



IACOPO CIABATTI, CRISTINA FEMONI, MARIA CARMELA IAPALUCCI, STEFANO ZACCHINI  
DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI",  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA  
IACOPO.CIABATTI2@UNIBO.IT

# SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI "CHINI CLUSTER": QUATTRO DECADI DI RICERCA VERSO LA COMPrensIONE DEL NANOMONDO

*Sulla base delle loro uniche proprietà strutturali, i "Chini Clusters" rappresentano una pietra miliare nella chimica dei composti carbonilici. Con questo personale contributo, vengono ripercorsi gli eventi più rappresentativi della loro caratterizzazione strutturale per opera del prof. Giuliano Longoni in occasione del suo pensionamento.*

Da sempre, la chimica dei composti carbonilici riveste un ruolo di primo piano nel campo dell'industria, della catalisi, nell'evoluzione delle teorie di legame e del conteggio elettronico, presentando risposte che hanno dato luce a nuovi scenari e quindi nuove domande. Una chimica multidisciplinare che si colloca tra la scienza dei materiali e quella molecolare. Storicamente l'accrescimento della nuclearità di questi oggetti molecolari ha permesso di raggiungere dimensioni nanometriche entrando di diritto a far parte del mondo delle nanoscienze e delle nanotecnologie [1]. In effetti, un nanocluster carbonilico può essere descritto semplicemente come una nanoparticella perfettamente monodispersa che, nel caso dei composti carbonilici, è stabilizzata da monossido di carbonio [2].

I primi studi sistematici sulla chimica dei cluster carbonilici sono stati condotti dal gruppo di ricerca di Jack Lewis (1928-2014) e da quello di Paolo Chini (1928-1980) [3]. Le due attività di ricerca non si sovrapponevano sia a causa delle diverse tecniche di sintesi che nella scelta dei metalli di transizione impiegati. Infatti, mentre a Milano si sintetizzavano

principalmente cluster carbonilici anionici a base di nichel, platino, cobalto e rodio, a Cambridge la ricerca si concentrava sullo studio di cluster neutri di osmio e rutenio. Ci fu una naturale spartizione della tavola periodica.

Per quanto concerne il gruppo di Chini, lo studio dei cluster di platino rappresenta uno dei risultati scientifici di maggior prestigio, il fiore all'occhiello in risposta agli interessanti risultati maturati nell'ambito dei cluster di osmio del gruppo inglese. Al centro di questi studi si poneva la caratterizzazione chimica e strutturale dei  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n=1-10$ ) generalmente menzionati come "Chini cluster" in onore al fondamentale contributo dello scienziato (Fig. 1). Ancora oggi questi oggetti molecolari costituiscono il cuore della chimica dei cluster carbonilici di platino infatti, da un punto di vista sintetico, non rappresentano solo un punto di arrivo, ma anche il prodotto di partenza per la sintesi di altri cluster tridimensionali-globulari come  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{26}(\text{CO})_{32}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ . L'elevata nuclearità porta ad un'incipiente metallizzazione che può essere quantificata stimando il gap HO-

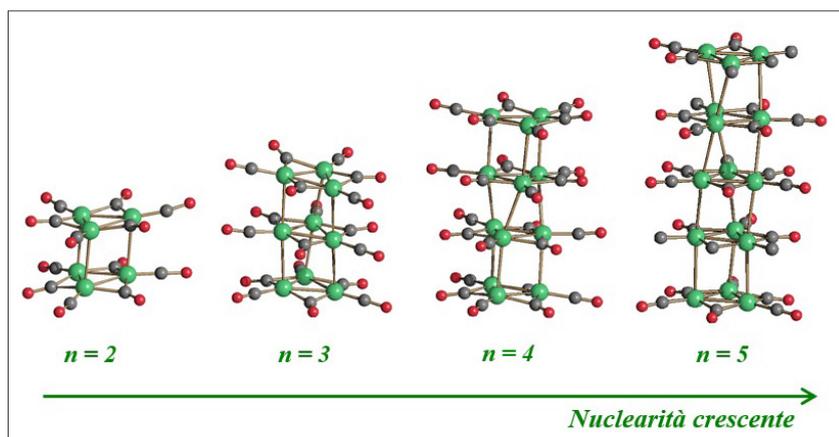


Fig. 1 - Struttura molecolari delle specie  $[\text{Pt}_n(\text{CO})_n]^{2-}$  ( $n=2-5$ ) disposte in ordine di nuclearità crescente

