

## LAMBERTO MALATESTA

*rimarrà nella storia della chimica per essere stato uno dei grandi chimici che hanno prodotto una profonda trasformazione della scienza chimica.*

*È interessante al riguardo citare un passo dell'ultima conferenza tenuta da Malatesta a Milano il 27 ottobre 2004, di cui mi rimane il manoscritto con la dedica: "A Renato l'ultima manifestazione del "maestro" con affetto". In questa conferenza dal titolo: "I miei 50 anni di vita universitaria nell'Università degli Studi di Milano", riportata nelle pagine seguenti, Malatesta racconta l'origine delle sue ricerche fondamentali sui complessi isonitrilici dei metalli di transizione nei bassi stati di ossidazione. Scrive Malatesta: "Fu solo dopo la guerra, nel 1947, che venni a sapere che negli anni '40-'41 erano stati ottenuti in USA i sali  $K_4[Ni(CN)_4]$  e  $K_4[Pd(CN)_4]$  che rappresentavano il primo caso di composti ionici con il metallo centrale nello stato di ossidazione zero. Questo stato di ossidazione era stato considerato fino ad allora assolutamente improponibile, tanto da non essere attribuito al metallo neppure nei metalli carbonilici, a cui si assegnavano strutture fantasiose.*

*Il confronto tra  $Ni(CO)_4$  e  $K_4[Ni(CN)_4]$  indicava che i legami di CN- e CO avvengono mediante il doppietto libero sul carbonio, cioè che l'anione CN- si coordina in forma isonitrilica. Si poteva allora supporre che anche gli isonitrili organici RNC, comportandosi da leganti, avrebbero potuto, in analogia a CO e CN-, stabilizzare i bassi stati di ossidazione dei metalli di transizione.*

*È da questa ipotesi che è nata la linea di ricerca sulla stabilizzazione dei composti di coordinazione dei metalli di transizione nei bassi stati di ossidazione, che ha dato fama mondiale alla Scuola di Chimica Inorganica di Milano".*

*In questo breve ricordo si riscontra tutta l'immediatezza e linearità del pensiero chimico di Malatesta. Il coraggio e l'intuito dell'allora giovane Malatesta, che aveva poco più di trentacinque anni, nell'affrontare ricerche pionieristiche (senza alcun contributo di tecniche chimico-fisiche) deve essere oggetto di meditazione per i giovani ricercatori di oggi, che mostrano una profonda conoscenza dell'uso delle molteplici tecniche chimico-fisiche di caratterizzazione strutturale, ma tendono spesso ad applicare questa*

**I**l giorno 9 ottobre 2007 è scomparso all'età di novantacinque anni il professor Lamberto Malatesta, fondatore di una scuola di fama internazionale di Chimica Inorganica, annoverato fra quei grandi chimici che nel periodo 1940-'70 rivoluzionarono la Chimica Inorganica.

Infatti con le ricerche sui composti isonitrilici e fosfinici in bassi stati di ossidazione di Malatesta e della sua Scuola in Italia e sui metalli carbonilici di Hieber e della sua Scuola in Germania, i concetti di base della Chimica Inorganica divennero rapidamente obsoleti.

In quello stesso periodo Wilkinson, Nyholm e Chatt in Inghilterra e E.O. Fischer in Germania con le loro innovative ricerche nell'ambito della chimica metallorganica e dei complessi dei metalli di transizione con leganti organici delocalizzati, come i ciclopentadieni o gli areni, produssero una profonda discontinuità rispetto al tabù che divideva nettamente la chimica inorganica dei metalli di transizione da quella organica. Per la Chimica Inorganica, considerata allora secondaria rispetto all'impetuosa crescita della Chimica Organica, particolarmente nel campo delle sostanze naturali, si aprì così il rilancio.

Malatesta può essere inserito quindi di diritto nel novero di chi

cultura più che a privilegiare il senso del rischio e dell'inesplorato. Certamente Malatesta, laureato in Chimica Industriale a Milano nel 1935 e allievo di un chimico come Livio Cambi, dotato di un rarissimo intuito nel prevedere con dieci e più anni di anticipo i grandi temi dello sviluppo della chimica, aveva trovato nel "maestro", così estroverso ed impetuoso, lo stimolo del modello di ricercatore "coraggioso".

Non a caso, ancora prima di arrivare al grande tema dei complessi dei metalli di transizione, Malatesta, da solo o insieme a Cambi, ha prodotto lavori così innovativi da essere, considerando il momento, stupefacenti per l'anticipazione di temi fondamentali.

