

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E REATTIVITÀ
DI OXOCLUSTERS A BASE DI ZIRCONIO**

RELATORE: DOTT.SSA SILVIA GROSS

CORRELATORE: DOTT. MAURO CARRARO

CONTRORELATORE: DOTT. ANTONIO BARBON

LAUREANDO: FRANCESCO FACCIOLI

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

*“Non abbiamo ricevuto in eredità la terra dai nostri padri,
ma in prestito dai nostri figli”*

Antoine de Saint-Exupery

INDICE

Introduzione	Pag. 1
Capitolo 1 - Chimica degli <i>oxoclusters</i>	Pag. 5
1.1 - Meccanismo di formazione degli <i>oxoclusters</i>	Pag. 5
1.2 - Ambiti di utilizzo degli <i>oxoclusters</i>	Pag. 10
1.2.1 - <i>Oxoclusters</i> in materiali ibridi organici-inorganici	Pag.10
1.2.2 - <i>Oxoclusters</i> come precursori ossidici	Pag. 13
1.3 - <i>Oxoclusters</i> monometallici di zirconio: caratteristiche strutturali e spettroscopiche di $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (Zr_4), $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ (Zr_6) e $[Zr_6(OH)_4O_4(OVyAc)_{12}]_2 \cdot 6VyAcOH$ (Zr_{12})	Pag. 14
1.3.1 - Zr_4	Pag. 14
1.3.2 - Zr_6	Pag. 16
1.3.3 - Zr_{12}	Pag. 18
Capitolo 2 - Chimica dei poliossometallati	Pag. 23
2.1 - Composizione chimica e struttura dei poliossometallati	Pag. 23
2.2 - Reattività degli eteropoliossometallati lacunari	Pag. 28
Capitolo 3 - Eteropoliossotungstati come catalizzatori in processi di ossidazione	Pag. 33
Capitolo 4 - Discussione dei risultati sperimentali	Pag. 41
4.1 - Sintesi di nuovi <i>oxoclusters</i> bimetallici	Pag. 41
4.1.1 - $[ZrMg(O)(OMc)_2(O^iPr)(OMeO^iPr)]_4$ (Zr_4Mg_4)	Pag. 46
4.1.2 - $[Zr_5(O)_3(OMeO^iPr)_2(OMc)_{12}]$ (Zr_5)	Pag. 50
4.2 - Sintesi di addotti tra eteropoliossometallati lacunari ed <i>oxoclusters</i>	Pag. 53
4.2.1 - Reazioni dell' <i>oxocluster</i> Zr_6	Pag. 54
4.2.1a - Metodi di sintesi convenzionali	Pag. 56

4.2.1b - Approcci di sintesi idro- e solvotermali	Pag. 59
4.2.2 - Reazioni dell' <i>oxocluster</i> Zr ₁₂	Pag. 65
4.2.2a - Metodi di sintesi convenzionali	Pag. 66
4.2.2b - Approcci di sintesi idro- e solvotermali	Pag. 69
4.3 - Prove di stabilità degli <i>oxoclusters</i> di zirconio	Pag. 72
4.3.1 - Prove di stabilità dell' <i>oxocluster</i> Zr ₄	Pag. 73
4.3.2 - Prove di stabilità dell' <i>oxocluster</i> Zr ₆	Pag. 75
4.3.3 - Prove di stabilità dell' <i>oxocluster</i> Zr ₁₂	Pag. 78
4.3.4 - Trattamenti di Zr ₆ e Zr ₁₂ con perossido di idrogeno in soluzione di acetonitrile	Pag. 80
4.4 - Ossidazione catalitica di metil-p-tolilsolfuro promossa dagli <i>oxoclusters</i> Zr ₆ e Zr ₁₂	Pag. 89
4.4.1 - Studio gas-cromatografico del decorso della reazione di ossidazione di metil-p-tolilsolfuro	Pag. 91
4.4.2 - Stabilità degli <i>oxoclusters</i> Zr ₆ e Zr ₁₂ nella reazione di ossidazione di metil-p-tolilsolfuro	Pag. 93
Capitolo 5 - Tecniche di caratterizzazione	Pag. 101
5.1 - Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR)	Pag. 101
5.2 - Spettroscopia Raman	Pag. 101
5.3 - Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)	Pag. 103
5.4 - Spettroscopia di assorbimento di raggi X	Pag. 103
5.5 - Diffrazione di raggi X di cristallo singolo	Pag. 106
Capitolo 6 - Parte sperimentale	Pag. 111
Capitolo 7 - Conclusioni e prospettive future	Pag. 127
Appendice	Pag. 133
Bibliografia	Pag. 147

ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
BB	<i>Building Block</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
McOH / McO ⁻	Acido metacrilico / metacrilato
MOF	<i>Metal Organic Framework</i>
(OMeOEt) ⁻	Metossietossido
(OMeO ⁱ Pr) ⁻	Metossiisopropossido
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
POM	<i>PolyOxoMetalate</i>
POSS	<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i>
TBA	Tetrabuttilammonio
THA	Tetraetilammonio
TMA	Tetrametilammonio
TMS-P	<i>Transition-Metal-Substituted Polyoxometalate</i>
UV-Vis	Spettroscopia UV-Visibile
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>

ABBREVIAZIONI DEGLI OXOCLUSTERS E DEI POM

Mg ₄ Zr ₄	[ZrMg(O)(OMc) ₂ (O ⁿ Pr)(OMeO ⁱ Pr)] ₄
Zr ₄	Zr ₄ O ₂ (OMc) ₁₂
Zr ₅	[Zr ₅ (O) ₃ (OMeO ⁱ Pr) ₂ (OMc) ₁₂]
Zr ₆	Zr ₆ (OH) ₄ O ₄ (OMc) ₁₂
Zr ₁₂	[Zr ₆ (OH) ₄ O ₄ (OVyAc) ₁₂] ₂ ·6VyAcOH
PW ₉ / TBAPW ₉	Na _{9-x} H _x [PW ₉ O ₃₄] / TBA _x Na _{9-x} [PW ₉ O ₃₄]
SbW ₉	Na ₉ [SbW ₉ O ₃₃]
SiW ₁₀	K ₈ [SiW ₁₀ O ₃₆]
P ₂ W ₁₅ / TBAP ₂ W ₁₅	Na ₁₂ [P ₂ W ₁₅ O ₅₆] / TBA _x Na _{12-x} [P ₂ W ₁₅ O ₅₆]

INTRODUZIONE

L'esigenza di avere un controllo su composizione, dimensioni e proprietà chimico-fisiche di nanosistemi basati su ossidi inorganici ha dato impulso negli ultimi decenni alla ricerca di precursori alternativi rispetto a quelli tradizionalmente utilizzati in metodi di sintesi consolidati quali il *sol-gel* [Brinker et al., 1989]. Con tale termine si indica il processo che conduce alla creazione di *network* ossidici mediante reazioni di idrolisi e condensazione di alcossidi di elementi con carattere metallico o semi-metallico. A partire dalla fine degli anni Ottanta, alcuni studi sulla variazione di parametri del processo quali la natura chimica dei precursori e l'aggiunta di additivi capaci di interagire chimicamente con essi, modulandone la reattività (tipicamente acidi carbossilici e β -dichetonati), hanno portato alla progressiva scoperta di una nuova classe di composti inorganici: gli *oxoclusters*. In generale con questo termine si intende un complesso polinucleare di dimensioni nanometriche e globalmente neutro, caratterizzato dalla presenza di legami M-O-M (M = elemento a carattere metallico) e dalla coordinazione con leganti organici [Schubert, 2011]. In seguito alla caratterizzazione della prima struttura di questo genere, ottenuta dalla reazione tra un alcossido di titanio ed acido acetico [Doeuff et al., 1989], sono stati sintetizzati numerosi altri *oxoclusters* costituiti da metalli dei primi gruppi della serie di transizione e dei gruppi principali [Schubert, 2007 e 2011]. Tra questi si annoverano alcune specie caratterizzate dalla presenza simultanea di due o tre metalli (o specie rispettivamente bi- o trimetalliche), interessanti come potenziali precursori *single-source* nella sintesi dei corrispondenti ossidi funzionali misti [Gross, 2011]. Esplorando lo stato dell'arte attuale in materia di caratteristiche chimico-fisiche, di implicazioni strutturali, nonché di sintesi e reattività all'interno di una classe peculiare di composti come quella in questione, emerge un quadro dinamico ed in rapida evoluzione, aperto a nuove possibilità di ricerca di base e applicata.

Il primo obiettivo di questo lavoro di tesi magistrale è stato pertanto espandere l'orizzonte conoscitivo odierno, attraverso la sintesi di nuovi *oxoclusters* bimetallici basati su zirconio. *Oxoclusters* caratterizzati dalla presenza di tale elemento (cioè monometallici) sono noti da tempo e ben caratterizzati [Kickelbick et al., 1997] [Puchberger et al., 2006] [Trimmel, 2001] [Maratini, 2010] per cui l'impiego dello zirconio in precursori misti contenenti anche metalli dei gruppi principali, quali magnesio e stronzio, è parso un buon punto di partenza per proseguire l'esplorazione di un territorio per certi versi ancora sconosciuto. In questo contesto, il lavoro sperimentale ha portato all'ottenimento di due nuovi *oxoclusters*: uno bimetallico, a base di zirconio e magnesio, l'altro, monometallico, contenente esclusivamente zirconio, ma con una nuclearità del tutto peculiare.

Dal momento che gli *oxoclusters* sono stati inizialmente progettati e sviluppati per fungere da precursori inorganici per materiali ibridi organici-inorganici [Schubert, 2011] [Gross, 2011], lo studio della loro reattività si è concentrato soprattutto sui leganti organici, scelti in modo da potersi legare covalentemente con la matrice polimerica. In qualità di precursori ossidici, inoltre, su di essi sono stati condotti

degli studi volti a descriverne la degradazione termica a dare ossidi nanostrutturati [Sliem et al., 2012].

Nonostante siano ben note le proprietà di scambio dei leganti sulla loro superficie [Kogler et al., 2004][Walther et al., 2009], la loro reattività e stabilità in altri contesti sono ancora relativamente inesplorate. Pertanto il secondo obiettivo perseguito durante il periodo di internato sperimentale è stato testare la stabilità alla degradazione chimica e la reattività di *oxoclusters* monometallici di zirconio in diversi ambienti.

Questi medesimi composti sono stati in seguito oggetto di uno studio in ambito catalitico, descritto nell'ultima parte dell'elaborato. Le proprietà catalitiche ossidative dei composti dei metalli di transizione dei primi gruppi sono infatti ben note e documentate: lo dimostrano, a titolo esemplificativo, i risultati dell'impiego su substrati organici di poliossometallati (POM) e loro addotti con eterometalli [Mal et al., 2010]. Pertanto si è tentato di sintetizzare *oxoclusters* a base di zirconio covalentemente legati a vari tipi di eteropoliossometallati a base di tungsteno, con lo scopo di promuovere un'azione cooperativa tra i due tipi di metalli in reazioni di ossidazione catalitiche.

Il presente lavoro di tesi magistrale si articola in sette parti: nel *Capitolo 1* sarà introdotta la chimica degli *oxoclusters*. Dopo averne illustrato la via di sintesi, verrà messa in luce la variabilità delle strutture presenti ad oggi in letteratura in termini di metalli e tipi di leganti costituenti, nuclearità e connettività. Seguirà una breve descrizione delle applicazioni di tali *oxoclusters* come precursori per materiali ibridi organici-inorganici, per *metal-organic frameworks* (MOFs) e nella sintesi di ossido di zirconio nanostrutturato. A parte verranno discusse le strutture e le caratterizzazioni mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) dei tre *oxoclusters* monometallici di zirconio utilizzati nel corso del lavoro sperimentale: $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (Zr4), $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ (Zr6), e $[Zr_6(OH)_4O_4(OVyAc)_{12}]_2 \cdot 6VyAcOH$ (Zr₁₂). Degli ultimi due sarà descritto anche lo spettro Raman.

Nel *Capitolo 2* verrà presa in considerazione l'altra classe di composti inorganici utilizzata nel lavoro di tesi, quella degli eteropoliossotungstati. Evidenziando analogie e differenze con la famiglia degli *oxoclusters*, apparirà chiaro come questa categoria di composti goda di versatilità e stabilità davvero peculiari, che ne rendono conveniente l'impiego nel campo della chimica di coordinazione inorganica, come risulta evidente dallo stato dell'arte attuale.

All'interno del *Capitolo 3* sarà brevemente descritto lo stato dell'arte attuale nell'ambito delle reazioni di ossidazione sostenibili. In particolare, nel documentare le proprietà catalitiche ossidative dei composti basati su metalli di transizione dei primi gruppi in alto stato di ossidazione, sarà enfatizzata la proprietà dei cationi in configurazione elettronica d^0 del Gruppo 4 di attivare il perossido di idrogeno

attraverso la formazione di perossocomplessi. Prendendo in considerazione casi di letteratura, si illustreranno le potenzialità in quest'ambito di addotti tra poliossotungstati ed etero metalli, tra cui lo zirconio.

Il primo paragrafo del *Capitolo 4*, che raccoglie i risultati ottenuti, sarà dedicato alla descrizione delle sintesi e delle caratterizzazioni che hanno portato all'ottenimento in primo luogo di un nuovo *oxocluster* bimetallico di magnesio e zirconio e di uno monometallico pentanucleare a base di zirconio.

Seguirà il paragrafo relativo allo studio della reattività tra gli *oxoclusters* ed eteropoliossotungstati. Verranno descritti e discussi i molteplici approcci sintetici usati in questa fase, unitamente alle caratterizzazioni effettuate sui prodotti isolati.

In un'ulteriore sezione verranno illustrati i risultati di uno studio sistematico incentrato sul trattamento di Zr_4 , Zr_6 e Zr_{12} in condizioni idrolitiche ed ossidanti. Infine verranno illustrati gli esiti dello studio della reazione di ossidazione di un substrato organico ad opera di acqua ossigenata e catalizzata dagli *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} .

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate, alcune delle quali inquadrare nell'ambito di avviate collaborazioni scientifiche con enti nazionali ed europei, saranno illustrate nel *Capitolo 5*. Per quelle meno convenzionali (quali EXAFS, XRD) sarà inoltre fornita una sintetica descrizione teorica, oltre che dei *set-up* sperimentali utilizzati.

Nel seguente *Capitolo 6* verranno descritti i dettagli sperimentali delle sintesi riportate nel corso del *Capitolo 4*.

Le conclusioni tratte dall'attività sperimentale effettuata, gli interrogativi rimasti ancora aperti e le prospettive future per ulteriori indagini nel campo della sintesi e della reattività degli *oxoclusters* saranno discusse a margine, nel *Capitolo 7*.

Infine in *Appendice* saranno riportate per esteso le tabelle cristallografiche dei nuovi *oxoclusters* sintetizzati ed ulteriori informazioni supplementari non inserite nel corpo della tesi.

CAPITOLO 1

CHIMICA DEGLI *OXOCLUSTERS*

Come accennato nell'Introduzione, gli studi pionieristici sulla chimica degli *oxoclusters* furono condotti contestualmente ai tentativi di modificare l'intorno chimico di alcossidi metallici [Hubert-Pfalzgraf, 1995, 1998 e 2004]. La loro spiccata reattività verso l'idrolisi rispetto ad un'altra tipologia di composti tipicamente utilizzata in processi *sol-gel*, quella degli alcossisilani, deriva dalla più elevata acidità di Lewis del centro metallico rispetto al silicio. Nel corso degli anni sono quindi state esplorate diverse vie sintetiche per modificare chimicamente tali precursori, nell'ottica di proteggerne i siti esposti all'idrolisi e poterne così modulare la reattività.

Tra le varie tipologie di molecole utilizzate in qualità di "additivi", tipicamente leganti all'ossigeno e all'azoto, gli acidi carbossilici hanno evidenziato immediatamente alcuni vantaggi: essendo protici, sono in grado di sostituire i gruppi OR dell'alcossido $M(OR)_n$, portando all'eliminazione dell'alcol corrispondente (ROH). Inoltre formano un legame più stabile con il centro metallico, sfruttando l'effetto chelante derivato dalla loro intrinseca natura bidentata. Ultimo fattore, ma non meno importante, consentono di introdurre gruppi funzionali nella struttura dell'alcossido metallico originario [Schubert, 2007].

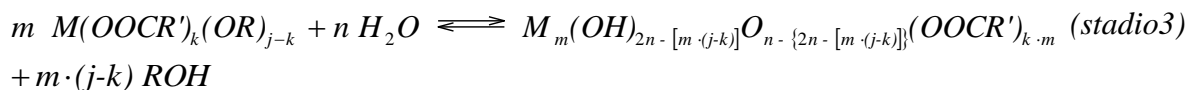
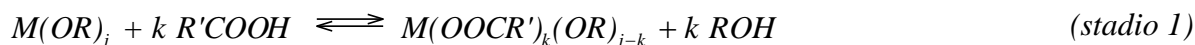
Utilizzando tali leganti bidentati, sono state ben presto isolate nuove interessanti strutture, caratterizzate da nuclearità (numero di atomi metallici coinvolti) e da connettività (numeri e modalità di legame tra poliedri di coordinazione degli atomi metallici) estremamente variegata, mai riscontrate prima negli alcossisilani [Kickelbick et al., 1999]. Si trattava dei primi esempi di *oxoclusters*, aggregati polinucleari globalmente neutri costituiti da un *core* di atomi di metallo connessi tra loro da ponti ad ossigeno (o idrossido) e ulteriormente stabilizzati da leganti organici aventi differenti apicità e modalità di coordinazione.

1.1 - MECCANISMO DI FORMAZIONE DEGLI *OXOCLUSTERS*

Le differenze riscontrate nella reattività dei diversi tipi di alcossidi verso leganti organici bidentati quali gli acidi carbossilici sono in parte razionalizzabili non solo sulla base della natura del metallo, ma anche con il variabile grado di aggregazione degli alcossidi stessi in soluzione. Ad esempio, analisi EXAFS su sistemi modello formati da tetrabutossido di zirconio in n-butossido [Bauer, 2008] hanno confermato la presenza di una specie dimerica, mentre per il medesimo composto di afnio si è riscontrata una struttura trimerica [Krishnan et al., 2007].

La natura di tali aggregati, tuttavia, può cambiare in presenza di leganti bidentati, influenzando pertanto i primi stadi della serie di reazioni che portano ad una struttura finale condensata reminiscente della disposizione atomica iniziale in soluzione.

Il meccanismo proposto per la formazione degli *oxoclusters* a partire da una soluzione di un alcossido metallico e di un acido carbossilico è il risultato di una serie di stadi elementari che coinvolgono il centro metallico, il quale subisce una serie di sostituzioni ad opera di leganti in competizione tra loro [Kickelbick et al., 2002].



Schema 1.1 – Stadi di formazione di un generico *oxocluster* monometallico

Nel dettaglio, la sequenza riportata in Schema 1 inizia con una prima sostituzione dei gruppi (OR)⁻ dell'alcossido M(OR)_j con una o più molecole di acido carbossilico, con la contestuale formazione di una o più molecole di alcol (*stadio 1*). In seguito l'alcol subisce esterificazione, reagendo con le molecole di acido carbossilico libere e rilasciando una corrispondente quantità d'acqua (*stadio 2*). La produzione *in-situ* di acqua è il passaggio fondamentale, poiché proprio tali molecole d'acqua promuovono l'idrolisi e la condensazione degli aggregati parzialmente sostituiti formati all'inizio del processo, favorendo la creazione di ponti ad ossigeno tra gli atomi metallici (*stadio 3*).

Il meccanismo descritto è stato verificato mediante tecniche avanzate quali spettroscopia Raman, *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) bidimensionale eteronucleare, *Extended X-ray Absorption Fine-structure Spectroscopy* (EXAFS) e *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy* (XANES), le quali hanno permesso di individuare nella miscela di reazione, oltre ai componenti principali, anche i coprodotti ipotizzati. Inoltre esse hanno consentito di studiare l'evoluzione dell'intorno chimico dell'atomo metallico.

Cruciale, nel processo, è la lentezza della produzione *in-situ* delle molecole d'acqua, che nella sintesi *sol-gel* tradizionale è invece aggiunta *ex-situ*, favorendo la formazione di un *network* esteso di legami ossidici caratterizzato da zirconio esacoordinato in geometria ottaedrica, piuttosto che l'ottenimento di molecole discrete di *oxoclusters* a composizione ben definita e, soprattutto, riproducibile. Si parla pertanto di processo *sol-gel* "modificato".

Molteplici sono le variabili che influenzano il percorso della reazione:

- natura dell'alcossido M(OR)_n: a parità di metallo, residui R con bassa basicità π rendono più acido il centro a cui sono coordinati, promuovendo gli stadi di sostituzione ed idrolisi. Sperimentalmente si è osservato il seguente andamento rispetto alla velocità di idrolisi: OMe > OEt > OPrⁱ > OBu^t > OAr. Il *trend* lungo la

prima parte della serie dei sostituenti alchilici rispecchia l'intensificarsi delle proprietà induttive elettrondonatrici, mentre nell'ultimo caso intervengono gli effetti coniugativi dell'anello aromatico nel stabilizzare la carica centrata sul metallo. Nella regione intermedia prevalgono le conseguenze dell'ingombro sterico dei sostituenti, che ostacolano l'avvicinamento dell'agente nucleofilo esterno [Livage et al., 1988]. Inoltre, siccome sono state evidenziate le proprietà catalitiche di alcossidi metallici in reazioni di transesterificazione [Curran et al., 1998], la variazione dell'acidità di Lewis dei precursori alcossidici impiegati può influire sulla velocità dello *stadio 2* e quindi sulla cinetica globale della formazione degli *oxoclusters* [Kickelbick et al., 2002]

- pK_a dell'acido carbossilico: da essa dipende il grado di dissociazione dell'acido e quindi l'ammontare di gruppi carbossilati disponibili per le sostituzioni nello *stadio 1* e per l'esterificazione nello *stadio 2* [Kickelbick et al., 2002].
- natura del solvente: con essa varia il grado di oligomerizzazione degli alcossidi, che possono sfruttare la capacità del centro metallico di espandere la propria sfera coordinativa, coinvolgendo atomi donatori provenienti da altre molecole di alcossido o dallo stesso solvente coordinante. Come già accennato, le strutture oligomeriche in tal modo formatesi possono determinare un certo tipo di nuclearità piuttosto che un altro nel prodotto finale. Le modifiche nella sfera di coordinazione del centro metallico si riflettono inoltre sullo *stadio 2*, in quanto la conseguente variazione della sua acidità di Lewis e della sua accessibilità dal punto di vista sterico alterano la velocità del processo di esterificazione. In questo senso, un solvente più polare può favorire la stabilizzazione della forma deprotonata dell'acido carbossilico e quindi accelerare tale reazione [Kickelbick et al., 2002].
- rapporto molare tra acido carbossilico ed alcossido: è il parametro che influenza maggiormente la reazione, ripercuotendosi, tra l'altro, anche su nuclearità, dimensioni, forma e soprattutto riproducibilità dei prodotti. Da esso dipendono fortemente il grado di sostituzione iniziale dell'alcossido metallico (*stadio 1*) e la quantità di acqua liberata in seguito ad esterificazione (*stadio 2*), e quindi, in via definitiva, la nuclearità nel prodotto finale (*stadio 3*). Si considerino, a titolo esemplificativo, le sintesi di tre diversi *oxoclusters* di zirconio a partire da una soluzione di $Zr(OBu)_4$ in butanolo, a cui è stato aggiunto acido metacrilico in diversa quantità (Tabella 1.1). Quando il rapporto molare tra i due reagenti è di 1:1.6 il prodotto è $Zr_6O_2(OBu)_{10}(OMc)_{10}$; se le moli di acido metacrilico sono il quadruplo rispetto a quelle del tetrabutossido di zirconio, l'*oxocluster* ha la struttura $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ (Zr_6 , si veda la sezione 1.3.2) ed infine quando il rapporto molare è pari a 1:7 si ottiene $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (Zr_4 , si veda la sezione 1.3.1) [Schubert, 2007].

Alcossido	Acido Carbossilico	Rapporto molare	Prodotto
Zr(O ⁿ Bu) ₄	Acido metacrilico	1 : 1.6	Zr ₆ O ₂ (OBu) ₁₀ (OMc) ₁₀
Zr(O ⁿ Bu) ₄	Acido metacrilico	1 : 4	Zr ₆ (OH) ₄ O ₄ (OMc) ₁₂
Zr(O ⁿ Bu) ₄	Acido metacrilico	1 : 7	Zr ₄ O ₂ (OMc) ₁₂

Tabella 1.1 – Riepilogo delle sintesi di *oxoclusters* a partire da zirconio tetrabutossido ed acido metacrilico

Le differenze principali tra le tre specie sono il numero medio di leganti metacrilato per atomo di zirconio ed il cosiddetto grado di condensazione. Per quanto concerne il primo termine di confronto, esso varia da 1.6 in Zr₆O₂(OBu)₁₀(OMc)₁₀ a 3 in Zr₄O₂(OMc)₁₂, evidenziando come il numero medio di molecole di legante metacrilato coordinato a ciascun centro metallico sia proporzionale alla quantità di acido aggiunta. Il grado di condensazione rappresenta invece il numero di ponti osso o idrosso tra atomi di zirconio ed è massimo per Zr₆(OH)₄O₄(OMc)₁₂, ovvero per un rapporto molare intermedio tra tetrabutossido di zirconio ed acido metacrilico. La razionalizzazione dell'andamento di tale parametro passa per la considerazione che l'equilibrio di sostituzione nello *stadio 1* della sequenza di reazioni in Schema 1 determina in primo luogo la quantità di acido carbossilico disponibile alla esterificazione e, di conseguenza, la quantità di acqua impiegabile per creare ponti osso o idrosso; in secondo luogo esso definisce il numero di siti che possono subire attacchi idrolitici e promuovere quindi successive condensazioni tra unità parzialmente sostituite. Nello specifico, in presenza di una bassa quantità di legante carbossilato iniziale, questa effettua sostituzione al centro metallico, ma può generare poca acqua via esterificazione. La conseguenza è che l'*oxocluster* possiede un basso grado di condensazione, mostrando residui organici appartenenti alla struttura originaria dell'alcossido coordinati agli atomi di zirconio nella struttura finale. Quello appena descritto è il caso della molecola di Zr₆O₂(OBu)₁₀(OMc)₁₀, la cui struttura viene definita "aperta" per la possibilità di subire successiva sostituzione dei labili leganti butossido. Al contrario, l'acido carbossilico presente in eccesso satura i centri metallici, sostituendo la maggior parte dei leganti originari. Ciò rende meno probabile l'idrolisi ad opera dell'acqua e la successiva serie di condensazioni, a causa della scarsità di siti disponibili. Si osserva tale fenomeno in Zr₄O₂(OMc)₁₂, dove l'alto grado di sostituzione provoca una diminuzione della nuclearità rispetto agli altri *oxoclusters* della serie presa in considerazione. In un intervallo intermedio tra i due estremi si ha il miglior compromesso tra sostituzione, produzione di acqua ed idrolisi: la conseguenza è che in Zr₆(OH)₄O₄(OMc)₁₂ si osserva il più alto grado di condensazione [Schubert, 2007].

Sebbene le considerazioni effettuate per razionalizzare il comportamento del sistema chimico appena descritto appaiano valide, esse sono limitatamente generalizzabili. Essendoci di fatto una competizione per il consumo di acido carbossilico tra lo *stadio 1* e lo *stadio 2*, sono in primo luogo le velocità relative dei due processi a determinare se prevarrà una struttura più o meno condensata. La cinetica di ognuno di essi è estremamente sensibile al tipo di reagente impiegato, alla presenza di equilibri paralleli determinati da ulteriori specie complessanti, alla temperatura, al regime di trasporto di massa ed a svariati altri fattori oltre a quelli citati in precedenza, talvolta difficilmente controllabili. Sulla base dello stato dell'arte attuale, dunque, i sistemi chimici in questione rimangono per certi versi ancora poco prevedibili.

Nonostante ciò, nel corso degli anni sono stati sintetizzati molti *oxoclusters* a partire dai più svariati tipi di alcossidi di metalli dei gruppi principali e dei primi gruppi delle serie di transizione, quali titanio, zirconio, niobio, ittrio, niobio, tantalio, bario, stagno, anche in combinazione tra loro, come nei casi degli *oxoclusters* misti Ti-Zr, Ti-Hf, Zr-Ti-Hf, Ba-Ti [Gross, 2011 e relativi riferimenti bibliografici] [Faccini, 2005]. Fin dagli anni Novanta si era esplorata la reattività di nuovi alcossidi misti e *oxoclusters* mono- e polimetallici contenenti, in aggiunta ai già citati elementi, rame, piombo e lantanidi in veste di precursori per i corrispondenti ossidi funzionali misti. Si annoverano anche alcuni esempi di composti di tal genere, basati su cromo e ferro [Gross, 2011 e relativi riferimenti bibliografici].

Una caratteristica rilevante dal punto di vista sintetico è la spiccata reattività dei leganti organici di tali *oxoclusters*. Fenomeni di scambio dei leganti carbossilati coordinati sia tra i diversi siti presenti sulla superficie che con acidi carbossilici in soluzione sono stati osservati mediante NMR a bassa temperatura in *oxoclusters* monometallici di zirconio e sono stati simulati con metodi computazionali [Kogler et al., 2004] [Puchberger et al., 2006] [Walther et al., 2009] (si veda il Paragrafo 1.3). Ciò ha fornito una via alternativa per la sintesi di nuovi composti a partire da *oxoclusters* preformati e leganti organici inseriti *ad hoc* in soluzione organica. Non solo differenti acidi carbossilici (acetico, propionico, benzoico, acrilico, metacrilico, vinilacetico ed altri) sono stati impiegati in qualità di agenti coordinanti, ma anche acidi fosfinici, fosfonici ed acido tioacetico [Kickelbick et al., 1999][Gross, 2011][Maratini, 2010], estendendo di fatto il campo delle possibilità sintetiche collegate a tali *oxoclusters* ad ulteriori ambiti di applicazione. Tutte le molecole appartenenti alla categoria degli *oxoclusters* sintetizzate ad oggi possiedono una formula generale del tipo $M_xO_y(OR)_w(OOR')_z$ (con R ed R' generici gruppi organici). Esse sono inoltre accomunate da una carica globale neutra, da legami di tipo M – O – M, da numeri di coordinazione per i centri metallici comprese tra 6 e 8, da nuclearità variabile, per lo più non inferiore a 4 e non maggiore di 12, ed infine da una connettività basata sulla condivisione di vertici, spigoli e facce dei poliedri costituenti la porzione inorganica della molecola. Alcuni *oxoclusters* presentano una instabilità verso l'idrolisi ad opera di acqua ed umidità dell'aria, determinata dal fatto

che, come già accennato, il legame tra metallo ed ossigeno è più reattivo del corrispondente legame tra silicio ed ossigeno, presente in precursori e derivati dei processi *sol-gel* basati su alcossosilani. Ciò rende necessario una serie di rilevanti accorgimenti in fase di sintesi e stoccaggio dei prodotti, quali l'utilizzo di linee da vuoto e di atmosfera inerte.

1.2 - AMBITI DI UTILIZZO DEGLI *OXOCLUSTERS*

I settori della chimica, della fisica e della scienza dei materiali in cui gli *oxoclusters* suscitano interesse per studi di base sono numerosi, ma lo sono ancor di più le loro applicazioni reali e potenziali in area tecnologica ed industriale. In questa sede, tuttavia, si focalizzerà l'attenzione sul loro utilizzo in alcuni ambiti specifici, in particolare nei sistemi ibridi organici-inorganici e nella preparazione di materiali ossidici. Il loro impiego come catalizzatori in processi di ossidazione di substrati organici sarà discusso a parte nel Capitolo 3.

1.2.1 - *OXOCLUSTERS* IN MATERIALI IBRIDI ORGANICI-INORGANICI

Per materiale ibrido organico-inorganico si intende un sistema ottenuto combinando su scala molecolare o nanometrica due tipi di precursori, uno organico e l'altro a carattere inorganico [Kickelbick, 2006]. La mole di ricerca in tale campo ha raggiunto negli ultimi 15 anni dimensioni rilevanti, come testimoniato non solo dalle numerose pubblicazioni su riviste specializzate e dalla stesura di libri dedicati, ma anche dalla crescente quantità di brevetti registrati in ambito industriale e tecnologico.

L'obiettivo che soggiace alla combinazione tra i due tipi di sistemi è quello di superare ed estendere i limiti di ciascuno di essi presi singolarmente, pervenendo ad un materiale con proprietà strutturali (meccaniche, termiche, reologiche e di stabilità chimica, per citarne alcune) ed anche funzionali (ad esempio elettriche, ottiche, magnetiche e catalitiche) migliorate o del tutto nuove [Gross, 2011].

I materiali ibridi organici-inorganici ad oggi realizzati si basano su due approcci sintetici completamente diversi: i cosiddetti ibridi di classe I, comunemente denominati nanocompositi, sfruttano interazioni deboli tra la fase inorganica dispersa e quella organica disperdente, mentre quelli di classe II sono caratterizzati da legami forti (covalenti o ionici) tra i *building blocks* (BBs) inorganici e lo scheletro a base carboniosa. Le proprietà finali del materiale variano in maniera evidente a seconda del metodo di sintesi scelto: infatti con un semplice mescolamento fisico delle due fasi il sistema è maggiormente esposto a fenomeni di segregazione, migrazione o rilascio dei componenti ospiti, con l'inevitabile scadimento delle prestazioni iniziali; al contrario, legami più stabili tra la matrice organica ospitante e le entità inorganiche in essa inglobate

migliorano e stabilizzano le proprietà desiderate. In questo senso è emersa in modo stringente l'esigenza di progettare nuovi BBs, versatili e con gruppi funzionali superficiali adatti all'interazione con quelli presenti nella matrice ospitante o nei suoi precursori. L'interesse si è quindi focalizzato su composti polinucleari contenenti legami tra metalli/semimetalli ed ossigeno, tra cui derivati della silice quali i silsesquiosani poliedrici (POSS) [Hartman-Thompson, 2011], i poliossometallati (POM) opportunamente funzionalizzati [Pope et al., 2001] e, non da ultimo, gli *oxoclusters*. Tutti questi precursori, al contrario delle nanoparticelle abitualmente utilizzate nei materiali ibridi di classe I, possono essere disciolti in solventi organici, purificati e caratterizzati con metodi analitici classici, in quanto sono molecole di dimensione nota con stechiometria ben definita, ed inoltre le loro modificazioni superficiali possono essere seguite con metodi spettroscopici standard. Inoltre gli *oxoclusters* presentano un'apprezzabile versatilità in fase di sintesi, consentendo, mediante la scelta di opportuni precursori e condizioni di reazione, di variarne dimensioni (cioè nuclearità) e natura degli elementi costitutivi. Infine l'approccio sintetico stesso è semplice, in quanto prevede il mescolamento di un alcossido (o di una miscela di essi) con uno o più acidi carbossilici nello stesso recipiente di reazione tenuto sotto atmosfera inerte per evitare i processi di idrolisi cui si è accennato in precedenza. Successivamente si provvede alla decantazione dei cristalli precipitati dalla soluzione (solitamente in alta resa), con enormi vantaggi dal punto di vista della purificazione del prodotto.

All'interno dei materiali ibridi di classe II che prevedono l'utilizzo della tipologia di BBs in questione è possibile fare un'ulteriore distinzione. Accanto a polimeri organici con reticolazione indotta dalla polifunzionalità degli *oxoclusters*, infatti, esistono anche polimeri di coordinazione (in tre dimensioni) contenenti *oxoclusters* in qualità di *secondary building units* (SBUs). I primi presentano tutte le caratteristiche di un polimero e sono amorfi, i secondi si configurano come solidi microcristallini altamente porosi formati sotto controllo termodinamico: la loro denominazione corrente è *metal-organic frameworks* (MOFs) [Schubert, 2011]. La differenza sta principalmente nelle fasi della sintesi. Nel primo caso il legame covalente tra il BB inorganico e la fase organica si forma generalmente mediante una polimerizzazione tra opportuni gruppi funzionali dei leganti ancorati alla superficie dell'*oxocluster* (tipicamente doppi legami C=C) e i monomeri della macromolecola in accrescimento (quali acrilati e stirene).

Per quanto concerne i MOFs, l'approccio è di due tipi: i leganti organici multifunzionali (ad esempio acidi bicarbossilici) vanno a coordinare o centri metallici in complessi isolati (favorendone il *self-assembly* a formare aggregati polinucleari con legami M – O – M), oppure *oxoclusters* metallici preformati, sostituendone i leganti sulla superficie [Guillerm et al., 2010]. Le sintesi di MOFs avvengono generalmente in condizioni idro- o solvotermali, cioè all'interno di un sistema chiuso, in cui il solvente può essere acqua (idro-termale) o un solvente organico (solvo-termale). La temperatura alla quale vengono condotti tali processi è solitamente prossima o superiore a quella di ebollizione

del solvente [Demazeau, 2008] e in un sistema chiuso quale è il reattore utilizzato (Figura 1.1) il vapore generatosi comporta un aumento di pressione autogeno. A tali pressioni, il sistema solvente-vapore si trova pertanto in un punto del proprio diagramma di fase in cui si verifica la compresenza di vapore e liquido nonostante la temperatura sia superiore a quella di ebollizione del solvente in condizioni di pressione atmosferica. In ogni caso le comuni sintesi idro- e solvotermali procedono in condizioni sub-critiche (al di sotto cioè del punto critico caratteristico del solvente). A questo livello molte delle proprietà chimiche e fisiche del solvente cambiano: il prodotto ionico generalmente aumenta, la viscosità diminuisce ed anche la costante dielettrica viene modificata [Byrappa et al., 2001] [Schubert et al., 2005]. Di conseguenza il potere solvatante è significativamente incrementato rispetto alle condizioni standard di temperatura e pressione: la solubilità maggiore dei reagenti (e la maggiore probabilità di formare i prodotti corrispettivi) favorisce la crescita di solidi mono- o policristallini a partire da soluzioni sovrassature. La cristallizzazione viene quindi convenientemente promossa a temperature significativamente più basse rispetto a quelle caratteristiche dei metodi per via umida [Whittingham et al., 1995] [Somiya et al., 2000].

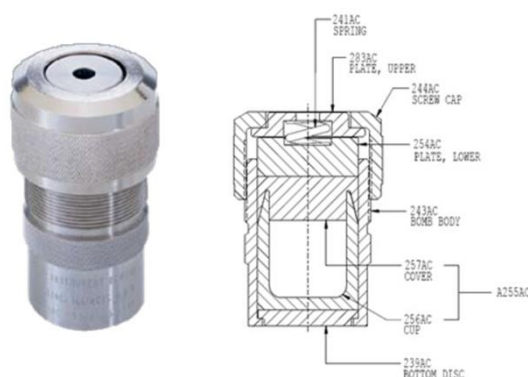


Figura 1.1 – Reattore utilizzato nelle sintesi in condizioni idro- e solvo termali
(Parr Instrument Company)

A fronte dei numerosi vantaggi e delle possibilità di sviluppo future offerti dai materiali ibridi organici-inorganici di classe II, è nondimeno doveroso evidenziare alcuni punti deboli che essi presentano nei confronti di quelli appartenenti alla classe I. Fra tutti, il primo è il costo indubbiamente maggiore dei BBs rispetto ai *fillers* tradizionali. Esso è dovuto sia alle onerose fasi di sintesi dei precursori sia alla strumentazione necessaria a garantire una atmosfera inerte in tutti gli stadi di reazione, fattori che si ripercuotono, peraltro, sullo *scale-up*. In alcuni casi, inoltre, l'instabilità del *core* inorganico durante le fasi di scambio e modificazione chimica dei leganti superficiali rappresenta un ostacolo, sebbene un metodo per la sintesi di MOFs sfrutti proprio tale caratteristica dinamica dei leganti superficiali [Guillerm et al., 2010]. Non da ultimo, si è rivelato difficoltoso, sebbene possibile, il controllo sulla coordinazione della superficie del *core* inorganico

con leganti di tipo funzionale e non, in rapporto e disposizione reciproca ben definita tra loro [Kogler et al., 2004].

Nonostante ciò ed, anzi, per superare i limiti presentatisi, nel recente passato una parte rilevante dell'attività di ricerca di base sugli *oxoclusters* è stata dedicata alla sperimentazione in due direzioni: da una parte si è puntato all'esplorazione della reattività di una vasta gamma di leganti all'ossigeno recanti gruppi funzionali (quali doppi legami C=C, tioli ed altri) adatti ad essere copolimerizzati con monomeri organici (tipicamente metilmetacrilato e stirene); dall'altra ci si è rivolti alla sintesi di *core* inorganici basati su altri elementi del sistema periodico oltre a quelli tradizionalmente usati (cioè Ti, Zr, Hf) e al design di aggregati polinucleari formati da due o più metalli.

Parte del presente lavoro di tesi si inserisce proprio su questo filone di indagine, avendo come obiettivi in primo luogo la sintesi di *oxoclusters* bimetallici contenenti, oltre all'elemento zirconio, anche magnesio e stronzio. Un secondo scopo è verificare inoltre la stabilità e la reattività di specifici *oxoclusters* di zirconio (Zr_4 , Zr_6 e Zr_{12}) sia in condizioni idrolitiche/solvolitiche che ossidanti.

1.2.2 - OXOCLUSTERS COME PRECURSORI OSSIDICI

L'ossido di zirconio è un materiale ceramico molto usato in ambito catalitico e sensoristico. Le sue proprietà dipendono dalla presenza di siti superficiali sia a carattere basico che acido. Tra le fasi cristallografiche in cui si presenta l'ossido di zirconio, quella tetragonale è la più apprezzata in applicazioni tecnologiche, ma è stabile in un intervallo di temperatura limitato, tra 1100°C e 2370°C [Greenwood et al., 1984]. Pertanto sono stati intrapresi vari approcci per stabilizzarla anche in condizioni ambientali: essi comprendono il drogaggio con cationi di metalli alcalino-terrosi o di terre rare, piuttosto che la riduzione delle particelle a dimensioni nanometriche [Sliem et al., 2012]. In questo contesto, un metodo di sintesi interessante si è rivelata la decomposizione di precursori molecolari a base di zirconio, per la possibilità di giungere al prodotto desiderato in modo pulito e con un solo passaggio, ottenendo allo stesso tempo una buona qualità e una limitata dispersione dimensionale. Accanto ai precursori impiegati nella *metal-organic chemical vapour deposition* (MOCVD), tipicamente alcossidi di zirconio modificati, di recente si sono impiegati *oxoclusters* quali $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ (Zr_6) [Sliem et al., 2012]. La decomposizione termica a 400°C di una soluzione del composto in un solvente coordinante come l'acido oleico, ha portato alla formazione di nanoparticelle di ossido di zirconio con domini di pura fase cristallina tetragonale, come confermato da analisi XRD. Come nel caso degli esperimenti condotti partendo dagli alcossidi modificati, è essenziale il ruolo del tensioattivo utilizzato nella formazione e nella stabilizzazione della fase tetragonale.

1.3 - OXOCLUSTERS MONOMETALLICI DI ZIRCONIO: CARATTERISTICHE STRUTTURALI E SPETTROSCOPICHE DI $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (Zr_4), $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ (Zr_6) E $[Zr_6(OH)_4O_4(OVyAc)_{12}]_2 \cdot 6VyAcOH$ (Zr_{12})

Nel presente paragrafo saranno descritte le strutture di tre *oxoclusters* monometallici di zirconio largamente utilizzati nel corso di questo lavoro di tesi. La nomenclatura utilizzata nella descrizione della struttura cristallografica non è quella ufficiale raccomandata dalla IUPAC, pertanto si rimanda all'Appendice per una spiegazione della terminologia utilizzata in seguito (Appendice A.1). Come già accennato nell'Introduzione, essi sono stati scelti come precursori in reazioni volte a creare addotti con POM, e sono stati inoltre sottoposti a prove di stabilità e di efficienza catalitica nell'ambito di reazioni di ossidazione di substrati organici.

Le sintesi dello Zr_4 e dello Zr_6 furono messe a punto nella seconda metà degli anni Novanta, quando erano già stati ottenuti numerosi alcossidi di titanio modificati con l'aggiunta di acidi carbossilici. In seguito alla scoperta che un legante bidentato come l'acido metacrilico poteva dar luogo a strutture maggiormente sostituite in reazioni con alcossidi di zirconio, si iniziò ad approfondirne la reattività nell'ottica di ottenere composti polinucleari a base di tale metallo [Kickelbick et al., 1997]. Le strutture di Zr_4 , Zr_6 e Zr_{12} , come già evidenziato, erano già state isolate e caratterizzate dal punto di vista cristallografico e spettroscopico (IR ed NMR). In questo lavoro di tesi, i tre *oxoclusters* citati sono stati sintetizzati seguendo le procedure di letteratura ed in seguito caratterizzati per via spettroscopica. In particolare, mentre si è potuto confrontare lo spettro Raman dello Zr_6 sintetizzato con quello presente in un riferimento di letteratura [Kickelbick et al., 2002], lo spettro Raman dello Zr_{12} costituisce un elemento di novità nello stato dell'arte attuale.

1.3.1 - Zr_4

Da una miscela di $Zr(O^tBu)_4$ e MeOH in rapporto molare 1:7, cristallizza quantitativamente, dopo circa un giorno, l'*oxocluster* $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (Zr_4) [Trimmel et al., 2001]. La struttura allo stato solido è caratterizzata da quattro atomi di zirconio coplanari: i due centrali (Zr1 e Zr1A) hanno un numero di coordinazione pari a otto, mentre i due più esterni (Zr2 e Zr2A) sono eptacoordinati (Figura 1.2); le due coppie di atomi metallici, inoltre, sono interscambiabili per la presenza di un centro di inversione (la lettera A indica l'atomo di zirconio equivalente per simmetria a quello identificato dallo stesso numero). La distanza minima osservata tra di essi è di 3.2945(6) Å (Zr1-Zr1A) ed è incompatibile con l'esistenza di un'interazione covalente tra i due metalli. Due leganti *oxo* μ_3 cappano sui due lati opposti del piano due facce triangolari Zr_3 , le

quali hanno ciascuna come vertice un atomo della coppia Zr2/Zr2A e condividono un lato costituito dai due atomi di zirconio centrali (Zr1 e Zr1A). Due leganti metacrilato η^2 chelano l'uno Zr2 e l'altro Zr2A, mentre gli altri dieci (di tipo μ) si sistemano a ponte tra coppie di atomi di zirconio non equivalenti per simmetria. In definitiva, i centri metallici Zr1 sono coordinati da due atomi di ossigeno μ_3 e da cinque provenienti da leganti metacrilato μ ; quelli di tipo Zr2 sono coordinati invece da un unico atomo di ossigeno μ_3 , da due atomi di ossigeno appartenenti ai leganti metacrilato η^2 e infine dai cinque delle molecole di metacrilato μ .

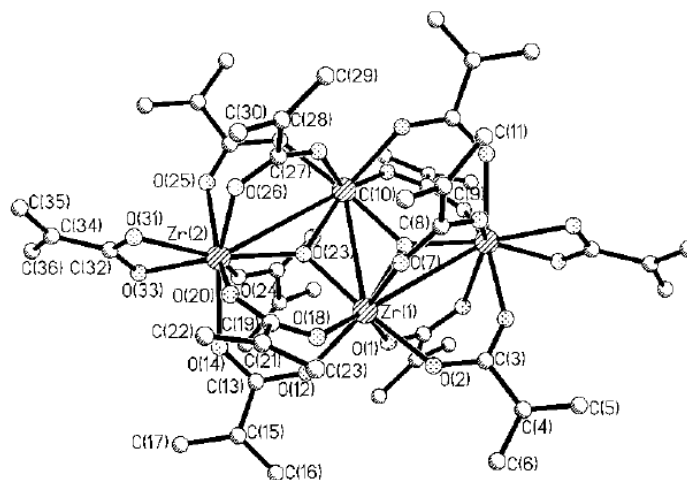


Figura 1.2 – Struttura di $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (Zr4).

Lo spettro FT-IR, riportato nel Capitolo 6, evidenzia il legame tra le molecole di metacrilato ed i centri metallici e, ad un'analisi più approfondita, ne rivela il modo di coordinazione. Da 2978 a 2927 cm^{-1} sono presenti gli assorbimenti relativi ai modi di *stretching* simmetrico ed asimmetrico dei legami C-H dei gruppi metilici. A 1699 cm^{-1} si riscontra lo *stretching* del legame C=O di acido metacrilico libero, probabilmente adsorbito sulla superficie dei cristalli durante la sintesi. L'assorbimento a 1647 cm^{-1} è da imputare allo *stretching* del legame C=C, mentre a numeri d'onda più bassi, da 1598 a 1460 cm^{-1} , risuonano i modi di *stretching* asimmetrici e simmetrici del gruppo COO⁻ dei leganti metacrilato. Essi non sono di facile assegnazione, in quanto si sovrappongono parzialmente ai modi di *bending* del gruppo CH₃: nella presente e nelle successive sezioni si è deciso di attribuire al modo di *stretching* simmetrico del gruppo COO⁻ solo le bande collocate a numeri d'onda superiori a 1450 cm^{-1} . Tale scelta è in linea con uno studio effettuato su spettri FT-IR di complessi polinucleari sintetizzati a partire da alcossidi di titanio chimicamente modificati con acido acetico [Doeuff et al., 1989], ma al contempo è in parziale disaccordo con alcune delle assegnazioni presenti in letteratura relativamente al presente *oxocluster* monometallico a base di zirconio e a quelli descritti successivamente [Trimmel, 2000]. A riprova della bontà della scelta effettuata, si riporta il fatto che i valori del parametro Δ , calcolato come differenza tra le frequenze dei modi

di *stretching* asimmetrici e simmetrici dei gruppi carbossilato, sono in accordo con le due diverse modalità di coordinazione dei leganti metacrilato presenti in Zr_4 [Nakamoto, 1986]. Tali valori sono pari a 138 e 80 cm^{-1} e sono indicativi, rispettivamente, di un modo di coordinazione a ponte e chelato. A 1423 e 1373 cm^{-1} si collocano quindi i modi di *bending* dei gruppi CH_3 , mentre quelli dei gruppi OCO e $=CH_2$ terminale si trovano a frequenze più basse, nella zona di *fingerprint*. Le frequenze di vibrazione dei legami $Zr-O-Zr$ si spingono oltre in limite del *cut-off* delle finestre ottiche dello strumento di misura (400 cm^{-1}), ma possono essere osservate mediante spettroscopia Raman, come si mostrerà nelle successive sezioni relative agli *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} .