soltanto degli addetti ai lavori ma anche quella di scienziati attivi nel campo della catalisi [4], dello studio delle proprietà di emissione [5] e del dinamismo molecolare in soluzione [6]. Infine, oltre al loro semplice utilizzo come precursori di nanoparticelle [2], le proprietà di auto-assemblaggio sono state utilizzate, mediante litografia-soft, per la fabbricazione di fili di platino conduttivi di dimensione sub-micrometrica [7]. La loro valenza interdisciplinare ha quindi acceso l'interesse di ricercatori appartenenti a differenti ranghi della scienza favo-

rendo un dibattito costruttivo senza eguali in questo campo. Le difficoltà incontrate nella loro caratterizzazione strutturale sono comuni al resto della famiglia dei composti carbonilici di platino. In effetti, nonostante le evidenze spettroscopiche all'infrarosso indichino la presenza di dozzine di composti, nel

MO-LUMO mediante studi elettrochimici. L'appellativo di nano-condensatore molecolare deriva quindi dalla proprietà di multivalenza in concomitanza con le dimensioni nanometriche [1]. Lo studio dei "Chini cluster" rappresenta un risultato scientifico di grande interesse che, alla luce delle loro peculiari proprietà, ha attratto l'attenzione non

rendo un dibattito costruttivo senza eguali in questo campo. Le difficoltà incontrate nella loro caratterizzazione strutturale sono comuni al resto della famiglia dei composti carbonilici di platino. In effetti, nonostante le evidenze spettroscopiche all'infrarosso indichino la presenza di dozzine di composti, nel