Mi riferisco alla preparazione e caratterizzazione dei primi complessi nitrosilici e alla scoperta del magnetismo variabile con la temperatura dei ditiocarbammati di ferro. Quest'ultimo lavoro è così fondamentale che ancora oggi i complessi metallici con intercrossing magnetico in funzione della temperatura sono oggetto di studio come materiali di interesse per le memorie magnetiche.

Ma ancora più rivoluzionari per la loro "temerarietà" appaiono i due lavori, pubblicati nel 1941 sulla Gazzetta Chimica italiana, sulla stabilizzazione per la prima volta dello stato di ossidazione trivalente del rame e dell'argento, una intuizione che verrà confermata solo dopo tre decenni da indagini strutturali. Stiamo parlando di un periodo, 1935-1942, quando Malatesta aveva meno di 30 anni.

Le intuizioni e le innovazioni prodotte da Malatesta non solo hanno generato una discontinuità nel pensiero chimico, ma hanno anche avuto in seguito una grande ricaduta nei più svariati settori. Per esempio nella sintesi organica, poiché oggi il chimico organico usa i complessi zerovalenti di palladio con le fosfine, scoperti da Malatesta negli anni Cinquanta, per catalizzare una serie di importanti reazioni di coupling oppure nel settore dei grandi cluster molecolari, oggetto di studio da parte di Malatesta e della sua Scuola, in particolare di Chini, oggi considerati i primi esempi di nanostrutture ben caratterizzate rilevanti per la moderna nanotecnologia delle particelle metalliche.

Ma il più grande merito di Malatesta è stato quello di aver fatto crescere una Scuola, a cui egli ha lasciato i più ampi spazi di libertà, così che i suoi allievi hanno potuto evolvere le loro ricerche in maniera autonoma, anche se inizialmente ispirati dal "maestro".

Oggi siamo arrivati alla quarta generazione di questa Scuola che partendo dal tema iniziale dei complessi dei metalli in bassi stati di ossidazione si è estesa alla catalisi sia omogenea sia eterogenea, alle nanostrutture e nanoparticelle metalliche, ai materiali per l'optoelettronica e la microelettronica, alla bioinorganica, alla chimica sperimentale e teorica delle superfici, alla chimica organometallica di superficie, allo studio strutturale e analitico dei beni culturali.

Questa ampia diversificazione in temi così diversi della sua Scuola è la conferma di quanto fosse liberale il "maestro".

Ma esiste anche un Malatesta meno conosciuto, ma altrettanto importante. Nell'ultima parte della sua attività universitaria egli infatti ha dedicato parecchio del suo tempo e del suo interesse a rappresentare la chimica italiana a livello internazionale (Presidente della Commissione per la nomenclatura della IUPAC) e a livello nazionale (due volte Presidente della Società Chimica Italiana, Presidente del Comitato delle Scienze Chimiche del CNR, nella qual veste lanciò il Progetto Finalizzato Chimica Fine e Secondaria, che ha avuto una importante ricaduta sulla ricerca chimica italiana).

Malatesta fu anche un didatta, ricordato dai suoi studenti per le famose distrazioni e per il suo senso di humor, ma particolarmente per l'infaticabile opera di autore di libri didattici, che in Italia hanno fatto crescere intere generazioni di chimici.

L'interesse per la scienza chimica non lo abbandonò mai. Novantenne tenne ancora una rubrica di highlights della ricerca chimica internazionale su La Chimica e l'Industria e si ricorda ancora la sua ultima conferenza plenaria dal titolo "I miei sessant'anni di chimica" al Congresso della Società Chimica Italiana tenutosi a Modena.

I suoi allievi lo ricordano con ammirazione, riconoscenza e affetto. È scomparso un grande scienziato che tanto ha dato alla scienza chimica; sarà difficile che l'eleganza del suo pensiero scientifico possa essere emulata.

Renato Ugo



## I MIEI CINQUANT'ANNI DI VITA UNIVERSITARIA NELL'UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

di *Lamberto Malatesta*

In Italia fiorirono sin dal passato celebri Università. Tra le maggiori e più antiche ricordo Bologna, Padova, Pisa e Pavia. Bologna fu la prima del mondo occidentale, ma ci interessa soprattutto Pavia, fondata nel 1361. Pavia ebbe un periodo particolarmente felice durante la dominazione austriaca di Maria Teresa e Giuseppe II con docenti insigni come Lazzaro Spallanzani, Lorenzo Mascheroni, Alessandro Volta, Vincenzo Monti e Ugo Foscolo e più tardi il premio Nobel Camillo Golgi.