1.3.1 - Zr_6

Da un sistema chimico simile a quello descritto nella precedente sezione, in cui, però, gli equivalenti di acido metacrilico aggiunti rispetto all'alcolossido (che può essere indifferentemente $Zr(O^iBu)_4$ o $Zr(O^iPr)_4$) sono 4, cristallizza il composto $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ (Zr_6) [Kickelbick et al., 1997]. La struttura, riportata in Figura 1.3, consta di un *core* di $Zr_6(OH)_4O_4$, nel quale le facce triangolari dell'ottaedro formato dai sei atomi di Zr sono alternativamente cappate da gruppi μ_3 -*oxo* e μ_3 -OH [Puchberger et al., 2006] [Trimmel, 2000]. Tre dei dodici leganti metacrilato sono di tipo η^2 e chelano ciascuno un atomo di zirconio su di una stessa faccia triangolare cappata da un *oxo* μ_3 , che viene solitamente denominata "faccia chelata" [Puchberger et al., 2006]. Le altre nove molecole di metacrilato μ si sistemano a ponte tra coppie di atomi di zirconio, eccetto che sui lati della "faccia chelata". Tutti i sei centri metallici risultano coordinati da otto atomi di ossigeno. In base ad alcune evidenze sperimentali, si è osservato che i tre leganti carbossilato che insistono sui lati della faccia opposta a quella chelata sono in qualche modo "attivati". Infatti si sono ottenute, da sintesi simili a quelle dello Zr_6 (utilizzando cioè altri acidi carbossilici in diversi rapporti molari), strutture caratterizzate dalla medesima unità costitutiva $Zr_6(OH)_4O_4(OOR)_{12}$, in cui, però, uno dei tre leganti carbossilato di cui sopra presentava una coordinazione di tipo monodentato η^1 (anziché μ) e in cui il sito lasciato libero sul centro metallico risultava occupato da una molecola di solvente [Kogler et al., 2004]. Sulla base del *network* di legami idrogeno presente nella struttura di stato solido di tali composti, è stato possibile formulare un'ipotesi sul meccanismo di scambio tra i leganti carbossilato coordinati al *core* $Zr_6(OH)_4O_4$ e quelli presenti in soluzione, giustificando così i risultati ottenuti mediante tecniche NMR in liquido. Infatti è plausibile che l'interazione tra l'ossigeno del gruppo carbonilico del carbossilato monodentato e il protone del legante neutro coordinato al centro metallico riscontrata nella struttura di stato solido di $[Zr_6(OH)_4O_4(OOR)_{12} \cdot XOH]$ (con $X=R,H$), si instauri già durante la fase di avvicinamento dello stesso legante dalla soluzione. Quindi anche altri composti protici, come acidi carbossilici liberi, possono sperimentare lo stesso tipo di interazione ed essere assistiti nella coordinazione al centro metallico e

nella successiva sostituzione del carbossilato η^1 originario. In seguito ad uno scambio protonico tra i due leganti, infatti, il carbossilato entrante subisce un cambio di apicità (da η^1 a μ) ed è in grado di scalzare il legante uscente protonato dal sito di coordinazione sul centro metallico più vicino, formando quindi un legame a ponte tra una coppia di atomi di zirconio. Alla luce del meccanismo ipotizzato si possono quindi interpretare i risultati delle sintesi in cui, a partire da $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$, si sono ottenuti e caratterizzati (mediante NMR in soluzione) *oxoclusters* con differenti rapporti tra leganti carbossilati uscenti ed entranti. Nello specifico, trattando Zr_6 in soluzione di toluene con un eccesso di acido sia propionico che isobutirrico, si sono isolati composti totalmente sostituiti dopo evaporazione del solvente [Kogler et al., 2004].

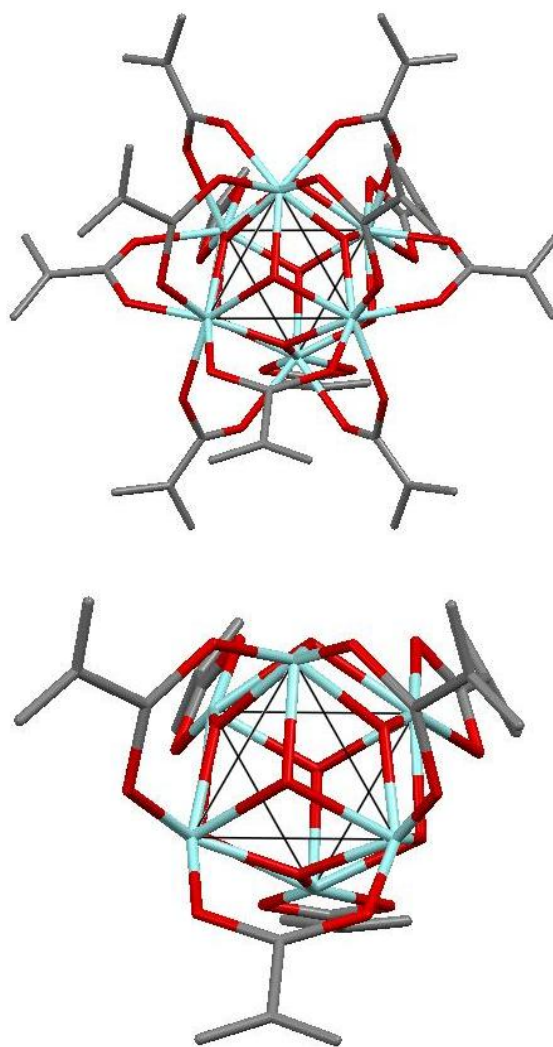


Figura 1.3 – Rappresentazione *capped sticks* della struttura di $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ (Zr_6). In basso sono evidenziati esclusivamente i leganti della faccia chelata (dietro) e quelli della faccia “attivata” (davanti).

Codice cromatico: Zr in azzurro, O in rosso, C in grigio (H non mostrato).

Lo spettro FT-IR dello Zr_6 , riportato nella parte sperimentale relativa nel Capitolo 6,

presenta caratteristiche analoghe a quello dello Zr_4 , ma ha un assorbimento più marcato nella regione da 3500 a 2800 cm^{-1} , dovuto allo stretching del legame O-H di molecole di acido carbossilico libere contenute nel reticolo insieme a molecole di solvente. L'impaccamento molecolare, infatti, è tale per cui si formano degli spazi vuoti a forma di canale orientati lungo uno degli assi cristallografici. In tali cavità si riscontra la più alta densità elettronica residua dopo il raffinamento della struttura. Ciò indica inequivocabilmente la presenza di molecole organiche, che tuttavia si dispongono in modo altamente disordinato e senza alcuna periodicità [Kickelbick et al., 1997]. All'assorbimento ad alte frequenze delle molecole di acido carbossilico libere è associato quello a 1701 cm^{-1} , caratteristico dello *stretching* del gruppo C=O. I modi di *stretching* asimmetrico e simmetrico dei leganti metacrilato risuonano invece a numeri d'onda inferiori. Sulla base delle assegnazioni riportate nel Capitolo 6, è possibile calcolare due valori distinti di Δ , rispettivamente 91 e 116 cm^{-1} , indicativi, come nel caso dello Zr_4 , dei modi di coordinazione chelato (η^2) e a ponte (μ).

Lo spettro Raman dello Zr_6 è riportato nel paragrafo dedicato alla sintesi e caratterizzazione dell'*oxocluster* all'interno del Capitolo 6. Zone rilevanti sono quelle dello *stretching* =C-H a 3104 cm^{-1} , degli *stretching* asimmetrici e simmetrici del gruppo CH_2 tra 3041 e 2925 cm^{-1} , dello *stretching* del doppio legame C=C a 1645 cm^{-1} . Essendo questa tecnica meno sensibile dell'FT-IR al modo di *stretching* asimmetrico del C=O dei carbossilati [Socrates, 2001], si osservano solo deboli assorbimenti attorno a 1580 cm^{-1} . Al contrario, lo *stretching* del carbonile delle molecole di acido metacrilico libere inserite nella cavità del reticolo è ben visibile a 1695 cm^{-1} [Kickelbick et al., 2002] Tra 1470 e 1374 cm^{-1} si collocano i modi di *stretching* simmetrico del gruppo COO^- dei leganti metacrilato, parzialmente sovrapposti a quelli di *bending* del metile. Al di sotto dei 1000 cm^{-1} si osservano altri modi di vibrazione a più bassa frequenza delle molecole di metacrilato. La banda collocata a 795 cm^{-1} è associata invece ad un modo di vibrazione delle molecole di acido metacrilico libere contenute nelle cavità del reticolo [Kickelbick et al, 2002]. Rilevanti sono i picchi centrati a 189 e 250 cm^{-1} , che, come accennato nella sezione precedente, sono ascrivibili a modi di vibrazione del legame Zr-O-Zr [Kickelbick et al, 2002]. La distribuzione di picchi di forma irregolare presente a circa 400 cm^{-1} è invece di più dubbia assegnazione, sebbene caratteristica dell'*oxocluster*, essendo probabilmente caratterizzata dalla presenza di bande relative a modi di vibrazione dei leganti.

1.3.3 Zr_{12}

Da una miscela di $Zr(OnPr)$ al 70% in propanolo, a cui si aggiungono 7.4 equivalenti di acido vinilacetico, si formano, dopo circa un giorno, cristalli di $[Zr_6(OH)_4O_4(OVyAc)_{12}]_2 \cdot 6VyAcOH$ (Zr_{12}). Come è possibile vedere in Figura 1.4, esso può essere descritto come l'unione di due sub-unità di $Zr_6(OH)_4O_4(OVyAc)_{12}$, in cui

quattro molecole di vinilacetato coordinano a ponte due centri metallici appartenenti ai due distinti *cores* esanucleari di zirconio [Puchberger et al., 2006].

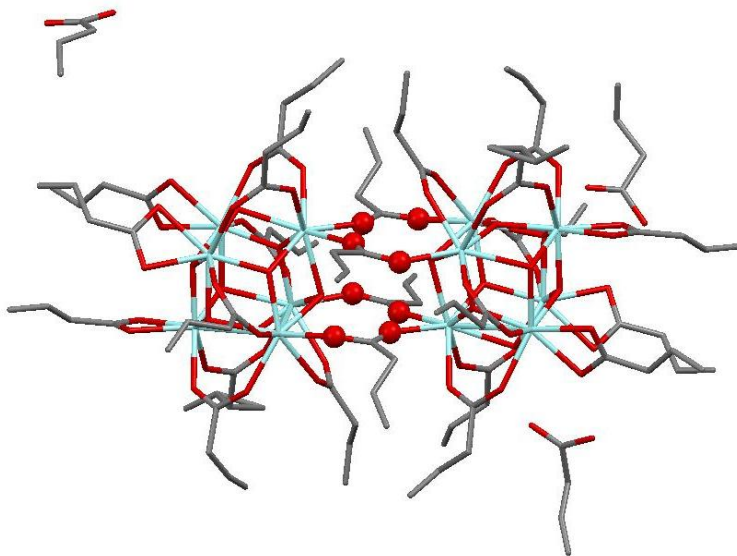


Figura 1.4 – Rappresentazione *capped sticks* della struttura di $[\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{OVyAc})_{12}]_2 \cdot 6\text{VyAcOH}$ (Zr_{12}). Le sfere rosse più grandi rappresentano gli atomi di ossigeno dei quattro leganti vinilacetato a ponte tra le due sub-unità. Si notino le molecole di acido vinilacetico di cristallizzazione. Codice cromatico: Zr in azzurro, O in rosso, C in grigio (H non mostrato).

I modi di coordinazione dei leganti nell'*oxocluster* sono analoghi a quelli descritti nel caso dell'unità di $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{OMc})_{12}$ presa in considerazione nella Sezione precedente 1.3.2, con l'eccezione di due molecole di acido vinilacetico situate sulla faccia dell'ottaedro di atomi di zirconio opposta a quella chelata. Esse, infatti, si sistemano a ponte tra due centri metallici delle diverse sub-unità, anziché tra una coppia di atomi di zirconio della stessa. Alla luce del meccanismo di scambio dei leganti ipotizzato per gli *oxoclusters* di formula generale $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{OOR})_{12}$, di cui si è discusso nella Sezione precedente [Kogler et al., 2004], si era supposto in un primo momento che *oxoclusters* dodecanucleari di zirconio (come Zr_{12}) si formassero in seguito al simultaneo cambio di apertività dei leganti carbossilati presenti sulle facce "attivate" di due nuclei preformati di $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{OOR})_{12}$, seguito da una dimerizzazione promossa dai due leganti monodentati pendenti di ciascuna sub-unità. Risultati sperimentali hanno invece dimostrato che gli *oxoclusters* esanucleare e dodecanucleare si formano indipendentemente l'uno dall'altro e non possono interconvertire [Puchberger et al., 2006]. Durante questi esperimenti è stato appurato mediante NMR che anche Zr_{12} scambia i propri leganti vinilacetato con altri acidi carbossilici presenti in soluzione. Tale osservazione è stata ancora una volta corroborata dalla presenza di un insieme complesso di legami ad idrogeno tra i residui carbossilici e i leganti $\text{OH} \mu_3$ coinvolti in legami con la faccia chelata dei *cores* di $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ e le molecole di acido vinilacetico

di cristallizzazione [Puchberger et al., 2006]. L'intorno chimico in cui si verrebbero a trovare molecole di acido carbossilico entranti potrebbe infatti agevolare i meccanismi di scambio osservati, in base alle medesime considerazioni riportate nella sezione 1.3.2.

Lo spettro FT-IR di Zr_{12} , riportato nel Capitolo 6, differisce da quello dei precedenti *oxoclusters* in primo luogo perché il legante è il vinilacetato, che non presenta gruppi metilici. Inoltre sono presenti molecole di acido vinilacetico di cristallizzazione, a differenza dei casi dello Zr_4 e Zr_6 , in cui l'acido metacrilico era distribuito in modo disordinato all'interno di cavità del reticolo. Proprio alla presenza di legami ad idrogeno si deve il profilo caratterizzato da una banda situata a 3398 cm^{-1} , sovrapposta al più largo assorbimento dello stiramento del legame O-H centrato attorno a 3255 cm^{-1} . Seguono le bande dei modi di *stretching* dei legami =C-H (3022 cm^{-1}) e CH_2 (2983 e 2964 cm^{-1}). In accordo con la sequenza descritta negli spettri di Zr_4 e Zr_6 , a 1714 cm^{-1} si riconosce lo *stretching* C=O delle molecole di acido vinilacetico di cristallizzazione, mentre a 1643 cm^{-1} è presente l'assorbimento dello stiramento del legame C=C. Segue la zona degli *stretching* prima asimmetrici e poi simmetrici del gruppo COO^- , sovrapposti a modi di *bending* relativi al CH_2 . In base alle assegnazioni effettuate in tale zona, è stato possibile determinare due valori del parametro Δ , rispettivamente 186 e 115 cm^{-1} , sufficientemente differenti tra loro da poter essere attribuiti a diversi modi di coordinazione dei leganti vinilacetato presenti nello Zr_{12} . Nella zona *fingerprint* sono compresi i rimanenti modi di *bending* dei leganti organici della molecola.

Nello spettro Raman dello Zr_{12} , anch'esso riportato nel Capitolo 6, si notano innanzitutto due deboli picchi a 3395 cm^{-1} e 3271 cm^{-1} , indicativi dello stiramento del legame O-H. A numeri d'onda più bassi seguono gli *stretching* dei legami C-H, nello stesso ordine in cui sono stati elencati durante l'analisi dello spettro FT-IR. Ben visibile è il picco relativo al modo di *stretching* del legame C=C del vinilacetato a 1642 cm^{-1} , preceduto dal più debole picco a 1716 cm^{-1} , relativo allo *stretching* C=O delle molecole di acido vinilacetico libere. Analogamente a quanto riportato per lo spettro Raman dello Zr_6 , da 1602 a 1399 cm^{-1} appaiono prima i deboli picchi degli *stretching* asimmetrici del gruppo COO^- , quindi quelli più intensi dello *stretching* simmetrico del COO^- e dei *bending* del gruppo CH_2 . In mancanza di dati di letteratura relativi alla zona a basse frequenze dello spettro, si può affermare che, in analogia al caso di Zr_6 , al di sotto dei 242 cm^{-1} si collocano modi di vibrazione dei legami Zr-O-Zr, mentre a numeri d'onda superiori è plausibile che si trovino anche modi di vibrazione assegnabili alle molecole di vinilacetato coordinate al *core* inorganico $Zr_6(OH)_4O_4$.

CAPITOLO 2

CHIMICA DEI POLIOSSOMETALLATI

I poliossometallati (POM) sono ossoanioni polinucleari di elementi dei primi gruppi del blocco d in alto stato di ossidazione (tipicamente con configurazione elettronica d^0), tra cui V^V , Nb^V , Ta^V , Mo^{VI} , W^{VI} . Essi si formano in soluzione acquosa solo in determinate condizioni di pH, concentrazione e temperatura e sono caratterizzati da una densità elettronica elevata e da dimensioni variabili (da pochi Ångstrom a decine di nanometri) [Pope et al., 1983]. I POM evidenziano una grande varietà strutturale che si manifesta in forme, nuclearità, dimensioni, densità di carica, reattività superficiale e proprietà ossido-riduttive del tutto peculiari [Chen et al., 1992] [Jeannin, 1998] [Mizuno et al., 1998] [Sadakane et al., 1998] [Weinstock, 1998] [Pope et al., 2001].

Le differenze tra questa categoria di composti e gli *oxoclusters* descritti nel Capitolo 1 sono principalmente la loro intrinseca natura ionica e l'assenza di leganti organici che coordinano e stabilizzano i centri metallici.

2.1 - COMPOSIZIONE CHIMICA E STRUTTURA DEI POLIOSSOMETALLATI

La formazione dei poliossometallati dipende da due requisiti fondamentali: un raggio cationico adeguato a permettere una coordinazione ottaedrica (in alcuni rari casi anche pentaedrica e tetraedrica) e la presenza sul centro metallico di orbitali d vuoti, disponibili per interagire con orbitali p di atomi di ossigeno e formare in tal modo prevalentemente ottaedri del tipo $[MO_6]$, caratterizzati da doppi legami terminali ($M=O$) [Pope et al., 2001]. La presenza di uno o al massimo due doppi legami con altrettanti atomi di ossigeno evita la formazione di strutture ossidiche estese, consentendo di isolare specie anioniche discrete, che di fatto costituiscono modelli dell'ossido metallico corrispondente [Lipscomb, 1965] [Chen et al., 1992].

La super-struttura tridimensionale dei poliossometallati è definita in base al numero di ponti ad ossigeno (*oxo* μ) che si formano tra gli atomi di metallo. Dal punto di vista dei poliedri di coordinazione $[MO_6]$, due ottaedri possono condividere un vertice (un solo ponte *oxo* μ), uno spigolo (due ponti *oxo* μ) o, più raramente, una faccia (tre ponti *oxo* μ) (Figura 2.1) [Pope et al., 1983].

Un criterio utile ad orientarsi nella grande varietà strutturale e dimensionale che caratterizza la presente classe di composti, si basa sulla classificazione dei POM in base alla loro composizione chimica, che può essere espressa usando due formule generali [Jeannin, 1998]:

- a) $[M_mO_y]^{p-}$
 b) $[X_xM_mO_y]^{q-}$

dove M è il metallo di transizione che costituisce il poliossometallato e X può essere a sua volta un altro metallo del blocco d o un elemento del blocco p (ad esempio P, As, Sb, Si, Ge). In definitiva, in presenza di un altro tipo di elemento oltre al costituente metallico principale, si parla di eteropoliossometallati (o eteropolianioni, caso b), altrimenti di isopoliossometallati (o isopolianioni, caso a).

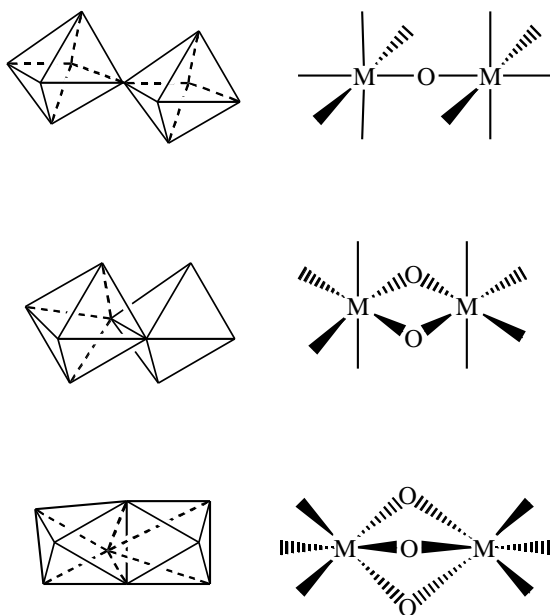


Figura 2.1 – Rappresentazione delle modalità di aggregazione più comuni tra ottaedri MO_6 in un POM.
 Dall'alto verso il basso: condivisione di un vertice (un ponte $oxo \mu$), condivisione di uno spigolo (due ponti $oxo \mu$), condivisione di una faccia (tre ponti $oxo \mu$)

All'interno della seconda categoria di composti (caso b), quelli senza dubbio più studiati e caratterizzati appartengono alla famiglia dei cosiddetti α -Keggin, la cui formula generale è $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, con $M = Mo^{VI}$ o W^{VI} e $X = Si^{IV}$, Ge^{IV} , P^V , As^V o Sb^V . La struttura contiene un eteroatomo centrale X coordinato da quattro atomi di ossigeno, che forma un'unità tetraedrica XO_4 circondata da dodici ottaedri MO_6 costituiti dai centri metallici con i relativi atomi di ossigeno coordinati. I dodici poliedri, recanti ciascuno un atomo metallico, sono raggruppati in quattro gruppi (triplette M_3O_{13}), all'interno dei quali ciascun ottaedro condivide due spigoli con quelli vicini. Tali triplette, infine, sono unite tra loro attraverso vertici degli ottaedri costituenti e hanno ciascuna un atomo di ossigeno in comune con l'unità di XO_4 centrale (Figura 2.2).

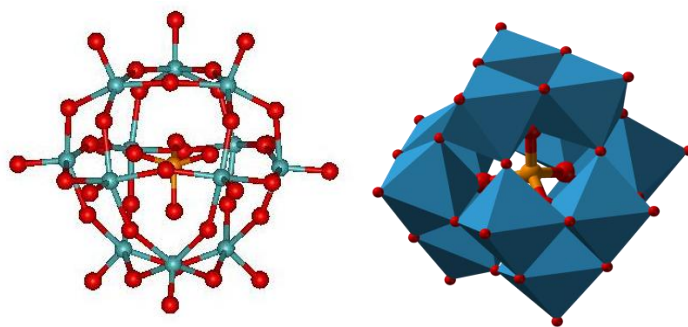
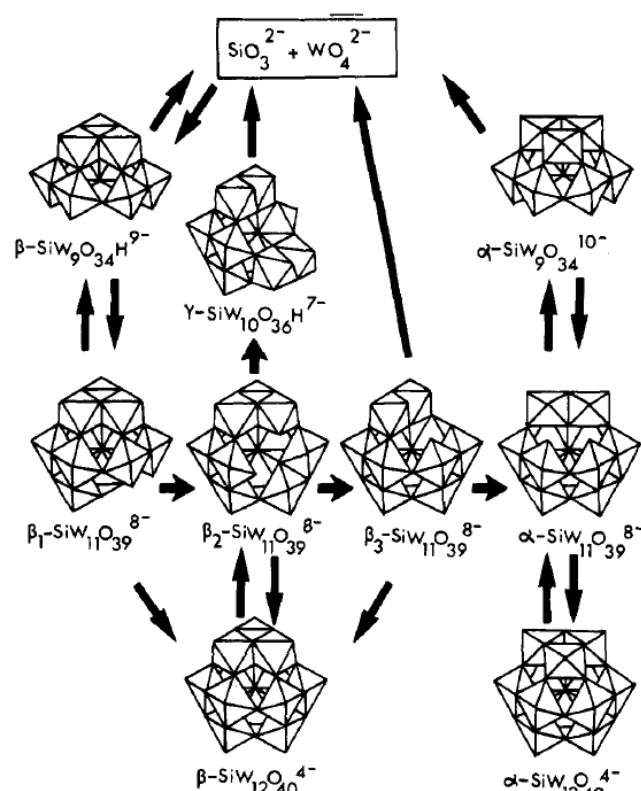


Figura 2.2 – Struttura α -Keggin dell'eteropolioossometallato $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

A sinistra: rappresentazione *ball-and-stick*. Codice cromatico: O in rosso, W in azzurro, P in arancione.
A destra: rappresentazione poliedrica. Codice cromatico: ottaedri centrati su atomi di W in blu, tetraedro centrato sull'atomo di P in arancione.

La disposizione descritta è quella termodinamicamente più stabile e viene indicata con la lettera α ; esistono anche isomeri strutturali meno stabili, dovuti alla rotazione di 60° di una (isomero β), due (isomero γ), tre (isomero δ) o quattro (isomero ε) triplette M_3O_{13} attorno ai loro assi di simmetria [Illingworth et al., 1935]. Gli eteropolioossometallati di formula generale $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$, data la ridotta carica anionica e l'elevata stabilità e simmetria, vengono definiti “saturi”.

In soluzione acquosa i POM sono soggetti ad una serie di equilibri idrolitici, regolati da pH e temperatura. Sfruttando tali equilibri e variando i rapporti stechiometrici tra precursori del metallo (tungstati, molibdati, ecc) e dell'eteroelemento (fosfati, silicati, ecc), è possibile sintetizzare una serie di derivati in seguito alla rimozione di una o più unità MO^{4+} dalla struttura saturata. Tali composti “lacunari” (detti anche “vacanti”), possono essere monovacanti ($[\text{X}^{n+}\text{M}_{11}\text{O}_{39}]^{(12-n)-}$), divacanti ($[\text{X}^{n+}\text{M}_{10}\text{O}_{36}]^{(12-n)-}$) o trivacanti ($[\text{X}^{n+}\text{M}_9\text{O}_{34}]^{(14-n)-}$) [Tezé et al., 1990]. Nello Schema 2.1 è riportato il caso del β - $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, il quale è stabile a pH acidi, ma subisce una serie di trasformazioni in specie intermedie mono-, di- e trivacanti in equilibrio tra loro in funzione dell'abbassamento del pH, fino a degradare a SiO_3^{2-} e WO_4^{2-} in condizioni basiche [Canny et al., 1986]. È pertanto evidente come la variazione delle condizioni di sintesi permetta di formare in modo selettivo sulla superficie del POM difetti strutturali, caratterizzati da atomi di ossigeno coordinativamente insaturi. Questi ultimi godono di proprietà nucleofile e formano pertanto un sito polidentato in grado di coordinare centri metallici redox-attivi o in configurazione elettronica d^0 , come verrà illustrato nel Paragrafo 2.2.



Schema 2.1 – Equilibrio in soluzione acquosa tra la specie $\beta\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ed i suoi derivati.

Dal punto di vista formale i POM trivacanti sono ulteriormente classificati in base alla posizione delle unità MO^{4+} rimosse. In particolare vengono definiti di tipo A se le tre unità sono rimosse da tre triplette diverse (Figura 2.3), mentre sono classificati di genere B (termodinamicamente più stabili) se le tre unità vengono rimosse dalla stessa tripletta, cioè se, di fatto, viene rimosso interamente una tripletta M_3O_{13} [Massart et al., 1977] [Pope et al., 1983].

Una particolarità dei complessi trivacanti di tipo A è costituita dal fatto che possono aggregarsi per formare dei dimeri di formula $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, denominati Wells-Dawson (Figura 2.4) [Dawson, 1953].

Così come negli eteropoliossometallati della famiglia dei Keggin, anche in quelli di tipo Wells-Dawson si possono formare delle vacanze. Eliminando, ad esempio, un'unità WO^{4+} , si possono ottenere due strutture lacunari isomeriche di formula $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$: si adopera il prefisso α_2 se la lacuna è in posizione apicale, α_1 se la lacuna si trova in posizione equatoriale [Contant, 1990].

Non tutti i POM trivacanti subiscono però il processo di aggregazione appena descritto. Nei composti di tipo $[\text{X}^{n+}\text{W}_9\text{O}_{33}]^{(12-n)-}$ (con $\text{X} = \text{As}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Bi}^{\text{III}}, \text{Te}^{\text{IV}}$ o Se^{IV}), tre unità W_3O_{13} , formate ciascuna da tre ottaedri WO_6 che condividono uno spigolo tra loro, si dispongono attorno all'eteroatomo X. Quest'ultimo presenta una coordinazione tetraedrica distorta in cui la posizione apicale è occupata da un doppietto di elettroni di

non legame; negli altri tre vertici sono invece collocati altrettanti atomi di ossigeno μ_4 a ponte fra gli atomi di tungsteno di ciascuna unità W_3O_{13} e l'eteroatomo (Figura 2.5) [Bösing et al., 1997]. La presenza del doppietto spaiato sull'eteroatomo impedisce la formazione di strutture tipo Keggin (in seguito a saturazione della lacuna) o Wells-Dawson (per dimerizzazione) e conferisce pertanto maggior stabilità a tali complessi. Tale fatto non preclude, tuttavia, la formazione di strutture dimeriche (chiamate di Krebs) [Dolbecq et al., 2008], anche se in tal caso è richiesto l'intervento di altri ioni che formino un ponte tra le due sub-unità (si veda il Paragrafo 2.2).

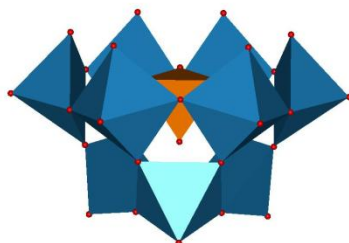


Figura 2.3 – Rappresentazione poliedrica dell'eteropolianione trivacante $[\alpha\text{-A-PW}_9\text{O}_{34}]^9$. In blu gli ottaedri centrati su atomi di W, in arancione il tetraedro centrato sull'atomo di P.

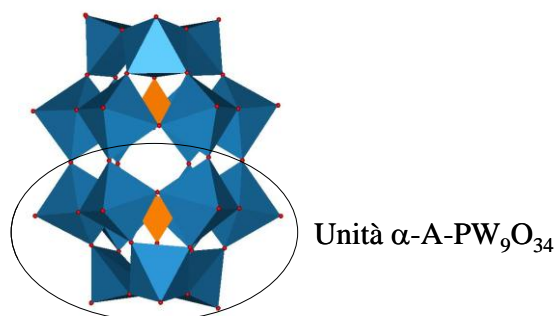


Figura 2.4 – Raffigurazione poliedrica di un eteropolianione tipo Wells-Dawson. In blu gli ottaedri centrati su atomi di W, in arancione i tetraedri centrati sugli atomi di P.

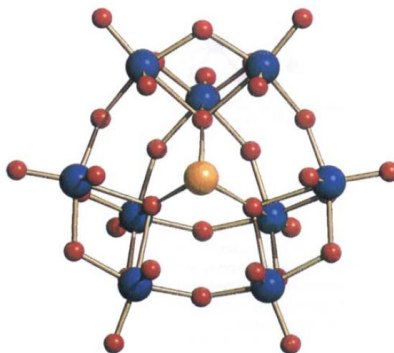


Figura 2.5 – Struttura di $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^9$. Codice cromatico: W in blu, Sb in giallo, O in rosso.

Tutti i composti saturi e lacunari descritti finora sono stabili e generalmente ben caratterizzabili sia allo stato solido (mediante FT-IR, XRD di cristallo singolo) che in soluzione (attraverso NMR eteronucleare) [Acerete et al., 1982] [Massart et al., 1997] [Judeinstein et al., 1991] [Filowitz et al., 1979]. Anche in questo lavoro di tesi sono state utilizzate le tre tecniche citate sopra. Per quanto riguarda la spettroscopia NMR, il nucleo su cui si è focalizzata l'analisi è stato il ^{31}P , limitatamente alle reazioni con gli *oxoclusters* descritte nel paragrafo 4.2 (delle quali si discuterà in seguito) in cui è stato impiegato come coreagente il Keggin trivacante $[\alpha\text{-A-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ (PW_9). Proprio in relazione ai fosfotungstati di Keggin, infatti, esistono alcune pubblicazioni in letteratura volte ad identificare le specie intermedie coinvolte negli equilibri in soluzione acquosa, in analogia al caso dei derivati del $\beta\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ [Massart et al., 1977] [Smith et al., 2004]. Nello specifico è stata studiata mediante ^{31}P -NMR e ^{138}W -NMR la speciazione dell' $\alpha\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (PW_{12}) in soluzione acquosa in funzione dell'aumento del pH. Si è osservato che l'intervallo di stabilità della specie trivacante $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ (PW_9) si colloca in un *range* ristretto di pH (tra 8 e 10), mentre più ampia è la zona di predominanza della specie monovacante $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (PW_{11}). In particolare, nella transizione da PW_{12} a PW_{11} sono stati identificati in soluzione una serie di composti dimerici a stechiometria variabile [Smith et al., 2004]. Tali informazioni si sono rivelate utili in fase di analisi di alcuni spettri ^{31}P -NMR raccolti nei sistemi descritti nel Paragrafo 4.2, relativo alle reazioni tra POM lacunari ed *oxoclusters*.

2.2 - REATTIVITÀ DEGLI ETEROPOLIOSSOMETALLATI LACUNARI

Come accennato in precedenza, alcuni dei suddetti POM lacunari, per le loro proprietà di leganti anionici polidentati, sono stati utilizzati in una parte di questo lavoro di tesi per tentare di coordinare il *core* inorganico degli *oxoclusters* monometallici di zirconio Zr_6 e Zr_{12} descritti nelle sezioni 1.3.2 e 1.3.3. In letteratura è presente una grande quantità di pubblicazioni riguardanti la sintesi e la caratterizzazione di addotti tra POM lacunari e molteplici metalli di transizione e lantanidi (ad esempio Cr^{III} , $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, $\text{Mn}^{\text{II/III}}$, $\text{Co}^{\text{II/III}}$, $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ e metalli di tipo d^0 quali Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV}) [Hill et al., 1995] [Bartis et al., 1999] [Zhang et al., 2005] [Boglio et al., 2006].

A differenza del caso in cui il metallo di transizione interagisce per via elettrostatica con gli atomi di ossigeno coordinativamente insaturi, quando l'interazione è di tipo covalente ed il metallo è incorporato nella struttura del POM, si ottengono i cosiddetti *Transition Metal-Substituted Polyoxometalates*, o TMS-P.

Nei POM sostituiti con metalli di transizione, le modalità di legame all'interno della vacanza del POM lacunare sono fondamentalmente di due tipi: esiste la cosiddetta coordinazione *in pocket* e quella *out of pocket* (Figura 2.5).

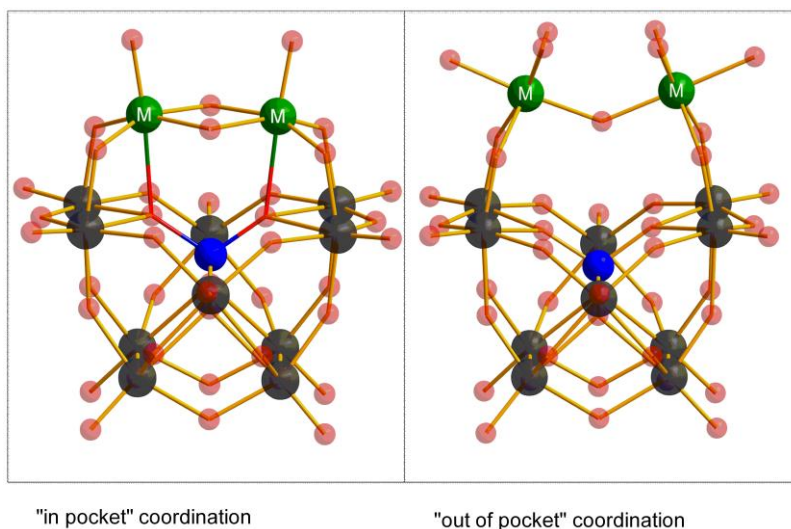


Figura 2.5 – Modalità di coordinazione *in pocket* (a sinistra) e *out of pocket* (a destra) di cationi di metalli di transizione all'interno della lacuna dell'eteropoliossotungstato divacante $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$

Nella modalità di coordinazione *in pocket*, uno o più eteroatomi vengono inglobati all'interno del POM lacunare, posizionandosi nelle vacanze lasciate dagli atomi metallici costituenti lo scheletro del legante inorganico. La lacuna viene così interamente occupata, ripristinando la forma saturata del POM.

Nel modo di coordinazione *out of pocket*, invece, i centri metallici non sono completamente inseriti nella lacuna e offrono dei siti di legame per un'ulteriore coordinazione. Gli eteroatomi possono quindi collocarsi a ponte tra due o più sub-unità costituite da POM lacunari, formando strutture a *sandwich* come i cosiddetti complessi di Krebs (Figura 2.6), che presentano quattro ioni metallici a ponte tra due POM lacunari trivacanti del tipo XW_9O_{33} (con $\text{X}=\text{As}^{\text{III}}$, Sb^{III} , Bi^{III} , Te^{IV} o Se^{IV}) [Dolbecq et al., 2008].

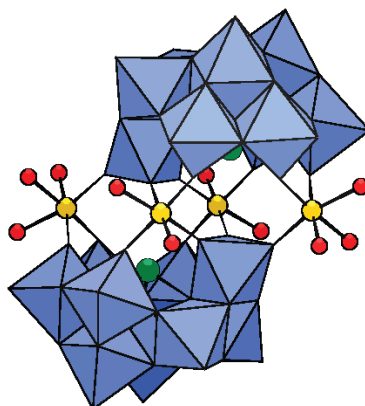


Figura 2.6 – Struttura di Krebs. Codice cromatico: Ottaedri centrati su atomi di W in blu; eteroatomi X in verde; eterometalli M in giallo; O di molecole d'acqua coordinate in rosso.

La sintesi di tali composti può avvenire in molti casi in un solo stadio (*one-pot reactions*) ed in alte rese, in un ambiente acquoso a pH controllato, utilizzando opportuni

precursori sia del centro metallico da coordinare che del POM [Tezé et al., 1990]. L'utilizzo di un tampone è richiesto per controllare gli equilibri di idrolisi a carico degli eteropoliossometallati lacunari descritti nel precedente paragrafo. Tali equilibri ne modificherebbero la vacanza e di conseguenza la reattività verso i centri metallici da coordinare.

Nel contesto dell'attività sperimentale svolta, tale questione ha assunto una rilevanza fondamentale, in quanto, come verrà illustrato nel Paragrafo 4.2, il difficile controllo sugli equilibri tra le forme lacunari e sature di alcuni POM impiegati (come il PW_9) non ha consentito di sintetizzare addotti con gli *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} .

La natura dell'interazione chimica tra metalli e legante all'interno dei TMS-P rende tali composti estremamente stabili, anche in solventi coordinanti come l'acqua. Il centro metallico è infatti stabilizzato da legami covalenti con più siti del legante polidentato ed è caratterizzato da un ambiente di coordinazione simile a quello di un drogante all'interno di ossidi metallici. Rispetto ai materiali ossidici drogati, i TMS-P hanno però il vantaggio di essere strutture discrete e caratterizzabili in soluzione, preparabili mediante procedure riproducibili. Queste caratteristiche hanno consentito di progettare ed effettuare la sintesi anche di una nuova categoria di composti basati su POM sostituiti con cationi di terre rare [Wang et al., 2006] [Wang et al., 2008].

La stabilità del legame tra il centro metallico e il POM lacunare permette inoltre l'utilizzo dei TMS-P in ambienti di reazione nei quali altre specie chimiche tendono a degradare. Infatti, in virtù del carattere polidentato del sito di coordinazione, il rilascio del centro metallico in soluzione viene ostacolato, anche in caso di variazione dello stato di ossidazione dello stesso. Tale proprietà, combinata all'intrinseca resistenza dei POM a condizioni ossidanti (essi sono infatti costituiti da elementi metallici in alto stato di ossidazione), rende appetibile l'uso dei POM sostituiti con metalli di transizione come catalizzatori omogenei per reazioni di ossidazione [Hill et al., 1995]. Quest'applicazione, di grande attualità nell'ambito della *green-chemistry*, verrà approfondita nel Capitolo 3.

I siti nucleofili sulla superficie dei POM lacunari, costituiti, come è stato specificato in precedenza, da atomi di ossigeno coordinativamente insaturi, possono essere sfruttati non solo per coordinare centri metallici, ma anche per promuovere la formazione di legami covalenti con gruppi organici elettrofili. È possibile in tal modo ottenere delle strutture ibride organiche-inorganiche in cui il legante inorganico risulta stabilizzato rispetto alla forma vacante. I gruppi funzionali presenti nella molecola permettono inoltre di utilizzare il POM in numerosi ambiti, che spaziano dalla catalisi alla preparazione di materiali ibridi [Carraro et al., 2012]. In particolare, durante l'attività sperimentale è stato utilizzato $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ funzionalizzato con acido fosfonoacetico (Figura 2.5) [Carraro et al., 2009]. Durante la sintesi di questo precursore, il fosforo di ciascuna molecola di acido fosfonoacetico subisce due sostituzioni nucleofile da parte dei altrettanti atomi di ossigeno coordinativamente insaturi presenti nel POM divacante. Il

risultato è la formazione una coppia di legami W-O-P per ogni molecola di acido e la simultanea funzionalizzazione del silicotungstato con due gruppi carbossilato.

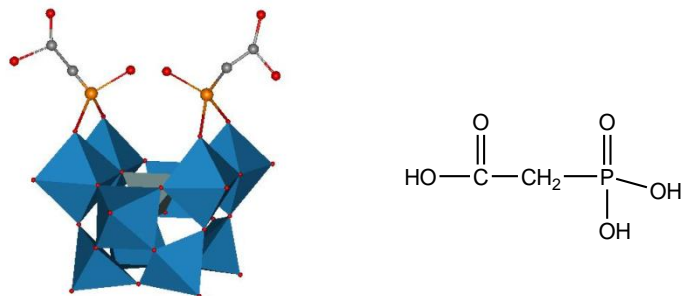


Figura 2.5 – A sinistra: struttura proposta per $(\text{TBA})_3\text{K}[(\text{HOOCCH}_2\text{PO})_2(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})]$ (POM difosfonacetato). A destra: rappresentazione dell'acido fosfonoacetico

Nelle Sezioni 4.2.1a e 4.2.2a sarà illustrato come si intendeva far interagire tale POM fosfonacetato con gli *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} . L'obiettivo di questo approccio sintetico era sostituire i leganti metacrilato e vinilacetato degli *oxoclusters* con i gruppi carbossilato dei suddetti POM funzionalizzati, sfruttando le peculiari proprietà di scambio di cui godono i leganti coordinati al *core* inorganico di Zr_6 e Zr_{12} (si veda il Paragrafo 1.3).

CAPITOLO 3

ETEROPOLIOSSOTUNGSTATI COME CATALIZZATORI IN PROCESSI DI OSSIDAZIONE

Le reazioni di ossidazioni in chimica organica permettono di ottenere una grande varietà di prodotti nell'ambito industriale e della chimica fine, oltre a svolgere un ruolo di fondamentale importanza a livello ambientale, nel trattamento di agenti inquinanti. Nei decenni passati è maturata la consapevolezza della necessità di processi ossidativi più sostenibili, in pieno accordo con i principi della *Green Chemistry* [Anastas et al., 1998 & 2002]. La ricerca in questo campo si è quindi orientata verso metodi più blandi, selettivi e che evitino la formazione di sottoprodotti in elevata quantità e/o inquinanti. Progressi significativi si sono registrati nell'area delle ossidazioni catalitiche che coinvolgono ossidanti a basso impatto ambientale. A tale proposito, l'ossidante migliore è costituito dall'ossigeno molecolare, seguito dal perossido di idrogeno, che ha una percentuale di ossigeno attivo minore, ma che produce in ogni caso un sottoprodotto non pericoloso, né inquinante, come l'acqua. Oltre al consolidato uso di complessi e di superfici a base di metalli di transizione, anche organocatalizzatori ed enzimi stanno riscuotendo un interesse crescente [Bäckvall et al., 2004].

L'obiettivo su cui si indirizzano le ricerche attuali è sviluppare processi che soddisfino tre requisiti importanti: stabilità del catalizzatore, selettività e sostenibilità. Il primo costituisce una prerogativa essenziale per avere un elevato numero di *turnover* (numero di moli di substrato convertite per mole di catalizzatore) o per poter riciclare il catalizzatore, mentre dalla seconda e dalla terza caratteristica dipendono una bassa quantità di sottoprodotti e un'alta efficienza del processo in termini di *atom economy* [Anastas et al., 1998 & 2002]. Nell'ambito delle ossidazioni catalizzate da centri metallici, le tipologie di specie attivate esistenti sono quelle riportate in Figura 3.1: alla categoria degli osso-complessi si affianca quella dei perosso-complessi (perossidi η^2 , idroperossidi, perossidi a ponte di tipo μ - η^1 : η^1) [Bortolini et al., 2006].

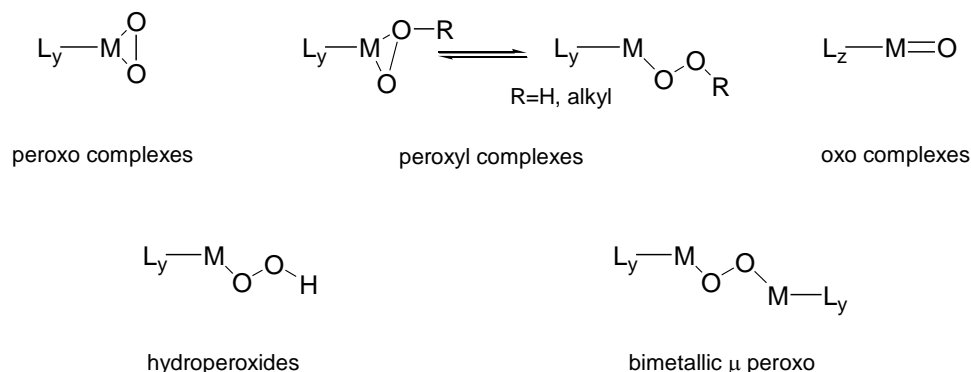


Figura 3.1 – Specie metallo-ossigeno attive nell'ossidazione di substrati organici.

Nel primo caso sono coinvolti generalmente metalli in alto stato di ossidazione della parte centrale delle serie di transizione, ad esempio Cr^{VI}, Mn^{VII}, Os^{VIII} e Ru^{VI,VIII}. Essi sono molto reattivi e promuovono la formazione di osso-complessi. Tuttavia elementi della seconda serie di transizione come il rutenio favoriscono anche la decomposizione del perossido di idrogeno, per cui in tali casi è necessario ottimizzare le procedure di reazione per massimizzare le rese.

Anche per tale motivo si preferisce utilizzare metalli di transizione dei primi gruppi, a configurazione elettronica d^0 . In particolare, sono stati condotti studi sulla catalisi eterogenea con perossido di idrogeno mediata da composti degli elementi del gruppo 4 (Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}) [Lane et al., 2003] [Maksimchuck et al., 2005]. Alcolossidi chirali di Ti^{IV} sono stati utilizzati in combinazione con alchil idroperossidi come ossidanti primari, per catalizzare reazioni di epossidazione di alcol allilici, di *N*-ossidazione di β -idrossiammine, di solfossidazione e di ossidazione di Baeyer-Villiger di ciclobutanoni [Bonchio et al., 1999a e relativi riferimenti bibliografici]. Processi di ossidazione asimmetrica mediati da catalizzatori omogenei a base di complessi di zirconio hanno inoltre evidenziato un'ottima enantioselettività nella solfossidazione di un gran numero di solfuri alchilici e arilici [Bonchio et al., 1999b]. Altri elementi che presentano caratteristiche simili sono V^V, Mo^{VI}, W^{VI} e Re^{VII}. Rispetto alla categoria di metalli citata nel paragrafo precedente, in generale si riscontra una minor reattività, che però va di pari passo con una selettività maggiore, che ne rende comunque conveniente l'uso [Sheldon et al., 2000].

Nel campo della catalisi di ossidazione, l'impiego di sistemi interamente inorganici basati sui poliossometallati presenta alcuni vantaggi rispetto all'utilizzo di complessi di metalli di transizione contenenti leganti organici (ad esempio porfirine). Infatti, come si è accennato nel capitolo precedente, questi ultimi non sono stabili quanto i POM in condizioni ossidative [Hill et al., 1995] [Mizuno et al., 2005 e 2009]. I primi studi sulle ossidazioni di substrati organici con H₂O₂ catalizzate da POM risalgono alla fine degli anni Ottanta, quando furono utilizzate specie della famiglia dei Keggin in reazioni di epossidazione di alcheni in sistemi bifasici, in presenza di ioni per il trasferimento di fase [Mizuno et al., 1998a e 1999] [Zhang et al., 1997 e 2001]. I composti usati come catalizzatori erano H₃PW₁₂O₄₀ o una soluzione di ioni tungstato e fosfato in ambiente acido, che promuovono la formazione di complessi perossidici attivi come il {PO₄[WO(O₂)₂]₄}³⁻ [Ishii et al., 1988] [Venturello et al., 1983].

In tempi più recenti l'interesse si è spostato verso gli eteropoliossometallati sostituiti con metalli di transizione, per la possibilità di modulare l'attività catalitica in termini di efficienza e selettività variando la natura del centro metallico. TMS-P basati su eteroatomi quali Mn^{II,III}, Fe^{II,III}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} e V^{IV} si sono dimostrati efficaci e selettivi in processi di catalisi di ossidazione sia a carattere omogeneo che eterogeneo di substrati organici quali alcheni, alcoli e solfuri inorganici [Kozhevnikov, 1998] [Mizuno et al., 1998b].

Una delle categorie di TMS-P maggiormente studiata per l'attivazione di perossido di idrogeno è quella costituita da eteropoliossotungstati contenenti elementi del gruppo 4 in alto stato di ossidazione. Come descritto nel Paragrafo 2.2, il sito multidentato costituito dagli atomi di ossigeno coordinativamente insaturi degli eteropoliossotungstati lacunari promuove la coordinazione di più centri metallici e la formazione di strutture non solo monomeriche ma anche di-, tri- e tetrameriche. Infatti, gli ioni Ti^{4+} , Zr^{4+} e Hf^{4+} , che hanno un raggio ionico simile a quello del W^{6+} [Greenwood et al., 1984] sono in grado di sostituirsi ad esso all'interno della vacanza. Le specie formatesi inizialmente sono caratterizzate da una moderata basicità, indotta dalla valenza minore dei centri metallici vicarianti al tungsteno: ciò, unito al fatto che Zr^{IV} e Hf^{IV} hanno la tendenza ad estendere il loro numero di coordinazione a sette o otto, promuove la formazione di ponti *oxo* μ tra gli eterometalli e l'aggregazione delle specie intermedie in oligomeri, con la possibilità di includere una o più molecole d'acqua [Chen et al., 2009] [Fang et al., 2007] [Gaunt et al., 2003] [Kholdeeva et al., 2006] [Yamaguchi et al., 2007]. Tali strutture possiedono quindi uno o più siti dove può avvenire uno scambio di leganti, fattore che favorisce l'attivazione del substrato e/o del perossido [Nozaki et al., 1999] [Kortz et al., 2002]. I composti in questione costituiscono una valida alternativa ai complessi monoperossidici di Zr^{IV} , isolati in alcuni casi attraverso l'uso di leganti donatori a base di azoto e ossigeno (o zolfo) [Tarafter et al., 1986 e 1991] [Stanciu et al., 2007], i quali, peraltro, si sono rivelati cataliticamente inerti nell'ossidazione di fosfine, alcheni e alcoli [Stanciu et al., 2007].