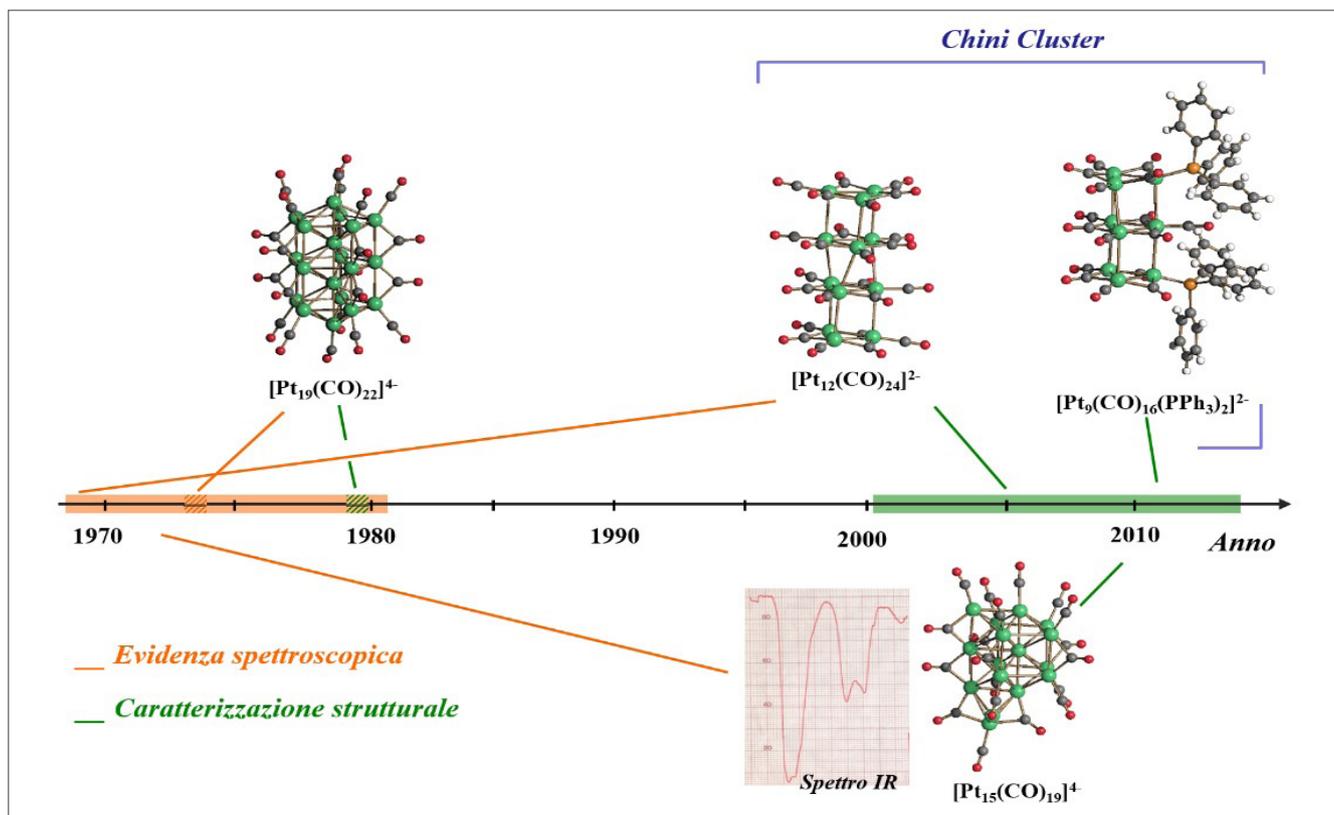


Fig. 2 - Divario temporale che intercorre tra la prima evidenza spettroscopica di un cluster carbonilico di platino e la sua definitiva caratterizzazione strutturale. Vengono riportate le strutture molecolari di due cluster tridimensionali-globulari di platino quali  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{19}]^{4+}$  e  $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$  e due esempi di "Chini cluster" come  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ . Di fianco alla struttura molecolare del cluster  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{19}]^{4+}$  è riportato il relativo spettro infrarosso registrato da G. Longoni nel 1973 presso il laboratorio di ricerca di L.F. Dahl

caso dei cluster tridimensionali di platino, il numero delle specie chimiche ad oggi caratterizzate risulta essere abbastanza modesto se paragonato con quello di altre famiglie omo-metalliche. Ciò che colpisce è il grandissimo ritardo che intercorre tra la prima osservazione sperimentale di una nuova specie chimica e la sua definitiva caratterizzazione strutturale a conferma della loro "riluttanza ad ogni forma di collaborazione" (Fig. 2). Tali difficoltà hanno contribuito a rendere ancor più avvincente lo studio di questi oggetti molecolari che qui ripercorriamo nei suoi momenti più rappresentativi.

Il primo contatto di Chini con i composti carbonilici di platino si registra nel 1965 quando, dopo una lunga meditazione decide di dimettersi da Eni riaffacciandosi al mondo accademico con una posizione di post-dottorato sotto la supervisione di Joseph Chatt (1914-1994) dell'Università di Sussex. Durante il soggiorno in Inghilterra condusse prove vertenti la sintesi e la caratterizzazione di composti carbonilici di platino stabilizzati da fosfine terziarie. Alla fine del medesimo anno tornò in Italia rivestendo il ruolo di professore incaricato in Chimica organometallica presso l'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Milano, allora diretto da Lamberto Malatesta (1912-2007). Da qui iniziarono gli studi sui cluster carbonilici supportati da una serie di fruttuose collaborazioni con scienziati di caratura internazionale, quali Vincenzo Albano e Lawrence F. Dahl per gli studi strutturali di diffrazione a raggi X su cristallo singolo e Brian T. Heaton per gli esperimenti NMR. Uno dei primi studi condotti riguarda la messa a punto di una selettiva via di sintesi del  $Pt_3(CO)_3L_3$  (L = fosfina trisostituita) investigando sulla reazione di riduzione con metalli alcalini a