Il ritardo dell'avvio a Milano di un sistema di formazione universitario fu dovuto essenzialmente alla vicinanza con Pavia, che possedeva le quattro facoltà tradizionali e che, dal 1500, aveva istituito due importanti collegi universitari, il Borromeo e il Ghisleri. È però da osservare che già molto prima della fondazione dell'Università, esistevano in Milano strutture di alta formazione, destinate in parte a confluire poi nel sistema universitario. Già nel 15° secolo, nella Ca' Granda, si svolgevano Attività di Preparazione alla Professione Medica e, nel 17° secolo, era stata creata una "Scuola Palatina" in cui insegnarono Giuseppe Parini e Cesare Beccaria.

Successivamente erano state fondate, nel 1791 la Scuola Superiore Veterinaria, nel 1863 l'Istituto Tecnico Superiore, che divenne poi l'attuale Politecnico, nel 1870 la Scuola Superiore di Agricoltura, nel 1902 l'Università Bocconi e infine nel 1921 l'Università Cattolica del Sacro Cuore.

*Conferenza tenuta il 27 ottobre 2004 presso l'Università di Milano*



L'Università degli Studi di Milano fu istituita solo nel 1924, su istanza dell'allora sindaco della città prof. Luigi Mangiagalli, che ne fu il primo Rettore.

Essa comprendeva quattro facoltà: Giurisprudenza, Lettere e Filosofia, Medicina e Chirurgia, Scienze. La Facoltà di Scienze conferiva lauree in Matematica, Fisica, Scienze Naturali e Chimica Industriale.

Il corso di laurea di Chimica Industriale iniziò in pratica in via Saldini nel 1926; esso poggiava interamente su due Istituti, quello di Chimica Generale, cui faceva capo il primo biennio, diretto dal 1926 al 1936 dal prof. Giorgio Renato Levi e successivamente, fino al 1953, dal prof. Umberto Sborgi e quello di Chimica industriale, cui faceva capo il successivo triennio, diretto dal prof. Livio Cambi fino al 1960; quest'ultimo comprendeva anche la cattedra di Impianti Chimici tenuta dal prof. Gino Bozza.

Gli altri insegnamenti venivano impartiti da qualificati docenti incaricati della Facoltà stessa, del Politecnico e di Agraria: tra essi vorrei citare Giulio Natta, Giovanni Polvani, Giuseppe Schiavinato, Leo Finzi, Maria Pastori e Roberto Piontelli, che mi furono, trent'anni più tardi, colleghi all'Accademia Nazionale dei Lincei.

Ricordo che allora un esame assai importante era la Chimica Analitica Qualitativa, che impegnava lo studente per circa 200 ore di laboratorio annue e che richiedeva l'esecuzione, senza errori, di un'analisi finale di una miscela di 8-10 sali inorganici. Considero che questo corso fosse essenziale per l'apprendimento "sul campo" della Chimica Inorganica. La sua totale eliminazione è

stata a mio avviso un grave errore.

Quando, nel 1935, fui assunto dal prof. Cambi come "sostituto di preparatore aggiunto", non esistevano le varie spettroscopie, ad eccezione di una vecchia apparecchiatura per il Visibile e l'UV, e neppure la microanalisi: anche le attrezzature erano scarse, la vetreria smerigliata una rarità, il vuoto ottenuto con pompe ad acqua, il tiraggio delle cappe affidato a una fiamma a gas.

Alcune mie prime ricerche, su vari argomenti, tra cui quelle sulle proprietà magnetiche dei ditiocarbammati di ferro e la sintesi di sali stabili di  $\text{Ag}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{3+}$ , furono da me eseguite come collaboratore di Cambi, oltre con il contributo di Pizzotti o di collaboratori occasionali, ma per la maggior parte personalmente, tanto che, quando, nel 1947, vinsi il Concorso Nazionale, più della metà delle pubblicazioni presentate erano a mio solo nome.

Va tenuto presente che, a causa della guerra, mi trovavo in un periodo in cui la maggior parte dei reagenti chimici era irripetibile e avevo a disposizione solo quelli presenti negli scaffali e i prodotti industriali che ci offriva la Montecatini.

Prima di progettare qualunque ricerca dovevo quindi verificare di avere a disposizione quanto necessario.

Per questa ragione, avendo la possibilità di preparare i composti di Grignard, e considerando che la determinazione del momento elettrico molecolare in soluzione permetteva di ottenere importanti informazioni sulla geometria molecolare, feci costruire, su mio disegno, l'apparecchiatura elettrica necessaria a questo scopo e preparai una serie di 16 composti organometallici del silicio, dello stagno e del piombo che sottoposi alla misura (Fig. 1).

