilari in contesti chimici più prettamente inorganici, con l'obiettivo di indagare le capacità coordinative dei leganti studiati con precursori inorganici di

alcuni metalli di transizione.

1.2.2) Anelli eteroaromatici tiadiazolici

La peculiarità della struttura tiadiazolica consiste nella presenza di due atomi di azoto ed uno di zolfo racchiusi in un'unica struttura ciclica pentatomica; la possibilità di avere gli eteroatomi in diverse posizioni reciproche determina l'esistenza di 4 isomeri tiadiazolici:

1. 1,2,3-Tiadiazolo
2. 1,2,4-Tiadiazolo
3. 1,3,4-Tiadiazolo
4. 1,2,5-Tiadiazolio.

Nel presente lavoro di tesi l'interesse è stato indirizzato al terzo tipo di struttura; in letteratura le sintesi riportate per questo composto e i suoi derivati si diversificano fondamentalmente per due caratteristiche generali: la sintesi attraverso ciclizzazione convenzionale di precursori a partire da strutture tipo tiosemicarbazidi ed altre analoghe, oppure metodi che vanno a modificare o introdurre sostituenti direttamente sull'anello [Kurzer, 1975]. Un precursore fondamentale per derivatizzazioni di questo tipo di composti è il 2-ammino-1,3,4-tiadiazolo.

Sono presenti in letteratura numerosi studi condotti attraverso analisi NMR su derivati 1,3,4-tiadiazolici, che hanno evidenziato la dipendenza del valore di *chemical shift* dei protoni imidazolici NH da parametri sperimentali quali la temperatura e la concentrazione; quest'ultimo aspetto, in particolare, è stato correlato con la tendenza di queste specie a partecipare a legami ad idrogeno intermolecolari [Svaholm, 1972].

Le reazioni organiche cui partecipano questo tipo di composti e i loro derivati sono principalmente la quaternarizzazione (limitata però ad uno solo dei due atomi di azoto dell'anello), la derivatizzazione dei gruppi funzionali, l'apertura d'anello attraverso la scissione di un legame N-N in ambiente alcalino e la diazotizzazione [Butler, 1975].

La formazione di complessi metallici è ancora poco studiata: il derivato tiadiazolico più promettente per quel che riguarda la reattività in ambito inorganico è

il 2,5-ditiolo-1,3,4-tiadiazolo. In letteratura sono riportati numerosi studi sull'utilizzo di questa specie come potenziale reagente analitico per rilevare e determinare la presenza di cationi metallici [Camì, 2005]; in particolare sono noti complessi salini di geometria lineare con Cu^{I} , Ag^{I} e Tl^{I} , tetraedrici con Zn^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , Pd^0 e Pt^0 . In tutti questi complessi il legame col centro metallico avviene mediante l'atomo di zolfo del gruppo tiolo-tione, coinvolto anch'esso in equilibri tautomerici; solo nei complessi di palladio e platino si è osservata una coordinazione attraverso l'atomo di azoto [Gajendragad, 1975].

Lo studio di questo legante è stato finalizzato ad un approfondimento delle proprietà chimiche ed alla caratterizzazione delle specie ottenute in fase sperimentale, con lo scopo di ottenere informazioni sulla reattività chimica del legante in presenza di diversi precursori metallici e sulle possibili modalità coordinative.

▪ **2-ammino-5-tiolo-1,3,4-tiadiazolo**

Una delle peculiarità di questa molecola e dei suoi derivati è relativa alle forme di equilibrio tautomerico con cui è possibile descriverne la struttura (**Figura I.5**); diversamente da quanto atteso sulla base dell'aromaticità di questa specie, studi spettroscopici di ^1H e ^{13}C NMR [Ho, 1993] hanno portato a concludere che la forma prevalente (quindi la struttura favorita) è la forma tionica.

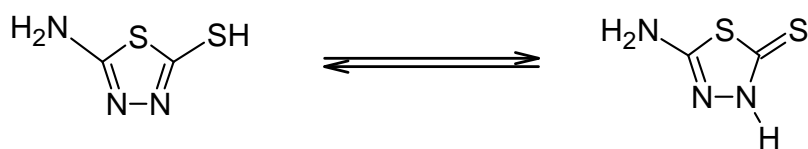


Figura1.5 Equilibrio tautomerico tra le forme tiolica e tionica del legante ATTDZ.

Le strutture indicate in **Figura I.5** rappresentano solo le due prevalenti delle quattro ipotizzate, rappresentate in **Figura I.6**:

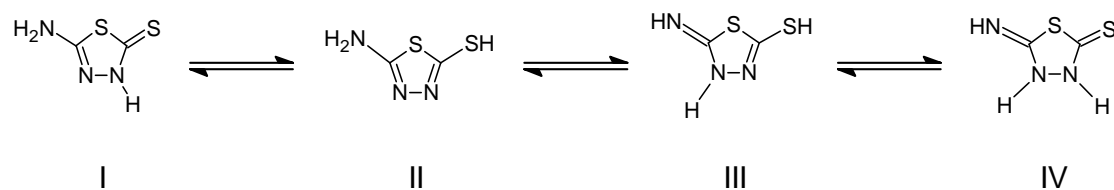


Figura I.6 Equilibrio tautomerico completo del legante ATTDZ. La stabilità osservata è decrescente nell'ordine I>II>III>IV.

Si è dedotta anche la stabilità relativa delle quattro forme, che risulta essere: I > II > III > IV, e in particolare si è osservato che in ambiente acido la forma stabile è il tautomero tionico (I), mentre in ambiente alcalino la struttura favorita è la forma tiolica (II) [Roman, 1998].

Per quanto riguarda la sintesi di questo composto, il primo riferimento presente in letteratura [Guha, 1922] prevede il trattamento ad alta temperatura e pressione di una soluzione metanolica del sale tiosemicarbazide ditiocarbossilato di potassio con successivo trattamento acido a dare la chiusura d'anello. Altre metodiche di sintesi sono note in letteratura [Shafiee, 1996; Ra, 1998] e sono noti diversi derivati, il cui interesse risiede in larga parte nelle proprietà e nelle possibili applicazioni. In particolar modo sono noti il 2,5-ditiolo-1,3,4-tiadiazolo, noto anche col nome di “Bismutiolo”, ed il 5-ammino-1,2,4-ditiazolo-3-tione, noto come “Xantano”; entrambe queste specie sono note per la loro capacità di coordinarsi stabilmente con specie metalliche agendo quindi da sequestratori di ioni metallici [Alzuet, 1994; Camì, 2005], oppure originando strutture estese di natura polimerica [Ortega 1996, 1997], del tipo illustrato in **Figura I.7.**:

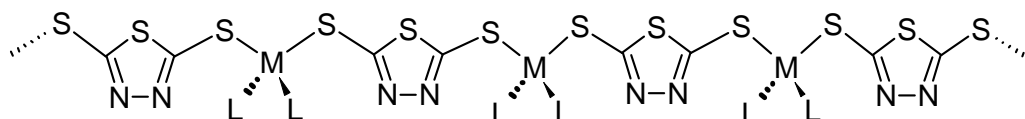


Figura I.7 Esempio di struttura polimerica formata da un complesso metallico derivato da ATTDZ [Ortega-Luoni, 2007].

Particolare interesse farmacologico hanno suscitato alcuni derivati, anche metallici, 1,3,4-tiadiazolici, in particolare per la capacità inibitrice nei confronti dell'enzima anidrasi carbonica [Chufàn, 1999]. Infine, questo tipo di composti si è rivelato essere

scarsamente solubile in acqua e alcuni dei più comuni solventi organici, come metanolo, acetato di etile, acetonitrile, cloruro di metilene, e questa caratteristica ne rende ancor più interessante l'utilizzo come agente sequestrante specie metalliche, ad esempio nel trattamento di acque inquinate da metalli [Hudson, 1990].

I.3) Obiettivi della tesi.

Lo scopo del presente lavoro di tesi è di estendere la chimica degli *ossocluster* dei metalli di transizione al legante acido tioacetico, per valutare quale sia l'effetto dell'inserimento di atomi di zolfo nella sfera di coordinazione di un *cluster* polinucleari di cui fosse già noto l'analogo *ossocluster*.

In seconda istanza si sono presi in considerazione leganti del tutto diversi dal primo, ovvero acido-2-ammino-4-tiazolacetico e 2-ammino-5-tiolo-tiadiazolo, i quali presentano la caratteristica comune di avere atomi di zolfo in posizioni potenzialmente efficaci per agire da sito di coordinazione su un centro metallico.

L'altra caratteristica in comune è relativa alla natura bifunzionale di tutti i leganti studiati nel presente lavoro di tesi. In un caso sono co-presenti l'atomo di zolfo e l'atomo di ossigeno, sufficientemente diversi dal punto di vista chimico da risultare un'interessante coppia di siti potenzialmente attivi; mentre nel secondo tipo di leganti l'atomo di zolfo è affiancata da gruppi contenenti l'atomo di azoto, come ipotetico antagonista nella coordinazione sulla specie metallica usata.

CAPITOLO II

TIO- ED OSSOTIOCLUSTER DI ZIRCONIO E AFNIO

Questo capitolo è dedicato alla chimica dei *tio-* ed *ossotiocluster* ottenuti in forma cristallina a partire da alcossidi di zirconio ed afnio con il legante bidentato acido tioacetico (TAA); lo scopo di questo lavoro era anche quello di individuare le condizioni sperimentali adatte per ottenere *cluster* cristallini, controllarne la formazione agendo sui parametri sperimentali e, in conclusione, ottimizzarne la metodica di preparazione anche al fine di stabilizzare le strutture finali ottenibili.

Sono state condotte numerose prove di sintesi, a partire da quattro diversi alcossidi di metalli di transizione del quarto gruppo, variando anche il tipo di gruppo alcossidico. In **Tabella II.1** sono elencate le specie e le condizioni sperimentali relative alle singole sintesi: con M si è indicato l'alcossido metallico, con L il legante, il co-reagente, se presente (colonna C), i rapporti molari M:L:C delle sintesi, la temperatura di lavoro (T) e le condizioni di reazione; infine è indicata la durata della reazione (Δt_{reaz}). Sono inoltre riportate indicazioni relative al tipo di prodotto ottenuto e al tempo trascorso per la formazione di un prodotto solido (cristallino e non) nel Kolben di reazione (Δt_{pr}).

Tali sintesi hanno portato all'ottenimento di quattro nuove strutture cristalline: tre *cluster* polinucleari di zirconio e un *cluster* tetranucleare di afnio

Gli alcossidi dei metalli di transizione del IV gruppo scelti sono: $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ e $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$. Il legante usato, acido tioacetico (TAA), è stato scelto con lo scopo di studiare la formazione di *cluster* in presenza di un legante potenzialmente chelante allo zolfo, e quindi valutare l'interazione metallo-zolfo, nei casi in cui si è osservata la formazione di un prodotto.

M	L	C	M:L:C	T, condizioni	Prodotto ottenuto	Δt_{pr} / giorni
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:8	298 K, Ar	Cristalli Zr₃ , Zr₆	30-60
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:4	298 K, Ar	Cristalli Zr₃ ,	30-60
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:4	298 K, Ar, THF	Soluzione stabile	-
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:2	298 K, Ar	Precipitato amorfo	80-90
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:4	298 K, Ar	Soluzione stabile	-
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:8	298 K, Ar	Cristalli Zr₄	0-10
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:6	298 K, Ar	Precipitati cristallini (giallo, rosso)	10-18
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:8	298 K, Ar	Precipitato cristallino (giallo)	0
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:10	298 K, Ar	Precipitato (giallo chiaro)	0
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	H ₂ O	1:5:1	298 K, Ar	<i>Gel</i>	2
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA		1:5	273 K, Ar	Cristalli (gialli), Zr₄	10
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA		1:5	298 K, Ar	Cristalli rossi	20
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	H ₂ S	1:5:E ¹	263 K, 273 K, RT; 2ore	Cristalli piccoli (rossi)	30
Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	TAA	/	1:8	298 K, Ar	<i>Gel</i>	30
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:4	298 K, Ar	<i>Gel</i>	30
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:8	298 K, Ar	<i>Gel</i>	30
Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	TAA	/	1:6	298 K, Ar	Liquido opaco	1
Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	TAA	/	1:7	298 K, Ar	Liquido opaco	1
Hf(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:4	298 K, Ar	Cristalli aghiformi chiari	20
Hf(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:8	298 K, Ar	Precipitato marroncino	0
Hf(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	/	1:4	298 K, Ar	Cristalli aghiformi marroncini, Hf₄	10

Tabella II.1 Schema riassuntivo delle sintesi realizzate, dei parametri usati e dei risultati ottenuti.

¹ E = Eccesso.

Di seguito si riportano unicamente i risultati relativi alle analisi sulle specie ottenute a partire dagli alcossidi $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ e $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ dal momento che i *cluster* **Zr₃**, **Zr₆**, **Zr₄** e **Hf₄** (e le specie isostrutturali **Zr₄'** e **Hf₄'**) sono stati ottenuti a partire da questi due precursori. La caratterizzazione preliminare di questi precursori è stata condotta mediante analisi ^{13}C e ^1H -NMR per entrambi.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo vengono descritti i risultati delle caratterizzazioni condotte sui cristalli ottenuti dalle sintesi fra alcossidi di Zr e Hf e il legante TAA; la parte di caratterizzazione ^1H , ^{13}C NMR dei tio ed ossotiocluster analizzati nel presente lavoro di tesi (ad eccezione delle strutture Zr_3 e Zr_6) sarà esposta con l'analogia caratterizzazione condotta sui precursori della sintesi, ovvero zirconio butossido, afnio butossido e acido tioacetico.

Il motivo di tale scelta è dovuto alla fondamentale importanza rivestita dalla struttura dei precursori stessi sulle specie cristalline ottenute dalla sintesi studiata; inoltre servirà da continuo confronto per la discussione dei dati esposti di seguito, relativi alle strutture cristalline considerate nell'analisi.

II.1) CARATTERIZZAZIONE DEI PRECURSORI

RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE 1D E 2D ^1H , ^{13}C .

- **$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ 80% in $^n\text{BuOH}$.**

Misure ^1H e ^{13}C -NMR in C_6D_6 . Nello spettro ^1H del precursore $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ (**Figura A.3**) si osservano sia segnali composti da righe strette e ben risolte, attribuite al $^n\text{BuOH}$ libero per confronto con uno spettro di riferimento [*database online*, SDBS], sia segnali più larghi attribuibili ad anioni butilato legati allo zirconio in posizioni coordinative diverse, come atteso se si tiene conto della struttura complessa determinata per il precursore alcossidico mediante analisi EXAFS [Bauer, 2008] e discussa nel **Capitolo I**. I picchi di risonanza osservati per l'alcossido di Zr appaiono molto larghi rispetto ai corrispondenti picchi dovuti al butanolo libero; questa caratteristica indica la presenza in soluzione di equilibri di scambio fra le varie forme di n -butossido la cui velocità è confrontabile con la frequenza di lavoro dello strumento. Analogamente, nello spettro del ^{13}C (**Figura A.4**) si osservano risonanze molte strette, assegnate all'alcol n -butilico; questi picchi si trovano a valori di

chemical shift pari a 60.9 ppm, 35.2 ppm, 19.2 ppm e 14.4 ppm rispettivamente per le posizioni α , β , γ e δ della catena butilica, indicate in **Figura II.1**. Nello spettro sono inoltre presenti picchi di risonanza più larghi, centrati a δ 69, δ 36, δ 19 e δ 14, assegnati alle corrispondenti posizioni lungo la catena butilica della forma anionica ${}^n\text{BuO}^-$.

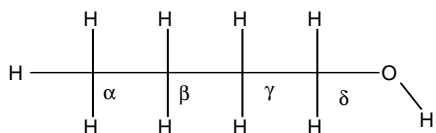


Figura II.1 Struttura della molecola di *n*-butanolo con evidenziate le posizioni sullo scheletro carbonioso butilico.

In particolare, il largo segnale a δ 60.9 nello spettro ${}^{13}\text{C}$ ed il corrispondente picco centrato a δ 3.8 nello spettro ${}^1\text{H}$ relativi ai nuclei in posizione δ della catena butilica, risultano essere l'involuppo di diversi segnali; questa ipotesi conferma la presenza di equilibri di scambio in atto tra le molecole di butilato presenti nel precursore di zirconio in contesti coordinativi differenti.

▪ **Hf(OⁿBu)₄ 95% in ⁿBuOH.**

Misure ${}^1\text{H}$ e ${}^{13}\text{C}$ -NMR in C_6D_6 . Lo spettro ${}^1\text{H}$ del precursore Hf(OⁿBu)₄ (**Figura A.5**) presenta tre gruppi di segnali molto complessi, centrati a δ 4.4, δ 1.8 e δ 1.1, che integrano nei rapporti 2:4:3 rispettivamente, in accordo con quanto previsto per la catena butossidica del precursore. La complessità di ciascun tipo di segnale, in particolare il picco a δ 4.4, indica la presenza di una molteplicità di specie ${}^n\text{BuO}^-$, fra loro diverse per natura chimica e magnetica; la complessità dello spettro riflette quindi quella della struttura assunta dal precursore Hf(OⁿBu)₄ in origine, determinata mediante analisi EXAFS [Bauer, 2008] e discussa nel **Capitolo I**. Lo spettro ${}^{13}\text{C}$, analogamente, (**Figura A.6**) presenta una notevole complessità, originata dal numero di risonanze osservate e attribuibili ancora ai diversi tipi di gruppi *n*-butossido coordinati al centro metallico. I gruppi di risonanze sono centrati a valori di δ di 68 (δ -CH₂), 37 (γ -CH₂), 19 (β -CH₂) e 14 (α -CH₃). A titolo di esempio, in **Figura II.2**, si riporta il dettaglio della zona spettrale compresa fra δ 15.0 e 14.0, relativa al nucleo ${}^{13}\text{C}$ del metile della catena butossidica (posizione α): questo gruppo di risonanze

mostra chiaramente la presenza di sei gruppi $-CH_3$ chimicamente e magneticamente diversi con valori di integrazione molto simili.

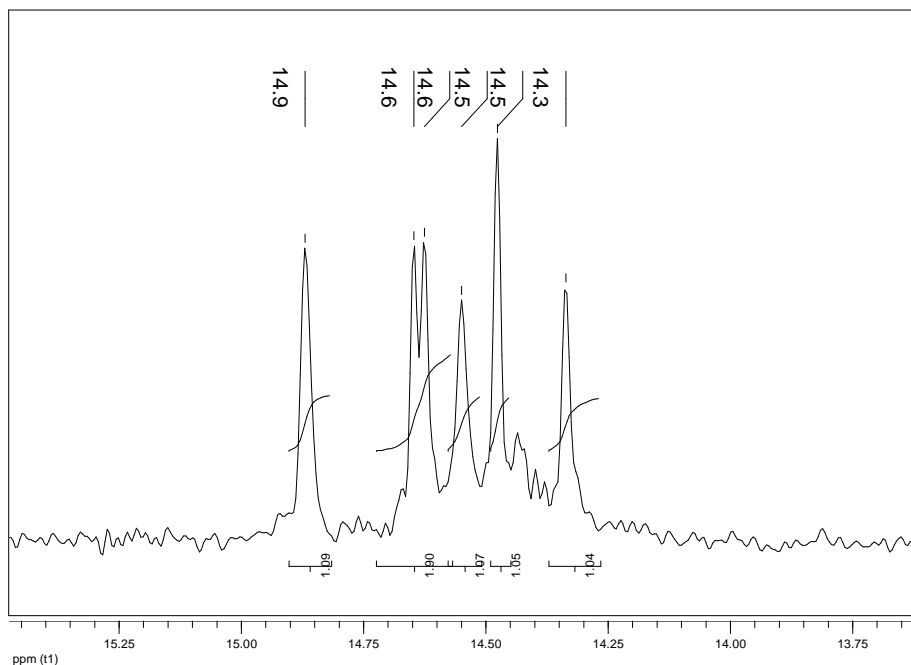


Figura II.2 Ingrandimento dello spettro ^{13}C -NMR di $Hf(OBu)_4$

Questa evidenza può essere messa in relazione con la complessa struttura dimerica ottenuta per un analogo alcossido di afnio ($Hf(O^iPr)_4$ in iPrOH), accertata mediante analisi EXAFS [Bauer, 2008]. In questa struttura (**Figura II.3**) ogni centro metallico risulta essere coordinato a 6 atomi di ossigeno, appartenenti rispettivamente a due molecole di $^iPrO^-$ in posizione equatoriale (1O), una molecola di $^iPrO^-$ assiale (2O), una molecola di iPrOH (3O) in posizione assiale e due molecole di $^iPrO^-$ sempre in posizione equatoriale, ma coordinate "a ponte" fra i due atomi di afnio (2O).

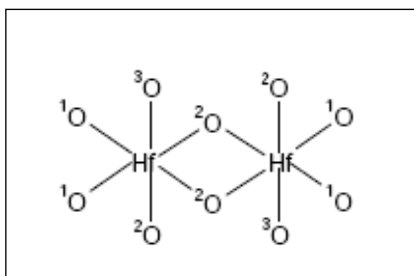


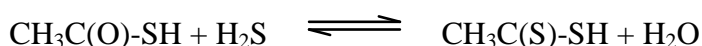
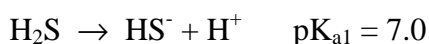
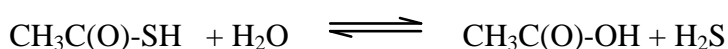
Figura II.3 Struttura dell'alcossido $Hf(O^iPr)_4$ in soluzione dell'alcol nativo, ottenuta da analisi EXAFS.

Si è potuto osservare che la specie $Hf(O^nBu)_4$ è coinvolta in dinamiche di scambio in soluzione più lente che non l'analogo alcossido di zirconio. La diversa formulazione dei due precursori alcossidici usati in fase di sintesi, l'uno con titolo

pari a 80% l'altro di 95%, è alla base dell'assenza di segnali imputabili al ⁿBuOH libero nel campione di Hf(OⁿBu)₄, mentre nel caso di Zr(OⁿBu)₄ la presenza di alcol nel campione è consistente. È probabile che da questa caratteristica dipenda anche la differente velocità delle dinamiche di scambio soluto-solvente, e la conseguente minore risoluzione osservata nelle analisi NMR relative al precursore di zirconio.

▪ **Acido Tioacetico, 96%.**

Misure ¹H e ¹³C in DMSO-*d*₆. Lo spettro monodimensionale ¹H (**Figura A.8**) mostra il segnale del singoletto del protone metilico a δ 2.55 (non si osserva il segnale del protone acido del gruppo -SH, che risuona tipicamente a δ 5.1). Lo spettro ¹³C (**Figura A.10**) è costituito da un singoletto a δ 29.5 dovuto al gruppo metilico e un singoletto a δ 190.8 attribuito al ¹³C=O. Nello stesso spettro si osservano anche due picchi a δ 172.5 e δ 21.4, probabilmente segnali dovuti ai nuclei ¹³CH₃ e ¹³C=O della specie acido acetico (δ 178.1 e δ 20.8 in CDCl₃, *Spectral Database for Organic Compounds* SDBS) presenti nella percentuale del 10% circa, oltre ad altri due singoletti di bassa intensità (2% circa) a δ 192.7 e δ 33.0 che, per la loro posizione rispetto ai corrispondenti segnali dell'acido tioacetico, possono essere attribuiti alla presenza di tracce di acido ditioacetico. L'acido tiocarbossilico infatti [Iwahori, 2007] è caratterizzato da una forte reattività nei confronti della reazione di idrolisi, che determina anche la conseguente progressiva degradazione dell'acido tioacetico stesso e dei sottoprodotti di idrolisi, secondo le reazioni:



MISURE ¹H, ¹³C in C₆D₆: lo spettro monodimensionale ¹H (**Figura A.7**) mostra le risonanze attese per questa specie, ovvero il singoletto del protone metilico a δ 1.8 ed il segnale largo del protone acido -SH a δ 4.2, coerentemente con quanto atteso da dati di letteratura (dati ¹H-NMR in CDCl₃ di letteratura riportano i valori di δ pari a 2.4 e 5.1 per i due picchi), che integrano rispettivamente 3 e 1. Lo spettro ¹³C (**Figura A.9**) è costituito da un singoletto a δ 31.9 dovuto al gruppo metilico e un singoletto a δ 192.6 attribuito al nucleo ¹³C=O. In questo solvente sono quasi del

tutto assenti segnali dovuti a specie derivate (acido acetico e ditioacetico), diversamente da quanto osservato nel solvente DMSO- d_6 .

II.2) CARATTERIZZAZIONE DEI TIO-ED OSSOTIOCLUSTER DI Zr E Hf

Le specie analizzate mediante NMR sono i *cluster* ottenuti per precipitazione dalle diverse sintesi. In alcuni casi sono stati prelevati dei campioni di cristalli assieme al liquido surnatante, dal momento che tali cristalli si sono dimostrati essere altamente instabili, soprattutto se in condizioni non anidre e se portati a secchezza. Inizialmente si è usato come solvente il DMSO- d_6 in quanto esso consentiva di ottenere campioni adeguatamente concentrati per le analisi spettroscopiche, in particolare per le misure sul nucleo ^{13}C . Purtroppo questo solvente ha dimostrato di attivare processi di degradazione a carico delle specie in esso sciolte. Studi di letteratura [Whiting, 2006] confermano quanto osservato durante le analisi, in particolare l'interazione fortemente esotermica del legante TAA (potenzialmente presente nel liquido surnatante o nel liquido che bagna i cristalli campionati) con il DMSO, con conseguente produzione di composti di degradazione, quali zolfo elementare (S_8), dimetilsolfuro e specie diacetil- o triacetildisulfuree.

Di conseguenza, si sono dovuti individuare solventi meno aggressivi nei confronti di questi *cluster*, quali acetone- d_6 e benzene- d_6 , per poter osservare in modo efficace i segnali. In particolare, il benzene- d_6 si è rivelato essere il solvente con la combinazione più soddisfacente di potere solubilizzante ed inerzia chimica: infatti, gli spettri NMR registrati sul medesimo campione dopo una settimana dalla preparazione sono risultati immutati rispetto alle acquisizioni sul campione appena preparato, rendendo quindi possibile anche la raccolta dei segnali più deboli, ma più importanti, di questi campioni. In particolare, è stato possibile ottenere per la prima volta anche i valori di *chemical shift* di specie contenenti il gruppo tioacetato.

Le analisi NMR mono- e bidimensionali sui nuclei ^1H e ^{13}C sono finalizzate all'ottenimento di indicazioni qualitative e quantitative relative alle specie leganti contenute nei *cluster* ottenuti (tioacetato, ditioacetato, acetato e butossido) caratterizzate da diverse situazioni coordinative, unitamente ad eventuali prodotti di degradazione dei precursori metallo-alcossidici.

Le analisi XRD da cristallo singolo delle strutture ottenute sono descritte di seguito, mentre il dettaglio delle analisi strutturali (dati cristallografici e distanze di legame) sono raccolti nell'**Appendice**.

II.2.1) TIOCLUSTER Zr_3 E OSSOTIOCLUSTER Zr_6

Dalla reazione di zirconio butossido con acido tioacetico in rapporto molare 1 a 8 sono state ottenute, nello stesso kolben di reazione, due specie cristalline diverse, che sono state caratterizzate mediante diffrazione di raggi X: cristalli di colore rosso scuro (Zr_3) e cristalli aghiformi di colore giallo (Zr_6), unitamente ad un precipitato policristallino.

II.2.1.1) $Zr_3(\mu_3-S_3CCH_3)_2(\mu_1-S_2CCH_3)_6$ (Zr_3).

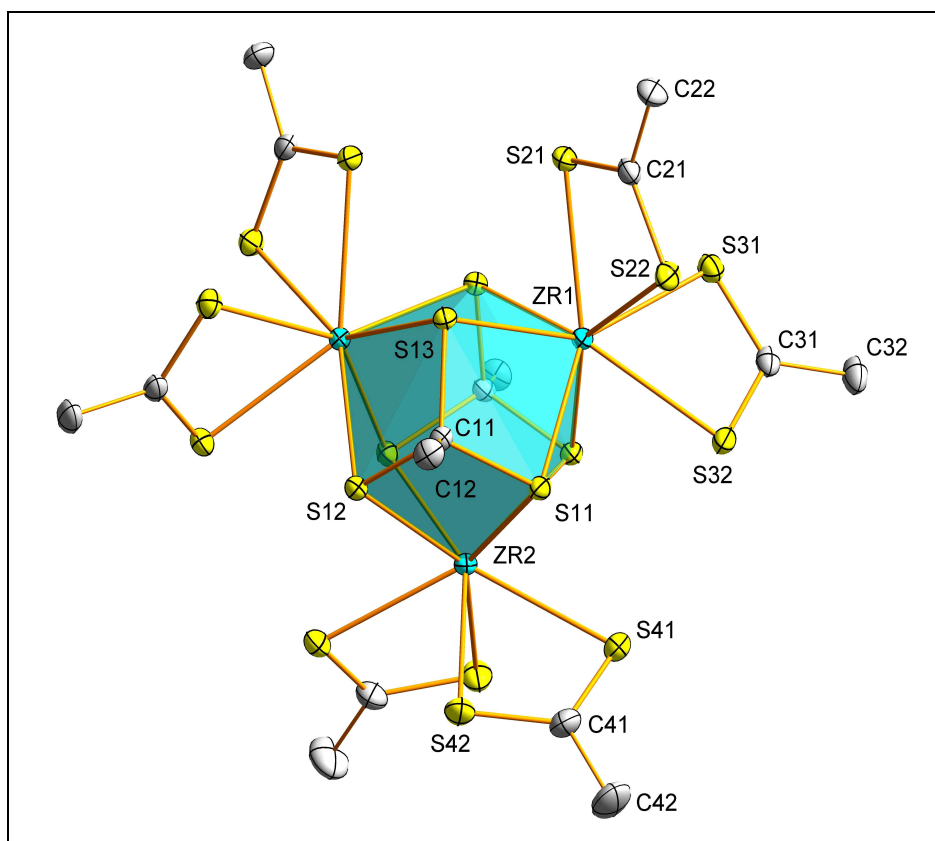


Figura II.4 Struttura cristallina di Zr_3 . Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per maggiore chiarezza.

In **Figura II.4** è rappresentata la struttura determinata per il *tiocluster* $Zr_3(\mu_3-S_3CCH_3)_2(\mu_1-S_2CCH_3)_6$; i dati cristallografici sono riassunti negli **Allegati (A)**. La simmetria cristallografica di questo *cluster* è C_2 con asse $n = 2$ passante per Zr_2 ; tuttavia la simmetria molecolare del *cluster* è D_3 , con asse ternario passante per i gruppi C-CH₃ del legante S_3CCH_3 . Tre atomi di zirconio formano un triangolo approssimativamente equilatero e sono “cappati” da due leganti $\mu_3-S_3CCH_3$. Le distanze Zr-Zr, Zr-S e S-C sono comprese fra 385.97(3) e 387.04(3) pm, 264.36(3) e 266.24(4) pm e 182.96(14) e 183.44(14) pm, rispettivamente. Ogni atomo di zirconio è coordinato da 4 atomi di zolfo appartenenti ai due leganti $\mu_3-S_3CCH_3$ e da 4 atomi di zolfo di due leganti chelanti $\mu_1-S_2CCH_3$, per un numero di coordinazione complessivo di 8 per ogni atomo di zirconio. Le distanze Zr-S dei leganti $\mu_1-S_2CCH_3$ sono comprese fra 262.96(4) e 270.37(4) pm.

La presenza del legante $\mu_3-S_3CCH_3$, con una coordinazione analoga a quella assunta nel *cluster* Zr_3 , è già stata osservata in un complesso di nichel, $Ni_3(\mu_3-S_3CCH_3)(\mu_1-S_2CCH_3)_3$ [Bonamico, 1975], nonostante tale specie $\mu_3-S_3CCH_3$ sia caratterizzata da distanze S-C maggiori di quelle determinate per la struttura Zr_3 ; un'altra somiglianza fra il *tiocluster* Zr_3 e il complesso di nichel citato è la presenza del legante ditiocarbossilato $\mu_1-S_2CCH_3$, ma si osserva una modalità di coordinazione a ponte, differente dalla chelazione osservata in Zr_3 .

Il *tiocluster* Zr_3 cristallizza anche con una molecola di ⁿBuOH di cristallizzazione per *cluster*; la struttura presenta lo stesso gruppo spaziale, ma possiede differenti valori per i parametri di cella ($a = 2007.6(2)$ pm, $b = 1675.62(19)$ pm, $c = 1552.0(3)$ pm, $\beta = 125.247(1)^\circ$, $V = 4263.9(11)$ [pm³ · 10⁶] per Zr_3 , contro $a = 756.2(10)$ pm, $b = 1728.3(10)$ pm, $c = 1413.1$ pm, $\beta = 99.272(1)^\circ$, $V = 1846.71(29)$ [pm³ · 10⁶]).

II.2.1.2) $\text{Zr}_3(\mu_3\text{-S}_3\text{CCH}_3)_2(\mu_1\text{-S}_2\text{CCH}_3)_6$ (Zr_3').

Da una reazione analoga a quelle descritte all'inizio del presente capitolo, realizzando un rapporto molare fra $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ e TAA di 1 a 4, si sono ottenuti dei precipitati cristallini rossi, analoghi a quelli osservati per la struttura Zr_3 . L'analisi strutturale su cristallo singolo ha restituito una struttura che per parametri di cella, sistema cristallino e proprietà di simmetria, si può definire isostrutturale con Zr_3 , perciò verrà indicata qui ed in seguito come Zr_3' .

$\text{Zr}_3(\mu_3\text{-S}_3\text{CCH}_3)_2(\mu_1\text{-S}_2\text{CCH}_3)_6$ (Zr_3'), analisi FT-IR.

Lo spettro (**Figura II.5**) presenta picchi piuttosto larghi e poco risolti, soprattutto ad alti valori di numero d'onda ($\bar{\nu} > 3000 \text{ cm}^{-1}$): in particolare si osserva una larga banda non risolta ascrivibile alla presenza di gruppi O-H; parzialmente coperti dalla larga banda tipica dello stiramento O-H, si osservano due segnali di modesta intensità a 2958 e 2929 cm^{-1} che possono essere attribuiti allo stiramento asimmetrico e simmetrico rispettivamente dei metileni adiacenti al gruppo OH delle catene *n*-butiliche di alcol residuo; bisogna però considerare anche i gruppi metilici sicuramente presenti nella struttura del *tiocluster*, come indicato dalla struttura ai raggi X, che contribuiscono certamente alla presenza di vibrazioni di stiramento asimmetrico e simmetrico C-H dei gruppi metilici, tipicamente collocate fra 3010 e 2980 cm^{-1} e fra 2930 e 2910 cm^{-1} rispettivamente.

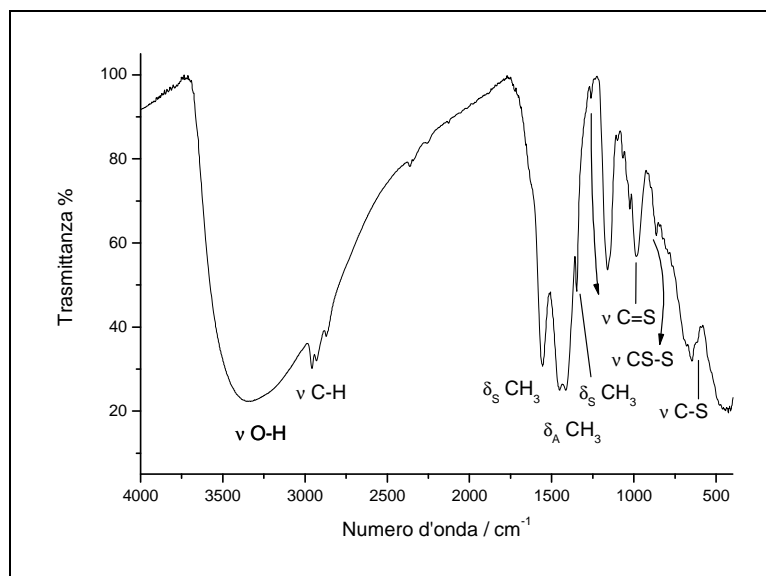


Figura II.5 Spettro FT-IR del tiocluster Zr_3' umido, su KBr anidro.

L'assenza di segnali nella zona tipica per le vibrazioni stiramento di legami carbonilici classici conferma quanto osservato nella struttura Zr_3 restituita dall'analisi XRD. La presenza di tre bande a 1348, a 1413 e a 1456 cm^{-1} inoltre suggerisce il contributo di specie esteree analoghe all'acetato, siano esse tioacetato o ditioacetato, in quanto tali bande di intensità medio-forte possono essere correlate alle vibrazioni di stiramento del gruppo acetato o tioacetato e alle bande di deformazione simmetrica (1348 cm^{-1}) e asimmetrica (1413 cm^{-1}) del gruppo CH_3 nel legante. La banda intensa a 1025 cm^{-1} è ascrivibile alla vibrazione C=S del legante di tipo tritiocarbonico presente nella struttura analizzata, sebbene il valore di riferimento considerato sia relativo allo stiramento C=S di un dialchiltritiocarbonato, con vibrazioni C=S fra 1075 e 1050 cm^{-1} (Socrates, 2001).

II.2.2.1 $Zr_6(\mu_3-O)_5(\mu_2-SOCCH_3)_2(\mu_2-O_2CCH_3)(\mu_1-SOCCH_3)_{11}(\mu_1-HOnBu)$ (Zr_6).

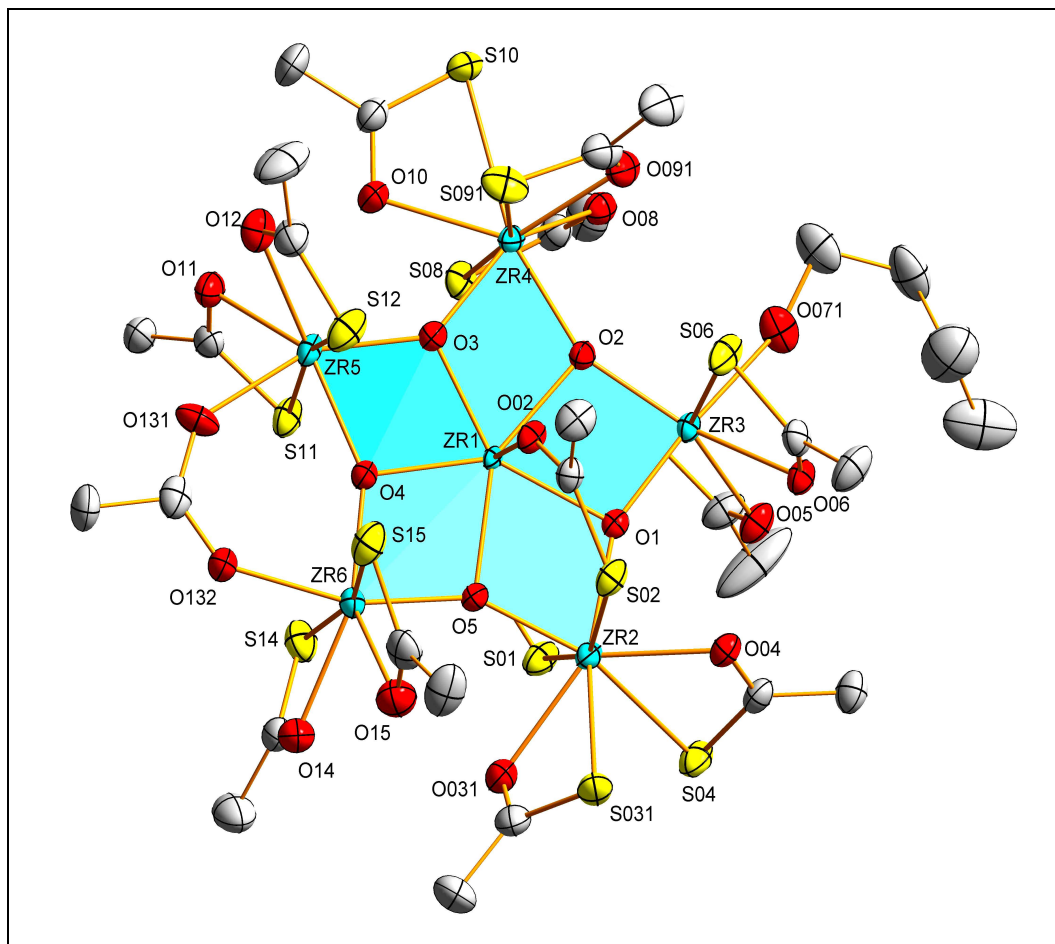


Figura II.6 Struttura cristallina di Zr_6 . Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per maggiore chiarezza.

In **Figura II.6** è rappresentata la struttura dell'*ossotocluster* esanucleare $Zr_6(\mu_3-O)_5(\mu_2-SOCCH_3)_2(\mu_2-O_2CCH_3)(\mu_1-SOCCH_3)_{11}(\mu_1-HOnBu)$. Il nucleo di questo *ossotocluster* è costituito da una struttura planare a forma di stella pentagonale, con un atomo di zirconio al centro, cinque atomi di zirconio sulle punte e cinque atomi di ossigeno μ_3 disposti a ponte a coordinare sei atomi di zirconio. La massima deviazione degli atomi di zirconio e ossigeno della stella rispetto al piano formato da tutti gli atomi di zirconio risulta essere di 7.24(4) pm e di 6.5(4) pm,

rispettivamente, e la somma degli angoli di legame attorno all'atomo di ossigeno μ_3 risulta approssimativamente pari a 360° .

Le distanze $Zr_{\text{centro}}-Zr_{\text{punta}}$, $Zr_{\text{centro}}-O$ e $Zr_{\text{punta}}-O$ sono comprese fra 330.13(8) e 341.15(9) pm, 206.9(4) e 222.5(4) pm e 197.7(4)–209.8(4) pm, rispettivamente.

Questo tipo di arrangiamento strutturale planare a stella è ben noto in *ossocluster* di molibdeno, che presentano però una forma differente [Sheng Wang, 2007].

In questo *ossotiocluster* è notevole la variabilità dei modi coordinativi dimostrati dagli atomi di zirconio, in quanto ogni atomo di Zr ha un diverso contesto coordinativo (**Tabella II.2**) e la connessione fra i singoli atomi metallici avviene principalmente attraverso di atomi di ossigeno a ponte. Solo Zr1 e Zr2 sono collegati anche tramite due leganti μ_2 -SOCCH₃ da entrambi i lati del piano della stella, con i seguenti valori per le distanze interatomiche: Zr1-O = 208.0(4), 209.2(4) pm; Zr2-S = 274.66(17), 281.63(16) pm). Infine Zr5 e Zr6 sono coordinati a ponte da un legante acetato μ_2 -O₂CCH₃ collocato anch'esso nel piano formato dagli atomi metallici (distanza Zr-O = 217.4(4), 218.9(5) pm).

È stato possibile osservare un'interazione debole fra l'atomo di ossigeno di un legante μ_1 -SOCCH₃, coordinato all'atomo Zr4, con l'adiacente atomo Zr5, dal momento che la distanza Zr5-O10 è pari a 271.5(4) pm. Questo legante, inoltre, giace nel piano formato dagli atomi metallici, con deviazioni pari a 26.1(5) pm per l'atomo O10 e 9.65(18) per l'atomo S10. Tutti gli altri leganti tioacetato sono chelanti. I modi di coordinazione del tipo $Zr(\mu_1\text{-SOCCH}_3)_3$ e $Zr(\mu_1\text{-SOCCH}_3)_2$ sono entrambi presenti nel *cluster*. Le distanze $Zr_{\text{punta}}-O$ e $Zr_{\text{punta}}-S$ sono dell'ordine di 221.7(5)–230.7(8) e 265.87(16)–276.03(17) pm, rispettivamente. Tutto questo comporta numeri di coordinazione di 7-8 per gli atomi di zirconio.

Atomo di Zr	Numero di coordinazione	Legante
Zr1	7	5 x O, 2 x O(μ_2 -SOCCH ₃)
Zr2	8	2 x O, 2 x S(μ_2 -SOCCH ₃), 2 x S,O(μ_1 -SOCCH ₃)
Zr3	7	2 x O, 2 x S,O(μ_1 -SOCCH ₃), 1 x O(μ_1 -HO ⁿ Bu)
Zr4	8	2 x O, 3 x S,O(μ_1 -SOCCH ₃)
Zr5	7(8)	2 x O, 2 x S,O(μ_1 -SOCCH ₃), 1 x O(μ_2 -O ₂ CCH ₃), (1 x O(μ_1 -SOCCH ₃))
Zr6	7	2 x O, 2 x S,O(μ_1 -SOCCH ₃), 1 x O(μ_2 -O ₂ CCH ₃)

Tabella II.2 Riassunto dei modi di coordinazione dell'atomo di Zr nell'*ossotocluster* **Zr₆**.

Nel *Cambridge Structure Database (C.S.D.)* sono stati riportati raramente modi di coordinazione del tipo $M(\mu_1\text{-tiocarbossilato})_x$ ($x = 2, 3$) per i complessi dei metalli di transizione (M), ed è noto un unico complesso con numero di coordinazione maggiore di 6: $\text{La}(2,2'\text{-bipy})(\text{TBz})_3(\text{H}_2\text{O})$ (TBz = tiobenzoato) [Lu Tian, 2006].

La presenza di una molecola di *n*BuOH come legante è confermata dal valore piuttosto alto per la distanza Zr3–O71 e Zr3–O75, pari a 222.0(8) e 217.9(10) pm rispettivamente, sebbene l'atomo di idrogeno del gruppo ossidrilico non sia stato rivelato dalla densità elettronica residua. Infatti tipiche distanze Zr–O di coordinazione da parte di molecole di ⁿBuO in un'altra struttura descritta di seguito nel presente lavoro (**Zr₄**) e per una diversa struttura *cluster* di Zr [Moraru, 2001] sono minori di quella trovata, ovvero attorno a 187.2(2) pm e 190.8(3) pm rispettivamente, e in generale tipiche distanze Zr–O in gruppi Zr–OR sono dell'ordine di 195–200 pm [C.S.D]. A titolo di esempio si può ricordare che in letteratura si è reperito un valore 228.6(5) pm per la distanza Zr–O di una molecola di *n*-butanolo coordinata all'atomo di Zr nel *cluster* $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{McO})_8(\text{isobutirrato})_4(\text{BuOH})$ [Kogler, 2004].