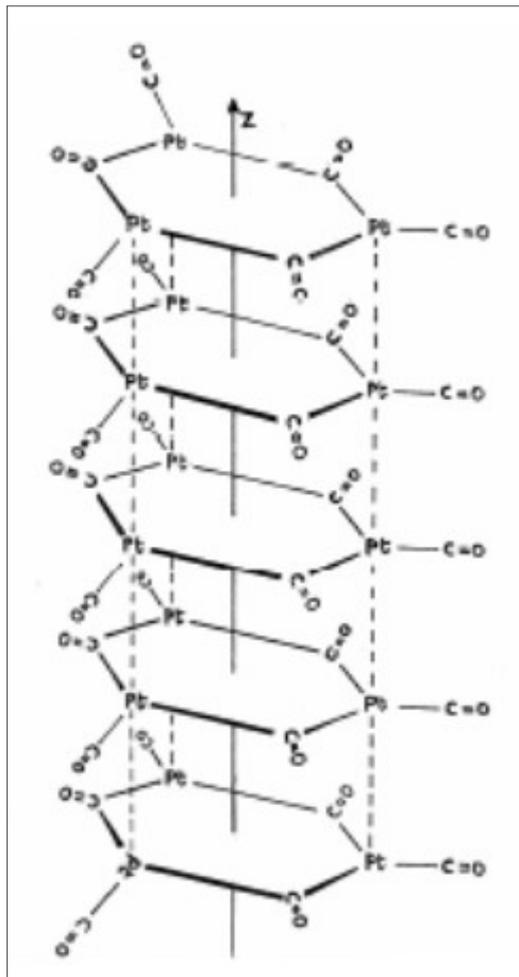


Fig. 3 - Schizzo della struttura del  $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$  ipotizzata da P. Chini riportato nella tesi di laurea di G. Longoni. Nella raffigurazione sono stati volontariamente omissi i legami Pt-Pt intra-triangolo per velocizzare i tempi tecnici di raffigurazione [10]

sulla base della loro nuclearità, è atipico in questa chimica ed è facile immaginare come da subito abbia potuto catturare l'attenzione degli addetti ai lavori. Sulla base dei singolari risultati delle analisi elementari unite alle peculiari proprietà chimico-fisiche mostrate dai nuovi composti, Chini intuì che fossero degli oligomeri dianionici derivanti dall'impilamento di unità di  $Pt_3(CO)_6$  legate insieme da legami platino-platino inter-triangolo. Già all'interno della tesi di laurea di Longoni [10] vengono sostenute queste ipotesi dove l'autore riporta uno schizzo della loro struttura (Fig. 3).

L'inequivocabile caratterizzazione dei composti poteva essere garantita conducendo esperimenti di diffrazione dei raggi x da cristallo singolo. La necessità di un accesso sistematico al diffrattometro

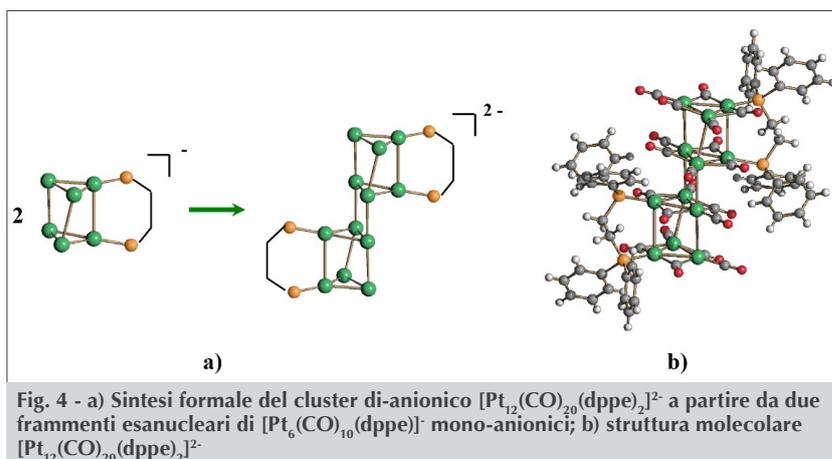
partire dal complesso carbonilico  $Pt(CO)Cl_2L$ . Tale campo di ricerca fu oggetto di studio della tesi di laurea "Composti carbonilici o fosfino-carbonilici di platino" di Giuliano Longoni. Come spesso accade nella sintesi di nuovi cluster carbonilici [8], gli esperimenti portarono a dei risultati totalmente inaspettati rispetto a quanto precedentemente pianificato. In una recente review Longoni ricorda quei momenti con queste parole [9]: "Averdo nelle mie mani una miscela di platino cloro carbonile, non potei resistere alla tentazione di ridurre anche il  $Pt(CO)_2Cl_2$  con litio metallico in tetraidrofurano. Immediatamente la soluzione di reazione divenne intensamente colorata virando da verde a rosso."