Nell'ambito dei TMS-P contenenti zirconio, l'impulso dato negli ultimi anni soprattutto da Kortz et al. all'utilizzo di un legante inorganico come il Keggin divacante $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ per molti metalli di transizione, ha portato alla sintesi di nuove interessanti strutture. In particolare, a partire da tetracloruro di zirconio in soluzione a pH controllato (mediante tampone acetato) sono state sintetizzate due strutture oligomeriche, riportate in Figura 3.2: $[\text{Zr}_6\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\beta\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_3]^{14-}$ e $[\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\beta\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_2]^{10-}$ [Bassil et al., 2006]. Esse contengono atomi di zirconio collegati da ponti *oxo* μ_3 e idrosso μ_3 , con numero di coordinazione variabile da sette a otto.

Usando una procedura analoga, ma aggiungendo durante la reazione del perossido di idrogeno in soluzione acquosa, è stata invece isolata la specie $[\text{Zr}_6(\text{O}_2)_6(\text{OH})_6(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_3]^{18-}$ (Figura 3.3) [Bassil et al., 2008].

La struttura allo stato solido è caratterizzata da un'unità centrale $[\text{Zr}_6(\text{O}_2)_6(\text{OH})_6]^{6+}$, in cui gli atomi di zirconio sono disposti sullo stesso piano e al cui centro è presente uno ione K^+ cappante esacoordinato (non mostrato in Figura 3.3). I sei leganti O_2 μ coordinano coppie di atomi di zirconio stando dalla parte opposta del piano rispetto ai sei leganti idrosso μ . La presenza di due facce, una "perosso" e l'altra "idrosso", unitamente alla stabilità dell'intorno coordinativo dell'unità centrale ed al fatto che i

gruppi perosso sono facilmente accessibili, rende tale TMS-P potenzialmente interessante in applicazioni catalitiche [Bassil et al., 2008].

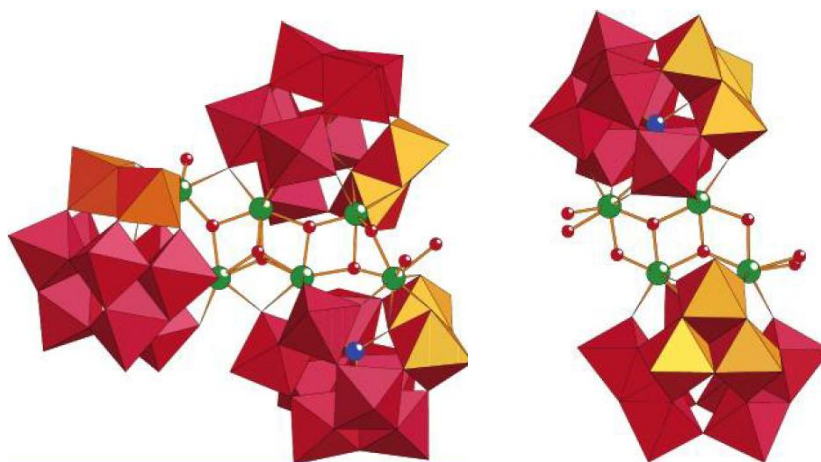


Figura 3.2 – Rappresentazione mista *ball-and-stick* e poliedrica di $[\text{Zr}_6\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\beta\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_3]^{14-}$ (a sinistra) e $[\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\beta\text{-SiW}_{10}\text{O}_{37})_2]^{10-}$ (a destra). Ottaedri WO_6 : poliedri rossi; Zr: sfere verdi; O: sfere rosse; Si: sfere blu

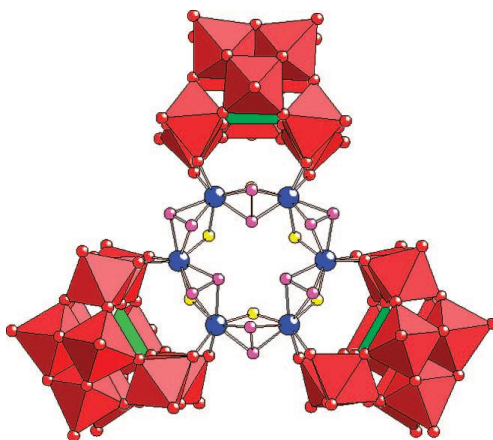


Figura 3.3 – Rappresentazione mista *ball-and-stick* e poliedrica di $[\text{Zr}_6(\text{O}_2)_6(\text{OH})_6(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_3]^{18-}$
Ottaedri WO_6 : rosso; tetraedri SiO_4 : verde; Zr: blu; O: rosso; $\mu_3\text{-OH}$: giallo; O_2^{2-} : viola

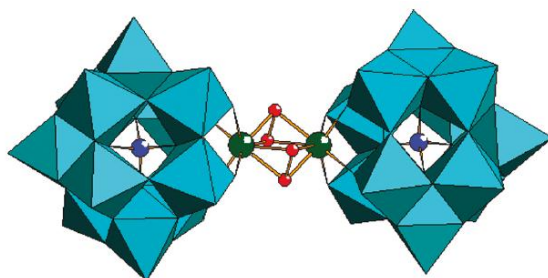


Figura 3.4 – Rappresentazione mista *ball-and-stick* e poliedrica di $[\text{Zr}_2(\text{O}_2)_2(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{12-}$
(con X = Si, Ge). Ottaedri WO_6 : turchese; Si/Ge: blu; Zr: verde; O_2^{2-} : rosso

Un ulteriore TMS-P basato su atomi di zirconio coordinati da leganti perossidici è stato preparato a partire da Keggin monovacanti $[\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ (con X = Si, Ge) in condizioni simili alla sintesi che ha portato all'ottenimento di $[\text{Zr}_6(\text{O}_2)_6(\text{OH})_6(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_3]^{18-}$ [Mal et al., 2010]. In Figura 3.4 è possibile osservare come il prodotto della reazione $[\text{Zr}_2(\text{O}_2)_2(\alpha\text{-XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{12-}$ (con X = Si, Ge) sia un dimero costituito da un'unità di $[\text{Zr}_2(\text{O}_2)_2]^{4+}$ a ponte tra i due POM monovacanti, nella quale gli atomi di zirconio hanno un numero di coordinazione pari a otto.

La presenza dei gruppi perossido è stata verificata anche mediante titolazione iodometrica e voltammetria ciclica [Mal et al., 2010]. Inoltre, per indagare le proprietà ossidative del composto in soluzione acquosa, è stata condotta l'ossidazione stechiometrica dell'amminoacido L-metionina al corrispondente ossido di metionina. Il composto si è dimostrato selettivo, in quanto non si è verificata la sovraossidazione del substrato a solfone; inoltre si è rivelato particolarmente efficiente in condizioni di pH neutro, sulla base della resa e della velocità del processo [Mal et al., 2010].

Dallo stato dell'arte presentato finora relativamente ad eteropoliossotungstati sostituiti con zirconio, emerge comunque un quadro relativamente povero in termini di quantità e varietà di strutture. Il numero massimo di atomi di zirconio finora inseriti all'interno di tali strutture oligomeriche, inoltre, è pari a sei, mentre utilizzando precursori di altri elementi di transizione si sono ottenuti TMS-P recanti fino a 20 centri metallici all'interno della stessa struttura [Wu et al., 2009] [Mal et al., 2005]. In quest'ottica, il presente lavoro di tesi si proponeva di sintetizzare addotti tra alcuni tipi di eteropoliossotungstati e gli *oxoclusters* monometallici Zr_6 e Zr_{12} descritti nel Capitolo 1. Lo scopo era verificare la fattibilità di una via sintetica alternativa per ottenere TMS-P, basata sull'utilizzo di aggregati polinucleari come BBs preformati, sfruttandone le proprietà di scambio dei leganti carbossilato superficiali (documentate all'interno Paragrafo 1.3). Per promuovere l'ipotetica coordinazione del *core* inorganico a base di zirconio degli *oxoclusters* ad opera degli atomi di ossigeno coordinativamente insaturi facenti parte della lacuna dei POM vacanti, sono stati tentati differenti approcci, che verranno illustrati nel Paragrafo 4.2. In questo contesto, si voleva verificare se l'introduzione del *core* di atomi di zirconio nella struttura degli eteropoliossotungstati lacunari fosse in grado di promuovere un'azione cooperativa tra i due centri metallici, con un conseguente miglioramento delle proprietà catalitiche rispetto ai precursori considerati separatamente.

Come sarà illustrato nel Paragrafo 4.2, non è stato tuttavia possibile isolare nessuno degli addotti ipotizzati, a causa dell'insuccesso degli approcci sintetici utilizzati. Parte dell'attività svolta durante l'internato di tesi è stata pertanto dedicata all'approfondimento delle proprietà ossidative catalitiche di uno dei due gruppi di precursori utilizzati, quello degli *oxoclusters* monometallici di zirconio. Nello specifico sono stati proseguiti gli studi iniziati in tempi recenti su processi di ossidazione di solfuri

organici con perossido di idrogeno mediati da Zr_6 e Zr_{12} in qualità di catalizzatori omogenei. All'interno del Paragrafo 4.4, come accennato nell'introduzione, saranno evidenziati i risultati relativi alla reazione di ossidazione a temperatura ambiente del metil-p-tolilsolfuro promossa da H_2O_2 e catalizzata da Zr_6 e Zr_{12} . Seguiranno le descrizioni e la discussione degli spettri FT-IR e EXAFS acquisiti su campioni di entrambe i catalizzatori isolati dalle miscele di reazione dopo il termine dei processi ossidativi. Lo scopo delle caratterizzazioni era verificare l'integrità strutturale degli *oxoclusters* stessi ed avanzare ipotesi sulla loro stabilità durante le fasi della catalisi.

CAPITOLO 4

DISCUSSIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI

Nel presente capitolo verranno descritti gli esperimenti effettuati durante l'internato di tesi, discutendone poi i risultati alla luce delle caratterizzazioni effettuate e delle osservazioni registrate. Come già accennato nell'Introduzione, il capitolo è suddiviso in quattro paragrafi. Il primo sarà dedicato alla discussione delle sintesi che avevano come obiettivo l'ottenimento di nuovi *oxoclusters* bimetallici di zirconio/magnesio e zirconio/stronzio. Nello specifico si esamineranno le strutture cristallografiche e gli spettri infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR) di due nuovi composti ottenuti: $[\text{ZrMg}(\text{O})(\text{OMc})_2(\text{O}^n\text{Pr})(\text{OMeO}^i\text{Pr})]_4 (\text{Zr}_4\text{Mg}_4)$ e $[\text{Zr}_5(\text{O})_3(\text{OMeO}^i\text{Pr})_2(\text{OMc})_{12}] (\text{Zr}_5)$.

Seguirà la descrizione delle molteplici vie di sintesi intraprese allo scopo di ottenere un addotto tra due specifici *oxoclusters* monometallici di zirconio (Zr_6 e Zr_{12}) e diversi tipi di POM lacunari. In particolare, ci si focalizzerà sulla ricerca dei motivi che hanno portato al sostanziale insuccesso degli approcci utilizzati.

Nel terzo paragrafo saranno presentati gli esiti delle prove di stabilità di *oxoclusters* monometallici di zirconio (Zr_4 , Zr_6 e Zr_{12}) in un'atmosfera non inerte, nei confronti dell'idrolisi in ambiente acquoso basico, neutro e acido, nonché del loro comportamento in presenza di perossido di idrogeno. Quest'ultimo tema si ricollega al paragrafo successivo, in cui verranno mostrati i risultati relativi alla reazione di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro promossa da perossido di idrogeno e catalizzata dagli stessi composti di zirconio oggetto di studio del precedente paragrafo.

Per l'illustrazione dei fondamenti teorici di alcune delle tecniche di caratterizzazione adoperate e per la descrizione delle modalità di acquisizione dei dati sperimentali si rimanda al Capitolo 5. Le procedure di sintesi di alcuni dei precursori utilizzati e dei prodotti di cui si è effettuata una caratterizzazione completa saranno inoltre descritte in modo più approfondito nella sezione sperimentale contenuta all'interno del Capitolo 6.

4.1 - SINTESI DI NUOVI OXOCLUSTERS BIMETALLICI

Come già accennato nel capitolo introduttivo sulla chimica *oxoclusters* (Capitolo 1), vari sono stati i tentativi di realizzare aggregati polinucleari caratterizzati dalla compresenza di più di un tipo di metallo o semimetallo. Dopo gli studi iniziali sugli elementi del gruppo 4, che nello stato dell'arte attuale mostrano la più grande variabilità di strutture [Gross, 2011], si sono sintetizzati sistemi misti basati su titanio e bario [Albinati et al., 2007] e specie miste basate su zirconio, afnio, ittrio, piombo o lantanidi [Gross et al.,

2003] [Gross, 2011]. Per quanto concerne lo zirconio, la gamma di composti binari citati in letteratura è limitata, sebbene siano stati fatti e siano tuttora in corso esperimenti con alcossidi misti comprendenti eteroatomi dei gruppi principali. Per tali ragioni, ci si è concentrati sulla sintesi di oxoclusters bimetallici basati su zirconio ed elementi del gruppo 2.

La tabelle seguenti riepilogano tutte le sintesi effettuate in sistemi contenenti dapprima alcossidi di zirconio e magnesio (Tabella 4.1), poi alcossidi di zirconio e stronzio (Tabella 4.2). Per ogni esperimento sono specificati i rispettivi reagenti (alcossidi ed acido carbossilico), il loro rapporto molare (espresso come moli del singolo metallo nell'alcossido / moli di acido carbossilico), le condizioni di reazione, l'esito della reazione ed il tempo di crescita degli eventuali cristalli ottenuti. Nell'ultima colonna di ciascuna tabella è inoltre riportato tra parentesi il risultato della risoluzione della struttura ottenuta mediante XRD su cristallo singolo condotta sui campioni in cui è stato possibile isolare un precipitato cristallino (per l'abbreviazione delle formula di struttura dei composti caratterizzati si rimanda all'elenco delle sigle riportato prima dell'Introduzione e alle Sezioni 4.1.1 e 4.1.2 del presente Paragrafo). Ulteriori caratterizzazioni effettuate o in corso d'opera (nello specifico XRD su cristallo singolo) sono anch'esse specificate tra parentesi nella medesima colonna di Tabella 4.1 e 4.2. Si precisa sin d'ora che tutte le reazioni riportate in Tabella 4.1 e 4.2 sono state condotte sotto atmosfera inerte di argon.

I precursori metallici utilizzati sono stati i seguenti:

- Alcossidi doppi: metossisopropossido di zirconio e magnesio, metossisopropossido di zirconio e stronzio.
- Miscela di alcossidi singoli in proporzione equimolare: $Zr(O^nBu)_4$ e $Mg(OMeOEt)_2$

Acido metacrilico ed acido vinilacetico sono stati impiegati come leganti carbossilici bidentati, in quanto sono largamente usati nella sintesi di *oxoclusters* a base di zirconio (Zr_4 , Zr_6 e Zr_{12}) e quindi sono stati scelti come punto di partenza per esplorare la reattività di alcossidi misti in cui fosse presente tale metallo. Le formule di struttura dei tipi di leganti organici che caratterizzano i sistemi chimici in questione sono riassunti in Figura 4.1.

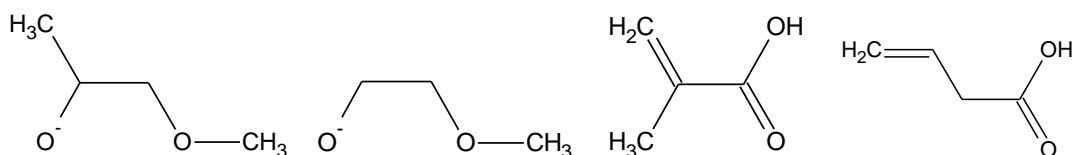


Figura 4.1 – Leganti organici dei metalli presenti negli alcossidi e nelle strutture degli oxoclusters.

Da sinistra a destra: metossisopropossido ($OMeO^iPr^-$), metossietossido ($OMeOEt^-$), acido metacrilico (McOH), acido vinilacetico (VyAcOH).

Descrizione	Rapporto molare	Condizioni di reazione	Risultato e caratterizzazioni
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido metacrilico	1 : 1.7	aggiunta goccia a goccia ; T=0°C	cristalli aghiformi 4 settimane (XRD e FT-IR ; Zr ₄ Mg ₄)
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido metacrilico	1 : 4	aggiunta istantanea ; T _{amb}	gel
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido metacrilico	1 : 7	aggiunta istantanea ; T _{amb}	gel
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido metacrilico	1 : 14	aggiunta istantanea ; T _{amb}	gel
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido metacrilico	1 : 25	aggiunta goccia a goccia ; T=0°C	gel
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido vinilacetico	1 : 4	aggiunta goccia a goccia ; T=0°C	gel
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido vinilacetico	1 : 4	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	gel
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido vinilacetico	1 : 25	aggiunta goccia a goccia ; T=0°C	gel
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido vinilacetico + Acetilacetone	1 : 2 : 4	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	gel
Zr/Mg metossiisopropossido + Acido vinilacetico + Acetilacetone	1 : 2 : 8	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	gel
Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido metacrilico	1 : 1.4	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	cristalli – 4 settimane (analisi XRD su cristallo singolo in corso)
Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido metacrilico	1 : 1	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	cristalli – 4 settimane (analisi XRD su cristallo singolo in corso)
Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido metacrilico	1 : 0.5	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	cristalli – 4 settimane (analisi XRD su cristallo singolo in corso)
Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido metacrilico	1 : 1.3	aggiunta goccia a goccia ; T=6°C (bagno acqua e ghiaccio)	cristalli – 4 settimane (analisi XRD su cristallo singolo in corso)

Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido metacrilico	1 : 0.7	aggiunta goccia a goccia ; T=8°C (bagno acqua e ghiaccio)	cristalli – 4 settimane (analisi XRD su cristallo singolo in corso)
Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido metacrilico	1 : 0.8	aggiunta goccia a goccia ; T=6°C (bagno acqua e ghiaccio)	cristalli – 4 settimane (analisi XRD su cristallo singolo in corso)
Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido vinilacetico	1 : 1.2	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	soluzione
Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido vinilacetico	1 : 0.6	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	soluzione
Zr(O ⁿ Bu) ₄ + Mg(OMeOEt) ₂ (1:1) + Acido vinilacetico	1 : 5.8	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	gel

Tabella 4.1 – Reazioni degli alcossidi misti di magnesio e zirconio con acido metacrilico e vinilacetico

Osservando i risultati degli esperimenti descritti in Tabella 4.1 e 4.2, è possibile affermare che, in generale, utilizzando elevate quantità di acido carbossilico viene favorita la formazione di gel, mentre adoperando un numero di moli più basso, le miscele di reazione restano inizialmente trasparenti e, dopo un periodo variabile da alcuni giorni ad un mese, si verifica la crescita di cristalli. Il comportamento è caratteristico soprattutto dell'acido metacrilico. Inoltre si è osservato inaspettatamente che la formazione del gel non viene influenzata dalla temperatura, a parità di acido carbossilico aggiunto.

Confrontando i risultati elencati in Tabella 4.1 e 4.2 con gli esiti delle sintesi degli oxoclusters monometallici Zr₄, Zr₆ e Zr₁₂ a partire da alcossidi di zirconio, si può concludere che la formazione del gel riscontrata nel primo caso dipende dalla spiccata reattività degli alcossidi misti contenenti metalli alcalino-terrosi. A causa della natura chimica dei centri metallici coinvolti (Mg e Sr), gli stadi di idrolisi e condensazione (*stadio 3*, Capitolo 1) che seguono la liberazione di molecole d'acqua durante l'esterificazione (*stadio 2*, Capitolo 1), sono molto veloci e portano alla formazione di un *network* ossidico con molecole di solvente intrappolate all'interno e gruppi idrossido terminali, che nel suo insieme costituisce ciò che viene definito un gel. Il tentativo di limitare la reattività del metossipropossido di magnesio aggiungendo dell'acetilacetone, che entrasse in competizione con le molecole d'acqua nel coordinarsi al centro metallico, non è andato a buon fine: infatti il sistema è evoluto verso un gel dopo l'aggiunta di acido vinilacetico.

Descrizione	Rapporto molare	Condizioni di reazione	Risultato e caratterizzazioni
Zr/Sr metossisopropossido + Acido metacrilico	1 : 4.4	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	cristalli e gel
Zr/Sr metossisopropossido + Acido metacrilico	1 : 8.1	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	cristalli e gel
Zr/Sr metossisopropossido + Acido metacrilico	1 : 14	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	cristalli e gel
Zr/Sr metossisopropossido + Acido metacrilico	1 : 2	aggiunta goccia a goccia ; T=5°C	cristalli e gel
Zr/Sr metossisopropossido + Acido metacrilico	1 : 4	aggiunta goccia a goccia ; T=5°C	cristalli e gel – 3 giorni (XRD e FT-IR ; Zr ₅)
Zr/Sr metossisopropossido + Acido metacrilico	1 : 12	aggiunta goccia a goccia ; T=5°C	cristalli e gel
Zr/Sr metossisopropossido + Acido vinilacetico	1 : 5.5	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	sferuliti
Zr/Sr metossisopropossido + Acido vinilacetico	1 : 9	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	precipitato
Zr/Sr metossisopropossido + Acido vinilacetico	1 : 15	aggiunta goccia a goccia ; T _{amb}	cristalli– 4 settimane (XRD ; Zr ₁₂)

Tabella 4.2 – Reazioni degli alcossidi misti di stronzio e zirconio con acido metacrilico e vinilacetico

Il fenomeno di formazione di cristalli in presenza di una bassa quantità di acido carbossilico aggiunta è stato osservato in modo sistematico soprattutto nella serie delle reazioni dell'acido metacrilico con una miscela equimolare di zirconio tetrabutoossido e magnesio metossietossido (seconda metà di Tabella 4.1): i prodotti cristallini isolati, che sono in attesa di analisi cristallografica, sono stati ottenuti indipendentemente dalla temperatura a cui sono state effettuate le aggiunte dei reagenti. Per le analogie di queste ultime sintesi in termini di proporzioni molarie e di natura degli alcossidi con quella che ha portato alla formazione dell'*oxocluster* Zr₄Mg₄, si prevede comunque di ottenere dei composti caratterizzati da una nuclearità e connettività simile.

Dagli esperimenti effettuati su alcossidi misti Zr/Sr con acido metacrilico, si sono ottenuti dei cristalli non analizzabili perché cresciuti all'interno di una matrice costituita da gel (Tabella 4.2). La morfologia degli aggregati cristallini, osservata al microscopio ottico, appariva identica per tutte le sintesi effettuate, ma solo in un caso si sono isolati dei cristalli adatti ad essere analizzati mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo

(quinta riga di Tabella 4.2). La risoluzione della struttura ha rivelato la presenza in tale campione di una specie monometallica contenente zirconio. Questo fatto evidenzia la peculiare reattività dell'alcoossido di stronzio utilizzato, che tende a gelificare anche in seguito a piccole aggiunte di acido, al contrario del corrispondente alcoossido di zirconio, che viene coinvolto nella serie di reazioni di formazione degli *oxoclusters* descritte nello Schema 1.1 (Capitolo 1). In una delle sintesi in cui era stato impiegato acido vinilacetico, anziché metacrilico, si sono addirittura ottenuti cristalli di Zr_{12} (ultima riga di Tabella 4.2), già noto in letteratura [Puchberger et al., 2006], la cui struttura è stata descritta nella Sezione 1.3.3 del Capitolo 1. Ciò suggerisce che quest'ultima è una specie termodinamicamente molto stabile, riuscendo a formarsi anche in condizioni differenti, in termini di natura e rapporti molari dei reagenti, da quelle proprie della sintesi descritta in letteratura ed illustrata nella relativa sezione sperimentale del Capitolo 6.

Di seguito si riportano le descrizioni delle strutture cristallografiche dei prodotti cristallini isolati nella prima sintesi riportata in Tabella 4.1 (Sezione 4.1.1) e nella quinta sintesi descritta in Tabella 4.2 (Sezione 4.1.2). Le analisi XRD su cristallo singolo sono state effettuate dalla Dr.ssa Silvia Rizzato del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Milano. La nomenclatura utilizzata per la descrizione delle due strutture non è quella ufficiale raccomandata dalla IUPAC, per cui è stata inserita all'interno dell'Appendice una sezione dedicata alla descrizione del tipo di nomenclatura scelta (Appendice A.1). Oltre alla discussione delle strutture cristallografiche, verranno presentati i risultati relativi alle caratterizzazioni mediante spettroscopia FT-IR e misura del punto di fusione dei nuovi composti sintetizzati.

4.1.1 - $[ZrMg(O)(OMc)_2(O^nPr)(OMeO^iPr)]_4 (Zr_4Mg_4)$

L'*oxocluster* $[ZrMg(O)(OMc)_2(O^nPr)(OMeO^iPr)]_4 (Zr_4Mg_4)$ è stato sintetizzato da una miscela di acido metacrilico e di metossisopropossido di magnesio e zirconio in rapporto molare 1 : 1.7 (prima riga di Tabella 4.1). Da un punto di vista morfologico, esso presentava cristalli aghiformi, caratterizzati da una cella cristallina tetragonale con parametri reticolari $a = b = 18.9001(10) \text{ \AA}$, $c = 12.3159(7) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La molecola nel suo insieme possiede una distribuzione degli atomi tetraedrica, con quattro ioni magnesio collocati attorno ad un nucleo avente la forma di un tetraedro distorto, costruito immaginando di collegare tra loro i quattro atomi di zirconio al centro (Figura 4.2).

Ognuna delle quattro facce triangolari dell'unità centrale di Zr_4 è cappata da un atomo di ossigeno di tipo μ_4 (O1S), che si trova ad una distanza di 0.923 \AA dal piano individuato dai tre atomi di zirconio ed è ad essi connesso attraverso legami di lunghezza compresa tra un massimo di 2.060 \AA ed un minimo di 2.235 \AA . Gli angoli di legame Zr-O1S-Zr variano tra un minimo di 95.45° ed un massimo di 109.31° . I quattro atomi di zirconio

sono tra loro equidistanti (3.256 Å), ma troppo lontani per assumere che vi sia una interazione di legame diretta tra essi. Il quarto legame di O1S è diretto verso un atomo di magnesio apicale, collocato ad una distanza di 2.021 Å.

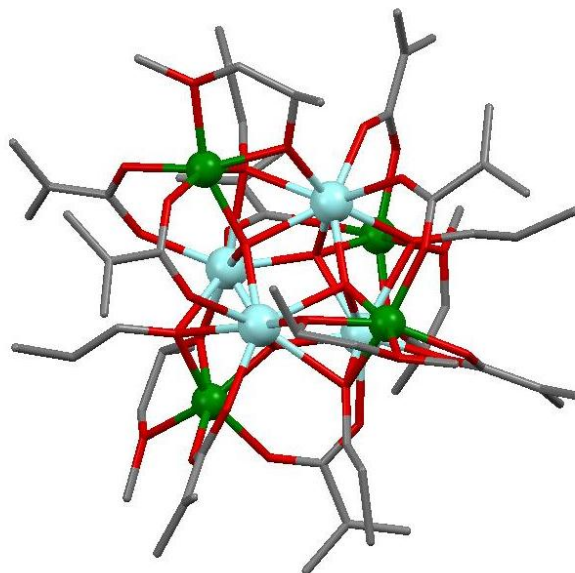


Figura 4.2 – Rappresentazione mista *capped sticks / ball-and-stick* dell'*oxocluster* $[\text{ZrMg}(\text{O})(\text{OMc})_2(\text{O}^i\text{Pr})(\text{OMeO}^i\text{Pr})]_4$ (Zr_4Mg_4). Codice cromatico: Zr in azzurro, Mg in verde, O in rosso, C in grigio (H non mostrato)

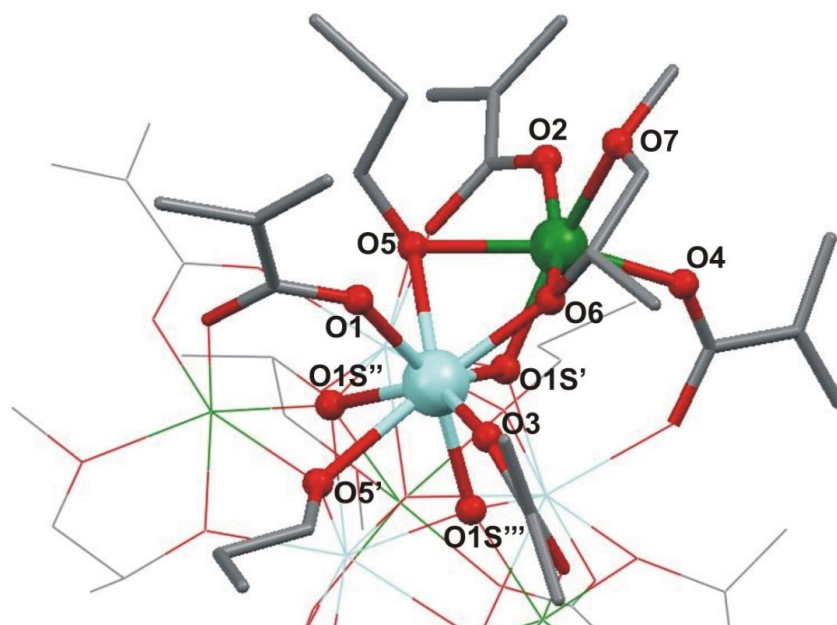


Figura 4.3 – Dettaglio delle sfere di coordinazione degli atomi di Zr e Mg all'interno dell'*oxocluster* $[\text{ZrMg}(\text{O})(\text{OMc})_2(\text{O}^i\text{Pr})(\text{OMeO}^i\text{Pr})]_4$ (Zr_4Mg_4). Codice cromatico: come in Figura 4.2

Come è illustrato in Figura 4.3, ogni atomo di zirconio è coordinato da otto atomi di ossigeno: O1S', O1S'' e O1S''' appartenenti a tre leganti a ponte *oxo* μ_4 , O1 e O3 a due leganti metacrilato μ , O5 e O5' a due leganti n-propossi μ_3 e O6 proveniente da una molecola di metossiisopropossi μ - η^1 : η^2 . O1S', O1S'' ed O1S''' costituiscono gli atomi capping della faccia del nucleo centrale tetraedrico di atomi di zirconio. O1 e O3, distanti rispettivamente 2.152 Å e 2.198 Å dall'atomo di zirconio coordinato, appartengono a due differenti molecole di metacrilato, che nell'*oxocluster* in questione si comportano da leganti bidentati a ponte tra un atomo di zirconio ed uno di magnesio. O6 è attribuibile alla porzione isopropilica del legante alcossidico (OMeOⁱPr)⁻ (Zr-O6: 2.105 Å). Infine O5 e O5' fanno parte di due molecole distinte di (OⁿPr)⁻ che lega a ponte anche un altro atomo di zirconio, oltre che uno di magnesio. Le lunghezze dei legami Zr-O5 in questione sono pari a 2.435 Å e 2.356 Å.

Osservando Figura 4.3 si nota come ciascun atomo di magnesio abbia un numero di coordinazione pari a sei, in quanto, oltre ad essere legato a O1S', che costituisce un legante a ponte *oxo* μ_4 , è coordinato anche da O2 e O4 (distanti 2.037 Å e 2.027 Å) appartenenti a due distinte molecole di metacrilato μ a ponte tra Zr e Mg, e possiede interazioni covalenti con O5, da un legante n-propossi μ_3 (Mg-O5: 2.153 Å) e con O6 e O7, appartenenti ad un legante metossiisopropossi μ - η^1 : η^2 (Mg-O6: 2.032 Å ; Mg-O7: 2.110 Å). L'intorno chimico estremamente eterogeneo in cui si viene a trovare il magnesio si riflette nelle distorsioni rispetto alla geometria ottaedrica ideale di un centro metallico esacoordinato. Avendo l'angolo tra O1S'-Mg-O7 un valore di 157.73°, tali atomi non giacciono sullo stesso asse. Inoltre O2, O4, O5 e O6 presentano deviazioni rispetto alle posizioni del piano equatoriale ideale dell'ottaedro e creano angoli con l'atomo centrale di magnesio apprezzabilmente diversi (da un minimo di 81.43° ad un massimo di 104.72°). Senza dubbio contribuisce all'irregolarità strutturale riscontrata il modo di coordinazione del metossiisopropossido, il quale agisce allo stesso tempo sia da legante bidentato chelante al magnesio che da legante bidentato a ponte tra magnesio e zirconio.

In letteratura è stata riscontrata una struttura che presenta alcune analogie con quella appena discussa. Si tratta della specie $K_4Zr_2O(O^iPr)_{10}$ [Vaartstra et al., 1990], in cui un ottaedro costituito da quattro atomi di potassio equatoriali e due di zirconio assiali, reca al centro una unità *oxo* μ_6 . La caratteristica comune alle due molecole è il tipo di coordinazione del legante alcossidico (nell'ultimo caso OⁱPr⁻ μ_3): infatti in entrambe esso funge da capping per una faccia ai cui vertici sono collocati tre atomi metallici.

La varietà coordinativa ed il basso grado di condensazione del composto sintetizzato trovano spiegazione nei principi generali del meccanismo di sintesi degli *oxoclusters*, illustrati nel Capitolo 1. Siccome esso è stato sintetizzato mediante l'aggiunta di una quantità di acido metacrilico pressoché equimolare rispetto alle moli totali dei due tipi di alcossidi, solo una minima quantità d'acqua è stata generata per esterificazione. Per tutti

questi motivi la molecola presenta pochi ponti *oxo* e un basso numero medio di leganti carbossilici per centro metallico.

La caratterizzazione mediante spettroscopia FT-IR, oltre a confermare la presenza di gruppi funzionali caratteristici nell'intorno chimico del *core* inorganico di zirconio e magnesio, evidenzia il modo di coordinazione dei leganti metacrilato. Sulla base di alcune assegnazioni riportate per l'*oxocluster* Zr_6 all'interno del Capitolo 1 [Trimmel, 2000], è possibile effettuare le seguenti attribuzioni. In Figura 4.4, da 2976 a 2926 cm^{-1} si individua la zona degli *stretching* dei legami C-H dei residui organici (acido metacrilico, propossido e metossiisopropossido), abbinati ai vari moti di *bending* C-H, presenti nella zona tra 1423 e 833 cm^{-1} . Significativo è l'assorbimento di media intensità a 1645 cm^{-1} , caratteristico del doppio legame C=C dei leganti metacrilato. Nella zona degli *stretching* dei gruppi carbossilato, si notano due bande caratteristiche a 1562 e a 1460 cm^{-1} , attribuibili rispettivamente allo *stretching* asimmetrico e simmetrico del gruppo COO^- . Rispetto all'acido metacrilico libero (vedi Capitolo 6), si osserva uno spostamento a numeri d'onda inferiori della frequenza di vibrazione del modo normale di *stretching* asimmetrico, dovuto alla coordinazione ai centri metallici e in accordo con quanto citato in fonti di letteratura [Nakamoto, 1986]. Inoltre la differenza tra le frequenze di vibrazione dei due tipi di moti relativi al gruppo COO^- ($\Delta=102\text{ cm}^{-1}$) è in linea con il valore previsto per un modo di coordinazione a ponte, che è il medesimo presente nell'*oxocluster* misto in questione [Nakamoto, 1986].

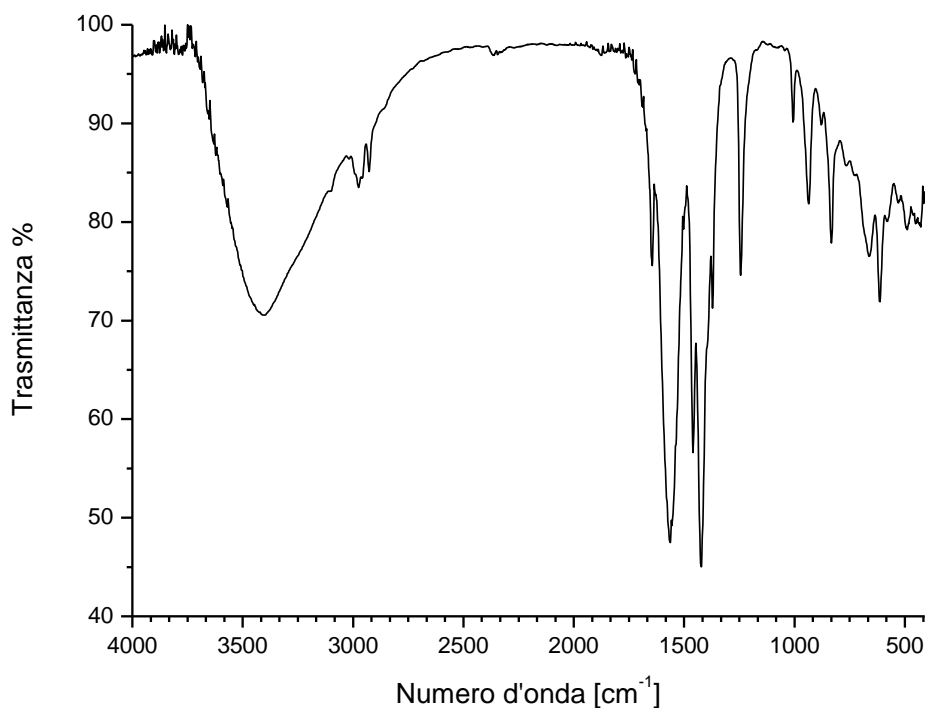


Figura 4.4 - Spettro FT-IR di cristalli dell'*oxocluster* $[ZrMg(O)(OMc)_2(O^nPr)(OMeO^iPr)]_4$ (Zr_4Mg_4)

Il nuovo *oxocluster* bimetallico è stato sottoposto alla misura del punto di fusione come ulteriore caratterizzazione. Nell'intervallo di temperature esplorato dallo strumento, cioè fino a 250°C, non è stata tuttavia osservata alcuna transizione di fase, evidenziando come il punto di fusione sia a temperatura superiore.

4.1.2 - $[\text{Zr}_5(\text{O})_3(\text{OMeO}^i\text{Pr})_2(\text{OMc})_{12}] (\text{Zr}_5)$

Mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo è stato possibile determinare la struttura cristallina dell'*oxocluster* $[\text{Zr}_5(\text{O})_3(\text{OMeO}^i\text{Pr})_2(\text{OMc})_{12}] (\text{Zr}_5)$, sintetizzato a partire dall'alcoossido misto Sr/Zr ed acido metacrilico, in proporzione molare 1:4 (quinta riga di Tabella 4.2). La struttura ha una cella triclina, con parametri reticolari $a = 13.147(1)\text{Å}$, $b = 13.498(1)\text{Å}$, $c = 22.841(2)\text{Å}$ ed angoli $\alpha = 91.295(1)^\circ$, $\beta = 101.537(1)^\circ$, $\gamma = 109.549(1)^\circ$ ed è costituita da cinque atomi di zirconio disposti a zig-zag in un piano, con un angolo di circa 70° e distanze Zr-Zr comprese tra 3.361Å e 3.452Å . Tali atomi metallici sono legati tra loro mediante ponti *oxo* μ_3 (Figura 4.5).

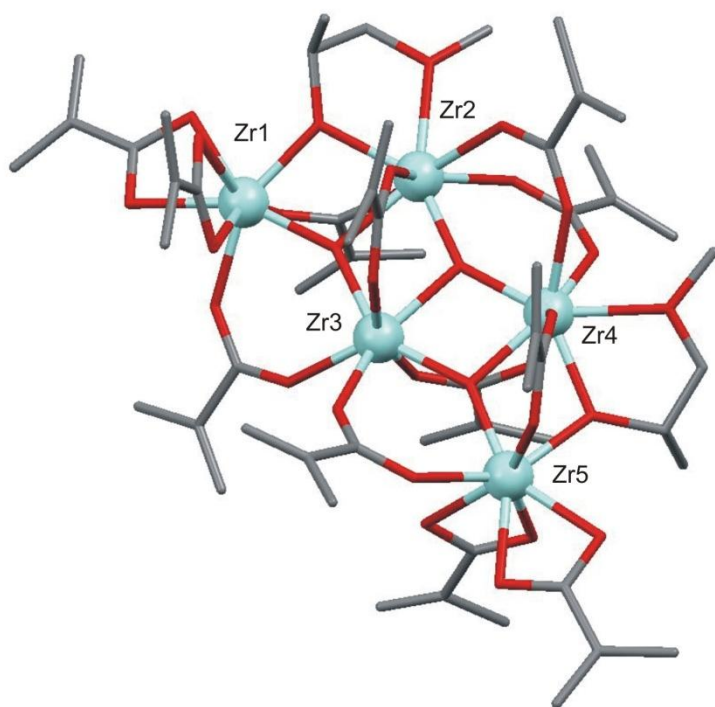


Figura 4.5 – Rappresentazione mista *capped sticks* / *ball-and-stick* dell'*oxocluster* $[\text{Zr}_5(\text{O})_3(\text{OMeO}^i\text{Pr})_2(\text{OMc})_{12}]$. Codice cromatico: Zr in azzurro, O in rosso, C in grigio (H non mostrato)

Nella cella unitaria si è osservata traccia di molecole di solvente, disposte tuttavia in modo altamente disordinato (nello specifico n-butossido e metossiisopropanolo). La formula completa del composto in questione è, pertanto:

$[\text{Zr}_5(\text{O})_3(\text{OMeO}^i\text{Pr})_2(\text{OMc})_{12}] \cdot \text{solvente}$. Zr1, Zr2, Zr4 e Zr5 presentano un numero di coordinazione pari a otto, mentre Zr3 è eptacoordinato. I cinque atomi in questione sono classificabili in base a tre tipi di intorno chimico diversi. I centri metallici Zr1 e Zr5 sono coordinati ciascuno da quattro atomi di ossigeno di due distinti leganti metacrilato η^2 , da due atomi di ossigeno appartenenti ad altre due distinte molecole di metacrilato μ , dall'atomo di ossigeno di un legante metossisopropossi $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ ed infine da un legante *oxo* μ_3 . Zr2 e Zr4 sono legati ciascuno in primo luogo a quattro atomi di ossigeno di quattro distinte molecole di metacrilato μ , di cui due si pongono a ponte tra gli stessi Zr2 e Zr4, in secondo luogo ad un atomo di ossigeno di due diversi leganti metossisopropossi $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ e da ultimo a due atomi di ossigeno dei leganti *oxo* μ_3 , di cui uno si pone a ponte tra i due centri metallici in questione. Il restante atomo di zirconio, Zr3, è caratterizzato dalla coordinazione con quattro atomi di ossigeno provenienti da quattro leganti metacrilato μ e con tutti e tre i leganti *oxo* μ_3 .

Gli angoli di legame O-C-O per i quattro leganti metacrilato η^2 variano da un minimo di 115.83° ad un massimo di 119.31° , mentre le distanze di legame tra ossigeno e zirconio oscillano tra 2.226 \AA e 2.305 \AA . Per quanto riguarda gli otto leganti metacrilato μ , le distanze O-Zr variano tra un massimo di 2.268 \AA e un minimo di 2.172 \AA , mentre gli angoli O-C-O sono compresi in un intervallo delimitato dagli estremi $124.1(9) \text{ \AA}$ e $126.2(9) \text{ \AA}$.

In letteratura sono state ritrovate due strutture molto simili [Boyle et al., 2005], appartenenti a molecole sintetizzate a partire da un precursore alcossidico trimetrico di zirconio sciolto in toluene, a cui è stata aggiunta una quantità equimolare di acido carbossilico. Entrambe le strutture cristallografiche sono varianti di un composto pentanucleare di zirconio contenente tre ponti *oxo* μ_3 nel piano individuato dai cinque atomi metallici e quattordici molecole di leganti organici attorno, proprio come nell'*oxocluster* appena descritto. Cambia la natura dei leganti ma non il loro ammontare totale, in quanto si tratta di ben otto molecole di t-butilmetossido, di cui due coordinano a ponte due atomi di zirconio ciascuna, e a cui si aggiungono sei molecole di legante carbossilato chelanti a ponte: isobutirrato in un caso e t-butilacetato nell'altro. Le analogie tra la struttura dell'*oxocluster* in oggetto e le due presenti in letteratura può essere razionalizzata alla luce del basso rapporto molare tra il precursore alcossidico misto contenente metossisopropossido di zirconio e l'acido metacrilico aggiunto (nello specifico 1:4), che ha comunque sostituito gran parte dei leganti alcossidici originariamente coordinati ai centri metallici.

Nello spettro FT-IR in KBr del composto sintetizzato (Figura 4.6) sono evidenti, tra le altre, alcune bande caratteristiche dei leganti metacrilato. Da 3000 a 2972 cm^{-1} si collocano gli assorbimenti degli *stretching* dei legami C-H del gruppo metilico e $=\text{CH}_2$ terminale, abbinati a vari moti di *bending* dei medesimi gruppi collocati tra 1416 e 825 cm^{-1} . A 1686 cm^{-1} cade lo *stretching* C=O nel gruppo carbossilico di molecole di acido

metacrilico libere, probabilmente distribuite in modo irregolare all'interno di difetti reticolari. A 1647 cm^{-1} si osserva lo *stretching* del legame C=C metacrilico, mentre a numeri d'onda più bassi vi sono gli *stretching* asimmetrici del gruppo COO⁻ (1581 e 1523 cm^{-1}), seguiti dal relativo *stretching* simmetrico a 1456 cm^{-1} . Rispetto al caso dell'*oxocluster* Zr_4Mg_4 , in base alle assegnazioni fin qui effettuate si hanno due valori del parametro Δ , definito come differenza tra le frequenze di vibrazione dei moti di *stretching* asimmetrico e simmetrico del gruppo COO⁻. L'uno, pari a 125 cm^{-1} , è caratteristico di un modo di coordinazione a ponte, mentre l'altro, che ammonta a 67 cm^{-1} , è indicativo di un gruppo carbossilato chelante [Nakamoto, 1986]. Ciò trova riscontro nelle informazioni cristallografiche ottenute, in quanto entrambe i modi coordinativi sono presenti all'interno della struttura della molecola.

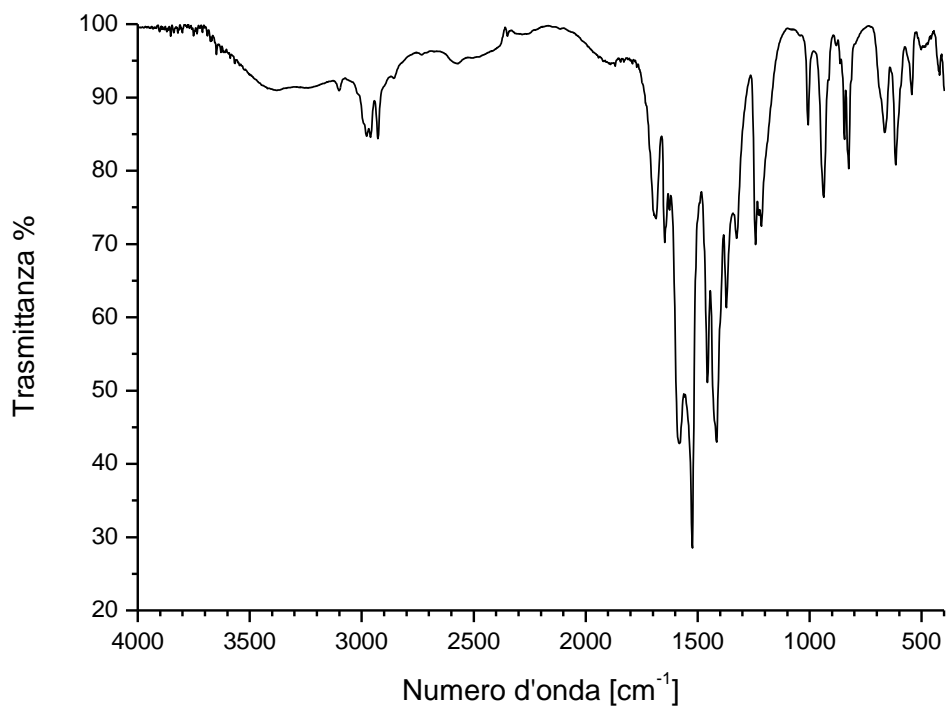


Figura 4.6 – Spettro FT-IR di cristalli dell'*oxocluster* $[\text{Zr}_5(\text{O})_3(\text{OMeO}^i\text{Pr})_2(\text{OMc})_{12}] (\text{Zr}_5)$

La misura del punto di fusione ha restituito il medesimo responso del caso dell'*oxocluster* precedente: non si è osservata nessuna transizione da solido a liquido nell'intervallo di temperatura esplorato, cioè fino a 250°C .

4.2 - SINTESI DI ADDOTTI TRA POM LACUNARI ED OXOCLUSTERS

L'obiettivo di questa parte di lavoro sperimentale era promuovere l'inserimento del *core* inorganico degli *oxoclusters* monometallici Zr_6 e Zr_{12} , privati del tutto o in parte dei leganti carbossilici, all'interno della vacanza coordinativa di alcuni eteropoliossotungstati lacunari, riportati in Figura 4.7. I POM utilizzati come precursori sono stati sintetizzati secondo procedure di letteratura e sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR.

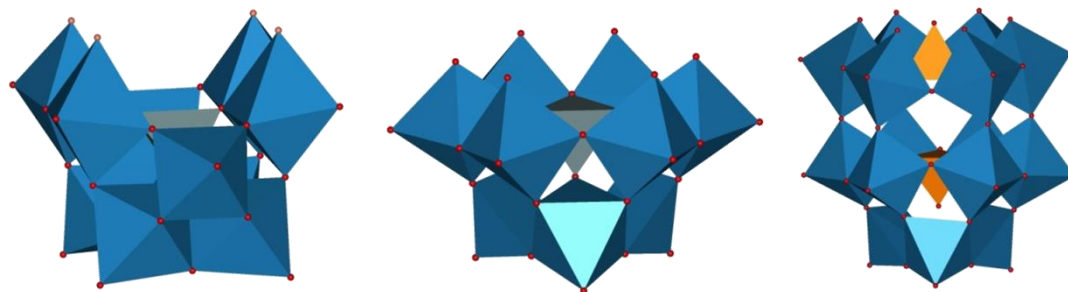


Figura 4.7 - Eteropoliossotungstati lacunari utilizzati nelle sintesi. Da sinistra a destra: Keggin divacante $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ (SiW_{10}), Keggin trivacante $[PW_9O_{34}]^{9-}$ (PW_9) e $[SbW_9O_{33}]^{9-}$ (SbW_9), Dawson trivacante $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ (P_2W_{15})

Come è stato documentato nei capitoli 2 e 3, in letteratura sono riportate numerose sintesi di eteropoliossometallati sostituiti con metalli di transizione (TMS-P), ma nel caso di strutture contenenti zirconio, la via sintetica impiegata è diversa dall'approccio tentato negli esperimenti effettuati. Nelle procedure di letteratura, infatti, si sono utilizzati come precursori cloruri ed ossicloruri di zirconio in combinazione con POM lacunari, ottenendo composti caratterizzati da una nuclearità relativa allo zirconio variabile (da un minimo di due ad un massimo di sei atomi di tale metallo), come è già stato illustrato nel corso del Capitolo 3 [Bassil et al., 2006 e 2008] [Mal et al., 2010]. L'approccio pensato per questa parte del lavoro di tesi si basa invece sull'utilizzo degli *oxoclusters* di zirconio come precursori polinucleari preformati e si propone di sfruttare la labilità delle molecole di acido carbossilico coordinate (si veda il Paragrafo 1.3) [Walther et al., 2009] [Kogler et al., 2004] per promuovere la sostituzione di queste ultime con leganti all'ossigeno polidentati, costituiti nella fattispecie dai POM lacunari cui si è fatto riferimento in precedenza. Come già accennato nel Capitolo 3, uno degli obiettivi prefissati nell'ottenere una specie caratterizzata dalla compresenza di tungsteno e zirconio era studiare l'eventuale azione cooperativa tra i diversi centri metallici al suo interno nell'attivazione del legame perossidico durante reazioni di ossidazione catalitiche, uno degli ambiti in cui i TMS-P basati su metalli dei primi gruppi delle serie di transizione sono oggetto di studio nel corso degli ultimi anni.