II.3.1) OSSOTIOCLUSTER Zr_4

II.3.1.1) $Zr_4(\mu_3-O)_2(\mu_2-\eta^1-SOCCH_3)_2(\mu_1-SOCCH_3)_8(\mu_1-O^nBu)_2$ (Zr_4).

Questo *ossotiocluster* è formato da due unità $Zr_2(SOCCH_3)_5(O^nBu)$ connesse da due ponti a ossigeno e correlate da un centro di inversione; la struttura è descritta in **Figura II.7**.

La simmetria cristallografica è C_i ma la simmetria molecolare può essere considerata C_{2h} , se si escludono i leganti nBuO . Il nucleo è formato da quattro atomi di zirconio che giacciono in un unico piano, e due atomi di ossigeno che connettono tre atomi di zirconio ciascuno e sono collocati 0.23(19) pm al di fuori del piano costituito dagli atomi Zr. Inoltre gli atomi Zr1 e Zr2 sono connessi dall'atomo di ossigeno di un legante chelante-a ponte del tipo $\mu_2-\eta^1-SOCCH_3$, anch'esso collocato approssimativamente nel piano formato dai 4 atomi di zirconio (4.4(2) pm al di fuori del piano per l'atomo O4 e 1.19(10) pm per l'atomo S4).

Le distanze Zr-O nel nucleo sono comprese fra 203.5 pm e 213.1 pm. Per uno dei due leganti $\mu_2-\eta^1-SOCCH_3$ la distanza Zr-O con l'atomo di zirconio adiacente (Zr1) è minore che non per l'altro (Zr2): Zr2-O4 = 234.13(19) pm, Zr1-O4 = 228.6(2) pm, Zr2-S4 = 276.40(8) pm). Oltre a ciò, gli atomi di zirconio sono coordinati a due leganti chelanti $SOCCH_3$, con l'eccezione dell'atomo Zr1 che è coordinato anche ad un gruppo O^nBu terminale. Conseguentemente il numero di coordinazione per gli atomi di zirconio Zr1 e Zr2 è di 7 e 8, rispettivamente.

Le distanze Zr-O e Zr-S nel legante $\mu_1-SOCCH_3$ sono rispettivamente dell'ordine di 224.3(2)-224.7(2) pm e 266.76(8)-270.11(9) pm; analogamente a quanto descritto per la distanza Zr5-O10 nella struttura Zr_6 (**Figura II.6**) la distanza Zr1-O11 in Zr_4 pari a 187.2(2) pm, evidenziano la coordinazione dello ione nBuO .

La coordinazione $\mu_2-\eta^1$ del legante tiocarbossilico osservata in questa struttura, che presenta l'atomo di ossigeno a ponte e l'atomo di zolfo coordinato al centro metallico parentale, non era mai stata osservata in precedenza.

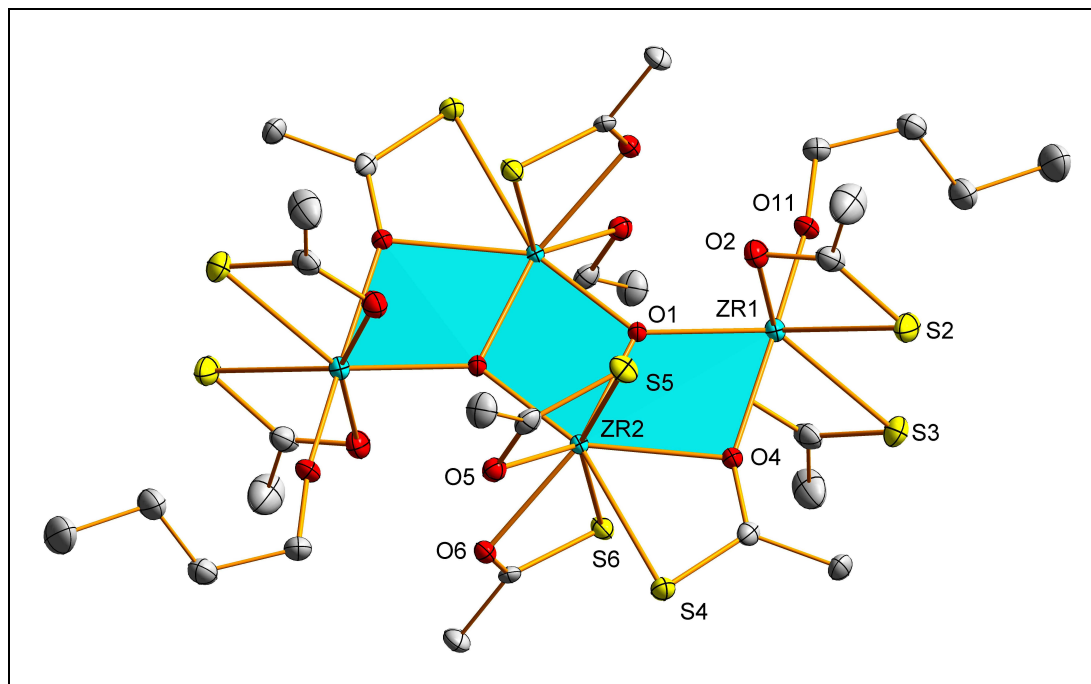


Figura II.7 Struttura cristallina dell'ossotocluster Zr_4 . Gli atomi di idrogeno sono omessi per maggiore chiarezza.

Per quel che riguarda la preparazione dei *cluster* appena descritti, si tratta di sintesi condotte in condizioni anidre, a temperatura ambiente, in assenza di solvente; le strutture descritte come Zr_3 , Zr_4 , Zr_6 sono state ottenute da sintesi con rapporto molare 1 a 8 tra $Zr(O^iBu)_4$ e acido tioacetico, ma le diverse strutture sono state ottenute in tempi diversi: in particolare Zr_3 e Zr_6 provengono dallo stesso kolben e si sono formati dopo 1-2 mesi, mentre nel caso di Zr_4 il precipitato è stato ottenuto durante i primi minuti di reazione. Da successive preparazioni si sono ottenuti cristalli isostrutturali con quelli descritti in questo lavoro; in particolare: da una sintesi condotta in modo analogo a quanto già descritto ma con rapporto molare $Zr(O^iBu)_4$ a TAA pari a 1 : 4, si sono ottenuti (dopo circa 2 mesi) unicamente cristalli rossi isostrutturali con Zr_3 (Zr_3') mentre da un'altra sintesi, condotta a zero gradi e con rapporto molare fra $Zr(O^iBu)_4$ e TAA di 1 a 5, si sono ottenuti solo cristalli di forma rettangolare regolare color giallo chiaro e isostrutturali con Zr_4 (struttura Zr_4'). Ipotesi meccanicistiche sulla formazione di queste diverse specie sono riportate nelle **Conclusioni**.

I cristalli rossi corrispondenti alla struttura Zr_3 ed i cristalli aghiformi gialli corrispondenti alla struttura Zr_6 , ottenuti dalla reazione di 1 mole di $Zr(O^iBu)_4$ con 8

moli di TAA, sono stati analizzati anche mediante XRD di polveri, dopo un periodo di giacenza di 4 mesi alla temperatura di 4°C: né la struttura Zr_3 , né la struttura Zr_6 sono state riconosciute (ad eccezione di sporadici riflessi), né è stata rilevata la presenza di ZrO_2 (ipotetico prodotto di decomposizione). In ogni caso tale analisi ha confermato come tutti i *cluster* vadano incontro a processi di degradazione.

Un altro campione relativo allo stesso tipo di sintesi (descritta dettagliatamente nella **Parte Sperimentale**) con rapporto molare fra precursore metallico alcossidico e legante TAA di 1 a 8, ha prodotto un precipitato formato da cristalli aghiformi gialli, dei quali si è ottenuta la struttura molecolare da XRD su cristallo singolo (Zr_4), ed inoltre si è ottenuto un precipitato giallo amorfo. È stata quindi condotta l'analisi XRD su polveri, relativamente al campione Zr_4 , ma non sono state identificate né le strutture note (Zr_6 , Zr_4), né la presenza di ZrO_2 .

In **Figura II.8** è riportato il diffrattogramma dell'analisi su polvere relativa al campione Zr_4 , unitamente al diffrattogramma ottenuto come simulazione dal programma di elaborazione della struttura a raggi X da cristallo singolo; come si può notare, non esiste accordo tra i diffrattogrammi:

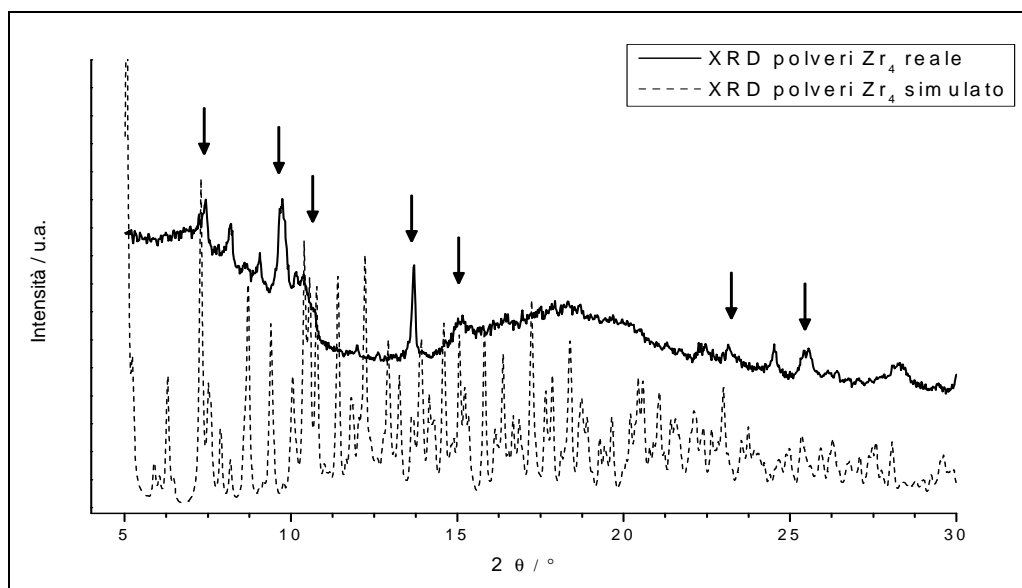


Figura II.8 Diffrattogrammi del campione relativo alla struttura Zr_4 : il diffrattogramma registrato da un campione di Zr_4 è indicato con linea continua, mentre il diffrattogramma restituito da una simulazione è tratteggiato.

II.3.1.2) $\text{Zr}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-SOCCH}_3)_2(\mu_1\text{-SOCCH}_3)_8(\mu_1\text{-O}^n\text{Bu})_2$ (Zr_4').

La reazione tra TAA e $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ in condizioni anidre, a bassa temperatura (0 °C per i primi minuti di reazione), viene realizzata anche nel rapporto molare di M : L per i a 1 : 6. Mantenendo il sistema di reazione a bassa temperatura (4 °C), dopo una decina di giorni, si osserva la precipitazione di cristalli di colore giallo intenso aghiformi. L'analisi XRD da cristallo singolo ha restituito la seguente struttura molecolare per l'*ossotiocluster* $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}_5\text{Zr}_2$. Da un confronto dei parametri di cella, del gruppo spaziale e delle proprietà di simmetria con la struttura Zr_4 , questa risulta essere isostrutturale con l'*ossotiocluster* Zr_4 descritto precedentemente) del presente capitolo; si è quindi scelto di non discuterne la struttura.

II.3.2) ^1H , ^{13}C NMR 1D, 2D *Ossotiocluster* Zr_4 .

Le acquisizioni dell'*ossotiocluster* Zr_4 sono state effettuate in benzene- d_6 a 328 K. Si è osservato, infatti, che a temperature moderatamente superiori alla temperatura ambiente, i segnali spettrali sono un più stretti, e quindi presentano maggiore risoluzione e migliore rapporto segnale-rumore. Questo è probabilmente dovuto all'aumento della velocità delle reazioni di scambio di leganti citate in precedenza.

Nello spettro ^1H -NMR, riportato in **Figura II.9** (e **A.9**) sono chiaramente visibili i segnali dovuti alla specie $^n\text{BuO}^-$ presente come legante del *cluster* e nella fase liquida, a δ 0.858, δ 1.285, δ 1.494, δ 4.014 nel rapporto integrale 3:2:2:2. È inoltre evidente una serie di risonanze basse e allargate comprese fra δ 2 e δ 3, di cui si riporta un ingrandimento nella stessa figura. Questi segnali rappresentano il contributo allo spettro monodimensionale ^1H delle specie tioacetato presenti come leganti, variamente coordinati, nell'*ossotiocluster*.

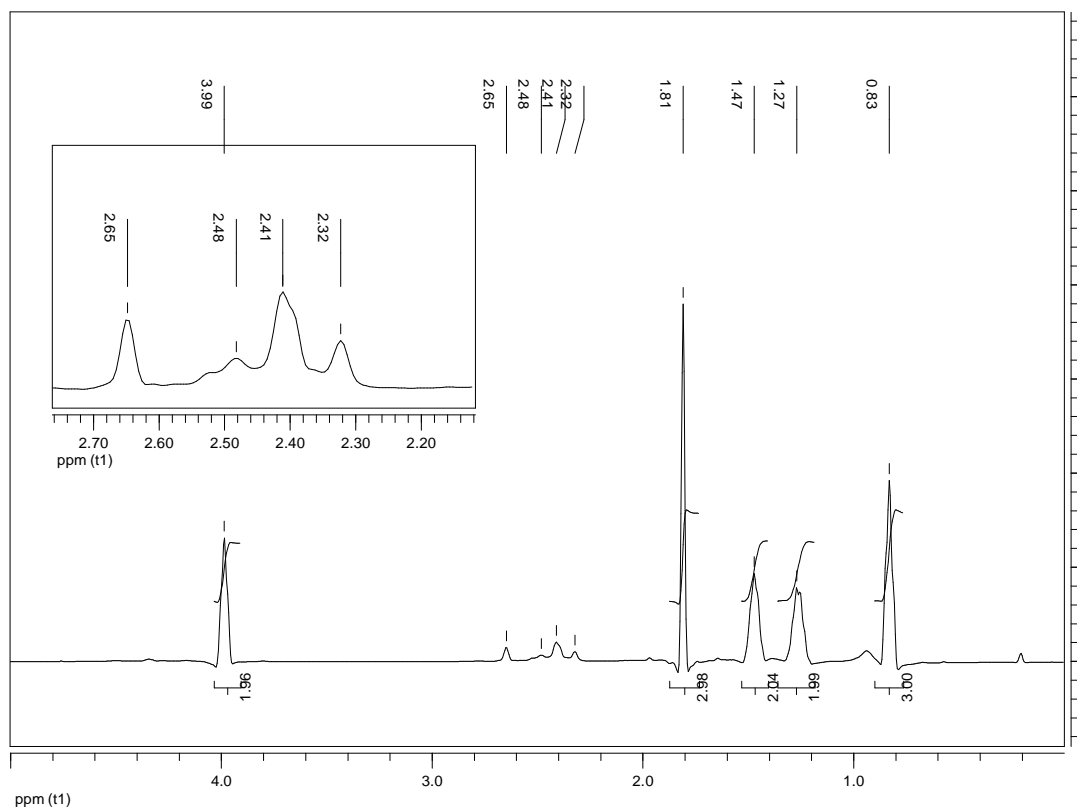


Figura II.9 Spettro $^1\text{H-NMR}$ di un campione di *ossotiocluster* Zr_4 in C_6D_6 .

Nello spettro $^{13}\text{C-NMR}$, riportato in **Figura II.10 (Figura A.12)**, si osservano sei segnali più importanti che, in analogia con quanto riportato per i composti precedentemente descritti, vengono attribuiti al gruppo metilico (δ circa 14), al metilene in posizione β (δ circa 20), al metilene in γ (δ circa 31) ed al metilene in δ (δ circa 64), quest'ultimo spostato a campi bassi per la vicinanza con un atomo elettronegativo come l'ossigeno alcolico/alcolossidico. L'intenso segnale a δ 21 circa è dovuto al nucleo ^{13}C del metile derivante dal legante acido tioacetico. A campi bassi (δ 170 circa) si osserva un segnale poco intenso attribuibile ad un carbonio carbonilico di tipo estereo, che indica la formazione *in situ* del prodotto della reazione fra l'acetato presente come legante dei *cluster* e le molecole di $^n\text{BuOH}$ residue. Il segnale complesso a circa δ 128 è dovuto al solvente C_6D_6 .

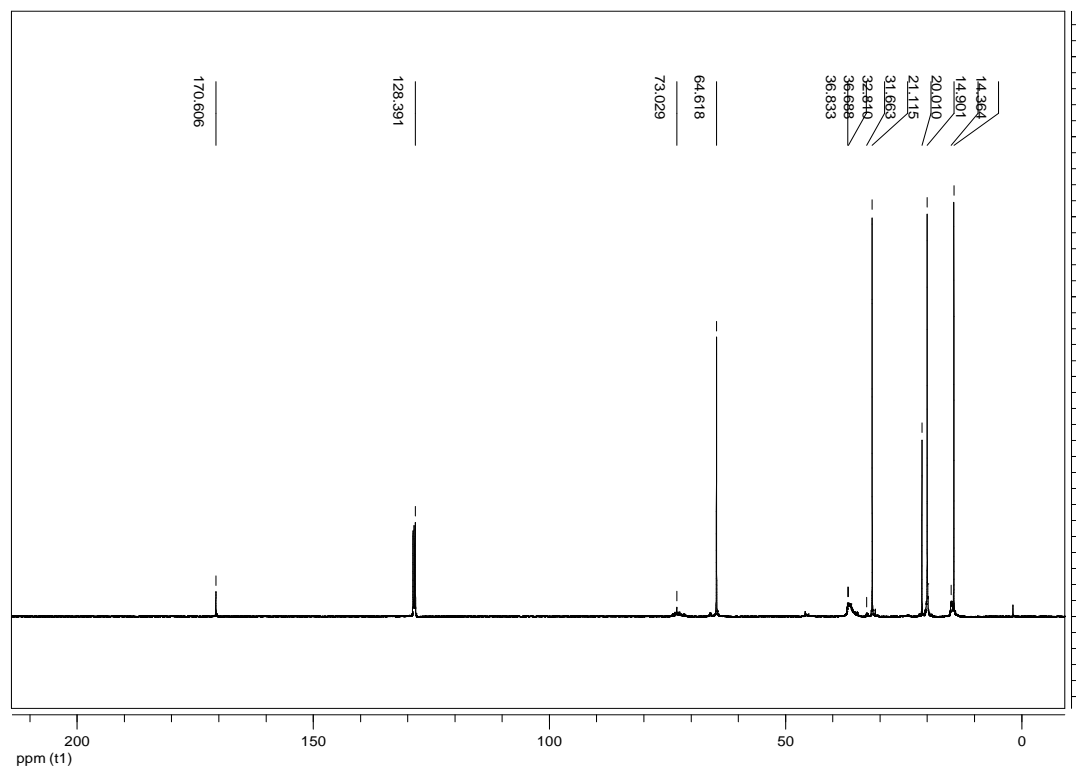


Figura II.10 Spettro ^{13}C -NMR di un campione di *ossotiocluster* Zr_4 in C_6D_6 .

Attraverso l'analisi dello spettro di correlazione omonucleare protone-protone COSY (**Figura II.11**) si è potuto osservare che i segnali ^1H a δ 0.86, δ 1.28, δ 1.49, δ 4.01 sono correttamente correlati fra loro, come atteso per le specie protoniche della catena alifatica *n*-butilica. A queste risonanze protoniche corrispondono, nello spettro ^{13}C -NMR, le risonanze a δ 14.36, δ 20.01, δ 31.66 e δ 64.62, come evidenziato dallo spettro bidimensionale di correlazione eteronucleare $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ mostrato in **Figura II.12**. Nella dimensione ^1H si osserva anche un intenso singoletto a δ 1.84 (cui corrisponde, nella dimensione ^{13}C , la risonanza a δ 21.11) che integra nel rapporto 3:3 con il tripletto a δ 0.86, indicando la presenza di una specie metilica spostata a campi bassi rispetto ad altri gruppi metilici (alifatici, ad esempio).

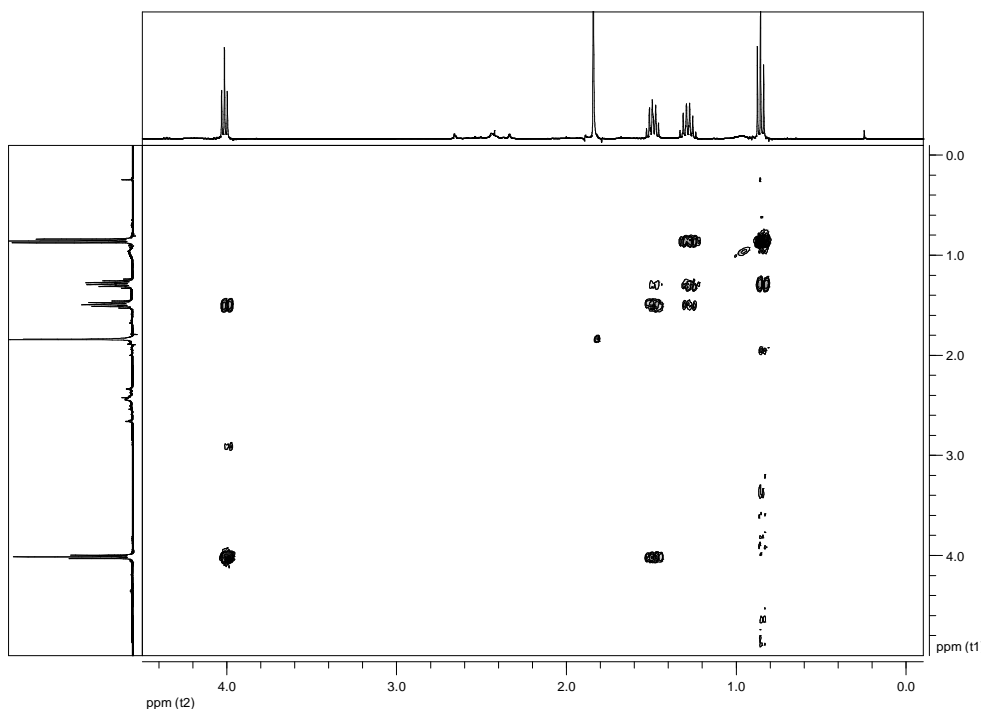


Figura II.11 Spettro di correlazione omonucleare COSY dell'ossotocluster Zr_4 .

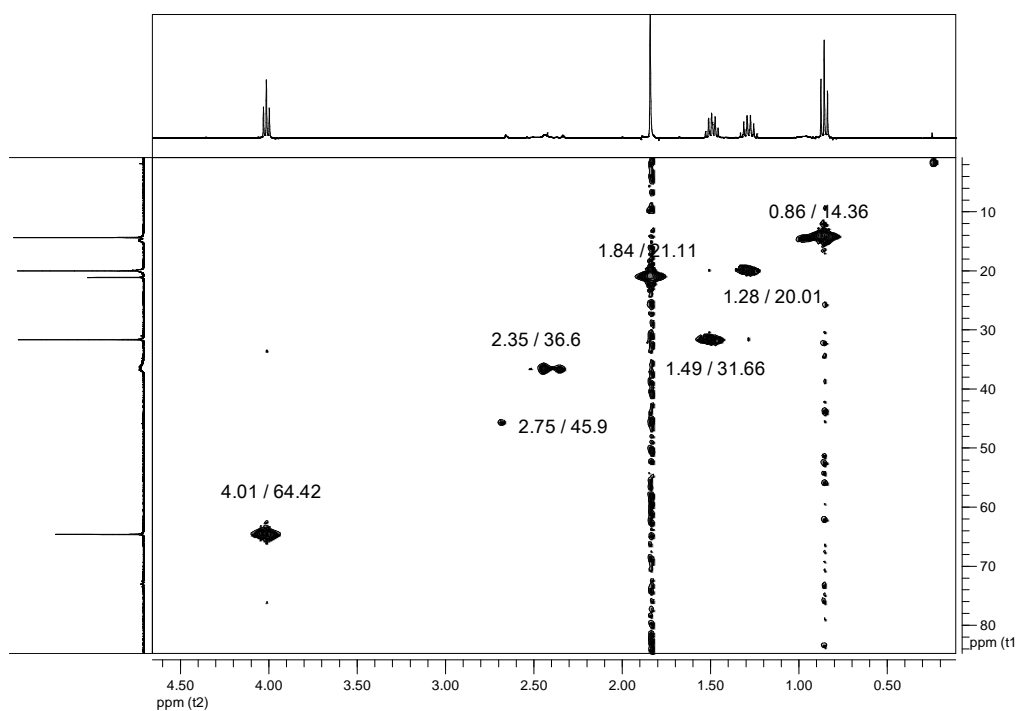


Figura II.12 Dettaglio dello spettro $^1H,^{13}C$ HMBC dell'ossotocluster Zr_4 in C_6D_6 .

Nello spettro eterocorrelato $^1H,^{13}C$ HMBC (**Figura II.13**) i segnali protonici a δ 1.84 e δ 4.01 correlano con un segnale ^{13}C a δ 170.50, che è la zona di risonanza tipica dei carbonili degli esteri alifatici. Per tali considerazioni i segnali sopra citati

sono attribuibili all'acetato di *n*-butile, che rappresenta la specie predominante degli spettri, e che plausibilmente si è formata per reazione tra l'eccesso di butanolo o delle molecole di butilato e l'acido acetico formatosi per degradazione dell'acido tioacetico [Iwahori, 2007; Kickelbick, 2002].

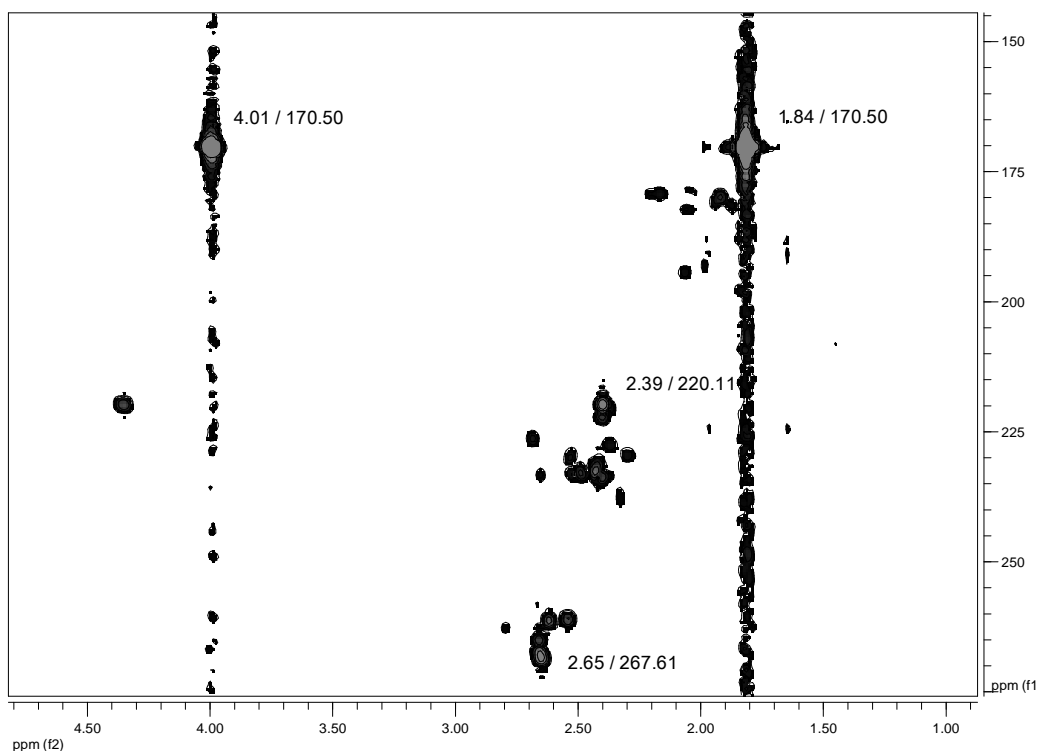


Figura II.13 Spettro di correlazione eteronucleare ^1H , ^{13}C HMBC dell'ossotiocluster Zr_4 .

Nella dimensione ^1H di detto spettro compaiono anche numerosi segnali deboli e piuttosto allargati tra δ 2.35 e δ 2.75, che correlano tutti nello spettro ^{13}C con due risonanze larghe e alquanto complesse a circa δ 36.6 e δ 45.9 rispettivamente: si tratta quindi di protoni direttamente legati ad atomi di carbonio, ma relativi a due differenti tipi di metili (per il dettaglio dei valori di δ si veda anche lo spettro bidimensionale in **Figura II.12**). Questi segnali (di cui si mostra un ingrandimento in **Figura II.14.a** e **II.14.b**) mostrano chiare correlazioni attraverso più legami con nuclei ^{13}C che risuonano tra δ 220 e 235, e tra δ 260 e 270 (**Figura II.13**). Per quanto precedentemente discusso, queste risonanze ^1H e ^{13}C possono essere dovute solo a gruppi tioacetato diversamente coordinati, data la notevole variabilità mostrata, e quindi si può concludere che sono originati dai leganti dei *cluster* nella loro forma originaria. La notevole larghezza delle risonanze attribuite alle specie tioacetato

residue indica inoltre che esse sono coinvolte in dinamiche di scambio tra posizioni coordinative diverse attorno al centro metallico.

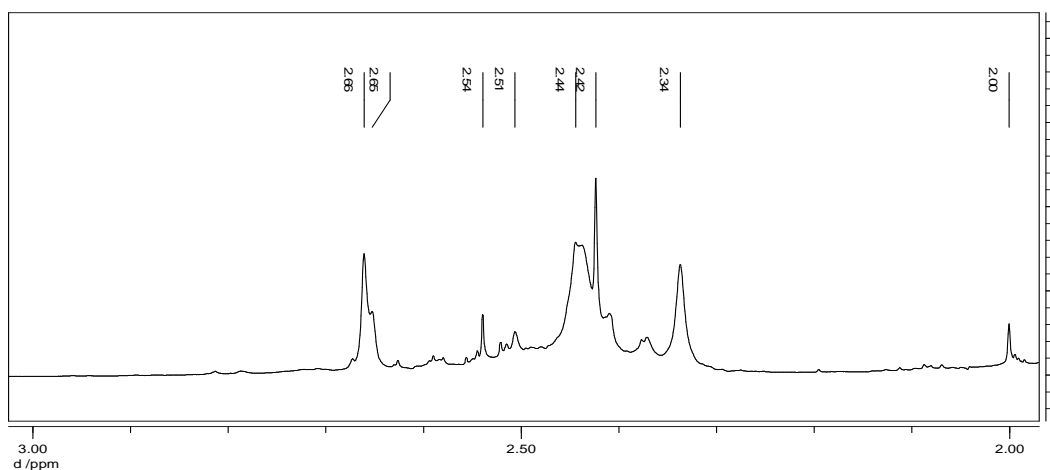


Figura II.14.a Ingrandimento dello spettro monodimensionale ^1H -NMR dell'*ossotiocluster* Zr_4 .

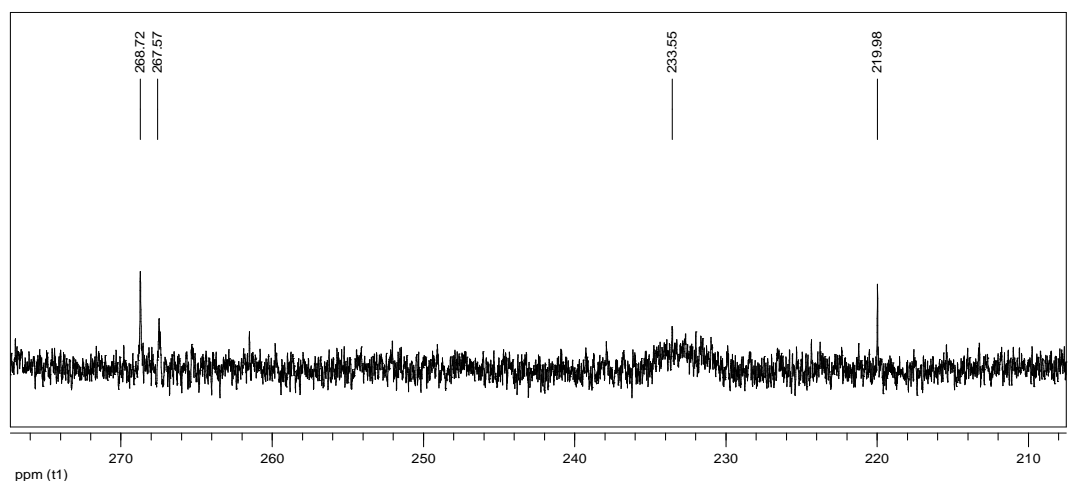


Figura II.14.b Ingrandimento dello spettro monodimensionale ^{13}C dell'*ossotiocluster* Zr_4 .

Grazie all'analisi NOESY (**Figura II.15**) è possibile concludere che la maggior parte di questi segnali bassi e allargati sono coinvolti in dinamiche di reciproco scambio, mentre uno di essi, più stretto e osservato a campi più bassi nello spettro ^1H (δ 2.69), non correla con nessuno degli altri segnali metilici, dimostrando di non essere coinvolto in dinamiche di scambio e quindi di appartenere ad un gruppo tioacetato più saldamente coordinato alla specie metallica del *cluster* in analisi.

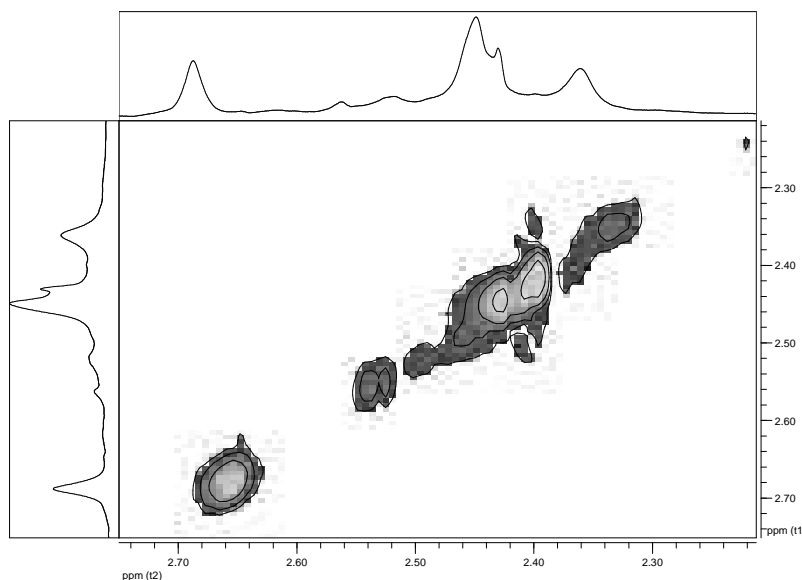


Figura II.15 Spettro di correlazione NOESY dell'ossotocluster **Zr₄**.

Negli spettri di correlazione ^1H , ^{13}C HMBC (**Figura II.16**) si osservano, a campi bassi, due serie di segnali lungo la direzione ^{13}C : il primo gruppo si trova a δ compreso fra δ 220 e δ 235 mentre il secondo è compreso fra δ 260 e δ 270. Nella misura in cui la struttura restituita dall'analisi XRD può essere confrontata con i risultati ottenuti in soluzione mediante analisi NMR, è possibile supporre che anche in soluzione si possano distinguere diverse posizioni coordinative, sulla base di ipotesi fatte a partire dai valori di *chemical shift*.

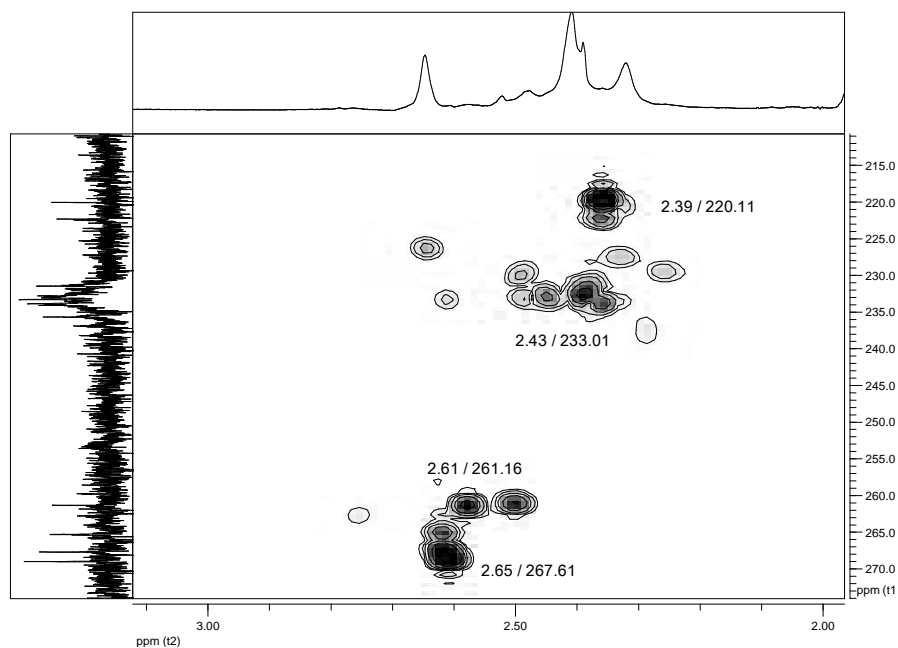


Figura II.16 Dettaglio dello spettro ^1H , ^{13}C HMBC nella zona delle specie tioacetato.

Per analogia con i gruppi acetato, si può dedurre che il primo gruppo di correlazioni osservato a δ 220-235 circa è attribuibile ai leganti tioacetato in posizione coordinativa chelante, mentre il secondo gruppo di correlazione, a δ 260-270 circa, sia attribuibile a differenti leganti tioacetato, ovvero tioacetato in coordinazione chelante con l'ossigeno carbonilico a ponte. A tale proposito si rimanda ad uno studio NMR [Lin, 1997] condotto su un complesso di germanio con leganti acetato in differenti posizioni coordinative ($\text{Ge}(\text{tpp})(\text{OAc})_2$, $\text{tpp} = 5,10,15,20$ -Tetraphenylporphyrinate), in funzione delle quali i leganti in diverse situazioni coordinative assumevano diversi valori di *chemical shift*.

L'insieme delle misure NMR indica chiaramente che anche in benzene d_6 i *cluster* analizzati non sono stabili, in quanto la maggior parte dei gruppi tioacetato presenti nel *cluster* nella sua forma d'origine vengono trasformati in gruppi acetato e successivamente esterificati, coerentemente con la nota capacità dei metalli di transizione di catalizzare le reazioni di esterificazione (la presenza di acetato di *n*-butile infatti è stata osservata tramite NMR anche nella soluzione appena preparata) [Kickelbick, 2002].

$Zr_4O_2(SOCCH_3)_{10}(OC_4H_9)_2$, (Zr_4 , Zr_4'), analisi XPS.

L'analisi XPS, condotta sui campioni Zr_4 e Zr_4' , blandamente anidrificati, evidenzia un rapporto sperimentale S : Zr pari a 0.5, mentre, sulla base dello stechiometrico dell' *ossotioluster*, ci si sarebbe atteso un valore pari a 2.5. Questi risultati evidenziano dunque una completa degradazione del *cluster*, motivo per cui gli spettri XPS non sono stati ulteriormente analizzati in questa sede.

$Zr_4O_2(SOCCH_3)_{10}(OC_4H_9)_2$, (Zr_4), analisi FT-IR.

(spettro riportato in **Figura II.17**)

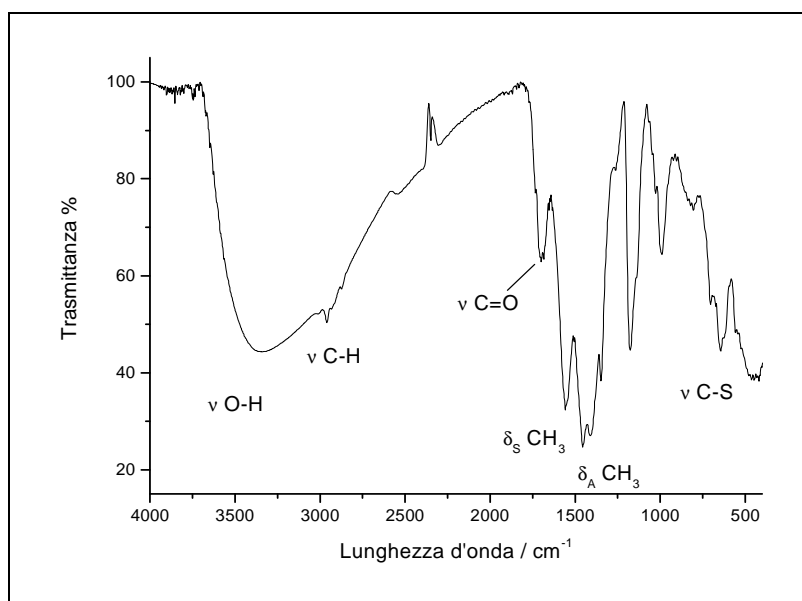
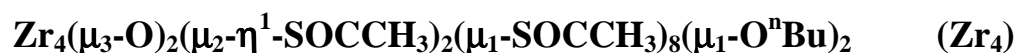


Figura II.17 Spettro FT-IR della struttura Zr_4 .

In questo spettro sono presenti i segnali già descritti nello spettro della struttura Zr_3 , con alcune differenze importanti, in particolare per quanto riguarda la banda tiocarbonilica a 1699 cm^{-1} , in accordo con i dati di letteratura [Socrates, 2001] e inoltre per la complessità, aumentata nel presente spettro, della zona di assorbimenti fra 1600 e 1300 cm^{-1} , dove si localizzano vibrazioni di diversi legami importanti, tra cui il carbonile della specie acetato, della specie tioacetato e le vibrazioni di deformazione dei gruppi metilici dei leganti del *cluster*. Il segnale attribuito alla

vibrazione del legame C=S non è visibile in questo spettro, come atteso dalla struttura risolta mediante analisi ai raggi X. Sono tuttavia presenti segnali attribuibili alle vibrazioni del legame C-S, presente estesamente nella molecola come legante tioacetato, fra 700 e 600 cm^{-1} .



analisi Raman.

In **Figura II.18** si riporta lo spettro Raman dell'*ossotiocluster* **Zr₄**.

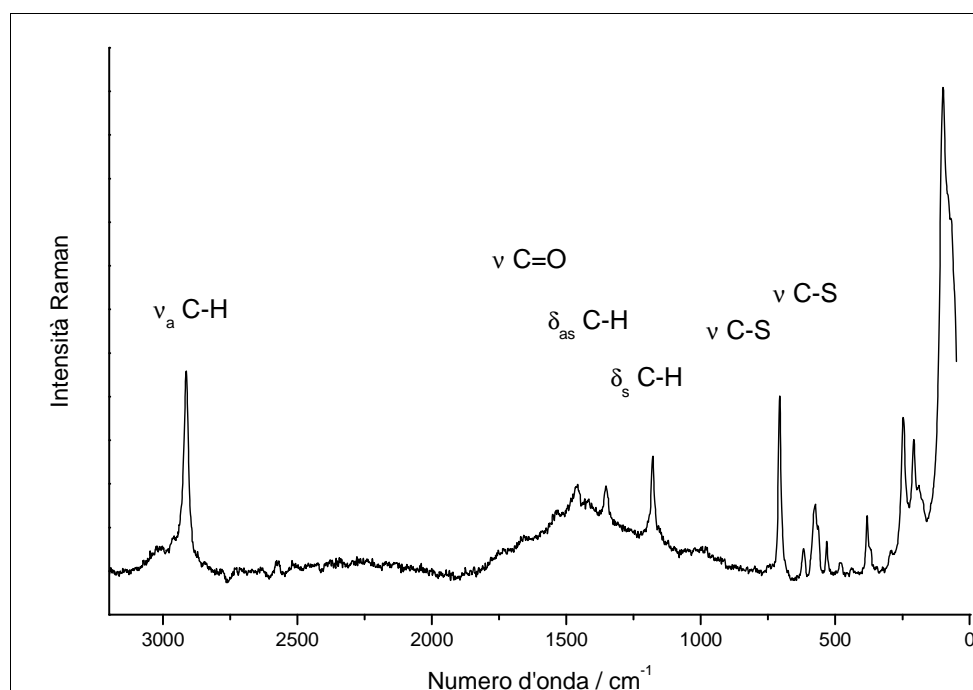


Figura II.18 Spettro Raman dell'*ossotiocluster* **Zr₄**.

Partendo dalla zona spettrale ad alti valori di numero d'onda, si osserva un segnale intenso e risolto a 2912 cm^{-1} , attribuibile allo stiramento asimmetrico del legame C-H di un gruppo CH_3 , del gruppo metilico presente nei leganti oppure del gruppo metilico terminale nelle catene *n*-butiliche presenti nel precursore metallico e in parte anche nella struttura del prodotto risolta mediante XRD; a eccezione di qualche segnale poco intenso e sovrapposto alla linea di base attorno a 3000 cm^{-1} (stiramenti asimmetrici C-H alifatici), a 2568 cm^{-1} (zona tipica di stiramenti S-H)

non si osservano altri picchi fino ai 1800 cm^{-1} . In questa zona spettrale la risoluzione è scarsa, ma si può attribuire una parte dei segnali (fra 1753 e 1652 cm^{-1}) allo stiramento del legame C=O di specie e acetato, probabilmente compresenti nel campione analizzato (la vibrazione a 1753 cm^{-1} , attribuibile alla presenza di acido tioacetico o acetico 8da processi degradativi, è comunque molto debole). I picchi più intensi emergono a 1458 , 1354 e 1178 cm^{-1} e possono essere attribuiti rispettivamente alle vibrazioni di stiramento del gruppo acetato o tioacetato, alla deformazione asimmetrica e simmetrica del metile presente nel legante acetato/tioacetato.

L'insieme dei segnali deboli compresi fra 1000 e 700 cm^{-1} (979 , 926 e 706 cm^{-1}) si può correlare alle vibrazioni di stiramento del legame C-S [Socrates, 2001] generate da specie tioloacetato, ovvero i leganti più probabili presenti nel campione analizzato.

I segnali compresi fra 600 e 400 cm^{-1} (617 , 530 e 475 cm^{-1}), deboli ma ben risolti, possono essere correlati con vibrazioni dei legami fra le specie metalliche e gli atomi di zolfo o di ossigeno.