Questo esperimento madre costituisce la prima evidenza della sintesi dei cluster  $[Pt_{3n}(CO)_{6n}]^{2-}$  ( $n=1-10$ ); l'anno zero della loro caratterizzazione che, dal punto di vista strutturale, si è "conclusa" solo in tempi recenti. Il viraggio dei colori manifestati da tali composti, modulabili



indusse Longoni a trascorrere un periodo di studio presso il laboratorio di ricerca di Dahl dell'Università del Wisconsin a Madison. Il  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  fu il primo cluster strutturalmente caratterizzato [11]. Il 6 febbraio del 1973 Longoni mediante corrispondenza postale aggiorna Chini riguardo ai recenti sviluppi, confermando la validità delle loro previsioni strutturali: "Il  $\text{Pt}_9$  è ormai praticamente completo. Abbiamo infatti tutti gli atomi compresi quelli del catione ed il fattore di accordo  $R$  è di circa 8. Noi ci auguriamo ora che con qualche ciclo di minimi quadrati esso scenda ulteriormente fino a valori accettabili... I tre triangoli di platino sono leggermente ma indubbiamente ruotati tra di loro dando alla molecola una forma a spirale."

Lo sfasamento dell'unità di  $\text{Pt}_3(\text{CO})_6$  lungo lo pseudo asse di simmetria ternaria venne giustificato come il risultato di un compromesso tra effetti elettronici e sterici che, rispettivamente, favoriscono un impilamento di tipo prismatico e anti-prismatico. La risoluzione strutturale degli altri membri della famiglia fu indubbiamente meno immediata. Gli iniziali insuccessi furono dovuti alla diffrazione scarsa ed in rapido decadimento, pertanto incompatibile con i lunghi tempi di raccolta dei dati cristallografici con i detector di allora. Un'ulteriore aggravante era legata all'elevato assorbimento del platino ed alla scarsa rilevanza della diffrazione derivante dagli atomi leggeri dei carbonili e dei cationi. Era quindi di fondamentale importanza che a questi inevitabili problemi non si andassero ad aggiungere anche quelli legati alla simmetria spaziale del cristallo. L'unico modo per superare tali ostacoli era ed è quello di condurre più prove di cristallizzazione dello stesso composto utilizzando differenti condizioni sperimentali o variando la natura dei contro-cationi nella speranza di agevolare la risoluzione strutturale. Sempre nella medesima lettera Longoni riporta\*: "La localizzazione stessa dei soli 30 atomi di platino richiederebbe una spesa folle in minimi quadrati... per queste ragioni eravamo rimasti d'accordo con Joe e Dahl che io avrei tentato di preparare altri cristalli con diversi cationi per vedere se cambiando catione fosse possibile introdurre una qualche simmetria che semplificasse la struttura."



Durante il soggiorno a Madison furono caratterizzati strutturalmente il  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ , il  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  e il  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ , diversamente, nel caso del  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  gli studi condotti furono solo preliminari. L'esperienza all'estero non fu soltanto a fini strutturali; si iniziarono a sondare anche le proprietà elettroniche modulabili sulla base della loro nuclearità. In una nuova lettera di aggiornamento inviata il 26 febbraio dello stesso anno si descrivono questi primi studi condotti in un clima di grande interesse: "L'entusiasmo di Dahl ha raggiunto per me delle dimensioni preoccupanti. Egli pensa che sia opportuno, prima del meeting, misurare i potenziali redox dei vari anioni e vedere se è possibile ottenere i rispettivi mono-anioni... Io non ho molta fiducia perché penso che un mono-anione di tipo  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^-$  si affretti a dimerizzare a  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  o che andare fino a zero equivalga a ricostruire il platino carbonile polimero."

In effetti, i dubbi sollevati da Longoni si dimostrarono essere fondati e costituiscono il cardine delle proprietà chimiche di questi composti. A tal riguardo, la recente caratterizzazione strutturale del cluster  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{20}(\text{dppe})_2]^{2-}$  (Fig. 4) può essere vista come modello dell'interazione dei due frammenti mono-anionici di  $\text{Pt}_6$  [12]. Questo dimostra che, sebbene siano passati più di quarant'anni dalla scoperta dei "Chini cluster", la loro chimica è ancora viva ed in grado di fornirci nuove informazioni che permettono una lenta convergenza verso la loro completa conoscenza.

Lo sviluppo tecnologico dei diffrattometri registrato negli anni Novanta, garantito dall'utilizzo del rivelatore bidimensionale, ha giocato un ruolo fondamentale nella caratterizzazione strutturale degli altri membri. In generale, la riduzione dei tempi di

\*Nella lettera Longoni fa riferimento alla risoluzione strutturale del  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}][\text{PPh}_4]_2$  che mostra gruppo spaziale  $P1$  nella cui cella unitaria sono localizzati due molecole indipendenti di  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ . Infine le due persone menzionate sono rispettivamente Joseph C. Calabrese e chiaramente Lawrence Dahl.

raccolta ha favorito un rinnovato interesse per i cluster carbonilici. La caratterizzazione strutturale del  $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  [13] avvenuta circa trent'anni dopo quella del  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$  ha aperto la strada a quella del  $[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}_{21}(\text{CO})_{42}]^{2-}$  e  $[\text{Pt}_{24}(\text{CO})_{48}]^{2-}$  [14].