Fu questa circostanza che diede luogo all'inizio della ricerca in chimica metallorganica nell'Istituto di Chimica Industriale.

Studiai successivamente le reazioni dei composti di Grignard con i solfuri di fosforo  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  e  $\text{P}_4\text{S}_3$  ottenendo tra l'altro i composti  $\alpha$  e  $\beta$ , difficilmente preparabili per altra via (Fig. 2, A e B).

$\text{SiEt}_4$	$\mu=0$	$\text{SiHEt}_3$	$\mu=0,50$
$\text{SiEt}_3\text{Ph}$	$\mu=0,7$	$\text{SiHPh}_3$	$\mu=0,66$
$\text{SiEt}_3\text{Cl}$	$\mu=2,0$	$\text{SiEt}_3\text{OH}$	$\mu=1,50$
$(\text{SiEt}_3)_2\text{O}$	$\mu=0,6$	$\text{SiPh}_3\text{OH}$	$\mu=1,45$
$\text{Et}_4\text{Sn}$	$\mu=0$	$\text{Et}_3\text{PbPh}$	$\mu=0,86$
$\text{Et}_3\text{SnPh}$	$\mu=0,5$	$\text{EtPbCl}_3$	$\mu=4,6$
$\text{Ph}_3\text{SnBr}$	$\mu=3,1$	$\text{EtPbBr}_3$	$\mu=4,9$
$\text{Ph}_3\text{SnOH}$	$\mu=2,0$	$\text{Ph}_3\text{PbOH}$	$\mu=2,4$

Fig. 1

Preparai successivamente il solfuro di silicio pensando erroneamente che interagisse con i composti di Grignard, ma ottenni risultati del tutto negativi.

Scopersi però che il solfuro di silicio può essere considerato un reagente estremamente utile per la sintesi organica per preparare le ammidi, le anidridi degli acidi e gli ortosilicati (Fig. 2, C-F).

La preparazione degli ortosilicati (Fig. 2 F), brevettata nel 1948 e ceduta poi alla Carbon and Carbide mi fruttò 1.500 dollari di allora. Va qui rammentato che, in conseguenza della guerra, dal 1940 a quasi tutto il 1946, oltre alle difficoltà dovute alla scarsità di reagenti e di apparecchiature, vi fu in Italia anche un'assoluta mancanza di informazione scientifica.

Fu perciò che solo nel 1947 venni a sapere che negli anni '40-'41 erano stati ottenuti in USA i sali



che rappresentavano il primo caso di composti ionici con il metallo centrale nello stato di ossidazione zero.

Questo stato di ossidazione era stato considerato però fino ad allora assolutamente improponibile, tanto da non essere attribuito al metallo neppure nei metallocarbonili, a cui si assegnavano strutture fantasiose. Il confronto tra  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  e  $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  indicava che i legami di  $\text{CN}^-$  e  $\text{CO}$  avvengono mediante il doppietto libero sul carbonio, cioè che l'anione  $\text{CN}^-$  si coordina in forma isonitrilica:



Si poteva allora supporre che anche gli isonitrili organici  $\text{RNC}$ , com-

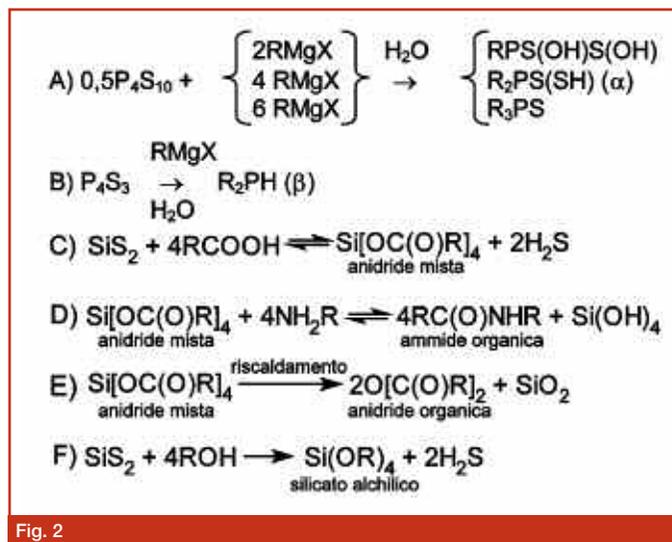


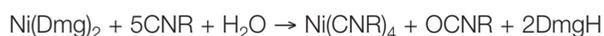
Fig. 2

portandosi da leganti, avrebbero potuto, in analogia a CO e CN<sup>-</sup>, stabilizzare i bassi stati di ossidazione dei metalli di transizione.