Gli esteri metilici e tiometilici presentano delle vibrazioni di natura torsionale fra 290 e 160 cm^{-1} e fra 290 e 210 cm^{-1} rispettivamente: nello spettro analizzato si osserva un segnale intenso a 207 cm^{-1} , correlabile con questo tipo di vibrazione.

Si propone di seguito anche l'analisi Raman relativa ad un campione di precipitato della sintesi fra $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ e TAA in rapporto di 1 a 6 (per i dettagli si veda il **Capitolo V**) che per analogia morfologica con i cristalli **Zr₄** ed i processi sintetici descritti, presenta alcune importanti corrispondenze con il campione di Zr₄ precedentemente analizzato, ma con la differenza sostanziale che nel presente campione sono compresenti le due specie di cristallo osservate, i *tiocluster* rossi e gli *ossotiocluster* gialli.

- **Sintesi con rapporto 1 / 6 [Zr(OBu)₄ / TAA].**

Le sintesi realizzate nelle condizioni descritte (**Capitolo V**) con il rapporto molare fra l'alcoossido metallico e il legante di 1 : 6 hanno portato alla precipitazione

di cristalli analoghi, da un punto di vista morfologico, a quelli osservati per le sintesi che hanno determinato la formazione delle strutture **Zr₃** e **Zr₄**; in particolare la sequenza di formazione osservata richiama quella riscontrata in generale per questo tipo di reazione, nelle diverse condizioni sperimentali, ovvero: per prima si osserva la precipitazione di cristalli gialli di forma regolare e squadrata, a cui è associata la struttura cristallina **Zr₄**, ed in seguito, in media ad una decina di giorni dai primi, si osserva la formazione di cristalli rossi di forma globulare e di dimensioni più piccole, associati alla struttura cristallina **Zr₃**.

In **Figura II.19** si riporta lo spettro Raman del campione analizzato. Partendo dalla regione spettrale ad alti valori di numero d'onda, si osserva subito il picco più pronunciato e largo dello spettro, esteso fra 3000 e 2800 cm⁻¹, con picco massimo a 2885 cm⁻¹. I segnali sono ascrivibili alle vibrazioni di stiramento asimmetrico (3057, 2961 cm⁻¹) e simmetrico (2906, 2885, 2841 cm⁻¹) attese per il gruppo CH₃ di specie tioacetato; poiché tali vibrazioni si osservano in genere in intervalli spettrali più limitati e non al di sotto di 2900 cm⁻¹, stando ai dati di letteratura [Socrates, 2001], si deve considerare anche il contributo delle vibrazioni C-H della catena *n*-butilica. Non sono presenti segnali attribuibili a vibrazioni di legami S-H di acidi tiocarbossilici (fra 2400 e 2500 cm⁻¹). Procedendo verso valori minori di numero d'onda, si osserva un picco di media intensità ma ben risolto a 1665 cm⁻¹, attribuibile alla vibrazione asimmetrica di un gruppo C=O della specie tioacetato, la cui vibrazione simmetrica è a 1457 cm⁻¹ come osservato dall'analogia struttura ai raggi X per la struttura **Zr₄**. A 1359 e 1329 cm⁻¹ si osservano le vibrazioni di deformazione asimmetrica e simmetrica dei metili della catena *n*-butilica, sovrapposti agli analoghi assorbimenti del metile presente nel legante acetato/tioacetato; a 1218 e attorno a 1160 cm⁻¹ si osservano deboli picchi attribuibili a vibrazioni dello scheletro della catena *n*-butilica.

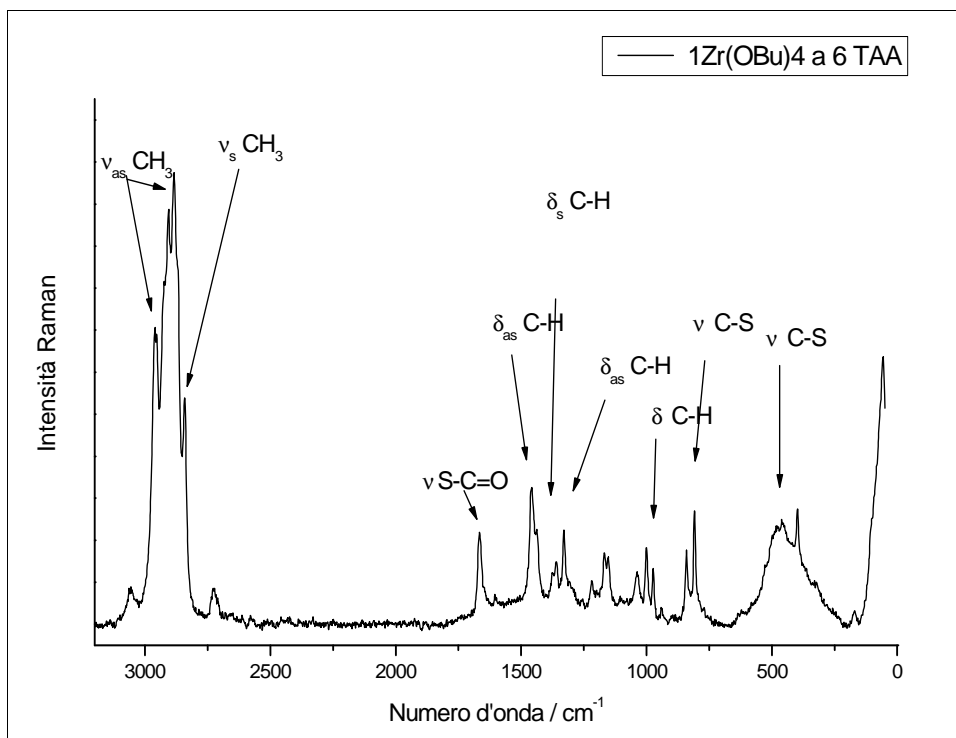


Figura II.19 Spettro Raman del prodotto della reazione fra 1 mole di $Zr(OBu)_4$ e 6 moli di TAA.

I tre segnali deboli attorno a 1000 cm^{-1} (1035 , 1001 e 974 cm^{-1}) possono essere attribuiti a vibrazioni di *rocking* del legame C-H del gruppo *n*-butilico (o metilico/tiometilico).

Gli esteri metilici e tiometilici presentano delle vibrazioni di natura torsionale fra 290 e 160 cm^{-1} e fra 290 e 210 cm^{-1} rispettivamente: nello spettro analizzato si osserva un segnale intenso a 169 cm^{-1} , correlabile con questo tipo di vibrazione.

Tramite l'analisi dello spettro FT-IR di tale composto e il confronto con le specie attese dalle strutture ai raggi X, si può concludere che anche il rapporto molare $Zr(OBu)_4$ a TAA di 1 a 6 porti alla formazione di entrambi le strutture osservate, **Zr₃** e **Zr₄**.

II.4) OSSOTIOCLUSTER Hf₄

Anche la struttura molecolare dell'*ossotiocluster* $Hf_4(\eta^2-\mu_2-SOCCH_3)_4(\eta^2-\mu_2-SOCCH_3)_2(\eta^2-\mu_2-BuO)_4(\eta^2-\mu_2BuO)_2(\mu_3-O)_2$ (**Figura II.20**) ottenuto per reazione di

Hf(OⁿBu)₄ con TAA in rapporto molare 1 : 4 è stata determinata mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo.

In questo composto, che cristallizza nel gruppo spaziale monoclinico $P2_1/c$, l'unità asimmetrica contiene metà del *cluster* tetranucleare totale, generando la totalità della struttura mediante centro di inversione. Conseguentemente i quattro atomi di afnio sono coplanari, organizzati ai vertici di un parallelogramma con distanze fra i centri consecutivi Hf1-Hf2 di 3.3688 (0.0004) Å e 3.3950 (0.0004) Å e diagonale Hf1-Hf1 di lunghezza pari a 3.2995 (0.0004) Å.

Si possono così identificare due subunità Hf₃ che sono “cappate” da un atomo di ossigeno μ₃, da siti diversi.

Due dei leganti butossido sono monocoordinati agli atomi Hf(2) e Hf(2A) rispettivamente, mentre gli altri quattro gruppi butossido coordinano a ponte gli spigoli Hf1-Hf2 del parallelogramma. Le molecole di tioacetato agiscono da leganti bidentati, disponendosi in coordinazione chelante su ognuno dei quattro atomi metallici. Inoltre si dispongono a ponte fra i due centri metallici Hf1 e Hf2 e, in conseguenza di tutto ciò, ogni atomo di afnio presenta numero di coordinazione pari a 7.

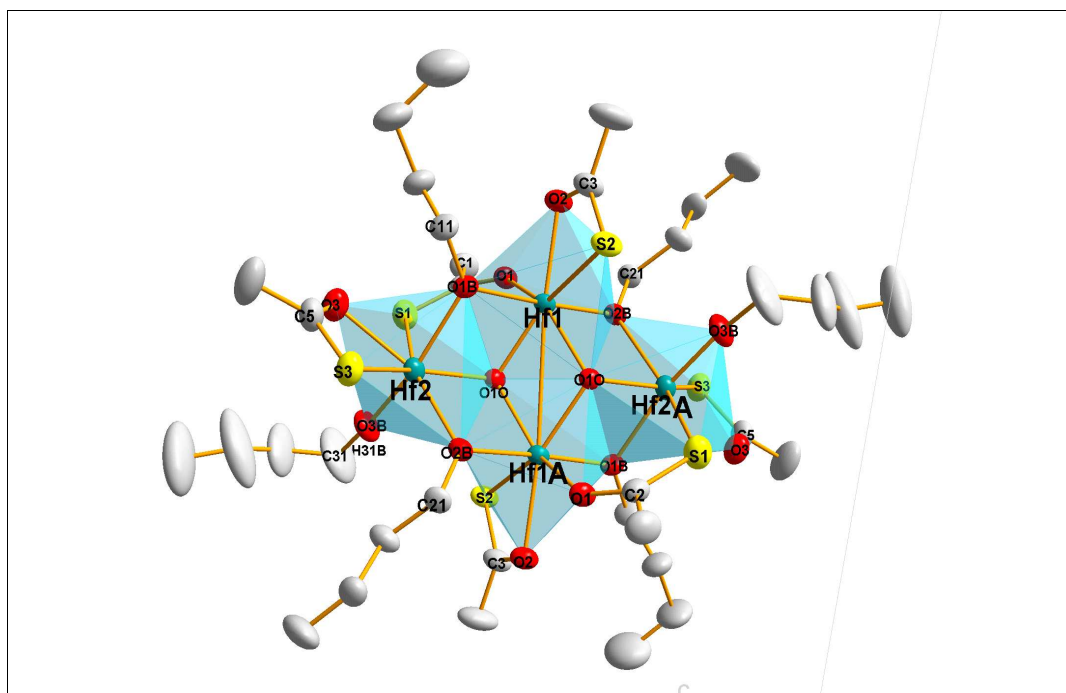


Figura II.20 Struttura molecolare di Hf₄O₂(SOCCH₃)₆(ⁿBuO)₆.

In **Figura II.20** è rappresentata la struttura molecolare di $\text{Hf}_4\text{O}_2(\text{SOCCH}_3)_6(\text{}^n\text{BuO})_6$: gli atomi di idrogeno sono stati omessi per maggiore chiarezza; l'indice **A** indica atomi simmetricamente equivalenti. Va infine evidenziato che in letteratura non esistono strutture cristalline polinucleari di afnio, con gruppi tiocarbossilato, mentre sono note strutture di questo metallo con leganti carbossilato [Gross, 2003].

La distanza Hf-Hf determinata per la diagonale Hf1-Hf1, di lunghezza pari a 3.2995 (0.0004) Å, è compatibile con una distanza di legame fra questi due atomi metallici (*C.S.D.*), come evidenziato in **Figura II.21**.

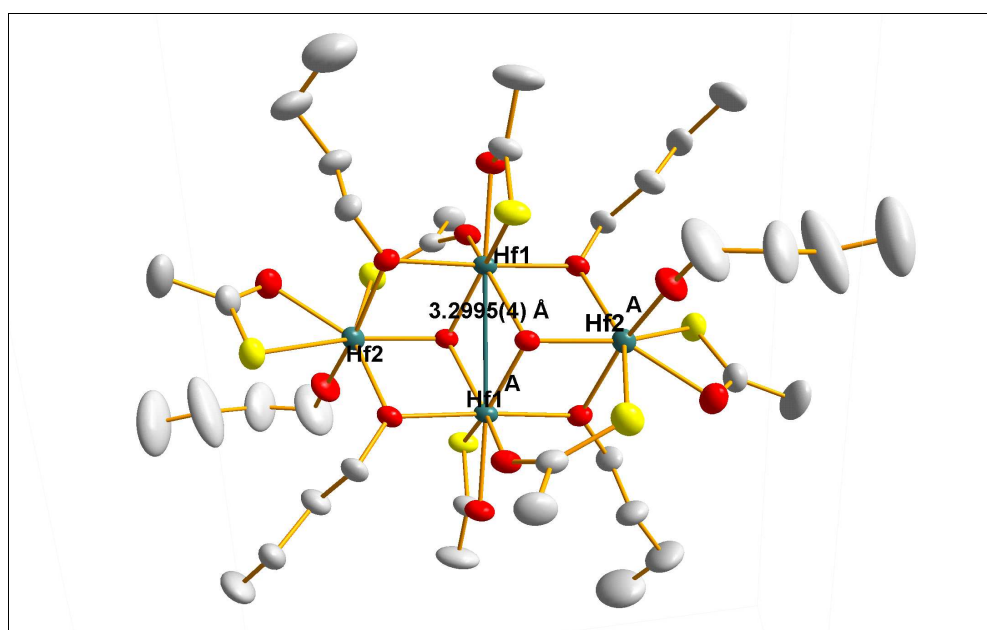


Figura II.21 Dettaglio della struttura di Hf_4 con la distanza Hf(1)-Hf(2) di 3.2995(4) Å.

II.4.1) ^1H , ^{13}C NMR 1D, 2D *Ossotocluster Hf₄*.

Lo spettro ^1H monodimensionale in **Figura II.22** si presenta molto simile a quello osservato per l'*ossotocluster* di Zr precedentemente discusso. In particolare i segnali più intensi sono dovuti ad un gruppo ^nBuO , in quanto si osservano un tripletto a δ 0.83, due multipletti a δ 1.29 e 1.50 ed infine un tripletto a δ 3.92. Tali segnali integrano nel rapporto 3:2:2:2. Si osserva inoltre un intenso singoletto a δ 1.93, il cui valore di integrale è pari a 3. Anche in questo caso si osserva che i segnali più intensi sono quelli dovuti alla specie acetato di *n*-butile.

A conferma di ciò, le cinque risonanze osservate nello spettro protonico sono correlate nello spettro bidimensionale $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMQC (**Figura II.23**) ad altrettante risonanze, a δ 14.14, 19.89, 31.60 e 64.50 relativamente alla catena butilica, e a δ 20.94 per il gruppo metilico della specie acetato. Infine, ad ulteriore conferma di quanto descritto, nello spettro ^{13}C si osserva anche il segnale a δ 170.86 relativo al carbonio carbossilico dell'estere acetico di *n*-butile.

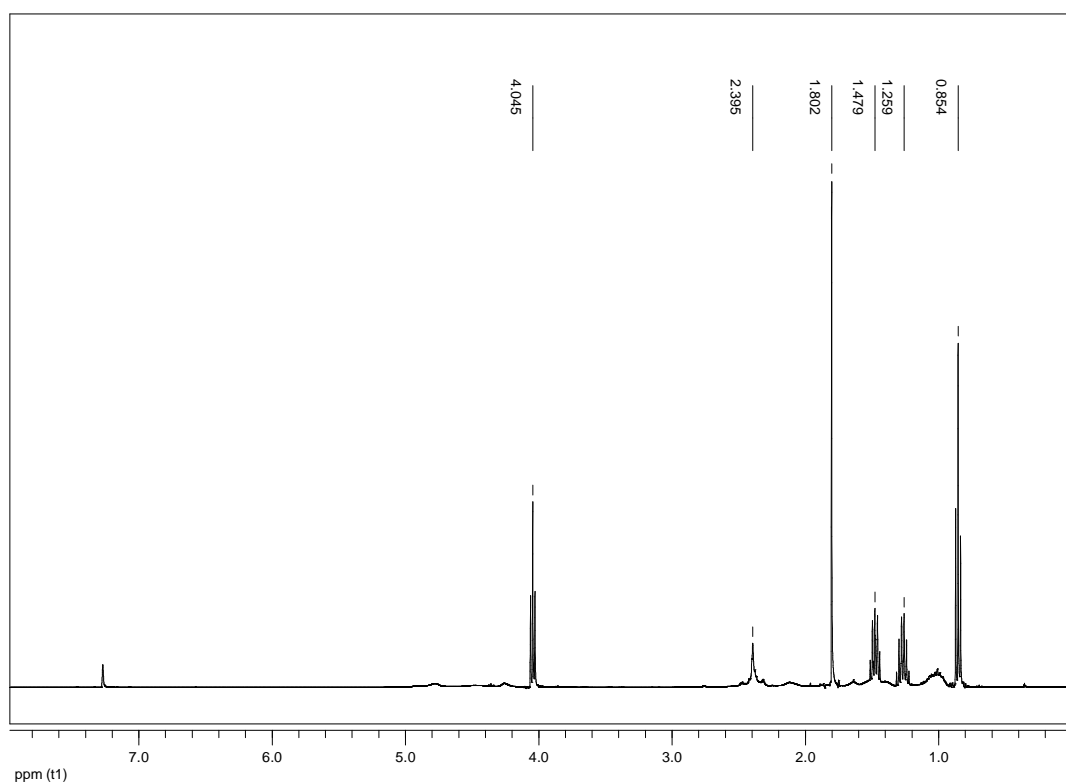


Figura II.22 Spettro ^1H -NMR dell'ossotiocluster **Hf₄**.

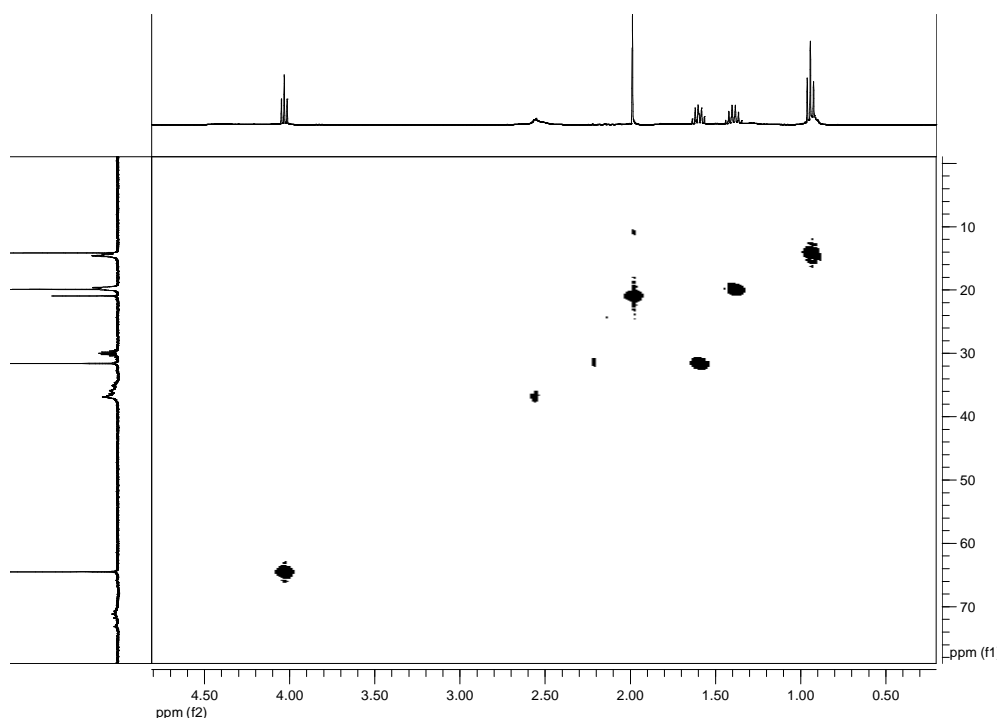


Figura II.23 Spettro ^1H , ^{13}C HMQC dell'*ossotiocluster Hf₄*.

Lo spettro ^1H , ^{13}C HMBC (**Figura II.24**) avvalsa ulteriormente queste attribuzioni: infatti come nel caso delle analisi NMR del *cluster* di zirconio, in prossimità dei segnali dovuti all'estere butilico, si osservano dei segnali di modesta intensità, ma alquanto allargati, sia nello spettro ^1H che in quello ^{13}C . Nello spettro ^1H i valori di *chemical shift* relativi a tali risonanze sono a δ 0.95 ($\alpha\text{-CH}_3$), δ 1.28 ($\beta\text{-CH}_2$), δ 1.51 ($\gamma\text{-CH}_2$) e δ 4.25-4.38 ($\delta\text{-CH}_2$). Le corrispondenti correlazioni nello spettro ^1H , ^{13}C HMQC, distinguibili con difficoltà data la larghezza dei segnali, sono presenti a δ 14.7 ($\alpha\text{-CH}_3$), δ circa 20 ($\beta\text{-CH}_2$), δ 32.7 ($\gamma\text{-CH}_2$) e δ 65.9 ($\delta\text{-CH}_2$). Nello spettro ^1H compare anche una serie di risonanze deboli e larghe tra δ 2.4 e 2.6 che, sulla base di quanto precedentemente discusso per il *cluster* di zirconio, vengono attribuite al metile di gruppi tioacetati; a conferma di questa assegnazione, nello spettro ^1H , ^{13}C HMQC si rileva una correlazione a δ 35.9, mentre nello spettro ^1H , ^{13}C HMBC si rileva una numerosa serie di correlazione a valori di δ compresi fra 220 e 240.

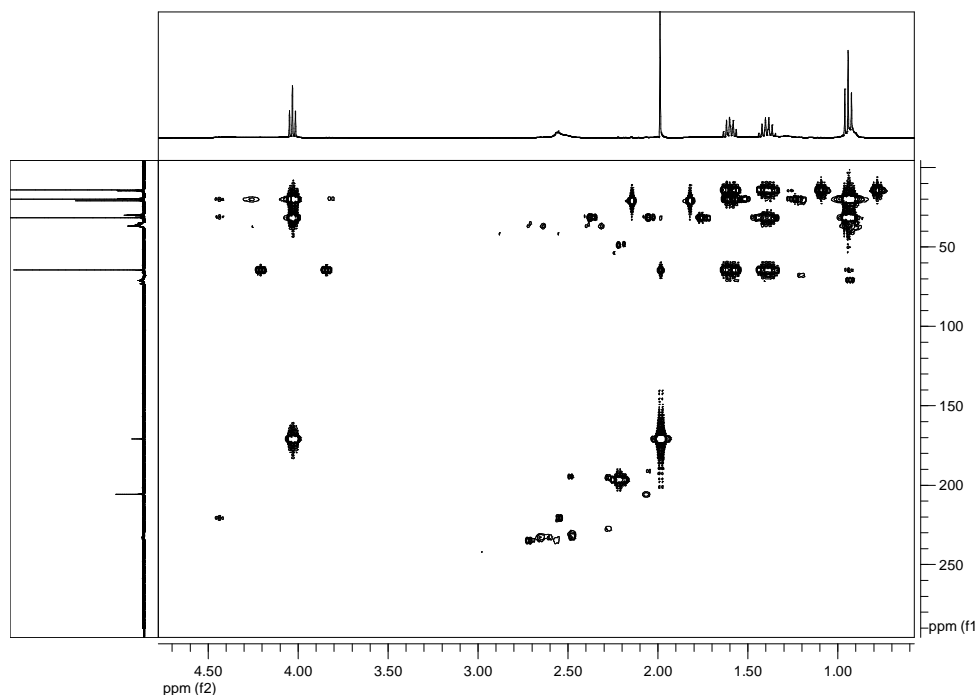


Figura II.24 Spettro ^1H , ^{13}C HMBC dell'ossocluster Hf_4 .

La registrazione di spettri in acetone- d_6 del medesimo campione dopo 48 dalla sua preparazione evidenzia la completa degradazione, dal momento che si osservano solamente i segnali dei sottoprodotti della reazione di esterificazione, analogamente a quanto già osservato con i *cluster* di zirconio.

Infine, sono stati registrati gli spettri monodimensionali ^1H e ^{13}C di una soluzione dei cristalli del *cluster* di afnio (unitamente al liquido surnatante) in benzene- d_6 . Gli spettri ottenuti sono molto simili a quelli registrati in acetone- d_6 ; in particolare nello spettro ^1H si osservano principalmente i segnali dovuti all'acetato di *n*-butile (δ 0.87 (α - CH_3), δ 1.26 (β - CH_2), δ 1.48 (γ - CH_2) e δ 4.04 (δ - CH_2 per la catena *n*-butilica) e a δ 2.39 il segnale del CH_3 di un gruppo acetile; mentre nello spettro ^{13}C si osservano i segnali relativi alla catena *n*-butilica (δ 14.45 (α - CH_3), δ 20.06 (β - CH_2), δ 31.69 (γ - CH_2) e δ 64.46 (δ - CH_2) ed inoltre i segnali del metile (δ circa 21.20) e del carbonile (δ circa 170.75) dell'acetile. In questo caso i segnali attribuibili alle specie leganti del *cluster* nella loro forma originaria sono più intensi che in altri spettri, per quanto larghi; in particolare nello spettro ^{13}C è stato possibile rilevare anche una risonanza a δ 233.21 attribuibile al carbonio tiocarbonilico di un gruppo tioacetato coordinato. Tuttavia l'attribuzione dei valori di δ per le risonanze protoniche non è possibile senza i relativi spettri bidimensionali di questo campione.

CAPITOLO III

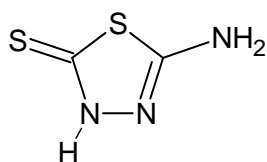
COMPLESSI DI METALLI CON LEGANTI BIFUNZIONALI S,N

In questo capitolo sono descritti i risultati ottenuti dalle sintesi con leganti bifunzionali S,N con diversi precursori di metalli di transizione (Cu, Cd). Le analisi condotte su precursori e complessi prodotti sono commentate e discusse in questa sede, mentre le proprietà chimico-fisiche dei precursori (punto di fusione, microanalisi, vibrazioni e Raman) sono riassunti nel **Capitolo V**, dove sono descritte anche le sintesi e le condizioni di lavoro.

Nella figura seguente (**Figura III.1**) sono riportate le strutture dei leganti studiati, affiancate dal nome IUPAC e dall'abbreviazione usata.

2-Ammino-5-tiolo-1,3,4-tiadiazolo

ATTDZ



Acido-2-ammino-4-tiazolacetico

ATAC

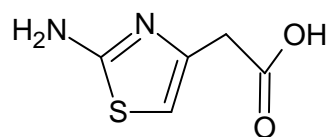


Figura III.1 Strutture dei leganti bifunzionali S,N usati.

III.1 LEGANTE 2-AMMINO-5-TIOLO-1,3,4-TIADIAZOLO (ATTDZ).

Nel presente lavoro si sono voluti considerare aspetti basilari della chimica del legante ATTDZ, osservandone in particolare la reattività dimostrata in ambito di chimica di coordinazione con metalli di transizione diversi (Cu, Cd).

La scarsa solubilità di ATTDZ, cui si è accennato nel **Capitolo I**, ha reso necessario l'utilizzo di una specie basica in modo da realizzare un ambiente adatto alle specie ioniche, favorendo simultaneamente la forma tautomerica tiolica rispetto a quella tionica.

Un altro aspetto caratteristico di questo legante, verificato anche durante il lavoro sperimentale, è la capacità di agire da sequestratore di ioni metallici, particolarmente di metalli di transizione degli ultimi gruppi, a parziale conferma di quanto accennato relativamente ai derivati tiadiazolici nel **Capitolo I**. L'evidenza sperimentale nel caso di ATTDZ infatti era una velocità di reazione drasticamente elevata, che può avere giocato un ruolo importante nella difficoltà di ottenere un prodotto cristallino, analogamente a quanto riportato da lavori di letteratura su questa specie [Chùfan, 1997].

La caratterizzazione preliminare del legante viene descritta nel **Capitolo V**. Le sintesi sono state condotte in solvente acquoso o alcolico, per combinazione diretta dei precursori (M = precursore metallico, L = legante ATTDZ) con rapporti molari M / L fra 1 : 1 o 1 : 2. Le sintesi sono state condotte in condizioni di reazione blande, ed in seguito replicate in condizioni di riflusso e anche in condizioni più drastiche (sintesi solvotermale a 100°C). Il metodo più efficace è risultato essere il trattamento a temperature medio-basse e prolungato per diverse ore. Al fine di solubilizzare ATTDZ si è scaldato blandamente il solvente usato o, alternativamente, si è utilizzata una quantità stechiometrica di una base organica (DIPEA) per deprotonare il legante. La caratteristica ricorrente in fase sperimentale è stata la rapidità di formazione di un prodotto di reazione, e conseguentemente la difficoltà a controllarne la velocità di formazione. Dati di letteratura [Camì, 2005] relativi a complessi di metalli di transizione (Co(II), Cu(II), Zn(II) e Hg(II)) di un derivato tiadiazolico simile ad ATTDZ, il 2-ammino-5-benzilmercapto-1,3,4-tiadiazolo,

evidenziano come l'atomo di azoto più vicino al sostituito amminico (posizione 3 dell'anello) sia l'unico atomo di azoto di questa molecola ad essere coinvolto nella coordinazione col centro metallico e tale comportamento può essere riportato anche nel nostro caso.

La preferenza per una coordinazione attraverso questo atomo di azoto, rispetto a quello che si trova in posizione 4, è già stata riscontrata in sistemi 1,3,4-tiadiazolici disostituiti con gruppi elettrondonatori (amminici, tiolici, ...) in posizione 2 dell'anello (**Figura III.2**). A supporto di ciò, si consideri la capacità di delocalizzare la densità di carica negativa dal sostituito elettrondonatore all'atomo di azoto coinvolto nella coordinazione, attraverso i legami $N(H_2)-C-N-M^{n+}$. Nel presente lavoro si è voluta indagare la possibilità di coinvolgere anche gli atomi di zolfo presenti in ATTDZ nella sfera di coordinazione dei complessi ottenuti.

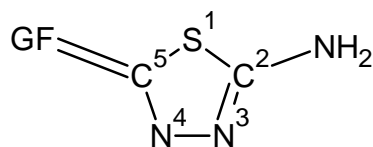


Figura III.2 2-Ammino-1,3,4-tiadiazolo, con sostituito anche in posizione 5 dell'anello (GF = gruppo funzionale).

La capacità di organizzarsi in strutture cristalline analoghe a polimeri di coordinazione per questo tipo di leganti e per i complessi metallici ottenuti, deriva anche dalla capacità di queste molecole di dare origine a legami a idrogeno che coinvolgono gli atomi di idrogeno dei sostituiti e gli atomi donatori presenti nell'anello (entrambi gli atomi di N tiadiazolici).

In particolare, il legante usato in questa sede è in grado di agire da donatore di tre atomi di idrogeno e a sua volta può "accettare" tre atomi di idrogeno, per ogni molecola. Anche questa caratteristica si può facilmente correlare con il comportamento di scarsa solubilità e difficoltà di cristallizzazione, osservato in fase sperimentale.

III.2 LEGANTE ACIDO-2-AMMINO-4-TIAZOLACETICO (ATAC)

Il secondo legante indagato (**Figura III.3**) non è particolarmente noto nell'ambito della chimica inorganica e metallorganica, poiché le sue più recenti applicazioni investono il campo della farmaceutica e della medicina [Bouchet, 1987]. I gruppi funzionali legati alla struttura tiazolica sono un gruppo amminico ed un gruppo carbossilico, quindi presenta due funzionalità di opposta natura nel medesimo substrato (accettori di idrogeno e donatori di idrogeno), che determinano un ruolo fondamentale nella reattività osservata per questa specie.

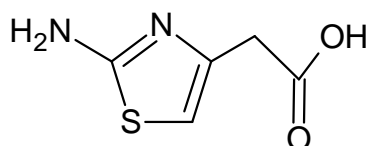


Figura III. 3 Legante ATAC.

Le sue caratteristiche sono prevalentemente acide ($pK_{a1} = 3.20$, $pK_{a2} = 6.22$) ed il carattere ionico dei gruppi funzionali rende questa specie altamente solubile nei più comuni solventi (acqua, metanolo, etanolo...) evitando così le problematiche accennate riguardo la solubilità del legante ATTDZ e dei complessi da esso derivati.

III.3) RISULTATI E DISCUSSIONE

CARATTERIZZAZIONE DEI LEGANTI ATTDZ, ATAC

III.3.1) ATTDZ

Il precursore è stato analizzato senza trattamenti preventivi, trattandosi di un campione puro al 98%, la cui composizione, verificata mediante microanalisi, è risultata in accordo con le percentuali previste (per i dettagli si veda il **Capitolo V**).

Lo spettro FT-IR è riportato in **Figura III.4**:

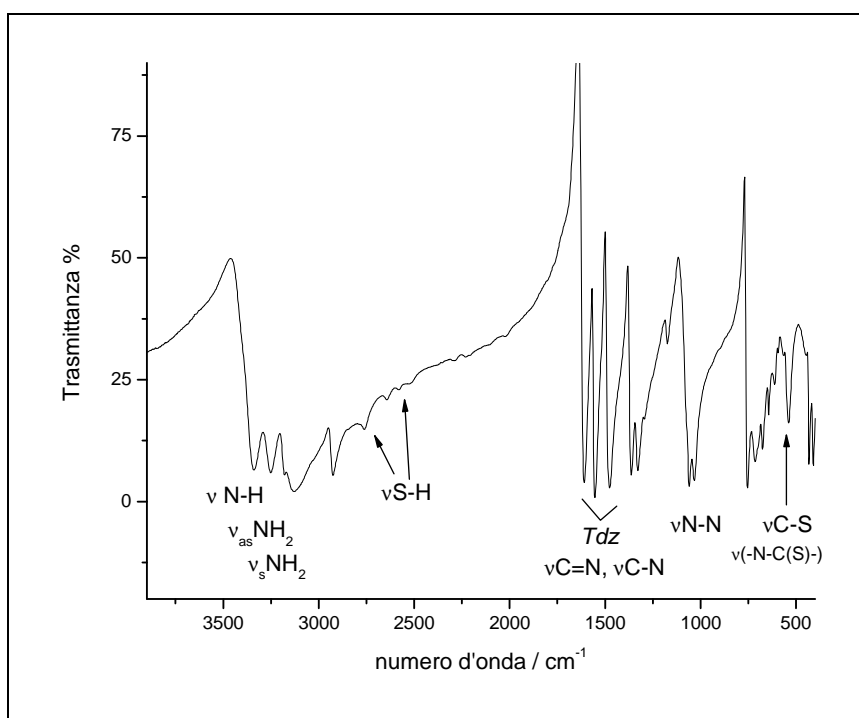


Figura III.4 Spettro FT-IR del legante ATTDZ.

Partendo da alti valori di numero d'onda, si osservano numerose bande di medio-forte intensità. Le bande fra 3400 e 3000 cm^{-1} sono indicative di stiramento asimmetrico e simmetrico del legame N-H amminico, con una distanza di circa 100 cm^{-1} ; non si può escludere il contributo di stiramento del legame O-H per la presenza

di acqua nel composto. La presenza delle tre bande a 3338, 3251 e 3132 cm^{-1} , inoltre, può essere correlata con lo stiramento di tipo amminico del legante,

A 3036 cm^{-1} una spalla poco pronunciata può essere attribuita, per posizione ed intensità, allo stiramento N-H di ammine in forma associata, come anche la banda a 2924 cm^{-1} , spostata a valori di numero d'onda minori per l'effetto di interazioni da legame idrogeno dell'idrogeno amminico con lo zolfo del tautomero tionico di ATTDZ [Chùfan, 1997]. La banda intensa e stretta a 1610 cm^{-1} si può attribuire ad uno stiramento tipico dei sistemi aromatici tiazolici, infatti questo tipo di sistemi (ed analogamente i sistemi tiadiazolici) presentano 3 zone di assorbimento caratteristiche a circa 1610 cm^{-1} , fra 1550 e 1500 cm^{-1} e a 1380 cm^{-1} . Queste bande tipiche sono tutte riscontrabili nello spettro registrato per ATTDZ, rispettivamente a 1610, 1552 e a 1363 cm^{-1} e sono evidenziate in **Figura III.4** con l'indicazione *Tdz*. Fra 1600 e 1500 cm^{-1} si possono collocare anche le vibrazioni di deformazione del gruppo NH in ammine primarie. A 1475 cm^{-1} si può individuare una vibrazioni, solitamente intensa, del gruppo -C=N dell'anello tiadiazolico.

A 1173 cm^{-1} si vede una banda intensa, caratteristica del tipo di sistema (tiadiazolo) che si può attribuire in particolare allo stiramento di un legame C-N. Nella zona a bassi numeri d'onda (fra 1050 e 400 cm^{-1}) si possono osservare alcune bande dell'anello tiadiazolico, in particolare lo stiramento N-N (a 1056 e a 1032 cm^{-1}), mentre i segnali fra 754 e 540 cm^{-1} si possono attribuire (in ordine decrescente) a deformazioni fuori dal piano di gruppi amminici, alle bande di stiramento C-S tipicamente poco intense in FT-IR, oppure a vibrazioni dello scheletro dell'anello tiadiazolico, ad esempio relative al gruppo NCS dell'anello tiadiazolico.

In **Figura III.5** viene riportato lo spettro Raman del solo legante ATTDZ, di cui si discuteranno in dettaglio le vibrazioni più importanti.

A partire dalla zona spettrale a numeri d'onda maggiori, fra i 3400 e i 2900 cm^{-1} si osserva una serie di segnali bassi e allargati (3342, 3259, 3139 e 2925 cm^{-1}) attribuibili alle vibrazioni di stiramento del legame amminico N-H, presente come sostituente in posizione 2 dell'anello tiadiazolico; dall'assenza di segnali compresi fra 2650 e 2300 cm^{-1} , si può escludere la presenza di gruppi tiolici nel legante allo stato solido (in cui avviene l'analisi), anche se questa osservazione non può essere estesa direttamente al caso di soluzioni del legante ATTDZ.

Il segnale successivo si osserva a 1614 cm^{-1} e corrisponde al primo dei segnali caratteristici per le vibrazioni delle strutture tiadiazoliche; in questa zona spettrale si possono trovare anche segnali dovuti a vibrazioni di deformazione di gruppi amminici, in particolare localizzate fra 1640 e 1580 cm^{-1} nel caso di ammine primarie aromatiche [Socrates, 2001]. A 1540 cm^{-1} si trova la prima banda intensa dello spettro, correlabile a stiramenti del legame C=N o del gruppo N-C=N degli anelli tiazolici; a 1478 cm^{-1} segue un'altra banda di tipo tiadiazolico, ma di media intensità, correlabile con stiramenti della struttura ciclica, e fra 1364 e 1292 cm^{-1} stiramenti dello scheletro tiadiazolico [Socrates, 2001] oppure deformazioni rispetto al piano dell'anello [Yang, 2008]. A 1199 cm^{-1} si osserva la banda poco intensa che in alcuni lavori di letteratura [Camì, 2005] viene attribuita allo stiramento del legame N-N tiadiazolico; a 1034 cm^{-1} si nota un altro segnale poco intenso, attribuibile a vibrazioni del legame C=S; fra 650 e 400 cm^{-1} (669 , 636 e 432 cm^{-1}) si osservano bande di intensità da media a forte, associabili con vibrazioni di deformazione dell'anello tiadiazolico, ma anche a vibrazioni del legame C-S [Camì, 2005].

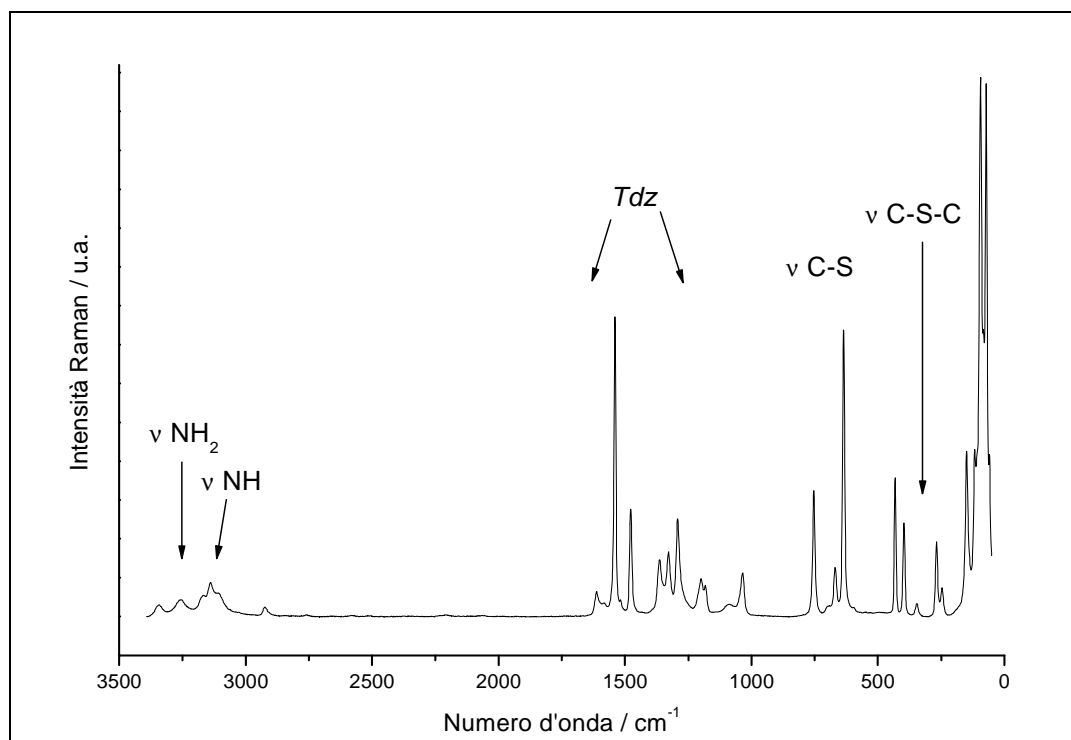


Figura III.5 Diffratogramma del legante ATTDZ.

Al di sotto di 400 cm^{-1} , infine, si possono osservare segnali intensi relativi a modi di deformazione del reticolo, e, in particolare, la banda stretta e di media intensità a 268 cm^{-1} può essere associata a vibrazioni di *bending* del gruppo C-S-C nell'anello tiadiazolico, in relazione alla vibrazione di deformazione osservata per analoghi gruppi molecolari nei solfuri [Socrates, 2001].

Il legante ATTDZ è stato caratterizzato anche mediante spettroscopia XPS; l'analisi ha permesso l'identificazione degli elementi attesi (C, N, S) ed un controllo della purezza del legante mediante analisi semi-quantitativa sui picchi fotoelettronici degli elementi C1s, N1s, S2p, O1s. In **Tabella III.1** si riportano i valori di *B.E.* dei picchi fotoelettronici importanti, la composizione in percentuali molarie ottenuta (sp) e quella attesa (cal), e infine il rapporto fra le percentuali di azoto e zolfo sperimentali (sp) e calcolate (cal).

	<i>B.E.</i> / eV	% _{mol} (sp)	% _{mol} (cal)	N/S (sp)	N/S (cal)
C 1s	284.6	45	29	-	-
N 1s	399.5	28	42	1.7	2
S 2p	164.3	17	29	-	-
O 1s	531.7	10	-	-	-
S 2s	227.6	-	-	-	-

Tabella III.1 Risultati dell'analisi XPS quali-quantitativa del legante ATTDZ.

Dall'analisi semi-quantitativa si può osservare che la percentuale molare relativa al carbonio è decisamente maggiore rispetto a quanto previsto, come conseguenza della contaminazione del campione esposto all'aria che determina anche una presenza di ossigeno del 10%. È verosimile pensare che il contributo maggiore alla contaminazione sia imputabile a specie carbonatiche; tale ipotesi è confermata anche dalla presenza di una spalla, di intensità paragonabile al picco

fotoelettronico principale C1s di ATAC a 284.6 eV, ad un valore di *B.E.* di 286.7 eV. Gli altri valori sono invece in buon accordo con la stechiometria attesa.

III.3.2) ATAC

Il legante ATAC è stato caratterizzato mediante spettroscopia FT-IR; in (Figura III.6) se ne riporta lo spettro FT-IR.

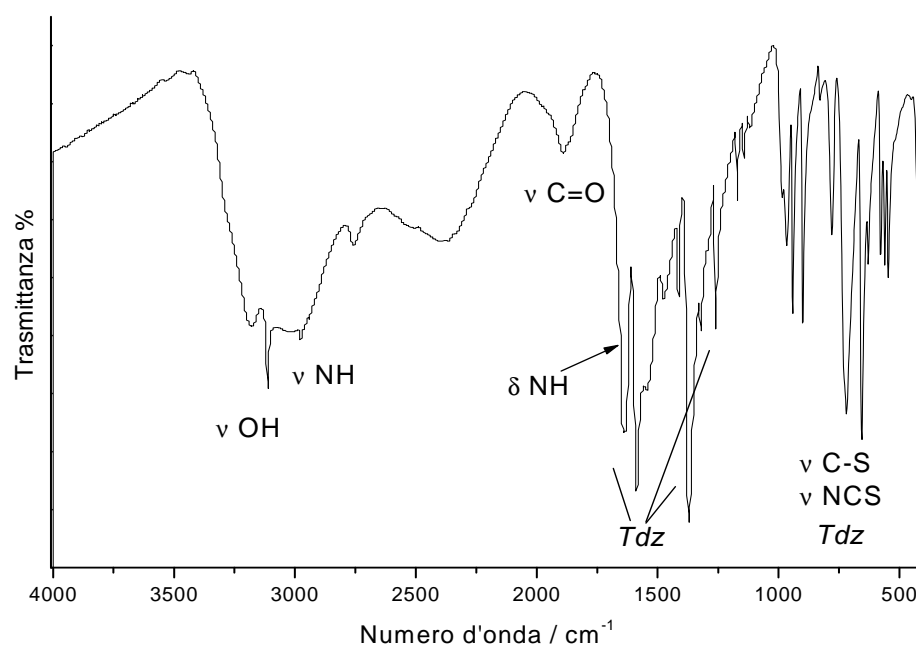


Figura III.6 Spettro FT-IR del legante ATAC.