La fase di sintesi è stata resa ardua da una serie di difficoltà. La prima di esse è la differenza nella solubilità delle due classi di composti. I POM lacunari sono eteropoliossoanioni che si sciolgono preferibilmente in solventi polari, mentre gli *oxoclusters* sono molecole neutre, con residui organici all'esterno che li rendono solubili in solventi moderatamente apolari. Di fronte a tale incompatibilità, le possibilità sono quindi due: lavorare in separazione di fase oppure trovare un controcatone del POM che lo renda solubile in un ambiente moderatamente apolare, ad esempio in acetonitrile, dove lo è anche il coreagente. Una parte del lavoro sperimentale in questo contesto è stata quindi dedicata all'ottimizzazione dei processi di scambio cationico in termini di resa e solubilità dei POM in fase organica. Tra i sali dei cationi maggiormente utilizzati per conseguire lo scopo designato si annoverano gli alogenuri di tetrametilammonio (TMA), di tetrabuttilammonio (TBA), di tetraesilammonio (THA) e di trimetildodecilammonio. Il composto adoperato più frequentemente nelle varie sintesi è stato il cloruro di tetrabuttilammonio (TBACl); la descrizione di un tipico processo di scambio cationico effettuato su $\text{Na}_8[\text{HPW}_9\text{O}_{34}]$ è contenuta nella sezione sperimentale del Capitolo 6.

Il presente paragrafo sarà diviso in due sezioni, in cui saranno esaminate dapprima le reazioni coinvolgenti lo Zr_6 e poi quelle riguardanti lo Zr_{12} . Tale linea espositiva è stata scelta per mostrare la sistematicità dell'attività sperimentale condotta e consentirà di confrontare, a parità di *oxocluster*, analogie e differenze nei risultati delle vie sintetiche intraprese. Queste ultime sono, peraltro, molto diverse tra loro, spaziando da semplici reazioni in fase eterogenea a metodi idro- e solvotermali, passando per condizioni di riflusso in acetonitrile e tentativi di approcci coordinativi *in-situ* da parte di POM fosfonacetati e durante le fasi di formazione dell'*oxocluster*. La tecnica di caratterizzazione maggiormente utilizzata è stata la spettroscopia FT-IR su campioni solidi, a cui si sono affiancate spettroscopie ^{31}P -NMR, EXAFS e diffrazione di raggi X su cristallo singolo (quest'ultima solo nei casi in cui è stato possibile ottenere dei cristalli adatti allo scopo).

4.2.1 - REAZIONI DELL'*OXOCLUSTER* Zr_6

In Tabella 4.3 viene riportato l'elenco degli esperimenti effettuati a partire dall'*oxocluster* Zr_6 , in combinazione con gli eteropoliossotungstati citati in precedenza e utilizzando varie condizioni sperimentali. A fianco del codice alfanumerico con cui è individuato il campione, vengono indicati le condizioni e la durata delle reazioni (tra parentesi è riportato il rapporto molare tra i reagenti), l'aspetto e l'identità del/i prodotto/i eventualmente ottenuto/i e le caratterizzazioni effettuate. Per promuovere la formazione di prodotti cristallini, talvolta le miscele di reazione o le soluzioni madri sono state poste in una atmosfera satura di un "non-solvente", tipicamente un liquido con alta tensione di vapore in cui uno dei precursori è scarsamente solubile e che è in

grado di diffondere dalla fase vapore alla soluzione contenente il prodotto, alterando l'equilibrio di solubilità fino a provocare una precipitazione. Pertanto, in Tabella 4.3 è indicato tra parentesi, accanto alla natura del prodotto ottenuto, il tipo di non-solvente utilizzato. Per la peculiarità del metodo, le reazioni condotte in condizioni idro- e solvotermali saranno descritte a parte, dopo aver discusso le prove effettuate con modalità più blande nella sottosezione 4.2.1a.

Campione	Condizioni di reazione	Esito	Caratterizzazioni
FF31A	Zr ₆ + PW ₉ + TBACl (1:2:7) ; riflusso in CH ₃ CN (T=90°C, 6h)	Precipitato	FT-IR sul precipitato; ³¹ P-NMR sul precipitato
FF31B	Zr ₆ + SbW ₉ + TBACl (1:2:7) ; riflusso in CH ₃ CN (T=90°C, 6h)	Precipitato	FT-IR sul precipitato
FF33A	Zr ₆ + TBAPW ₉ (1:2) ; solvotermale in CH ₃ CN (T=90°C, 12h)	Cristalli (atm. Et ₂ O)	FT-IR su cristalli, ³¹ P-NMR sulla soluzione
FF33B	Zr ₆ + TBAPW ₉ (2:1); solvotermale in CH ₃ CN (T=90°C, 12h)	Cristalli di TBA ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] (atm. Et ₂ O)	FT-IR su cristalli, XRD di cristallo singolo, ³¹ P-NMR sulla soluzione
FF33D	TBAPW ₉ ; solvotermale in CH ₃ CN (T= 90° C, 12h)	Precipitato (atm. Et ₂ O)	FT-IR sul precipitato, ³¹ P-NMR sulla soluzione
FF40A	Zr ₆ + SbW ₉ (1:2) ; idrotermale (T=140°C, 12h)	Precipitato e cristalli	FT-IR/ATR sul precipitato, XRD di cristallo singolo in corso
FF40B	Zr ₆ + SbW ₉ (2:1); idrotermale (T=140°C, 12h)	Precipitato e cristalli	FT-IR/ATR sul precipitato, XRD di cristallo singolo in corso
FF40D	SbW ₉ ; idrotermale (T=140°C, 12h)	Precipitato e cristalli	FT-IR/ATR sul precipitato, XRD di cristallo singolo in corso
FF48A	Zr ₆ ; idrotermale (T=140°C, 12h)	Precipitato	FT-IR/ATR sul precipitato
FF42A	Zr ₆ + SiW ₁₀ (1:2) in H ₂ O (T=70°C, 6h), CH ₃ COOH/CH ₃ COONa 1M + KCl	Cristalli (evaporazione lenta ; atm. EtOH)	FT-IR su cristalli da evaporazione lenta (KCl), XRD di cristallo singolo in corso
FF42B	Zr ₆ + SiW ₁₀ (2:1) in H ₂ O (T=70°C, 6h), CH ₃ COOH/CH ₃ COONa 1M + KCl	Cristalli (evaporazione lenta ; atm. EtOH)	FT-IR su cristalli da evaporazione lenta (KCl), XRD di cristallo singolo in corso
MC1	Zr ₆ + SiW ₁₀ difosfonacetato in CH ₃ CN (T=60°C, 1 notte)	Soluzione	-
BK54	Zr(O ⁿ Bu) ₄ + acido metacrilico (1:4) + TBAP ₂ W ₁₅ in CH ₃ CN	Precipitato	XRD di cristallo singolo in corso

Tabella 4.3 – Riepilogo delle reazioni tra POM ed *oxocluster* Zr₆

4.2.1a - Metodi di sintesi convenzionali

Uno dei motivi principali che ha portato all'utilizzo dell'*oxocluster* Zr_6 nelle sintesi volte ad ottenere addotti con POM lacunari è legato alle dimensioni reciproche dei due precursori polinucleari. La "tasca" di un eteropoliossometallato trivacante come $[SiW_9O_{34}]^{10-}$ ha un diametro di 6.9 Å (distanza tra atomi di ossigeno terminali insaturi collocati in posizione diametralmente opposta), mentre la distanza tra i due atomi di zirconio più lontani all'interno dell'*oxocluster* Zr_{12} è pari a 12.6 Å [Puchberger, 2006] e quella tra atomi di zirconio opposti nella molecola di Zr_6 è di 4.9 Å.

Risulta evidente che la probabilità che il POM riesca a coordinare un nucleo inorganico comparabile con le dimensioni della sua lacuna è maggiore e quindi si è optato anche per l'impiego di Zr_6 , parallelamente a Zr_{12} , più ingombrante ma in realtà costituito da due dimeri formati da sei atomi di zirconio ciascuno (si veda la descrizione contenuta nella Sezione 1.3.3).

Seguendo la procedura di letteratura indicata da Bassil et al. per sintetizzare un addotto tra zirconio ed il POM divacante SiW_{10} [Bassil et al., 2006], si sono preparati due *batch* contenenti diverse proporzioni molari tra i reagenti Zr_6 e SiW_{10} in soluzione acquosa con tampone acetato (pH=4.7) e cloruro di potassio (FF42A e FF42B, Tabella 4.3). Il sistema tampone CH_3COOH/CH_3COO^- serve per evitare che il pH della soluzione si sposti a valori troppo acidi o basici, promuovendo la formazione di specie isomeriche secondo gli equilibri descritti nello Schema 2.1 riportato nel Capitolo 2. Tali equilibri porterebbero alla saturazione della lacuna, rendendo impossibile la coordinazione di ioni metallici al suo interno. Il KCl dovrebbe invece favorire la cristallizzazione di un composto contenente ioni potassio come controazioni. Dopo un moderato riscaldamento, una parte delle soluzioni è stata fatta evaporare a temperatura ambiente, mentre l'altra è stata posta in atmosfera satura di etanolo. Si sono ottenuti cristalli che, ad una analisi preliminare con FT-IR, si sono rivelati KCl nel primo caso e una specie simile al precursore SiW_{10} nel secondo. Ulteriori analisi XRD di cristallo singolo sono in fase di svolgimento su entrambe le tipologie di campioni, ma dai dati della caratterizzazione infrarossa è possibile ipotizzare che la lacuna del POM divacante, pur essendosi preservata nel corso della reazione, non abbia promosso la formazione di legami W-O-Zr con il *core* inorganico dell'*oxocluster*. Una delle ipotetiche cause può essere attribuita alle dimensioni della lacuna del POM divacante, più ristrette rispetto a quelle riportate in precedenza per il sistema trivacante $[SiW_9O_{34}]^{10-}$. Anche per questo motivo, nelle sintesi successive si sono adoperati come reagenti esclusivamente POM trivacanti.

Per quel che riguarda le reazioni condotte a riflusso in fase organica, in un primo momento, invece di procedere allo scambio dei controazioni del POM con TBA, si è aggiunto del TBACl direttamente al sistema dei reagenti in acetonitrile, per portare a

contatto il cluster disciolto nel solvente organico con due tipi di POM trivacanti (PW₉ e SbW₉) dispersi in soluzione (FF31A e FF31B, Tabella 4.3); tale procedura è stata adottata sulla base di procedure di letteratura riguardanti la funzionalizzazione di POM [Mayer et al., 1998]. Non avendo a disposizione cristalli precipitati dalle soluzioni madri, si è registrato uno spettro FT-IR sui precipitati isolati lavando con acqua gli oli ottenuti dall'evaporazione del solvente nei due reflussi (FF31A e FF31B). Essi evidenziano la compresenza di assorbimenti attribuibili ai POM, al cluster Zr₆ e al TBA, probabilmente coprecipitati nel solido residuo. Lo spettro ³¹P-NMR sul precipitato da FF31A disciolto in DMF (riportato in appendice A.4) mostra una serie di segnali attorno a -11 ppm, probabilmente dovuti alla formazione di specie isomeriche del POM precursore in seguito ad equilibri idrolitici analoghi a quelli riportati nello Schema 2.1 per [β-SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ [Smith et al., 2004]. Le caratterizzazioni effettuate sembrano quindi indicare che il sistema costituito dal legante polianionico PW₉ non è stato in grado di coordinare nel modo desiderato l'*oxocluster*, principalmente per la sua tendenza alla isomerizzazione nelle condizioni di reazione utilizzate. L'insuccesso della coordinazione al *core* polinucleare di zirconio da parte di SbW₉ non può essere invece spiegato con la stessa motivazione: come precisato nel Capitolo 2, infatti, il doppietto di non legame situato sull'atomo di antimonio rende l'isomerizzazione sfavorita. Pertanto un'ipotesi che si può avanzare è che, nelle condizioni in cui è stato condotto il reflusso, lo scambio tra i leganti metacrilato dell'*oxocluster* e gli atomi di ossigeno coordinativamente insaturi in prossimità della vacanza non sia stato efficace.

Alla luce dei risultati ottenuti, per forzare il complessamento del *core* inorganico dello Zr₆ da parte di un POM lacunare si è adottato un approccio diverso rispetto a quelli descritti finora. Più precisamente, si è introdotto un POM trivacante all'interno della medesima miscela di reazione in cui andava formandosi l'*oxocluster* a partire dai suoi precursori (BK54, Tabella 4.3). Lo scopo era quello di promuovere la formazione dell'*oxocluster* (secondo i meccanismi illustrati nel Capitolo 1) direttamente all'interno della lacuna del POM. Le aspettative riposte in una via di sintesi *in-situ* come questa derivano da due presupposti: il primo è che un legante inorganico polidentato come un POM trivacante possa competere con l'acido carbossilico nella fase di sostituzione dei leganti alcossidici al centro metallico, spingendo verso la formazione di un nuovo addotto piuttosto che del classico *oxocluster* Zr₆. Il secondo è che il POM coordini prima di altri tipi di leganti organici specie trinucleari a base di zirconio presenti in soluzione, che sono state ipotizzate come intermedi nel processo di formazione dello Zr₆ [Kickelbick et al., 2002]. La scelta del POM da impiegare è ricaduta sul Dawson P₂W₁₅ (Figura 4.7), sostanzialmente un derivato trivacante di [α-P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, un dimerico del PW₉ mostrato nel Capitolo 2 e stabile in un intervallo di pH più ampio rispetto a quest'ultimo. Questa caratteristica è un vantaggio se si fa riferimento al diagramma di stabilità dei silicotungstati in soluzione ed allo studio mediante spettroscopia ³¹P-NMR della speciazione del PW₁₂ presente in letteratura a cui si è accennato nel Capitolo 2

[Smith et al., 2004]. Infatti le condizioni acide all'interno della miscela di reazione formata da tetrabutossido di zirconio in butanolo ed acido metacrilico in rapporto molare 1:4 porterebbero alla degradazione del PW_9 (il pH di tale soluzione, misurato con elettrodo a vetro, è risultato pari a 3.4). Per quanto concerne la presente sintesi, la prima fase è stata la preparazione del $TBAP_2W_{15}$ mediante scambio cationico tra ioni sodio e TBA, per rendere il precursore POM solubile in un sistema organico quale è la miscela di reazione per la sintesi di Zr_6 (il solvente utilizzato era butanolo). L'ambiente, peraltro, doveva essere il più possibile anidro, al fine di evitare le fasi di idrolisi e condensazione a carico dell'alcoossido di zirconio. Una soluzione del $TBAP_2W_{15}$ in acetonitrile è stata quindi aggiunta sotto atmosfera inerte alla miscela di reazione, diluendo ulteriormente con butanolo per evitare una separazione di fase. Rispetto ai tempi necessari per la comparsa dei primi aggregati cristallini dell'*oxocluster* (tipicamente 2 giorni), il periodo trascorso prima di poter osservare la precipitazione di un solido contenente microcristalli è stato di una settimana. Allo stato attuale il precipitato è in attesa di essere analizzato con XRD di cristallo singolo e nessuna altra caratterizzazione è stata effettuata.

Con lo scopo di riprodurre più da vicino il tipo di coordinazione da parte dell'acido metacrilico sulla superficie del *core* inorganico di zirconio (si veda il Paragrafo 1.3.2) si è optato per un metodo di sintesi alternativo rispetto ai precedenti. Come già accennato più volte, questi ultimi si basano sulle proprietà di scambio dei leganti organici coordinati agli atomi di zirconio dell'*oxocluster* con specie analoghe presenti in soluzione e quindi sull'ipotesi che leganti polidentati, nello specifico inorganici come i POM finora descritti, possano sostituirli del tutto o in parte. Si è voluto proseguire in questa direzione modificando però opportunamente i POM per imitare l'azione di un legante carbossilato. Nelle sintesi è stato utilizzato $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ (SiW_{10} , in Figura 4.7) funzionalizzato con acido fosfonoacetico, di cui si è descritta la struttura alla fine del Paragrafo 2.2. La presenza in esso dei due gruppi carbossilici terminali delle molecole organiche, legati attraverso legami P-O-W alla parte inorganica della molecola, voleva essere sfruttata nell'ottica di promuovere lo scambio con i leganti metacrilato dello Zr_6 . Anche questo approccio, tuttavia, non ha dato finora gli esiti sperati, in quanto dalle soluzioni contenenti tali POM carbossilati e Zr_6 in acetonitrile, sottoposte a blando riscaldamento (MC1, Tabella 4.3), non si sono ottenuti né cristalli analizzabili all'XRD, né precipitati di carattere amorfo. Alla luce di ciò è legittimo porsi degli interrogativi riguardo agli equilibri di scambio dei leganti osservati da Kogler et al. per Zr_6 in soluzione [Kogler et al., 2004]. Pur essendo presente nel sistema considerato, tale equilibrio potrebbe non essere sufficientemente spostato dalla parte della sostituzione dei leganti metacrilato ad opera del POM difosfonacetato a causa delle differenti caratteristiche chimiche dei due tipi di leganti coinvolti. Nella competizione ai siti di legame con gli atomi di zirconio, le molecole di acido metacrilico potrebbero essere infatti favorite per il loro minore ingombro sterico. Inoltre le distanze tra atomi di zirconio del *core* inorganico della molecola dello Zr_6 potrebbero non essere compatibili

con i parametri ottimali per la coordinazione del sistema costituito dalla coppia di leganti bidentati costituiti dai residui fosfonacetati legati covalentemente a SiW_{10} . Tutto ciò porterebbe ad una stabilità del sistema precursore tale da impedire uno scambio efficace tra i due tipi di leganti carbossilato.

4.2.1b - Metodi di sintesi idro- e solvotermali

La scelta di intraprendere questa via sintetica è stata motivata principalmente dalle difficoltà riscontrate nel portare a compimento la reazione tra POM ed *oxoclusters* con i metodi relativamente blandi utilizzati in precedenza. In accordo a quanto riportato nel Capitolo 1, le condizioni uniche in cui vengono a trovarsi i sistemi chimici durante le sintesi condotte in condizioni idro- e solvotermali favoriscono infatti una maggiore interazione tra i reagenti e, contestualmente, l'ottenimento di prodotti cristallini. Trattandosi di condizioni di reazione particolarmente spinte, gli approcci idro- e solvotermali miravano inoltre da un lato a fornire un'energia di attivazione maggiore, dall'altro a minare l'integrità strutturale degli *oxoclusters*, promuovendo una modifica nella sfera di coordinazione degli atomi di zirconio e formando eventualmente aggregati più piccoli, meglio adattabili alle dimensioni delle lacune dei POM.

Per le sintesi si è deciso di utilizzare due eteropoliossotungstati trilacunari con caratteristiche diverse: TBAPW_9 e SbW_9 . Come specificato nel capitolo 2, il secondo presenta dei vantaggi in quanto ha una minor tendenza a isomerizzare e quindi a saturare la propria vacanza coordinativa.

Ritornando agli esperimenti elencati in Tabella 4.3, dalle sintesi effettuate in condizioni solvotermali usando come solvente acetonitrile e impiegando il TBAPW_9 in due diversi rapporti molarli rispetto allo Zr_6 (FF33A e B) si sono ottenuti, dopo aver posto le miscele di reazione in atmosfera satura di etere etilico, cristalli dall'aspetto aghiforme. Da una reazione condotta nelle stesse condizioni su solo uno dei due reagenti, il TBAPW_9 (FF33D), si è invece ottenuto un precipitato microcristallino, dopo un periodo di permanenza nello stesso tipo di atmosfera satura. Il confronto degli spettri FT-IR dei campioni, registrati in solido su pastiglie di KBr, mostra una sostanziale identità tra i tre prodotti isolati. Inoltre è possibile notare una semplificazione del loro spettro rispetto a quello del precursore TBAPW_9 (Figura 4.8). Infine i due spettri dei campioni derivanti dalle sintesi in presenza di Zr_6 differiscono profondamente da quello dell'*oxocluster* (Figura 4.9): ciò evidenzia che la specie formatesi in entrambe i casi è del tutto diversa da un *oxocluster*. Le assegnazioni dei modi IR-attivi nei tre campioni in analisi sono riportate in Tabella 4.4.

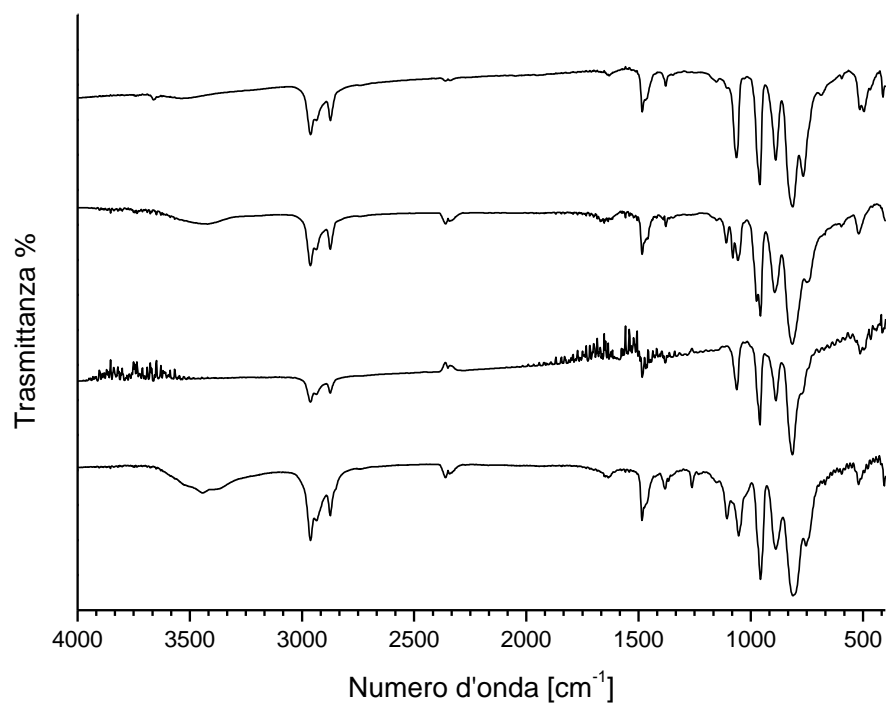


Figura 4.8 - Spettri FT-IR dei prodotti delle reazioni in solvotermale tra TBAPW₉ e Zr₆. Dall'alto in basso: FF33A, FF33B, TBAPW₉ trattato in condizioni solvotermali (FF33D), TBAPW₉

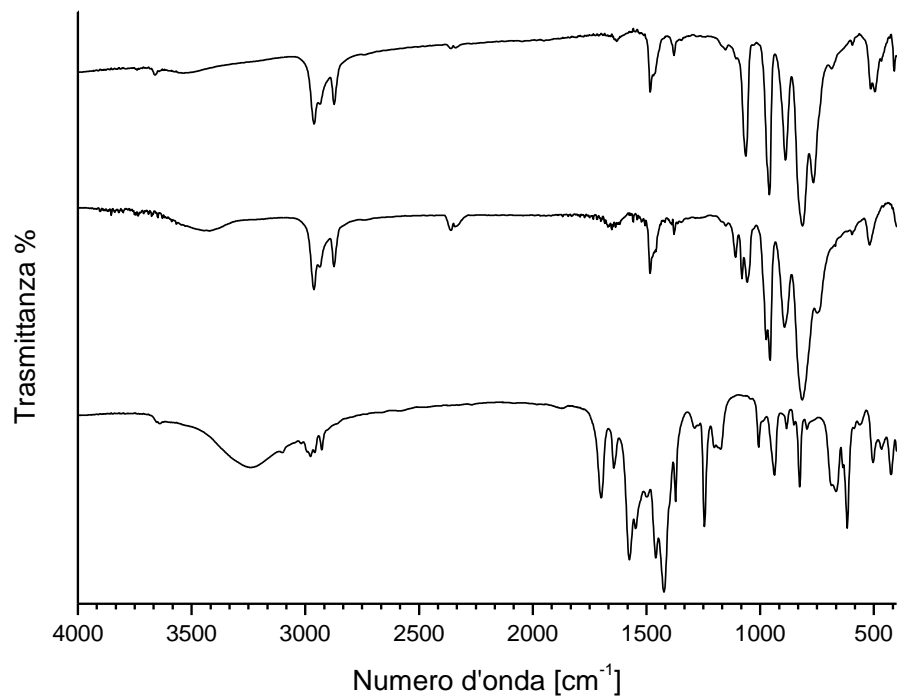


Figura 4.9 - Spettri FT-IR dei prodotti delle reazioni effettuate in condizioni solvotermali tra TBAPW₉ e Zr₆. Dall'alto in basso: FF33A, FF33B, Zr₆

Numero d'onda [cm ⁻¹]	Assegnazione ^a
2965	$\nu_{\text{as}} \text{C} - \text{H}$
2870	$\nu_{\text{s}} \text{C} - \text{H}$
1108	$\nu \text{C} - \text{N}$
1480	$\delta \text{C} - \text{H}$
1062	$\nu \text{P} - \text{O}$
958	$\nu \text{W} = \text{O}_t$
887, 815	$\nu \text{W} - \text{O} - \text{W}$

Tabella 4.4 – Assegnazioni degli assorbimenti IR degli spettri di FF33A, FF33B, FF33C e FF33D (O_t: atomo di ossigeno terminale) ^a [Socrates, 2001] [Rocchiccioli-Deltcheff et al., 1975]

L'analisi XRD di cristallo singolo del secondo campione della serie (FF33B) ha restituito come struttura quella di un eteropoliossotungstato saturo, il TBA₃[PW₁₂O₄₀]. Ciò è in accordo con le osservazioni ricavate dal confronto degli spettri FT-IR riportati in Figura 4.8: infatti la saturazione della lacuna del TBAPW₉ porta ad un innalzamento della simmetria della molecola ed alla conseguente scomparsa di alcuni modi normali di vibrazione, specialmente nella zona degli *stretching* del legame P-O. Le assegnazioni degli assorbimenti degli spettri FT-IR registrati nella regione tra 1080 e 800 cm⁻¹ sono inoltre comparabili con quelle riscontrate in letteratura relativamente al sale sodico dell'eteropolianione [PW₁₂O₄₀]³⁻ [Rocchiccioli-Deltcheff et al., 1975]. Dalle analogie tra gli spettri FT-IR in Figura 4.8, si può quindi concludere che tutti i composti isolati per precipitazione da atmosfera satura di etere etilico sono riconducibili alla stessa struttura, cioè TBA₃[PW₁₂O₄₀].

Gli spettri ³¹P-NMR registrati sulle miscele di reazione prima che fossero poste in atmosfera satura di etere etilico (FF33A, B e D) forniscono delle informazioni complementari a quelle ricavate dall'analisi degli spettri FT-IR. In Figura 4.10 è mostrato il confronto tra gli spettri delle suddette soluzioni e quello acquisito su una soluzione di TBAPW₉ in acetonitrile. Osservando la distribuzione dei segnali nei due sistemi di reazione a cui era stato aggiunto anche Zr₆ (FF33A e FF33B), si può ipotizzare la presenza di specie isomeriche del tungstosfosfato usato come reagente. Nello spettro di FF33B, il secondo dall'alto in Figura 4.10, vi è un picco più intenso degli altri, posizionato a -11.95 ppm, valore prossimo a quello dell'unico segnale presente nello spettro sottostante relativo al TBAPW₉ fatto reagire in condizioni solvotermali (-11.91 ppm), ma più negativo rispetto allo spostamento chimico del picco del TBAPW₉ in acetonitrile (circa -11.45 ppm) (Figura 4.10, in basso). L'intervallo entro cui sono distribuiti i segnali è comunque limitato e fa propendere per la presenza di specie isomeriche molto simili tra loro: infatti ci si aspetta che la coordinazione di uno o più centri metallici all'interno della cavità degli tungstosfosfati lacunari provochi una modifica nell'intorno chimico dell'eteroatomo tale da generare uno spostamento dei segnali nello spettro di entità ben superiore a quella osservata nel caso in questione [Massart et al., 1977] [Smith et al., 2004]. Data la precipitazione di TBA₃[PW₁₂O₄₀]

dalla miscela di reazione FF33B posta in atmosfera satura di etere etilico, si è ipotizzato che il segnale a -11.9 ppm in FF33B e FF33D fosse riconducibile a tale specie chimica. Nello spettro di FF33A di fatto manca un picco collocato a quel medesimo valore di spostamento chimico, pur evidenziando lo spettro FT-IR del precipitato in atmosfera satura di etere etilico caratteristiche identiche agli altri. Tutto ciò fa ipotizzare che la cristallizzazione della forma satura $TBA_3[PW_{12}O_{40}]$ sia indotta dal non-solvente e che in FF33B, ma soprattutto in FF33A, tale specie si formi in seguito ad equilibri di idrolisi tra le specie isomeriche presenti in soluzione.

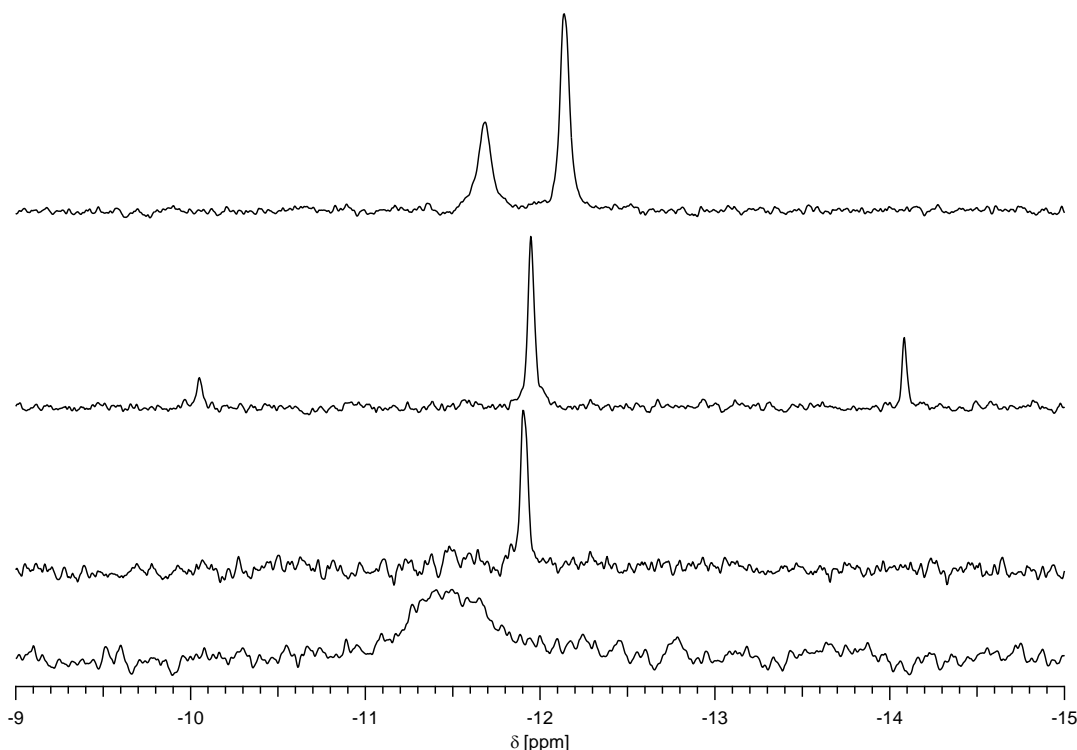


Figura 4.10 – Spettri ^{31}P -NMR delle soluzioni dopo il trattamento in solvotermale in CH_3CN di Zr_6 con TBAPW9. Dall'alto in basso: FF33A, FF33B, TBAPW₉ trattato in condizioni solvotermali (FF33D), TBAPW₉

Dalle caratterizzazioni effettuate appare dunque evidente che, analogamente agli esperimenti condotti in condizioni più blande (Sottosezione 4.2.1a), la spiccata reattività del PW_9 nella serie di equilibri che coinvolgono varie specie di tungstofosfati in funzione del pH della soluzione (sull'esempio di Schema 2.1) ha impedito la coordinazione dell'*oxocluster* all'interno della lacuna, favorendo piuttosto la formazione di isomeri del PW_9 , tra cui $TBA_3[PW_{12}O_{40}]$.

Per questo motivo si è deciso di cambiare eteroatomo all'interno dello stesso tipo di eteropoliosotungstato trivacante, passando dal fosforo all'antimonio, per aumentare la stabilità del POM, secondo quanto detto in precedenza e nel Capitolo 2. Sulla base delle

basse rese ottenute dallo scambio cationico tra gli ioni sodio di $\text{Na}_9\text{SbW}_9\text{O}_{33}$ e i cationi di vari tipi di alogenuri di tetraalchilammonio, si è deciso di procedere per via idrotermale, rinunciando all'uso di un solvente che solvasse entrambe i reagenti, come era stato invece nel caso precedente, e ricordando però che le condizioni all'interno delle miscele di reazione portate in condizioni idrotermali possono cambiare le proprietà anche di solventi polari come l'acqua.

Seguendo una linea di ragionamento analoga a quella usata in precedenza, si sono confrontati tra loro gli spettri registrati mediante tecnica infrarossa ad *attenuated total reflectance* (ATR) dei precipitati recuperati dai due recipienti di reazione contenenti SbW_9 e Zr_6 (in diversi rapporti molari) e dalla reazione in idrotermale del solo SbW_9 (rispettivamente FF40A, B, D, Tabella 4.3). Da un ulteriore paragone con lo spettro ATR del solido precipitato dal trattamento nelle medesime condizioni idrotermali del solo Zr_6 (FF48A, Tabella 4.3) si può affermare che, nella miscela di reazione contenente SbW_9 e l'*oxocluster*, la specie formatasi sia del tutto analoga a FF48A. Dallo spettro infrarosso, tale composto sembra peraltro molto simile al precursore Zr_6 (Figura 4.11).

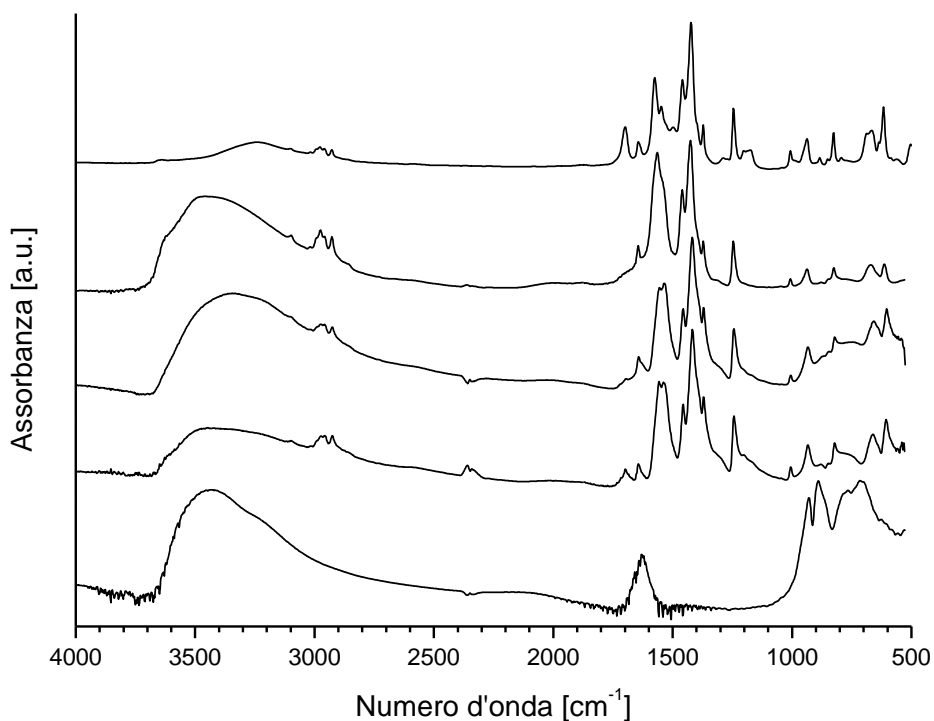


Figura 4.11 – Spettri FT-IR/ATR dei prodotti della reazione in condizioni idrotermali tra SbW_9 e Zr_6 .
Dall'alto in basso: precursore Zr_6 , Zr_6 trattato in condizioni idrotermali (FF48A), FF40B, FF40A, SbW_9 trattato in condizioni idrotermali (FF40D)

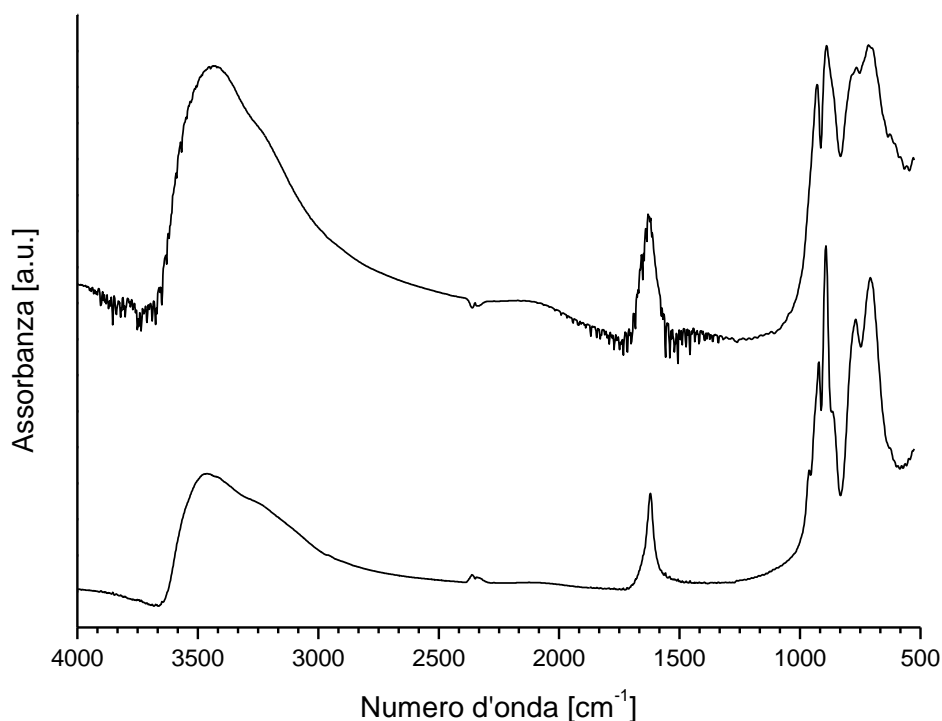


Figura 4.12 – Confronto tra gli spettri FT-IR di SbW_9 prima (sotto) e dopo (sopra, FF40D) la reazione in condizioni idrotermali.

Nella serie degli spettri, fatta eccezione per quello di FF40D, è possibile notare, infatti, l'assorbimento caratteristico degli *stretching* C-H dei leganti metacrilato tra 3000 e 2924 cm^{-1} , insieme ai corrispettivi modi di *bending* da 1425 a 1245 cm^{-1} . La banda a 1645 cm^{-1} conferma la presenza del doppio legame C=C nella molecola di legante organico. La zona degli *stretching* dei gruppi carbossilato subisce una leggera modifica rispetto a quella dello spettro del precursore: vi sono due bande a 1556 e 1535 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) ed una a 1456 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$). Il POM SbW_9 , d'altra parte, non pare essersi modificato, anzi, sembra presentare la lacuna ancora intatta, in quanto lo spettro FT-IR registrato dopo il trattamento idrotermale risulta sostanzialmente invariato rispetto a quello acquisito prima della reazione (Figura 4.12).

In attesa dei risultati dell'analisi XRD sui campioni isolati dalle reazioni condotte in condizioni idrotermali tra Zr_6 e SbW_9 (FF40A e B) e sul solo Zr_6 trattato con le stesse modalità (FF48A, Tabella 4.3), si possono trarre delle conclusioni in linea con quanto già osservato per lo stesso sistema fatto reagire in condizioni più blande (Sottosezione 4.2.1a). Come ci si aspettava dalle sue peculiari proprietà, l'integrità strutturale di SbW_9 sembra essersi preservata nonostante il trattamento a cui è stato sottoposto. Ciò che sorprende è l'inerzia dell'*oxocluster* alla sostituzione dei leganti metacrilato e ancor di più la sua resistenza alle condizioni di reazione idrotermali. Le strutture vibrazionali di Zr_6 trattato sia in presenza che in assenza del POM sono infatti molto simili tra loro nella zona degli assorbimenti del gruppo carbossilato e presentano delle analogie con

l'*oxocluster* precursore (primi tre spettri in Figura 4.11). Sembra quindi che non si sia verificato un cambiamento radicale nelle modalità di coordinazione dei leganti metacrilato durante le reazioni in condizioni idrotermali. Il tema della stabilità dello Zr_6 in seguito a diversi trattamenti idrolitici sarà ulteriormente affrontato nel Paragrafo 4.3. Allo stato delle conoscenze attuali, supponendo che l'*oxocluster* non subisca alcuna frammentazione, l'insuccesso dell'approccio idrotermale utilizzato potrebbe essere messo in relazione con fattori sterici, che nella fattispecie impedirebbero l'entrata dell'intero *core* polinucleare a base di zirconio nella lacuna di SbW_9 .

4.2.2 - REAZIONI DELL'*OXOCLUSTER* Zr_{12}

Con le stesse modalità riportate nella sezione precedente, in Tabella 4.5 sono riassunte le sintesi in cui l'*oxocluster* Zr_{12} è stato fatto reagire con i POM lacunari indicati.

Campione	Condizioni di reazione	Esito	Caratterizzazioni
FF1	Zr_{12} + PW_9 (1:2) + etilendiammina cloridrata in H_2O (T=40°C, 30')	Cristalli di $Na_3[PW_{12}O_{40}]$ (atm EtOH)	FT-IR su cristalli; XRD di cristallo singolo
FF8	Zr_{12} + $TBAPW_9$ (1:2); agitazione in CH_3CN (T _{amb} , 1 notte)	Precipitato	FT-IR sul precipitato
FF9	Zr_{12} + $TBAPW_9$ (2.5:1); riflusso in CH_3CN (T=90°C, 5h30')	Soluzione	EXAFS sulla miscela di reazione
FF17	Zr_{12} + $TBAPW_9$ (2:1); riflusso in CH_3CN (T=90°C, 9h40')	Precipitato	monitoraggio della reazione con FT-IR
FF33C	Zr_{12} + $TBAPW_9$ (1:1); solvotermale in CH_3CN (T=90°C, 12h)	Cristalli (atm Et ₂ O)	FT-IR su cristalli, ³¹ P-NMR sulla soluzione
FF33D	$TBAPW_9$; solvotermale in CH_3CN (T= 90° C, 12h)	Precipitato (atm Et ₂ O)	FT-IR sul precipitato, ³¹ P-NMR sulla soluzione
FF40C	Zr_{12} + SbW_9 (1:1); idrotermale (T=140°C, 12h)	Precipitato e cristalli	FT-IR/ATR sul precipitato, XRD di cristallo singolo in corso
FF40D	SbW_9 ; idrotermale (T=140°C, 12h)	Precipitato e cristalli	FT-IR/ATR sul precipitato, XRD di cristallo singolo in corso
FF48B	Zr_{12} ; idrotermale (T=140°C, 12h)	Cristalli	FT-IR/ATR su cristalli
MC2	Zr_{12} + SiW_{10} dicarbossilato in CH_3CN (T=60°C, 1 notte)	Soluzione	-
BK39	$Zr(O^bPr)_4$ + acido vinilacetico (1:7.4) + $TBAP_2W_{15}$ in CH_3CN	Precipitato e cristalli di Zr_{12}	FT-IR su cristalli, XRD di cristallo singolo in corso

Tabella 4.5 – Riepilogo delle reazioni tra POM ed *oxocluster* Zr_{12}

4.2.2a - Metodi di sintesi convenzionali

Il primo metodo di sintesi utilizzato per far interagire Zr_{12} con il POM trilacunare PW_9 si ispirava ad una procedura presente in letteratura per inglobare un aggregato a base di manganese nella cavità del medesimo legante poliossoanionico [Wu et al., 2009]. Tuttavia in ambiente acquoso, se il pH diventa sufficientemente acido, è promosso l'equilibrio che porta alla forma satura del Keggin (PW_{12}) [Smith et al., 2004]. Ciò è esattamente quello che si è verificato nel caso in questione (FF1 in Tabella 4.5), come è stato possibile osservare dall'analisi XRD di cristalli cresciuti da atmosfera di etanolo, la cui formula di struttura si è rivelata essere $Na_3[PW_{12}O_{40}]$.

Abbandonate le sintesi in ambiente acquoso, si è passati, come nel caso dell'*oxocluster* Zr_6 , all'approccio in solvente organico, utilizzando fin da subito il sale sodico di PW_9 scambiato con il TBA. Ad un esperimento eseguito in acetonitrile a temperatura ambiente (FF8, Tabella 4.5) ne sono seguiti altri due condotti a riflusso (FF9 e FF17, Tabella 4.5). Negli ultimi due casi è stato seguito il decorso della reazione mediante misure di *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) all'*edge* K_α dello zirconio e con spettroscopia FT-IR della miscela di reazione depositata su pastiglie di NaCl. Come sarà illustrato nel Capitolo 5, la spettroscopia di assorbimento di raggi X consente di osservare selettivamente lo stato di ossidazione e l'intorno di coordinazione di una precisa specie atomica in campioni solidi e liquidi, a patto che essa abbia un adeguato coefficiente di assorbimento μ della radiazione elettromagnetica nel *range* dei raggi X duri (fino a 40 keV).

Durante l'internato di tesi, una prima serie di misure sulla miscela di reazione contenente TBAPW₉ e Zr_{12} in acetonitrile a riflusso (FF9) è stata condotta dal sottoscritto nel periodo dal 12 al 14 marzo 2012 all'*Hamburger Synchrotronstrahlungslabor* (HASYLAB) presso il centro di ricerche *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY) ad Amburgo (Germania), nell'ambito di un progetto finanziato dall'Unione Europea (UE). L'elaborazione degli spettri è stata condotta in collaborazione con il Prof. Matthias Bauer della *Technischen Universität* di Kaiserslautern. In Figura 4.13 è riportata una serie di spettri EXAFS registrati su aliquote della miscela di reazione prelevate a tempi diversi (a sinistra), oltre al modulo delle trasformate di Fourier effettuate sulle funzioni EXAFS $\chi(k)$ ricavate dagli spettri stessi (a destra). Queste ultime mostrano un andamento oscillante in funzione della distanza r dall'atomo assorbitore la radiazione (*absorber*). In sintesi, per un dato valore di r , dalla forma dei picchi corrispondenti è possibile determinare il numero ed il tipo di atomi responsabili della struttura fine della funzione oscillante (*backscatterers*). In mancanza di dati definitivi provenienti dalle interpolazioni delle funzioni EXAFS sperimentali con quelle simulate (le analisi sono ancora in corso), basandosi su un semplice confronto grafico con lo spettro del precursore in acetonitrile (in viola in Figura 4.13), si può osservare come la sfera di

coordinazione degli atomi di zirconio all'interno dell'*oxocluster*, entro una distanza r di 3.5 Å, non sembra subire modifiche vistose al decorre del reflusso. Al picco attorno a 2 Å sono ascrivibili gli atomi di ossigeno costituenti la prima sfera di *backscatterers*, mentre attorno a 3.5 Å si collocano gli atomi di zirconio più vicini a quello assorbitore.

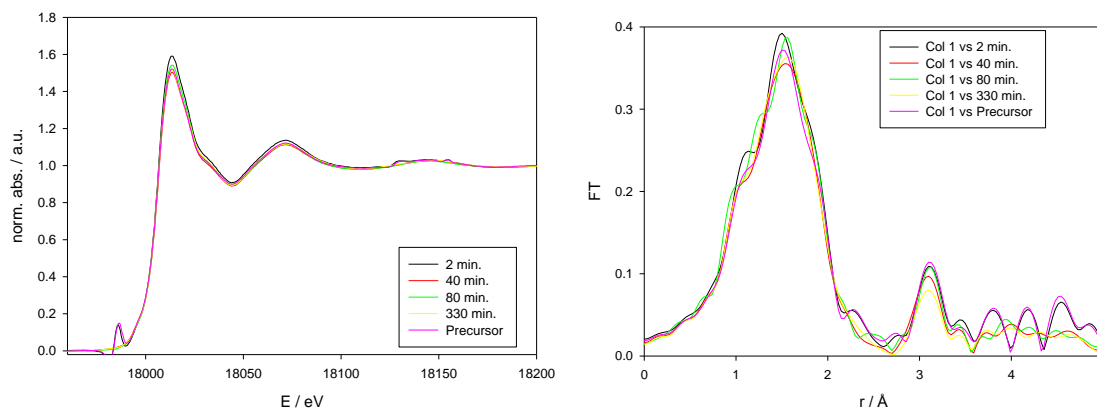


Figura 4.13 – Spettri EXAFS registrati all'edge K_{α} dello zirconio (a sinistra) e trasformate di Fourier delle funzioni EXAFS $\chi(k)$ corrispondenti (a destra) del cluster Zr_{12} (Precursore, in viola) e della miscela di reazione a reflusso in acetonitrile contenente Zr_{12} e TBAPW₉ (FF9) dopo 2, 40, 50 e 330 minuti.