È da questa ipotesi che è nata la linea di ricerca sulla stabilizzazione dei composti di coordinazione dei metalli di transizione nei bassi stati di ossidazione, che ha dato fama mondiale alla Scuola di Chimica Inorganica di Milano.

Su questo argomento sono usciti due testi: Malatesta e Bonati, *Isonitrile Complexes of Metals*, Wiley and Sons, London, 1969; Malatesta e Cenini, *Zerovalent Compounds of Metals*, Academic Press, London, 1974.

Di fatto riuscii a preparare i composti tetraisonitrilici di nichel(0) semplicemente per azione degli isonitrili su sospensioni di nichel dimetilglossima in alcool

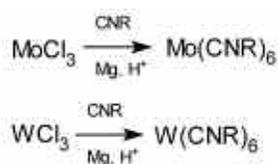


La facile ottenibilità dei derivati isonitrilici di nichel(0) mi indusse in seguito a considerare che una analoga reazione avrebbe potuto avvenire con gli elementi del 6° gruppo, che formano i molto stabili carbonili Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub> e W(CO)<sub>6</sub>.

Per il cromo una via estremamente semplice per la preparazione dei composti esaisonitrilici zerovalenti è la reazione tra acetato cromatico ed isonitrili arilici che dà luogo al disproporzionamento quantitativo:



La preparazione dei corrispondenti composti di Mo e W fu ottenuta da soluzioni dei rispettivi cloruri trivalenti in alcool assoluto in eccesso di isonitrile con polvere di magnesio:

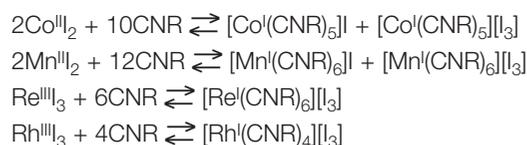


Del palladio, omologo del nichel, non si conoscevano composti con il metallo nello stato di ossidazione zero, all'infuori del sopraddetto K<sub>4</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>]; ancora oggi il carbonile di palladio corrispondente al nicheltetracarbonile non è noto.

Il fatto che nel nichel i composti isonitrilici aromatici fossero più stabili di quelli carbonilici mi fece ipotizzare che lo stesso potesse valere per il palladio(0). Tentai quindi con successo la preparazione dei derivati di palladio(0) con gli isonitrili con la reazione:



Dei metalli a numero atomico dispari, manganese e renio del gruppo 7, e cobalto, rodio e iridio del gruppo 9, i cui carbonili sono i dimeri Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Ir<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> non erano da attendersi i corrispondenti derivati isonitrilici zerovalenti ma, per ragioni elettroniche, quelli monovalenti, che furono di fatto preparati partendo dagli ioduri. È lo stesso ione I<sup>-</sup> che agisce da riducente dando iodio e quindi [I<sub>3</sub>]<sup>-</sup>:

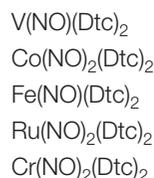


È da ricordare che fino ad allora nessun altro derivato di Co(I), Mn(I), Re(I) e Rh(I) era noto.

Ma la mia ricerca della stabilizzazione di bassi stati di ossidazione oltre agli isonitrili considerò anche i leganti NO e PR<sub>3</sub>.

Fino dagli anni Quaranta era noto che alcuni composti dei metalli di transizione in stato bivalente, tra cui V, Cr, Fe, Co, Ru, assorbono ossido di azoto, ma non era nota la composizione dei composti relativi.

Allora ero riuscito a preparare allo stato di purezza i loro ditiocarbammati nitrosilici semplicemente per azione di NO sui ditiocarbammati di questi metalli:



dove Dtc = [R<sub>2</sub>NC(S)S]<sup>-</sup>.

Avevo anche dimostrato allora, con la misura del momento dipolare, che il composto di cromo Cr(NO)<sub>2</sub>(Dtc)<sub>2</sub> esacoordinato si ottiene in forma *cis* (Fig. 3).