A partire da alti valori di numero d'onda, lo spettro presenta una banda allargata fra i 3500 e i 2500 cm⁻¹, dalla quale emergono i segnali più intensi delle vibrazioni di stiramento dei legami O-H e N-H, entrambi presenti nella molecola; segue un segnale debole a 2980 attribuibile a vibrazioni asimmetriche del legame C-H nel metilene legato in posizione 4 dell'anello tiazolico, la cui corrispondente vibrazione simmetrica si può osservare nel debole segnale a 2760 cm⁻¹ [Socrates, 2001]. A 1890 cm⁻¹ si trova una banda allargata, relativa allo stiramento C=O del gruppo carbossilico; a 1640 cm⁻¹ si osserva una banda allargata e piuttosto intensa,

ascrivibile alla deformazione in piano del gruppo amminico, ma anche allo stiramento di legami C=C dei sistemi aromatici.

A partire da circa 1650 cm^{-1} iniziano le vibrazioni di stiramento tipiche degli anelli tiazolici, di cui la banda più intensa è quella relativa ad uno stiramento tipico del sistema tiazolico, localizzata a 1540 cm^{-1} , mentre una serie di altre importanti bande di vibrazione sono localizzate fra 1410 e 1380 cm^{-1} , fra 1320 e 1295 cm^{-1} e al di sotto di 800 cm^{-1} .

Nella zona spettrale fra 1200 e 1100 cm^{-1} sono presenti due segnali di media intensità, ma stretti, correlabili con stiramenti del legame C-N nei sistemi di tipo tiazolico, mentre a più bassi numeri d'onda, al di sotto di 1000 cm^{-1} , si collocano stiramenti del legame C-S.

In **Figura III.7** viene riportato lo spettro Raman del legante ATAC:

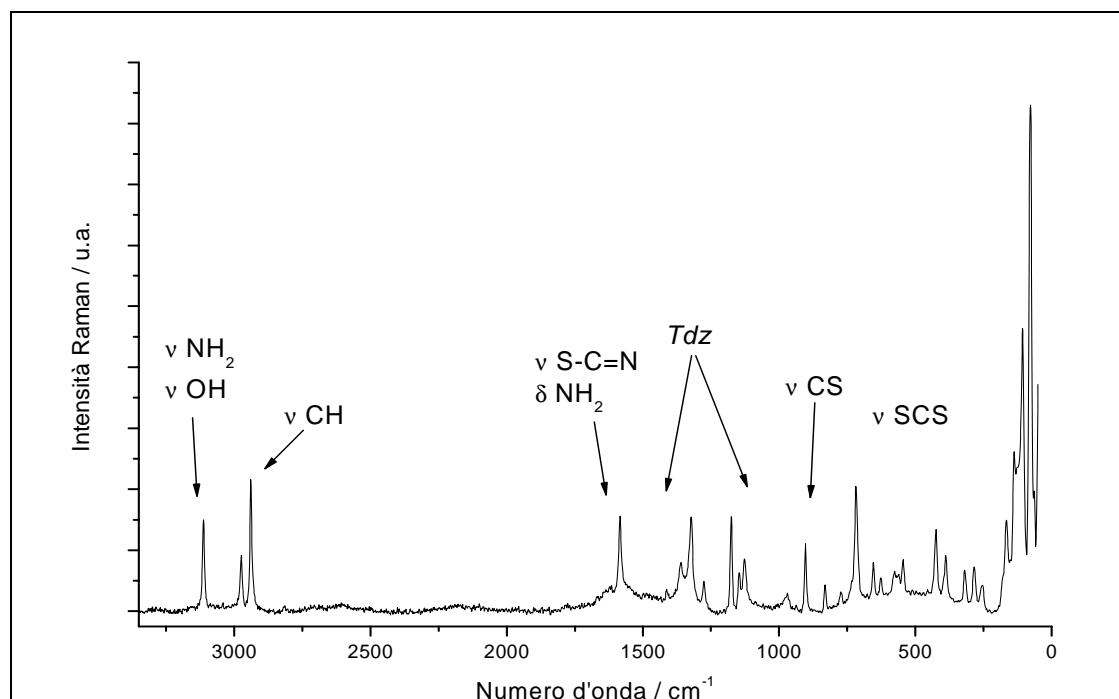


Figura III.7 Spettro Raman ATAC.

Analizzando lo spettro a partire dagli alti valori di numero d'onda, si osserva una banda ben risolta a 3113 cm^{-1} ascrivibile allo stiramento del legame N-H di tipo amminico, in questo caso il sostituito NH_2 in posizione 2 dell'anello tiazolico; in

questa posizione si possono trovare anche le vibrazioni di legame C-H tipiche di sistemi ciclici aromatici oppure lo stiramento O-H del sostituente carbossilico. Seguono due bande vicine a 2976 e 2939 cm^{-1} attribuibili alle vibrazioni di stiramento del legame C-H in sistemi alifatici, quale il metilene in posizione 4 dell'anello. Segue un'intensa banda a 1584 cm^{-1} caratteristica di questo tipo di molecole in virtù della struttura ciclica eteroaromatica tiazolica, che presenta una serie di assorbimenti dovuti a vibrazioni che coinvolgono frammenti dell'anello: in particolare questa banda a 1584 cm^{-1} è correlabile a vibrazioni del gruppo N=C-S quando si verificano stiramenti asimmetrici di questi legami. In questa zona si collocano anche vibrazioni di deformazione di gruppi amminici primari, che potrebbero interessare la molecola di ATAC, dal momento che presenta un sostituente amminico.

Quindi si osserva una serie di segnali di modesta intensità a 1413, 1360, 1322, 1276 cm^{-1} relativi a stiramenti che coinvolgono tutta la struttura dell'anello tiazolico.

La banda intensa a 1176 cm^{-1} può essere dovuta ad uno stiramento simmetrico che coinvolge l'intero anello tiazolico, oppure può essere originata da vibrazioni di *rocking* del metilene acetilico in posizione 4 dell'anello. I picchi a 1128, 903 e 832 cm^{-1} sono ascrivibili a stiramenti simmetrici (in particolare relativi al legame C=N) dell'anello tiazolico, ma in questa zona spettrale non si deve escludere il contributo di vibrazioni di *rocking/twisting* del gruppo amminico, che in composti aromatici cade fra 1120 e 1020 cm^{-1} , il contributo di *rocking* del gruppo CH_2 acetilico e anche il contributo (debole) dello stiramento del legame C-O presente in acidi carbossilici, che si colloca fra 1190 e 1075 cm^{-1} . A 718 cm^{-1} si trova un picco di media intensità correlabile o alla deformazione nel piano dell'anello del gruppo CO_2 , oppure alla deformazione fuori dal piano dell'anello di un gruppo N-H in ammine primarie aromatiche, come nel caso del legante ATAC.

I segnali fra 700 e 400 cm^{-1} possono essere correlati tutti con vibrazioni di deformazione complesse che coinvolgono tutta la struttura tiazolica; inoltre ammine di tipo aromatico presentano assorbimenti fra 450 e 350 cm^{-1} , dovuti a vibrazioni di deformazione del legame C-N rispetto all'anello aromatico (nel caso di ATAC si hanno assorbimenti a 424 e a 388 cm^{-1}). Seguono infine una serie di segnali fra 320 e 50 cm^{-1} , di medio-forte intensità, ascrivibili a deformazioni torsionali del gruppo CH_2 nel sostituente acetilico.

Il legante ATAC è stato sottoposto ad analisi XPS; l'analisi ha permesso l'identificazione degli elementi attesi (C, N, O, S) e un controllo della purezza del legante mediante analisi semi-quantitativa sui picchi fotoelettronici degli elementi C1s, N1s, O1s, S2p. In **Tabella III.2** si riportano i valori di *B.E.* dei picchi fotoelettronici importanti, la composizione in percentuali molari sperimentale (sp) e quella attesa (cal), ed il rapporto fra le percentuali di azoto e zolfo sperimentali e calcolata ($N/S_{(sp)}$ e $N/S_{(cal)}$).

	<i>B.E.</i> / eV	% _{mol} (sp)	% _{mol} (cal)	N/S (sp)	N/S (cal)
C 1s	284.6	58	50	-	-
N 1s	399.2	16	20	2.3	2
O 1s	530.7	19	20	-	-
S 2p	164.2	7	10	-	-
S 2s	228.3	-	-	-	-

Tabella III.2 Risultati dell'analisi XPS quali-quantitativa del legante ATAC.

Come nel caso del legante ATTDZ, dall'analisi semi-quantitativa si può osservare che la percentuale molare relativa al carbonio è maggiore rispetto a quanto previsto, come conseguenza della contaminazione del campione, esposto all'aria. È verosimile pensare che il contributo maggiore alla contaminazione sia imputabile a specie carbonatiche; tale ipotesi è confermata anche dalla presenza di una spalla pronunciata nel picco C1s di ATAC a un valore di *B.E.* di 287.1 eV. Per quanto riguarda l'ossigeno, l'analisi quantitativa è in linea con la percentuale attesa, mentre esiste un lieve disaccordo fra le percentuali attese per gli elementi N e S. Le ultime due colonne della tabella riportano i valori sperimentale (sp) e calcolato (cal) del rapporto fra le percentuali molari di azoto e zolfo: da queste emerge un rapporto reale N/S di 2.3, in buon accordo con quello atteso dalla stechiometria del campione ($N/S = 2$). Osservando le percentuali molari calcolate, le discordanze rispetto ai

valori attesi vanno ascritte alla contaminazione superficiale che fa aumentare le quantità relative di carbonio ed ossigeno, a discapito delle quantità relative di ogni altro elemento presente nel campione.

III.3.3) CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI CON ATTDZ

III.3.3.1) $\text{Cu}_2(\text{ATTDZ})_3$ da CuCl_2

In **Figura III.8** si riporta lo spettro FT-IR del complesso di rame ottenuto da CuCl_2 .

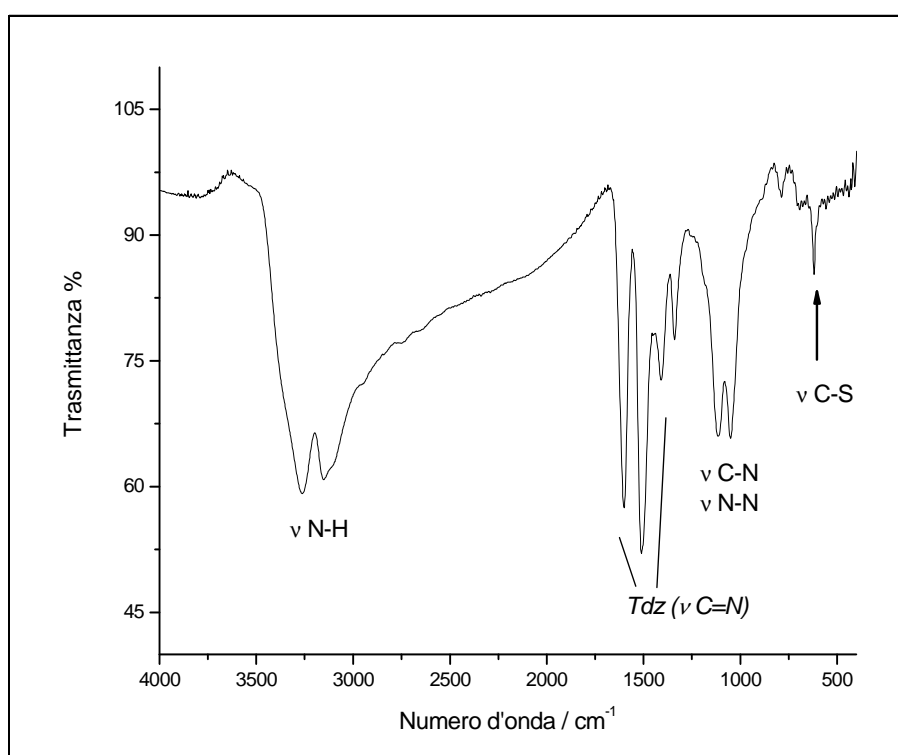


Figura III.8 Spettro FT-IR del complesso $\text{Cu}_2(\text{ATTDZ})_3$ da sintesi con precursore $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Nella zona compresa fra 3500 e 3000 cm^{-1} sono presenti i segnali larghi e intensi (a 3284 e 3151 cm^{-1}) relativi allo stiramento del legame N-H amminico, e questo indica che non è coinvolto nell'interazione di coordinazione del centro metallico. Inoltre, per la larghezza e l'intensità della banda, non si può escludere la presenza di molecole di acqua di cristallizzazione nel campione, come nel legante. Non sono visibili bande attribuibili allo stiramento del legame tiolico, atteso fra 2550 e 2600 cm^{-1} nel caso di un gruppo tiolico non legato. Spostandosi verso zone a numeri d'onda minori, a 1603 cm^{-1} si colloca la prima delle bande vibrazionali

tipiche dei sistemi tiazolici e tiadiazolici, leggermente spostata a numero d'onda minore, rispetto alla posizione assunta da tale banda nello spettro del legante libero (1610 cm^{-1}).

Il complesso $\text{Cu}_2(\text{ATTDZ})_3$, come anche il legante ATTDZ, presenta gli assorbimenti più intensi nella zona compresa fra 1600 e 1300 cm^{-1} : ciò che si osserva nel complesso analizzato, a seguito della coordinazione, è un generale spostamento dei segnali a numeri d'onda minori, rispetto a quelli assunti nel legante da solo; questa variazione va da meno di una decina di cm^{-1} fino a 40 cm^{-1} e coinvolge principalmente le bande a 1601 , 1509 , 1408 e a 1340 cm^{-1} : poiché tale spostamento interessa le bande tipiche del sistema tiazolico si può concludere che la coordinazione col centro metallico abbia coinvolto l'atomo di azoto o l'atomo di zolfo dell'anello tiazolico, mentre i segnali relativi allo stiramento N-H amminico non risultano variate in maniera analoga.

Ad esempio, lo spostamento verso numeri d'onda minori della vibrazione ascrivibile al gruppo C=N tiazolico (che si trova a 1550 cm^{-1} nel legante) si può correlare ad una diminuzione della forza del legame C=N con conseguente spostamento della banda di assorbimento vibrazionale a 1510 cm^{-1} nello spettro del complesso di rame. Questa ipotesi è coerente con il coinvolgimento dell'atomo di azoto in posizione 3 dell'anello nella coordinazione con il rame. L'assenza di segnali fra 2600 e 2450 cm^{-1} fa escludere la presenza della forma tiolica; inoltre la banda stretta a 1115 cm^{-1} relativa allo stiramento del legame C-N, che si presenta spostata a valori minori di numero d'onda (circa 50 cm^{-1}); sono infine visibili una banda intensa a 1049 cm^{-1} , attribuibile a stiramenti del legame N-N tiadiazolico, a 788 cm^{-1} , attribuibile alla deformazione fuori dal piano del gruppo amminico, ed infine a 619 cm^{-1} relativa allo stiramento di un legame C-S. Da lavori di letteratura di complessi di rame con un legante analogo ad ATTDZ, il 2-ammino-5-benzilmercapto-1,3,4-tiadiazolo [Camí, 2005], la banda relativa alla vibrazione Cu-N si colloca attorno a 390 cm^{-1} quindi nel presente caso al di fuori dalla finestra spettrale di acquisizione.

Si sono registrati gli spettri XPS *survey* e *multiplex* del complesso $\text{Cu}_2(\text{ATTDZ})_3$.

In **Figura III.9** si riporta lo spettro *survey* del complesso con evidenziate le specie più importanti della presente analisi; di seguito si riportano gli spettri *multiplex* di Cu 2p e CuLMM (**Figura III.10** e **Figura III.11**).

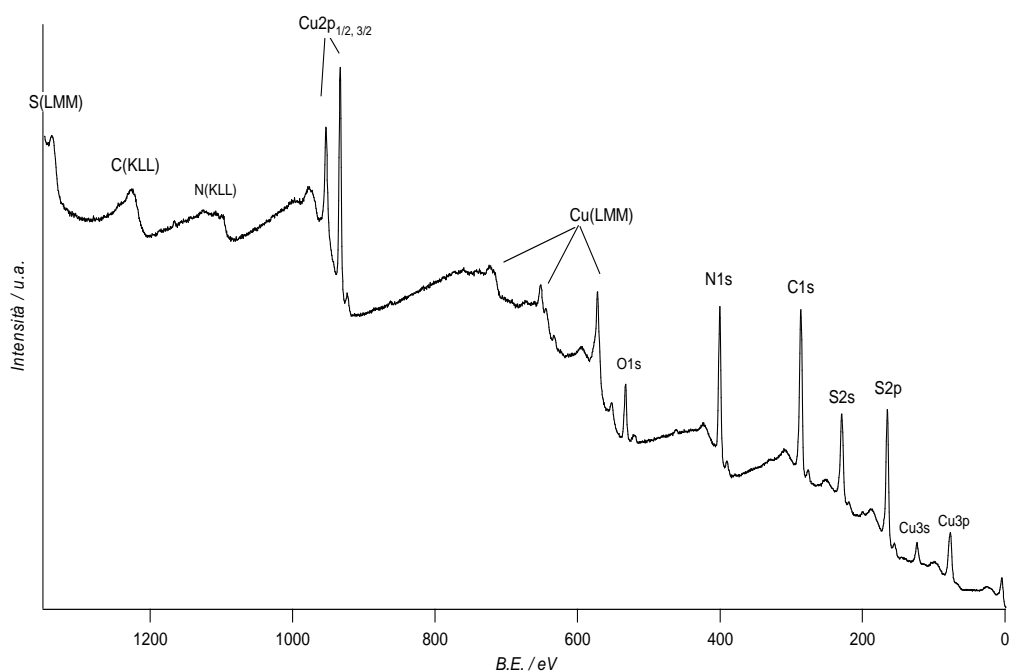


Figura III.9 Spettro *survey* del complesso di $\text{Cu}_2(\text{ATTDZ})_3$.

In **Figura III.10** sono evidenti i picchi fotoelettronici $\text{Cu } 2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ rispettivamente a 952.8 eV e a 935.1 eV. L'assenza dei picchi di *shake up*, originati da accoppiamenti spin orbita nell'atomo di rame in stato di ossidazione II, porta a concludere che il rame presente nel complesso studiato è in stato di ossidazione I e che quindi l'interazione con il legante ATTDZ ha portato alla riduzione della specie metallica, in analogia con il comportamento osservato per la specie Cu(II) in presenza di specie tioliche.

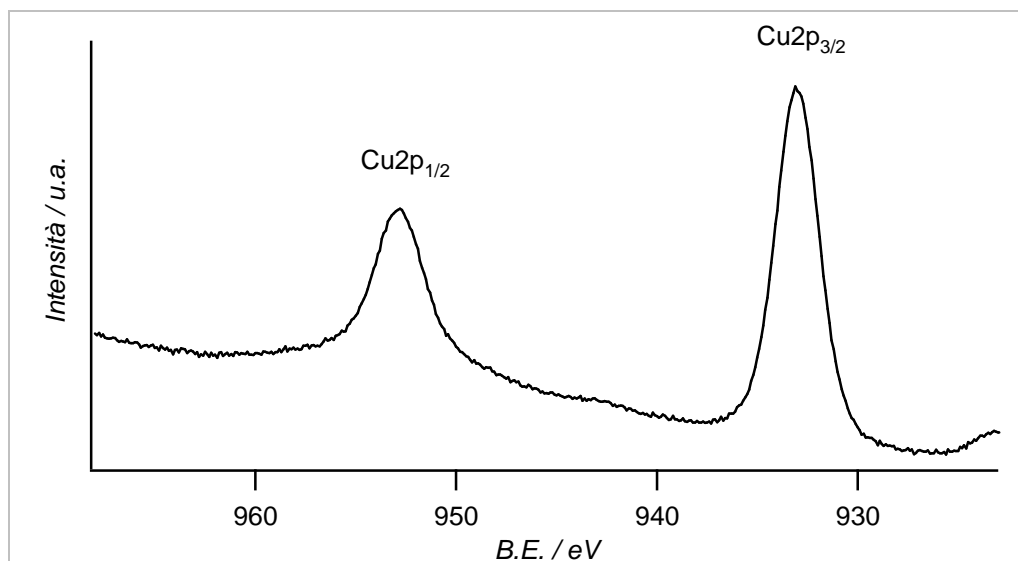


Figura III.10 Picchi fotoelettronici del rame, con le componenti Cu2p_{1/2} e Cu2p_{3/2} in ordine di *B.E.* decrescente.

Un altro modo per verificare lo stato di ossidazione del rame presente nei complessi analizzati, è quello di considerare il picco Auger CuMNN a circa 570 eV.

In **Figura III.11** sono riportati i picchi Auger del rame a 571.6 eV e a 551.6 eV importanti per ottenere informazioni sullo stato chimico dell'elemento, in particolare si è voluto determinare il valore del parametro α per il picco Auger del rame a 571.6 eV, ricordando che si ha:

$$\alpha = BE_{Cu2p3/2} + KE_{Auger}$$

dove *B.E.* rappresenta la *Binding Energy* del picco considerato, non corretta per il caricamento determinato dal carbonio avventizio, mentre *K.E.* è l'energia cinetica dell'elettrone Auger considerato.

Il valore di tale parametro nel caso del complesso studiato è pari a 1850.1 eV, l'analogo parametro per Cu₂O reperito in letteratura è pari a 1846.7 eV [Morale, 2005].

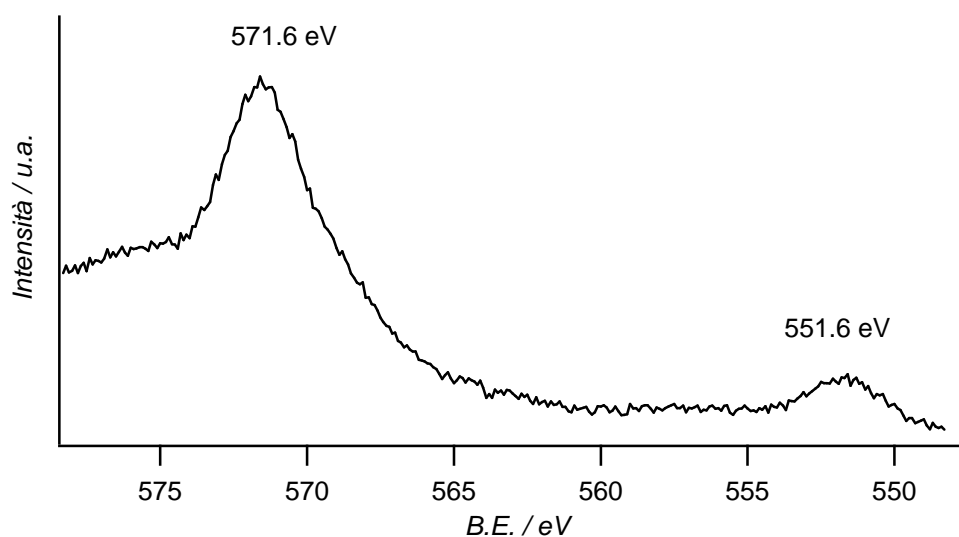


Figura III.11 Spettro XPS del picco Auger CuLMM.

In **Tabella III.3** sono riassunti i valori di *B.E.* dei picchi fotoelettronici principali raccolti mediante spettri *multiplex* per il complesso di Cu(I) ottenuto, la percentuale molare di ciascun elemento nel complesso ipotizzato con stechiometria $\text{Cu(ATTDZ)}_{1.5}$ ovvero $\text{CuC}_3\text{H}_3\text{N}_{4.5}\text{S}_3$ e, fra parentesi, il relativo dato di composizione nel legante da solo. Si sono inoltre considerati i rapporti molari fra le percentuali di azoto e rame e fra le percentuali di zolfo e rame per dedurre la stechiometria del complesso ottenuto in fase di sintesi.

	<i>B.E. / eV</i>	% _{mol} (re)	% _{mol} (th)	N/Cu (sp)	N/Cu (cal)	S/Cu (sp)	S/Cu (cal)
C 1s	284.6	49 (58)	26	-	-	-	-
N 1s	399.1 (399.2)	24 (28)	39	5.1	4.5	-	-
O 1s	532.3 (530.7)	7 (10)	-	-	-	-	-
S 2p	164.7 (164.2)	14 (17)	26	-	-	3.0	3.0
Cu 2p_{3/2}	935.1	5	9	-	-	-	-

Tabella III.3 Risultati dell'analisi XPS quali- quantitativa del complesso Cu₂(ATTDZ)₃ e del legante ATTDZ (valori riportati far parentesi).

In particolare si può osservare come il contenuto di carbonio e ossigeno evidenzino l'effetto della contaminazione superficiale, come atteso, ma la valutazione del rapporto fra la percentuale di zolfo e quella di rame restituisce un valore pari a 3, ovvero in linea con quanto atteso, secondo la stechiometria teorica del complesso, quindi [Cu₂(ATTDZ)₃].

III.3.3.2) Cu(ATTDZ)(ATAC) da CdSO₄

Il complesso di cadmio ottenuto dalla sintesi con una miscela equimolare nei due leganti ATTDZ e ATAC e con precursore metallico CdSO₄ (**Parte sperimentale**) ha portato alla formazione di un precipitato bianco che è stato analizzato attraverso diffrazione di raggi X su polveri; il diffrattogramma del complesso di Cd(II), è illustrato in **Figura III.12**. In **Figura III.13** è proposto il confronto fra i diffrattogrammi del complesso (in blu), del legante ATAC (in azzurro), del legante ATTDZ (in verde) e del precursore metallico CdSO₄·8H₂O (in rosa):

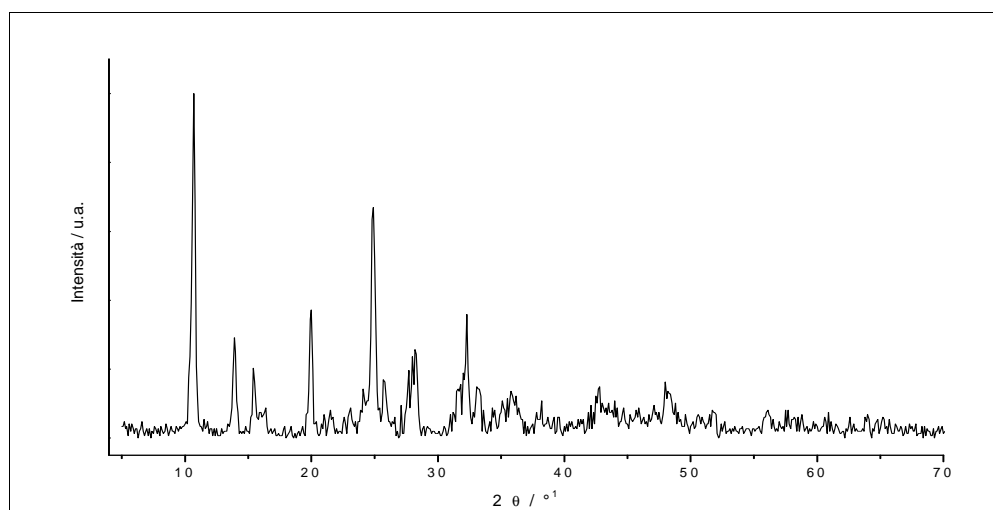


Figura III.12 Diffrattogramma del complesso Cd(ATAC)(ATTDZ).

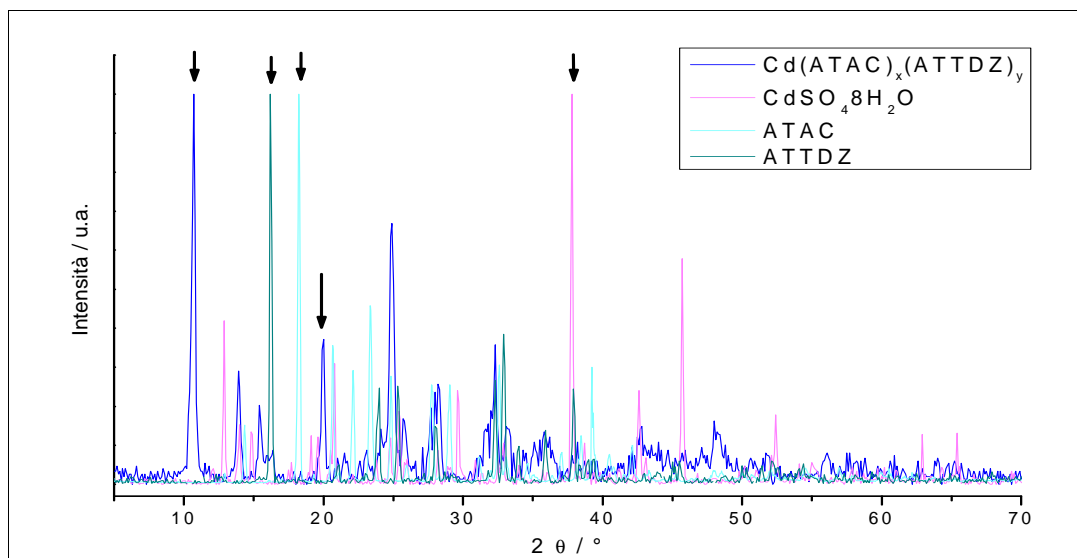


Figura III.13 Diffrattogramma del complesso CdLL' e dei precursori sintetici.

L'evidenza che il diffrattogramma del complesso di cadmio non corrisponde a nessuno di quelli dei precursori permette di concludere la formazione di una nuova specie. Utilizzando la formula di Scherrer è stato possibile ottenere una stima delle dimensioni dei cristalliti che compongono il campione, considerando i riflessi più intensi a $2\theta = 10.7^\circ$ e a $2\theta = 20.0^\circ$. In **Tabella III.4** si presentano i valori di ampiezza a mezza altezza dei riflessi considerati ($\Delta 2\theta$), i valori dimezzati dell'angolo di diffrazione 2θ e quindi la stima calcolata mediante formula di Scherrer (D):

	K	$\lambda / \text{Å}$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$\theta / ^\circ$	D / NM
Cd(ATAC)_n(ATTDZ)_n	0.94	1.5406	0.317	5.3	26
Cd(ATAC)_n(ATTDZ)_n	0.94	1.5406	0.290	10.0	29
CdSO₄·8H₂O	0.94	1.5406	0.166	18.9	52
ATTDZ	0.94	1.5406	0.185	8.1	45
ATAC	0.94	1.5406	0.190	9.1	44

Tabella III.4 Parametri per la stima delle dimensioni medie dei cristalliti tramite formula di Scherrer.

Le dimensioni medie determinate per i cristalliti del complesso di cadmio sono di 28 nm.

Il complesso di cadmio è stato analizzato tramite FT-IR (**Figura III.14**).

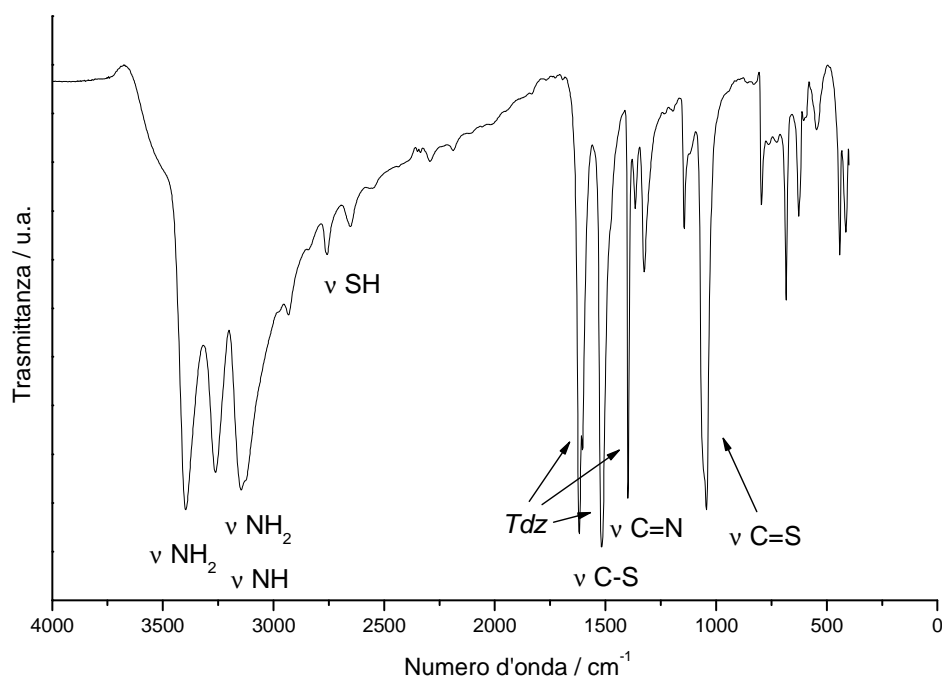


Figura III.14 Spettro FT-IR del complesso di cadmio Cd(ATTDZ)(ATAC).

Lo spettro FT-IR del complesso presenta diverse bande nitide e ben risolte: partendo dalla zona spettrale ad alti valori di numero d'onda si osservano tre bande piuttosto intense e larghe a 3396, 3263 e 3145 cm^{-1} , come spesso si osserva per le bande di vibrazione dei legami amminici. A 2931 cm^{-1} si osserva una debole vibrazione C-H, ascrivibile al metilene acetilico del sostituente presente nel legante ATAC. In seguito comincia la zona spettrale più caratteristica e complessa, ovvero a partire da 1618 cm^{-1} , in cui si trova una banda intensa e ben risolta, che può essere ascrivibile allo stiramento del legame C=C, presente nel legante ATAC: in questa zona si collocano anche le vibrazioni caratteristiche degli anelli tiazolico e tiadiazolico, e infine si possono localizzare anche le vibrazioni di deformazione dei gruppi amminici. A 1517 e a 1398 cm^{-1} , sono presenti due bande intense ascrivibili rispettivamente alle vibrazioni di stiramento delle strutture tiadiazoliche e tiazoliche che coinvolgono i legami N-C=N e C-N dell'anello, oltre che a deformazioni del gruppo amminico (*rocking, scissoring*) [Yang, 2008]. Nella zona fra 1600 e 1400 cm^{-1} si trovano anche le vibrazioni di stiramento asimmetrico e simmetrico del gruppo carbossilato presente, in forma deprotonata, nel legante ATAC, dal momento che la banda del gruppo carbonilico dell'acido indissociato presente nello spettro del solo ATAC è assente in quello del complesso. In conseguenza di ciò si deve supporre che

il gruppo COOH abbia reagito con il precursore metallico, deprotonandosi e coordinando il centro metallico. Attorno a 1350 cm^{-1} si osservano altre vibrazioni (deboli) delle strutture cicliche eteroaromatiche tiazolo e tiadiazolo, quindi a 1144 e a 1041 cm^{-1} due bande medio intense correlabili con lo stiramento del legame tionico C=S, presente nel legante ATTDZ da solo, nel complesso di cadmio analizzato e (coerentemente) assente nello spettro del legante ATAC (**Figura III.15**). I segnali a numero d'onda minore di 1000 cm^{-1} si trovano le vibrazioni del gruppo S-C-N tiadiazolico e tiazolico, e infine fra 600 e 400 cm^{-1} si osservano bande di media intensità, piuttosto fitte correlabili con stiramenti del legame C-S della struttura ciclica (627 cm^{-1}) e con stiramenti S-C=S e deformazioni dell'intero anello ($442, 415\text{ cm}^{-1}$).

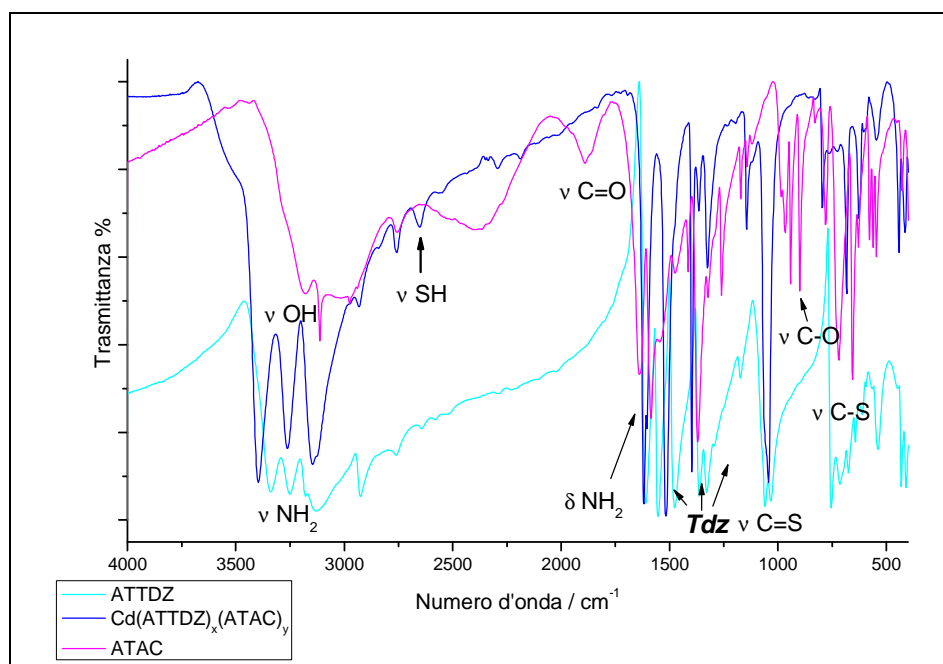


Figura III.15 Sovrapposizione degli spettri FT-IR del complesso di Cd(II) e dei leganti ATAC e ATTDZ.

Dal confronto diretto fra gli spettri FT-IR del complesso di Cd(II) e dei leganti si può concludere che la coordinazione al centro metallico coinvolga alcuni degli atomi compresi nell'anello tiadiazolico, poiché le variazioni osservate fra le analoghe bande vibrazionali dei tre spettri, nel complesso e nei leganti, risultano corrispondere piuttosto bene, ma spostate di circa $30\text{-}40\text{ cm}^{-1}$, in particolare:

- La banda localizzata a 1552 cm^{-1} nel legante ATTDZ si trova spostata nel complesso a circa 1515 cm^{-1} , ed è assente nel legante ATAC. Questo segnale può

essere correlato a stiramenti asimmetrici del gruppo N-C=N dell'anello tiadiazolico, tipico del legante ATTDZ, e quindi si può dedurre che almeno un azoto ciclico sia coinvolto nella coordinazione.

- Le bande di stiramento del legame N-H amminico (circa 3200-3000 cm^{-1}) e di deformazione amminica (circa 1650 cm^{-1}) trovano una buona corrispondenza nelle tre specie analizzate, quindi si può dedurre che il gruppo amminico non sia coinvolto dalla coordinazione.
- Il segnale del gruppo carbossilico risulta modificato rispetto a quanto osservato nel legante ATAC.
- Il forte segnale fra 1100 e 1000 cm^{-1} presente sia nel legante ATTDZ che nel complesso di Cd(II), è correlabile con lo stiramento di un legame C=S; tale banda è di intensità paragonabile nei due spettri mentre è del tutto assente nello spettro del legante ATAC (come atteso).

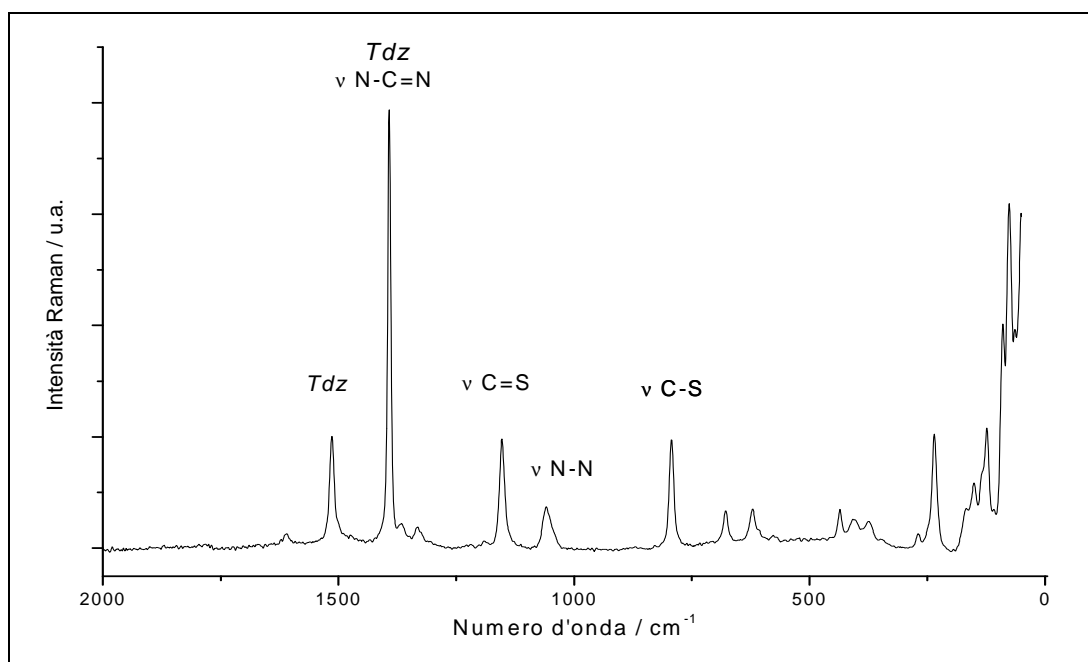


Figura III.16 Spettro Raman_Cd(ATTDZ)(ATAC).

Lo spettro Raman del complesso di Cd(II), in **Figura III.16**, è stato ristretto alla finestra spettrale fra 2000 e 0 cm^{-1} , dal momento che la zona ad alti valori di numero d'onda non riporta alcun assorbimento da parte del campione, ad eccezione di due segnali molto deboli a circa 3200 e 3180 cm^{-1} , correlabili con bande di stiramento di gruppi amminici residui. Per composti contenenti i gruppi SH, come è il caso di uno dei due leganti usati in fase di sintesi (ATTDZ), la zona spettrale

compresa fra 2650 e 2350 cm^{-1} è piuttosto importante, poiché corrisponde alla zona di stiramento di tale legame, e in uno spettro di tipo Raman ci si attenderebbe che tale banda fosse piuttosto intensa e polarizzata: dal momento che non si osserva alcun segnale nella zona dello stiramento tiolico, si può concludere che il legante ATTDZ nei complessi di Cd(II) non si trovi nella forma tautomerica tiolica, a sostegno di quanto indicato in letteratura in merito alla preferenza della specie tionica. A 1610 cm^{-1} si osserva un debole segnale, presente in entrambi i leganti, quindi correlabile con stiramenti delle strutture cicliche tiazolica e tiadiazolica, a 1513 cm^{-1} un segnale di media intensità ma ben risolto, correlabile con uno stiramento del legame C=N, o anche a vibrazioni del gruppo N-C=N, presente nel legante ATTDZ e nel complesso di Cd(II). Segue il segnale più intenso e che varia maggiormente rispetto agli spettri dei due leganti: una banda intensa e ben risolta a 1393 cm^{-1} : dati di letteratura relativi a ATTDZ [Yang, 2008] attribuiscono questo tipo di bande allo stiramento C-N dell'anello tiadiazolico, in particolare in riferimento all'atomo di carbonio in posizione 5 e di conseguenza all'atomo di azoto in posizione 4, legato ad un atomo di idrogeno se si considera la forma tionica del legante (in **Figura III.17**).

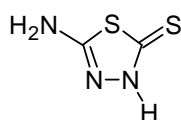


Figura III.17 Struttura del legante ATTDZ nella forma tautomerica tionica.

A 1366 e 1331 cm^{-1} sono presenti due piccoli segnali, sempre ascrivibili a vibrazioni del sistema tiadiazolico/tiazolico, che possono coinvolgere gli atomi di carbonio e i relativi legami con gli atomi di zolfo e azoto.

A 1150 cm^{-1} e a 1059 cm^{-1} sono presenti una banda di media intensità, risolta, e una più larga e bassa, attribuibile a vibrazioni di legami di tipo C=N-N, nell'anello eteroaromatico tiadiazolico, e alle vibrazioni del legame C=S (nel caso del legante ATTDZ). A 793 cm^{-1} si trova un segnale di media intensità e ben risolto attribuibile a stiramenti del legame C-S, presente sia nella struttura ciclica di ATAC che di ATTDZ, quindi due deboli segnali a 678 e a 621 cm^{-1} attribuibili a vibrazioni delle strutture cicliche eteroaromatiche.

Si propone di seguito, in **Figura III.18**, la sovrapposizione degli spettri Raman relativi al complesso di cadmio (in blu) e ai due leganti, ATAC (in rosa) e ATTDZ (in arancio); appare evidente la differenza fra gli spettri presentati, a partire dalla zona ad alti valori di numero d'onda, dove si osservano i segnali delle vibrazioni amminiche, più importanti per il legante ATTDZ; le vibrazioni dei legami C-H sono più evidenti per il solo ATAC. Tuttavia le variazioni più interessanti fra gli spettri studiati si osservano a partire da 1600 cm^{-1} dove iniziano le bande correlabili alle vibrazioni tiazoliche/tiadiazoliche: in particolare, mentre il segnale a 1611 cm^{-1} (*bending* del gruppo $-\text{NH}_2$, o vibrazione d'anello) rimane pressoché invariato per le tre specie, la banda a 1539 cm^{-1} del legante ATTDZ si rileva a 1514 cm^{-1} nel complesso, e la banda a 1478 cm^{-1} (nello spettro del legante ATTDZ) si presenta spostata a 1393 cm^{-1} nel complesso, notevolmente più intensa. Queste variazioni sono ascrivibili alle vibrazioni della struttura d'anello, in particolare ai gruppi $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{N}$ dell'anello tiazolico/tiadiazolico: questa semplice osservazione fa dedurre un forte coinvolgimento da parte di almeno un atomo di azoto dell'anello nella coordinazione con il metallo Cd(II) .