La spettroscopia EXAFS non consente, al livello di accuratezza raggiunto nelle presenti misure, di osservare eventuali cambiamenti nella sfera di coordinazione degli atomi di zirconio assorbitori oltre una distanza di 4 o 5 Å. Siccome Zr_{12} è un dimero costituito da due poliedri di Zr_6 i cui centri metallici più prossimi distano più di 5.5 Å (si veda la Sezione 1.3.3) [Puchberger et al., 2006] ciò significa che non è possibile osservare mediante EXAFS l'eventuale frammentazione della molecola nelle due specie monomeriche. Anche se a temperatura ambiente il processo di interconversione di Zr_{12} in due unità di Zr_6 era stato escluso sulla base di studi NMR [Puchberger et al., 2006], non è possibile estendere tale osservazione al reflusso in acetonitrile condotto nell'esperimento FF9. In tale senso non sono di grande utilità gli spettri IR registrati periodicamente su un sistema analogo (FF17), in quanto la presenza del solvente acetonitrile copriva gran parte delle bande diagnostiche sia del cluster che del TBAPW₉. In generale si è osservato lo spostamento di alcune bande attribuibili al POM, compatibilmente a quanto accaduto nelle reazioni condotte in solvotermale con TBAPW₉ e Zr_6 (dati non mostrati). Questo fatto può essere interpretato come una probabile isomerizzazione del POM stesso, processo che ha impedito l'ottenimento di addotti con Zr_{12} , in analogia con i casi esaminati nella Sezione 4.2.1.

In linea con l'approccio *in-situ* sperimentato nel caso dello Zr_6 , un passo successivo è stato utilizzare il TBAP₂W₁₅ come potenziale legante per il *core* inorganico di Zr_{12} (BK39, Tabella 4.5). Come già descritto nella Sottosezione 4.2.1a, lo scopo era promuovere la nucleazione dell'*oxocluster* all'interno della lacuna del suddetto POM, a

partire da una miscela di $Zr(^nOPr)_4$ ed acido vinilacetico in rapporto molare 1:7.5, in cui era presente anche $TBAP_2W_{15}$ disciolto in acetonitrile. Dopo un periodo di circa una settimana, oltre ad un precipitato, si sono formati dei cristalli prismatici regolari incolori, che sono stati analizzati all'FT-IR ed avviati ad una caratterizzazione XRD, tuttora in corso. Ciò che si nota negli spettri FT-IR in Figura 4.14 è la sostanziale identità tra la sequenza degli assorbimenti dell'*oxocluster* Zr_{12} e del prodotto di reazione. Ancora una volta, il sistema chimico costituito da Zr_{12} ha quindi dimostrato stabilità termodinamica e cinetica uniche. Come nel caso della sintesi con acido vinilacetico effettuata a partire da alcossidi misti Sr/Zr descritta nel Paragrafo 4.1, infatti, nonostante la presenza di coreagenti il sistema chimico si è orientato verso la formazione del medesimo composto polinucleare a base di zirconio.

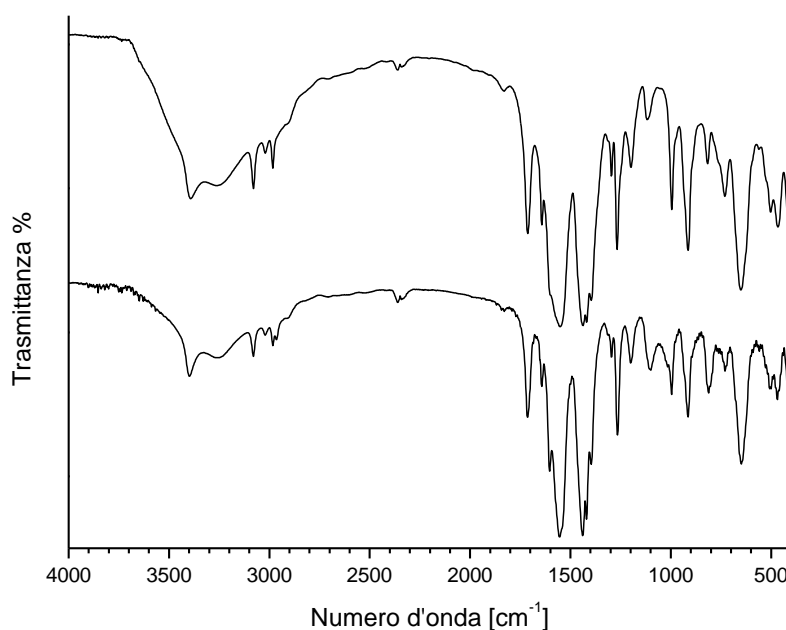


Figura 4.14 – Confronto tra gli spettri FT-IR in KBr del precursore Zr_{12} (sotto) e dei cristalli precipitati dalla miscela di reazione dell'approccio *in-situ* (BK39, sopra)

A fronte dei risultati ottenuti, si è deciso di testare la reattività dello Zr_{12} nei confronti di $[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^{8-}$ funzionalizzato con acido fosfonacetico, in analogia a quanto fatto per lo Zr_6 (MC2, Tabella 4.5). Anche in questo caso, però, non è stato possibile effettuare delle caratterizzazioni in stato solido, in quanto dalle soluzioni non si è ottenuto alcun precipitato cristallino. Il fenomeno può essere razionalizzabile con le medesime considerazioni fatte nella Sottosezione 4.2.1a, aggiungendo il fatto che l'ingombro sterico dell'*oxocluster* Zr_{12} sembra rendere ancor più difficoltoso lo scambio tra i gruppi carbossilato del vinilacetato e di SiW_{10} difosfonacetato.

4.2.2b - Approcci di sintesi idro- e solvotermali

Per gli stessi motivi citati nella sottosezione 4.2.1b, cioè per forzare la reattività dei due precursori, da metodi di sintesi relativamente blandi si è passati ad un approccio idro- e solvotermale. Tuttavia le reazioni condotte in tali condizioni hanno mostrato risultati analoghi a quelli in cui era stato impiegato l'*oxocluster* Zr_6 . Il filo logico seguito in fase di elaborazione dei dati sperimentali raccolti è stato lo stesso ed ha portato alle medesime conclusioni: il sistema costituito dai POM lacunari non è riuscito a coordinare l'*oxocluster* Zr_{12} .

Dapprima si è fatto reagire in acetonitrile ed in condizioni solvotermali tale composto in presenza di una quantità equimolare di $TBAPW_9$ (FF33C, Tabella 4.5). Dalla soluzione isolata dopo il trattamento si è ottenuto un precipitato microcristallino in atmosfera di etere etilico, il cui spettro FT-IR è stato confrontato con quelli del POM trattato nelle stesse condizioni solvotermali (FF33D, Tabella 4.5) e del precursore Zr_{12} (Figura 4.15). Per le analogie con lo spettro FT-IR registrato sui cristalli raccolti da FF33B (si veda la Sottosezione 4.2.1b), di cui si dispone della struttura cristallografica, è possibile affermare che anche in questo caso il $TBAPW_9$ ha saturato la sua lacuna, trasformandosi in $TBA_3[PW_{12}O_{40}]$. Per le assegnazioni dello spettro FT-IR di FF33C si veda la Tabella 4.4 nel paragrafo 4.2.1b.

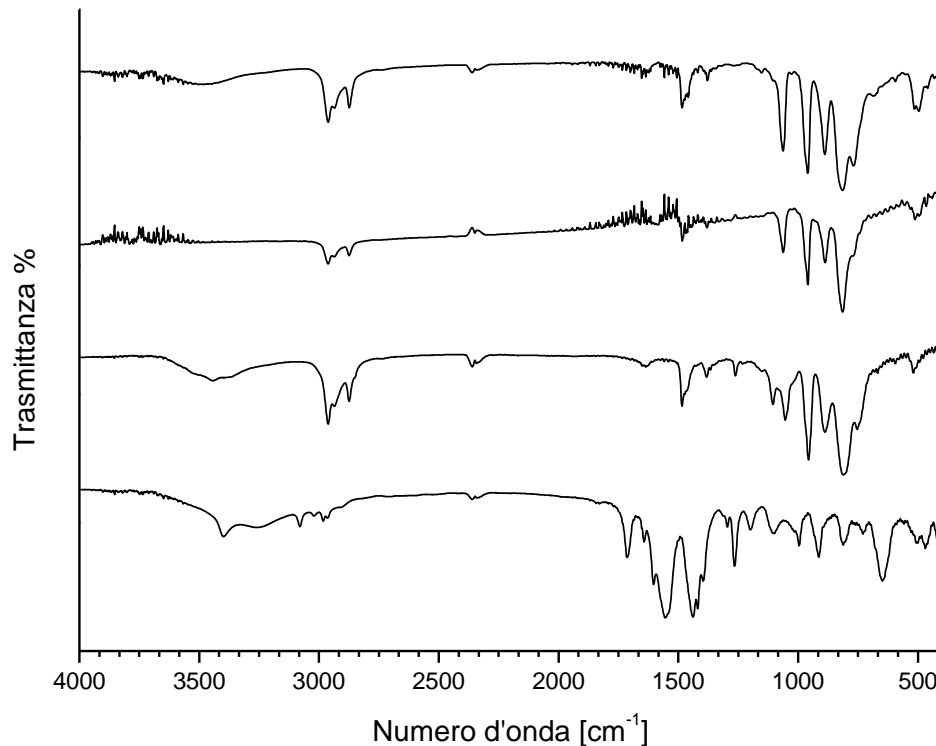


Figura 4.15 – Spettri FT-IR dei prodotti delle reazioni condotte in condizioni solvotermali tra $TBAPW_9$ e Zr_{12} . Dall'alto in basso: FF33C, $TBAPW_9$ trattato in condizioni solvotermali (FF33D), $TBAPW_9$, Zr_{12}

Lo spettro ^{31}P -NMR registrato sulla soluzione madre di FF33C conferma tale ipotesi, in quanto mostra chiaramente la presenza di un unico segnale a spostamento chimico compatibile con la specie formatasi in FF33D (-11.9 ppm), e diversa dal precursore TBAPW₉ (Figura 4.16).

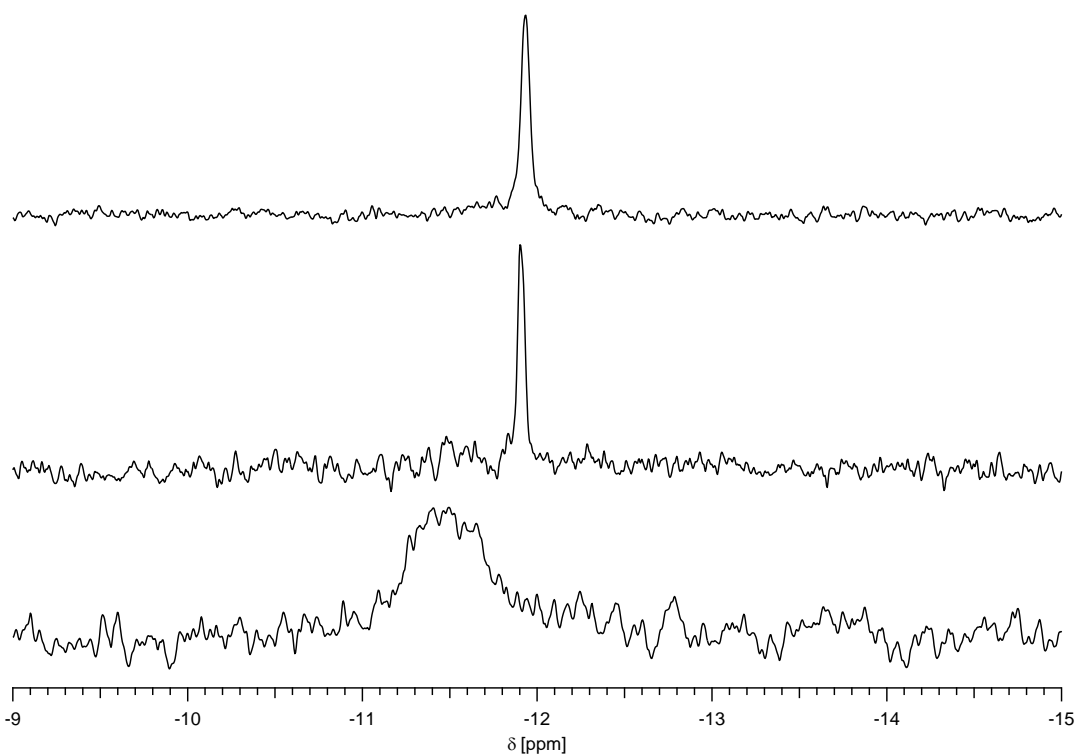


Figura 4.16 – Spettri ^{31}P -NMR delle soluzioni dopo il trattamento in condizioni solvotermali in CH_3CN di Zr_{12} con TBAPW₉. Dall'alto in basso: FF33C, TBAPW₉ trattato in condizioni solvotermali (FF33D), TBAPW₉

In accordo con la metodologia impiegata con l'*oxocluster* Zr_6 , anche in questo caso si è passati all'utilizzo di SbW_9 come POM scelto per coordinare lo Zr_{12} . La reazione svolta in condizioni idrotermali, con una quantità equimolare di entrambe i reagenti, ha portato all'ottenimento di un precipitato (FF40C, Tabella 4.5), il cui spettro ATR è stato confrontato con quelli dei precursori SbW_9 e Zr_{12} (Figura 4.17), fatti reagire separatamente nelle medesime condizioni (rispettivamente FF40D e FF48B, Tabella 4.5). Applicando le stesse considerazioni riportate nella Sottosezione 4.2.1b, si può concludere che il prodotto della reazione tra SbW_9 e Zr_{12} è un derivato dell'*oxocluster*, piuttosto che un addotto tra i due, in quanto il suo spettro vibrazionale è simile a quello del precursore Zr_{12} , pur presentando alcune differenze nella zona degli *stretching* del gruppo COO^- dei leganti vinilacetato (da 1600 a 1400 cm^{-1}). Nuovamente è possibile ipotizzare che a sfavore della coordinazione del *core* inorganico a base di

zirconio all'interno della lacuna di SbW_9 , giocano le dimensioni eccessive del primo rispetto al secondo.

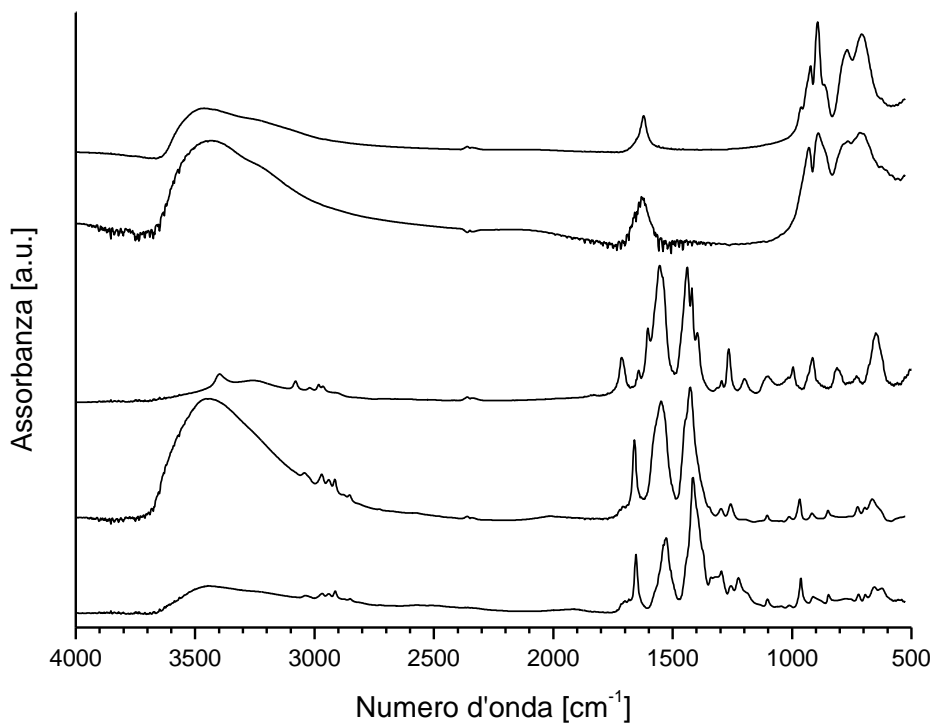


Figura 4.17 – Spettri FT-IR/ATR del prodotto della reazione in condizioni idrotermali tra SbW_9 e Zr_{12} .
 Dall'alto al basso: SbW_9 , SbW_9 trattato in condizioni idrotermali (FF40D), Zr_{12} ,
 Zr_{12} trattato in condizioni idrotermali (FF48B), FF40C

4.3 - PROVE DI STABILITÀ DEGLI OXOCLUSTERS DI ZIRCONIO

In questa sezione verranno descritti gli esiti di una serie di esperimenti sistematicamente eseguiti sugli *oxoclusters* monometallici di zirconio Zr_4 , Zr_6 e Zr_{12} , al fine di verificarne la stabilità in diverse condizioni idrolitiche. Il tema è di notevole rilevanza, in quanto la sensibilità di alcossidi modificati e composti polinucleari metallici verso l'idrolisi ne limita fortemente il campo applicativo e rende necessaria una serie di accorgimenti sperimentali onerosi in fase di sintesi e stoccaggio dei prodotti (ad esempio l'uso di un'atmosfera inerte). In Tabella 4.7 sono riepilogati gli esperimenti effettuati con il codice alfanumerico corrispondente. Per la descrizione delle procedure relative agli esperimenti elencati in questo capitolo si rimanda alla sezione sperimentale corrispondente nel Capitolo 6. Tutti i campioni solidi isolati dopo 24 giorni dai trattamenti in soluzione acquosa neutra, basica, di perossido di idrogeno e in aria sono stati analizzati mediante spettroscopie FT-IR/ATR ed EXAFS in solido, mentre quelli liquidi derivanti dal trattamento in soluzione acida sono stati caratterizzati solo attraverso EXAFS. Gli spettri di assorbimento di raggi X sono stati registrati durante la seconda sessione di misure condotte dal sottoscritto ad HASYLAB dal 31 agosto al 3 settembre 2012. Data la ristrettezza dei tempi, l'elaborazione dei dati, condotta in collaborazione con il Prof. Matthias Bauer, è ancora in una fase preliminare. In particolare un primo *fit* delle funzioni EXAFS sperimentali è stato effettuato, per ora, solo sui campioni derivanti dai trattamenti dello Zr_6 ; i relativi dati sono riportati nella Sezione 4.3.2.

<i>Oxocluster</i>	Trattamento in soluzione a pH iniziale pari a 2	Trattamento in soluzione a pH iniziale pari a 7	Trattamento in soluzione a pH iniziale pari a 13	Trattamento in aria	Trattamento in perossido di idrogeno al 35% w/w in acqua
Zr_4	FF52B	FF52A	FF52C	FF56A	FF55A
Zr_6	FF53B	FF53A	FF53C	FF56B	FF55B
Zr_{12}	FF54B	FF54A	FF54C	FF56C	FF55C

Tabella 4.7 – Riepilogo dei trattamenti degli *oxoclusters* Zr_4 , Zr_6 , Zr_{12}

Nella Sezione 4.3.4 verranno discussi i risultati di prove di stabilità di Zr_6 e Zr_{12} in soluzione organica in seguito all'aggiunta di perossido di idrogeno. I prodotti di tali trattamenti, elencati in seguito in Tabella 4.8, sono stati caratterizzati mediante spettroscopie FT-IR e Raman. L'argomento merita di essere trattato a parte, perché, come verrà discusso tra breve, in tali condizioni è stato possibile osservare la formazione di specie perossidiche coinvolgenti il centro metallico. Conoscere la struttura di tali addotti aiuterebbe a razionalizzare i meccanismi con cui procedono alcune reazioni di ossidazione catalitica che coinvolgono gli *oxoclusters* monometallici di zirconio. Di tali processi ossidativi si parlerà più dettagliatamente nel Paragrafo 4.4.

4.3.1 – PROVE DI STABILITÀ DELL'OXOCLUSTER Zr_4

In Figura 4.18 sono riportati gli spettri FT-IR/ATR dei campioni solidi recuperati in seguito ai trattamenti dell'oxocluster Zr_4 elencati in Tabella 4.7.

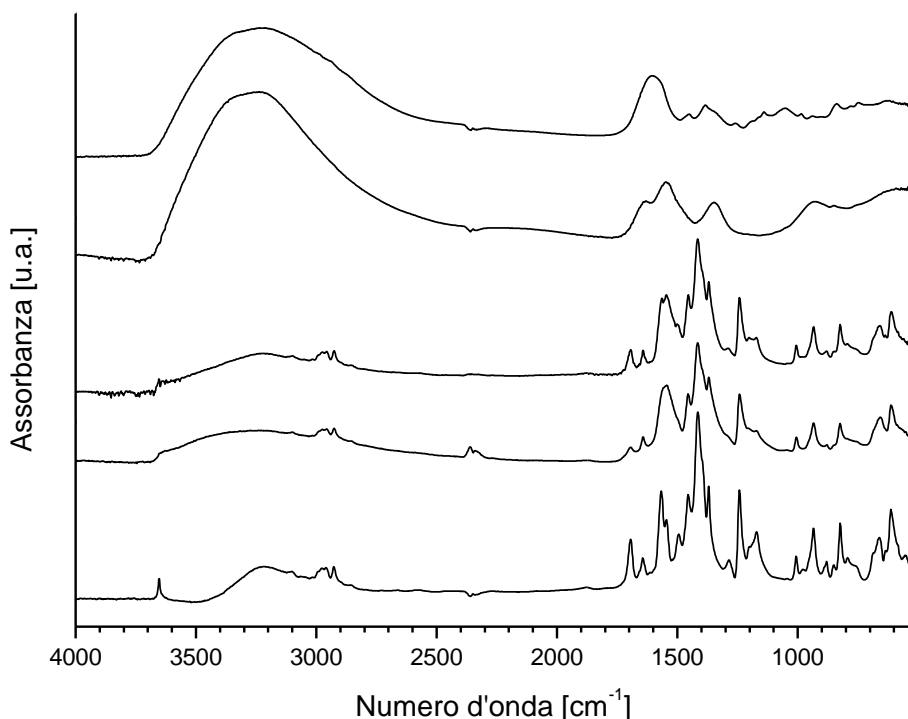


Figura 4.18 – Spettri FT-IR/ATR dei campioni solidi isolati in seguito ai trattamenti di Zr_4 come da elenco in Tabella 4.7. Dal basso verso l'alto: precursore Zr_4 , trattamento in aria (FF56A), in soluzione a pH neutro (FF52A), in soluzione a pH basico (FF52C) e con perossido di idrogeno (FF55A)

Dal confronto della serie di spettri con quello del precursore emerge che sia l'umidità contenuta nell'aria che le molecole d'acqua di una soluzione a pH neutro non sembrano aver promosso un'idrolisi apprezzabile del cluster. In tali spettri (rispettivamente FF56A e FF52A in Figura 4.18), la presenza di assorbimenti caratteristici dei leganti metacrilato nella zona degli *stretching* dei legami C-H ($2980-2920\text{ cm}^{-1}$), C=C (1643 cm^{-1}), COO⁻ ($1565-1456\text{ cm}^{-1}$), testimoniano come l'intorno chimico degli atomi di zirconio sia caratterizzato dalla coordinazione dei leganti metacrilato anche dopo trattamenti blandi, quali la permanenza in aria ed in una soluzione acquosa neutra. È altresì evidente una diminuzione dell'intensità della banda a 1695 cm^{-1} , relativa alle molecole di acido carbossilico libere intrappolate in modo disordinato nelle cavità del reticolo cristallino (si veda Sezione 1.3.1): è probabile che esse siano le prime ad allontanarsi per effetti di solvatazione, essendo legate solo mediante interazioni deboli.

Completamente diverso è il caso dei prodotti recuperati dopo la lunga permanenza dello Zr_4 nella soluzione a pH basico e in quella contenente perossido di idrogeno: dagli

spettri FT-IR/ATR in Figura 4.12 si nota infatti una idrolisi avanzata del precursore, evidenziata dai forti assorbimenti a 3250 e 1600 cm^{-1} caratteristici di specie ossidiche idrate. Contrariamente a quanto verificatosi nei due casi sopra descritti, non si riscontrano inoltre assorbimenti notevoli nelle zone caratteristiche dei leganti metacrilato (da 1640 a 1450 cm^{-1}).

La specie probabilmente formatasi dopo trattamento basico è un idrossido di zirconio idrato, come suggerito dalle bande intense ed allargate intorno a 3300 e 1600 cm^{-1} (spettro di FF52C in Figura 4.18). Specie oligomeriche, caratterizzate dalla presenza di ponti idrossido μ (ad esempio $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$) sono state osservate in seguito all'idrolisi di precursori quali ossicloruri o alogenuri di zirconio [Greenwood et al., 1984] [Vogel, 1979] ed è plausibile che con il trattamento in soluzione basica effettuato si siano ottenute specie simili. Ulteriori prove della modificazione sostanziale della sfera di coordinazione degli atomi di zirconio negli *oxoclusters* in seguito a trattamento in soluzione basica verranno fornite nella Sezione 4.3.2, in cui saranno presentati i parametri strutturali relativi allo zirconio ricavati dagli spettri EXAFS registrati su un precipitato ottenuto in condizioni analoghe, partendo però dal precursore Zr_6 .

Il trattamento con perossido di idrogeno di Zr_4 (FF55A in Tabella 4.7 e relativo spettro FT-IR/ATR in Figura 4.18) potrebbe aver promosso la formazione di specie perossidiche, oltre che una idrolisi parziale dell'*oxocluster* (testimoniata, come nel caso precedente, dalle bande allargate di forte intensità a 3300 e 1600 cm^{-1}). In letteratura, infatti, è riportata la sintesi di $\text{HOO-Zr}(\text{OH})_3$ a partire da ossicloruro di zirconio e perossido di idrogeno in soluzione acquosa moderatamente acida [Vogel, 1979]. L'affinità dello Zr^{IV} e degli altri elementi del gruppo 4 per leganti di tipo perossidico è inoltre documentata dalla sintesi e dalla caratterizzazione (mediante XRD di cristallo singolo e spettroscopia vibrazionale) di un discreto numero di complessi di Zr^{IV} formati da un numero variabile di leganti carbossilato (tipicamente acido citrico ed ossalico) e perossidici bidentati [Griffith et al., 1968] [Schmidt et al., 1986] [Dengel et al., 1989]. Come già accennato, la Sezione 4.3.4 è dedicata alla discussione relativa all'effettiva presenza di leganti perossidici nella sfera di coordinazione degli atomi di zirconio degli *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} trattati con perossido di idrogeno, per cui si rimanda a tale sezione per un approfondimento sul tema.

L'*oxocluster* Zr_4 sembra aver subito una alterazione rilevante anche in seguito al trattamento in soluzione acida (FF52B in Tabella 4.7). Infatti la soluzione acquosa priva di residui solidi fa palesare la presenza di complessi idrosolubili di zirconio, basati sul catione zirconile $[\text{ZrO}]^{2+}$ [Greenwood et al., 1984]. Esso è una delle poche forme stabili dello zirconio in soluzione acquosa [Greenwood et al., 1984] [Vogel, 1979] e si forma a valori di pH abbastanza acidi da impedire processi di idrolisi del centro metallico [Dengel et al., 1989] che porterebbero, in seguito a reazioni di condensazione, alla precipitazione di specie oligomeriche ossidiche idrate del tipo $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, peraltro già osservate nel caso dei trattamenti di Zr_4 in soluzione acquosa basica. Si può

supporre che il catione zirconile e specie affini si formino nella soluzione acida (pH=2) in seguito alla protonazione dei leganti metacrilato coordinati al *core* inorganico dell'*oxocluster* e alla successiva rottura dei legami a ponte Zr-O-Zr.

4.3.2 – PROVE DI STABILITÀ DELL'*OXOCLUSTER* Zr₆

Il confronto tra gli spettri FT-IR/ATR dei precipitati recuperati dopo i trattamenti subiti dallo Zr₆ è riportato in Figura 4.19.

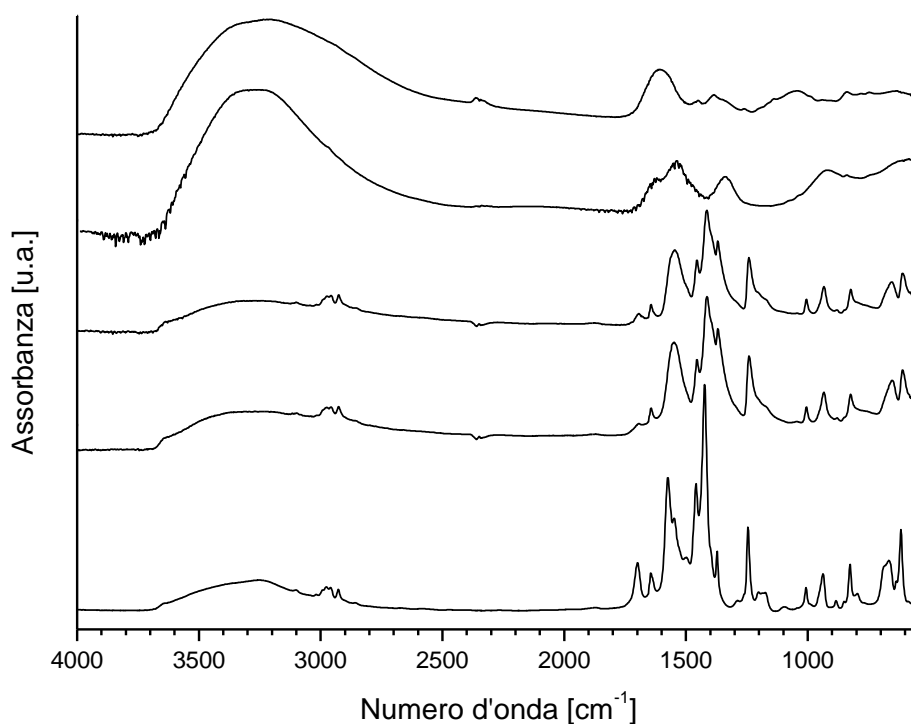


Figura 4.19 – Spettri FT-IR/ATR dei campioni solidi recuperati in seguito ai trattamenti di Zr₆ come da elenco in Tabella 4.7. Dal basso verso l'alto: precursore Zr₆, trattamento in aria (FF56B), in soluzione a pH neutro (FF53A), in soluzione a pH basico (FF53C) e con perossido di idrogeno (FF55B)

Osservando Figura 4.19 si possono trarre sostanzialmente le stesse conclusioni del paragrafo precedente, relativo ai trattamenti effettuati sullo Zr₄. Dopo trattamento in aria e in soluzione acquosa a pH pari a 7 l'*oxocluster* non sembra essersi modificato sensibilmente. La maggior parte degli assorbimenti resta invariata negli spettri, anche se è possibile osservare una diminuzione dell'intensità della banda a 1693 cm⁻¹, relativa alle molecole di acido metacrilico libere nel reticolo (si veda la Sezione 1.3.2), e la coalescenza delle due bande relative agli *stretching* asimmetrici del gruppo COO⁻ nel precursore in un unico assorbimento allargato, centrato a 1549 cm⁻¹. Questa ultima evidenza sperimentale può essere ascritta ad una modifica del modo di coordinazione dei leganti metacrilato.

Per gli spettri relativi ai precipitati isolati dopo trattamento in soluzione basica e di perossido di idrogeno si può ipotizzare la formazione delle medesime specie ossidiche insolubili citate in precedenza, derivanti da idrolisi dei legami Zr-O-Zr dell'*oxocluster*.

Sulla scorta di quanto ipotizzato per il campione FF52B, date le analogie tra i due tipi di *oxoclusters* in termini di tipi di leganti e loro modalità di coordinazione, è possibile inoltre ipotizzare una idrolisi acida dello Zr_6 posto in soluzione con pH=2, con la contestuale formazione di complessi idrosolubili basati sul catione zirconile.

I parametri strutturali relativi alla sfera di coordinazione dello zirconio, ricavati in via del tutto preliminare dagli spettri EXAFS registrati sui campioni isolati dai trattamenti dello Zr_6 , e riportati in Tabella 4.8, forniscono informazioni complementari a quelle ottenute dagli spettri FT-IR/ATR circa le modificazioni subite dall'*oxocluster*. Nelle prime due righe di Tabella 4.8 sono riportati i parametri di riferimento di Zr_6 tratti da fonti di letteratura [Kickelbilck et al., 2002], seguiti da quelli del campione di Zr_6 sintetizzato in laboratorio e usato per tutti i trattamenti successivi (GB25). Come risultava ovvio sulla base delle altre caratterizzazioni eseguite su quest'ultimo, i parametri EXAFS dei due composti sono in buon accordo, confermando l'identità di GB25. Nelle righe successive di Tabella 4.8 sono elencati i parametri strutturali (numeri di coordinazione e distanze di legame tra Zr e gli atomi *backscatterers* individuati dai *fits* delle funzioni EXAFS) ottenuti dagli spettri acquisiti sui campioni isolati dopo i trattamenti, identificati dallo stesso codice alfanumerico utilizzato in Tabella 4.7. Alla fine di Tabella 4.8 sono stati inoltre riportati come termini di confronto per i campioni isolati negli esperimenti svolti i parametri dell'ossido di zirconio in due fasi cristalline (monoclinica e tetragonale).

Facendo riferimento ai valori riportati da Kickelbick et al. per Zr_6 , si può notare come l'intorno coordinativo di ciascun atomo di zirconio dell'*oxocluster* sia caratterizzato da una prima sfera di *backscatterers* costituita da due atomi di ossigeno ($N(Bs) = 2$), distanti mediamente 2.10 Å: si tratta di due tra i più vicini leganti *oxo* μ_3 cappanti alternativamente le facce dell'ottaedro costituito dai sei atomi di zirconio (si veda la descrizione della struttura riportata nella Sezione 1.3.2). Una seconda sfera di coordinazione ad una distanza maggiore ($r = 2.24$ Å ; $N(Bs) = 6$) comprende i quattro atomi di ossigeno dei leganti metacrilato e i due dei leganti idrosso μ_3 cappanti le facce dell'ottaedro. Infine la terza sfera di retrodiffusori è collocata ad un valor medio di 3.51 Å ed è costituita dai quattro atomi di zirconio collocati sui vertici dell'ottaedro più vicini all'atomo metallico assorbitore.

In generale, nella serie dei campioni di Zr_6 post-trattamento non si osservano variazioni nel numero delle sfere degli atomi retrodiffusori e nelle loro distanze (ad eccezione di FF55B, cioè del campione trattato con perossido di idrogeno). I parametri che variano maggiormente sono invece i numeri degli atomi di ossigeno e di zirconio nelle sfere di coordinazione dell'atomo metallico assorbitore.

Campione	Descrizione	Abs - Bs	N (Bs)	r [Å]	σ [Å]
Zr ₆ cristallino	[Kickelbick et al., 2002]	Zr-O	2	2.10 ± 0.02	0.065 ± 0.007
		Zr-O	6	2.24 ± 0.03	0.084 ± 0.013
		Zr-Zr	4	3.51 ± 0.04	0.075 ± 0.022
Zr ₆ (GB25)	Zr ₆ sintetizzato secondo procedure di letteratura [Kickelbick et al., 1997]	Zr-O	2.0	2.118	0.004
		Zr-O	6.0	2.267	0.013
		Zr-Zr	4.0	3.527	0.012
FF56B	Zr ₆ trattato in aria	Zr-O	2.5	2.113	0.004
		Zr-O	6.5	2.265	0.013
		Zr-Zr	3.5	3.534	0.012
FF53A	Zr ₆ trattato in soluzione acquosa a pH iniziale pari a 7	Zr-O	2.6	2.122	0.004
		Zr-O	6.5	2.272	0.013
		Zr-Zr	3.2	3.539	0.012
FF53B	Zr ₆ trattato in soluzione acquosa a pH iniziale pari a 2	Zr-O	3.1	2.133	0.004
		Zr-O	6.1	2.288	0.013
		Zr-Zr	3.0	3.545	0.012
FF53C	Zr ₆ trattato in soluzione acquosa a pH iniziale pari a 13	Zr-O	2.8	2.100	0.004
		Zr-O	5.2	2.231	0.013
		Zr-Zr	0.8	3.452	0.012
FF55B	Zr ₆ trattato in soluzione acquosa di perossido di idrogeno al 35%	Zr-O	10.0	2.184	0.016
		Zr-Zr	1.0	3.365	0.015
ZrO ₂ (monoclina)	[Meneghetti et al., 2010]	Zr-O	3	2.10	0.059
		Zr-O	4	2.23	0.071
		Zr-Zr	7	3.46	0.092
		Zr-Zr	4	4.01	0.102
		Zr-Zr	1	4.56	0.077
ZrO ₂ (tetragonale)	[Meneghetti et al., 2010]	Zr-O	4	2.10	0.063
		Zr-O	4	2.30	0.092
		Zr-Zr	12	3.63	0.105

Tabella 4.8 – Parametri EXAFS relativi allo zirconio dei campioni di Zr₆ trattati in varie condizioni idrolitiche elencati in Tabella 4.7. ^a Atomo Assorbitore (Abs) e *Backscatterer* (Bs); ^b Numero di coordinazione dell'atomo assorbitore; ^c Distanza Abs - Bs; ^d fattore di Debye-Waller

Con la cautela dettata dal fatto che l'elaborazione è ancora in uno stadio preliminare (in quanto i modelli devono essere testati ulteriormente) si può affermare che le specie formatesi non sono riconducibili ad ossido di zirconio. Nella serie dei campioni esaminati, infatti, il numero complessivo di atomi di ossigeno facenti parte della sfera di coordinazione più vicina allo zirconio (collocata ad una distanza sempre inferiore a 2.30 Å) rimane costantemente pari o superiore a otto, mentre nel caso di ZrO₂, sia in forma monoclina che tetragonale, si hanno valori minori o uguali. Nella zirconia tetragonale, inoltre, il numero dei *backscatterers* costituiti da atomi di zirconio (N(Bs) = 12) è troppo elevato rispetto a quelli riscontrati nei campioni analizzati (tipicamente inferiori a 4). Come accennato in precedenza, il numero di atomi di ossigeno retrodiffusori varia spiccatamente nel caso del precipitato dal trattamento di Zr₆ in perossido di idrogeno (FF55B), portandosi da otto a dieci. In tale campione anche la distanza della sfera costituita da tali retrodiffusori è collocata ad un valore intermedio rispetto a tutti gli altri casi. Un valore così elevato per N(Bs) è difficile da giustificare, ma può essere ipoteticamente messo in relazione con la presenza di leganti perosso μ coordinati al

centro metallico, alla luce di quanto riportato nella discussione riguardo alla stabilità di Zr_4 . Ulteriori prove a sostegno di tale ipotesi verranno fornite nella Sezione 4.3.4, in cui saranno illustrati i risultati di un saggio iodometrico effettuato su FF55B e dove verrà analizzato il suo spettro vibrazionale.

I parametri EXAFS di FF55B, relativamente a distanza e numero di atomi di zirconio nella terza sfera di *backscatterers*, fanno inoltre ipotizzare un grado di idrolisi avanzato dei legami Zr-O-Zr, con la conseguente frammentazione del *core* inorganico dell'*oxocluster* (si passa da $N(Bs) = 4$ in GB25 a $N(Bs) = 1$ in FF55B). Tale fenomeno è riscontrato anche nel precipitato isolato dopo trattamento a pH basico (FF53C, $N(Bs) = 0.8$). Nei casi del trattamento all'aria ed in soluzione a pH neutro e acido la diminuzione del numero degli atomi di zirconio è meno marcata, ma ugualmente significativa di una modifica dell'identità strutturale dell'*oxocluster*. Peculiare è il valore di $N(Bs)$ pari a tre per la sfera degli atomi di zirconio retrodiffusori a 3.54 \AA osservato nella soluzione acquosa acida in cui era stato posto l'*oxocluster* Zr_6 (FF53B). In base alle considerazioni effettuate nella Sezione 4.3.1 relativamente alle specie di zirconio stabili in soluzione, infatti, si era ipotizzata la presenza di complessi derivati dal catione zirconile ZrO^{2+} . La presenza di tre centri metallici a tale distanza dall'atomo metallico assorbitore sembra tuttavia essere compatibile con l'esistenza di specie oligomeriche stabilizzate in soluzione acquosa. Ulteriori informazioni sulla natura di tali composti potranno essere eventualmente indagati in futuro mediante spettrometria di massa con Electro-Spray Ionization (ESI/MS).

In conclusione, le analisi EXAFS condotte sui campioni di Zr_6 trattato in varie condizioni hanno permesso di ottenere informazioni complementari, ma non in disaccordo, a quelle ottenute dall'osservazione degli spettri FT-IR/ATR. In particolare, la seconda metodologia di analisi ha consentito di constatare la sostanziale invarianza dei modi coordinativi dei leganti metacrilato al *core* inorganico dell'*oxocluster* nel caso dei trattamenti più blandi in aria e soluzione acquosa a pH neutro, mentre le analisi EXAFS hanno rivelato il marcato grado di frammentazione dell'*oxocluster* e la modifica della sfera coordinativa dei centri metallici in seguito ai trattamenti in soluzioni acquose acide, basiche e di perossido di idrogeno.

4.3.3 – PROVE DI STABILITÀ DELL'*OXOCLUSTER* Zr_{12}

In Figura 4.20 sono riportati gli spettri FT-IR/ATR post-trattamento dello Zr_{12} .

Le modificazioni subite dall'*oxocluster* Zr_{12} trattato in aria (FF56C) e in soluzione acquosa a pH neutro (FF54A) potrebbero coinvolgere la sfera dei leganti vinilacetato, considerato il fatto che in realtà la struttura della molecola è dimerica (si veda la sezione 1.3.3): in linea di principio le molecole di acido carbossilico a ponte tra le due subunità di zirconio dovrebbero essere quelle più propense ad essere scalzate da molecole di solvente.

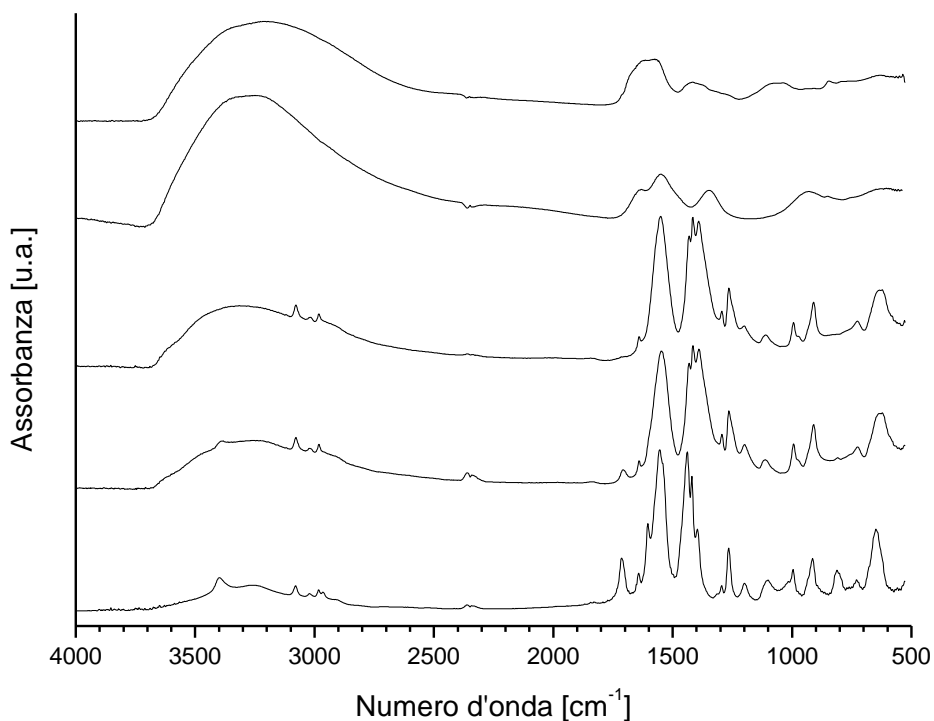


Figura 4.20 – Spettri FT-IR/ATR dei campioni solidi recuperati in seguito ai trattamenti di Zr_{12} come da elenco in Tabella 4.7. Dal basso verso l'alto: precursore Zr_{12} , trattamento in aria (FF56C), in soluzione a pH neutro (FF54A), in soluzione a pH basico (FF54C) e con perossido di idrogeno (FF55C)

La modifica dell'andamento degli spettri di FF56C e FF54A nella regione degli *stretching* del gruppo COO^- , può essere però fuorviante in questo caso. Infatti l'aumento dell'intensità delle due bande a 1419 e 1396 cm^{-1} (δCH) rispetto a quella a 1439 cm^{-1} ($\nu_s COO^-$) è solo apparente, poiché dipende dal fatto che lo spettro del precursore è stato registrato in trasmittanza su pastiglia di KBr, mentre gli altri sono stati acquisiti in modalità FT-IR/ATR. Anche in questo caso, quindi, si può ipotizzare che l'*oxocluster* risulti stabile in condizioni di idrolisi non drastiche. La medesima conclusione è però da riformulare alla luce di quanto osservato in seguito ai trattamenti in ambiente basico, acido e perossidico. Analogamente a quanto concluso per Zr_4 e Zr_6 , la struttura di Zr_{12} sembra infatti degradarsi in seguito all'esposizione prolungata a tali condizioni. Ulteriori indicazioni sulla separazione delle unità monomeriche costituenti l'*oxocluster* Zr_{12} non potrebbero provenire tuttavia dalle analisi degli spettri EXAFS attualmente in corso. Come già precisato nella Sottosezione 4.2.2a, infatti, la distanza minima tra atomi di zirconio delle due unità è superiore alla sensibilità analitica della tecnica spettrale, che è sensibile ad atomi presenti in un intorno di 4 o 5 Å dal centro metallico assorbitore.

4.3.4 – TRATTAMENTI DI Zr_6 E Zr_{12} CON PEROSSIDO DI IDROGENO IN SOLUZIONE DI ACETONITRILE

Il trattamento degli *oxoclusters* con perossido di idrogeno condotto in precedenza aveva lo scopo di testarne la stabilità in condizioni drastiche. Come già accennato all'inizio di questo Paragrafo, diminuendo invece la concentrazione dell'agente ossidante, fino a raggiungere proporzioni stechiometriche, è possibile, almeno in linea di principio, osservare la formazione di specie perossidiche che preservino in ogni caso l'integrità strutturale dell'*oxocluster*. Ai fini del presente lavoro di tesi, ciò appariva utile per due motivi: il primo era avanzare ipotesi meccanicistiche sul processo catalitico di ossidazione di substrati organici mediato da *oxoclusters* monometallici di zirconio come Zr_6 e Zr_{12} (di cui si parlerà nel Paragrafo 4.4). Il secondo era ottenere dei derivati maggiormente reattivi nei confronti di POM lacunari, in quanto si riteneva possibile isolare derivati di *oxoclusters* parzialmente idrolizzati in seguito al loro trattamento con perossido di idrogeno in soluzione organica. Tutto ciò nell'ottica di sintetizzare lo stesso tipo di addotti di cui si è già discusso ampiamente nel Paragrafo 4.2, dotati tuttavia anche di funzionalità perossidiche preformate. Per motivi stringenti di tempistiche ed alla luce delle difficoltà riscontrate nella sintesi di addotti tra POM lacunari ed *oxoclusters* (si veda il Paragrafo 4.2), uno studio della reattività a tale livello è stato condotto solo in via preliminare, fermandosi allo stadio di caratterizzazione dei prodotti derivanti dai reflussi condotti su soluzioni in acetonitrile di Zr_6 e Zr_{12} , a cui sono state aggiunte quantità di perossido di idrogeno stechiometriche, cioè in numero di moli pari al massimo al numero di atomi di zirconio presenti nel composto (Tabella 4.9). Inoltre è stata svolta un'analisi dei loro derivati presenti in soluzione in seguito all'aggiunta di acqua e del perossido mediante spettrometria di massa abbinata ad *Electro-Spray Ionization* (ESI/MS).

Campione	Descrizione	Prodotto
FF41A	$Zr_6 + H_2O_2$ (1:1); reflusso in CH_3CN	Precipitato bianco
FF41B	$Zr_{12} + H_2O_2$ (1:1); reflusso in CH_3CN	Tracce di precipitato bianco
FF44A	$Zr_6 + H_2O_2$ (1:6); reflusso in CH_3CN	Precipitato bianco
FF44B	$Zr_{12} + H_2O_2$ (1:12); reflusso in CH_3CN	Tracce di precipitato bianco

Tabella 4.9 – Riepilogo dei trattamenti degli *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} in soluzione di acetonitrile con perossido di idrogeno in quantità stechiometrica

Le caratterizzazioni sono state eseguite sui precipitati FF41A e FF44A, in quanto non si disponeva di una quantità sufficiente dei campioni FF41B e FF44B. Esse si sono limitate alla spettroscopia FT-IR ed a quella Raman. Il ricorso a quest'ultima tecnica di indagine si è reso necessario per andare ad esplorare quella zona dello spettro vibrazionale in cui risuonano i legami Zr-O del cluster, a frequenze inferiori a 400 cm^{-1} . L'intervallo si

colloca infatti al di sotto del *cut-off* delle finestre ottiche di un comune strumento FT-IR che opera nell'intervallo del *medium infra-red* (da 4000 a 400 cm^{-1}).

Prima di passare all'analisi vera e propria delle caratterizzazioni effettuate su FF41A e FF44A, merita di essere riportata una singolarità osservata nel confronto tra gli spettri vibrazionali di cristalli di Zr_6 provenienti da *batches* di reazione diversi (tra cui GB25, utilizzato come reagente nei trattamenti descritti in seguito). I picchi negli spettri FT-IR e Raman dei campioni, infatti, coincidono pienamente, ad eccezione di una lieve differenza nella zona prossima a 190 cm^{-1} dello spettro Raman di GB25. Mentre negli spettri di cristalli di Zr_6 sintetizzati di fresco è presente un solo picco a 189 cm^{-1} , che peraltro fonti di letteratura attribuiscono un modo di vibrazione del legame Zr-O-Zr [Kickelbick et al., 2002], in GB25 (Figura 4.21, spettro in alto) tale picco risulta sdoppiato. Ciò può essere indicativo di una parziale transizione dell'intorno coordinativo degli atomi di zirconio verso quello caratteristico dell'ossido di zirconio massivo, come è possibile dedurre da un confronto con lo spettro Raman di letteratura di ZrO_2 cristallino [Carlone, 1992], il quale presenta due picchi stretti a 177 e 189 cm^{-1} . L'identità degli spettri nelle restanti zone esplorate ed il buon accordo tra i parametri strutturali EXAFS di GB25 e di letteratura per l'*oxocluster* Zr_6 , fanno tuttavia presupporre che tale modifica sia poco significativa e limitata solo ad alcuni domini all'interno del solido cristallino.