Il modo di coordinazione dell'ossido di azoto era, negli anni Quaranta, con-

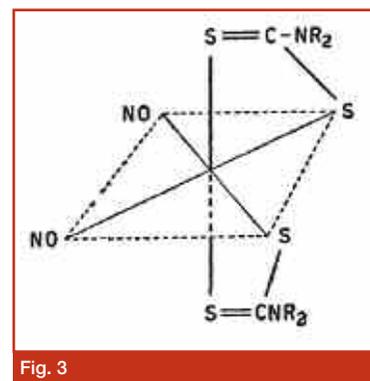
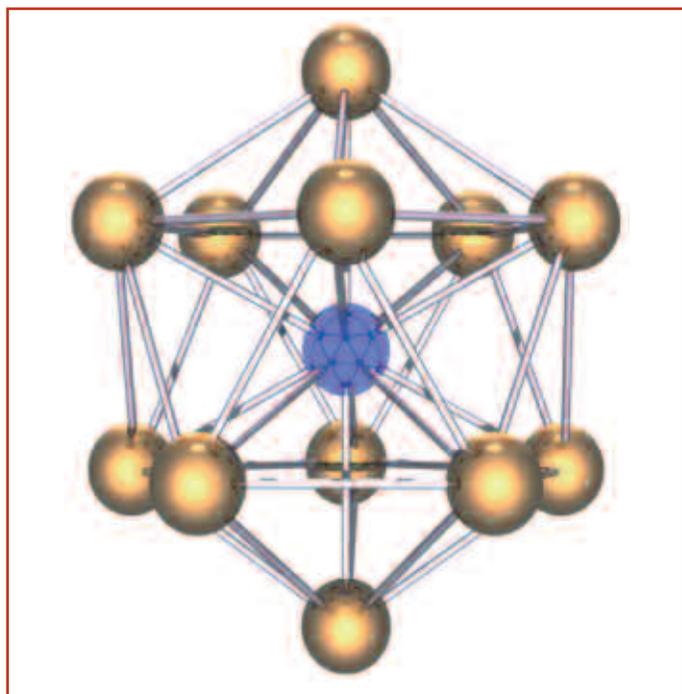
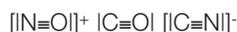


Fig. 3

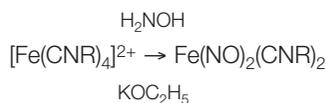
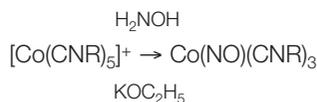


troverso, nel senso che esso veniva considerato da alcuni come NO neutro, da altri come NO<sup>+</sup> o come NO<sup>-</sup>.

Già nei primi anni Cinquanta, era risultato che nella maggior parte dei casi esso deve essere considerato come NO<sup>+</sup>, isostero a CO e CN<sup>-</sup>:



Potei allora prevedere che, come esistono composti carbonilisonitrici, così si dovessero poter ottenere composti nitrosil-isonitrici. Usando come agente nitrosilante e nello stesso tempo riducente l'idrossilammina in soluzione di etanolato di potassio, ottenni i seguenti composti:



In essi, se si considera l'NO formalmente legato come NO<sup>+</sup>, i due metalli assumono rispettivamente gli stati di ossidazione (-I) nel cobalto e quello (-II) nel ferro.

Negli anni Cinquanta la scuola di J. Chatt, in Inghilterra, aveva

dimostrato che l'ossido di carbonio di Ni(CO)<sub>4</sub> poteva essere spostato, anche completamente, da derivati di fosforo(III) con il fosforo legato a sostituenti di alta elettronegatività, ottenendo, tra l'altro, Ni<sup>0</sup>(PCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub> e Ni<sup>0</sup>(PCl<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P(OR)<sub>3</sub>.

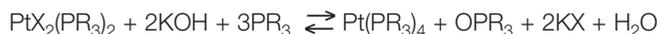
Il fatto che il legame metallo-fosforo, in questi composti, apparisse più stabile di quello metallo-CO mi indusse allora a tentare la preparazione del corrispondente derivato di palladio(0). In mancanza del carbonile di palladio, lo ottenni partendo dal derivato isonitrico di palladio(0) mediante la reazione di scambio:



con R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p* e *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.

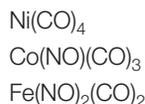
Fu un risultato importante in quanto il nuovo composto era il corrispondente, totalmente sostituito con fosfine, dello sconosciuto tetracarbonile di palladio.

L'estensione di questa ricerca al platino risultò a questo punto ovvia e fu messa a punto la reazione:



L'esistenza di derivati di platino(0), mai prima osservata, era apparsa allora così straordinaria, da indurre Nyholm a contestare i miei risultati su *Nature*, asserendo che quei composti fossero da considerarsi idruri di Pt(II). Nyholm aveva la fama di essere il miglior chimico inorganico inglese e collaborava con J. Lewis, oggi socio straniero dell'Accademia dei Lincei. Riuscii tuttavia a dimostrare l'esattezza dei miei risultati, in collaborazione con l'allora giovanissimo Ugo. La trasformazione di essi negli idruri esaminati da Nyholm avveniva di fatto in seguito a una lenta reazione con acqua del composto zerovalente originario.