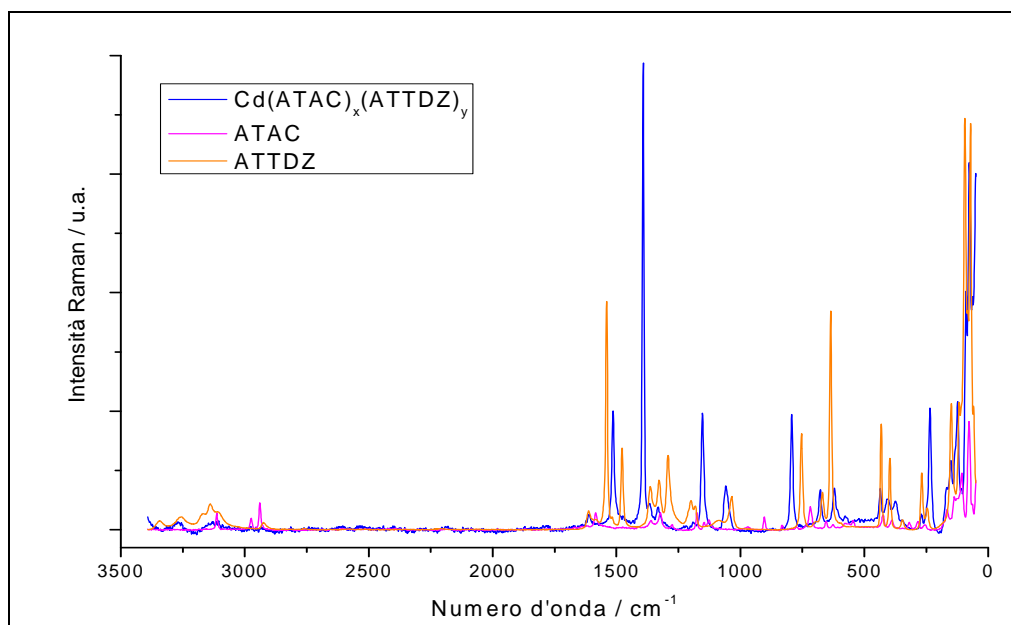


Figura III.18 Spettri Raman sovrapposti del complesso $\text{Cd(ATAC)}_x(\text{ATTZ})_y$.

Il segnale presente a 1291 cm^{-1} in ATTDZ (e in ATAC, anche se meno intenso) non trova corrispondenza nello spettro del complesso, mentre la banda presente a 1197 cm^{-1} nel legante ATTDZ appare spostata a 1152 cm^{-1} nel complesso di Cd(II) : in

questa zona sono presenti rispettivamente le vibrazioni C=N-N dell'anello e lo stiramento di legame C=S di tipo tioammidico [Socrates, 2001], che risentono evidentemente dell'effetto della coordinazione con il metallo; infine a 793 cm^{-1} si osserva una banda (ascrivibile ad una vibrazione di un legame C-S) spostata di circa 40 cm^{-1} rispetto all'analogha banda nel legante ATTDZ, ad indicare anche qui un coinvolgimento da parte della struttura tiadiazolica alla coordinazione con il cadmio.

Il complesso di cadmio è stato analizzato anche mediante XPS; in **Figura III.19** si riporta lo spettro *survey* che raccoglie tutti i segnali degli elementi presenti nel campione.

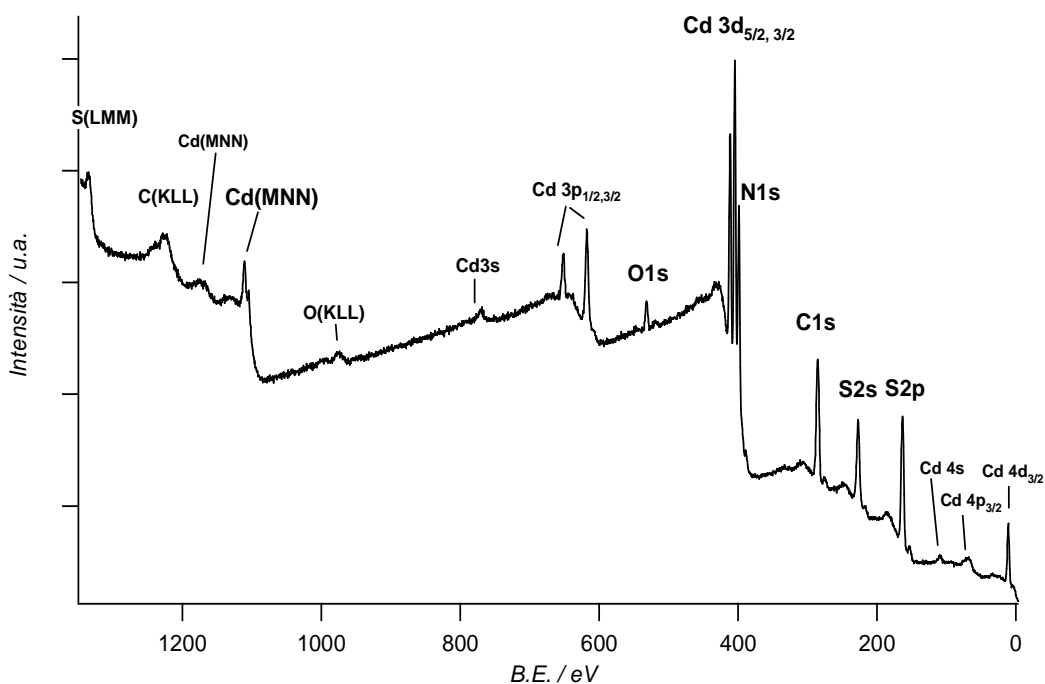


Figura III.19 Spettro *survey* del complesso $\text{Cd}(\text{ATTDZ})_x(\text{ATAC})_y$.

In **Figura III.20** è riportato il picco fotoelettronico del cadmio 3d, con le due componenti $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ evidenti a *B.E.* rispettivamente di 410.8 eV e 404.0 eV. I picchi sono simmetrici e piuttosto stretti, con un valore di FWHM di circa 1.9 eV sia per il picco $3d_{5/2}$ che per il picco $3d_{3/2}$ e questo consente di ipotizzare un contributo limitato o nullo di specie chimiche diverse dell'elemento considerato. I valori di *B.E.* ottenuti per questi due picchi sono minori rispetto ai dati reperiti in letteratura per il picco 3d del Cd metallico (rispettivamente 412.0 e 405.0 eV) coerentemente con

quanto atteso, e sono simili ad un valore di riferimento riguardante un complesso di Cd(II) in presenza di un legante allo zolfo (bis(dipentilcarbammio-ditioato-SS') di cadmio) [Zhumadilov, 1978] pari a 404.8 eV (Cd3d_{5/2}). Il valore di *B.E.* per il picco 3d_{5/2} ottenuto dalla presente analisi è tuttavia assai diverso da quanto riportato in letteratura per l'analogo picco nel CdSO₄ (405.4 eV) ovvero il precursore usato per la sintesi.

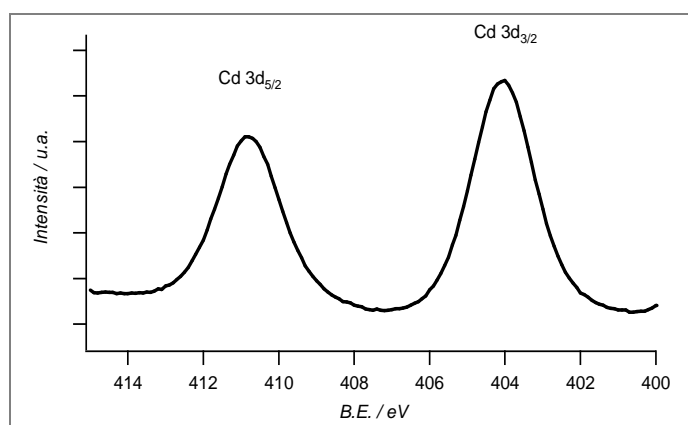


Figura III.20 Picco fotoelettronico di Cd 3d: sono evidenti le due componenti 3d_{3/2} e 3d_{5/2}.

In **Tabella III.5** sono riportati i risultati delle analisi di composizione, in percentuali molari, assieme alle posizioni dei picchi C1s, N1s, O1s, S2p e Cd3d_{5/2} per il complesso di cadmio.

	<i>B.E.</i> / eV	% _{mol} (sp)	% _{mol} (cal)	N/Cd (sp)	N/Cd (cal)	S/Cd (sp)	S/Cd (cal)
C 1s	284.6	44	50	-	-	-	-
N 1s	398.9	25	20	2.7	5	-	-
O 1s	531.7	3	20	-	-	-	-
S 2p	163.8	19	10	-	-	2.1	3
Cd 3d_{5/2}	404.0	9	5	-	-	-	-

Tabella III.5 Risultati dell'analisi XPS quali- quantitativa del complesso CdLL'.

	ATAC	ATTDZ	CdLL'
C 1s	284.6	284.6	284.6
N 1s	399.2	399.5	398.9
O 1s	530.7	531.7	531.7
S 2p	164.2	164.3	163.8

Tabella III.6 Valori di *B.E.* dei picchi fotoelettronici principali per il complesso CdLL' (L = ATTDZ, L' = ATAC) e per i singoli leganti usati (ATAC e ATTDZ).

Dal confronto della posizione dei picchi C1s, O1s, N1s e S2p del complesso e dei singoli leganti (**Tabella III.6**) si osserva come solo i valori di *B.E.* relativi al picco S2p si modificano in maniera considerevole, mentre quello dell'azoto e quello dell'ossigeno non sembrano risentire della situazione coordinativa con il cadmio. Le analisi semiquantitative restituiscono un rapporto percentuale N / Cd che tiene conto del contenuto totale di questi due elementi, che provengono in misura diversa dai due diversi leganti: la stechiometria considerata è Cd(C₅H₅N₂SO₂) (C₂H₂N₃S₂) ovvero Cd(C₇H₇N₅S₃O₂). Si può notare come il contenuto di azoto sia minore del previsto, e la stessa considerazione si può fare per il rapporto S / Cd. A partire da tali dati sperimentali si è verificato quale combinazione stechiometrica fra legante e centro metallico fosse in migliore accordo con i dati restituiti dall'analisi semi-quantitativa, e considerando la formazione di un complesso del tipo Cd(ATTDZ)₁ le percentuali di composizione ottenute sono in buon accordo con quelle sperimentali, come indicato in **Tabella III.7**, rispondendo alla formula minima Cd(C₂H₂N₃S₂). Si ipotizza quindi che solo il legante ATTDZ abbia coordinato il centro metallico.

	%_{mol}(sp)	%_{mol}(cal)	N/Cd (sp)	N/Cd (cal)	S/Cd (sp)	S/Cd (cal)
C 1s	44	25	-	-	-	-
N 1s	25	38	2.7	3	-	-
O 1s	3	0	-	-	-	-
S 2p	19	25	-	-	2.1	2
Cd 3d_{5/2}	9	12	-	-	-	-

Tabella III.7 Risultati dell'analisi XPS quali- quantitativa del complesso CdLL'.

III.3.3.3 Cu(ATAC) da Cu(OAc)₂

Il diffrattogramma relativo a un complesso di rame con il legante ATAC permette di verificare la natura policristallina del campione in polvere; non è possibile attribuire fasi cristalline ai riflessi raccolti per carenza di informazioni reperibili in letteratura e per mancanza di riferimenti nel *database* di cui è fornito lo strumento.

Il complesso policristallino analizzato è stato ottenuto a partire dal legante ATAC e dal precursore metallico Cu(OAc)₂, la cui sintesi è descritta nel **Capitolo V**. In **Figura III.21** si propone la sovrapposizione dei diffrattogrammi delle tre specie coinvolte nella sintesi, ovvero il legante ATAC (in rosa), il precursore metallico (in azzurro) e il complesso ottenuto (in blu):

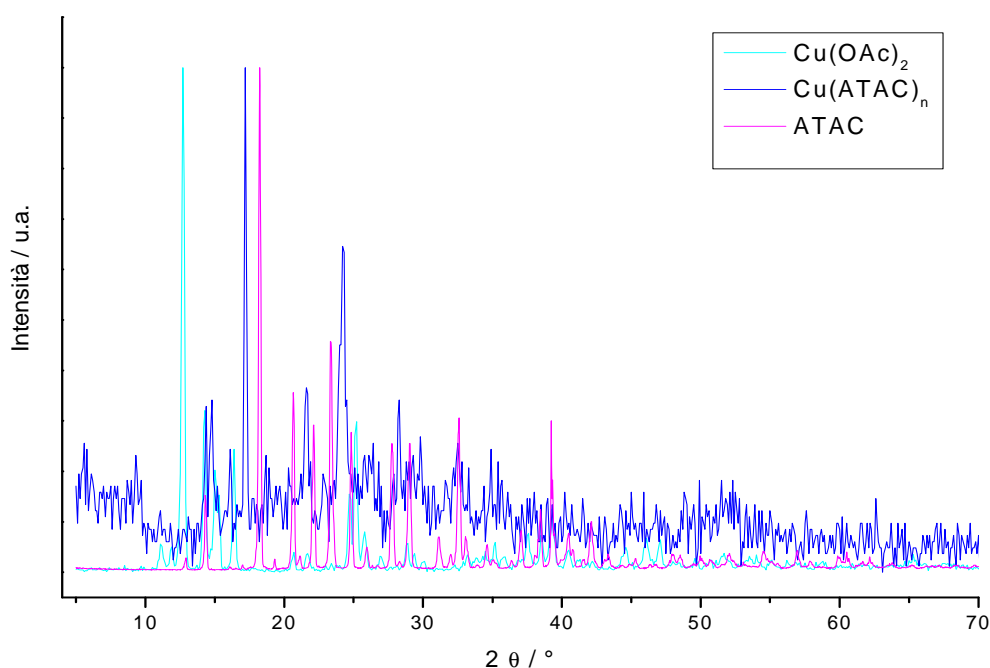


Figura III.21 Diffrattogrammi del complesso Cu(ATAC)₂ e dei precursori.

Questo semplice confronto e la raccolta dei valori di angolo di diffrazione 2θ corrispondenti ai riflessi più importanti delle tre specie, permette di trarre qualche conclusione. In **Tabella III.8** si riportano i valori di θ e di ampiezza a mezza altezza $\Delta\theta$ corrispondenti ai quattro scelti per il calcolo delle dimensioni dei cristalliti:

	K	$\lambda / \text{\AA}$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$\theta / ^\circ$	D / NM
Cu(ATAC)_n	0.94	1.5406	0.232	8.6	36
Cu(OAc)₂	0.94	1.5406	0.276	6.3	30
ATAC	0.94	1.5406	0.190	9.1	44

Tabella III.8 Parametri per la stima delle dimensioni medie dei cristalliti tramite formula di Scherrer.

In **Figura III.22** si riporta lo spettro FT-IR del complesso di Cu(II) ottenuto dalla sintesi con Cu(OAc)₂ in presenza della base DIPEA:

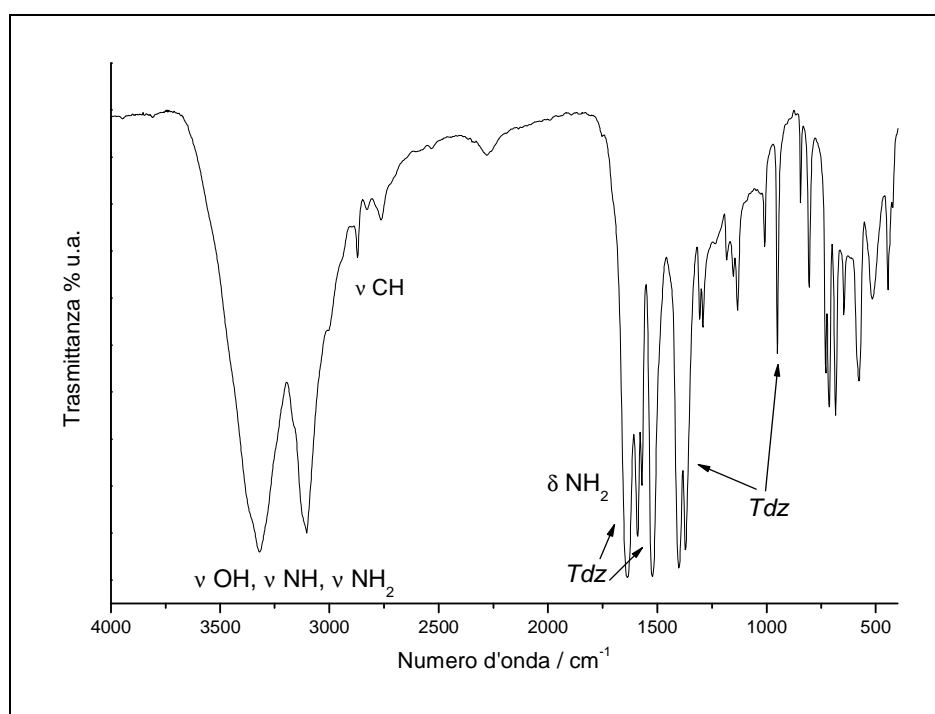


Figura III.22 Spettro FT-IR del complesso Cu(ATAC)₂ da Cu(OAc)₂.

Lo spettro del complesso presenta una coppia di bande importanti e allargate a 3319 e 3101 cm⁻¹ attribuibili agli stiramenti amminici del sostituito in posizione 2 dell'anello tiazolico del legante ATAC, oppure alle vibrazioni O-H del gruppo carbossilico presente come sostituito nella posizione 4 dell'anello tiazolico; quindi si osserva una debole banda a 2871 cm⁻¹ relativa agli stiramenti C-H. A 1637 cm⁻¹ un segnale molto intenso e largo suggerisce la presenza di una banda di stiramento simmetrico C=O del carbossilato in forma dissociata; in tale zona sono presenti anche le vibrazioni del legame C=C commiste ad una di deformazione sul piano di

gruppi amminici, come osservato per il solo legante; a 1589 , 1522, 1402 e 1371 cm^{-1} si distinguono i gruppi caratteristici di vibrazioni dell'anello tiazolico. Per un'interpretazione più chiara dei segnali presenti nella zona di *fingerprint* si rimanda alla **Figura III.23**, in cui si propone la sovrapposizione degli spettri FT-IR del legante ATAC e del complesso di Cu(II):

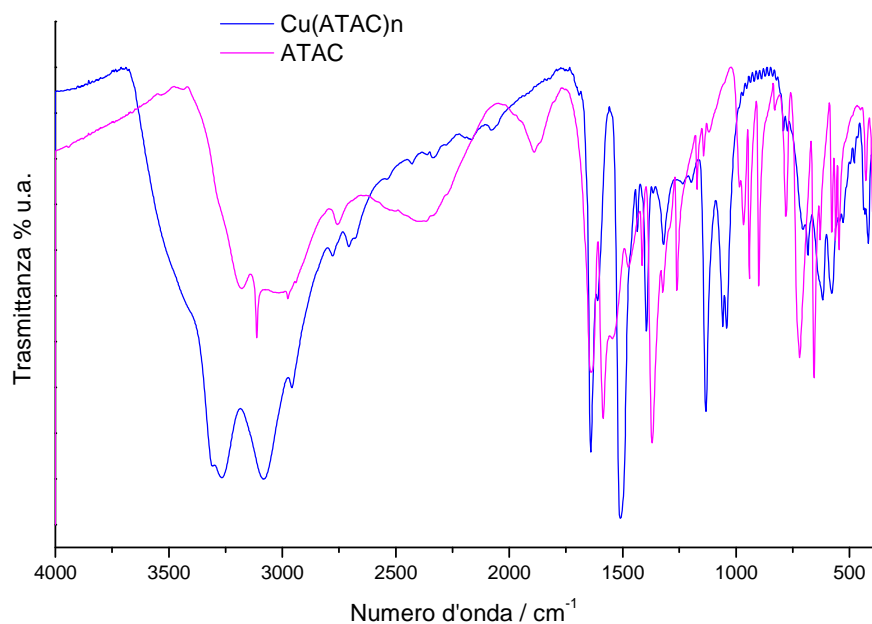


Figura III.23 Sovrapposizione degli spettri FT-IR del complesso di Cu(II) (in blu) e del legante ATAC (in rosa).

Dal semplice confronto diretto fra il complesso e il legante le differenze e le analogie fra gli spettri emergono immediatamente: le bande di stiramento amminico e ossidrilico appaiono più larghe e pronunciate; la debole banda attorno a 2990 cm^{-1} (stiramento C-H) è rimasta invariata, mentre la banda larga a circa 1800 cm^{-1} , nello spettro di ATAC, non si osserva in quello del complesso di Cu(II); la banda a 1640 cm^{-1} attribuita in parte allo stiramento C=C, in parte alla deformazione nel piano del gruppo amminico, rimane invariata nello spettro del legante, a indicare che per nessuna di queste due specie sono incorse variazioni nell'intorno chimico, a seguito della reazione con il precursore metallico.

La prima differenza importante si osserva per la banda tiazolica a 1585 cm^{-1} , che si ritrova a 1510 cm^{-1} nello spettro del complesso, e poiché tali bande sono relative allo stiramento di atomi di carbonio e azoto dell'anello, si può dedurre un coinvolgimento

nella coordinazione da parte di uno dei due atomi di azoto ciclici, tale da indebolire i legami dell'anello tiazolico.

Proseguendo oltre, la banda a 1359 cm^{-1} nel legante si sposta a 1319 cm^{-1} nel complesso.

In **Figura III.24** viene riportato lo spettro *survey* da 1350 a 0 eV, con evidenziati i principali picchi Auger e fotoelettronici della presente analisi.

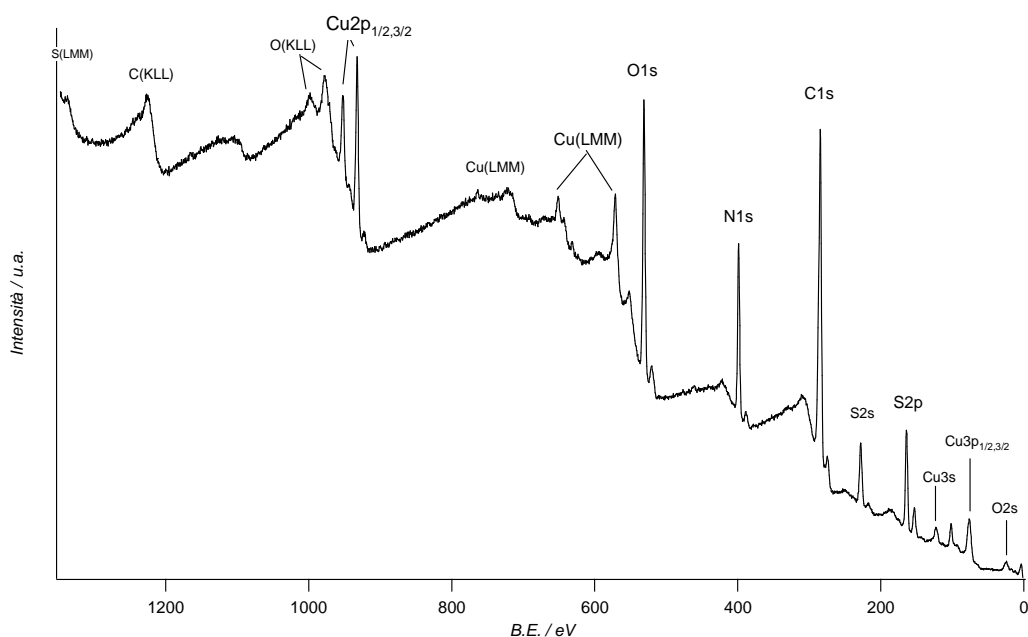


Figura III.24 Spettro *survey* del complesso di Cu(II) e ATAC.

In **Figura III.25** è riportato il picco fotoelettronico Cu3p con le due componenti $3p_{1/2}$ e $3p_{3/2}$ evidenti a rispettivamente 952.0 eV e 932.0 eV. Per quanto riguarda i picchi fotoelettronici $3p_{1/2}$ e $3p_{3/2}$ del rame, i valori di *B.E.* riscontrati per il complesso analizzato si trovano a *B.E.* minori di quanto atteso per il Cu(II). Da dati di letteratura, valori di *B.E.* riscontrati per un complesso di Cu(II) con leganti contenenti zolfo e più simili a quello usato in questa sede (chloro(1,3-dihidrido-2H-benzimidazole-2-thione-S)copper, [Yoshida, 1980], (2(3H)-benzothioazolethione)copper [Yoshida, 1979]) sono attorno a 933 eV, quindi sono più vicini al valore trovato per il picco fotoelettronico $\text{Cu}2p_{3/2}$ per il complesso ottenuto. Tuttavia l'assenza dei picchi di *shake up* che caratterizzano il picco Cu2p in

stato di ossidazione (II) sono qui assenti, indicando una probabile riduzione del rame a Cu(I).

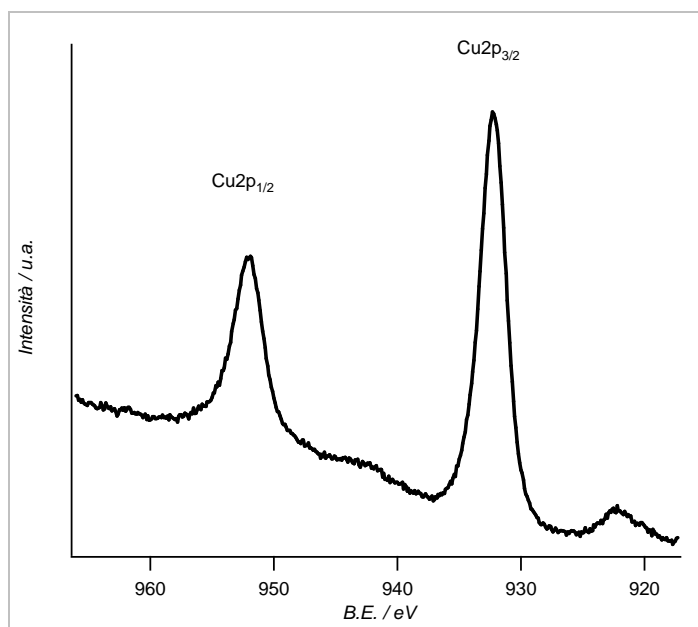


Figura III.25 Picco fotoelettronico del Cu 2p, con le due componenti $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$. È evidente solo uno dei picchi di shake-up attesi per il Cu con stato di ossidazione formale +2.

In **Tabella III.9** sono riportati i valori di *B.E.* dei picchi più importanti (fra parentesi i relativi valori di *B.E.* del legante ATAC), le quantità percentuali ricavate dall'analisi semi-quantitativa (%_{mol}(sp)) unitamente alle quantità attese (%_{mol}(cal)) e i rapporti fra i contenuti percentuali più interessanti per la presente analisi:

	B.E. / eV	%_{mol}(re)	%_{mol}(th)	R (re)	R (th)	R (re)	R (th)
C 1s	284.6	62 (58)	47	-	-	-	-
N 1s	399.9 (399.2)	14 (16)	19	6.7	4	-	-
O 1s	531.4 (530.7)	16 (19)	19	-	-	-	-
S 2p	164.0 (164.2)	5 (7)	10	-	-	2.3	2
Cu 2p_{3/2}	932.0	3	5	-	-	-	-

Tabella III.9 Risultati dell'analisi XPS quali- quantitativa del complesso di rame e del legante ATAC.

La stechiometria impostata in fase di sintesi, ed utilizzata qui per stimare la composizione percentuale molare del prodotto ottenuto, è di una mole di Cu(II) a due moli di legante ATAC, quindi si considera come riferimento molare la formula minima $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2$, ovvero $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2)$. Dall'analisi semi-quantitativa si riscontra un eccesso di carbonio, come atteso dal contributo di contaminazione superficiale del campione anche considerando che il campione non subisce alcun trattamento termico finalizzato a purificarlo. Considerando singolarmente i rapporti molari fra zolfo e rame e fra azoto e rame, si hanno i seguenti risultati: $\text{S} / \text{Cu} = 2.3$ (in buon accordo col valore atteso di 2), e $\text{N} / \text{Cu} = 6.4$ (maggiore rispetto al valore atteso di 4). Quindi lo sbilanciamento si riflette soprattutto, in eccesso, a carico del contenuto di azoto, mentre si deve constatare la carenza riscontrata per due specie: lo

zolfo (rapporto N / S = 2.7 contro il valore atteso di 2) ed il rame. Sulla base di tali risultati si può parlare di una stechiometria Cu(ATAC)_2 per il complesso studiato.

III.3.3.4) Cu(ATAC) da CuCl_2

Procedendo con l'analisi XRD delle polveri del complesso formato a partire da $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ si propone in **Figura III.26** la sovrapposizione dei diffrattogrammi del complesso ottenuto (in blu) con i precursori: il legante ATAC (in rosa) e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (in azzurro):

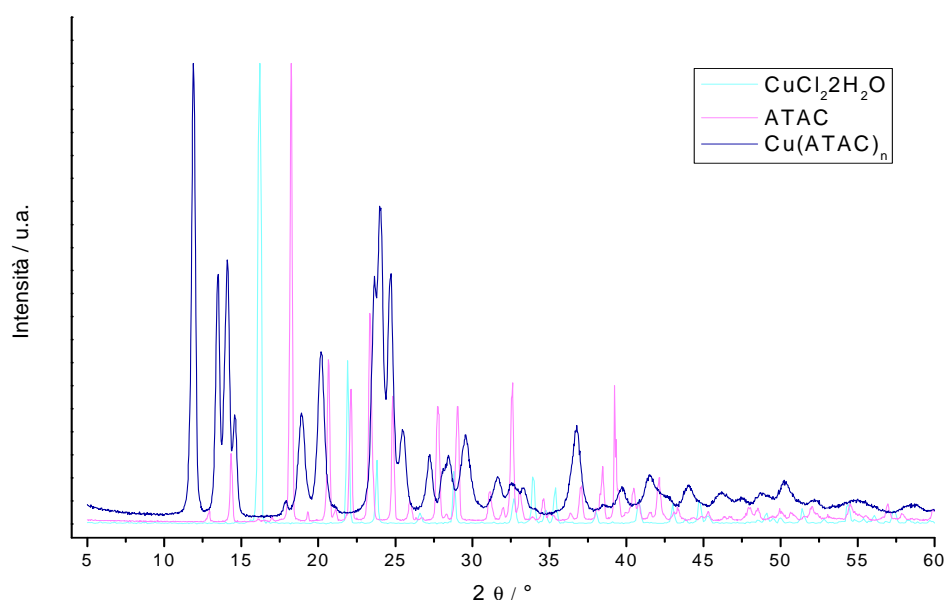


Figura III.26 Diffrattogramma Cu(ATAC)_n e dei precursori.

Questo semplice confronto e la raccolta dei valori di angolo di diffrazione 2θ corrispondenti ai riflessi più importanti delle tre specie permette di trarre qualche conclusione. Per prima cosa, l'osservazione della sostanziale differenza fra il diffrattogramma del complesso ottenuto e quello dei singoli precursori permette di concludere che la reazione ha portato alla formazione di una nuova specie, a composizione almeno parzialmente cristallina.

Dalla valutazione del valore dell'angolo θ dei riflessi più intensi è possibile stimare la dimensione media (D) dei cristalliti appartenenti alla componente cristallina maggioritaria. In **Tabella III.10** si riportano i valori di θ e ampiezza a mezza altezza $\Delta\theta$ corrispondenti ai quattro riflessi più intensi per ognuna delle specie considerate

	K	$\lambda / \text{Å}$	$\Delta 2\theta / ^\circ$	$\theta / ^\circ$	D / NM
Cu(ATAC)_n	0.94	1.5406	0.209	5.9	40
Cu(ATAC)_n	0.94	1.5406	0.177	10.1	48
CuCl₂·2H₂O	0.94	1.5406	0.260	8.1	32
ATAC	0.94	1.5406	0.190	9.1	44

Tabella III.10 Parametri per la stima delle dimensioni medie dei cristalliti tramite formula di Scherrer.

Le dimensioni medie dei cristalliti che compongono il complesso analizzata è quindi di 44 nm.

In **Figura III.27** si riporta lo spettro FT-IR del complesso di Cu(II) ottenuto dalla sintesi con CuCl₂·2H₂O in presenza acqua:

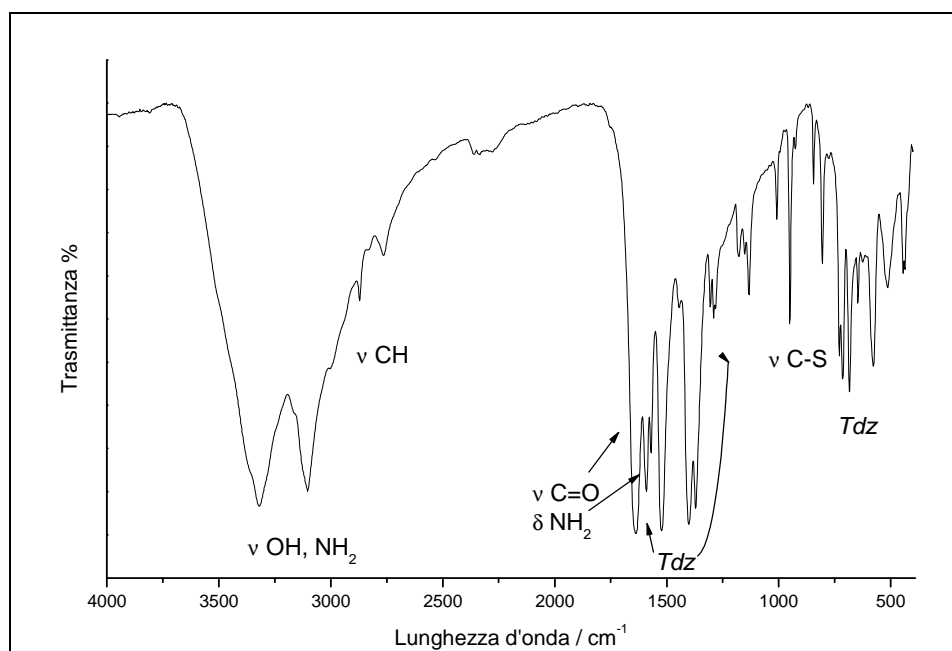


Figura III.27 Spettro FT-IR del complesso Cu(ATAC)_n.

Lo spettro presenta notevoli somiglianze con quello del complesso di rame e legante ATAC ottenuto dal precursore Cu(OAc)₂, e descritto al precedente paragrafo;

quindi senza discuterne le singole bande, in **Figura III.28**, dove è indicato in verde, se ne propone una sovrapposizione con il complesso ottenuto da $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (in blu) e con il solo legante ATAC (in rosa):

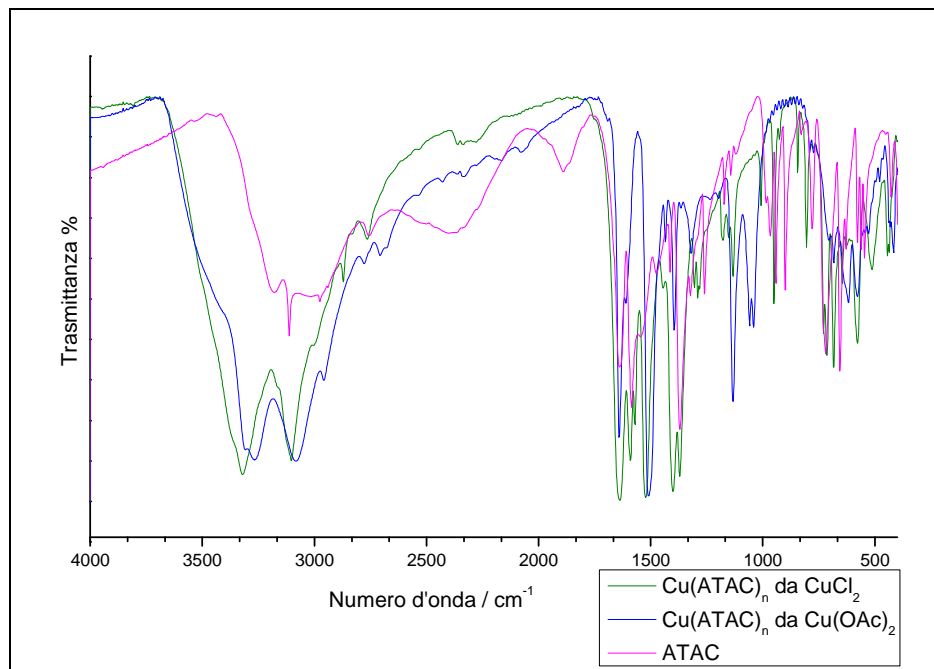


Figura III.28 Sovrapposizione degli spettri FT-IR del complesso ottenuto da CuCl_2 (in verde), del complesso ottenuto da $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (in blu) e del legante ATAC (in rosa).

Dal confronto degli spettri ottenuti per i due complessi la zona spettrale compresa fra 3500 e 2000 cm^{-1} risulta in larga misura coincidente, e le differenze sostanziali si vedono relativamente allo spettro IR del legante. In particolare le bande intense attorno a 3300 e 3100 cm^{-1} evidenziano assorbimenti larghi di legami N-H e O-H, probabilmente allargati per effetto di legami a idrogeno. L'osservazione di interazione da legami idrogeno ad un livello esteso e regolare, d'altra parte, è un fatto comune ad alcune strutture cristalline di complessi di metalli di transizione divalenti (Co, Cu, Zn, Hg), con leganti simili a quelli discussi nel presente lavoro di tesi [Camì, 2005; Ferrer, 1990 e 1989]. Per avallare, o meno, l'ipotesi di un coinvolgimento dei gruppi amminici e/o ossidrilico nella coordinazione col metallo Cu(II), si considerano le bande successive degli spettri dei complessi: in particolare si osserva la scomparsa della banda 1888 cm^{-1} , presente nello spettro del legante ATAC, correlabile con la vibrazione C=O di acidi carbossilici in forma associata: queste bande sono assenti in entrambi i complessi di rame ottenuti. La zona più

importante per i tre spettri considerati, è quella che presenta tutti i segnali tipici dei sistemi tiazolici, ovvero a partire da 1650 cm^{-1} e arriva fino a 450 cm^{-1} .

In **Figura III.29** è rappresentato lo spettro *survey* del complesso di Cu(ATAC)_2 :

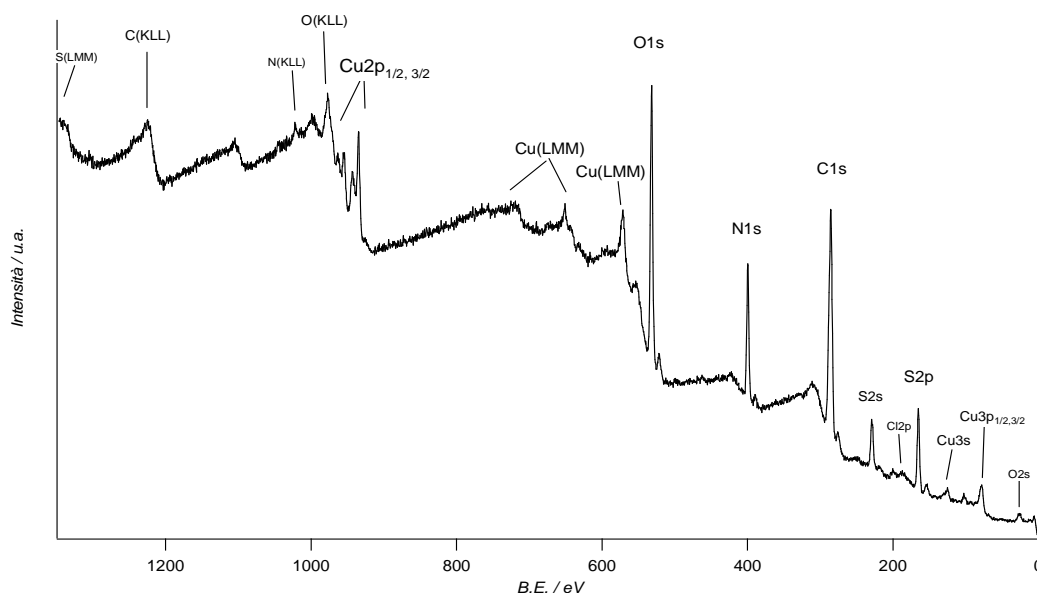


Figura III.29 Spettro *survey* del complesso di Cu(II) e ATAC.

In **Figura III.30** sono riportati i picchi fotoelettronici del picco del rame $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ rispettivamente a 954.2 eV e a 934.2 eV mentre i picchi di *shake-up* sono evidenti rispettivamente a 962.5 e a 946.8 eV per le componenti $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. Questa evidenza permette di stabilire che nel complesso il rame ha numero di ossidazione formale $+2$. Valori di riferimento reperiti per analoghi complessi di Cu(II) per la componente $2p_{3/2}$, la più significativa per descrivere lo stato chimico del rame nel complesso osservato, si avvicinano a quello osservato in quest'analisi. In particolare si è trovato un valore di 933.0 eV per il 1,3-diidro-2H-benzoimidazolo cloruro di rame(II) [Yoshida, 1980]; è opportuno inoltre considerare il valore di *B.E.* del picco $\text{Cu } 2p_{3/2}$ per il precursore CuCl_2 , pari a 935.0 eV (*NIST database online*).

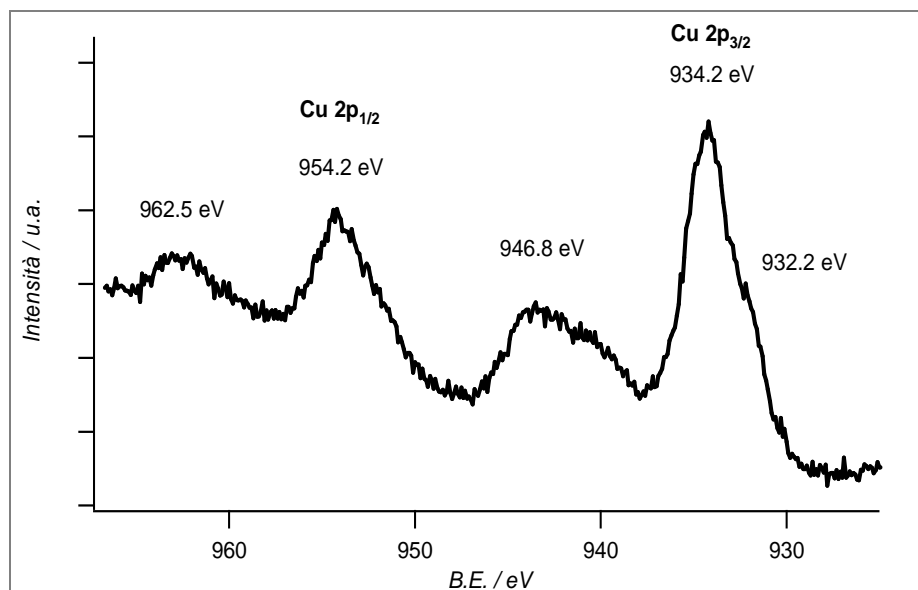


Figura III.30 Spettro XPS del picco fotoelettronico 2p del Cu(II), con i relativi picchi di *shake-up*.

In **Figura III.31** sono riportati i picchi Auger del rame a 571.1 eV e a 552.3 eV

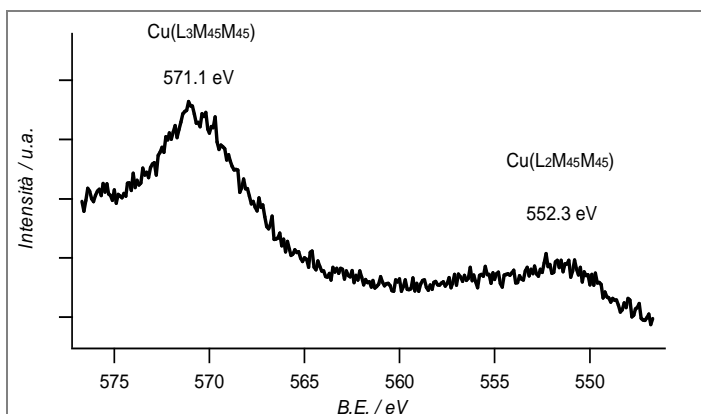


Figura III.31 Spettro XPS del picco Auger CuLMM del rame.

	<i>B.E.</i> / eV	% _{mol} (sp)	% _{mol} (cal)	N/C (sp)	N/Cu (cal)	S/Cu (sp)	S/Cu (cal)
C 1s	284.6	54 (58)	47	-	-	-	-
N 1s	398.9 (399.2)	15 (16)	19	6.2	4	-	-
O 1s	530.8 (530.7)	23 (19)	19	-	-	-	-
S 2p	164.0 (164.2)	5 (7)	10	-	-	2.1	2
Cu 2p_{3/2}	934.2	3	5	-	-	-	-

Tabella III.11 Risultati dell'analisi XPS quali- quantitativa del complesso Cu(ATAC)_n e del legante ATAC (valori riportati far parentesi).

In **Tabella III.11** sono riassunti i valori di *B.E.* dei principali picchi fotoelettronici per il complesso di Cu(II) ottenuto, la percentuale atomica di ciascun elemento nel complesso, ipotizzato con stechiometria Cu(ATAC)₂ ovvero Cu(C₅H₅N₂O₂S)₂. Si sono inoltre considerati i rapporti molari fra tali percentuali più significativi per dedurre la stechiometria del complesso ottenuto in fase di sintesi. In particolare si può osservare come la composizione ottenuta dall'analisi semi-quantitativa riveli un eccesso (atteso) del contenuto di carbonio e ossigeno, probabilmente per effetto di contaminazione superficiale. Inoltre si può osservare come la deviazione dai valori attesi sia confrontabile con i valori attesi, per quanto riguarda il contenuto in carbonio, ossigeno e azoto, ma la quantità di zolfo, e in parte anche il contenuto in rame, rivelano una carenza specifica in questo tipo di elementi.

In generale ciò che si osserva nei picchi fotoelettronici degli elementi considerati complessivamente per il legante e per il complesso, è una modesta

variazione delle posizioni dei picchi, a suggerire l'ipotesi di una limitata variazione dell'intorno degli atomi considerati, a seguito della coordinazione con il metallo.

In questo complesso di rame si deve riscontrare una carenza nel contenuto di zolfo rispetto a quanto atteso (5% trovato rispetto a 9.5% atteso dalla stechiometria Cu(ATAC)_2); in particolare osserva come tale carenza riguardi l'atomo di zolfo se si considera il rapporto fra il contenuto di azoto e quello di zolfo nel complesso di Cu(II) ottenuto: il rapporto determinato fra le percentuali molari reali N / S è di 2.5, rispetto al valore atteso di 2. Si può inoltre notare come il rapporto fra le percentuali molari reali N / Cu ottenuto per il complesso sia pari a 6, quindi maggiore di quello suggerito dalla stechiometria Cu(ATAC)_2 ($\text{N} / \text{Cu} = 4$), e corrisponda al valore di $\% \text{N} / \% \text{Cu}$ ottenuto per la stechiometria Cu(ATAC)_3 ($\% \text{N} / \% \text{Cu} = 6$). Per quanto riguarda l'analogo rapporto di composizione fra lo zolfo ed il rame ($\% \text{S} / \% \text{Cu}$) invece si ha un buon accordo con il valore atteso (pari a 2) con la stechiometria Cu(ATAC) . Infine, si è valutata anche la presenza di residui di precursore metallico, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acquisendo lo spettro *multiplex* $\text{Cl}2\text{p}$, ad un valore di *B.E.* centrato a 200 eV: questo elemento è presente come impurezza in traccia, in quanto l'analisi semi-quantitativa ne restituisce un valore pari a 0.4%, escludendo quindi la presenza di precursore metallico residuo nel campione analizzato. Si può concludere che la formula minima che meglio descrive il complesso di Cu(II) ottenuto è $\text{Cu}_X(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_Y$ con $1 < X < 2$ e $2 < Y < 3$.