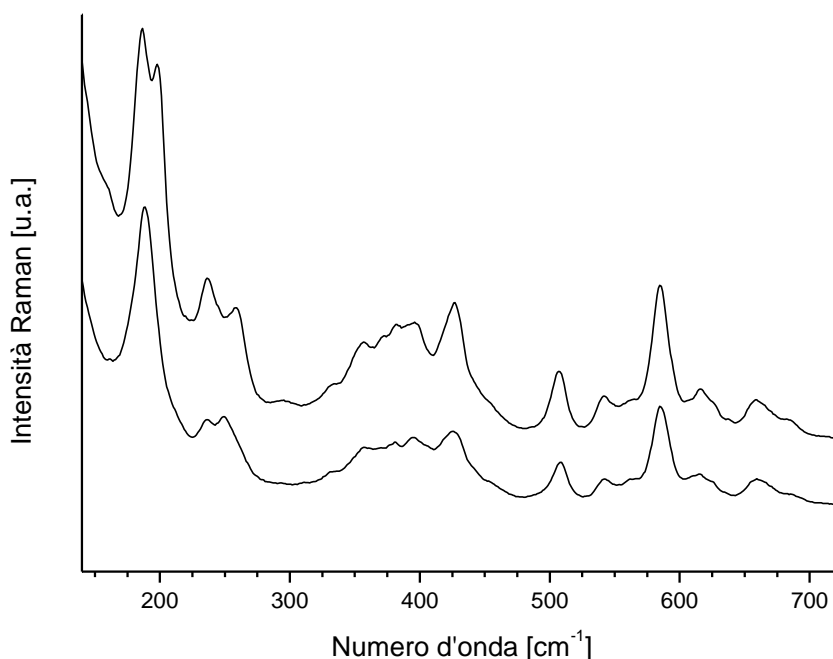


Figura 4.21 – Confronto tra gli spettri Raman registrati su campioni di Zr_6 : GB25 (sopra) e Zr_6 sintetizzato di fresco (sotto).

In Figura 4.22 sono paragonati gli spettri FT-IR del precursore Zr_6 (GB25), dei precipitati dai reflui FF41A, FF44A (Tabella 4.9) e inoltre del campione FF55B

(Tabella 4.7), ovvero di Zr_6 trattato in soluzione acquosa di perossido di idrogeno al 35% (w/w).

Nel medesimo ordine, in Figura 4.23 ne sono riportati gli spettri Raman.

Le modifiche più evidenti coinvolgono il campione FF55B, il quale sia al Raman che all'FT-IR non evidenzia gli assorbimenti caratteristici dei modi di *stretching* dei gruppi carbossilato dei leganti nella zona da 1600 a 1450 cm^{-1} (come già descritto nella Sezione 4.3.2) ed inoltre presenta un andamento totalmente diverso anche nella zona al di sotto dei 700 cm^{-1} , in cui risuonano i legami Zr-O.

Entrambe gli spettri Raman e FT-IR di FF41A e FF44A appaiono molto simili l'uno all'altro e non molto differenti rispetto a quelli del precursore (Figura 4.23): si può concludere quindi che la diversa concentrazione del perossido in soluzione non abbia influito sulla natura della specie precipitata dal reflusso.

A basse frequenze, tuttavia, si notano delle differenze significative rispetto agli spettri pre-trattamento dello Zr_6 : in particolare si ha l'attenuazione dei due picchi centrati a 180 cm^{-1} ascrivibili ai modi di vibrazione dei legami Zr-O-Zr di cui si è discusso in precedenza. In generale, però, l'andamento sembra ancora reminiscente della struttura del *core* inorganico dell'*oxocluster*. Inoltre esso appare ben diverso da quello dell'ossido di zirconio massivo, assunto come modello del gel in cui si suppone che il composto si possa trasformare gradualmente, in seguito a reazioni di idrolisi e condensazione in presenza di molecole d'acqua provenienti dalla soluzione acquosa del perossido.

Altre modifiche significative si osservano soprattutto nello spettro Raman di FF41A e FF44A a 1695 e 795 cm^{-1} , dove non sono più presenti due picchi inizialmente osservati nello spettro di Zr_6 di riferimento (Figura 4.23). Come già accennato nel paragrafo 1.3.2, a tali numeri d'onda si collocano lo *stretching* del carbonile nel gruppo COOH ed il *bending* del metile nelle molecole di acido metacrilico libere, disposte in modo disordinato in cavità presenti nel reticolo, insieme ad esteri e residui di solvente provenienti dalla sintesi. La loro scomparsa può essere una conseguenza dei fenomeni di solvatazione subiti da tali molecole in acetonitrile, anche se non si osserva nei corrispondenti spettri FT-IR una diminuzione di entità altrettanto rilevante degli assorbimenti relativi agli stessi modi vibrazionali delle medesime molecole (Figura 4.22).

Al di là dei dettagli finora discussi, una differenza evidente tra gli spettri del precursore e dei suoi derivati è la progressiva modifica dell'aspetto della banda presente in entrambi gli spettri FT-IR e Raman del precursore, rispettivamente a 852 e a 854 cm^{-1} , contrassegnata dalle frecce in Figura 4.22 e 4.23.

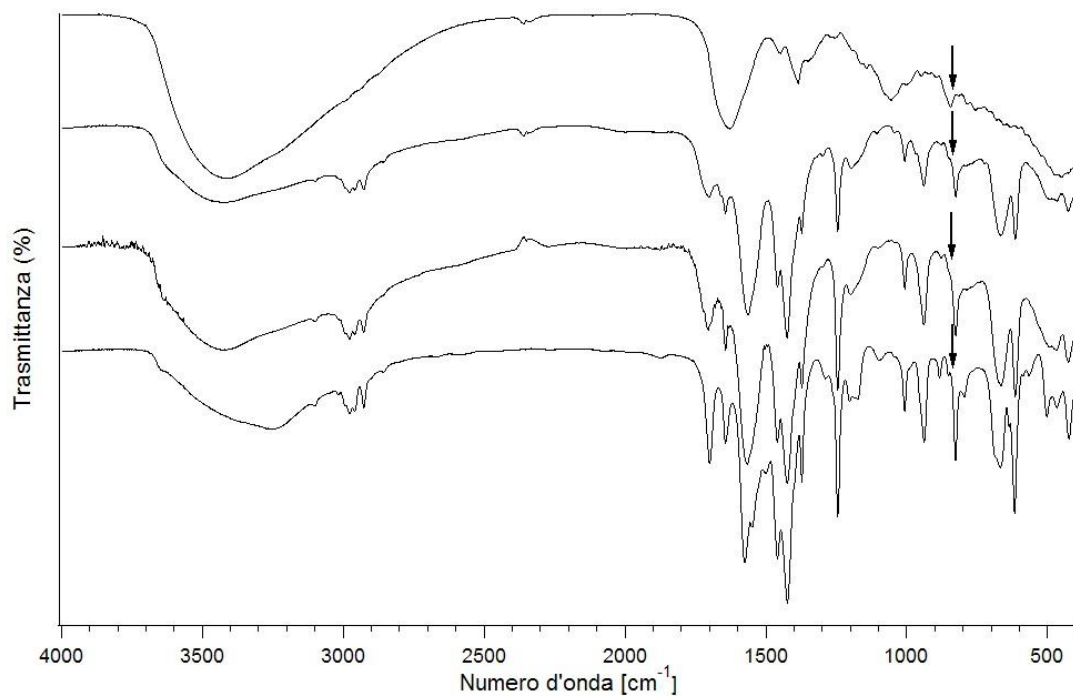


Figura 4.22 – Confronto tra gli spettri FT-IR dell'oxocluster Zr_6 trattato in diversi modi con perossido di idrogeno. Dall'alto verso il basso: FF55B, FF41A, FF44B e precursore Zr_6 (GB25). Le frecce indicano la comparsa di un possibile legame perossidico nei composti dopo i trattamenti.

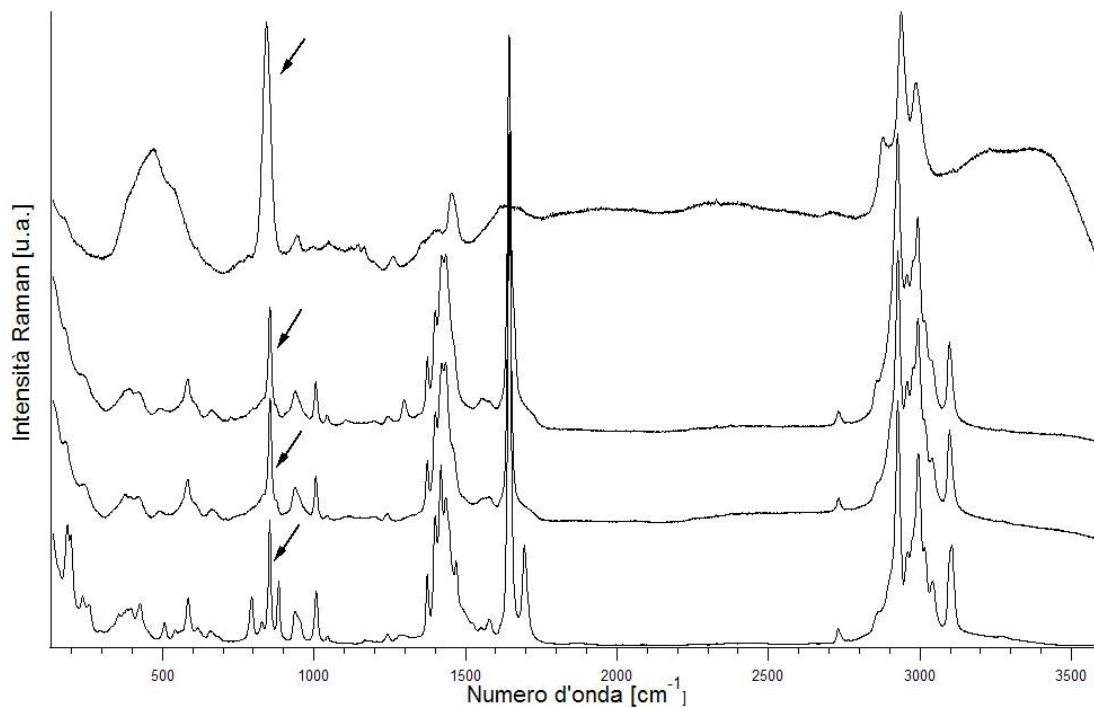
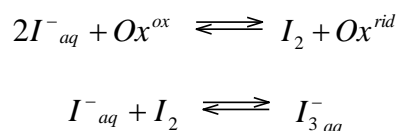


Figura 4.23 – Confronto tra gli spettri Raman dell'oxocluster Zr_6 trattato in diversi modi con perossido di idrogeno. Dall'alto verso il basso: FF55B, FF41A, FF44B e precursore Zr_6 (GB25). Le frecce indicano la comparsa di un possibile legame perossidico nei composti dopo i trattamenti.

Nel dettaglio tale banda si allarga, formando una spalla a 850 cm^{-1} negli spetti FTIR di FF41A e FF44A, per poi allargarsi e spostarsi ulteriormente a 843 cm^{-1} in FF55B. Negli spettri Raman si osserva un comportamento simile, con i tre picchi centrati a 854 cm^{-1} che coalescono in un unico picco allargato a 855 cm^{-1} in FF41A e FF44A, per poi svilupparsi in un unico intenso picco a 844 cm^{-1} nello spettro di FF55B. Un picco a 842 cm^{-1} con le medesime caratteristiche è stato osservato anche nello spettro Raman di un campione di Zr_{12} trattato in soluzione acquosa di H_2O_2 al 35% (w/w). In letteratura assorbimenti nelle medesime zone di spettri Raman e FT-IR di perosso-complessi a base di zirconio (nello specifico $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{O}_2)(\text{ox})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{O}_2)_2(\text{cit})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con ox=ossalato e cit=citrato) sono stati assegnati allo stretching del legame O-O del legante perossidico η^2 [Dengel et al., 1989]. Sulla base delle informazioni disponibili non è tuttavia possibile escludere anche altre forme di coordinazione dei leganti perossidici (a ponte tra due centri metallici M-O-O-M, idroperossidi M-OOH) in quanto la struttura vibrazionale è caratterizzata da molteplici assorbimenti difficilmente assegnabili [Griffith et al., 1968].

Per confermare l'ipotesi che nei precipitati dai reflussi FF41A e FF44A e dal trattamento dell'*oxocluster* in soluzione acquosa di perossido di idrogeno (FF55B) fossero presenti specie perossidiche, è stato eseguito un saggio iodometrico qualitativo su tali campioni, precedentemente lavati con acqua deionizzata e lasciati asciugare all'aria. Il metodo si basa su una reazione redox che coinvolge lo ioduro, il quale viene ossidato a iodio elementare da un ossidante come un composto perossidico. In soluzione acquosa ciò porta all'associazione tra iodio e ioduro, con la formazione della specie acquata I_3^- , che è responsabile della comparsa di una colore giallo vivace [Schema 4.1].



Schema 4.1 – Equilibri coinvolti nel saggio iodometrico

La reazione di norma è veloce, ma nei casi dei composti FF41A, FF44A, che non si sciolgono in acqua, il viraggio al giallo della soluzione inizialmente incolore avviene lentamente ed è di modesta entità. Per accertarsi che il processo ossidativo non fosse in realtà mediato dall'ossigeno atmosferico, secondo una reazione parallela analoga a quella descritta nello Schema 4.1, è stato eseguito un bianco nelle medesime condizioni, disperdendo dello Zr_6 nella soluzione contenente lo ioduro. Per tutta la durata dell'esperimento (24 ore) la soluzione del bianco è rimasta incolore, indicando che sono le specie perossidiche effettivamente presenti nei composti analizzati a comportarsi da ossidanti. Al confronto con il saggio su FF55B, l'azione ossidante dei due precedenti composti è sembrata debole, in quanto la colorazione della soluzione nell'ultimo caso è stata intensa ed è avvenuta in modo istantaneo.

In definitiva, sulla base delle caratterizzazioni condotte si è constatata la presenza di specie perossidiche nei precipitati da reflussi contenenti Zr_6 e perossido di idrogeno (in rapporto molare rispetto all'*oxocluster* variabile da 1:1 a 6:1) e nel solido isolato dopo il trattamento di Zr_6 con una soluzione acquosa di perossido di idrogeno al 35 % (w/w). Nell'ultimo caso i parametri EXAFS riportati in Tabella 4.8 (FF55B) corroborano ulteriormente tale osservazione, in quanto mostrano un elevato numero di atomi di ossigeno retrodiffusori nella prima sfera di coordinazione degli atomi di zirconio (Sezione 4.3.2). In mancanza di informazioni cristallografiche, non è possibile specificare, tuttavia, quale sia la modalità di coordinazione tra il centro metallico di zirconio nell'*oxocluster* e il legante perossidico. Sulla base delle strutture già esistenti allo stato dell'arte attuale si può ipotizzare che siano coinvolti leganti perosso η^2 [Schmidt et al., 1986] [Dengel et al., 1989] [Mal et al., 2010]. La presenza di specie perossidiche semplicemente adsorbite sulla superficie del precipitato sembra inoltre poco probabile nei casi di FF41A e FF44A, anche in considerazione del fatto che essi sono stati lavati abbondantemente con acqua. Si è quindi dimostrato in modo inequivocabile che *oxoclusters* monometallici di zirconio quali Zr_6 e Zr_{12} interagiscono fortemente con i perossidi, formando addotti di carattere elettrofilo, analogamente a quanto già osservato per sistemi a base di alcosidi mononucleari di zirconio [Bonchio et al., 1999b]. Tale proprietà risulta fondamentale nelle reazioni di ossidazione di alchil- e arilsolfuri ai corrispondenti solfossidi e solfoni, come verrà illustrato nel seguente Paragrafo 4.4.

Indicazioni utili a comprendere la natura degli addotti tra *oxoclusters* di zirconio e perossidi possono provenire da analisi ESI/MS su soluzioni di Zr_6 e Zr_{12} in solvente organico in presenza di una minima quantità di perossido di idrogeno. Tale tecnica, come riportato nel Capitolo 3, ha già permesso di osservare specie perossidiche elettrofile in composti contenenti metalli di transizione in alti stati di ossidazione [Bonchio et al., 1999a] [Bonchio et al., 1999b] [Bortolini et al., 2006]. Sorprendentemente, si è riscontrata una forte analogia tra gli spettri MS/ESI⁺ registrati sulle soluzioni di Zr_6 e Zr_{12} in acetonitrile (Figure 4.24 e 4.25).

Per quanto riguarda lo Zr_6 , si sono osservati picchi a valori più alti di quello dell'ipotetico ione molecolare (a circa $1700 \text{ Da}\cdot\text{C}^{-1}$). Inizialmente si era ipotizzato che questi fossero dovuti allo scambio intermolecolare di leganti metacrilato (ad esempio il segnale a $1871 \text{ Da}\cdot\text{C}^{-1}$ in Figura 4.24 poteva essere originato da un *oxocluster* di Zr_6 con due molecole di metacrilato ulteriori nella sua sfera coordinativa). La separazione tra picchi successivi nelle distribuzioni da 1700 a $2100 \text{ Da}\cdot\text{C}^{-1}$ in entrambe gli spettri di Zr_6 e Zr_{12} in acetonitrile, è risultata però di $0.5 \text{ Da}\cdot\text{C}^{-1}$, testimoniando pertanto l'esistenza di una specie di massa molecolare m doppia rispetto a quella osservata, divisa per una carica z pari a due. Il fatto che tale specie comune sia stata osservata indipendentemente dal tipo di *oxocluster* disciolto in acetonitrile (Zr_6 o Zr_{12}) testimonia inoltre come la sua

formazione sia stata indotta dalle condizioni di ionizzazione durante l'analisi ESI/MS piuttosto che dagli equilibri chimici esistenti in soluzione.

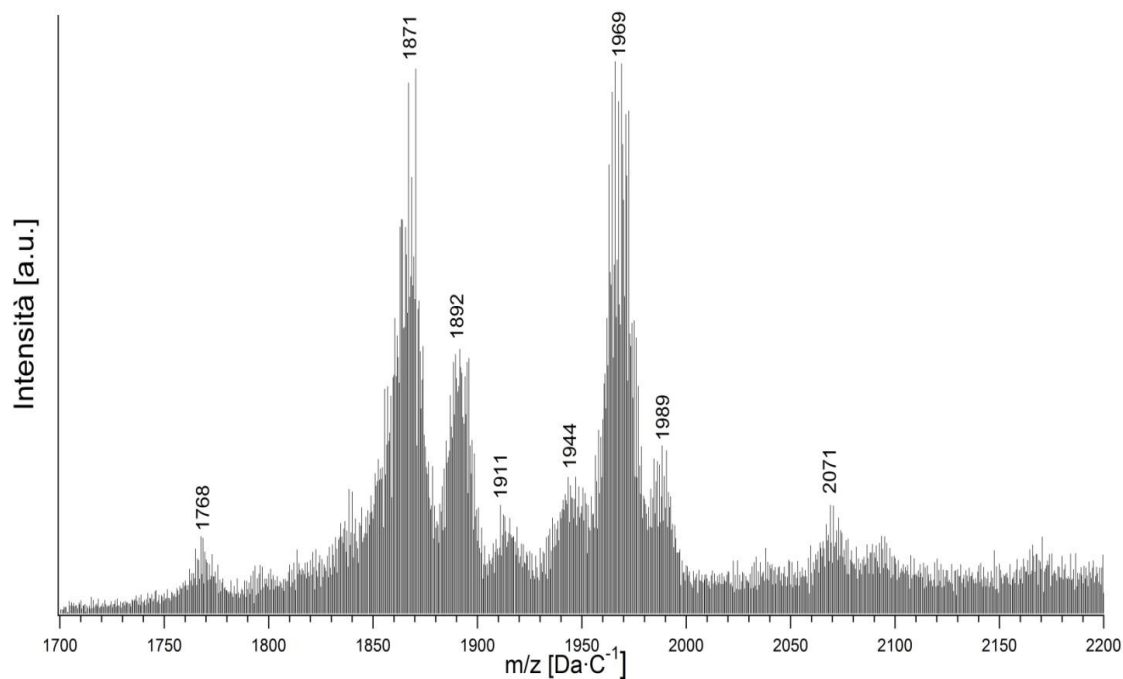


Figura 4.24 – MS/ESI⁺ di una soluzione di Zr₆ in acetonitrile

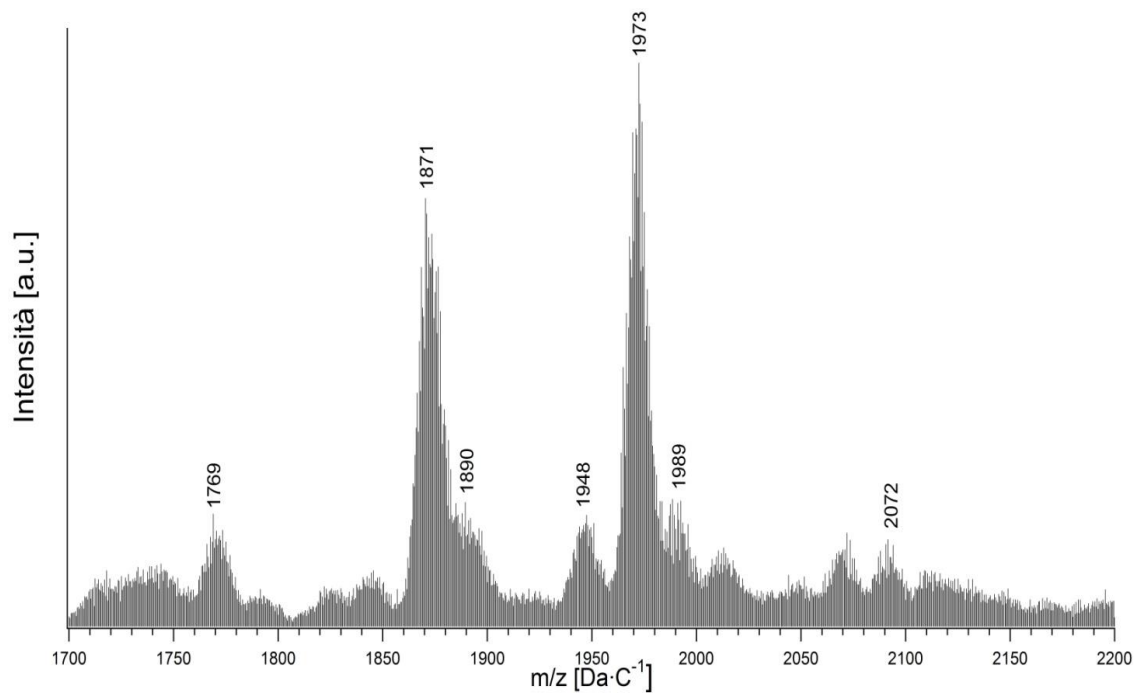


Figura 4.25 – MS/ESI⁺ di una soluzione di Zr₁₂ in acetonitrile

L'aggiunta di pochi microlitri d'acqua alla soluzione di Zr_6 in acetonitrile ha avuto come effetto una leggera diminuzione dell'intensità del segnale; lo schema di frammentazione ad alti rapporti m/z , tuttavia, è rimasto pressoché invariato (Figura 4.20). Si può quindi concludere che le molecole d'acqua non abbiano destabilizzato la struttura dell'*oxocluster* e che la specie incognita formatasi fosse analoga a quella ottenuta nei casi precedenti (figure 4.24 e 4.25). La soluzione di Zr_{12} , trattata nello stesso modo, ha subito al contrario una diminuzione drastica del segnale, tanto da far ipotizzare una frammentazione dell'*oxocluster*, indotta probabilmente dall'effetto delle molecole d'acqua su di esso in fase di ionizzazione. L'esperimento è stato quindi proseguito solo sulla soluzione di Zr_6 in acetonitrile e acqua.

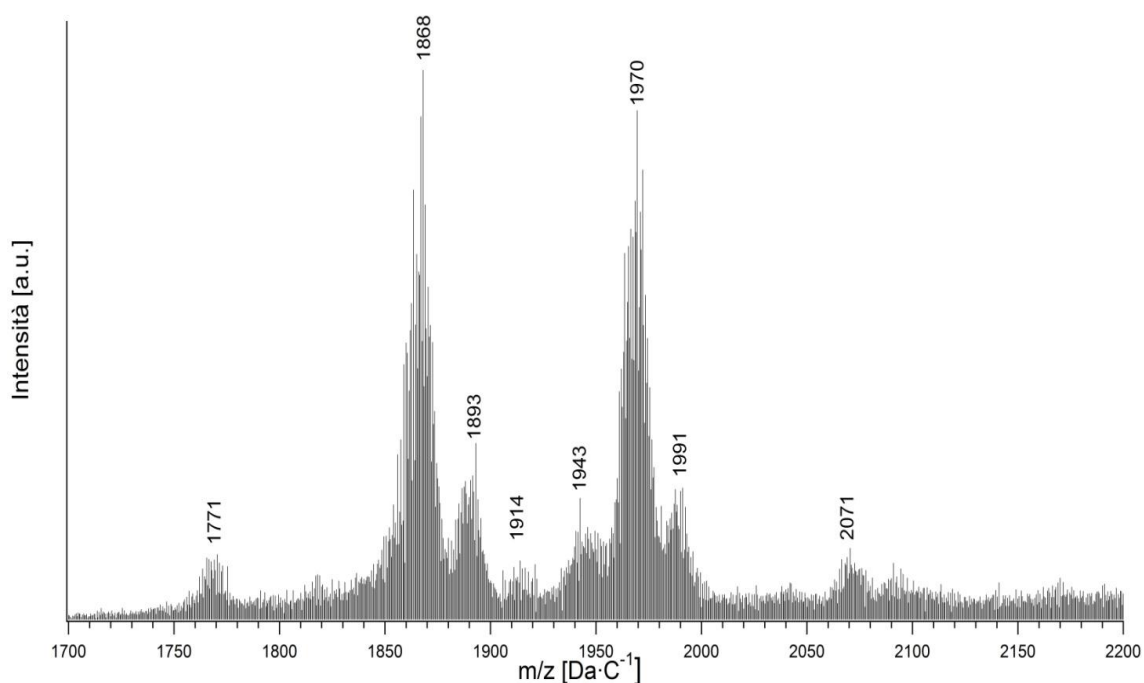


Figura 4.26 – MS/ESI⁺ di una soluzione di Zr_6 in acetonitrile e acqua

In seguito all'aggiunta di perossido di idrogeno alla soluzione di Zr_6 in acetonitrile e acqua, la situazione è mutata radicalmente. Entrambe i segnali MS/ESI⁺ e MS/ESI⁻ sono calati drasticamente e non si sono riscontrati picchi ad una intensità significativa nella regione finora osservata. Il fenomeno può essere spiegato non tanto con la formazione di specie neutre non in grado di essere rivelate dal *detector*, quanto piuttosto con l'eccessiva reattività degli addotti perossidici generati nelle condizioni di ionizzazione proprie della tecnica. Il tempo di vita di tali specie potrebbe essere infatti troppo breve per consentirne un'analisi spettrometrica.

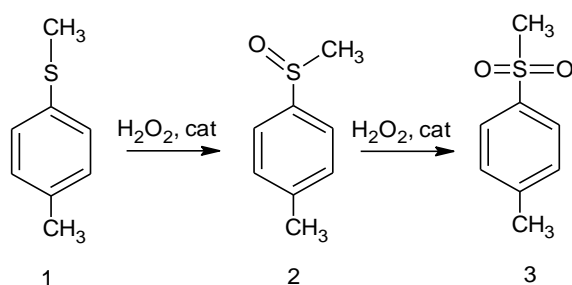
In conclusione, la tecnica ESI/MS non ha fornito indicazioni rilevanti sulla natura di eventuali perosso-complessi di zirconio nelle molecole utilizzate, probabilmente a causa (i) delle condizioni di ionizzazione troppo drastiche nei confronti del sistema chimico

analizzato e (ii) della reattività degli intermedi generati. In questo contesto, l'utilizzo di tecniche di ionizzazione più blande e a bassa temperatura come il *criospray*, abbinate alla spettrometria di massa, potrebbero preservare meglio le specie attive formatesi, consentendone una migliore caratterizzazione.

4.4 - OSSIDAZIONE CATALITICA DI METIL-P-TOLILSOLFURO PROMOSSA DAGLI *OXOCLUSTERS* Zr_6 E Zr_{12}

In base a quanto descritto nel Capitolo 3, centri metallici in alto stato di ossidazione dei primi gruppi delle serie di transizione (ad esempio Zr^{IV} , Ti^{IV}) sono in grado di attivare perossido di idrogeno e perossidi organici, promuovendo principalmente l'eossidazione di alcoli allilici e la solfossidazione di solfuri arilici ed alchilici. Alcuni complessi chirali permettono di raggiungere eccessi enantiomerici significativi [Bonchio et al, 1999b].

Uno degli obiettivi dell'attività svolta durante il periodo dell'internato di tesi è stato pertanto studiare il decorso della reazione di ossidazione del metil-p-tolil-solfuro ad opera di perossido di idrogeno, sfruttando l'azione catalitica degli *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} (Schema 4.2).



Schema 4.2 – Reazione di ossidazione del metil-p-tolil-solfuro (1) al corrispondente solfossido (2) e sulfone (3)

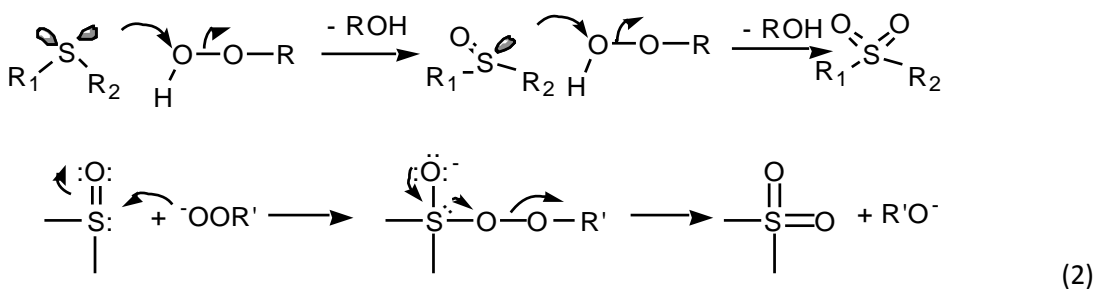
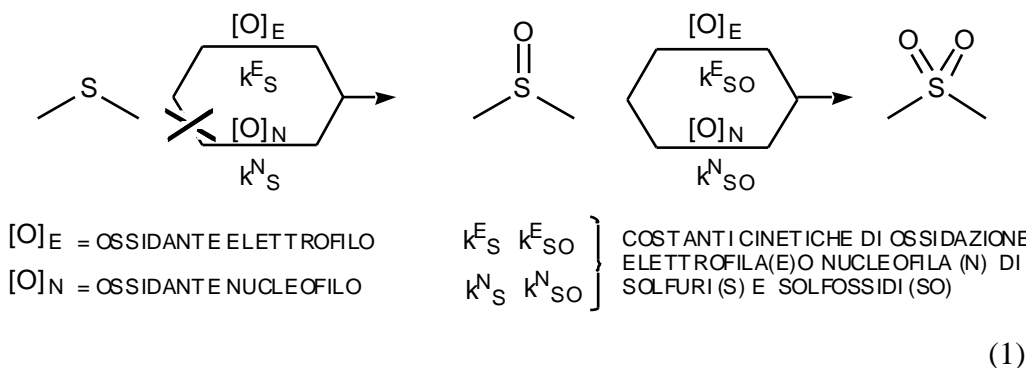
Come è evidenziato nello Schema 4.2, tale solfuro organico (1) può subire due stadi di ossidazione successivi: in seguito ad un primo trasferimento di ossigeno allo zolfo si ottiene il corrispondente solfossido (2) e reagendo con un altro equivalente di perossido di idrogeno si ha il sulfone (3). Il processo catalitico in questione è sfruttato in numerosi ambiti, tra cui quello farmaceutico, biologico e della detergenza. Un'altra applicazione di questo processo ossidativo risiede nella desolfurazione dei carburanti: i derivati dei solfuri organici ossidati possono essere facilmente rimossi dalla miscela di composto organici mediante adsorbimento su gel di silice o estrazione con solventi polari [Kozhevnikov, 1998].

Per quanto riguarda le caratteristiche di questa reazione, in letteratura sono disponibili una serie di studi realizzati sul trasferimento di ossigeno a solfuri e solfossidi organici da parte di complessi metalloperossidici d^0 di struttura mononucleare e formula generale $L_nM(O_2)_m$ ($M = Ti^{IV}$, V^V , Mo^{VI} , W^{VI}). Le osservazioni che si possono fare alla luce risultati degli esperimenti descritti in letteratura sono riassunti nei punti seguenti e nello Schema 4.3:

- l'ossidazione di un solfuro organico è un processo che si realizza in due stadi successivi, portando ad un primo prodotto di mono-ossidazione, cioè il

solfoossido, e successivamente al prodotto di bis-ossidazione cioè il solfone [Haines, 1985 e 1988] [Di Furia et al., 1982 e 1985] [Ballistreri et al., 1995] [Bonchio et al., 1995];

- i solfuri sono generalmente ossidati da reagenti elettrofilici. Questi ultimi sono in grado anche di ossidare anche solfoossidi, sebbene con minore velocità. Nei confronti del trasferimento di ossigeno elettrofilico, infatti, la reattività di solfuri (S) e solfoossidi (SO) è proporzionale alla nucleofilicità dell'atomo di zolfo, per cui $k^E_S > k^E_{SO}$ (si veda Schema 4.3);
- i solfoossidi possono essere invece ossidati sia da reagenti elettrofilici che da nucleofili [Curci et al., 1964];



Schema 4.3 – Stadi di ossidazione di un solfuro e di un solfoossido organico (1) e relativa illustrazione dei meccanismi di ossidazione elettrofila al solfuro (2, in alto) e nucleofila al solfoossido (2, in basso)

Come risulta chiaro da studi cinetici condotti, perossocomplessi di metalli di transizione d^0 di tipo mononucleare sono ossidanti elettrofilici sia di solfuri che di solfoossidi organici [Conte et al. 1992] [Bortolini et al., 1988]. Per tali tipologie di reazioni è possibile calcolare il rapporto di selettività (S), un parametro che dipende significativamente dalla natura della specie ossidante e che si esprime come:

$$S = \frac{k_S}{k_{SO}}$$

dove k_S e k_{SO} sono le costanti cinetiche rispettivamente del primo (ossidazione del solfuro a solfossido) e del secondo stadio della reazione (ossidazione del solfossido a solfone). Per i processi ossidativi condotti da perossocomplessi di metalli di transizione d^0 , quindi di carattere elettrofilo, nella maggior parte dei casi si ha che $k_S > k_{SO}$; il rapporto di selettività (S) è quindi generalmente superiore a 1, variando in modulo a seconda della struttura dei substrati considerati [Ballistreri et al., 1995]: in particolare, nel caso di solfuri e solfossidi aril alchilici come quelli studiati nel presente lavoro di tesi esso risulta circa pari a 100. In altre parole l'ossidazione del solfuro risulta più veloce di due ordini di grandezza rispetto alla stessa reazione condotta sul corrispondente solfossido [Carraro et al., 2012].

4.4.1 - STUDIO GAS-CROMATOGRAFICO DEL DECORSO DELLA REAZIONE DI OSSIDAZIONE DEL METIL-P-TOLILSOLFURO.

La reazione di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro è stata condotta in acetonitrile a temperatura ambiente, usando un rapporto molare tra i catalizzatori (Zr_6 e Zr_{12}) ed il solfuro (1) pari a 0.09:100 ed aggiungendo 2.5 equivalenti di perossido di idrogeno per equivalente di solfuro (1). In tali condizioni di eccesso di perossido rispetto al substrato, il sistema viene forzato verso la produzione di solfone. Dalla miscela di reazione si sono prelevate periodicamente alcune aliquote (secondo le modalità riportate nel Capitolo 6), che sono state avviate all'analisi GC-FID solo dopo aver consumato il perossido di idrogeno residuo con trifetilfosfina, che reagisce quantitativamente con l'ossidante per dare trifetilfosfinossido. Ciò si è reso necessario al fine di condurre l'analisi in condizioni "statiche": il *quenching* dell'ossidante impedisce infatti alla reazione di procedere e le concentrazioni determinate dall'analisi gascromatografica sono quelle effettivamente presenti nel sistema al momento del prelievo dell'aliquota di soluzione.

In Figura 4.27 è possibile osservare l'andamento delle percentuali relative del metil-p-tolilsolfuro e dei suoi prodotti di ossidazione (riferite alla quantità iniziale del reagente) nel processo catalizzato da Zr_6 . Analogamente, in Figura 4.28 è presentato l'andamento delle percentuali relative dei componenti della reazione catalizzata da Zr_{12} .

L'attività catalitica degli *oxoclusters* nei confronti dell'ossidazione del solfuro (1) appare evidente dall'osservazione dei grafici. Dopo un tempo di 200 minuti (pari a 12000 secondi) la concentrazione di (1) è ridotta in modo apprezzabile sia nel caso della catalisi con Zr_6 (Figura 4.27), che in quello in cui è stato utilizzato Zr_{12} come catalizzatore (Figura 4.28). L'attività catalitica è stata inoltre confermata dal monitoraggio di una reazione di ossidazione di (1) condotta in assenza di Zr_6 e Zr_{12} , la quale ha evidenziato una trascurabile conversione del reagente nei prodotti.

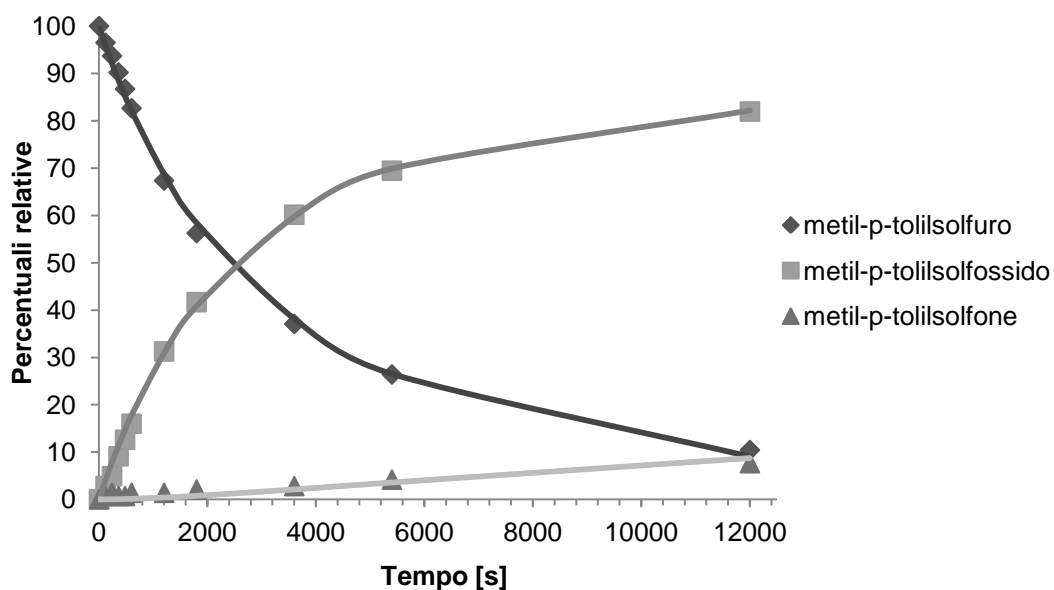


Figura 4.27 – Andamento delle percentuali relative alla quantità di metil-p-tolilsolfuro iniziale di metil-p-tolilsolfuro (1) e dei suoi derivati di ossidazione solfossido (2) e solfone (3) in funzione del tempo. Catalizzatore: Zr_6 in rapporto molare 0.09:100 rispetto a (1). Le curve rappresentano il *fit* effettuato sui dati sperimentali con l'ausilio del software SCIENTIST MICROMATH®.

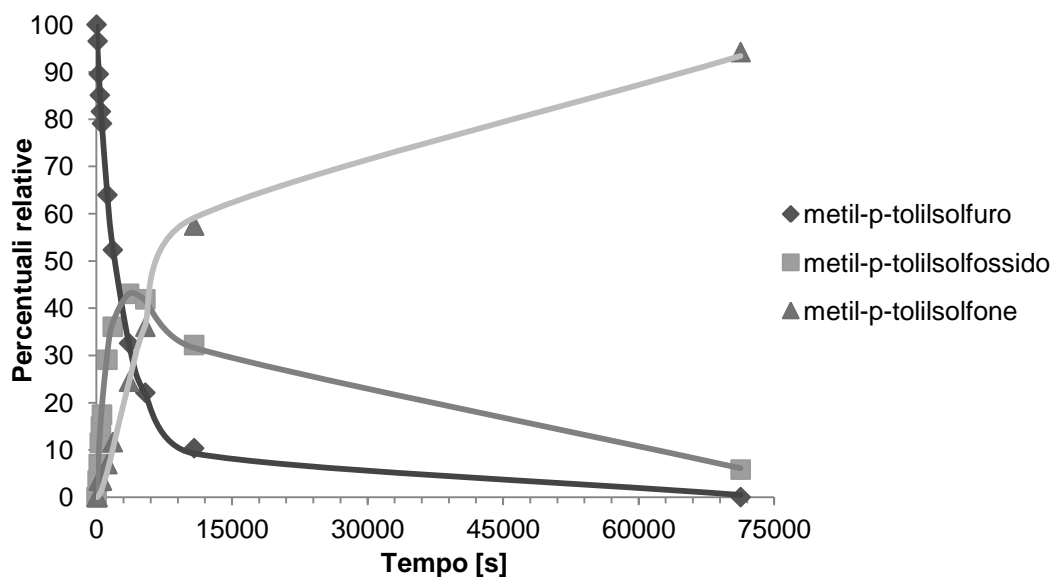


Figura 4.28 – Andamento delle percentuali relative alla quantità di metil-p-tolilsolfuro iniziale di metil-p-tolilsolfuro (1) e dei suoi derivati di ossidazione solfossido (2) e solfone (3) in funzione del tempo. Catalizzatore: Zr_{12} in rapporto molare 0.09:100 rispetto a (1). Le curve rappresentano il *fit* effettuato sui dati sperimentali con l'ausilio del software SCIENTIST MICROMATH®.

L'interpolazione delle concentrazioni determinate via GC/FID è stata effettuata mediante il software SCIENTIST MICROMATH[®], utilizzando un modello basato su uno schema di reazioni consecutive al secondo ordine globale per ciascuno dei due stadi della reazione. L'interpolazione dei dati acquisiti ha consentito di calcolare le seguenti costanti cinetiche di secondo ordine dei due stadi di ossidazione:

$$k_S = 1.42 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}; k_{SO} = 88.5 \text{ }\mu\text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Zr}_6\text{)}$$

$$k_S = 1.87 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}; k_{SO} = 1.33 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Zr}_{12}\text{)}$$

Il rapporto di selettività (S) risulta quindi $k_S/k_{SO} = 16.1$ nel caso della reazione catalizzata da Zr_6 e $k_S/k_{SO} = 1.4$ per quella catalizzata da Zr_{12} . Tali fattori di selettività sono rispettivamente uno e due ordini di grandezza inferiori rispetto a quelli atteso per i più comuni composti metalloperossidici nella classe di reazioni descritte e rispecchiano l'andamento di catalisi effettuate a più alta temperatura [Faccioli et al., in preparazione]. In conclusione, si può dedurre quindi che (i) le specie attive non sono riconducibili allo stesso intermedio perossidico reattivo, (ii) i due *oxoclusters* presentano reattività simile per quanto riguarda il primo *step* ossidativo, (iii) per il secondo trasferimento di ossigeno, l'addotto perossidico formato da Zr_{12} ha carattere più nucleofilo di Zr_6 . Come appare evidente dai risultati dello studio cinetico, Zr_{12} consente quindi di ottenere una maggiore conversione del metil-p-tolilsolfuro a solfone. Questa particolare reattività può risultare particolarmente interessante per le applicazioni legate alla desolforizzazione dei combustibili, in quanto i solfoni di composti aromatici risultano più facili da rimuovere rispetto ai solfossidi.

4.4.2 - STABILITÀ DEGLI *OXOCLUSTERS* Zr_6 E Zr_{12} NELLA REAZIONE DI OSSIDAZIONE DEL METIL-P-TOLILSOLFURO

Un obiettivo ulteriore di questa parte di attività sperimentale era verificare la stabilità dei due *oxoclusters* impiegati durante il processo di ossidazione descritto finora. Da studi precedenti effettuati sul sistema chimico descritto nella Sezione 4.4.1, è stato infatti verificato che le proprietà catalitiche di Zr_6 e Zr_{12} peggiorano all'aumentare del numero di cicli catalitici effettuati [Faccioli et al., in preparazione]. Per avere un riscontro sulla struttura del cluster al termine del primo *step* del processo ossidativo, si sono registrati gli spettri FT-IR del precipitato che si andava a stratificare sul fondo del contenitore di reazione al trascorrere del tempo, con lo scopo di verificare se al suo interno fosse presente una qualche specie riconducibile agli *oxoclusters* di zirconio impiegati. Al fine di ottenere una quantità di materiale sufficiente per le analisi, peraltro, è stato incrementato il rapporto molare tra *oxoclusters* e metil-p-tolilsolfuro, portandolo da 0.09:100 (Sezione 4.4.1) a 1:100.

In Figura 4.29 sono riportati gli spettri FT-IR della specie precipitata dalla miscela di reazione contenente Zr_6 (FF50) prima e dopo lavaggio con isopropanolo (rispettivamente secondo e terzo spettro dall'alto).

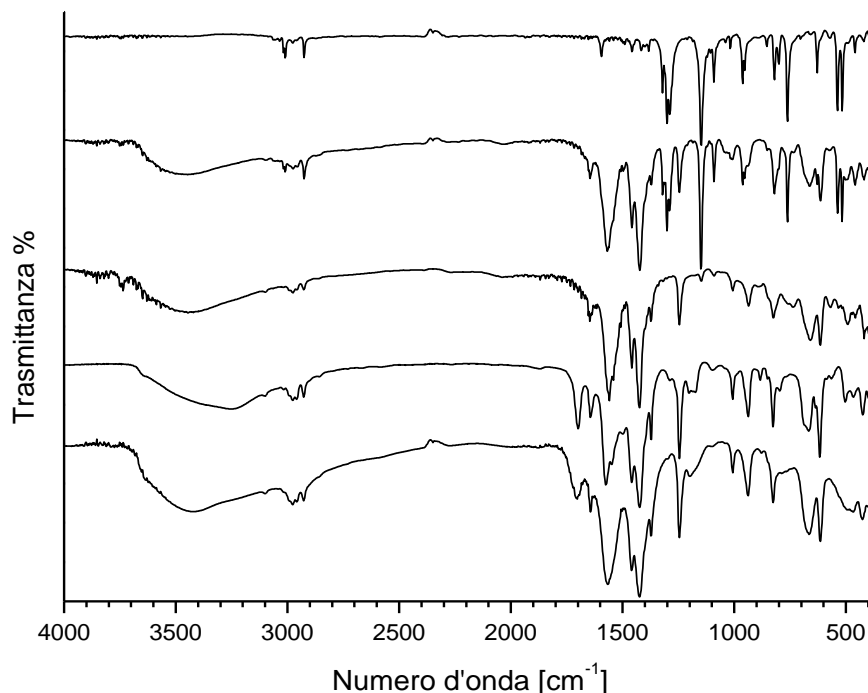


Figura 4.29 – Confronto degli spettri FTIR del catalizzatore Zr_6 alla fine del primo stadio di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro. Dall'alto verso il basso: (i) metil-p-tolilsolfone, precipitato dalla miscela di reazione con catalizzatore Zr_6 (FF50) prima (ii) e dopo (iii) lavaggio con $iPrOH$, (iv) Zr_6 cristallino, (v) precipitato da trattamento di Zr_6 in acetonitrile con H_2O_2 (FF41A, Tabella 4.7)

Prima del lavaggio con isopropanolo, il solido isolato dalla miscela di reazione evidenziava chiaramente la presenza di un coprecipitato caratterizzato dagli assorbimenti tipici del gruppo SO_2 del solfone (3) prodotto nel secondo stadio di ossidazione della reazione descritta in Schema 4.2. In questo senso sono diagnostici i picchi intensi a 1302 e 1147 cm^{-1} (rispettivamente ν_{as} e ν_s del gruppo SO_2), a 726 cm^{-1} ($\nu\text{ C-S}$) ed infine a 538 e 516 cm^{-1} [Socrates, 2001]. In seguito a prove di solubilità eseguite su Zr_6 cristallino ed un campione di solfone (3) commerciale si è scelto di lavare il precipitato con isopropanolo, che è in grado di sciogliere il solfone, ma non l'*oxocluster*. Lo spettro FT-IR registrato su FF50 dopo trattamento con l'alcol (il terzo dall'alto in Figura 4.21) risulta privo dei picchi caratteristici del metil-p-tolilsolfone (3), rivelando una struttura vibrazionale tipica di un *oxocluster*, peraltro già osservabile nel campione FF50 non lavato. Nel paragone con lo spettro FT-IR di Zr_6 cristallino descritto nel Paragrafo 1.3.2, infatti, si notano molte analogie: in particolare sono presenti gli *stretching* C-H dei leganti metacrilato tra 3000 e 2927 cm^{-1} , del legame C=C a 1647 cm^{-1} , del gruppo COO^-

a 1558 e 1457 cm^{-1} , seguiti dai modi di *bending* dei legami C-H a frequenze minori. Lo spettro di FF50 presenta inoltre sia somiglianze che differenze nel confronto con quello relativo a FF41A, cioè il campione isolato dal trattamento di Zr_6 in acetonitrile con H_2O_2 (si veda Tabella 4.7 nella Sezione 4.3.4). In mancanza di ulteriori caratterizzazioni, a tal proposito si possono fare tuttavia solo considerazioni generali, affermando che le modalità di coordinazione al *core* inorganico di zirconio dell'*oxocluster* da parte dei leganti metacrilato non sembrano aver subito modifiche rilevanti rispetto al composto originario, come risulta dalle analogie nella zona degli assorbimenti relativi agli *stretching* del gruppo COO^- .

Ulteriori informazioni sulla stabilità dell'*oxocluster* Zr_6 nelle condizioni del processo ossidativo studiato sono state ottenute registrando spettri EXAFS sullo stesso precipitato analizzato in precedenza all'infrarosso (FF50). In Tabella 4.10 sono riportati i risultati di un *fit* preliminare eseguito sulla funzione EXAFS sperimentale, impostando tre sfere di *backscatterers* nelle immediate vicinanze dell'atomo di zirconio assorbitore, di cui due formate da atomi di ossigeno ed una da atomi di zirconio.