La saga dello studio dei "Chini cluster" rappresenta un'indelebile testimonianza di come il reale progresso della scienza spesso sia frutto di scoperte casuali che in un primo momento sarebbero state difficili o persino impossibili da concepire. Vedendo scorrere i titoli di coda di questa avvincente sfida è facile rendersi conto che buona parte delle difficoltà affrontate sarebbero state agevolmente superate se il progresso tecnologico avesse registrato un cammino più veloce. Oggi infatti, nel caso dei "Chini cluster", una banale analisi ESI-MS è in grado di chiarire in maniera inequivocabile la presenza di tutti i membri della famiglia evidenziandone le relazioni strutturali [9]: "È forse desolante realizzare che 45 anni dopo l'inizio degli studi di questi composti è sufficiente condurre un'analisi ESI-MS di un generico sale di  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  (con  $n \geq 6$ )... la quale chiarifica la loro chimica nel giro di uno sguardo".

Simili considerazioni sono state riportate da Dahl nella sua ultima review "Sixty-Year Saga (1952-2013) of the Solid-State Structure of Triiron Dodecacarbonyl" incentrata sulla personale sfida riguardo la caratterizzazione strutturale del cluster trinucleare  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  [15]. L'articolo costituisce un resoconto che evidenzia l'importanza dello sviluppo tecnologico della diffrazione a raggi X nel campo dei cluster carbonilici. Fatta esclusione per le macromolecole, l'autore sottolinea come sia altamente improbabile immaginare che in futuro la risoluzione strutturale di un composto carbonilico possa protrarsi per tempi così lunghi. Le conclusioni che ne trae sono molto severe sottolineando come nell'ambito della ricerca sia fondamentale disporre di strumentazioni tecnologicamente adeguate e al passo con i tempi [16]: "Le idee non guidano la scienza. Invece, nuovi strumenti e tecniche sono critiche per il processo di sviluppo con cui il progresso viene misurato."

Va comunque ricordato che la scienza è un dialogo tra rigore e intuizione, non il monologo di uno strumento. L'avvincente saga dei "Chini cluster" evidenzia come il felice connubio tra immaginazione e perseveranza sia di fondamentale importanza nella ricerca e da sempre ne costituisce la principale forza motrice.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Femoni *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1580.
- [2] S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 4125.
- [3] I. Ciabatti, *Rend. Accad. Naz. Sci. XL Mem. Sci. Fis. Natur.*, 2014, 45.
- [4] S. Bhaduri, *Curr. Sci.*, 2000, **78**, 1318.
- [5] P.R. Selvakannan *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 18722.
- [6] C. Brown *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1979, **181**, 233.
- [7] P. Greco *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1177.
- [8] <http://www.scienzairete.it/contenuto/articolo/iacopo-ciabatti/sintesi-di-cluster-carbonilici-solo-reazioni-casuali/giugno-2015>.
- [9] I. Ciabatti *et al.*, *J. Cluster. Sci.*, 2014, **25**, 115.
- [10] G. Longoni, 1967, tesi, Università di Milano.
- [11] J.C. Calabrese *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2614.
- [12] C. Cesari *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1655.
- [13] C. Femoni *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005, **46**, 5769.
- [14] a) C. Femoni *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 1483; b) C. Femoni *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5992; c) C. Femoni *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 2060.
- [15] C.F. Campana *et al.*, *J. Cluster. Sci.*, 2014, **25**, 205.
- [16] A.F. Carley *et al.*, *Surface Science and Catalysis*, Spencer, New York, 2002.

### Synthesis and Characterization of "Chini Clusters": Four Decades of Research toward the Understanding of Nanoworld

On the basis of their molecular structures and chemical properties,  $[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}]^{2-}$  ( $n=1-10$ ) Chini Clusters have represented a milestone in the chemistry of metal carbonyl compounds.

In this personal account, a particular attention is reserved to the fundamental work of Giuliano Longoni as a tribute to his retirement.