CAPITOLO IV

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

Le metodologie analitiche, spettroscopiche e diffrattometriche utilizzate in questo lavoro di tesi sono state scelte a partire dalle caratteristiche chimico-fisiche specifiche dei materiali da caratterizzare. Nel caso dei *tio-* ed *ossotiocluster* si è proceduto ad analisi diffrattometriche di cristallo singolo di alcune delle strutture ottenute; a queste sono state affiancate indagini spettroscopiche di assorbimento UV-Vis, per poter ottenere informazioni relative al meccanismo di formazione dei *cluster* e ai loro precursori in soluzione. La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare si è rivelata un utile strumento per comprendere la natura degli equilibri e delle specie presenti in fase liquida, quindi, in modo indiretto, per poter ottenere ulteriori informazioni che contribuissero a delucidare il meccanismo di formazione dei *cluster*; sempre tramite analisi NMR, si è potuto affrontare il problema del comportamento dei *cluster* in presenza dei solventi usati e l'effetto degli stessi sulle specie presenti in fase di analisi.

Per quel che riguarda i complessi ottenuti dalle sintesi con leganti bifunzionali S,N, stabili all'aria, si è proceduto con le classiche tecniche di caratterizzazione: per ognuna delle specie descritte sono state effettuate analisi di spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettroscopia vibrazionale Raman, in particolare per ottenere informazioni sull'interazione metallo-legante. La composizione è stata indagata mediante analisi elementare, spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS), mentre informazioni sulla struttura sono state ottenute con analisi di diffrazione di raggi X da polveri policristalline.

Inoltre è stato condotto un ciclo di analisi alla linea DORIS III del sincrotrone di Amburgo *Hasylab* per analisi di assorbimento di raggi X (EXAFS) che consentono di ottenere informazioni dettagliate sul grado di ordine a corto raggio delle strutture, sull'intorno chimico degli atomi coinvolti. Le misure effettuate sono state condotte agli spigoli S K_{α} e Zr K_{α} , rivedendo possibile indagare la struttura elettronica di tali atomi; Nel ciclo di analisi sono stati inclusi anche alcuni dei campioni solidi policristallini ottenuti dalle sintesi con leganti bifunzionali S,N effettuando le misure sugli spigoli S K_{α} , Cu K_{α} , Zn K_{α} e Cd K_{α} .

IV.1 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR).

Come precedentemente accennato, la spettroscopia FT-IR è stata utilizzata per lo studio dei complessi ottenuti con i leganti bifunzionali, descritti nel **capitolo II**.

In particolare questa tecnica spettrofotometrica è stata utile per il riconoscimento delle frequenze di *stretching* dei principali gruppi funzionali presenti nelle molecole, e delle frequenze di *bending*, per chiarire il tipo di coordinazione fra leganti (monodentati, bidentati o chelanti) e lo ione metallico del complesso

I composti sono stati analizzati sotto forma di pastiglia ottenuta dalla dispersione del campione in KBr anidro. Gli spettri sono stati acquisiti con uno spettrofotometro NEXUS 870 FT-IR (NICOLET), operante in trasmissione in un intervallo di numero d'onda di 4000-400 cm^{-1} , con una risoluzione spettrale pari a 4 cm^{-1} e raccogliendo 64 scansioni per ogni analisi.

IV.2 Spettroscopia Raman.

La spettroscopia Raman [Raman, 1928] è una tecnica di “emissione” applicata in campo analitico a partire dagli anni Sessanta, dopo la diffusione e l'utilizzo di sorgenti di tipo *laser* [Skoog & Leary, 1995].

Questa tecnica di caratterizzazione molecolare sfrutta l'effetto Raman: Una piccola frazione di una radiazione monocromatica (solitamente nella regione del visibile) incidente su un campione può essere scatterata o diffusa ad una energia differente (maggiore o minore) rispetto a quella incidente. La differenza di energia (equivalente all'energia di vibrazioni molecolari) dipende dalla struttura molecolare delle specie presenti come schematizzato in **Figura IV.1**.

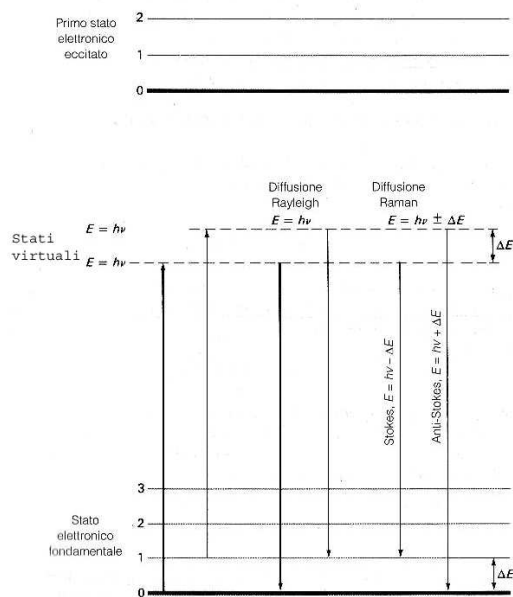


Figura IV.1 Processi di decadimento all'origine della diffusione Rayleigh e Raman.

Il requisito necessario per avere diffusione Raman o anelastica della radiazione da parte della molecola irradiata, è che la polarizzabilità α della molecola cambi a seguito della vibrazione indotta dalla radiazione. La polarizzabilità di una molecola è, in tutta generalità, una proprietà legata alla distribuzione spaziale delle cariche in essa; inoltre è relazionata al momento di dipolo dalla seguente equazione:

$$\bar{\mu} = \alpha \cdot \bar{E}$$

dove $\bar{\mu}$ rappresenta il momento dipolare della molecola ed \bar{E} il campo elettrico associato alla radiazione incidente.

In uno spettro Raman si rappresenta l'intensità del segnale raccolto in funzione del numero d'onda della radiazione associata agli "spostamenti Raman". Più precisamente, l'eccitazione da parte della radiazione incidente stimola processi di assorbimento non quantizzati che vanno ad occupare livelli elettronici "virtuali" (detti anche stati pseudo-eccitati), a seguito dei quali si ha il decadimento a stati vibrazionali a bassa energia, a temperatura ambiente principalmente allo stato vibrazionale fondamentale. La distribuzione dei livelli energetici, infatti, segue la legge di Boltzmann:

$$P_J = [\exp(-E_J / k_B T)] / Q$$

dove P_J esprime la probabilità che lo stato ad energia E_J sia popolato, k_B rappresenta la costante di Boltzmann ($1.380622 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la temperatura assoluta (in K) e Q la funzione di partizione, definita come:

$$Q = \sum_J [\exp(-E_J / k_B T)].$$

La distribuzione della popolazione dei diversi livelli energetici vibrazionali, che è un fenomeno dipendente dalla temperatura, è all'origine anche della differente intensità dei processi osservabili in uno spettro Raman, che principalmente riguardano tre tipi di transizione:

1. banda Rayleigh
2. banda Stokes
3. banda anti Stokes.

Il primo tipo di segnale viene prodotto da fenomeni di diffusione elastica della luce, quindi senza variazioni di frequenza/energia tra radiazione incidente e radiazione diffusa.

Una transizione energetica che restituisce una radiazione diffusa ad una frequenza minore del valore di irraggiamento (ν_L , in **Figura IV.2.1**) genera il secondo tipo di segnale, una banda Stokes, la cui energia è espressa come segue:

$$E = h \cdot \nu_L - \Delta E ,$$

dove E è l'energia della singola banda Stokes, $h \cdot \nu_L$ è l'energia del fotone incidente, e ΔE è la differenza in energia tra la radiazione incidente e quella diffusa, ed è imputabile a processi di assorbimento..

La terza tipologia di bande osservabili in uno spettro Raman è chiamata banda anti-Stokes. Questi segnali cadono alla medesima energia in valore assoluto delle bande Stokes, ma sono di segno contrario. L'energia di questi picchi è quindi espressa dalla seguente equazione:

$$E = h \cdot \nu_L + \Delta E ,$$

da cui si evince che esse si collocheranno a valori di energia (e quindi di numero d'onda) maggiori considerando la banda Rayleigh. Quest'ultimo tipo di segnale è originato da transizioni coinvolgenti livelli virtuali eccitati caratterizzati da un'energia maggiore dei livelli coinvolti in un decadimento Stokes, ma un processo anti-Stokes è meno probabile proprio perché legato alla probabilità di occupazione di livelli vibrazionali non fondamentali.

Per questo motivo le bande anti-Stokes sono meno intense di quelle Stokes e spesso (soprattutto se si utilizza la tecnica Raman come strumento analitico) si preferisce riportare spettri Raman che rappresentano solo gli spostamenti Stokes, con valori di ascissa in differenze di numero d'onda ($\lambda_L - \lambda_{sc}$ dove L = laser e sc = *scattered*), oppure rappresentando unicamente lo spettro Raman nella zona delle righe Stokes.

Le diverse bande, quindi, sono da relazionare alla differente interazione della materia con il fascio di radiazione incidente, potente e collimato, poiché si utilizzano sorgenti monocromatiche *laser*, solitamente con frequenze nel visibile (*laser* He-Ne o, ad esempio, con ioni argon) e nell'infrarosso.

La spettroscopia infrarossa e la spettroscopia Raman indagano transizioni roto-vibrazionali delle molecole, ma nel primo caso si tratta di una tecnica di assorbimento ed utilizza sorgenti di eccitazione (con energia dell'ordine di quella delle transizioni sopra menzionate), mentre il Raman è una tecnica di emissione che utilizza sorgenti monocromatiche laser con energia superiore alle transizioni roto-vibrazionali.

Rispetto alla spettroscopia FT-IR, un'analisi Raman non viene disturbata dal contenuto di acqua del campione, ed un ulteriore vantaggio, di ambito strumentale, è legato alle minori restrizioni nei materiali usati per le celle (che possono essere anche in vetro o quarzo).

Queste due tecniche possono quindi essere ritenute complementari, proprio perché registrano fenomeni di diversa natura che sono soggetti a differenti regole di selezione.

Nel presente lavoro di tesi la caratterizzazione Raman è stata utilizzata nei composti policristallini ottenuti dalle sintesi con leganti bifunzionali S,N e con tre *ossotiocluster*: la tecnica è stata utilizzata per un'interpretazione spettrale "in negativo" ed "in positivo" delle bande osservate negli spettri registrati. In particolare,

nel caso dei prodotti delle sintesi con leganti bifunzionali S,N, l'approccio è risultato fondamentale nel determinare la presenza (o meno) di alcune bande di vibrazione normalmente non intense in spettri FT-IR classici (oppure non IR attive), ma sufficientemente intense all'analisi Raman (C-S, N=N, S-H). In conclusione, la tecnica è stata applicata con particolare interesse per quanto riguarda i gruppi funzionali contenenti l'atomo di zolfo, in virtù delle sue caratteristiche di elevata polarizzabilità, quindi dell'aumentata sensibilità della tecnica Raman per questo tipo di gruppi funzionali, rispetto alle classiche analisi FT-IR.

Le misure Raman sono state effettuate nel laboratorio della *Thermo Fisher Scientific* di Milano dal dottor M. Rocchia, con un spettrofotometro μ Raman DXR equipaggiato con microscopio ottico con risoluzione spaziale inferiore ad 1 μm e con la possibilità di utilizzare sorgenti laser a lunghezze d'onda diverse quali 532, 633 e 780 nm. Le acquisizioni sono condotte nell'intervallo spettrale 50-3500 cm^{-1} con sorgenti laser a 532 o a 633 nm, da 50 a 3300 cm^{-1} con la sorgente laser a 780 nm.

IV.3 Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

I *tio-* ed *ossotiocluster* di zirconio e afnio sintetizzati sono stati caratterizzati anche mediante misure NMR su protoni (^1H) e su carbonio (^{13}C), con acquisizioni sia di tipo monodimensionale che bidimensionale. Dalle misure di tipo monodimensionale si possono ottenere informazioni relative al grado di sostituzione sull'atomo di carbonio della struttura del legante di un complesso metallorganico, per esempio, la presenza di uno stesso gruppo funzionale in conformazioni diverse all'interno di una struttura ed inoltre la formazione di prodotti secondari dalla miscela di reazione.

Informazioni molto raffinate si possono ottenere dagli spettri bidimensionali. Questi spettri appaiono come “mappe” caratterizzate dalla presenza di una diagonale (che è una proiezione sul piano del foglio dello spettro monodimensionale ^1H e ^{13}C della molecola) e di vari segnali esterni alla diagonale simili a piccole “isole” detti “picchi di correlazione” o *cross-peaks* che sono il risultato delle interazioni tra i vari tipi di nuclei presenti.

Non si intende entrare nel dettaglio della descrizione delle modalità di acquisizione ed elaborazione delle misure bidimensionali ma, come breve introduzione a questa tecnica di caratterizzazione, verranno date alcune informazioni di base sui due tipi di interazioni che di solito si osservano:

1. interazioni scalari: sono quelle dovute all'interazione magnetica diretta tra i nuclei collegati da una costante di accoppiamento;
2. interazioni dipolari: si manifestano quando due nuclei sono sufficientemente vicini nello spazio per quanto non connessi direttamente da legami chimici.

Esempi di spettri bidimensionali generati da interazioni scalari sono gli spettri COSY e TOCSY.

In una misura COSY (**C**ORRELATION **S**PECTROSCOPY) la particolare sequenza di impulsi e *delay* applicata al campione genera *cross-peaks* in corrispondenza delle interazioni scalari che si manifestano attraverso costanti di accoppiamento J di valore compreso tra 3 e 15 Hz. Sarà quindi possibile osservare le interazioni tra i protoni

orto e *meta* (o tra i *meta* e i *para*) di un anello aromatico (J 6-8 Hz), ed altre analoghe interazioni. Si tratta in genere di interazioni che si manifestano tra protoni “distanziati” da tre legami chimici.

Nel caso in cui un protone abbia più di una interazione di questa entità con differenti altri protoni, rileveremo tanti *cross-peaks* quante sono le interazioni: ad esempio, in una catena costituita da tre gruppi metilenici del tipo $\text{CH}_{2(\alpha)}\text{-CH}_{2(\beta)}\text{-CH}_{2(\gamma)}$, per i protoni α e γ si rivelerà un solo *cross-peak* per ciascuno con i protoni β , mentre i protoni β mostreranno due *cross-peaks*, uno con i protoni α ed uno con i protoni γ . Se la costante di accoppiamento tra due protoni è minore di 3 Hz (cioè se due protoni sono separati da almeno quattro legami, come nel caso di protoni legati a carboni non vicinali in un gruppo butossilico) la misura COSY non è adeguata per rilevarne l'interazione che c'è, ma è molto debole. Si ricorre allora ad una misura denominata TOCSY (**T**OTal **C**ORRELATION **S**PECTROSCOPY) nel corso della quale un'appropriata sequenza di impulsi consente di trasferire la magnetizzazione, dall'idrogeno al carbonio e, quindi, di rilevare interazioni molto deboli, caratterizzate da costanti di accoppiamento fino a ca. 0.5 Hz. Rimanendo sull'esempio del gruppo butossilico, i protoni del metile evidenzieranno *cross-peaks* non solo con protoni legati al primo metilene, ma anche con tutti gli altri protoni della catena alifatica..

Attraverso adeguate sequenze ed utilizzando appropriate apparecchiature, si possono rilevare interazioni tra nuclei diversi purché dotati di numero di spin diverso da zero e purché connessi con costanti di accoppiamento di valore opportuno. Si tratta, in questo caso, di interazioni eteronucleari (ad esempio, tra ^1H e ^{13}C) e il caso citato come esempio costituisce la misura più frequente e consente di determinare a quale atomo di carbonio sia legato un determinato protone (e viceversa), da cui segue l'attribuzione dei segnali dello spettro di un nucleo, quando siano note le assegnazioni dei segnali dell'altro.

Esistono due misure principali di correlazione eteronucleare:

1. misura **H**etero **M**ultiple **Q**uantum **C**orrelation (HMQC): in questi tipo di misura, opportune sequenze di impulsi e di *delay* consentono il trasferimento di magnetizzazione (e, quindi, di “produrre” il *cross peak*) unicamente tra ogni protone (o gruppo di protoni equivalenti) e l'atomo di carbonio cui è direttamente legati, quindi si ottengono mappe molto semplici;
2. misura **H**etero **M**ultiple **B**ond **C**orrelation (HMBC): questa misura consente di correlare ogni atomo di idrogeno con tutti gli atomi di carbonio presenti

nella molecola con cui vi sia una costante di accoppiamento, anche piccola. Si producono *cross-peaks* anche con gli atomi di carbonio quaternari che, quindi, possono venire riconosciuti. Nonostante la sequenza di impulsi consenta di eliminare quasi completamente le correlazioni “ad un legame”, si ottengono mappe spesso complesse in quanto ogni protone presenta *cross-peaks* con molti atomi di carbonio.

3. Un esempio di misura bidimensionale che sfrutta le interazioni dipolari sono gli spettri *Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy* (NOESY). Si tratta in genere di correlazioni omonucleari tra protoni e protoni (anche se sono possibili omocorrelazioni tra altri tipi di nuclei o correlazioni tra nuclei diversi). Nelle mappe derivanti da queste misure si osservano correlazioni che evidenziano quale protone è vicino a quali altri protoni; l'entità dell'area del *cross peak* è direttamente correlata alla vicinanza tra i due protoni interagenti. Questo fenomeno viene rilevato per nuclei distanti fino a circa 4 Å, oltre i quali la sensibilità della misura è insufficiente. Questo tipo di misure è molto utile sia per assegnare le singole risonanze sia per avere informazioni sulla struttura della molecola in esame. All'interno della mappa i *cross-peak* derivati dall'interazione dipolare NOE presentano fase opposta a quella della diagonale, e vengono visualizzati tramite una scala colorimetrica idonea a diversificarli da quelli in fase con la diagonale stessa.

Le misure descritte in questo lavoro sono state raccolte utilizzando strumenti diversi, in base al tipo specifico di analisi, all'accuratezza richiesta per il campione analizzato, al tipo di parametro indagato, e, quindi, alla precisione richiesta dallo strumento di volta in volta. Gli spettrometri usati sono:

- un Bruker DRX-300 operante a 300.13 MHz $\{^1\text{H}\}$ e 75.47 MHz $\{^{13}\text{C}\}$ utilizzando un *probe* inverso VSP-400;
- un Bruker DRX-400 operante a 400.13 MHz $\{^1\text{H}\}$ e 100.61 MHz su $\{^{13}\text{C}\}$ utilizzando un *probe* inverso VSP-400;
- un Bruker DMX-600 operante a 600.01 MHz $\{^1\text{H}\}$ e 150.87 MHz $\{^{13}\text{C}\}$ con *probe* inverso T-X-1 da 5 mm.

Gli spettri sono stati elaborati tramite software XWIN-NMR della Bruker.

IV.4 Diffrazione di Raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X è stata utilizzata in questo lavoro di tesi sia per lo studio strutturale di polveri, che per la determinazione delle strutture dei cristalli singoli ottenuti.

La diffrazione a raggi X è una tecnica che si basa sulla diffusione (*scattering*) coerente della radiazione X da parte di centri diffusori distribuiti spazialmente in modo regolare, con distanze dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda (λ) della radiazione incidente. Tale tecnica consente così di ottenere dati strutturali ed informazioni sulle fasi cristalline costituenti il campione in esame, con un danneggiamento del campione che è trascurabile.

La condizione di interferenza costruttiva tra i raggi X diffusi dai piani atomici di un cristallo è descritta dalla legge di Bragg, e schematizzata in **Figura IV.2**:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\vartheta = n\lambda$$

dove si ha:

n = ordine di diffrazione;

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

d_{hkl} = distanza interplanare tra due piani reticolari con indici di Miller (hkl);

ϑ = angolo di incidenza formato dalla direzione dei raggi X e dalla famiglia di piani reticolari [Klug & Alexander, 1954].

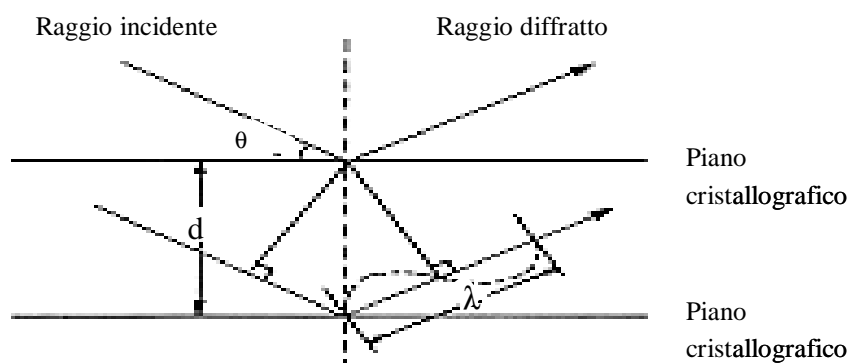


Figura IV.2 Rappresentazione geometrica della legge di Bragg.

Questa legge, inizialmente applicata a fenomeni di riflessione, si può estendere alla descrizione dei processi di diffrazione; in essa si fa riferimento agli indici di Miller, espressi come hkl , e definiti come i minimi numeri interi ottenuti dal reciproco dei valori di intersezione del piano cristallino con i tre assi ortogonali della cella cristallina. Ciascun valore h , k , e l è relativo alla direzione di uno degli assi primitivi \underline{a} , \underline{b} e \underline{c} , rispettivamente.

Ad oggi le principali tecniche diffrattometriche che sfruttano come radiazione incidente i raggi X (la cui estensione in valori di lunghezza d'onda nello spettro elettromagnetico va da 0.1 a 100 Å) si distinguono nella diffrattometria (*X-ray diffraction*) e nella diffrattometria su cristallo singolo (*single crystal X-ray diffraction*).

La prima tecnica, utilizzata per l'analisi strutturale di polveri policristalline, consente di ottenere un tipico diffrattogramma costituito da una serie di riflessi, contraddistinti ognuno da proprie intensità, ampiezza e posizione (2ϑ), quest'ultima espressa dalla somma dell'angolo di incidenza e di quello di raccolta formati dal fascio incidente con la superficie del campione.

Confrontando la posizione e l'intensità dei riflessi con diffrattogrammi di riferimento è possibile identificare il tipo di materiale, le varie fasi cristalline che lo compongono, il suo eventuale orientamento preferenziale ed il suo grado di purezza.

Un utile risultato quantitativo lo si può ottenere a partire dal valore di ampiezza a metà altezza, relativamente al picco di Bragg più intenso: tramite la formula di Scherrer (**Equazione IV.1**) infatti, si può ottenere una stima delle dimensioni medie dei cristalliti che costituiscono il campione analizzato [Patterson, 1939]:

$$D = K \cdot \lambda / \Delta\theta \cdot \cos(\vartheta)$$

Equazione IV.1 Formula di Scherrer.

D = diametro medio dei cristalliti;

K = fattore adimensionale dipendente dalla forma dei cristalliti (è pari circa a 1 per cristalliti sferici, mentre è circa 0.94 per i cristalliti cubici);

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

$\Delta\omega$ = ampiezza a metà altezza del picco (FWHM, *Full Width at Half Maximum*);

$\vartheta = (2\vartheta)_{\max}/2$, dove $(2\vartheta)_{\max}$ è la posizione del picco [Klug & Alexander (1954)].

Qualora in alcuni diffrattogrammi si assista alla contemporanea presenza di riflessi di intensità paragonabile e difficilmente risolvibili, è necessario introdurre nell'equazione di Scherrer i dati relativi ad un riflesso sufficientemente intenso e riconducibile con certezza ad un'unica fase.

La diffrattometria su singolo cristallo consente la determinazione della struttura tridimensionale di un monocristallo. Le condizioni di diffrazione è ottenuta su un campione opportunamente montato e irraggiato con radiazione X mediante:

- la rotazione del cristallo stesso, che porta alla successiva riflessione di diversi piani (metodi di Weissenberg e Buerger, o “del cristallo rotante”) mantenendo fissa la lunghezza d'onda di irraggiamento;
- l'illuminazione del cristallo con uno spettro continuo di lunghezze d'onda in una banda sufficientemente ampia da consentire che ogni gruppo di piani diffranga una lunghezza d'onda opportuna (metodo Laue).

I raggi diffratti vanno a colpire uno schermo costituito da una pellicola fotografica (o da un rivelatore puntuale) e lasciano impressi su di essa una serie di punti. La distribuzione, definita *spazio reciproco*, di intensità I_{hkl} dei punti che si vengono a creare, è correlata allo spazio reale da una legge di proporzionalità inversa che lega la distanza tra i piani reciproci e la distanza tra i piani reali del cristallo.

Le dimensioni di ciascun punto sono determinate dalla diffrazione del raggio incidente da parte di ogni singolo atomo appartenente al reticolo cristallino, ed essendo la diffusione del raggio dipendente dalla densità elettronica attorno a ciascun elemento, è quindi possibile risalire agli elementi presenti nel campione [Skoog & Leary, 2000]. Dalle simmetrie ritenute permesse per il cristallo in analisi è infine possibile risalire, mediante la determinazione degli angoli di legame, alle loro distorsioni e alla loro lunghezza, alla conformazione di una molecola e alla sua configurazione assoluta.

La grande sensibilità di questa tecnica nei confronti di parametri come la temperatura ha portato allo sviluppo di camere di diffrazione a basse temperature che permettono di valutare la distribuzione spaziale della densità elettronica di valenza, il potenziale elettrostatico, i gradienti di campo elettrico e eventuali domini magnetici. A temperature basse si assiste infatti a un minore scambio di energia termica verso gli elettroni, con conseguente modifica della diffusione del raggio incidente e delle

lunghezze e degli angoli di legame legati al loro moto cinetico [Stout & Jensen 1989, Glusker & Trueblood, 1985].

I parametri importanti per la risoluzione della struttura sono il fattore di diffusione f (*scattering factor*), il fattore di struttura F (*structure factor*), l'indice di disaccordo R (*residual factor*) e la temperatura.

Il fattore f di un atomo è il rapporto dell'intensità della sua diffusione rispetto a quella di un singolo elettrone posto nel centro dell'atomo stesso. Maggiore sarà la densità elettronica di un atomo, maggiore sarà lo *scattering* del raggio incidente da esso provocato. La somma delle diffusionsi provocate da tutti gli atomi della cella cristallina definisce il fattore F ed esprime l'ampiezza dell'onda diffratta rispetto al valore dell'onda incidente. Conoscendo f e F , è possibile determinare gli atomi presenti e la distribuzione della densità elettronica all'interno della cella mediante una opportuna trasformata di Fourier in tre dimensioni. Noti infine per ogni atomo un fattore di struttura calcolato (F_c) e un fattore di struttura teorico (F_0), è possibile stabilire R secondo la relazione

$$R = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|}.$$

Questo parametro stabilisce l'attendibilità della struttura calcolata e tanto minore esso risulta, tanto più la molecola è verosimilmente reale. In generale si considerano accettabili valori di R minori di 0.20 e ottimi se al di sotto di 0.10 [Stout & Jensen, 1989].

Per quanto riguarda le misure di diffrazioni di raggi X su polveri policristalline, le misure sono state acquisite con un diffrattometro Bruker D8 ADVANCE operante in geometria Bragg-Brentano, dotato di un'accuratezza angolare di 0.001° ed una risoluzione angolare inferiore a 0.01° . La radiazione incidente utilizzata è stata del $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) con un angolo di incidenza θ_1 pari a 0.5° .

Per la caratterizzazione dei *tio-* ed *ossotiocluster* di zirconio (\mathbf{Zr}_3 , \mathbf{Zr}_4 e \mathbf{Zr}_6 e \mathbf{Zr}_3') le analisi sono state condotte presso l'*Institut für Materialchemie*, TU di Vienna dalla Dottoressa M. Bendova e dal Professor U. Schubert, mentre, per quanto riguarda la struttura dell'*ossotiocluster* di afnio (\mathbf{Hf}_4) e dell'*ossotiocluster* \mathbf{Zr}_4' , le analisi sono state condotte dalla Dottoressa S. Rizzato e dal Professor A. Albinati, presso il Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università

degli Studi di Milano.

I cristalli di Zr_3 , Zr_4 , Zr_6 e Hf_4 (e gli isostrutturali Zr_3' e Zr_4') adatte per l'analisi XRD di cristallo singolo sono stati selezionati direttamente dalla soluzione di reazione, in presenza quindi del liquido di reazione residuo. I cristalli sono stati poi posti in perfluoropolietere, montati sul portacampioni di un Bruker AXS KAPPA con *detector* APEX II CCD, nel caso delle strutture Zr_3 , Zr_4 , Zr_6 e Zr_3' e in uno Smart Apex II nel caso delle strutture Hf_4 e Zr_4' . Le misure sono state realizzate in flusso di azoto alla temperatura di 100 K (strutture Zr_3 , Zr_4 , Zr_6 e Zr_3') e di 150 K (strutture Hf_4 e Zr_4'). Per tutte le misure si è usata come sorgente la radiazione $Mo-K_\alpha$ di lunghezza d'onda $\lambda = 71.073$ pm.

Dettagli strutturali per ogni singola struttura discussa sono elencati e descritti nel **Capitolo II**, o nelle tabelle in **Appendice**.

IV.5 Spettroscopia Fotoelettronica di Raggi X (XPS)

Al fine di analizzare la composizione dei campioni ottenuti e di conoscere l'intorno chimico di alcune delle specie atomiche in essi presenti, sono state condotte analisi XPS. La tecnica XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) è un potente strumento d'indagine che permette di compiere analisi qualitative e quantitative della superficie di campioni solidi, con profondità di analisi dell'ordine di pochi nanometri.

Si tratta, quindi, di una tecnica spettroscopica in cui il campione viene esposto ad una radiazione X, in grado di promuovere l'emissione di fotoelettroni con energia cinetica E_k provenienti dai livelli energetici più interni della specie che ha assorbito il fotone di energia $h\nu$, dove ν è la frequenza della radiazione incidente. Il processo di irradiazione ed emissione avviene in condizioni di ultra alto vuoto *UHV* (*Ultra High Vacuum*), quindi a valori di pressione ottimali dell'ordine di 10^{-9} mbar [Briggs & Seah, 1990; Ertl & Küppers, 1985].

Nell'approssimazione di un processo monoelettronico, si può descrivere il fenomeno attraverso l'equazione di Einstein [Einstein, 1905]:

$$E_k = h\nu - BE$$

dove BE (*binding energy*) è l'energia di legame dell'elettrone espulso.

Nella realtà della pratica, la BE viene riferita al livello di Fermi del composto in esame, quindi l'espressione diventa:

$$E_k = h\nu - BE - \Phi$$

dove Φ rappresenta la "funzione lavoro", grandezza caratteristica del composto analizzato, che dipende anche da alcuni parametri strumentali.

In **Figura IV.3** è schematizzato il processo descritto:

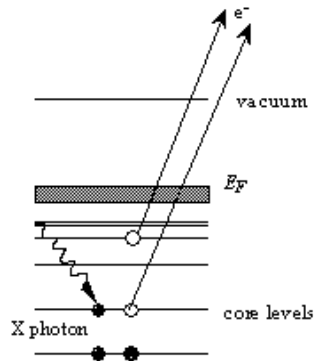


Figura IV.3 Il processo di fotoemissione.

Le radiazioni impiegate sono molto energetiche (nell'ordine dei keV) e perciò in grado di espellere elettroni interni. Lo stato eccitato che si viene a creare è molto instabile (tempo di vita di 10^{-14} - 10^{-15} s) e la lacuna elettronica formatasi verrà colmata da un elettrone di un livello esterno attraverso due possibili meccanismi: l'emissione dell'energia in eccesso di questo elettrone sotto forma di radiazione X (*fluorescenza X*) oppure l'impiego dell'energia in eccesso di tale elettrone (quello che satura la lacuna) per espellere un secondo elettrone, da un livello più esterno (*emissione Auger*); questi processi sono competitivi (**Figura IV.4**).

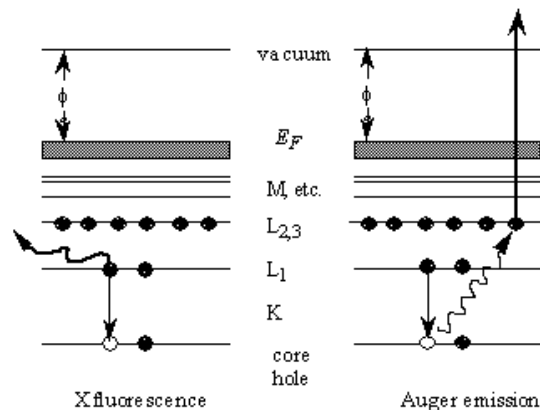


Figura IV.4 Processi fluorescenza X e di emissione Auger.

Una regola del tutto generale è che elementi con numero atomico Z minore o uguale a 35 danno più facilmente emissione Auger piuttosto che fluorescenza X, come indicato in **Figura IV.5**:

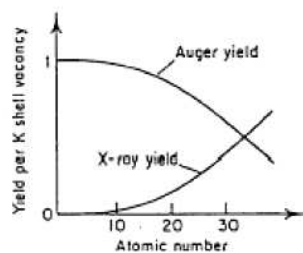


Figura IV.5 Resa in emissione di fotoelettroni, in relazione al numero atomico.

Nota quindi la frequenza della radiazione incidente, dalla misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi è possibile calcolare l'energia di legame dell'elettrone fotoemesso. Affinché avvenga fotoemissione, l'energia della radiazione incidente deve essere superiore all'energia di legame: solo così si può originare un fascio polienergetico di elettroni dovuto all'emissione di elettroni da gusci differenti di atomi diversi.

Gli elettroni coinvolti nel processo sono elettroni di *core* ed essendo i valori di energia cinetica che possono assumere saranno, ovviamente, quantizzati; considerando questo si deduce che l'aspetto tipico di uno spettro XPS, che raccoglie la distribuzione dei fotoelettroni in funzione delle relative BE , sarà a picchi discreti in corrispondenza di precisi valori di energia di legame, espressi in eV.

Come prima analisi si ottiene lo spettro *survey*, esteso all'intervallo completo di BE campionabile dallo strumento (0 - 1350 eV), per poter identificare tutte le specie presenti nel campione mediante confronto con dati di letteratura (analisi qualitativa); si procede quindi alla registrazione dello spettro *multiplex*, per ottenere un'analisi qualitativa più dettagliata delle regioni di BE di interesse, dalle quali è inoltre possibile svolgere un'analisi semi-quantitativa.

In uno spettro di fotoemissione è possibile identificare una struttura "primaria", costituita dai picchi relativi a fotoelettroni di *core* e dai picchi Auger, ed una struttura "secondaria" che, solitamente, comprende picchi di minore intensità (picchi "satellite", dovuti alla non-monocromaticità della sorgente e picchi

“fantasma”, causati dalle impurezze presenti nella sorgente). A questi si aggiungono le cosiddette interazioni di stato finale, *shake-up* e *shake-off*, dovuti a processi di eccitazione o ionizzazione.

La posizione, in termini di *B.E.*, per ogni picco fotoelettronico è caratteristica per ogni elemento e dipende dallo stato chimico in cui si trova; inoltre può essere influenzata dall'intorno chimico in cui è immerso l'elemento, al punto di poter parlare di “spostamento chimico”. Inoltre la posizione dei picchi può essere alterata da fenomeni di caricamento superficiale del campione conseguenti al fenomeno di fotoemissione. In questo caso è sufficiente correggere lo spettro utilizzando come riferimento il picco fotoelettronico dell'orbitale 1s del carbonio avventizio, che corrisponde ad un valore di *BE* di 284.6 eV.

La sorgente utilizzata in uno spettrofotometro XPS, in linea generale, è un anodo metallico (tipicamente Al o Mg), che viene bombardato con elettroni di energia sufficiente, e conseguentemente emette radiazioni caratteristiche, tipiche della sorgente in uso.

Le analisi descritte in questo lavoro di tesi sono state raccolte con uno strumento $\phi 5600$ ci della Perkin Elmer utilizzando la sorgente standard in alluminio, che sfrutta emissioni K_{α} di Al, centrate a 1486.6 eV. Le analisi sono state effettuate con un passo di 1 eV nel caso delle acquisizioni *survey*, su un intervallo complessivo da 0 a 1350 eV, e con un passo di 0.1 eV per gli spettri *multiplex*.

La tecnica si è rivelata fondamentale, nel presente lavoro, per determinare la presenza o meno di alcuni elementi, lo stato di ossidazione dei centri metallici e il loro intorno chimico; inoltre, questa tecnica ha consentito di ottenere la composizione percentuale dei campioni, mediante analisi semi-quantitativa.

IV.6 Microanalisi

La composizione dei composti ottenuti in questo lavoro è stata determinata mediante analisi elementari, svolte nel Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dal dottor L. Calore con uno strumento Fisons EA 1108: tale analisi consente la determinazione quantitativa degli elementi C, H, N, S. I campioni, una volta pesati, sono stati introdotti mediante un autocampionatore nel

reattore primario dell'analizzatore, costituito da un tubo di quarzo mantenuto a 1020°C (reattore di combustione), attraverso il quale fluisce una corrente costante di elio arricchita con un eccesso di O₂ per favorire la combustione del campione. In queste condizioni (“combustione dinamica a *flash*”) si ottiene una combustione quantitativa. I gas prodotti a seguito del trattamento, dopo aver attraversato gli strati di WO₃ ed, in seguito, di rame metallico della colonna primaria sono separati per gas-cromatografia frontale mediante colonna di Porapak QS lunga 2 m e termostata a 190 °C.

I singoli componenti (N₂, CO₂, SO₂ e H₂O) sono misurati mediante rivelatore a conducibilità termica e i dati ottenuti sono trattati mediante opportuno *software* al fine di determinare le percentuali in peso degli elementi ricercati (C, H, N, S). In **Figura IV.6** viene riportato uno schema dello strumento usato per la microanalisi:

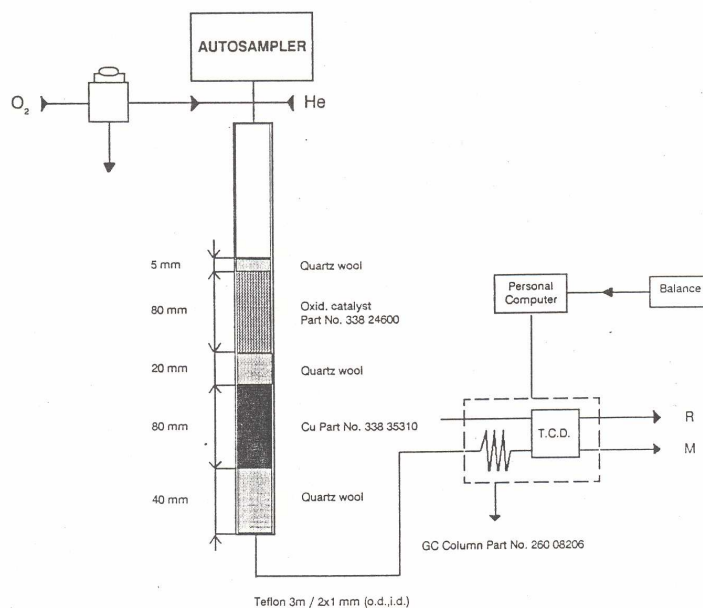


Fig. IV.6: Schema di funzionamento dell'Analizzatore Elementare Fisons E.A. 1108.

CAPITOLO V

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI TIO- ED OSSOTIOCLUSTER

V.1) REAGENTI E SOLVENTI

I reagenti sono stati usati come ricevuti dalla ditte produttrici, le sintesi sono state tutte condotte in condizioni anidre con linea di Schlenk, mantenendo il sistema di reazione isolato, o operando in controflusso di azoto; ogni elemento usato per manipolare i reagenti è stato preventivamente anidrificato con trattamento ad alta temperatura e sotto vuoto. Non è stato possibile determinare la resa delle reazioni descritte in questo capitolo, a causa dell'elevata sensibilità all'idrolisi dei prodotti di reazione e per la difficoltà nel manipolarli e privarli del liquido surnatante (si è osservato che i cristalli ottenuti dalle sintesi hanno la tendenza a degradarsi, a seguito della progressiva evaporazione del solvente).

Le specie utilizzate durante il presente lavoro di tesi sono elencate in **Tabella V.1** unitamente alle principali caratteristiche chimiche-fisico relative ai precursori scelti:

Formula bruta Abbreviazione	PM / g·mol⁻¹	PF / °C	PE / °C	d_{20°C} / gml⁻¹	Stato	Purezza %p/p
C ₂ H ₄ OS TAA	76.12	/	88- 91.5	1.065 (d _{25°C})	(l) incolore	96%
Zr(OC ₄ H ₉) ₄ Zr(OBu) ₄	383.68	/	/	1.049 (d _{25°C})	(l) giallo	80% in ⁿ BuOH
Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄ Ti(O ⁱ Pr) ₄	284.22	14-17	232	0.96	(l) giallo chiaro	97% in ⁱ PrOH
Ti(OC ₄ H ₉) ₄ Ti(OBu) ₄	340.32	/	206	1.00	(l) giallo chiaro	97% in ⁿ BuOH
Hf(OC ₄ H ₉) ₄ Hf(OBu) ₄	470.94	/	/	/	(l) giallo ambrato	95% in ⁿ BuOH

Tabella V.1 Proprietà chimico fisiche dei precursori nelle sintesi di *tio-* ed *ossotiocluster*.

Zr(ⁿOBu)₄ (soluzione 80% in ⁿBuOH).

FT-IR (KBr): 3675 (m), 3633 (m), 3336 (m br, νO-H), 2958 (s, νC-H), 2931 (s, νC-H), 2873 (s, νC-H), 2732 (m), 2711 (m), 1606 (w), 1552 (w), 1464 (s, δ_{as}CH₃, δCH₂), 1432 (w), 1417 (w), 1377 (s), 1336 (w), 1296 (w), 1261 (w), 1228 (w), 1145 (s, γ_sCH₃), 1103 (s), 1074 (s), 1062 (s), 1043 (s, νC-O), 995 (m), 968 (m), 954 (m), 900 (m), 860 (m), 849 (m), 827 (m), 800 (m), 737(m), 557 (s), 503 (s), 457 (s) cm⁻¹.

¹H NMR (δ, C₆D₆, 298 K): 4.3 (m, ⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃); 2.5 (m, ⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.3 (m, ⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.8 ppm (m, ⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (δ, C₆D₆, 298 K): 60.9 (⁻OCH₂CH₂CH₂CH₂), 35.2 (⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃), 19.2 (OCH₂CH₂CH₂CH₃), 14.4 (⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

Hf(ⁿOBu)₄ (soluzione 95% in ⁿBuOH).

¹H NMR (δ, C₆D₆, 298 K): 4.4 (m, ⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃); 1.8 (m, ⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.5 (m, ⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.1 ppm (m, ⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C{¹H} NMR (δ, C₆D₆, 298 K): 69 (⁻OCH₂CH₂CH₂CH₂), 38 (⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃), 19 (OCH₂CH₂CH₂CH₃), 14.5 (⁻OCH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

CH₃C(O)SH (96%).

¹H NMR (δ, C₆D₆, 298 K): 1.8 (s, CH₃C(O)SH); 4.3 (s, s, CH₃C(O)SH) ppm.

¹³C{¹H} NMR (δ, C₆D₆, 298 K): 31.6 (CH₃C(O)SH), 192.6 (CH₃C(O)SH) ppm.

V.2). TIOCLUSTER, OSSOTIOCLUSTER DI Zr E Hf

TIOCLUSTER Zr₃ ED OSSOTIOCLUSTER Zr₆

SINTESI: Operando in condizioni anidre, a 1.28 g (3.3 mmol) di Zr(OⁿBu)₄ in soluzione all'80% in *n*-butanolo sono stati aggiunti in controflusso di argon 1.9 ml (26.7 mmol) di TAA, in modo da realizzare un rapporto molare M : L = 1 : 8, lavorando in assenza di solvente. L'aggiunta del legante innesta una reazione esotermica e la produzione di gas (H₂S) per cui è necessario sfiatare saltuariamente. Dalla soluzione, lasciata 1 mese a bassa temperatura (4°C), si separano cristalli rossi globulari. Nel tempo i campioni degradano fino a perdere l'abito cristallino, come si è potuto verificare dallo spettro XRD di polveri, acquisito tre mesi dopo l'analisi su cristallo singolo (**Capitolo II**).

DATI CRISTALLOGRAFICI E RAFFINAMENTO DELLE STRUTTURE: riportati in **Allegato 1**.

Formula minima	C ₁₀₄ H ₉₆ S ₇₂ Zr ₁₂ (Zr ₃)	C ₇₇₂ H ₄₅₆ O ₁₂₄ S ₁₅₆ Zr ₂₄ (Zr ₆)
Peso formula	4749.34	14528.9
Sistema cristallino	Monoclino	Monoclino
Gruppo spaziale	C1 _{2/c} 1	P1 _{21/c} 1
Dimensioni cella unitaria / Å	a = 19.902; b = 16.447; c = 14.099 α = 90°; β = 99.27°; γ = 90°	a = 19.698; b = 14.773; c = 21.432 α = 90°; β = 95.13°; γ = 90°
Volume cella/ Å ³	4554.93	6194.91
Z	4	4
Densità calcolata / mg·m ⁻³	1.731	3.894

Tabella V.2 Principali dati cristallografici e relativi alle strutture Zr₃ e Zr₆.

TIOCLUSTER Zr₃'

SINTESI: Operando in condizioni anidre, a 2.14 g (5.6 mmol) di Zr(OⁿBu)₄ in soluzione all'80% in *n*-butanolo sono stati aggiunti in controflusso di argon 1.6 ml (22.3 mmol) di TAA, in modo da realizzare un rapporto molare M : L = 1 : 4, lavorando in assenza di solvente. L'aggiunta del legante innesta una reazione blandamente esotermica e la produzione limitata di gas (H₂S). Dalla soluzione, lasciata 2 mesi a bassa temperatura (4°C), si separano due tipi di cristalli: gialli aghiformi e rossi globulari. Il contenitore di reazione viene mantenuto in atmosfera controllata, e un campione, prelevato e mantenuto in analoghe condizioni, viene inviato per le analisi di diffrazione di raggi X da cristallo singolo.