Campione	Descrizione	Abs-Bs ^a	N (Bs) ^b	r [Å] ^c	σ [Å] ^d
Zr_6 cristallino	[Kickelbick et al., 2002]	Zr-O	2	2.10 ± 0.02	0.065 ± 0.007
		Zr-O	6	2.24 ± 0.03	0.084 ± 0.013
		Zr-Zr	4	3.51 ± 0.04	0.075 ± 0.022
Zr_6 (GB25)	Zr_6 sintetizzato secondo procedure di letteratura [Kickelbick et al., 1997]	Zr-O	2.0	2.118	0.004
		Zr-O	6.0	2.267	0.013
		Zr-Zr	4.0	3.527	0.012
Zr_6 (GB25) dopo catalisi (FF50)	Precipitato isolato dopo reazione di ossidazione di metil-p- tolilsolfuro catalizzata da Zr_6	Zr-O	2.9	2.130	0.004
		Zr-O	6.3	2.272	0.013
		Zr-Zr	2.4	3.552	0.012

Tabella 4.10 – Parametri EXAFS del solido precipitato durante la reazione di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro catalizzata da Zr_6 . ^a Atomo Assorbitore (Abs) e *Backscatterer* (Bs);

^b Numero di coordinazione dell'atomo assorbitore; ^c Distanza Abs - Bs; ^d fattore di Debye-Waller

Dal confronto tra le distanze interatomiche e la sfera di coordinazione degli atomi di zirconio nell'*oxocluster* prima del processo di ossidazione (Zr_6 GB25, e relativo composto di riferimento [Kickelbick et al., 2002], rispettivamente nella seconda e prima riga di Tabella 4.10), e quelle del campione raccolto a reazione terminata (Zr_6 GB25 dopo catalisi, terza riga di Tabella 4.10), si nota in generale un aumento del numero medio di atomi di ossigeno nelle due sfere di coordinazione più vicine agli atomi di zirconio (da 8.0 a 9.2). Il fenomeno può essere giustificato con una parziale idrolisi subita dal *core* inorganico dell'*oxocluster* in presenza di molecole d'acqua della soluzione di perossido o con l'ingresso di molecole di metacrilato nella sfera coordinativa dell'atomo assorbitore. La distanza tra quest'ultimo e i *backscatterers* costituiti dagli atomi di ossigeno non varia tuttavia in modo significativo rispetto al composto originario. Per quanto riguarda la sfera più distante, costituita da atomi di

zirconio, si nota un marcato calo del numero di coordinazione dell'atomo centrale assorbitore (da 4.0 a 2.4), accompagnato da un lieve aumento della distanza Abs-Bs (da 3.527 a 3.552 Å). In accordo con quanto descritto nella Sezione 4.3.2 (relativa ai trattamenti idrolitici di Zr₆), ciò può essere interpretato in base ad una frammentazione del *core* inorganico dell'*oxocluster* al procedere della catalisi.

Alla luce dei dati ottenuti dalle analisi EXAFS e dalle caratterizzazioni FT-IR, si possono quindi avanzare delle ipotesi riguardo al peggioramento delle prestazioni catalitiche dello Zr₆ nelle condizioni di reazione impiegate. La comparsa di un precipitato contenente specie a base di zirconio nel sistema costituito da metil-p-tolilsolfuro, perossido di idrogeno e Zr₆, può essere ricondotta alla frammentazione dell'*oxocluster* originario in parti più piccole, come si evince dal numero di coordinazione più basso per l'atomo di zirconio assorbitore relativamente alla sua terza sfera di coordinazione (Tabella 4.10). Stando agli assorbimenti caratteristici del gruppo metacrilato ritrovati nello spettro FT-IR del precipitato isolato a fine catalisi (Figura 4.29), gli aggregati oligonucleari a base di zirconio formati sembrano tuttavia conservare le modalità di coordinazione dei leganti metacrilato tipiche del composto iniziale. Tali ipotetici aggregati potrebbero presentare una solubilità minore rispetto al composto da cui derivano e quindi, una volta precipitati, non sarebbero più in grado di esplicare la propria funzione di catalizzatori omogenei. L'ipotesi della precipitazione di specie polinucleari differenti dall'*oxocluster* iniziale è confermata inoltre dalla diminuzione dell'intensità dell'assorbimento all'*edge* dello zirconio in spettri EXAFS successivi registrati al passare del tempo sulla miscela di reazione contenente il catalizzatore, il substrato ed il perossido di idrogeno in acetonitrile (dati non mostrati). L'assorbimento della radiazione in tali spettri è proporzionale, infatti, alla concentrazione dell'atomo assorbitore (si veda la descrizione della spettroscopia EXAFS nel Capitolo 5). L'assenza di atomi di zolfo nell'intorno coordinativo dello zirconio, confermata dai dati EXAFS, rende comunque improbabile l'ipotesi di una inattivazione del catalizzatore in seguito alla creazione di addotti irreversibili con il metil-p-tolilsolfuro o suoi derivati.

Come anticipato all'inizio della presente sezione, analoghe indagini sulla stabilità del sistema catalitico descritto nello Schema 4.2, sono state condotte utilizzando Zr₁₂ in rapporto molare 1:100 rispetto al substrato. Al termine del primo stadio di ossidazione, il precipitato accumulatosi sul fondo del contenitore di reazione (FF51) è stato isolato ed analizzato dopo lavaggio con isopropanolo, seguendo un protocollo analogo al caso di FF50. In Figura 4.30 ne è riportato lo spettro FT-IR, insieme a quello del metil-p-tolilsolfone e del catalizzatore prima dell'utilizzo.

Nello spettro FT-IR di FF51 sono evidenti alcuni assorbimenti caratteristici del metil-p-tolilsolfone, precipitato durante il processo ossidativo, ma probabilmente non del tutto estratto dal solido in seguito a lavaggio con isopropanolo. Bande diagnostiche, assegnabili al composto solforato, secondo quanto riportato nel commento di Figura 4.29, sono presenti a 1299, 1147, 1089, 968, 760, 534 e 519 cm⁻¹.

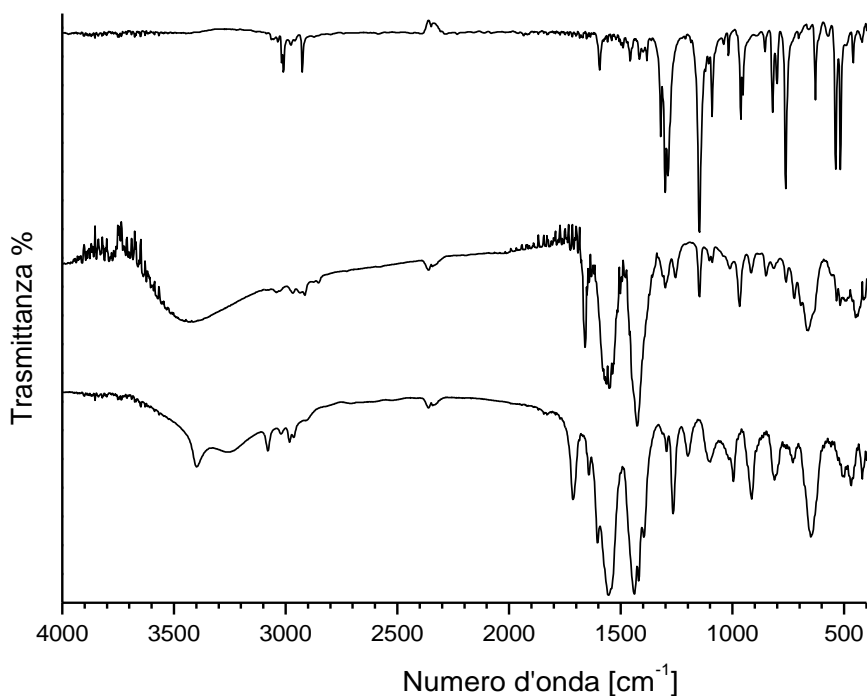


Figura 4.30 – Confronto degli spettri FT-IR del catalizzatore Zr_{12} alla fine del primo stadio di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro. Dall'alto verso il basso: (i) metil-p-tolilsolfuro, (ii) precipitato dalla miscela di reazione con catalizzatore Zr_{12} dopo lavaggio con 1PrOH (FF51), (iii) Zr_{12} cristallino

Le restanti zone dello spettro mostrano caratteristiche simili a quelle della struttura vibrazionale dello spettro dello Zr_{12} cristallino, con alcune significative differenze. Se infatti la modifica della zona degli *stretching* C-H da 3070 a 2900 cm^{-1} può essere messa in relazione con la presenza di assorbimenti relativi al solfene, altre caratteristiche dello spettro fanno ipotizzare delle modifiche nella sfera di coordinazione dei leganti al *core* inorganico dello Zr_{12} . In particolare si nota la presenza di una banda a 1660 cm^{-1} , nella zona laddove era presente lo stiramento del legame C=C dei leganti vinilacetato nell'*oxocluster* prima della catalisi (1643 cm^{-1}). Ulteriori modifiche si hanno nella parte dello spettro relativa ai modi di *stretching* dei carbossilati. In luogo della caratteristica struttura vibrazionale presente nello Zr_{12} , appaiono infatti due assorbimenti allargati, centrati attorno a 1560 e 1427 cm^{-1} ; anche la zona dei *bending* dei legami C-H appare modificata. Il quadro che emerge dal confronto degli spettri FT-IR riportati in Figura 4.22 è meno chiaro rispetto a quello delineato nel caso dell'impiego dello Zr_6 come catalizzatore (Figura 4.29). In assenza inoltre di dati EXAFS relativi al precipitato di cui è stata condotta l'analisi all'infrarosso (FF51), allo stato attuale ancora in corso di elaborazione, le conclusioni che si possono trarre sono di tipo prettamente qualitativo. Si può ipotizzare che, in analogia con quanto osservato per lo Zr_6 , al ripetersi dei cicli catalitici si verifichi una graduale frammentazione dell'*oxocluster*, seguita in questo caso, però, anche da una modifica significativa nelle modalità di coordinazione

dell'intorno dei leganti vinilacetato, come risulta evidente dallo spettro FT-IR del campione nella zona degli *stretching* COO⁻.

Queste modificazioni potrebbero essere responsabili della precipitazione di aggregati polinucleari di zirconio incapaci di interagire ulteriormente con il substrato. Il fenomeno è stato ancora una volta seguito osservando la diminuzione dell'intensità di assorbimento all'*edge* dello zirconio in spettri EXAFS in soluzione, acquisiti all'avanzare della reazione di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro catalizzata da Zr₁₂ (dati non mostrati), in linea con quanto osservato nel caso dello Zr₆. Il peggioramento delle proprietà catalitiche del sistema osservato negli esperimenti citati all'inizio della presente sezione [Faccioli et al., in preparazione] può quindi essere messo in relazione ancora una volta con la minore concentrazione del catalizzatore omogeneo in soluzione.

CAPITOLO 5

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

5.1 - SPETTROSCOPIA INFRAROSSA A TRASFORMATATA DI FOURIER (FT-IR)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) è stata largamente utilizzata nel corso dell'attività sperimentale condotta. Mediante tale tecnica si sono effettuate le caratterizzazioni dei due nuovi *oxoclusters* sintetizzati (Paragrafo 4.1) e dei prodotti delle reazioni tra vari tipi di POM e gli *oxoclusters* monometallici Zr₆ e Zr₁₂ (Paragrafo 4.2). Inoltre è stata adoperata, comparando gli spettri prima e dopo i trattamenti, per lo studio dell'effetto di processi idrolitici su Zr₄, Zr₆ e Zr₁₂ (Paragrafo 4.3) e nell'ambito dell'analisi dei catalizzatori a base di zirconio dopo le reazioni di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro (Paragrafo 4.4).

I campioni sono stati analizzati sia in trasmittanza, su pastiglie ottenute dalla dispersione del campione in KBr anidro, che nella modalità *Attenuated Total Reflectance* (ATR), direttamente su polveri del campione.

Gli spettri sono stati acquisiti con uno spettrofotometro NEXUS 870 FT-IR (NICOLET), operante nell'intervallo 400-4000 cm⁻¹, con una risoluzione di 4 cm⁻¹, effettuando un numero di scansioni pari a 32.

5.2 - SPETTROSCOPIA RAMAN

La spettroscopia Raman, utilizzata nel presente lavoro di tesi per caratterizzare alcuni dei prodotti dei trattamenti degli *oxoclusters* con perossido di idrogeno, è una tecnica di emissione applicata in campo analitico e si basa sul cosiddetto effetto di “*scattering* Raman” [Raman et al., 1928]. Con questo termine si definisce il fenomeno in base al quale una piccola frazione di una radiazione monocromatica incidente su un campione solido o liquido (solitamente nella regione del visibile) può essere diffusa ad una energia maggiore o minore rispetto a quella iniziale. La differenza di energia dipende dalla struttura molecolare delle specie presenti e in definitiva è equivalente a quella tra livelli vibrazionali all'interno dello stato elettronico fondamentale delle molecole (Figura 5.1). Secondo il formalismo dell'approssimazione semiclassica nell'interazione tra molecole e radiazione elettromagnetica, l'eccitazione da parte della radiazione incidente stimola processi di assorbimento da parte degli elettroni, che vanno ad occupare livelli elettronici “virtuali”, dai quali si ha decadimento radiativo a stati vibrazionali a bassa energia dello stato elettronico fondamentale.

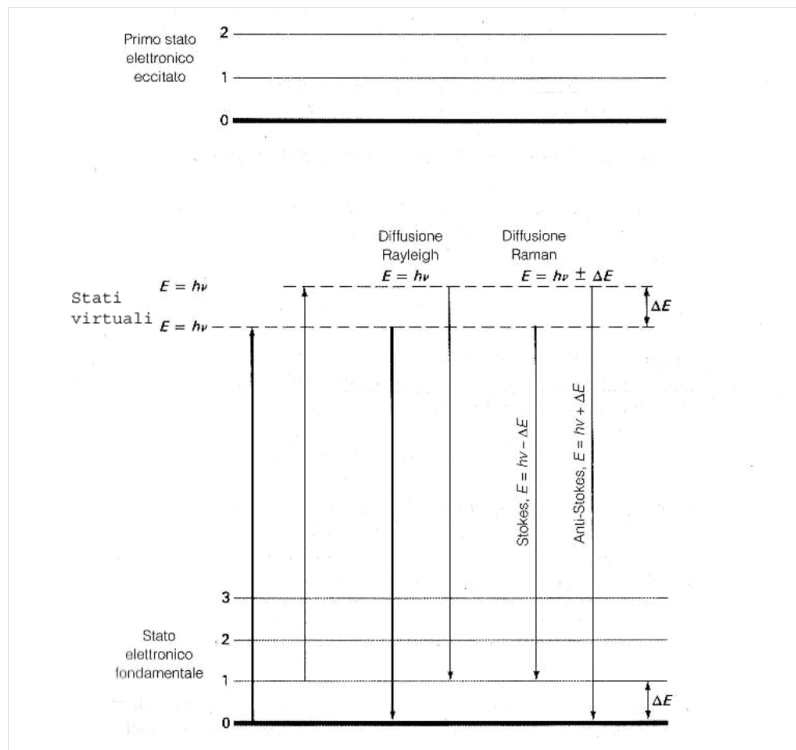


Figura 5.1 – Processi di decadimento all’origine della diffusione Rayleigh e Raman.

I tre tipi di transizione osservabili in uno spettro Raman (Figura 5.1) sono:

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

Il primo tipo di transizione viene prodotto da fenomeni di diffusione elastica della luce, quindi senza variazioni di frequenza (e conseguentemente di energia) tra radiazione incidente e radiazione diffusa. Una transizione energetica che provochi un’emissione di radiazione diffusa ad una frequenza minore o maggiore del valore di irraggiamento genera invece il secondo o il terzo tipo di segnali, detti rispettivamente banda Stokes e banda anti Stokes, le cui energie sono espresse come:

$$E = h \cdot \nu \pm \Delta E ,$$

dove E è l’energia della singola banda, $h \cdot \nu$ è l’energia del fotone incidente e ΔE è la differenza in energia tra la radiazione incidente e quella diffusa.

Un processo anti-Stokes è meno probabile perché legato alla minor probabilità di occupazione di livelli vibrazionali non fondamentali (definita dalla legge di Boltzmann), soprattutto a temperatura ambiente. Pertanto, gli spettri Raman riportano tipicamente l’intensità della transizione di tipo Stokes in funzione della sua differenza in numero d’onda (*Raman shift*) rispetto alla radiazione incidente (coincidente con quella della diffusione di tipo Rayleigh).

Il fascio di radiazione incidente è generato da una sorgente *laser* monocromatica collimata ad alta potenza, avente tipicamente frequenze nel *range* del visibile o dell'infrarosso.

A differenza della spettroscopia FT-IR, il requisito necessario per avere diffusione Raman (o anelastica) della radiazione da parte della molecola irradiata, è che la polarizzabilità α della molecola vari in seguito alla vibrazione indotta dalla radiazione. Negli spettri Raman sono quindi visibili alcuni modi di vibrazione di legami non osservabili con la tecnica FT-IR. Rispetto alla spettroscopia FT-IR, inoltre, la tecnica Raman è meno sensibile alla presenza di acqua nel 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 si basano su fenomeni di diversa natura, soggetti a differenti regole di selezione.

Le misure Raman sono state effettuate nei Laboratori Didattici del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova dal Prof. Danilo Pedron, con un spettrometro Raman Jobin Yvon con rivelazione CCD, equipaggiato con un microscopio ottico Olympus BX40. Le acquisizioni sono state fatte con una sorgente *laser* a 514.5 nm nell'intervallo spettrale 110-3600 cm^{-1} (risoluzione spettrale di circa 1.5 cm^{-1}), utilizzando un obiettivo 20X e potenza del laser sul campione di circa 80 mW.

5.3 - SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR)

Nel presente lavoro di tesi, la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) ha interessato il nucleo degli atomi di ^{31}P . Gli spettri ^{31}P -NMR dei campioni contenenti fosfotungstati sono stati acquisiti con uno spettrometro Bruker AV 300 operante alla frequenza di 121.50 MHz. I *chemical shift* (δ) sono stati determinati utilizzando come riferimento esterno una soluzione di H_3PO_4 all'85% in H_2O ($\delta = 0$ ppm).

5.4 - SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO DI RAGGI X

La spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) misura la variazione del coefficiente di assorbimento della radiazione X di un particolare atomo [Bauer et al., 2007] [Gross et al., 2010]. Tale coefficiente contiene informazioni dettagliate su geometria e proprietà elettroniche degli atomi circostanti e pertanto offre un quadro descrittivo unico nel panorama delle tecniche spettroscopiche dell'intorno di coordinazione situato in prossimità della specie atomica indagata.

Gli spettri XAS possono essere divisi fondamentalmente in due parti: la regione XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) occupa la porzione dello spettro

caratterizzata dal cosiddetto *edge* e dai 30 eV immediatamente successivi, mentre la parte EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) si sviluppa a partire da circa 30 eV dopo l'*edge*. Nella spettroscopia di assorbimento di raggi X, viene sfruttata l'attenuazione di un fascio monocromatico di raggi X ad energia E che attraversa un campione di spessore d . In analogia con la legge di Lambert-Beer, il fenomeno può essere descritto nel modo seguente:

$$I(E) = I_0(E)e^{(-\mu(E)d)},$$

con $I_0(E)$ = intensità del fascio incidente;

$I(E)$ = intensità del fascio trasmesso;

$\mu(E)$ = coefficiente di assorbimento lineare.

Il coefficiente di assorbimento μ decresce all'aumentare dell'energia del fotone incidente, fino a quando è raggiunta una lunghezza d'onda critica alla quale esso aumenta marcatamente. La zona in cui si verifica tale fenomeno viene denominata *edge* ed è indicativa del processo di ionizzazione di un elettrone in livelli energetici profondi (tipicamente *shell* K o L). Oltre l'*edge* il coefficiente di assorbimento riprende il precedente andamento monotono decrescente in funzione dell'energia.

Questo comportamento, tuttavia, è caratteristico solo di specie atomiche isolate. Per atomi in molecole e fasi condensate, il coefficiente di assorbimento evidenzia una struttura fine, l'EXAFS, dovuta al fatto che i fotoelettroni emessi interagiscono con le specie atomiche più vicine all'atomo che assorbe la radiazione X e possono essere retrodiffusi. L'analisi delle oscillazioni caratteristiche dello spettro EXAFS fornisce quindi informazioni su tipo, numero e distanze dei *backscatterers* (o retrodiffusori) prossimi all'atomo assorbitore (*absorber*). Tutti questi parametri possono essere ottenuti da un *fit* della cosiddetta funzione dell'EXAFS $\chi(k)$, il cui andamento sperimentale è ottenuto dall'elaborazione degli spettri di $\mu(E)$ vs E .

$$\chi(k) = \sum_j S_0 \frac{N_j}{kr_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{\frac{2r_j}{\lambda(k)}} \cdot \sin[2kr_j + \varphi_{ij}(k)]$$

Nella funzione dell'EXAFS riportata sopra, N_j rappresenta il numero degli atomi di *backscatterers* a distanza r_j dall'atomo assorbitore ed il fattore di Debye-Waller σ^2 ne quantifica il disordine. Essi sono parametri strutturali, al contrario dell'ampiezza di *backscattering* $F_j(k)$ e dello *shift* di fase $\varphi_{ij}(k)$, che dipendono dal tipo di atomo e che richiedono quindi una conoscenza preliminare di base del sistema chimico in analisi. Infine, i fattori S_0 e $\lambda(k)$ compensano eventuali effetti di scattering anelastico dei fotoelettroni.

Il modulo della trasformata di Fourier delle funzioni dell'EXAFS può essere diagrammato in funzione di r e in tale rappresentazione i dati possono essere interpretati fisicamente in termini di distribuzioni (pseudo-) radiali, che evidenziano un massimo

alle distanze delle sfere di coordinazione più vicine all'atomo assorbitore [Bauer et al., 2007]. Il metodo può essere usato in campioni solidi e liquidi e raggiunge un limite di rivelabilità dell'ordine del 1% atomico, ma richiede l'uso di luce di sincrotrone ed è adatto a esplorare l'intorno coordinativo di atomi con elevata sezione d'urto per l'assorbimento di raggi X (tipicamente metalli di transizione), fino ad una distanza r di 4 o 5 Å. La tecnica è altamente specifica, in quanto si possono determinare singoli elementi in una miscela semplicemente variando la lunghezza d'onda della radiazione incidente. Inoltre la porzione XANES dello spettro di assorbimento di raggi X, consente di ottenere ulteriori informazioni sullo stato di ossidazione e sulla geometria di coordinazione del centro metallico [Bauer et al., 2007] [Gross et al., 2010].

L'acquisizione dei dati sperimentali si basa sulla misura del coefficiente di assorbimento in funzione dell'energia o di eventi proporzionali all'assorbimento stesso, quali la fluorescenza X o l'emissione di elettroni Auger. In questi ultimi casi il limite di rivelabilità risulta ulteriormente abbassato. Nel *design* sperimentale in trasmittanza si registrano in tre diverse camere di ionizzazione (I1, I2 e I3) le intensità della radiazione incidente, di quella trasmessa oltre il campione ed infine di quella uscente da un riferimento costituito da una sottile lamina dell'elemento metallico da analizzare (Figura 5.2).

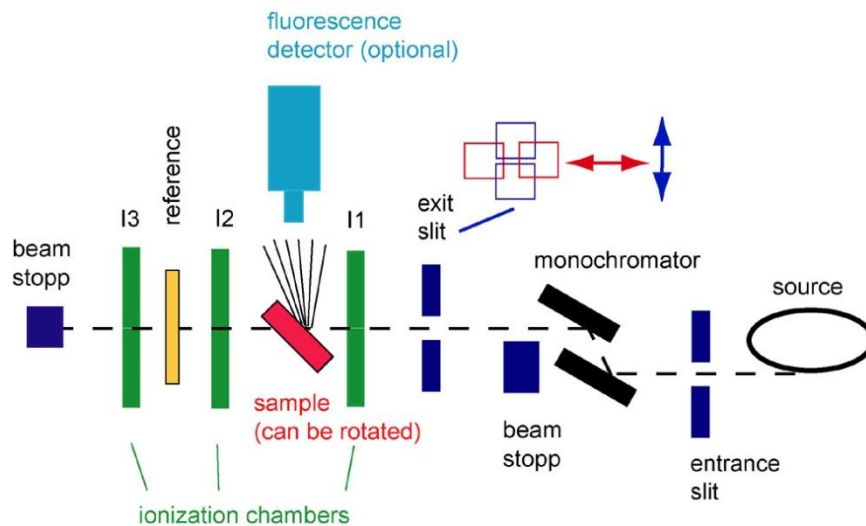


Figura 5.2 – Design sperimentale per un esperimento XAS

In alcune delle misure sperimentali effettuate alla *beamline* C dell'*Hamburger Synchrotronstrahlungslabor* (HASYLAB), presso il centro di ricerche *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY) ad Amburgo (Germania), nell'ambito di un progetto finanziato dall'Unione Europea (UE), è stato utilizzato un *detector* PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*) per registrare l'intensità di fluorescenza totale in campioni poco concentrati. Nelle due sessioni di misure effettuate a marzo e settembre 2012 sono stati acquisiti spettri EXAFS all'edge K_{α} dello zirconio (17998 eV) sia su campioni

solidi che in soluzione. Nel primo caso, alcune decine milligrammi della sostanza da analizzare sono state pressate insieme a circa ottanta milligrammi di cellulosa microcristallina, allo scopo di ottenere una pastiglia. Per le misure in soluzione è stata utilizzata una cella con finestre ottiche in Kapton. Durante la misure, la corrente della luce di sincrotrone (monocromatizzata con doppio monocromatore a base di Si(111)) era 100-140 mA, con energia di positrone di 4.44 GeV. L'elaborazione degli spettri EXAFS registrati sui campioni derivanti dai trattamenti idrolitici di Zr₄, Zr₆ e Zr₁₂ e dai precipitati raccolti a fine reazione di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro catalizzata da Zr₆ e Zr₁₂ sono stati condotti dal Prof. Matthias Bauer della Technischen Universität di Kaiserslautern.

5.5 - DIFFRAZIONE DI RAGGI X SU CRISTALLO SINGOLO

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 utilizzata. Tale tecnica consente di ottenere dati strutturali ed informazioni sulle fasi cristalline costituenti il campione in esame.

La condizione di interferenza costruttiva tra i raggi X diffusi dai piani atomici di un cristallo (Figura 5.3) è descritta dalla legge di Bragg:

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

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 et al., 1954].

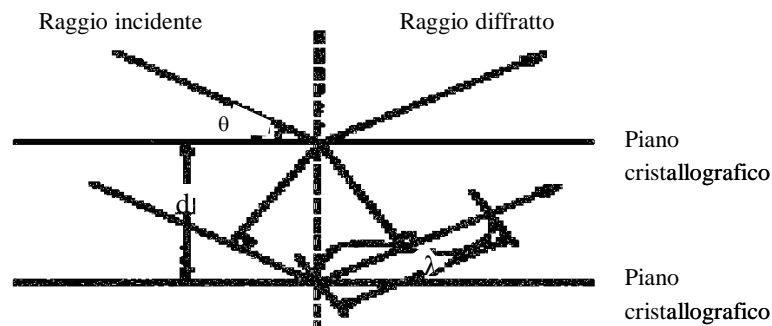


Figura 5.3 – Rappresentazione geometrica della legge di Bragg.

Questa legge, elaborata in riferimento a fenomeni di riflessione, risulta applicabile anche a processi di diffrazione. In essa si fa riferimento agli indici di Miller, espressi come hkl , e definiti dal reciproco dei valori di intersezione del piano cristallino con gli assi ortogonali del sistema di riferimento x , y e z .

Le tecniche che sfruttano il fenomeno di diffrazione dei raggi X incidenti si dividono in diffrattometria di polveri e in diffrattometria su singolo cristallo.

La diffrattometria su singolo cristallo, maggiormente utilizzata ai fini del presente lavoro di tesi, consente la determinazione della struttura tridimensionale di un monocristallo. Il campione, costituito da un cristallo montato sulla punta di un capillare di vetro, viene irraggiato con raggi X e le condizioni di diffrazione dettate dalla legge di Bragg possono essere raggiunte mediante:

- la rotazione del cristallo stesso, che porta all'interferenza costruttiva tra raggi riflessi da *arrays* di piani separati dalla medesima distanza d (metodi di Weisseberg e Buerger);
- 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) [Glusker et al., 1985].

I raggi diffratti vanno a colpire una superficie sensibile alla radiazione X (costituita negli odierni diffrattometri dallo schermo di un rivelatore CCD), lasciando impressi una serie di punti. Il pattern di diffrazione costituito dai punti di intensità I_{hkl} acquisiti è l'esatta riproduzione dello *spazio reciproco*, correlato allo spazio reale da una legge di proporzionalità inversa che lega la distanza tra i piani reciproci alla distanza tra i piani reali del cristallo.

A lunghezza d'onda della sorgente e angoli di orientazione del cristallo fissati, la condizione di diffrazione enunciata dalla legge di Bragg consente di ricavare l'orientazione e la distanza reciproca dei piani cristallografici responsabili dell'interferenza costruttiva osservata (definita anche *riflesso*). Tutte le altre informazioni riguardanti la natura e la posizione delle basi di atomi appartenenti a tali piani sono ricavabili dalle intensità dei relativi punti del reticolo reciproco. Il reticolo nello spazio reale non può essere tuttavia ottenuto per via diretta dal reticolo reciproco a causa del cosiddetto "problema della fase". Esso nasce dal fatto che le informazioni sulla fase delle onde elettromagnetiche diffratte, responsabili dell'interferenza costruttiva che porta alla comparsa di un riflesso, vengono perse nel momento in cui si misura l'intensità della figura di interferenza che costituisce il riflesso stesso. Pertanto si procede mediante la cosiddetta "risoluzione della struttura", in cui entrano in gioco alcuni parametri importanti come il fattore di diffusione f (*scattering factor*), il fattore di struttura F (*structure factor*), l'indice di disaccordo R (*residual factor*).

Il fattore f di un atomo è il rapporto tra l'intensità della diffusione provocata da tutta la sua nube elettronica rispetto a quella generata da un singolo elettrone posto nel centro

dell'atomo stesso. Lo *scattering* del raggio incidente provocato da un atomo sarà proporzionale alla densità elettronica dell'atomo stesso. La somma delle diffusioni 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: tanto minore esso risulta, tanto più la molecola è verosimilmente reale. In generale, i valori di R sono considerati accettabili se inferiori a 0.20 e ottimi se al di sotto di 0.10 [Stout et al., 1989].

Le caratterizzazioni strutturali degli *oxoclusters* Zr_4Mg_4 e Zr_5 sono state effettuate dalla Dott.ssa S. Rizzato presso il Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica dell'Università degli Studi di Milano. I cristalli di adatti per l'analisi XRD sono stati selezionati direttamente dalla miscela di reazione. In seguito sono stati posti in perfluoropolietere e montati sul portacampioni di un Bruker AXS KAPPA con detector Smart Apex II. Le misure sono state realizzate in flusso di azoto alla temperatura di 100 K per Zr_5 e di 160 K per Mg_4Zr_4 . Per tutte le misure si è usata come sorgente la radiazione Mo- K_α di lunghezza d'onda $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

CAPITOLO 6

PARTE SPERIMENTALE

MATERIALI E REAGENTI

Solvente	Purezza %	Cas-number	Fornitore
Acetone	>99.5%	[67-64-1]	Sigma-Aldrich
Acetonitrile	>99.7%	[109-99-9]	ABCR
Acqua	MilliQ		
n-Butanolo	>99.4%	[71-3-63]	Sigma-Aldrich
Cloroformio	>99.8%	[443-83-4]	Fluka
Cicloesano	>99.0%	[110-82-7]	Sigma-Aldrich
Dietil Etere	>99.0%	[60-29-7]	Sigma-Aldrich
Eptano	>99.0%	[142-82-5]	Sigma-Aldrich
Etanolo	>99.8%	[64-17-5]	Fluka
Etile Acetato	>99.8%	[141-78-6]	Carlo Erba
2-Propanolo	>99.5%	[67-63-0]	Sigma-Aldrich
Tetraidrofurano	>99.5%	[109-99-9]	Fluka
Toluene	>99.8%	[108-88-3]	Fluka
Undecano	Standard per analisi	[1120-21-4]	Sigma-Aldrich

Reagente	Purezza %	Cas-number	Fornitore
MeOH	99%	[79-41-4]	Aldrich
VyAcOH	97%	[64-19-7]	Aldrich
Acido Cloridrico	36-38% (in H ₂ O)	[7647-01-0]	J.T.Backer
Idrossido di Sodio	>98%	[1310-73-2]	Sigma-Aldrich
Perossido di idrogeno	35% (in H ₂ O)	[7722-84-1]	Merck
TBACl	>97%	[1112-67-0]	Sigma-Aldrich
KBr	Per spettroscopia IR	[7758-02-3]	Sigma-Aldrich
Acetilacetone	99.5%	[123-54-6]	Carlo Erba
Na ₂ WO ₄ ·H ₂ O	>99%	[10213-0-2]	Sigma-Aldrich
H ₃ PO ₄	85% (in H ₂ O)	[7664-38-2]	Sigma-Aldrich

Metil-p-tolilsolfuro	99%	[623-13-2]	Sigma-Aldrich
Trifenilfosfina	>98.5%	[603-35-0]	Sigma-Aldrich

Alcossido	Concentrazione %	Cas-number	Fornitore
Zr(ⁿ OBu) ₄	Soluzione 80% in <i>n</i> -BuOH	[1071-76-7]	Sigma-Aldrich
Zr(ⁿ OPr)	Soluzione 70% in <i>n</i> -PrOH	[23519-77-9]	Sigma-Aldrich
Mg(OMeOEt) ₄	Soluzione 25% in metossietanolo	[22411-22-9]	ABCR
Zr/Mg metossiisopropossido	9.2/2.5 in metossipropanolo e <i>n</i> -propanolo		ABCR
Zr/Sr metossiisopropossido	6.2/6.0 in metossipropanolo e <i>n</i> -butanolo		ABCR

CARATTERIZZAZIONE DEI PRECURSORI

Acido metacrilico (McOH)

FT-IR (film liquido, cm⁻¹): 2988 (m, νCH), 2964 (w br, νCH), 2932 (w, νCH), 2700 (w), 2621 (w), 2509 (w), 1697 (s, νCOOH), 1637 (s, νC=C), 1456 (m, νCH₃), 1434 (m, νCH₃), 1376 (m, δCH₃), 1320 (m), 1300 (m), 1222 (m, δCH₃), 1206 (s, δCH₃), 1178 (m), 1006 (m), 948 (s, δ_{o.o.p.}C=CH₂), 821 (w), 810 (w), 666 (w), 599 (m), 594 (w), 556 (w).

(s: forte, m: medio, w: debole, br: allargato, sh: spalla)

Acido vinilacetico (VyAcOH)

FT-IR (film liquido, cm⁻¹): 3087 (s br), 1712 (s br, νCOOH), 1657 (s), 1646 (s, νC=C), 1417 (s br, δCH₃), 1299 (s br, δCH₂), 1223 (s br, δCH₂), 1107 (m br, δCH₂), 1022 (w), 994 (s), 971 (w), 927 (s br, δ_{o.o.p.}C=CH₂), 704 (m br), 634 (m), 529 (m), 493 (m br).

TBACl

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3409 (m), 2999 (m), 2960 (s br), 2946 (s), 2874 (s), 2734 (w), 1626 (w), 1474 (s), 1464 (s), 1455 (s), 1408 (m), 1397 (m), 1380 (m), 1366 (m), 1326 (m), 1310 (w), 1240 (w), 1181 (w), 1167 (m), 1110 (w), 1069 (m), 1059 (w), 1031 (m), 993 (m), 922 (m), 897 (m), 883 (m), 796 (w), 738 (m), 538 (w).

Na₉[B- α -SbW₉O₃₃]

Il composto è stato sintetizzato secondo procedura di letteratura [Klemperer, 1990]

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3462 (s), 1621 (s), 922 (m), 893 (s), 769 (s), 708 (s), 510 (w), 447 (w), 434 (w).

Na₁₂[α -P₂W₁₅O₅₆] · 24 H₂O

Il composto è stato sintetizzato secondo procedura di letteratura [Klemperer, 1990] **FT-**

IR (KBr, cm⁻¹): 3456 (s), 1631 (m), 1132 (m), 1086 (m), 1008 (m), 978 (s), 935 (s), 914 (s), 875 (s), 823 (s), 743 (s), 527 (m).

K₈[γ -SiW₁₀O₃₆] · 12 H₂O

Il composto è stato sintetizzato secondo procedura di letteratura [Klemperer, 1990]

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3448 (m), 1636 (m), 990 (m), 943 (m), 863 (s), 814 (s), 739 (s), 658 (m), 578 (w), 558 (m), 531 (m), 457 (m).

(TBA)₃K[(HOOCCH₂PO)₂(γ -SiW₁₀O₃₆)]

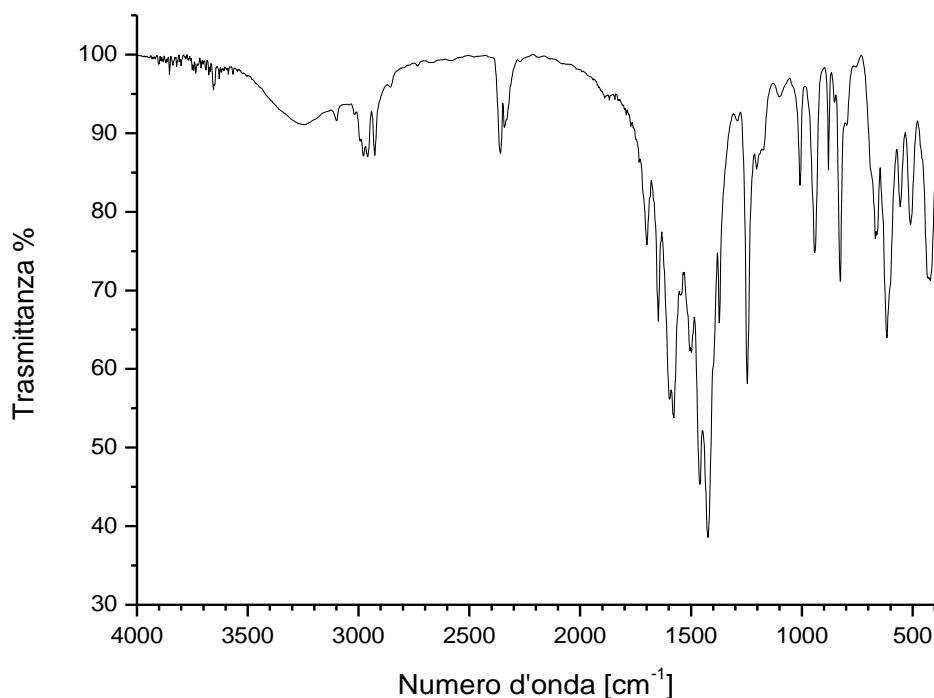
Il composto è stato sintetizzato secondo procedura di letteratura [Carraro et al., 2009].

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2961 (m), 2936 (m), 2872 (m), 1735 (m br), 1654 (m br), 1484 (m br), 1380 (m), 1223 (m), 1154 (m), 1109 (m), 1068 (m), 1011 (m), 969 (m), 943 (s), 912 (s), 886 (s), 839 (m), 756 (s), 559 (m), 524 (m), 457 (m), 416 (m).

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEGLI OXOCLUSTERS

Zr₄O₂(OMc)₁₂ (Zr₄)

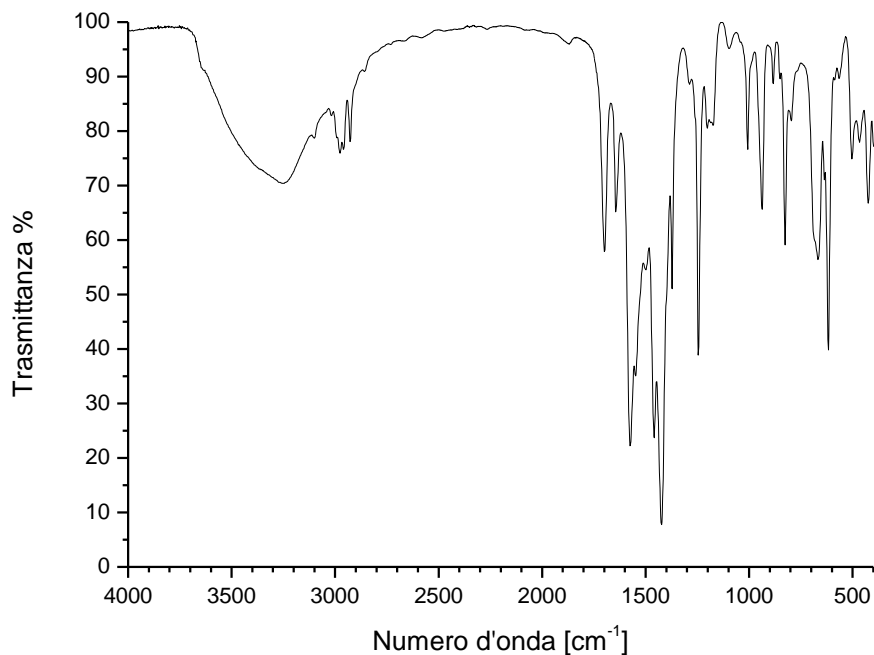
In un tubo di Schlenk sotto atmosfera di argon, a 2.16 g di una soluzione di Zr(OⁿBu)₄ all'80% in butanolo (4.50 mmol) si sono aggiunti 2.7 mL di acido metacrilico (31.53 mmol) operando in condizioni anidre. Dopo due giorni sono comparsi cristalli cubici trasparenti che sono stati isolati dalle acque madri per decantazione; solvente e reagenti in eccesso sono stati rimossi sotto vuoto moderato per 2 ore.



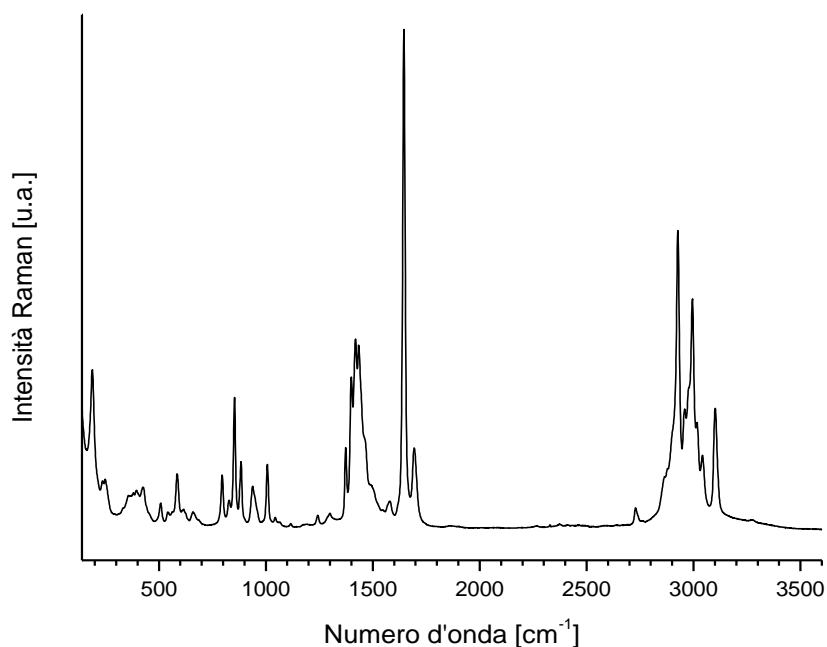
FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3246 (w br), 3099 (w, ν =C-H), 3018 (w), 2993 (sh), 2978 (w, $\nu_{as}CH_3$), 2958 (w, $\nu_{as}CH_3$), 2927 (w, ν_sCH_3), 1699 (m, $\nu COOH$), 1647 (m, $\nu C=C$), 1598 (s, $\nu_{as}COO^-$), 1578 (s, $\nu_{as}COO^-$), 1545 (w), 1498 (m, ν_sCOO^-), 1460 (s, ν_sCOO^-), 1423 (s, δCH_3), 1373 (m, δCH_3), 1292 (w), 1246 (s, δCH_3), 1203 (w), 1174 (sh), 1099 (w), 1009 (m, δCH_3), 941 (s, $\delta_{o.o.p.}C=CH_2$), 879 (m), 852 (w), 825 (m, δCH_3), 796 (sh), 754 (sh), 665 (m br), 617 (s δOCO), 555 (m), 509 (m), 426 (m br).

Zr₆O₄(OH)₄(OMc)₁₂ (Zr₆)

In un tubo di Schlenk sotto atmosfera di argon, a 1.81 g di una soluzione di Zr(OⁿBu)₄ all'80% in butanolo (3.77 mmol) si sono aggiunti 1.45 mL di acido metacrilico (16.84 mmol) operando in condizioni anidre. Dopo due giorni sono comparsi cristalli cubici trasparenti che sono stati isolati dalle acque madri per decantazione; solvente e reagenti in eccesso sono stati rimossi sotto vuoto moderato per 2 ore.



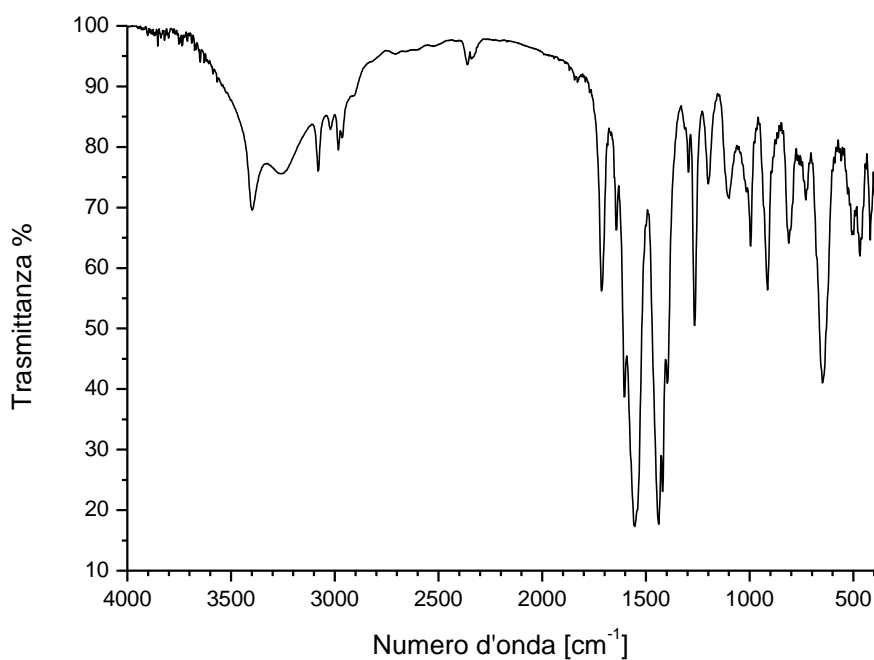
FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3253 (m br), 3099 (w, ν =C-H), 3018 (w), 2991 (sh), 2975 (m, $\nu_{as}CH_3$), 2960 (m, $\nu_{as}CH_3$), 2927 (m ν_sCH_3), 2858 (w), 1701 (m, $\nu COOH$), 1645 (m, $\nu C=C$), 1574 (s, $\nu_{as}COO^-$), 1549 (s, $\nu_{as}COO^-$), 1498 (w), 1458 (s, ν_sCOO^-), 1423 (s, δCH_3), 1400 (sh), 1371 (m, δCH_3), 1288 (w), 1246 (s, δCH_3), 1201 (m), 1174 (m), 1095 (w), 1007 (m δCH_3), 937 (m, $\delta_{o.o.p.}C=CH_2$), 883 (w), 850 (w), 825 (m, δCH_3), 796 (w), 665 (m br), 636 (m), 617 (s, δOCO), 565 (w), 503 (m), 467 (m), 424 (m).



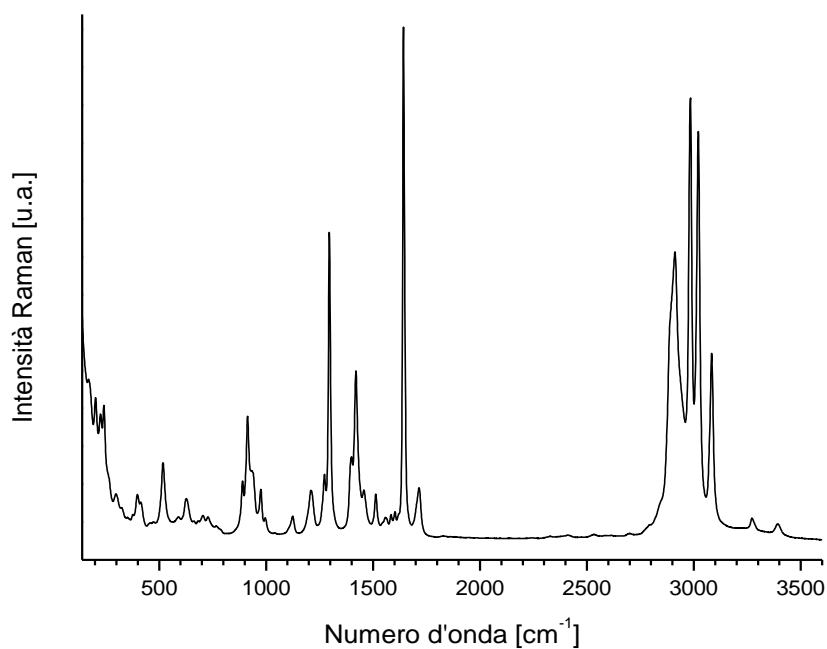
Raman (cm^{-1}): 3267 (w, $\nu\text{O-H}$), 3104 (m, $\nu =\text{C-H}$), 3041(w), 3016 (m), 2995 (s, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$), 2978 (sh), 2958 (m), 2925 (s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$), 2874 (sh), 2728 (w), 1695 (m, νCOOH), 1645 (s, $\nu\text{C=C}$), 1579 (w), 1494 (sh), 1460 (sh), 1434 (s), 1420 (s), 1399 (s), 1373 (m), 1300 (w), 1242 (w), 1116 (w), 1044 (w), 1007 (m), 938 (m), 884 (m), 853 (s), 826 (w), 795 (m), 659 (w), 616 (w), 585 (m), 542 (w), 508 (w), 426 (w), 395 (w), 380 (w), 361 (w), 250 (w, Zr-O-Zr), 236 (w), 189 (m, Zr-O-Zr).

[Zr₆O₄(OH)₄(OVyAc)₁₂]₂·6VyAcOH (Zr₁₂)

In un tubo di Schlenk sotto atmosfera di argon, a 2.53 g di una soluzione di $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ al 70% in propanolo (5.41 mmol) si sono aggiunti 3.71 mL di acido metacrilico (40.94 mmol) operando in condizioni anidre. Dopo un giorno sono comparsi cristalli prismatici trasparenti che sono stati isolati per decantazione dalle acque madri; solvente e reagenti in eccesso sono stati rimossi sotto vuoto moderato per 2 ore (resa calcolata: 96% in peso).



FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3398 (m, $\nu\text{O-H}$), 3255 (m br $\nu\text{O-H}$), 3080 (m, $\nu\text{=C-H}$), 3022 (w, $\nu\text{=C-H}$), 2983 (w, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2964 (w, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 2908 (sh), 1714 (s, νCOOH), 1643 (m, $\nu\text{C=C}$), 1605 (s, $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$), 1554 (s, $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$), 1489 (w), 1439 (s, $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$), 1419 (s, δCH_2), 1396 (s, δCH_2), 1313 (w), 1296 (w), 1265 (s, δCH_2), 1200 (m), 1099 (m br, δCH_2), 1016 (w), 995 (m), 914 (s $\delta_{\text{o.o.p.}}\text{C=CH}_2$), 812 (m br), 729 (m), 648 (s), 507 (m), 469 (m), 418 (m).