Queste ricerche, con i leganti a base di fosforo(III), furono estese al nitrosilcarbonili di cobalto e di ferro, isostero del nicheltetracarbonile:



ottenendo completa sostituzione nel caso del ferro e sostituzione parziale nel caso del cobalto:



Nel 1954, a seguito del pensionamento del professor Sborgi, ero

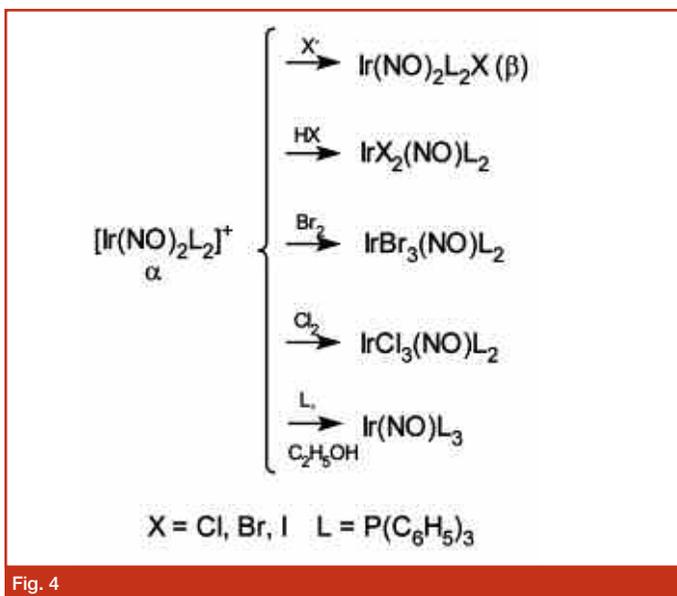
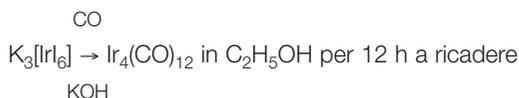
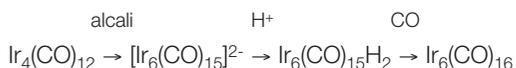


Fig. 4

stato trasferito alla direzione dell'Istituto di Chimica Generale, diventato poi Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica e infine Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica. Il numero dei miei collaboratori aumentò, particolarmente negli anni Sessanta. Le ricerche di cui continuai a interessarmi direttamente riguardarono la chimica dell'iridio con CO e NO come leganti, fino ad allora poco studiata, e in grado minore quella del renio e dei cluster fosfinici dell'oro. Il risultato più importante, ottenuto da me e Angoletta, fu di trovare un metodo di preparazione a bassa temperatura di  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ :



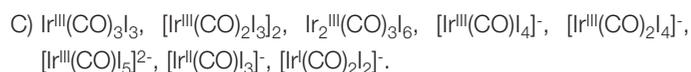
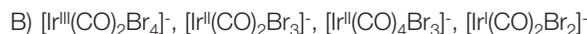
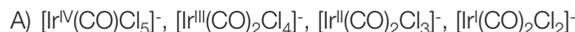
e di ottenere con sodio gli idruri anionici  $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{11}]^-$  e  $[\text{HIr}_4(\text{CO})_{10}]^-$ . Da questi ultimi, sempre per azione di sodio in tetraidrofurano in atmosfera di CO, e successivo trattamento con ioni  $\text{H}^+$ , fu ottenuto infine il nuovo cluster  $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$  secondo le reazioni:



che completa la serie  $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$  e che venne utilizzato da Chini e dal suo gruppo per ottenere nuovi cluster di iridio a più elevata nuclearità.

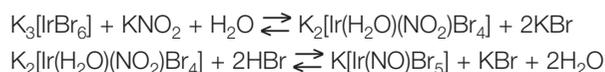
Inoltre, per riduzione con sodioboridruro, furono da noi preparati i nuovi idruri trifenilfosfinici seguenti:  $\text{H}_3\text{IrL}_3$ ,  $\text{HIr}(\text{CO})\text{L}_3$ ,  $\text{HIr}(\text{CO})\text{L}_2$

con  $L = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , *cis*- $\text{H}_3\text{IrL}_3$ , *trans*- $\text{H}_3\text{IrL}_3$  con  $L = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  e una serie di 16 alogenocarbonili, prima non noti:

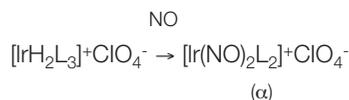


Dell'iridio, prima delle nostre ricerche, non erano noti composti nitrosilici.