DATI CRISTALLOGRAFICI E RAFFINAMENTO DELLA STRUTTURA: riportati in **Allegato 1**.

Formula minima	C ₂₆ H ₄₄ Zr ₃ S ₁₈ (Zr ₃)
Peso formula	1239.35
Sistema cristallino	Monoclinico
Gruppo spaziale	C1 _{2/c} 1
Dimensioni cella unitaria / Å	a = 15.521; b = 16.756; c = 16.868 α = 90°; β = 103.5°; γ = 90°
Volume cella/ Å ³	4554.93
Z	4
Densità calcolata / mg·m ⁻³	1.731

Tabella V.3 Principali dati cristallografici e relativi alla struttura **Zr₃'**.

FT-IR (KBr) (Zr₃'): 3346 (s, b), 2958 (w), 2929 (w), 2871 (w), 2364 (w), 1556 (s, sh), 1456 (s), 1413 (s, br), 1348(w), 1261 (ww), 1161 (m), 1025 (w), 985 (m), 865 (w), 651 (m, br), 441 (br) cm⁻¹.

FT-IR (KBr) (Zr₃'): 3346 (s b, νO-H), 2958 (w, νC-H), 2929 (w, νC-H), 2871(w, νC-H), 2364 (w), 1556 cm⁻¹ (s sh), 1456 cm⁻¹ (s br, δ_sCH₃, δCH₂), 1413 cm⁻¹ (s br, δ_{as}CH₃, δCH₂), 1348 (w, δ_sCH₃, δCH₂), 1261 (vw, νC=S), 1161 (m, γ_sCH₃), 1025 (w, νC-S), 985 (m), 865 (w), 651 cm⁻¹ (m br, νCS-S), 441(v) cm⁻¹.

OSSOTIOCLUSTER Zr₄

SINTESI: Operando in condizioni anidre, a 2.14 g (5.6 mmol) di Zr(OⁿBu)₄ in soluzione all'80% in *n*-butanolo sono stati aggiunti in controflusso di argon 3.2 ml (44.6 mmol) di TAA, in modo da realizzare un rapporto molare M : L = 1 : 8, lavorando in assenza di solvente. L'aggiunta del legante innesta una reazione fortemente esotermica e la produzione di gas (H₂S) per cui si sfiata saltuariamente. Dalla soluzione, pochi istanti dopo l'aggiunta del legante, comincia a precipitare del solido cristallino color giallo intenso. La precipitazione rallenta dopo alcuni minuti dall'inizio della reazione, ma prosegue, più lentamente, nei giorni a seguire. La precipitazione viene fatta proseguire per mesi a bassa temperatura (4°C). Da una porzione del liquido surnatante, di colore giallo intenso e ancora stabile dopo cinque giorni si separano dei cristalli gialli di forma squadrata, più piccoli ma più regolari di quelli osservati a seguito della sintesi. Il contenitore di reazione viene mantenuto in atmosfera controllata, ma si esegue un prelievo di entrambi i solidi ottenuti, che vengono blandamente seccati in linea da vuoto: i campioni vengono inviati per le analisi di diffrazione di raggi X da cristallo singolo, ma solo il prelievo relativo alla prima precipitazione risulta essere adatto ad un'analisi strutturale mediante diffrazione di raggi X.

DATI CRISTALLOGRAFICI E RAFFINAMENTO DELLA STRUTTURA: riportati in **Allegato A.1**.

Formula minima	C ₅₆ H ₉₆ O ₂₈ S ₂₀ Zr ₈ (Zr ₄)
Peso formula	1239.35
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	P2 _{1/n}
Dimensioni cella unitaria / Å	a = 10.172; b = 13.463; c = 18.110 α = 90°; β = 101.17°; γ = 90°
Volume cella/ Å ³	2433.34
Z	4
Densità calcolata / mg·m ⁻³	1.731

Tabella V.4 Principali dati cristallografici e relativi alla struttura Zr₄.

FT-IR (KBr) (Zr₄): 3336 (s b, νO–H), 2960 (w, νC–H), 2546 (w, νC–H), 2305 (w), 1699 (m, νS–C=O), 1558 (s, sh), 1456 (s l, δ_sCH₃, δCH₂), 1412 (s, δ_{as}CH₃, δCH₂), 1348 (w, δ_sCH₃, δCH₂), 1256 (vw, νC=S), 1176 (s, γ_sCH₃), 995 (m), 806 (w), 703 (w), 644 (m l, νCS–S), 447(vl) cm⁻¹.

RAMAN (Zr₄): 2912 (s, νC–H), 2568 (vw), 1753 (w, νS–C=O), 1652 (w, νS–C=O), 1542 (m), 1458 (s, δ_sCH₃, δCH₂), 1354 (s, δ_sCH₃, δCH₂), 1178 (w, γ_sCH₃), 979 (w, νC–S), 926 (w, νC–S), 706 (vs), 617 (w), 573 (s), 530 (w), 475 (vw), 382 (m), 248 (s), 207 (s, γCC₃), 99 (vs) cm⁻¹.

OSSOTIOCLUSTER Zr₄'

SINTESI: Operando in condizioni anidre, a 1.69 g (4.4 mmol) di Zr(OⁿBu)₄ in soluzione all'80% in *n*-butanolo sono stati aggiunti in controflusso di argon 1.9 ml (26.4 mmol) di TAA, in modo da realizzare un rapporto molare M : L = 1 : 5, lavorando in assenza di solvente a 0°C. L'aggiunta del legante innesta una reazione blandamente esotermica e la produzione limitata di gas (H₂S). Dalla soluzione color arancio, lasciata 9 giorni a bassa temperatura (4°C), si separano cristalli di colore giallo chiaro, aghiformi e disposti a raggiera. Il contenitore di reazione viene mantenuto in atmosfera controllata e, dopo avere prelevato una parte dei cristalli e del liquido surnatante, viene spedito per le analisi di diffrazione di raggi X da cristallo singolo.

DATI CRISTALLOGRAFICI E RAFFINAMENTO DELLA STRUTTURA: riportati in **Allegato 1**.

Formula minima	C ₁₄ H ₂₄ O ₇ S ₅ Zr ₂ (Zr ₄ ')
Peso formula	1239.35
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensioni cella unitaria / Å	a = 10.172; b = 13.463; c = 18.110 α = 90°; β = 101.17°; γ = 90°
Volume cella/ Å ³	2433.34
Z	4
Densità calcolata / mg·m ⁻³	1.731

Tabella V.5 Principali dati cristallografici e relativi alla struttura Zr₄'.

^1H NMR (Zr_4') ($\delta, \text{C}_6\text{D}_6, 328 \text{ K}$): 4.01 (m, $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.84 (m $\text{CH}_3\text{-C(O)S}$), 1.49 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.28 (m, $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (t, $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HMQC NMR (Zr_4') ($\delta, \text{C}_6\text{D}_6, 328 \text{ K}$): 267.6 ($\text{CH}_3\text{C(O)S-}$); 220.11 ($\text{CH}_3\text{C(O)S-}$); 170.50 (s $\text{CH}_3\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 64.6 ($^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 31.7 ($^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 21.11 (m $\text{CH}_3\text{-C(O)S}$); 20.0 ($^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 14.4 ($^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

OSSOTIOCLUSTER Hf_4

SINTESI: Operando in condizioni anidre, a 1.61 g (3.4 mmol) di $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ in soluzione all'95% in *n*-butanolo sono stati aggiunti in controflusso di argon 0.98 ml (13.7 mmol) di TAA, in modo da realizzare un rapporto molare $\text{M} : \text{L} = 1 : 4$, lavorando in assenza di solvente. L'aggiunta del legante innesta una reazione blandamente esotermica e la produzione di gas (H_2S). Dalla soluzione, lasciata 9 giorni a bassa temperatura (4°C circa), si separano cristalli color marroncino chiaro aghiformi, mentre la fase liquida rimane limpida e color marrone-ambrato. Dopo avere separato una piccola frazione di cristalli e liquido surnatante per ulteriori analisi, il contenitore di reazione viene mantenuto in atmosfera controllata e i cristalli vengono usati per le analisi di diffrazione di raggi X da cristallo singolo.

DATI CRISTALLOGRAFICI E RAFFINAMENTO DELLA STRUTTURA: riportati in **Allegato 2**.

Formula Empirica	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_{14}\text{S}_6\text{Hf}_4$
Peso Formula	1635.26
Sistema Cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	$P2_{1/c}$
Dimensioni Cella Unitaria / Å	$a = 14.678(2)$; $b = 22.423(2)$; $c = 8.594(1)$ $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 104.604(3)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$
Volume / Å ³	2737.0(5)
Z	2
Densità Calcolata / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.984

Tabella V.6 Principali dati cristallografici e parametri strumentali relativi alla struttura **Hf_4** .

^1H NMR (Zr_4') (δ , C_6D_6 , 298 K; δ , C_6D_6 , 298 K): 3.92 (m, $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.93 (s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$), 1.50 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.29 (m, $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.83 (t, $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HMQC (Zr_4') (δ , C_6D_6 , 298 K; δ , C_6D_6 , 298 K): 233.2 (m, $\text{CHC}(\text{O})\text{S}-$), 170.9 ($\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$); 64.5 ($^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 31.6 ($^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 20.9 (s, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$); 19.8 (br, $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$); 19.9 ($^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.1 ($^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

V.3) PRODOTTI CRISTALLINI DA ALTRE SINTESI CON $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$

TIO-ED OSSOTIOCLUSTER DI ZIRCONIO

- $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$: TAA = 1 : 6.

SINTESI: Operando in condizioni anidre, a 0.73 g (1.9 mmol) di $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ in soluzione all'80% in *n*-butanolo sono stati aggiunti in controflusso di argon 1.1 ml (15.4 mmol) di TAA, in modo da realizzare un rapporto molare M : L = 1 : 6, lavorando in assenza di solvente, a temperatura ambiente. L'aggiunta del legante innesta una reazione blandamente esotermica e la produzione limitata di gas (H_2S). Dalla soluzione color arancio, lasciata 2 giorni a temperatura ambiente e 3 giorni a bassa temperatura (4°C), si osservano cristalli color giallo chiaro aghiformi, simili a quelli osservati per la sintesi di Zr_4 e Zr_4' , e una decina di giorni dopo si osserva anche del precipitato cristallino di colore rosso intenso e forma globulare, simile a quelli osservati per Zr_3 e Zr_3' . I cristalli non sono stati analizzati tramite XRD da cristallo singolo.

FT-IR (KBr): 3384 (s b, $\nu\text{O}-\text{H}$), 2958-2933 (w, $\nu\text{C}-\text{H}$), 2873 (w, $\nu\text{C}-\text{H}$), 2362 (w), 1727 (m b, $\nu\text{S}-\text{C}=\text{O}$), 1630 (m, $\nu\text{S}-\text{C}=\text{O}$), 1556 (m), 1456 (m l, $\delta_s\text{CH}_3$, δCH_2), 1410 (s l, (s l, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$, δCH_2), 1160 (s sh, $\gamma_s\text{CH}_3$), 1070 (w, $\nu\text{C}-\text{S}$), 1028 (w, $\nu\text{C}-\text{S}$), 991 (m), 860 (w), 700 (w), 648 (w l, $\nu\text{CS}-\text{S}$) cm^{-1} .

RAMAN(Ar): 3057 (w b, $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$), 2961 (s b, $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$), 2906 (s b, $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$), 2885 (vs b, $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$), 2841 (s sh, $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$), 2755 (w b), 1665 (m sh, $\nu\text{S-C=O}$), 1604 (w sh, $\nu\text{S-C=O}$), 1457 (m), 1359 (w), 1329 (w), 1218 (w), 1168 (w), 1152 (w), 1035 (vw), 1001 (w), 974 (vw), 841 (w), 809 (m), 484 (m vl), 462 (m vl), 398 (m), 169 (vw), 57 (s) cm^{-1} .

V.4) SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI METALLICI CON LEGANTI S,N.

I reagenti (precursori metallici, leganti e co-reagenti) sono stati utilizzati come ricevuti, senza ulteriori trattamenti. Le sintesi sono state condotte sempre in atmosfera non controllata, in presenza di un solvente (alcoli, acqua, miscele idroalcoliche, ...) senza ricorrere ad una purificazione preventiva di nessuno dei reagenti. Di seguito si riportano: 1) i risultati delle caratterizzazioni dei precursori usati nelle reazioni; 2) le sintesi e 3) le caratterizzazioni dei prodotti ottenuti per ciascuno dei due leganti bifunzionali S, N studiati nel presente lavoro di tesi: 2-ammino-5-tiolo-1,3,4-tiadiazolo (ATTDZ), acido-2-ammino-4-tiazolacetico (ATAC).

2-AMMINO-5-TIOLO-1,3,4-TIADIAZOLO (ATTDZ)

In **Tabella V.7** sono raccolte le principali proprietà chimico-fisiche dei precursori e del legante ATTDZ usati in fase di sintesi:

Formula bruta	PM / g·mol ⁻¹	PF / °C	PE /°C	d _{20°C} / gml ⁻¹	Stato	Purezza
C ₂ H ₃ N ₃ S ₂	133.197	230- 232	/	/	(s) cristallino bianco	98%
CuCl ₂ ·2H ₂ O	170.48	100	/	/	(s) cristallino azzurro	99.99+%
CdSO ₄	208.47	/	/	/	(s) cristallino bianco	99.0%
C ₈ H ₁₉ N “DIPEA”	129.24	/	/	0.782	(l) giallo	98%

Tabella V.7 Principali proprietà chimico-fisiche dei precursori della sintesi.

Microanalisi: C 18.1%, H 2.2%, N 31.7%, S 48.4% (Attese: C 18.2%, H 2.3%, N 31.5%, S 48.1%)

FT-IR (KBr): 3338 (m, νNH_2), 3251 (m br, νNH_2), 3132 (m br, νNH_2), 3036 (m br), 2924 (m, νNH_2), 2762 (w), 2640 (w, $\nu\text{S-H}$), 2580 (w, $\nu\text{S-H}$), 1610 (vs sharp, δNH_2), 1552 (vs sh), 1475 (vs sh, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$, δCH_2), 1363 (m), 1329 (m), 1173 (m sh, $\nu\text{C=S}$), 1056 (s, C=S), 1032 (s, C-S), 754 (s sh), 713 (m), 675 (m, C-S), 642 (m), 609 (m), 540 (m), 432 (m, S-C=S), 409 (m-s, S-C=S) cm^{-1} .

RAMAN: 3342 (w, νNH_2), 3259 (w, νNH_2), 3139 (w, νNH_2), 2925 (w, νNH_2) 1614 (m, δNH_2), 1540 (s sh), 1478 (s sh), 1328 (w br), 1363 (m br, $\nu\text{C=S}$), 1291 (w), 1199 (w br), 1034 (m, C=S), 754 (m sh), 669 (s, C-S), 636 (s, C-S), 431 (m sh), 397 (m), 347 (m), 149 (s sh), 94 cm^{-1} .

SINTESI DI CdLL' (L = ATAC, L' = ATTDZ)

Si è preparata una soluzione del legante ATAC (L) sciogliendo 0.3316 g (2.1 mmol), in 30 ml di H_2O ; dopo due ore di agitazione a temperatura ambiente si osserva la solubilizzazione completa del legante.

Si è preparata una soluzione del legante ATTDZ (L') sciogliendo 0.2777 g (2.1 mmol) in 20 ml di H_2O . Scaldando a 40 °C per 1 ora si ha solubilizzazione completa del legante L' (ATTDZ); 1.6191 g (2.1 mol) di $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vengono sciolti in 30 ml di acqua deionizzata, agitando per 10 minuti. Quindi la soluzione di M viene aggiunta a quella di L e L' in condizioni di agitazione; il rapporto molare realizzato L_{tot} / M è di 2.0. Immediatamente dopo l'aggiunta si forma un precipitato bianco. Il sistema viene fatto agitare per 3 ore a temperatura ambiente.

Il sistema a riposo presenta fasi ben separate, con il precipitato polveroso bianco e la fase liquida surnatante trasparente. Il solido viene filtrato su carta, lavato con 20 ml di EtOH a freddo, poi viene fatto seccare in stufa a 40 °C per 1 ora. Quindi viene lavato con 40 ml di H_2O deionizzata, facendo poi asciugare all'aria 1 ora e in stufa a 40 °C 2 ore.

Massa prodotto = 0.3162 g

Microanalisi: C 29.1%, H 2.4%, N 24.2%, S 33.2% (Attese sulla base della formula minima $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_4)$: C 12.9%, H 1.0%, N 21.5%, S 34.5%).

FT-IR (KBr): 3396 (s l, νOH , νNH_2), 3263 (m-s l, νNH_2), 3145 (s l, νNH), 2931 (vw, νCH), 2758 (w, νCH), 2652 (w, νSH), 2295 (w, νSH), 2187 (vw), 1618 (vs sh, δNH_2), 1517 (vs sh, νCN), 1398 (m vsh, $\nu\text{N-C=N}$), 1366 (w sh), 1325 (m sh), 1144

(m sh, $\nu\text{C}=\text{S}$), 1041 (s, sh), 796 (w sh), 683 (m sh), 627 (w sh, C-S), 442 (sh, S-C=S), 415 (m sh) cm^{-1} .

RAMAN: 3268 (vw, νNH_2), 3131 (vw, νNH_2), 1616 (vw, δNH_2), 1514 (m sh), 1392 (vs sh), 1334 (w br), 1153 (m sh, $\nu\text{C}=\text{S}$), 1059 (m, C=S), 793 (m sh), 678 (vw), 621 (vw, C-S), 435 (vw, S-C=S), 380 (m-s), 235 (m sh), 124 (vs), 77 (vs), 50 cm^{-1} .

SINTESI DI $\text{Cu}_2(\text{ATTDZ})_3$

0.1023 g (0.77 mmol) di legante sono stati sciolti in 10 ml di EtOH: il sistema è diventato omogeneo dopo due ore di agitazione a 50°C circa, in condizioni di riflusso. Si è aggiunta la base DIPEA (B) (0.79 mmol) realizzando un rapporto molare L / B = 0.98.

La soluzione rimane stabile, trasparente e viene fatta agitare a temperatura ambiente per 30 minuti; il pH della soluzione è 9.

Si procede con l'aggiunta del precursore metallico $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0819 g, 0.48 mmol) sciolto in 2 ml EtOH; il rapporto molare M / L realizzato è pari a 1.59. In seguito all'aggiunta si è osservato un immediato cambio di colore (da trasparente a verde scuro, opaco); il precipitato che si forma nel corso della reazione cambia da verde scuro a verde chiaro. La sospensione viene lasciata ad agitare a temperatura ambiente per 4 ore.

Il precipitato ottenuto, di colore verde-oliva, viene filtrato, lavato con 10 ml di EtOH a temperatura ambiente e 10 ml di EtOH a caldo (circa 40°C) e poi fatto asciugare all'aria e in stufa (45°C circa).

Quindi viene lavato con H_2O deionizzata (25 ml); il prodotto è stato fatto seccare all'aria 1 giorno e 2 notti, quindi in stufa a 50°C circa.

Massa prodotto = 0.077 g

Punto di fusione: il solido rimane inalterato fino a 110°C, quando comincia a cambiare colore (vira al verde chiaro-grigio). A 180°C vira nuovamente verso il verde chiaro e decompone.

FT-IR (KBr): 3226 (s br, $\nu\text{O}-\text{H}$), 3149 (s br, $\nu\text{N}-\text{H}$), 1600 (s sh, δNH_2), 1510 (s sh), 1410 (m), 1334 (w), 1115 (m sh), 1049 (m sh), 785 (w), 619 (vw, C-S) cm^{-1} .

ACIDO-2-AMMINO-4-TIAZOLACETICO (ATAC)

In **Tabella V.8** si riportano le principali caratteristiche chimico-fisiche dei precursori metallici, del legante e di eventuali co-reagenti usati in fase di sintesi:

Formula bruta	PM/ g·mol ⁻¹	PF / °C	PE / °C	d / gml ⁻¹	Stato	Purezza
C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ S	158.18	130	/	/	(s) cristallino bianco	95%
CuCl ₂ ·2H ₂ O	170.48	100	/	/	(s) cristallino azzurro	99.99+%
Cu(O ₂ CCH ₃) ₂	181.64	/	/	/	(s) cristallino verde-blu	98%
CdSO ₄	208.47	/	/	/	(s) cristallino bianco	99.0%
C ₈ H ₁₉ N “DIPEA”	129.24	/	/	0.782	(l) giallo	98%

Tabella V.8 Proprietà chimico-fisiche dei precursori della sintesi con ATAC.

Prove di solubilità/ricristallizzazione del legante ATAC:

1. Metanolo: solubile.
2. Dimetilformammide: solubile.
3. Tetraidrofurano: parzialmente solubile.
4. Etanolo: difficilmente a RT, solubile con T ≥ 40°C.
5. Acetonitrile: insolubile.
6. Acetone: insolubile.

Microanalisi: C 37.9%, H 3.8%, N 17.8%, S 19.9% (Attese: C 38.3%, H 3.8%, N 17.7%, S 20.3%)

FT-IR: 3180 (w, νO-H), 3110 (m sh, νN-H), 2976 (w, ν_{as}C-H), 2760 (w, ν_sC-H), 1890 (m l), 1640 (m sh, δN-H), 1590 (s sh), 1540 (m l), 1470 (w), 1410 (w sh), 1370 (vs l, νN-C=N), 1260 (m sh), 1170 (w, γ_sCH₃), 966 (m sh), 941 (m sh), 781 (m sh), 719 (s sh), 656 (s), 579 (m), 561 (m sh), 426 (m sh) cm⁻¹.

RAMAN: 3113 (s, ν_{as}C-H), 2976 (m, ν_{as}C-H), 2939 (m, ν_sC-H), 2170 (vl), 1584

(m), 1413 (w), 1360 (m, $\delta_{as}CH_2$), 1322 (m, $\delta_{as}CH_2$), 1276 (m), 1176 (m, γ_sCH), 1128 (m, γ_sCH_3), 903 (m), 832 (w), 718 (s), 654 (m), 545 (m), 424 (s), 388 (m), 319 (m), 284 (m), 166 (s), 138 (s), 107 (vs), 78 (vs), 50 (vs) cm^{-1} .

SINTESI DI $Cu_x(ATTDZ)_y$ DA $Cu(OAc)_2$

0.5011 g (3.2 mmol) di legante vengono fatti sciogliere in 40 ml di MeOH, fino a completa dissoluzione; il pH misurato con cartina al tornasole è fra 4 e 5. Si aggiunge la base DIPEA (0.25 ml pari a 1.5 mmol) in modo da realizzare il rapporto molare B : L = 1 : 2 (0.2818 g, 1.5 mmol). Il sistema rimane omogeneo e incolore. Si preleva il precursore metallico $Cu(OAc)_2$ e lo si scioglie in 10 ml di MeOH: dopo 10 minuti di agitazione la soluzione è trasparente e dello stesso colore del precursore solido, il pH fra 7 e 8 (cartina al tornasole). Si aggiunge sotto agitazione la soluzione di M a quella di L, realizzando il rapporto molare L/M = 2.1. Durante l'aggiunta si osserva che la soluzione del legante comincia a cambiare colore (da trasparente a giallognola) e alla fine delle aggiunte di M diventa torbida, di colore giallo-verde. Si lascia il sistema di reazione ad agitare per 3 ore a temperatura ambiente. Si ottiene un precipitato e una soluzione debolmente gialla.

La fase solida viene lavata con 30 ml di MeOH, fatta asciugare e lavata 30 ml di H_2O deionizzata, quindi viene fatta seccare all'aria per alcune ore e in stufa a $60^\circ C$ per 2 ore.

Il solido lavato e seccato viene pesato: m (prodotto) = 0.3670 g.

Caratterizzazioni:

Punto di fusione: scaldando il campione a circa $0.02^\circ C/s$, da temperatura ambiente fino a $200.7^\circ C$. P.f. = $171.8^\circ C$.

Microanalisi: C 16.5%, H 1.3%, N 27.0%, S 40.1% (Attese sulla base della formula minima $Cu(C_{10}H_{10}N_4O_4S_2)$: C 38.4%, H 3.2%, N 17.8%, S 20.3%).

FT-IR (KBr): 3319 (s br, $\nu O-H$ $\nu N-H$), 3101 (s l, $\nu O-H$), 2871 (w, $\nu X-H$), 2765 (vw), 2280 (w br), 1637 (s sh, δNH_2), 1589 (m sh), 1569 (w sh), 1522 (vs sh), 1402 (s l), 1371 (s), 1306 (w sh), 1291 (w sh), 1192 (m), 1009 (w), 951 (m sh), 845 (w), 804 (m sh), 729 (m, l), 712 (m), 685 (m sh), 646 (w), 577 (m sh), 517 (m), 443 (m) cm^{-1} .

SINTESI DI ATAC DA Cu(OAc)₂

0.4983 g (3.1 mmol) di legante vengono sciolti in 75 ml di H₂O deionizzata, per aggiunte progressive; la soluzione si ottiene dopo 20 minuti di agitazione. Si prepara una soluzione del precursore di rame (0.2193 g pari a 1.3 mmol) in 5 ml di H₂O. Il rapporto molare realizzato è L/M = 2.44. Dopo l'aggiunta lenta della soluzione di M alla soluzione del legante in condizioni di agitazione intensa e a temperatura ambiente, si comincia ad osservare, dopo un minuto circa, l'intorbidamento della soluzione ed un viraggio al colore verde-intenso. Si lascia il sistema ad agitare a temperatura ambiente per 3 ore; la fase solida viene filtrata su carta e si lascia ad asciugare all'aria fino al giorno dopo. Si fa seccare il solido verde in stufa a 60°C per 4 ore.

La fase solida viene lavata con 30 ml di H₂O, fatta asciugare e lavata con 30 ml di EtOH deionizzata, quindi viene fatta seccare all'aria per alcune ore e in stufa a 60°C per 2 ore.

Il solido lavato e seccato, di colore verde, viene pesato: m (prodotto) = 0.4410 g.

Prove di solubilità: si preleva una punta di spatola del composto ottenuto, lavato e seccato, e si aggiungono 3-4 ml circa di solvente. Le temperature ed i solventi usati sono i seguenti:

- CH₂Cl₂: temperatura ambiente.
- CH₃CN: scaldando a 40-50 °C.
- CHCl₃: temperatura ambiente.
- CH₃Ph: scaldando a 40-50 °C.
- CH₃C(O)OEt: temperatura ambiente.
- THF: temperatura ambiente.
- EtOH: scaldando a 40-50 °C.

Risultati: non si è osservata solubilità nei solventi provati.

Punto di fusione: 163.8°C.

Microanalisi: C 30.9%, H 2.8%, N 14.4%, S 16.4% (Attese sulla base della formula minima Cu(C₁₀H₁₀N₄O₄S₂): C 38.4%, H 3.2%, N 17.8%, S 20.3%)

FT-IR (KBr): 3384 (s br, νO-H νN-H), 3101 (s, νO-H), 2871 (w, νC-H), 2358-

2274 (w br), 1637(s sh, δNH_2), 1591 (m sh), 1570 (w sh), 1523 (vs sh), 1402 (s l), 1371 (s), 1306 (w sh), 1290 (w sh), 1132 (w sh), 1008 (w), 951 (m sh), 804 (m sh), 729 (m, l), 713 (m), 683 (m sh), 580 (m sh), 515 (m), 443 (m) cm^{-1} .

CAPITOLO VI

Conclusioni

1. Tio- ed ossotiocluster di zirconio ed afnio

I risultati ottenuti dallo studio delle molteplici reazioni effettuate con alcossidi di zirconio ed afnio e come legante acido tioacetico sono riassunti in

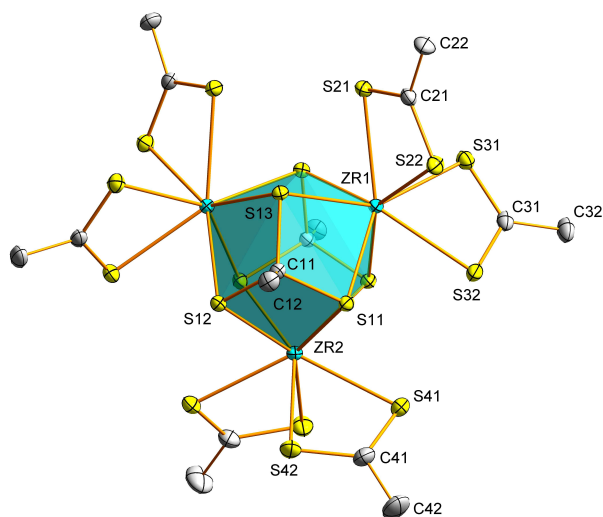
Tabella VI.1:

M	L	M:L	T, condizioni	Prodotto ottenuto	Struttura	Δt_{pr} / giorn
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 8	298 K, Ar	Zr ₃ (rossi) Zr ₆ (gialli)	Zr ₃ (S ₃ CCH ₃) ₂ (S ₂ CCH ₃) ₆ Zr ₆ O ₅ (SOCCH ₃) ₁₃ (O ₂ CCH ₃)(C ₄ H ₉ OH)	30-60
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 4	298 K, Ar	Zr ₃ ' (rossi)	Zr ₃ (S ₃ CCH ₃) ₂ (S ₂ CCH ₃) ₆	30-60
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 8	298 K, Ar	Zr ₄ (gialli)	Zr ₄ O ₂ (SOCCH ₃) ₁₀ (C ₄ H ₉ O) ₂	0-10
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 5	273 K, Ar	Zr ₄ ' (gialli)	Zr ₄ O ₂ (SOCCH ₃) ₁₀ (C ₄ H ₉ O) ₂	10
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 6	298 K, Ar	crystalli gialli, rossi	non risolta	18
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 8	298 K, Ar	crystalli gialli, rossi	non risolta	0
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 10	298 K, Ar	precipitato grigio	non risolta	0
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 6	298 K, Ar	crystalli gialli, rossi	non risolta	4; 10
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 5	298 K, Ar	Cristalli aghiformi (chiari) su liq. rosso	non risolta	30
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 6	298 K, Ar,	Cristalli rossi	non risolta	20
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 5 eccess o di	263 K, 273 K, RT; 2ore	Cristalli piccoli (rossi)	non risolta	30
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 6	298 K, Ar	Cristalli aghiformi (chiari) su liq. Rosso	non risolta	30
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 5	298 K, Ar aggiunte lente	Cristalli gialli piccoli	non risolta	10
Hf(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 4	298 K, Ar	Cristalli aghiformi chiari	non risolta	20
Hf(OC ₄ H ₉) ₄	TAA	1 : 4	298 K, Ar	Cristalli aghiformi marroncini, Hf ₄	Hf ₄ O ₂ (SOCCH ₃) ₆ (C ₄ H ₉ O) ₆	10

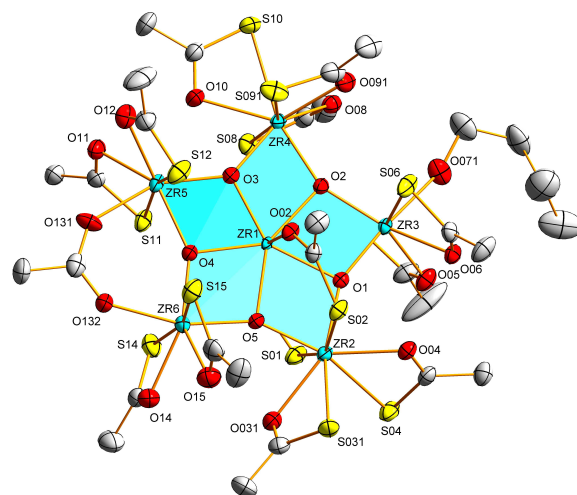
Tabella VI.1 Risultati delle reazioni e delle strutture ottenute. L'apice sui simboli delle strutture indica isostrutturalità.

Le analisi strutturali XRD permettono di individuare quattro tipi di strutture diverse: il *tiocluster* trinucleare di zirconio (Zr_3), di colore rosso, l'ossotiocluster tetranucleare di zirconio (Zr_4), di colore giallo, l'ossotiocluster esanucleare di zirconio (Zr_6), di colore giallo, e l'ossotiocluster tetranucleare di afnio (Hf_4), di colore marroncino chiaro (**Figura VI.1**).

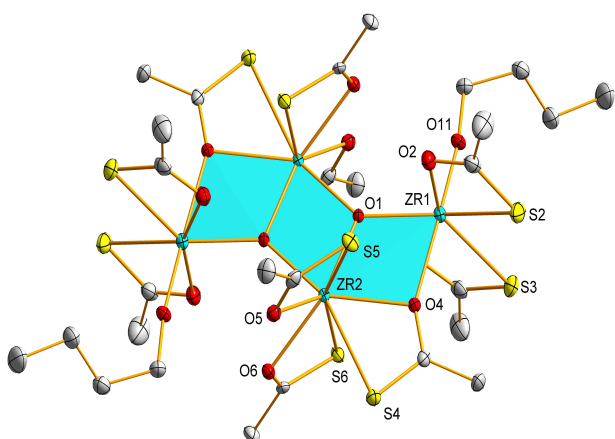
Nonostante siano note altre strutture di *tiocluster* tri- ed esanucleare di zirconio [Coucouvani, 1985; Coucouvani, 1994], le strutture presentate nel presente lavoro di tesi non presentano somiglianza con tali *cluster*, se non per lo sviluppo planare che caratterizza le strutture Zr_4 e Zr_6 e riscontrabile anche nel *cluster* esanucleare citato.



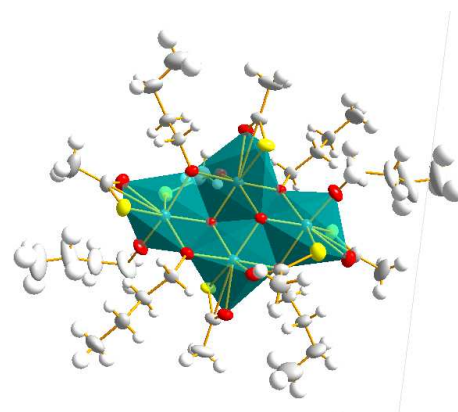
Tiocluster trinucleare Zr_3



Ossotiocluster esanucleare Zr_6



Ossotiocluster tetranucleare Zr_4



Ossotiocluster tetranucleare Hf_4

Figura VI.1 Strutture ottenute.

Sulla base delle evidenze sperimentali e dei dati di letteratura [Iwahori, 2007] è ragionevole assumere che, in soluzione, l'acido tioacetico vada incontro ai seguenti equilibri:

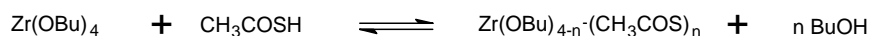


Schema VI.1 Reazioni di idrolisi dell'acido tioacetico.

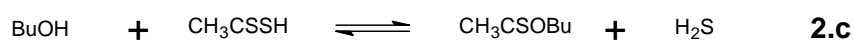
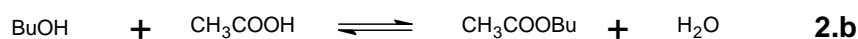
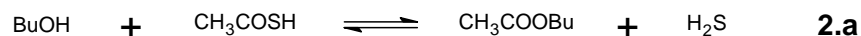
Tali equilibri rivestono un ruolo determinante nella formazione delle strutture riportate in questo lavoro.

I *cluster* ottenuti vengono generati dall'attacco dell'acido monotioacetico all'alcoossido metallico e la formazione di tali *tio-* ed *ossotiocluster* procede, sulla base delle evidenze NMR e di raggi X e sulla base delle analoghe reazioni osservate nel caso degli *ossocluster* di zirconio [Kickelbick, 2002], secondo questo possibile schema di reazione:

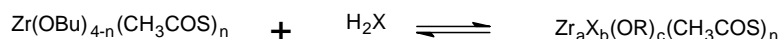
1) *Sostituzione*



2) *Reazione con alcol*



3) *Condensazione*



Schema VI.2 Reazioni possibili durante il processo di formazione di *tio*- ed *ossotio*cluster.

Tale ipotesi di meccanismo è corroborata dalla formazione di esteri butilici, evidenziati all'analisi NMR e, empiricamente, dall'evoluzione di gas (H_2S) nel sistema di reazione.

La produzione di acido solfidrico, e il coinvolgimento di questa specie nella successiva formazione di precipitati, assume un'importanza fondamentale, poiché dà luogo a diverse strutture cristalline (**Zr₃**, **Zr₄**, **Zr₆**) a partire da analoghe condizioni di reazione.

Il *tio*cluster **Zr₃** presenta un legante *orto*-trioacetato, precedentemente osservato in un *cluster* di nichel [Bonamico, 1975]; tutti gli altri leganti del *cluster* sono specie ditioacetato, la cui formazione va ascritta agli equilibri di idrolisi indicati nello **Schema VI.1** (reazione 1.b). La formazione di H_2S permette di formulare anche un'ipotesi sulla formazione del legante *orto*-trioacetato, a partire da molecole di ditioacetato e in presenza di H_2S , secondo quanto suggerito anche da schemi reperiti in letteratura [Bonamico, 1975; Kniep, 1982].

Anche se non è stato possibile, sulla base dei dati disponibili, proporre un meccanismo completo per la formazione del legante $\mu_3\text{-S}_3\text{CCH}_3$, è plausibile supporre che, nella sua formazione, siano coinvolte le specie CH_3CS_2^- ed S^{2-} , libere o coordinate (ed attivate) al metallo.

Tale ipotesi è anche in accordo con l'evidenza sperimentale, per cui i cristalli gialli (**Zr₄**) si formano per primi, mentre i cristalli rossi (**Zr₃**) si osservano in un secondo momento, in parallelo ai processi di idrolisi.

A tale proposito, anche i rapporti molari fra $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ e acido tioacetico rivestono un ruolo importante, dal momento che si è osservata la formazione selettiva di cristalli rossi **Zr₃** con bassi rapporti molari (fra 4 e 6), e in tempi lunghi, quindi in condizioni di produzione "controllata" di H_2S . Viceversa, i *cluster* **Zr₄** si formano con rapporti molari più alti (fra 5 e 10) fra $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ e TAA, e in condizioni di sfiato del sistema di reazione, quindi liberando l'eccesso di H_2S , che evolve a seguito delle reazioni di idrolisi descritte.

Va sottolineato che la formazione di **Zr₄** con bassi rapporti molari (1 a 5) si è osservata solo in condizioni di forte rallentamento dei processi in corso ($T < 273 \text{ K}$).

La presenza di H_2S è solo parzialmente controllabile, dal momento che è potenzialmente presente nel legante, come prodotto di degenerazione dello stesso (vedi **Schema VI.1**) e si produce anche nel corso della reazione con $\text{Zr}(\text{OBU})_4$ (**Schema VI.2**). Infine, quando è stato introdotto come co-reagente, ha portato in ogni caso, come atteso, alla formazione preferenziale della struttura **Zr₃**.

La struttura esanucleare di zirconio (**Zr₆**), determinata da cristalli gialli co-precipitati con cristalli **Zr₃**, non ha analoghi in letteratura. La sua formazione può essere ipotizzata assumendo un'aggregazione di unità di- o trimeriche analoga a quella che porta alla formazione di **Zr₄**, in presenza di opportune condizioni sperimentali, quali ad esempio la presenza di acido acetico nell'ambiente di reazione.

La presenza dell'acido acetico nel sistema di reazione può essere originata da due fattori:

- la reazione di idrolisi cui partecipa il legante, acido tioacetico, con produzione di acido acetico e acido solfidrico.
- la presenza di acido acetico come componente "inquinante" nel precursore stesso, che analisi ^1H e ^{13}C NMR hanno rivelato contenere fra il 5 e il 10 % di acido acetico e il 2% circa in acido ditioacetico.

Un'analisi dettagliata della struttura cristallina di **Zr₆** permette di individuare un'unità strutturale ripetuta, comune alle due strutture **Zr₄** e **Zr₆**, che conferma l'ipotesi di formazione indicata; è ragionevole ipotizzare quindi la formazione preliminare della struttura **Zr₄**, che presenta unicamente leganti monotioacetato, ed in seguito, nelle opportune condizioni e con alti rapporti TAA / Zr(OBu)₄, si può avere un riarrangiamento alla struttura **Zr₆**.

La formazione di **Zr₃** non appare invece correlata con le altre strutture e probabilmente deriva da processi diversi, che coinvolgono complessi equilibri di idrolisi/degradazione a carico dell'acido tioacetico.

Per quanto riguarda l'ossotocluster **Hf₄** la struttura ottenuta richiama le caratteristiche strutturali di altri *ossocluster* noti in letteratura [Gross. 2003], e non presenta particolarità relative alle specie leganti coordinate sui quattro atomi di afnio; anche per tale *ossotocluster* rimane valida l'ipotesi di reazione indicata nello **Schema VI.2**.

2. *Complessi di leganti S,N*

I leganti bifunzionali S,N 2-ammino-5-tiolo-1,3,4-tiadiazolo e acido-2-ammino-4-tiazolacetico studiati in questo lavoro di tesi hanno dimostrato una buona interazione con i metalli di transizione Cu e Cd. Le sintesi realizzate hanno portato alla formazione di alcuni complessi di tali leganti, che all'analisi XRD si sono rivelati policristallini, in alcuni casi, mentre in altri di carattere amorfo. Le sintesi realizzate prevedono blande condizioni di lavoro e possono prevedere la presenza di un ambiente blandamente alcalino.

É possibile evidenziare una differente propensione alla formazione di composti policristallini fra i due leganti, dal momento che la specie 2-ammino-5-tiolo-1,3,4-tiadiazolo (ATTDZ) non ha dato origine a complessi di tipo policristallino, con l'unica eccezione di un complesso di Cd(II) realizzato in presenza dell'altro legante. Diversamente, per la specie acido-2-ammino-4-tiazolacetico (ATAC) esso ha portato nella maggior parte dei casi alla formazione di complessi di natura policristallina, con i diversi precursori metallici provati in questo lavoro.

La stechiometria dei complessi è risultata in buon accordo con quella attesa, e in generale ha evidenziato la preferenza per bassi rapporti molari fra legante e centro metallico.

L'interazione del legante ATTDZ nei confronti di Cu(II) si è dimostrata di natura riducente in tutte le sintesi realizzate con questo metallo; nel caso di ATAC, invece, si è potuto osservare un diverso comportamento redox nei confronti del rame, a seconda della diversa natura del precursore metallico e dalle differenti condizioni di lavoro.

Il cadmio sembra interagire preferenzialmente con il legante ATTDZ, come è emerso dalla comparazione dei dati FT-IR, RAMAN e XPS, e in generale, la sintesi di tale complesso ha confermato l'affinità del legante ATTDZ nei confronti di metalli pesanti, come già indicato da lavori di letteratura [Alzuet, 1994; Camì, 2005].

In conclusione, tale lavoro ha permesso di approfondire le conoscenze di base sulla reattività chimica di tali leganti, in differenti condizioni sperimentali e con differenti precursori metallici, evidenziando in generale una reattività elevata nell'interazione con le diverse specie metalliche in soluzione, tale da provocare la

precipitazione istantanea di prodotto solido, come riscontrato in precedenti lavori di letteratura [Chùfan, 1997].

APPENDICE

▪ ALLEGATO A1, Tiocluster Zr₃ e Ossotocluster Zr₄, Zr₆.

Tabella 1. Resoconto dei dati cristallografici delle strutture Zr₃, Zr₆ e Zr₄.

	Zr ₃ 2 BuOH	Zr ₆	Zr ₄
Formula	C ₂₆ H ₄₄ O ₂ S ₁₈ Zr ₃	C ₃₂ H ₅₂ O ₂₁ S ₁₃ Zr ₆	C ₂₈ H ₄₈ O ₁₄ S ₁₀ Zr ₄
Peso formula	1239.35	1736.84	1294.14
Dimensioni cristallo, mm	0.32x0.27x0.18	0.09x0.07x0.06	0.18x0.05x0.05
Sistema cristallino	monoclinico	Monoclinico	monoclinico
Gruppo spaziale	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a, pm	1990.20(9)	1969.8(3)	1017.22(11)
b, pm	1644.69(8)	1473.29(19)	1346.39(14)
c, pm	1409.98(6)	2143.2(3)	1811.02(19)
β, °	99.272(1)	95.130(2)	101.170(2)
V [pm ³] · 10 ⁶	4554.9(4)	6194.9(14)	2433.3(4)
Z	4	4	2
ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.807	1.862	1.766
μ, mm ⁻¹ (Mo, K _α)	1.526	1.473	1.316
θ _{max} , °	28.33	28.31	27.50
rflns meads	25482	42823	15851
Unique rflns	25546	15359	5563
rflns I > 2σ(I)	21434	10072	4414
Parameters	238	784	258
Restraints	67	422	0
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0328	0.0477	0.0303
wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0845	0.1178	0.0665
GOF for I ²	1.025	1.019	1.007
min./max., e Å ⁻³	0.656/-0.654	2.447/-1.305	0.774/-0.679

Tabella 2. Riassunto delle lunghezze di legame della struttura Zr_3 [pm].

	Zr_3
Nucleo	Zr1–Zr2 387.04(3), Zr1–Zr1' 385.97(3), Zr1–S11 265.16(4), Zr1–S12' 265.69(4), Zr1–S13 265.14(4), Zr1–S13' 264.90(4), Zr2–S11 264.36(3), Zr2–S12 266.24(4)
μ_3 -SSSCCH ₃	S11–C11 182.96(14), S12–C11 183.44(14), S13–C11 182.87(15)
μ_1 -SSCCH ₃	Zr1–S21 268.97(4), Zr1–S22 262.96(4), Zr1–S31 264.17(4), Zr1–S32 268.97(4), Zr2–S41 270.37(4), Zr2–S42 262.59(4); S21–C21 167.77(14), S22–C21 168.71(16), S31–C31 168.39(16), S32–C31 167.75(16), S41–C41 167.44(17), S42–C41 168.34(17)

Tabella 3. Riassunto delle lunghezze di legame delle strutture Zr₆ e Zr₄ [pm].

	Zr ₆			Zr ₄
Nucleo	Zr1–Zr2 334.94(8), Zr4 341.15(9), Zr1–Zr5 335.37(8), Zr4 400.17(9), Zr4–Zr5 379.36(9), Zr6 395.64(9), Zr1–O1 220.5(4), Zr1–O2 222.5(4), Zr1–O3 206.9(4), Zr1–O4 213.8(4), Zr1–O5 218.7(4); Zr2–O1 209.8(4), Zr2–O5 204.5(4), Zr3–O1 197.7(4), Zr3–O2 202.6(4), Zr4–O3 205.1(4), Zr4–O2 208.5(4), Zr5–O3 201.9(4), Zr5–O4 209.3(4)	Zr1–Zr3 330.13(8), Zr1–Zr6 332.61(8); Zr5–Zr6 396.01(9),	Zr1– Zr3– Zr2–	Zr1–Zr2 361.48(5), Zr2–Zr2 331.73(6), Zr1–O1 210.62(18), Zr2–O1 213.1(2), Zr2–O1' 203.53(19)
μ ₁ - SOCCH ₃	Zr4–O08 229.3(4), O093 222.4(16), Zr4–O10 230.1(4); Zr4–S093 267.5(9), O04 224.4(4), Zr2–O031 230.7(8), O06 223.7(4), Zr5–O11 226.5(4), Zr5–O12 226.8(5), Zr6–O14 221.7(5), Zr6–O15 223.9(5); Zr3–S05 269.20(16), Zr3–S06 267.63(17), Zr5– S11 269.95(17), Zr5–S12 272.85(18), Zr6–S14 271.76(18), Zr6– S15 270.24(18), Zr5–O10 271.5(4)	Zr4–O091 224.1(9), Zr4–S08 265.87(16), Zr4–S10 276.03(17), Zr3–O05 224.1(4), Zr2–S04 271.61(17),	Zr4– Zr4– Zr2– Zr3– Zr2–	Zr1–O2 224.3(2), Zr1–O3 224.7(2), Zr2–O5 224.5(2), Zr2–O6 224.6(2); Zr1–S2 270.11(9), Zr1–S3 268.56(8), Zr2–S5 266.76(8), Zr2–S6 267.35(8)
μ ₂ - SOCCH ₃	Zr1–O01 209.2(4), S01 274.66(17), Zr2–S02 281.63(16)	Zr1–O02 208.0(4),	Zr2–	Zr2–O4 234.13(19), Zr2–S4 276.40(8), Zr1–O4 228.6(2)
μ ₁ - (H)OnBu	Zr3–O071 222.0(8), Zr3–O075 217.9(10)			Zr1–O11 187.2(2)
μ ₂ - OOCCH ₃	Zr5–O131 218.9(5), Zr6–O132 217.4(4)			

▪ **ALLEGATO A2-Ossotocluster Hf₄.**

Tabella 1. Riassunto dei dati cristallografici della struttura Hf₄.

	Hf₄
Formula	C ₃₆ H ₇₂ O ₁₄ S ₆ Hf ₄
Peso formula	1635.26
Temperatura, K	150(2)
Sistema cristallino	Monoclino
Gruppo spaziale	P2 ₁ /c
<i>a</i> , pm	14.678(2)
<i>b</i> , pm	22.423(2)
<i>c</i> , pm	8.594(1)
β , °	104.604(3)
<i>V</i> [Å ³]	2737.0(5)
<i>Z</i>	2
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.984
Lunghezza d'onda, Å	0.71073
Coefficiente di assorbim., mm ⁻¹	7.841
F(000)	1568
Intervallo <i>heta</i> per acquisiz. Dati / °	2.31-29.31
Intervalli di indice	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Riflessioni acquisite	33877
Riflessioni indipendenti	7040 [R(int) = 0.0244]
Complemento a <i>heta</i> = 29.31°	94.1 %
Correzioni di assorbimento	nessuna
Metodo di raffinamento	<i>Full matrix least squares</i> su F ²
Dati / restrizioni / parametri	7040 / 0 / 271
Bontà del <i>fit</i> su F ²	1.147
Indici R finali [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0564
Indici R (tutti i dati)	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0584
Max. differenza picco / buca, e Å ⁻³	1.250/-1.107

Tabella 2. Lunghezze di legame della struttura Hf₄ [Å].

Atomi 1,2	d 1,2 [Å]	Atom1 1,2	d 1,2 [Å]
Hf1—O1O ⁱ	2.061(2)	C1—C2	1.512(6)
Hf1—O1O	2.068(2)	S2—C3	1.696(4)
Hf1—O2B	2.100(3)	O2—C3	1.263(5)
Hf1—O1B	2.121(3)	C3—C4	1.488(6)
Hf1—O1	2.134(3)	S3—C5	1.702(5)
Hf1—O2	2.251(3)	O3—C5	1.265(6)
Hf1—S2	2.6862(10)	C5—C6	1.478(7)
Hf1—C3	2.825(4)	O1B—C11	1.439(5)
Hf1—Hf1 ⁱ	3.2995(4)	C11—C12	1.525(7)
Hf1—Hf2	3.3688(4)	C12—C13	1.531(7)
Hf1—Hf2 ⁱ	3.3950(4)	C13—C14	1.491(11)
Hf2—O3B	1.895(3)	O2B—C21	1.453(4)
Hf2—O1O	2.060(3)	O2B—Hf2 ⁱ	2.208(3)
Hf2—O2B ⁱ	2.208(3)	C21—C22	1.516(6)
Hf2—O1B	2.208(3)	C22—C23	1.518(6)
Hf2—O3	2.246(3)	C23—C24	1.529(8)
Hf2—S3	2.6867(11)	O3B—C31	1.408(6)
Hf2—S1	2.7039(12)	C31—C32	1.37(1)
Hf2—C5	2.822(5)	C32—C33	1.431(10)
Hf2—Hf1 ⁱ	3.3950(4)	C33—C34	1.33(1)
S1—C2	1.658(5)	O1O—Hf1 ⁱ	2.061(2)
O1—C2	1.271(5)		
Atom1 1,2,3	Angoli 1,2,3 [°]	Atomi 1,2,3	Angoli 1,2,3 [°]
O1O ⁱ —Hf1—O1O	73.92(11)	O3B—Hf2—S1	80.3(1)
O1O ⁱ —Hf1—O2B	73.41(10)	O1O—Hf2—S1	78.34(7)
O1O—Hf1—O2B	106.22(10)	O2B ⁱ —Hf2—S1	144.25(7)
O1O ⁱ —Hf1—O1B	110.2(1)	O1B—Hf2—S1	87.40(7)

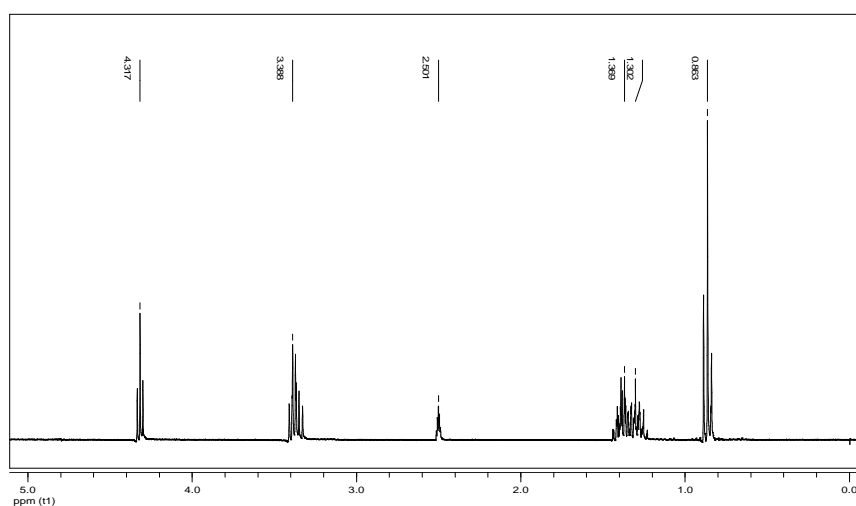
O1O—Hf1—O1B	75.02(10)	O3—Hf2—S1	73.93(9)
O2B—Hf1—O1B	176.38(10)	S3—Hf2—S1	135.63(4)
O1O ⁱ —Hf1—O1	140.24(10)	O3B—Hf2—C5	91.82(15)
O1O—Hf1—O1	80.11(10)	O1O—Hf2—C5	159.86(12)
O2B—Hf1—O1	85.90(11)	O2B ⁱ —Hf2—C5	115.28(12)
O1B—Hf1—O1	91.01(11)	O1B—Hf2—C5	86.60(12)
O1O ⁱ —Hf1—O2	135.46(10)	O3—Hf2—C5	25.87(13)
O1O—Hf1—O2	150.53(10)	S3—Hf2—C5	35.89(10)
O2B—Hf1—O2	88.35(10)	S1—Hf2—C5	99.76(10)
O1B—Hf1—O2	89.07(11)	O3B—Hf2—Hf1	140.76(10)
O1—Hf1—O2	75.46(10)	O1O—Hf2—Hf1	35.40(7)
O1O ⁱ —Hf1—S2	79.07(7)	O2B ⁱ —Hf2—Hf1	86.26(7)
O1O—Hf1—S2	139.88(7)	O1B—Hf2—Hf1	37.99(7)
O2B—Hf1—S2	93.53(8)	O3—Hf2—Hf1	116.74(9)
O1B—Hf1—S2	87.45(8)	S3—Hf2—Hf1	120.12(3)
O1—Hf1—S2	136.96(8)	S1—Hf2—Hf1	79.28(3)
O2—Hf1—S2	61.52(8)	C5—Hf2—Hf1	124.47(10)
O1O ⁱ —Hf1—C3	112.16(12)	O3B—Hf2—Hf1 ⁱ	98.61(11)
O1O—Hf1—C3	163.54(12)	O1O—Hf2—Hf1 ⁱ	34.54(7)
O2B—Hf1—C3	90.24(12)	O2B ⁱ —Hf2—Hf1 ⁱ	36.89(7)
O1B—Hf1—C3	88.53(12)	O1B—Hf2—Hf1 ⁱ	88.98(7)
O1—Hf1—C3	101.24(11)	O3—Hf2—Hf1 ⁱ	172.09(9)
O2—Hf1—C3	25.78(11)	S3—Hf2—Hf1 ⁱ	114.26(3)
S2—Hf1—C3	35.74(9)	S1—Hf2—Hf1 ⁱ	109.80(3)
O1O ⁱ —Hf1—Hf1 ⁱ	37.04(7)	C5—Hf2—Hf1 ⁱ	149.87(10)
O1O—Hf1—Hf1 ⁱ	36.88(7)	Hf1—Hf2—Hf1 ⁱ	58.393(9)
O2B—Hf1—Hf1 ⁱ	89.82(7)	C2—S1—Hf2	110.91(15)
O1B—Hf1—Hf1 ⁱ	93.07(7)	C2—O1—Hf1	138.9(3)
O1—Hf1—Hf1 ⁱ	111.87(7)	O1—C2—C1	114.7(4)
O2—Hf1—Hf1 ⁱ	172.30(8)	O1—C2—S1	128.0(3)
S2—Hf1—Hf1 ⁱ	111.16(2)	C1—C2—S1	117.3(3)

C3—Hf1—Hf1 ⁱ	146.80(9)	C3—S2—Hf1	76.60(14)
O1O ⁱ —Hf1—Hf2	92.78(7)	C3—O2—Hf1	103.4(2)
O1O—Hf1—Hf2	35.23(7)	O2—C3—C4	119.7(4)
O2B—Hf1—Hf2	141.13(7)	O2—C3—S2	118.4(3)
O1B—Hf1—Hf2	39.85(7)	C4—C3—S2	121.8(4)
O1—Hf1—Hf2	82.35(8)	O2—C3—Hf1	50.80(19)
O2—Hf1—Hf2	123.66(8)	C4—C3—Hf1	170.1(3)
S2—Hf1—Hf2	119.89(3)	S2—C3—Hf1	67.66(13)
C3—Hf1—Hf2	128.36(10)	C5—S3—Hf2	76.38(17)
Hf1 ⁱ —Hf1—Hf2	61.200(6)	C5—O3—Hf2	103.4(3)
O1O ⁱ —Hf1—Hf2 ⁱ	34.52(7)	O3—C5—C6	119.3(5)
O1O—Hf1—Hf2 ⁱ	91.90(7)	O3—C5—S3	118.3(4)
O2B—Hf1—Hf2 ⁱ	39.14(7)	C6—C5—S3	122.4(4)
O1B—Hf1—Hf2 ⁱ	144.48(7)	O3—C5—Hf2	50.8(2)
O1—Hf1—Hf2 ⁱ	119.61(8)	C6—C5—Hf2	169.2(4)
O2—Hf1—Hf2 ⁱ	114.40(8)	S3—C5—Hf2	67.73(16)
S2—Hf1—Hf2 ⁱ	81.74(3)	C11—O1B—Hf1	128.6(2)
C3—Hf1—Hf2 ⁱ	101.39(10)	C11—O1B—Hf2	127.9(3)
Hf1 ⁱ —Hf1—Hf2 ⁱ	60.407(7)	Hf1—O1B—Hf2	102.16(11)
Hf2—Hf1—Hf2 ⁱ	121.607(8)	O1B—C11—C12	112.1(4)
O3B—Hf2—O1O	107.43(13)	C11—C12—C13	112.9(5)
O3B—Hf2—O2B ⁱ	91.22(13)	C14—C13—C12	111.3(6)
O1O—Hf2—O2B ⁱ	71.19(10)	C21—O2B—Hf1	125.3(2)
O3B—Hf2—O1B	167.16(12)	C21—O2B—Hf2 ⁱ	129.7(2)
O1O—Hf2—O1B	73.32(10)	Hf1—O2B—Hf2 ⁱ	103.97(10)
O2B ⁱ —Hf2—O1B	100.98(10)	O2B—C21—C22	111.6(3)
O3B—Hf2—O3	88.85(14)	C21—C22—C23	111.7(4)
O1O—Hf2—O3	144.86(11)	C22—C23—C24	112.3(5)
O2B ⁱ —Hf2—O3	141.05(11)	C31—O3B—Hf2	164.8(5)
O1B—Hf2—O3	84.17(12)	C32—C31—O3B	116.6(7)
O3B—Hf2—S3	97.76(11)	C31—C32—C33	129.1(7)

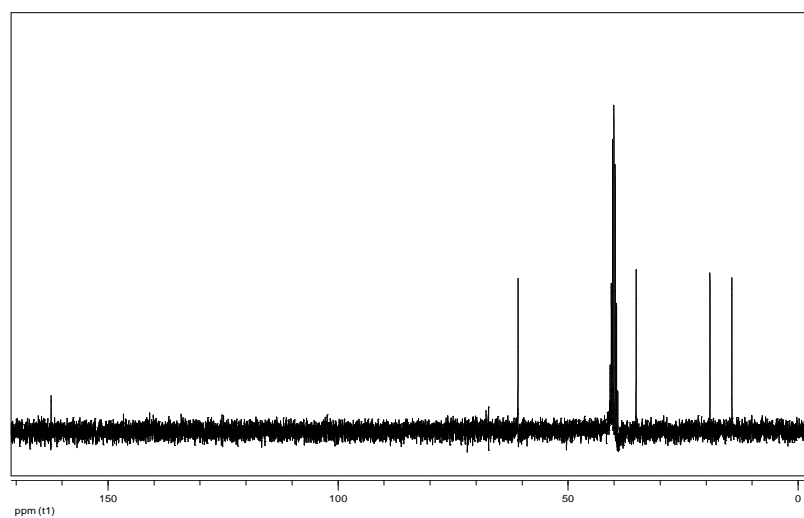
O1O—Hf2—S3	141.44(7)	C34—C33—C32	129.7(7)
O2B ⁱ —Hf2—S3	79.73(7)	Hf2—O1O—Hf1 ⁱ	110.94(11)
O1B—Hf2—S3	88.42(7)	Hf2—O1O—Hf1	109.37(11)
O3—Hf2—S3	61.71(9)	Hf1 ⁱ —O1O—Hf1	106.08(11)
(i) 1-x, 1-y, 1-z.			

Spettri ¹H, ¹³C NMR in C₆D₆: ALLEGATI A3-A14.

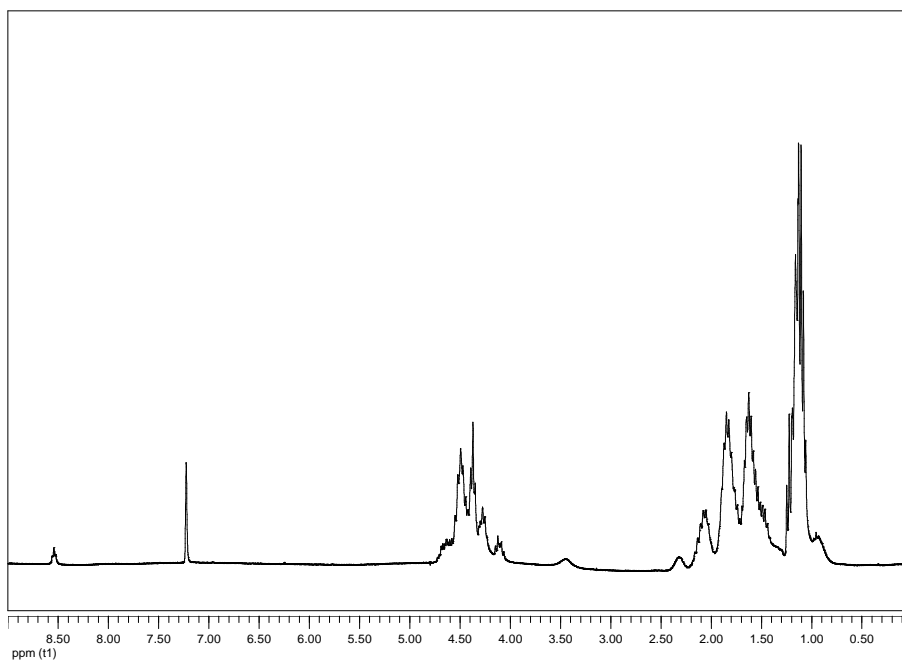
▪ ALLEGATO A3-¹H-NMR Zr(OBu)₄ 80% in BuOH



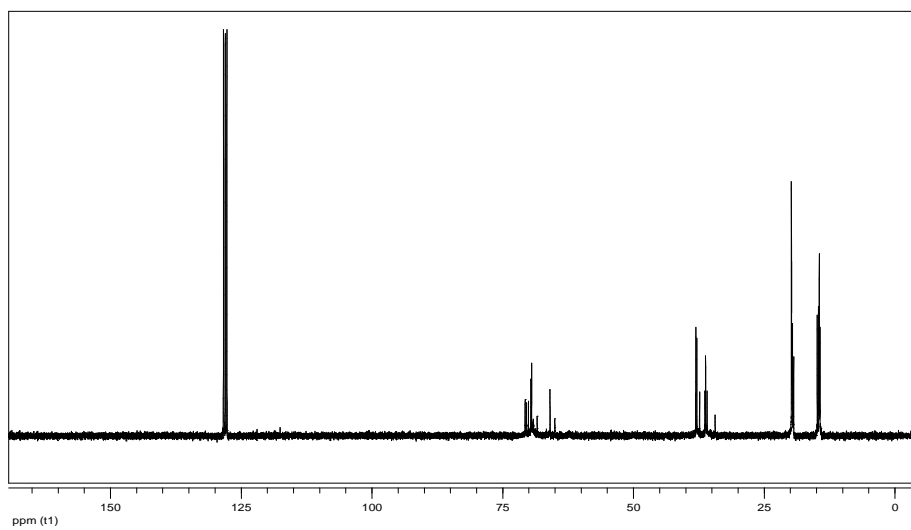
▪ ALLEGATO A4 ¹³C-NMR Zr(OBu)₄ 80% in BuOH



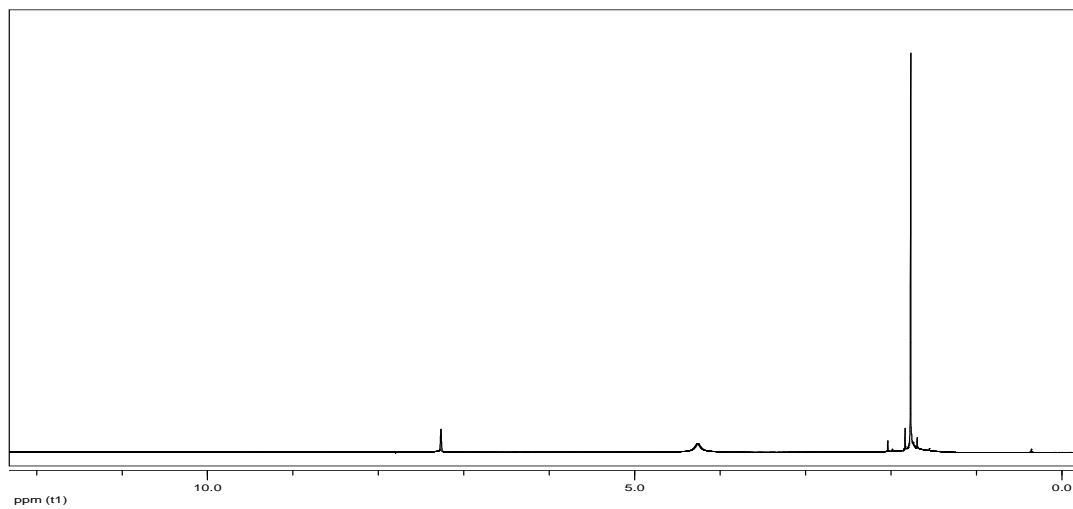
▪ ALLEGATO A5 $^1\text{H-NMR}$ $\text{Hf}(\text{OBu})_4$ 95% in BuOH



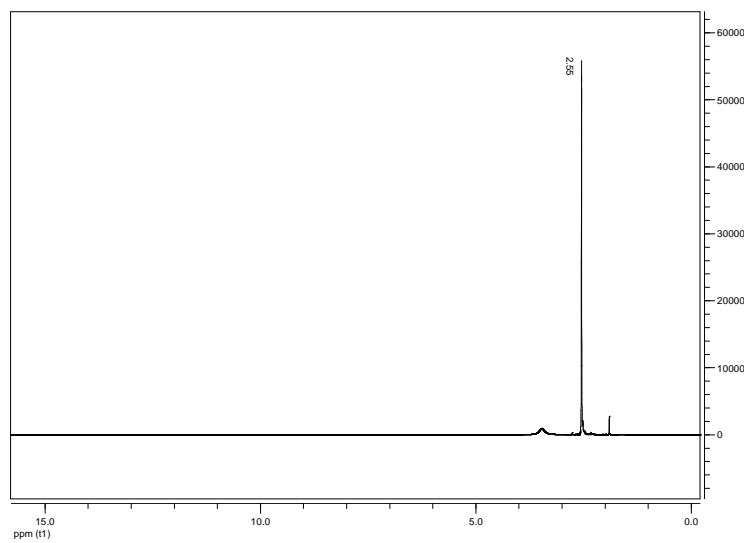
▪ ALLEGATO A6 $^{13}\text{C-NMR}$ $\text{Hf}(\text{OBu})_4$ 95% in BuOH



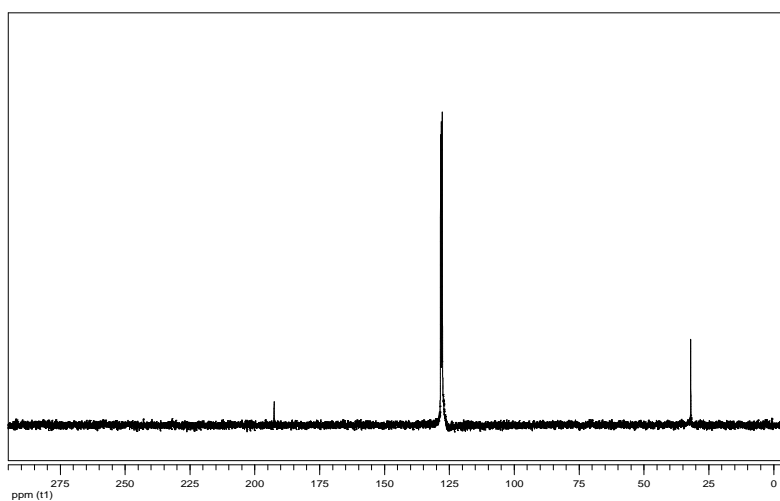
■ ALLEGATO A7 $^1\text{H-NMR}$ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$



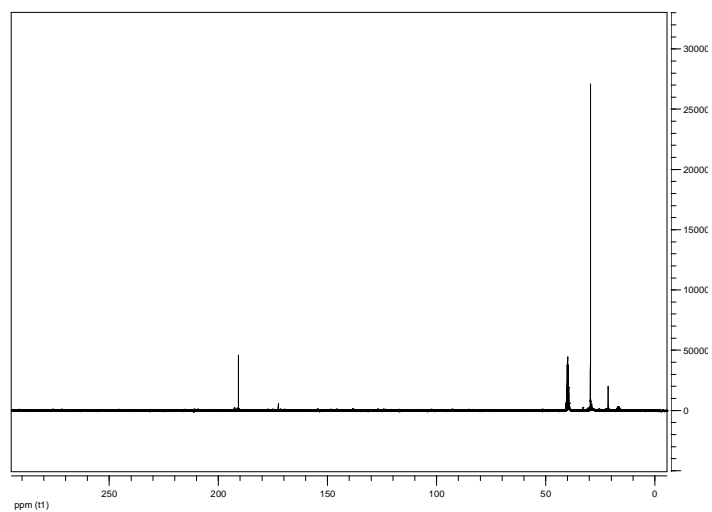
■ ALLEGATO A8 $^1\text{H-NMR}$ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$ / $\text{DMSO-}d_6$



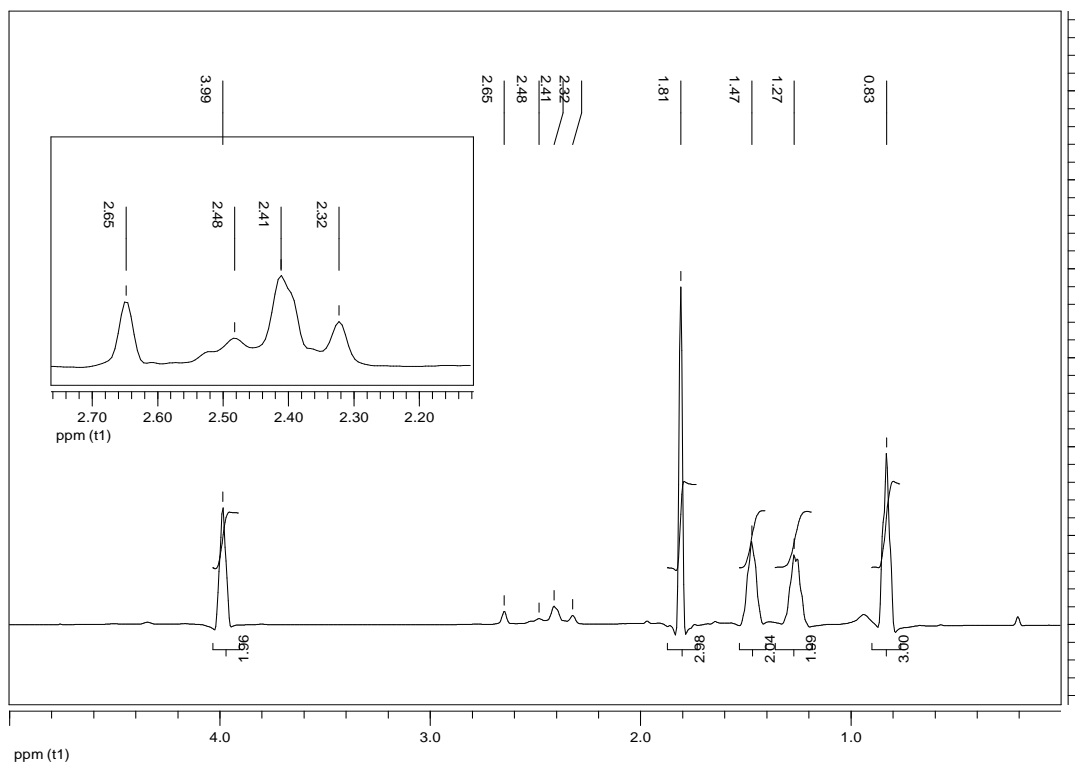
■ ALLEGATO A9: ^{13}C -NMR $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH}$



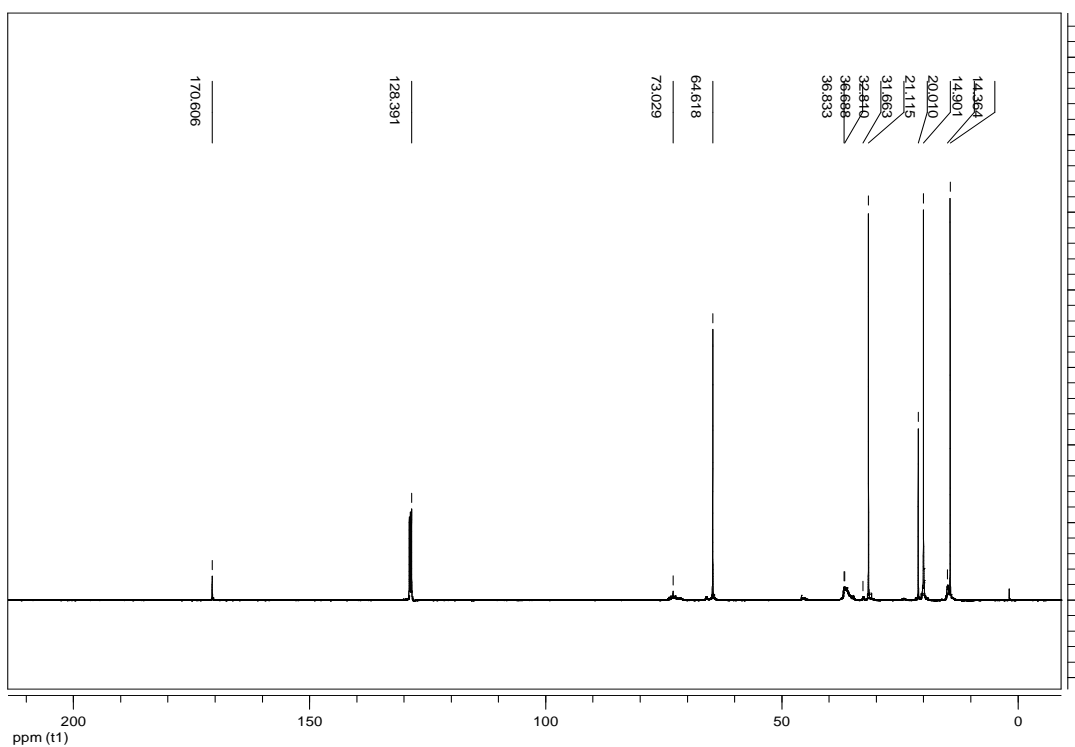
■ ALLEGATO A10 ^{13}C -NMR $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SH} / \text{DMSO-}d_6$



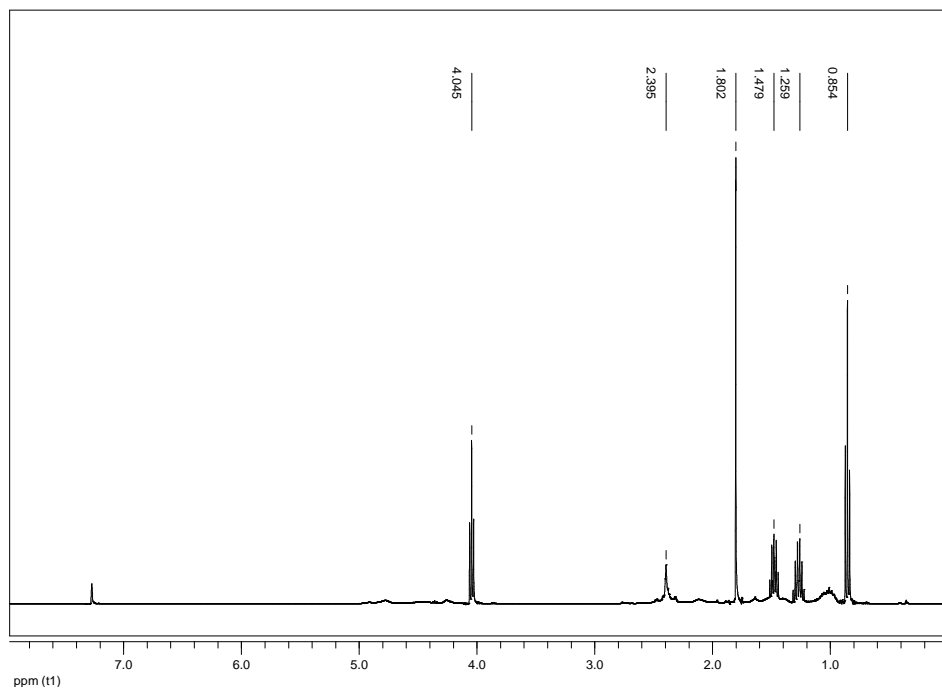
■ ALLEGATO A11: $^1\text{H-NMR}$ Zr_4 .



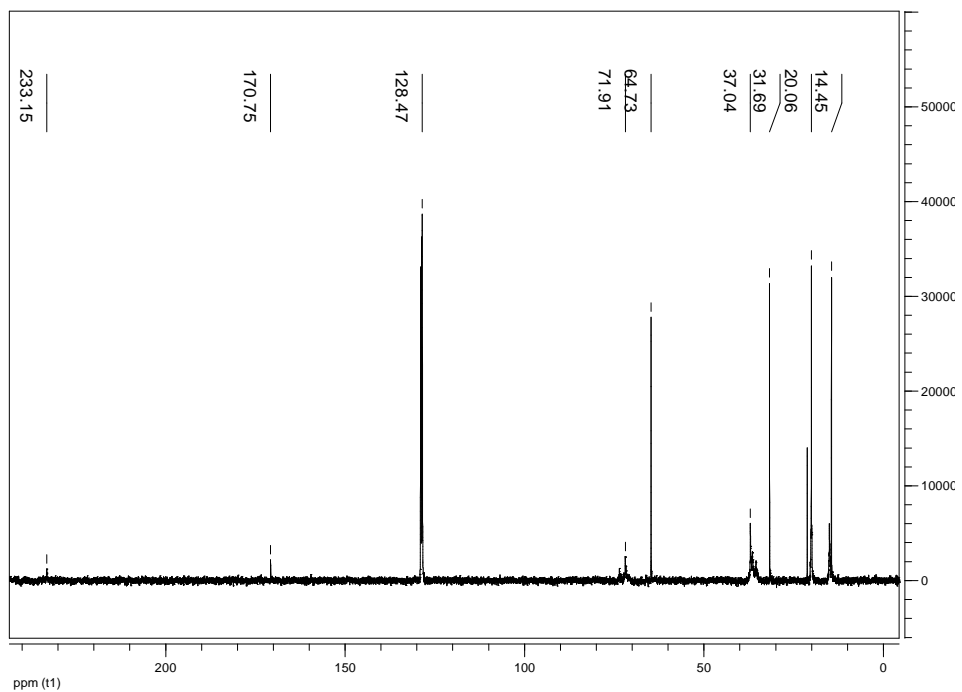
■ ALLEGATO A12: $^{13}\text{C-NMR}$ Zr_4 .



■ ALLEGATO A13: $^1\text{H-NMR}$ Hf_4 .



■ ALLEGATO A14: $^{13}\text{C-NMR}$ Hf_4 .



Bibliografia

Alzuet, G.; Ferrer, S.; Borràs, J.; Sorenson, R. J. *J. Inorg. Biochem.*, **1994**, 55 147.

Atkins, P.W. **1990** *Physical Chemistry – 4th Fourth edition*, ed. Oxford University Press, Oxford.

Bauer, M. *Investigation of alkoxide precursor solutions and homogeneous catalyzed reactions by X-ray absorption and multi-dimensional spectroscopy*, **2008**, Tesi di Dottorato, Facoltà di Chimica, Università di Stoccarda.

Bouchet, M.J.; Rendon, A.; Wermuth, C.G.; Goeldner, M.; Hirth, C. *J. Med. Chem.*, **1987**, 30, 2222.

Bonamico, M.; Dessy, G.; Fares, V.; Scaramuzza, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2594.

Bradley, D. C., **1962** *Inorganic Polymers*, eds. F.G.A. Stone and W.A.G. Graham, Accademic Press: New York, London.

Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Wardlaw, W. *J Chem. Soc.* **1952**, 2027.

Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Wardlaw, W. *J Chem. Soc.* **1952**, 4204.

Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Swanwick, J. D. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2025.

Bradley, D. C.; Carter, D. G.; *Canad J. Chem.* **1961**, 5020.

Bradley, D. C.; Holloway, C. E. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1163.

Bradley, D. C.; Holloway, C. E. *J. Chem. Soc., A* **1968**, 1316.

Briggs, D.; Seah, M. P. **1990** *Practical Surface Analysis - 2nd Ed.*, ed. J. Wiley & Sons: New York.

Camì, G. E.; González, M. L.; Sanz Ruiz, F.; Pedregosa, J. C. *J. Phys. Chem. Solids*, **2005**, *66* 936.

Carey, F. A.; Sundberg, R. J. **2000** *Advanced Organic Chemistry*, part A, 4th ed., Plenum Publ.: U.S.A..

Chufàn, E. E.; Pedregosa, J. C.; Baldini, O. N.; Bruno-Blanch, L. *Il Farmaco*, **1999**, *54* 383.

Chufán, E. E.; García-Granda, S.; Díaz, M. R.; Borràs, J.; Pedregosa, J. C. *J. Coord. Chem.*, **2001**, *54*, 303.

Coucovanis, D.; Hadjikyriacou, A.; Lester, R.; Kanatzidis, M.G. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3645.

Coucovanis, D.; Lester, R.; Kanatzidis, M.G.; Kessisoglou, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 8280.

Doeuff, S.; Dromzee, Y.; Taulelle, F.; Sanchez, C. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4439.

Edward, J.T.; Welch, G.; Wong, S.C. *Can. J. Chem.*, **1978**, *56*, 935.

Einstein, A. *Ann. Phys.*, **1905**, *17*: 132.

Ertl, G.; Küppers, J. **1985** *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany.

Ferrer, S.; Borrás, J.; Miratvilles, C. ; Fuentes, A. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 160.

Ferrer, S.; Borrás, J.; Miratvilles, C.; Fuentes, A. *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 206.

Ferrer, S.; Haasnoot, J. G.; De Graaf, R. A. G.; Reedijk, J.; Borrás, J. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 192, 129.

Fric, H.; Jupa, M.; Schubert, U. *Monatsh. Chem.* **2006**, 137, 1.

Gross, S. **2000** Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche (XIII Ciclo), Università degli Studi di Padova.

Gross, S.; Di Noto, V.; Kickelbick, G.; Schubert, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, 726, Q4.1.1-Q4.1.9.

Gross, S.; Kickelbick, G.; Puchberger, M.; Schubert, *Monatsh. Chem.* **2003**, 134, 1053.

Guha, *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, 44, 1510.

Hench, L. L.; West, J. K., *The Sol-Gel Process*, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33-72.

Ho, N. S.; Kim, G. N. *J. Heterocyclic Chem.*, **1993**, 30, 397.

Hoebbel, D.; Endres, K.; Reinert, T.A; Schmidt, H. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1994**, 364, 863.

Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Daniele, S. *C. R. Chim*, **2004**, 7, 521.

Iwahori, K.; Yamashita, I. *J. Phys.: conference series 61*, **2007**, 492.

Jupa, M.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 9, 1835.

Kageyama, H.; Murai, T.; Kanda, T.; Kato, S. *J Am Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2195.

Kato, S.; Kawahara, Y.; Kageyama, H.; Yamada, R.; Niyomura, O.; Murai, T.;

Kanda, T. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1262.

Kato, S.; **2005** *Chalcogenocarboxylic Acid Derivatives*, in *Top. Curr. Chem.*, 251-531.

Kickelbick, G.; Wiede, P.; Schubert, U. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 284, 1.

Kickelbick, G.; Schubert, U. *Monatsh. Chem.*, **2001**, 132, 13.

Kickelbick, G.; Feth, M. P.; Bertagnolli, H.; Puchberger, M.; Holzinger, S.; Gross, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1, 3892.

Klug, H.P.; Alexander, L.E. **1954** *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York.

Kniep, R.; Reski, H.D., *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 64, L83-L84.

Kogler, F. R.; Jupa, M.; Puchberger, M.; Schubert, U. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3133.

Krishnan, V.; Armelao, L.; Bertagnolli, H.; Bleiner, D.; Groenewolt, M.; Gross, S.; Sada, C.; Schubert, U.; Tondello, E.; Zattin, A. *Adv. Func. Mat.*, **2007** 17 1671.

Lin, S.-J.; Hong, T.-N.; Tung, J.-N.; Chen, J.-H. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3886.

Lu Tian, J.; Vittal, J. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, *6*, 822.

Morales, J.; Espinos, J.P.; Caballero, A.; Gonzalez-Elipse, A.R. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 7758.

Moraru, B.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *5*, 1295.

Moraru, B.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Trimmel, G.; Schubert, U. *Monats. Chem.*, **2003**, *132*, 993.

Mijatovic, I.; Kickelbick, G.; Puchberger, M.; G., Schubert, U. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 3.

Nakamoto, K. **1986** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic & Coordination Compound*, 4th Ed., Wiley Interscience Edition, New York.

Nyulaszi, L.; Varnai, P.; Veszpremi, T. *Theochem*, **1985**, *55*, 358.

Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium, **1975**, volume 3
Specialist Periodical Reports, (AA.VV.), The Chemical Society, London

Ortega, P. A.; Vera, L. R.; Campos-Vallette, M.; Fleming, G. D. *Spectr. Letters*, **1996**, *29*(3), 477.

Ortega, P. A.; Vera, L. R.; Guzman, M. E. *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 2949.

Ortega-Luoni, P.; Vera, L.; Astudillo, C.; Guzmàn, M.; Ortega-Lòpez, P. *J. Chil. Chem. Soc.*, **2007**, *1*, 52.

Puchberger, M.; Kogler, F.R.; Jupa, M.; Gross, S.; Fric, H.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3283.

Raman, C. V. *Proceedings of the Physical Society, London* **1930**, 42, 309.

Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature*, **1928**, 122, 169.

Sanchez, C.; In, M.J. *J. Non Cryst. Solids*, **1992**, 1, 147.

Santana, M.D.; Sàez-Ayala, M.; García, L.; Perez, J.; García, G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4628.

Schubert, U.; Hüsing, N. **2004** *Synthesis of inorganic materials*, Wiley-VCH, Weinheim

Schubert, U. *J. Mater Chem.*, **2005**, 15, 3701.

Schwab, J. J.; Lichtenhan, J.D.; Chaffee, K. P.; Mather, P. T.; Romo-Urbe, A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, 519, 21.

Silverstein, R.M.; Bassler, G.; Morill, T.C. **1963** *Spectrometric Identification of Organic Compound*, 5th Edition, John Wiley & Sons, New York.

Skoog, D.A.; Leary, J.J. **2000** *Chimica Analitica Strumentale*, EdiSES, Napoli.

Socrates, G., **2001**, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed., Wiley & Sons: Chippenham,.

Spijksma, H.J.M.; Bouwmeester, H.J.M.; Blank, D.H.A.; Kessler, V.G. (1994) *Appl. Phys. Lett.*, **65**: 2878.

Stout, G.H.; Jensen, L.H. **1989** *X-ray structure determination: a practical guide*, 2th Edition, John Wiley & Sons, New York.

Sumner, S.; Wadso, I. *Trans. Farad. Soc.*, **1957**, 53, 445.

Trimmel, G.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Schubert. U. *Appl. Organom. Chem.* **2001**, 15, 410.

Vittal, J.J., NG, M.T. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 8.5.

Voss, J. in: Patai S. (eds.) Supplement B, *The chemistry of carboxylic acid derivatives*, Wiley: New York, p.1021.

Wang, S.; Lin, X.; Wan, Y.; Yang, W.; Zhang, S.; Lu, C.; Zhuang, H. *Angew.Chem., Int.Ed.*, **2007**, 46, 3490.

Whiting, A.; Walton, S. *Org. Process Res. Dev.*, **2006**, 10(4), 846.

Yang, H.; Song, W.; Ji, J.; Zhu, X.; Sun, Y.; Yang, R.; Zhang, Z. *Appl. Surf. Sc.*, **2008**, 255, 2994.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti coloro che hanno contribuito a questo lavoro, supportandomi sempre nel modo migliore: vorrei iniziare dal mio relatore, il Professor Luciano Pandolfo, per i suoi consigli e la sua costante attenzione a che questo lavoro prendesse forma; ringrazio la Dottoressa Silvia Gross per l'energia e la vitalità della sua ricerca e della sua mente, che mi ha dato uno spunto di riflessioni continue e di opportunità al di sopra di quelle immaginate.

Ringrazio tutti coloro che hanno lavorato con me e per me in questo lungo (e non sempre facile!) percorso: le cristallografe Maria Bendova e Silvia Rizzato, senza le quali non sussisterebbe il cuore di questo lavoro; il Dottor Alfonso Venzo per le ore passate davanti all'NMR e a discutere spettri impossibili; il Dottor Massimiliano Rocchia per la collaborazione Raman sempre gentile e completa; la Dottoressa Marta Maria Natile per le analisi XRD; il dottor Matthias Bauer, per avermi aiutata e supportata nella mia "settimana amburghese". Ringrazio tutti coloro che mi hanno aiutata, consapevoli o no di avere fatto qualcosa per me e per questo lavoro.

E ora veniamo ai ringraziamenti più affettuosi...la mia famiglia sa quanto ha fatto e fa per me.. soprattutto nei periodi più "intensi" e difficili.. quindi un grazie con il cuore ai miei genitori, a mio fratello Riccardo e a mia sorella Chiara.. siete una squadra d'assalto fantastica nei momenti più difficili!

Ne approfitto per ringraziare Matteo, un chimico dall'animo giocoso e sensibile, che non manca mai di fare sentire la sua voce in ogni vicissitudine. Grazie di farmi ridere..

L'occasione è ghiotta per ricordare tutti coloro che mi vogliono bene e che mi hanno sostenuto in tutti questi mesi, ed anni di università. Nel timore di scordare qualcuno in sterili elenchi, un grazie enorme a tutti coloro a cui penso.