Il primo fu da noi preparato con le reazioni di seguito riportate:



Il composto nitrosilico  $\text{K}[\text{Ir}(\text{NO})\text{Br}_5]$  rappresentò il primo caso in cui il legante  $\text{NO}^+$  è coordinato ad un metallo nello stato di ossidazione III. Un composto iridionitrosilico sostituito con la trifenilfosfina L fu ottenuto con la reazione con l'ossido d'azoto:



Da questo composto a fu preparata la serie di composti nitrosilici della Fig. 4.

In quegli anni con Freni preparammo i primi complessi trifenilfosfinoiridurici del renio,  $\text{H}_5\text{ReL}_3$ ,  $\text{H}_5\text{ReL}_2$ ,  $\text{H}_3\text{ReL}_4$ ,  $\text{H}_3\text{ReL}_2$  (con  $L = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), di cui nessuno era noto.

L'ultima importante ricerca affrontata negli anni '65-'75 riguarda i cluster di oro con le fosfine aromatiche.

Considerando infatti che il platino e il palladio, che non danno composti tetracarbonilici, formano invece composti stabili zerovalenti con le fosfine e che l'oro allo stato gassoso si presenta in parte in forma di molecola  $\text{Au}_2$ , nella quale il legame Au-Au è dello stesso ordine di grandezza di quello Br-Br nella molecola del bromo, abbiamo ritenuto che il composto ipotetico  $\text{Ph}_3\text{PAu-AuPPh}_3$  dovesse essere ottenibile e perciò abbiamo sottoposto vari derivati monovalenti di oro con fosfine a una serie di reazioni di riduzione in condizioni diverse.

Tuttavia la natura polimerica dei composti ottenuti richiese che se ne stabilisse la struttura mediante i raggi X.

Lo sviluppo di questo settore particolarmente innovativo fu soprat-

tutto possibile per la collaborazione con la scuola di strutturistica chimica di Scatturin e Bellon, che avevo chiamato a Milano nel corso degli anni Sessanta. Questi composti risultarono essere cluster con almeno sei atomi d'oro che si possono considerare in parte come Au(0) e in parte minore come Au<sup>+</sup>. Usando la trifenilfosfina o la tris(*p*-clorofenil)fosfina e partendo dai composti XAuL, dove X = Cl, Br, CN, CNS, i composti avevano struttura corrispondente a Au<sub>1-7</sub>X<sub>3</sub> rossi, non ionici e stabili all'aria, in cui X = I, CN, CNS e L = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Operando in assenza di ioni di tipo alogenidrico e in presenza di anioni non coordinanti An<sup>-</sup>, si ottengono con le stesse fosfine i composti:



Di questi tre cluster le strutture sono state determinate, quella del primo dalla scuola di Mason in Inghilterra e quelle degli altri due dalla scuola di Scatturin e Bellon a Milano e sono riportate in Fig. 5.

Questi cluster di oro sono stati l'inizio di un'ampia ricerca a livello internazionale, sia sperimentale sia teorica, che è arrivata oggi

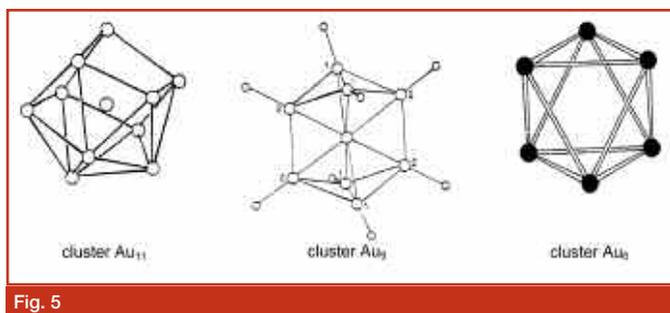


Fig. 5

alla caratterizzazione di maxicluster molecolari con più di cento atomi d'oro.

Durante questo secondo periodo della mia attività, e successivamente fino ad oggi, nel Dipartimento sono state condotte da parte di docenti e ricercatori, alcuni dei quali miei collaboratori che non ho potuto citare, validissime ricerche indipendenti, che spesso si sono ispirate allo spunto iniziale della stabilizzazione dei bassi stati di ossidazione. La validità e la modernità di queste ricerche, che stanno affrontando settori come la catalisi, i nuovi materiali, le superfici, la bioinorganica, mi inducono a ritenere che questa scuola resterà nel futuro un punto di riferimento per la chimica italiana e internazionale.