Raman (cm^{-1}): 3395 (w, $\nu_{\text{O-H}}$), 3271 (w, $\nu_{\text{O-H}}$), 3084 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3021 (s, ν_{asCH_2}), 2984 (s, ν_{asCH_2}), 2912 (s br, ν_{sCH_2}), 1716 (w, ν_{COOH}), 1642 (s, $\nu_{\text{C=C}}$), 1602 (w), 1584 (w), 1558 (w), 1512 (w), 1456 (w), 1420 (m), 1399 (m), 1296 (s), 1273 (w), 1291 (w), 1125 (w), 996 (w), 975 (m), 936 (sh), 913 (m), 890 (m), 765 (w br), 728 (w), 704 (w), 626 (w), 589 (w), 517 (m), 474 (w), 457 (w), 414 (w), 398 (w), 376 (w), 351 (w), 322 (w), 298 (w), 242 (m), 226 (m), 203 (m), 169 (m).

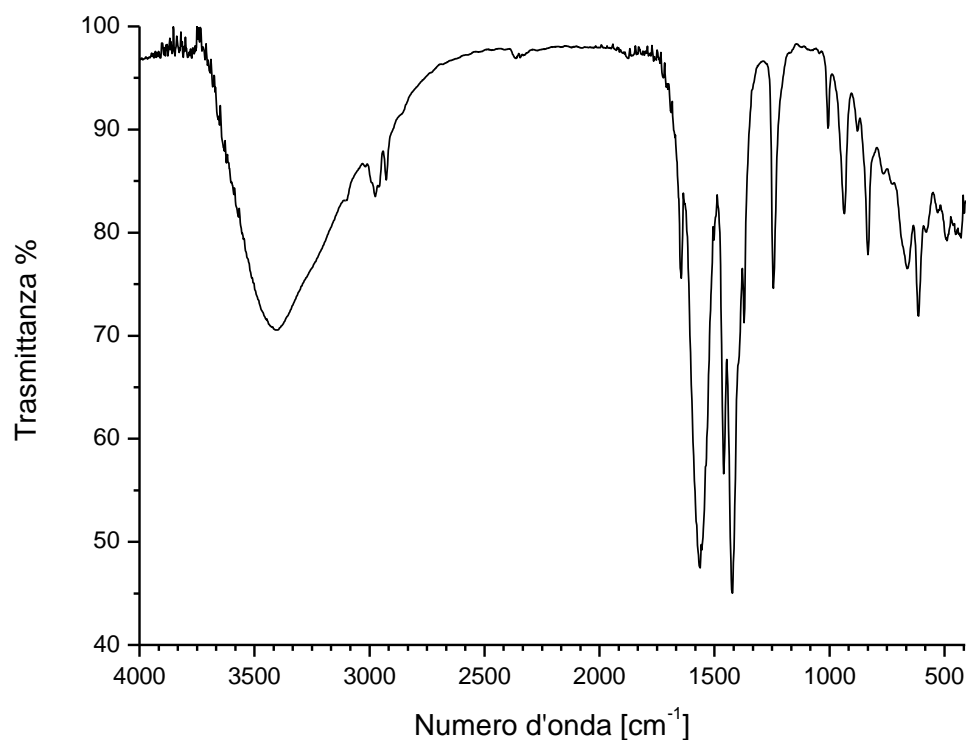
[ZrMg(O)(OMe)₂(OⁿPr)(OMeO^lPr)]₄ (Zr₄Mg₄)

In un tubo di Schlenk sotto atmosfera di argon, a 1.91 g di una soluzione 1.0 M di metossisopropossido di magnesio e zirconio in metossisopropanolo (pari a 1.86 mmol di ciascuno dei due alcossidi) operando in condizioni anidre si sono aggiunti 0.27 mL di acido metacrilico (3.14 mmol). Dalla soluzione lasciata a temperatura ambiente, dopo quattro settimane sono precipitati dei cristalli aghiformi. Il tubo Schlenk è quindi stato riposto in frigorifero ad una temperatura di +4°C fino a crescita terminata dei cristalli. Essi sono stati prelevati per le analisi successive direttamente dal contenitore di reazione.

Dati cristallografici e di raffinamento della struttura

Formula empirica	C ₁₅ H ₂₆ Mg O ₈ Zr	
Massa molare	449.89	
Temperatura di misura	160(2) K	
Lunghezza d'onda di misura	0.71073 Å	
Sistema cristallino	Tetragonale	
Gruppo spaziale	P -4 2(1) c	
Parametri della cella cristallina	a = 18.9001(10) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 18.900 Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 12.3159(7) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4399.4(3) Å ³	
Z	8	
Densità (calcolata)	1.358 Mg/m ³	
Coefficiente di assorbimento (μ)	0.561 mm ⁻¹	
F(000)	1856	
Intervallo θ di misura	1.52 to 25.90°.	
Indici	-23<=h<=23, -23<=k<=23, -15<=l<=15	
Riflessi raccolti / unici	38916 / 4259 [R(int) = 0.0677]	
Completezza a $\theta = 25.90^\circ$	99.9 %	
Metodo di raffinamento	Full-matrix least-squares on F ²	
Dati / Limitazioni / parametri	4259 / 12 / 188	

<i>Goodness-of-fit</i> (GOF) su F^2	1.073
Indici R finali [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1642
Indici R (<i>all data</i>)	R1 = 0.0729, wR2 = 0.1767
Parametro strutturale assoluto	-0.08(9)
Residui elettronici (massimo e minimo)	1.675 and -0.640 e. \AA^{-3}



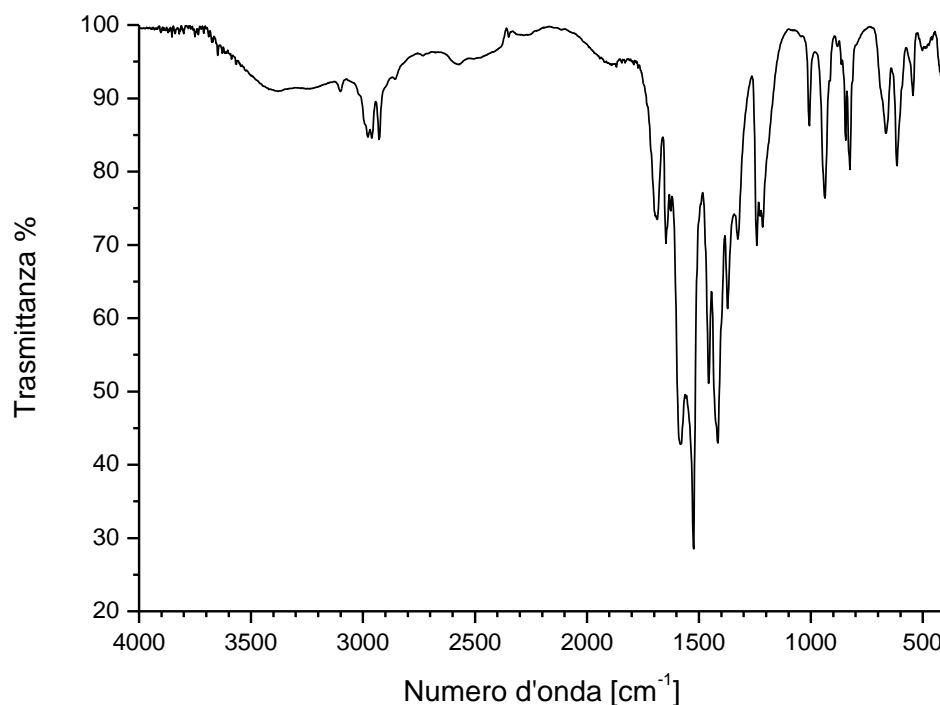
FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3402 (s br), 3099 (w), 2976 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}$), 2958 (m, $\nu_{\text{as}}\text{CH}$), 2926 (m, $\nu_{\text{s}}\text{CH}$), 1645 (s, $\nu\text{C}=\text{C}$), 1562 (s br, $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$), 1502 (w), (1460, $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$), 1423 (s, δCH_3), 1394 (sh), 1371 (s, δCH_3), 1243 (s, δCH_3), 1007 (m δCH_2), 933 (s, $\delta_{\text{o.o.p.}}\text{C}=\text{CH}_2$), 877 (w), 833 (s, δCH_2), 766 (w), 725 (w), 661 (m br), 613 (s, δOCO), 579 (w), 528 (w), 490 (w), 451 (w), 428 (w).

[Zr₅(O)₃(OMeOⁱPr)₂(OMc)₁₂] (Zr₅)

In un tubo di Schlenk sotto atmosfera di argon, a 1.26 g di una soluzione 0.75 M di metossisopropossido di stronzio e zirconio in metossisopropanolo (pari a 0.91 mmol di ciascuno dei due alcossidi) operando in condizioni anidre e mantenendo il tubo Schlenk ad una temperatura di 6°C in bagno di acqua e ghiaccio, si sono aggiunti 0.41 mL di acido metacrilico (4.76 mmol). Dalla soluzione lasciata a temperatura ambiente, dopo tre giorni sono precipitati dei cristalli cubici insieme ad un gel di colore giallo chiaro. Tali cristalli sono stati prelevati per le analisi successive direttamente dal contenitore di reazione.

Dati cristallografici e di raffinamento della struttura

Formula empirica	C ₅₆ H ₇₈ O ₃₁ Zr ₅
Massa molare	1703.28
Temperatura di misura	100(2) K
Lunghezza d'onda di misura	0.71073 Å
Sistema cristallino	Triclinico
Gruppo spaziale	P -1
Parametri della cella cristallina	a = 13.1470(13) Å α = 91.2950(10)°. b = 13.4981(13) Å β = 101.5370(10)°. c = 22.841(2) Å γ = 109.5490(10)°.
Volume	3724.9(6) Å ³
Z	2
Densità (calcolata)	1.519 Mg/m ³
Coefficiente di assorbimento (μ)	0.754 mm ⁻¹
F(000)	1724
Intervallo θ di misura	0.91 to 29.79°.
Indici	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -31 ≤ l ≤ 31
Riflessi raccolti / unici	41602 / 20588 [R(int) = 0.1012]
Completezza a θ = 29.79°	96.5 %
Metodo di raffinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dati / Limitazioni / parametri	20588 / 0 / 778
Goodness-of-fit (GOF) su F ²	0.990
Indici R finali [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0848, wR2 = 0.2315
Indici R (all data)	R1 = 0.2132, wR2 = 0.3065
Residui elettronici (massimo e minimo)	2.623 and -1.524 e.Å ⁻³



FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3380 (w br), 3101 (w), 2978 (w, $\nu_{\text{as}}\text{CH}$), 2960 (w, $\nu_{\text{as}}\text{CH}$), 2927 (w, $\nu_{\text{s}}\text{CH}$), 2856 (w), 1686 (m, νCOOH), 1647 (m, $\nu\text{C}=\text{C}$), 1626 (w), 1581 (s $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$), 1558 (w), 1523 (s $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$), 1456 (s $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$), 1416 (s, δCH_3), 1371 (s δCH_3), 1327 (m), 1242 (m, δCH_3), 1227 (m), 1215 (m), 1007 (m δCH_2), 937 (m $\delta_{\text{o.o.p.}}\text{C}=\text{CH}_2$), 881 (w), 864 (w), 845 (m), 825 (m, δCH_2), 665 (m br), 615 (m δOCO), 544 (w), 501 (w), 420 (w).

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEGLI ETEROPOLIOSSOTUNGSTATI

$\text{Na}_{9-x}\text{H}_x[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Una miscela di 11.97 g di tungstato di sodio diidrato $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 15 mL di acqua deionizzata è stata posta sotto agitazione magnetica fino a discioglimento completo del solido. In seguito 0.4 mL di acido fosforico (85% w/w) sono stati aggiunti goccia a goccia alla soluzione sotto agitazione magnetica. Ad aggiunta terminata il pH della soluzione era pari a 9.2. In seguito sono stati aggiunti goccia a goccia e sotto vigorosa agitazione 2.25 mL di acido acetico glaciale (99.9%). Il processo è esotermico, e si osserva la precipitazione di una grande quantità di solido bianco. Il pH finale della sospensione risulta di 6.7. La sospensione è stata lasciata sotto agitazione per un'ora ed in seguito è stata filtrata su gooch (porosità 4). Si sono recuperati 3.62 g di un solido

bianco che è stato successivamente lavato con pochi mL di una soluzione satura di NaCl. È seguita l'essiccazione in pompa da medio vuoto.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3442 (s br), 1637 (m), 1059 (s), 1012 (w), 937 (s), 885 (m), 829 (m), 758 (m), 594 (w), 505 (w), 455 (sh).

PROCEDURA PER LO SCAMBIO CATIONICO Na - TBA

In una provetta sono stati disciolti 100 o 200 mg di POM in 2 mL di acqua deionizzata, con l'eventuale ausilio di un bagno ad ultrasuoni. A parte è stata preparata una soluzione di TBACl in 0.5 o 1 mL di acqua deionizzata. Gli equivalenti di TBA^+ aggiunti erano almeno il doppio degli equivalenti degli ioni sodio del POM. In seguito, la soluzione di TBACl è stata aggiunta goccia a goccia a quella contenente il POM, lasciando la sospensione sotto agitazione magnetica per alcune ore. In seguito il precipitato è stato centrifugato e lavato almeno tre volte con acqua deionizzata. Infine esso è stato posto in rotavapor e poi in medio vuoto per eliminare l'acqua residua. In questo modo sono stati preparati $\text{TBA}_x\text{Na}_{9-x}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ e $\text{TBA}_x\text{Na}_{12-x}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]$ a partire dai sali di sodio dei rispettivi POM.

$\text{TBA}_x\text{Na}_{9-x}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$ (TBAPW₉)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3443 (w), 2962 (s), 2936 (m), 2874 (m), 1484 (m), 1382 (w), 1262 (w), 1106 (m), 1054 (m), 956 (s), 889 (m), 812 (s br), 754 (s), 681 (w), 519 (w).

$\text{TBA}_x\text{Na}_{12-x}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]$ (TBAP₂W₁₅)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3448 (w), 2962 (m), 2935 (m), 2873 (m), 1632 (w), 1484 (m), 1361 (w), 1152 (w), 1090 (s), 1020 (s), 955 (s), 915 (s), 791 (s br), 598 (w), 567 (w), 529 (w), 474 (w).

TENTATIVI DI SINTESI DI ADDOTTI TRA POM E $\text{Zr}_6/\text{Zr}_{12}$

Le sintesi condotte secondo metodi convenzionali si sono basate sul mescolamento a temperatura ambiente dei reagenti (POM e Zr_6 o Zr_{12}) in una soluzione sotto agitazione magnetica, tipicamente per la durata di una notte. Nelle reazioni condotte a riflusso in acetonitrile, le soluzioni sono state portate a ebollizione ($T_{\text{eb}}=81^\circ\text{C}$) in un pallone con ricadere a bolle, per una durata tipica di sei ore. Ulteriori dettagli delle condizioni sperimentali sono già stati forniti nelle Tabelle 4.3 e 4.5 del Paragrafo 4.2.

Per quanto riguarda le sintesi in condizioni idro- e solvotermali, le soluzioni o le sospensioni (nel caso dell'utilizzo di acqua come solvente nei trattamenti idrotermali) contenute nei reattori in teflon, inseriti a loro volta all'interno di un contenitore a tenuta in acciaio (in gergo tecnico bomba), sono state messe in forno non preriscaldato per dodici ore. Le temperature massime raggiunte sono indicate nelle Tabelle 4.3 e 4.5 del Paragrafo 4.2: per le sintesi in acetonitrile si è impostata una temperatura di 90°C, appena al di sopra del punto di ebollizione di tale solvente; per le sintesi in ambiente acquoso la temperatura impostata era invece di 140°C.

STUDIO DELLA REAZIONE TRA TBAPW₉ E Zr₁₂ MEDIANTE EXAFS (FF9)

In un pallone sono stati sciolti sotto agitazione magnetica 42.66 mg di TBAPW₉ in 8 mL di acetonitrile. Dopo l'aggiunta di 104.85 mg di Zr₁₂ (in rapporto molare rispetto a TBAPW₉ di 2.5 : 1), la miscela è stata posta a riflusso, usando un bagno ad acqua con temperatura oscillante tra i 70 ed i 90°C. Le condizioni di riflusso sono state raggiunte dopo almeno un'ora dall'inizio dell'esperimento (T_{eb}=81°C). Il riscaldamento è stato interrotto dopo 5 ore. In tutto sono state prelevate dalla miscela di reazione 4 aliquote da circa 1 mL dopo 2, 40, 80 e 330 minuti dall'aggiunta di Zr₁₂. A temperatura ambiente la soluzione residua appariva di colore bianco lattiginoso. Per le misure EXAFS è stata utilizzata una cella in Teflon della capienza di circa 1 mL, con finestre ottiche in Kapton. Gli spettri di assorbimento di raggi X con set-up in trasmittanza sono stati registrati in un intorno dell'edge K_α dello zirconio (17998 eV). Il primo spettro registrato è stato un bianco di Zr₁₂ in acetonitrile.

TRATTAMENTI DEGLI OXOCLUSTERS Zr₄, Zr₆ E Zr₁₂ IN VARIE CONDIZIONI IDROLITICHE

Le soluzioni acquose in cui sono stati inseriti gli oxoclusters sono state preparate con acqua MilliQ. La soluzione acida è stata ottenuta aggiungendo HCl al 37% fino a raggiungimento di un valore di pH pari a 2. Quella basica è stata ottenuta con aggiunta di idrossido di sodio, fino al raggiungimento di pH=13. Il trattamento in soluzione acquosa di perossido di idrogeno al 35% è stato condotto utilizzando una soluzione commerciale. I cristalli di Zr₄, Zr₆ e Zr₁₂ sono stati ridotti in polvere con mortaio e pestello in agata e una quantità di ciascuno, pari a circa 100 mg, è stata introdotta in 5 mL delle rispettive soluzioni. Dopo 24 giorni, i residui solidi sono stati filtrati su gooch con porosità pari a 4 e lavati con le acque madri e acqua deionizzata.

CINETICA DI OSSIDAZIONE DEL METIL-P-TOLILSOLFURO CATALIZZATA DA Zr_6 E Zr_{12}

In un piccolo reattore con tappo a tenuta sono stati introdotti 1200 μL di acetonitrile, l'*oxocluster* (1.8 mg, pari a $9 \cdot 10^{-4}$ mmol, nel caso della reazione catalizzata con Zr_6 , 3.8 mg, pari a $9 \cdot 10^{-4}$ mmol, nel caso di Zr_{12}) e 134.6 μL di metil-p-tolilsolfuro (pari a 1 mmol). Prima di aggiungere 215.5 μL di una soluzione 11.60 M di perossido di idrogeno (2.5 mmol), è stata prelevata dalla miscela una prima aliquota da 50 μL . Essa è stata posta in una vial contenente 500 μL di una soluzione standard 5 mM di undecano in acetonitrile e circa 30 mg di trifenilfosfina (*quencher* per il perossido). Tale soluzione costituisce il cosiddetto "bianco". Dal momento dell'aggiunta del perossido, sono stati effettuati prelievi periodici con le stesse modalità del "bianco" sulla miscela di reazione lasciata sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, tipicamente dopo 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 60, 90 e 180 minuti. Le soluzioni "quenchate" raccolte nelle vials sono poi state sottoposte ad analisi gascromatografica con uno SHIMADZU GC2010 dotato di *detector* a ionizzazione di fiamma. I parametri del gas cromatografo sono elencati di seguito, insieme ai tempi di ritenzione dello standard, del reagente e dei prodotti dell'ossidazione.

$T_{inj} = 270^\circ\text{C}$; $T_{det} = 280^\circ\text{C}$; Carrier gas: He; Pressure: 504.9 KPa; Total flow: 66.6 mL/min; Column flow: 0.63 mL/min; Linear velocity: 40 cm/sec; Purge flow: 3 mL/min; $T_{iniziale} = 90^\circ\text{C} \times 1 \text{ min}$; $R = 90^\circ\text{C}/\text{min}$; $T_{finale} = 260^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$

Composto	Tempo di ritenzione [minuti]
Undecano (Standard)	1.9
Metil p-tolil solfuro	2.28
Metil p-tolil solfossido	2.83
Metil p-tolil solfone	2.96

Le concentrazioni di metil-p-tolil solfuro e dei suoi prodotti di ossidazione (solfossido e solfone) sono state ottenute dall'integrazione delle aree dei rispettivi picchi cromatografici, noti la concentrazione dello standard un decano ed i fattori di risposta F delle specie eluite ($F_{undecano}=1$, $F_{solfuro}=0.58$, $F_{solfossido}=0.48$, $F_{solfone}=0.57$).

Le costanti cinetiche k_S e k_{SO} del secondo ordine globale per i due stadi consecutivi di ossidazione sono state determinate mediante *fit* dei punti sperimentali effettuate con l'ausilio del software SCIENTIST MICROMATH[®].

CAPITOLO 7

CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

In questo lavoro di tesi sperimentale sono stati approfonditi numerosi aspetti nell'ambito della sintesi, caratterizzazione e reattività di *oxoclusters* basati su zirconio. In alcuni casi le osservazioni ricavate dall'attività sperimentale svolta si sono rivelate utili nella comprensione di aspetti correlati alle suddette tematiche, mentre in altri esse hanno discusso nuovi interrogativi, che rappresentano una sfida per una ulteriore esplorazione nel campo della ricerca collegata a questa recente classe di composti.

1. Sintesi di nuovi *oxoclusters* a base di zirconio

Per quanto riguarda la sintesi di nuovi *oxoclusters* bimetallici basati su zirconio, è stata ottenuta innanzitutto la nuova struttura bimetallica $[\text{ZrMg}(\text{O})(\text{OMc})_2(\text{O}^n\text{Pr})(\text{OMeO}^i\text{Pr})]_4$ (Zr_4Mg_4), sintetizzata a partire da metossisopropossido di zirconio e magnesio ed acido metacrilico. La reattività di tale alcossido misto nei confronti delle reazioni di idrolisi e condensazione descritte nel Capitolo 1, dovuta soprattutto alla presenza di un centro metallico acido e reattivo come il magnesio, ha imposto l'utilizzo di basse quantità di acido carbossilico, promuovendo così la formazione di una struttura polinucleare a basso grado di condensazione. L'elevata reattività di alcossidi misti a base di elementi di transizione del gruppo 4 e metalli alcalino-terrosi era peraltro già stata evidenziata da studi precedenti sulla sintesi di *oxoclusters* bimetallici a partire da alcossidi misti di Ba/Ti [Faccini, 2005]. Il nuovo *oxocluster* sintetizzato Zr_4Mg_4 presenta una nuclearità e connettività inedite nel panorama dello stato dell'arte attuale. Ulteriori analisi XRD su cristallo singolo di prodotti isolati da sintesi analoghe, condotte a partire da miscele di metossietossido di magnesio e butossido di zirconio sono in corso e si ritiene che tali strutture possano evidenziare caratteristiche simili a quelle del nuovo *oxocluster* Zr_4Mg_4 . Dalle sintesi coinvolgenti metossisopropossido di zirconio e stronzio, invece, non è stato ottenuto alcun nuovo *oxocluster* bimetallico. La reattività dell'alcossido di stronzio (nelle condizioni sperimentali adottate ancor più marcata rispetto a quella del corrispondente alcossido di magnesio) ha favorito la formazione di gel anche conducendo la reazione a basse temperature e utilizzando modeste quantità di acido carbossilico. Contestualmente alla comparsa del gel, si è osservata, nei sistemi in cui è stato aggiunto acido metacrilico in vari rapporti molari, la crescita di cristalli. In un solo caso è stato possibile isolare dalla matrice costituita dal gel alcuni cristalli, che, all'analisi XRD, si sono rivelati essere costituiti da una specie pentanucleare di zirconio: $[\text{Zr}_5(\text{O})_3(\text{OMeO}^i\text{Pr})_2(\text{OMc})_{12}]$ (Zr_5). Tale specie presenta una nuclearità e connettività simili a composti pentanucleari di zirconio presenti in letteratura [Boyle et al., 2005], e suggerisce che *oxoclusters* monometallici di zirconio con leganti metacrilico e vinilacetico godano di una peculiare stabilità termodinamica e cinetica rispetto a quelli

polimetallici, testimoniata dal limitato numero di strutture bi- e trimetalliche presenti in letteratura [Gross, 2011 e relativi riferimenti bibliografici].

Allo scopo di moderare la reattività dei sistemi a base di alcossidi misti di zirconio ed elementi del gruppo 2, in futuro si potrebbero condurre le sintesi aggiungendo al sistema di reazione di leganti β -dichetonati, sulla scorta delle sintesi degli alcossidi chimicamente modificati utilizzati come precursori in processi *sol-gel* [Schubert, 2007].

2. Reattività con POM

I risultati dei molteplici tentativi di sintesi di addotti tra vari tipi di POM lacunari e gli oxoclusters Zr_6 e Zr_{12} offrono, nel loro insieme, importanti indicazioni teoriche e procedurali circa la fattibilità degli approcci utilizzati. In base alle evidenze sperimentali, infatti, nelle condizioni di reazione impiegate, molti tra i POM lacunari adoperati tendono ad isomerizzare in seguito ad equilibri di idrolisi, rendendo difficoltosa la coordinazione dell'*oxocluster* mediante scambio dei leganti carbossilato dell'*oxocluster* stesso con gli atomi di ossigeno coordinativamente insaturi presenti in prossimità della vacanza. Ciò è stato verificato mediante spettroscopia FT-IR, ^{31}P -NMR e diffrazione di raggi X su cristallo singolo soprattutto nei sistemi contenenti PW_9 , recante come contro catione sia Na^+ che TBA^+ , il quale è stato fatto reagire in condizioni sia blande che più drastiche (ad esempio a riflusso in acetonitrile e in condizioni solvotermali). Laddove l'isomerizzazione dei POM era sfavorita dalla natura dell'eteroatomo (es: SbW_9) o dalle condizioni di reazione impiegate (SiW_{10} con tampone acetato) l'esito negativo delle sintesi può essere ricondotto a motivazioni di incompatibilità dimensionale tra la lacuna del POM ospitante e il *core* inorganico dei composti polinucleari di zirconio.

Ciò suggerisce l'utilizzo in futuro di precursori per lo zirconio meno ingombrati stericamente, come l'*oxocluster* Zr_4 .

La caratterizzazione FT-IR/ATR effettuata sui precipitati delle reazioni condotte in condizioni idrotermali tra SbW_9 e gli *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} hanno altresì permesso di verificare una inattesa stabilità della natura chimica e della sfera di coordinazione dei leganti carbossilato anche in tali condizioni. In mancanza di dati strutturali è però difficile trarre conclusioni in merito all'eventuale disgregazione del *core* inorganico polinucleare a base di zirconio di ciascun composto.

Anche i tentativi di sintesi di addotti a partire da $TBAP_2W_{15}$ preformato ed aggiunto alla miscela di reazione dei due *oxoclusters* Zr_6 e Zr_{12} , al fine di promuovere la formazione dell'*oxocluster in situ* nella lacuna del POM, si sono rivelati infruttuosi, sebbene manchino ancora i risultati delle analisi cristallografiche in corso. Nel secondo caso, la separazione di cristalli di Zr_{12} dalla miscela di reazione contenente il POM trivacante, ha suffragato l'ipotesi di una consistente inerzia cinetica e termodinamica del sistema $Zr(OR)_4$ /acido vinilacetico verso la produzione di Zr_{12} , indipendentemente dalle condizioni sperimentali. Analogamente, anche nel caso di uno dei tentativi di sintesi di

oxoclusters bimetallici a partire dagli alcossidi misti di Sr/Zr, infatti, si era osservata la formazione selettiva di Zr₁₂, indipendentemente dalla presenza dell'alcossido di stronzio. Per perseguire lo scopo prefissato, un futuro approccio *in-situ*, pianificato all'inizio dell'internato di tesi ma non portato a termine per motivi di tempistiche, consisterebbe nell'aggiunta di *oxoclusters* preformati o durante gli stadi di formazione dei POM o in miscele di reazione contenenti POM e ioni tungstato. In tale ottica l'*oxocluster* fungerebbe da templante per lo sviluppo di una ipotetica sovrastruttura costituita da specie policondensate a base di unità WO₄²⁻. Il secondo approccio, peraltro, è già stato utilizzato in letteratura per stabilizzare un *core* di atomi di nichel in una sovrastruttura contenente anche PW₉ come legante inorganico [Zhang et al., 2009].

L'approccio basato sull'utilizzo delle funzionalità carbossiliche di SiW₁₀ difosfonacetato in reazioni di scambio dei leganti metacrilato e vinilacetato coordinati sulla superficie del *core* inorganico di zirconio degli *oxoclusters* Zr₆ e Zr₁₂ si è rivelato inefficace al fine di isolare un addotto caratterizzabile in stato solido. La formazione del prodotto desiderato potrebbe essere stata impedita da un equilibrio di scambio tra i leganti troppo poco spostato verso la coordinazione di SiW₁₀ difosfonacetato a causa dell'impedimento sterico della porzione inorganica di quest'ultimo. In questo caso, lo studio degli spettri ¹H e ¹³C NMR delle miscele di reazione, anche in funzione della temperatura, potrebbe dimostrarsi utile per chiarire le dinamiche di scambio tra i tipi di leganti ed ottenere informazioni sull'equilibrio termodinamico del processo. Come ribadito più volte nel corso dell'elaborato di tesi, infatti, tali metodi si sono rivelati efficaci per lo studio in soluzione delle dinamiche di scambio intra- ed intermolecolari dei leganti di Zr₄ [Walther et al., 2009], Zr₆ [Kogler et al., 2004] e Zr₁₂ [Puchberger et al., 2006].

3. Trattamenti idrolitici degli *oxoclusters* Zr₄, Zr₆ e Zr₁₂

Le informazioni complementari ottenute dall'analisi degli spettri FT-IR/ATR e dal *fit* preliminare delle funzioni dell'EXAFS relative all'*edge* K_α dello zirconio dei campioni di Zr₆ trattato prolungatamente (24 giorni) in soluzione acquosa acida (pH=2), neutra, basica (pH=13) e di perossido di idrogeno ed esposto all'aria, hanno evidenziato un grado di idrolisi avanzato dell'*oxocluster* solo per i trattamenti ai valori di pH estremi e in condizioni ossidanti. In mancanza dei parametri dell'EXAFS per campioni di Zr₄ e Zr₁₂ trattati in modo analogo, e sulla base delle sole analisi degli spettri vibrazionali, si possono avanzare le stesse ipotesi fatte sullo Zr₆ in merito alla stabilità idrolitica di Zr₄. Considerando la natura dimerica della sua struttura ed il diverso tipo di leganti carbossilato, per Zr₁₂ andrebbero eseguite delle verifiche supplementari per verificarne la stabilità. In tale contesto un buon punto di partenza potrebbe essere costituito da misure di spettroscopia Raman allo scopo di osservare alterazioni nell'andamento dello spettro vibrazionale ai bassi numeri d'onda caratteristici dei modi normali di vibrazione dei legami Zr-O-Zr.

Considerando nel dettaglio il caso del precipitato ottenuto in seguito a permanenza di Zr_6 in soluzione acquosa basica, sulla scorta dei dati EXAFS è stata ipotizzata la formazione di una specie osso-idrata amorfa [Greenwood et al., 1984], piuttosto che di ossido di zirconio. L'assenza di precipitato dopo il trattamento dell'*oxocluster* in ambiente acquoso acido è invece razionalizzabile con la protonazione dei leganti metacrilato e la formazione di specie oligomeriche stabili in soluzione a pH acido.

Prendendo inoltre in considerazione (i) l'elevato numero di atomi di ossigeno nella prima sfera di coordinazione del centro metallico, (ii) l'esito del saggio iodometrico, (iii) le caratteristiche degli spettri FT-IR e Raman, sulla base di complessi perossidici a base di zirconio presenti in letteratura, si può supporre che il precipitato dal trattamento di Zr_6 con perossido di idrogeno rechi dei leganti perosso coordinati agli atomi di zirconio. La geometria di tale coordinazione è, tuttavia, di difficile attribuzione in mancanza di dati cristallografici sperimentali. Addotti di natura simile sono stati isolati anche per precipitazione da soluzioni di Zr_6 in acetonitrile a riflusso in seguito a piccole aggiunte di perossido di idrogeno, come testimoniato da evidenze spettroscopiche vibrazionali e saggio iodometrico. Ulteriori indicazioni riguardo alla natura dei legami perossidici potrebbero provenire da una futura caratterizzazione di tali precipitati mediante spettroscopia UV-Vis in riflettanza. Tutte le evidenze sperimentali ricavate da campioni di Zr_6 trattati con perossido di idrogeno hanno quindi confermato la proprietà da parte dei centri metallici degli *oxoclusters* monometallici di zirconio di formare addotti di carattere elettrofilo con perossidi, come già osservato anche per altri metalli in alto stato di ossidazione dei primi gruppi delle serie di transizione [Bonchio et al., 1999a e 1999b].

4. Reattività catalitica di Zr_6 e Zr_{12}

Tale proprietà è stata sfruttata nell'ultima ma non meno importante parte dell'attività sperimentale: Zr_6 e Zr_{12} sono stati utilizzati allo scopo di catalizzare per via omogenea la reazione di ossidazione del metil-p-tolilsolfuro ai corrispondenti solfossido e solfone. Lavorando a temperatura ambiente e in condizioni di eccesso di perossido di idrogeno, si è ottenuta una buona conversione a solfone solo nel caso dell'impiego dello Zr_{12} ; la reazione catalizzata da Zr_6 si è invece rivelata più selettiva per il primo stadio di ossidazione. In base alle differenze tra le costanti cinetiche del secondo ordine globale per il primo e per il secondo stadio di ossidazione è stato dimostrato che la natura degli intermedi perossidici è diversa per i due catalizzatori impiegati: in particolare l'intermedio formato da Zr_{12} è più nucleofilo di quello formato da Zr_6 e quindi catalizza meglio l'ossidazione del solfossido a solfone. Come dimostrato da studi precedenti [Faccioli et al., in preparazione], i tempi di reazione possono essere significativamente diminuiti aumentando la temperatura. La sfida più grande resta comunque evitare la degradazione, osservata anche mediante spettroscopia EXAFS, degli *oxoclusters* Zr_6 e

Zr₁₂ a specie poco solubili, che ne provocano la precipitazione inficiandone l'attività catalitica. La quantità di *oxocluster* necessaria per catalizzare per via omogenea la reazione di ossidazione di solfuri organici è in ogni caso ridotta, per cui sembra promettente l'impiego di un *oxocluster* come Zr₁₂ ad esempio nella catalisi delle reazioni di desolforizzazione di carburanti. Ulteriori sforzi in ambito sperimentale saranno in futuro diretti ad ottimizzare le condizioni di reazione in tale ambito e all'eterogenizzazione del processo di ossidazione. Studi precedenti, effettuati su materiali ibridi a base di Zr₄ covalentemente legato ad una matrice di polimetilmetacrilato [Graziola et al., 2008], hanno infatti evidenziato una stabilità apprezzabile del *core* inorganico dell'*oxocluster* e tale proprietà potrebbe essere sfruttata per condurre processi di ossidazione con approccio catalitico eterogeneo.

APPENDICE

A.1 NOTE SULLA NOMENCLATURA USATA PER DESCRIVERE I MODI DI COORDINAZIONE DEI LEGANTI NEGLI OXOCLUSTERS

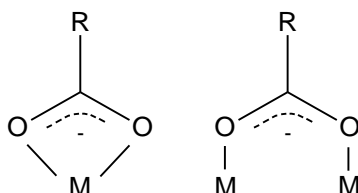


Figura A.1 – Modi di coordinazione dei leganti metacrilato (^-OMc) e vinilacetato ($^-\text{OVyAc}$) ai centri metallici negli *oxoclusters* Zr_4 , Zr_6 , Zr_{12} , Zr_5 , Zr_4Mg_4 . A sinistra: modo di coordinazione chelante η^2 . A destra: modo di coordinazione a ponte μ ($\mu_2 - \eta^1 : \eta^1$)

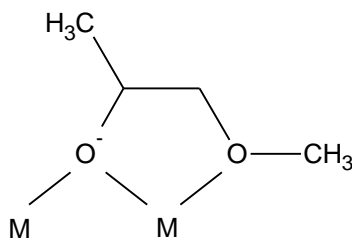


Figura A.2 – Modo di coordinazione del legante metossiisopropossido (OMeO^iPr^-) ai centri metallici in Zr_5 e Zr_4Mg_4 :
 $\mu - \eta^1 : \eta^2$ ($\mu_2 - \eta^1 : \eta^2$)

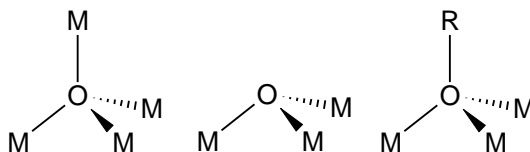


Figura A.3 – A sinistra: modo di coordinazione del legante *oxo* μ_4 ($\mu_4 - \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1$); al centro: modo di coordinazione di *oxo* μ_3 ($\mu_3 - \eta^1 : \eta^1 : \eta^1$); a destra: modo di coordinazione di idrossido μ_3 ($\mu_3 - \eta^1 : \eta^1 : \eta^1$) ($\text{R}=\text{H}$) e *n*-propossido μ_3 ($\mu_3 - \eta^1 : \eta^1 : \eta^1$) ($\text{R}=\text{nPr}$)

A.2 TABELLE CRISTALLOGRAFICHE DI Zr_4Mg_4

Table A.2.1 - Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Zr	816(1)	440(1)	857(1)	23(1)
Mg	1103(1)	1024(1)	-1675(2)	27(1)
O(1S)	604(2)	261(2)	-819(4)	24(1)
O(1)	1874(3)	842(3)	664(4)	31(1)
O(2)	2068(3)	1242(3)	-1018(5)	38(1)
C(1)	2258(4)	1141(4)	-73(7)	32(2)
C(2)	2987(5)	1343(5)	232(7)	42(2)
C(3)	3216(5)	1246(6)	1269(8)	56(3)
C(4)	3419(6)	1679(8)	-609(9)	76(4)
O(3)	786(3)	1285(3)	2082(4)	32(1)
O(4)	1559(3)	302(3)	-2670(4)	36(1)
C(5)	347(4)	1653(4)	2607(6)	30(2)
C(6)	647(4)	2275(5)	3226(7)	41(2)
C(7)	146(6)	2783(6)	3638(9)	63(3)
C(8)	1367(6)	2342(7)	3323(11)	77(4)
O(5)	611(3)	1442(3)	-235(4)	27(1)
C(9)	627(6)	2147(5)	87(8)	53(3)
C(10)	800(20)	2690(20)	-680(30)	250(18)
C(11)	907(15)	3395(15)	150(20)	200(12)
O(6)	1143(3)	-105(3)	2261(4)	30(1)
O(7)	1236(4)	1822(4)	-2856(5)	50(2)
C(13)	1583(5)	-7(5)	3146(8)	46(2)
C(12)	1244(15)	288(16)	4000(20)	191(11)
C(15)	698(10)	1849(10)	-3553(16)	114(6)
C(16)	1913(7)	2025(8)	-3295(12)	84(4)
Zr	816(1)	440(1)	857(1)	23(1)
Mg	1103(1)	1024(1)	-1675(2)	27(1)
O(1S)	604(2)	261(2)	-819(4)	24(1)
O(1)	1874(3)	842(3)	664(4)	31(1)
O(2)	2068(3)	1242(3)	-1018(5)	38(1)
C(1)	2258(4)	1141(4)	-73(7)	32(2)

Table A.2.2 - Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$]

Zr-O(1S)#1	2.059(4)	Mg-O(4)	2.027(6)
Zr-O(6)	2.105(5)	Mg-O(6)#1	2.033(6)
Zr-O(1S)	2.130(5)	Mg-O(2)	2.037(6)
Zr-O(1)	2.152(5)	Mg-O(7)	2.110(7)
Zr-O(3)	2.198(5)	Mg-O(5)	2.153(6)
Zr-O(1S)#2	2.235(4)	Mg-Zr#1	3.110(2)
Zr-O(5)	2.355(5)	O(1S)-Zr#2	2.059(4)
Zr-O(5)#2	2.434(5)	O(1S)-Zr#1	2.236(4)
Zr-Mg#2	3.110(2)	O(1)-C(1)	1.292(9)
Zr-Zr#2	3.2562(11)	O(2)-C(1)	1.232(10)
Zr-Zr#1	3.2562(11)	C(1)-C(2)	1.478(12)
Zr-Mg	3.353(2)	C(2)-C(3)	1.361(13)
Mg-O(1S)	2.022(5)	C(2)-C(4)	1.465(13)

O(3)-C(5)	1.261(9)	O(1)-Zr-Zr#2	112.87(14)
O(4)-C(5)#2	1.243(9)	O(3)-Zr-Zr#2	165.80(15)
C(5)-O(4)#1	1.243(9)	O(1S)#2-Zr-Zr#2	40.55(12)
C(5)-C(6)	1.511(11)	O(5)-Zr-Zr#2	100.34(12)
C(6)-C(8)	1.371(14)	O(5)#2-Zr-Zr#2	46.16(12)
C(6)-C(7)	1.442(13)	Mg#2-Zr-Zr#2	63.52(5)
O(5)-C(9)	1.391(11)	O(1S)#1-Zr-Zr#1	39.78(13)
O(5)-Zr#1	2.434(5)	O(6)-Zr-Zr#1	148.61(14)
C(9)-C(10)	1.44(4)	O(1S)-Zr-Zr#1	43.02(11)
C(10)-C(11)	1.69(4)	O(1)-Zr-Zr#1	121.91(14)
O(6)-C(13)	1.383(11)	O(3)-Zr-Zr#1	105.50(14)
O(6)-Mg#2	2.033(6)	O(1S)#2-Zr-Zr#1	80.59(12)
O(7)-C(15)	1.332(18)	O(5)-Zr-Zr#1	48.20(12)
O(7)-C(16)	1.441(14)	O(5)#2-Zr-Zr#1	109.15(12)
C(13)-C(12)	1.35(3)	Mg#2-Zr-Zr#1	120.48(5)
C(13)-C(15)#2	1.49(2)	Zr#2-Zr-Zr#1	65.12(2)
C(15)-C(13)#1	1.49(2)	O(1S)#1-Zr-Mg	95.09(14)
O(1S)#1-Zr-O(6)	112.5(2)	O(6)-Zr-Mg	151.37(15)
O(1S)#1-Zr-O(1S)	79.4(2)	O(1S)-Zr-Mg	35.05(13)
O(6)-Zr-O(1S)	140.67(18)	O(1)-Zr-Mg	68.32(14)
O(1S)#1-Zr-O(1)	149.60(19)	O(3)-Zr-Mg	113.75(15)
O(6)-Zr-O(1)	89.5(2)	O(1S)#2-Zr-Mg	110.31(13)
O(1S)-Zr-O(1)	97.12(19)	O(5)-Zr-Mg	39.67(13)
O(1S)#1-Zr-O(3)	83.15(19)	O(5)#2-Zr-Mg	84.11(12)
O(6)-Zr-O(3)	78.4(2)	Mg#2-Zr-Mg	126.14(5)
O(1S)-Zr-O(3)	140.86(18)	Zr#2-Zr-Mg	70.87(5)
O(1)-Zr-O(3)	81.0(2)	Zr#1-Zr-Mg	56.12(5)
O(1S)#1-Zr-O(1S)#2	70.6(2)	O(1S)-Mg-O(4)	91.9(2)
O(6)-Zr-O(1S)#2	73.97(19)	O(1S)-Mg-O(6)#1	80.3(2)
O(1S)-Zr-O(1S)#2	75.6(2)	O(4)-Mg-O(6)#1	104.7(2)
O(1)-Zr-O(1S)#2	138.21(18)	O(1S)-Mg-O(2)	110.8(2)
O(3)-Zr-O(1S)#2	130.10(19)	O(4)-Mg-O(2)	89.7(3)
O(1S)#1-Zr-O(5)	72.69(18)	O(6)#1-Mg-O(2)	161.8(3)
O(6)-Zr-O(5)	155.63(19)	O(1S)-Mg-O(7)	157.7(3)
O(1S)-Zr-O(5)	62.81(17)	O(4)-Mg-O(7)	90.8(2)
O(1)-Zr-O(5)	78.84(18)	O(6)#1-Mg-O(7)	77.7(2)
O(3)-Zr-O(5)	78.64(18)	O(2)-Mg-O(7)	91.3(3)
O(1S)#2-Zr-O(5)	128.30(17)	O(1S)-Mg-O(5)	68.29(19)
O(1S)#1-Zr-O(5)#2	126.55(17)	O(4)-Mg-O(5)	158.2(2)
O(6)-Zr-O(5)#2	73.57(18)	O(6)#1-Mg-O(5)	81.4(2)
O(1S)-Zr-O(5)#2	69.92(16)	O(2)-Mg-O(5)	89.2(2)
O(1)-Zr-O(5)#2	78.57(18)	O(7)-Mg-O(5)	111.0(3)
O(3)-Zr-O(5)#2	145.24(18)	O(1S)-Mg-Zr#1	45.83(13)
O(1S)#2-Zr-O(5)#2	60.12(17)	O(4)-Mg-Zr#1	120.62(19)
O(5)-Zr-O(5)#2	123.78(5)	O(6)#1-Mg-Zr#1	42.14(16)
O(1S)#1-Zr-Mg#2	105.89(13)	O(2)-Mg-Zr#1	137.41(19)
O(6)-Zr-Mg#2	40.39(15)	O(7)-Mg-Zr#1	115.2(2)
O(1S)-Zr-Mg#2	100.87(13)	O(5)-Mg-Zr#1	51.25(14)
O(1)-Zr-Mg#2	104.43(14)	O(1S)-Mg-Zr	37.24(14)
O(3)-Zr-Mg#2	117.57(14)	O(4)-Mg-Zr	114.15(18)
O(1S)#2-Zr-Mg#2	40.44(13)	O(6)#1-Mg-Zr	102.50(17)
O(5)-Zr-Mg#2	163.68(13)	O(2)-Mg-Zr	80.89(18)
O(5)#2-Zr-Mg#2	43.60(13)	O(7)-Mg-Zr	153.7(2)
O(1S)#1-Zr-Zr#2	83.05(13)	O(5)-Mg-Zr	44.31(14)
O(6)-Zr-Zr#2	103.91(14)	Zr#1-Mg-Zr	60.36(5)
O(1S)-Zr-Zr#2	38.22(12)	Mg-O(1S)-Zr#2	139.8(3)
		Mg-O(1S)-Zr	107.7(2)

Appendice

Zr#2-O(1S)-Zr	102.0(2)	C(7)-C(6)-C(5)	116.7(7)
Mg-O(1S)-Zr#1	93.74(18)	C(9)-O(5)-Mg	125.2(5)
Zr#2-O(1S)-Zr#1	109.3(2)	C(9)-O(5)-Zr	127.1(5)
Zr-O(1S)-Zr#1	96.44(18)	Mg-O(5)-Zr	96.0(2)
C(1)-O(1)-Zr	138.9(5)	C(9)-O(5)-Zr#1	125.0(6)
C(1)-O(2)-Mg	127.2(5)	Mg-O(5)-Zr#1	85.15(18)
O(2)-C(1)-O(1)	124.7(7)	Zr-O(5)-Zr#1	85.65(16)
O(2)-C(1)-C(2)	118.1(7)	C(10)-C(9)-O(5)	120.0(17)
O(1)-C(1)-C(2)	117.2(7)	C(9)-C(10)-C(11)	101(2)
C(3)-C(2)-C(4)	123.0(9)	C(13)-O(6)-Mg#2	118.0(5)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(8)	C(13)-O(6)-Zr	139.4(5)
C(4)-C(2)-C(1)	116.9(8)	Mg#2-O(6)-Zr	97.5(2)
C(5)-O(3)-Zr	140.3(5)	C(15)-O(7)-C(16)	115.3(11)
C(5)#2-O(4)-Mg	133.5(5)	C(15)-O(7)-Mg	112.4(9)
O(4)#1-C(5)-O(3)	127.1(7)	C(16)-O(7)-Mg	123.7(7)
O(4)#1-C(5)-C(6)	116.8(7)	C(12)-C(13)-O(6)	112.7(14)
O(3)-C(5)-C(6)	116.1(7)	C(12)-C(13)-C(15)#2	105.1(16)
C(8)-C(6)-C(7)	124.0(9)	O(6)-C(13)-C(15)#2	110.7(10)
C(8)-C(6)-C(5)	119.2(8)	O(7)-C(15)-C(13)#1	116.1(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -y,x,-z #2 y,-x,-z

A.3 TABELLE CRISTALLOGRAFICHE DI Zr₅

Table A.3.1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

x	y	z	U(eq)	
Zr(1)	3143(1)	6974(1)	5749(1)	37(1)
Zr(2)	2725(1)	6729(1)	7193(1)	34(1)
Zr(3)	5324(1)	6865(1)	7163(1)	32(1)
Zr(4)	4927(1)	6650(1)	8570(1)	39(1)
Zr(5)	7564(1)	6721(1)	8537(1)	35(1)
O(1)	3879(5)	6972(5)	6624(3)	36(1)
O(2)	4168(5)	6753(5)	7720(2)	36(1)
O(3)	6077(5)	6667(5)	8033(3)	36(1)
O(4)	3164(7)	7350(6)	4777(3)	58(2)
O(5)	1753(6)	7369(6)	5140(3)	57(2)
C(1)	2274(11)	7518(8)	4706(4)	59(3)
C(2)	1839(11)	7890(10)	4125(6)	72(4)
C(3)	832(14)	7895(13)	4073(8)	115(6)
C(4)	2573(12)	8202(11)	3723(6)	89(4)
O(6)	3882(6)	5743(6)	5581(3)	49(2)
O(7)	2107(6)	5369(5)	5242(3)	46(2)
C(5)	2950(9)	5080(8)	5327(4)	42(2)
C(6)	2817(11)	3978(9)	5127(5)	57(3)
C(7)	3818(10)	3749(10)	5158(6)	69(3)
C(8)	1741(11)	3230(10)	4916(6)	78(4)
O(8)	6054(6)	7742(6)	6483(3)	50(2)
O(9)	4820(6)	7922(5)	5704(3)	49(2)
C(9)	5791(9)	8136(8)	6015(4)	43(2)
C(10)	6743(11)	8902(9)	5794(5)	62(3)
C(11)	7777(11)	9075(12)	6114(7)	98(5)
C(12)	6435(11)	9396(10)	5248(5)	78(4)
O(10)	3335(6)	8578(5)	6074(3)	45(2)
O(11)	3054(6)	8385(5)	7005(3)	48(2)
C(13)	3425(8)	8922(8)	6593(4)	39(2)
C(14)	4008(9)	10098(9)	6767(4)	50(3)
C(15)	3972(12)	10551(9)	7364(5)	79(4)
C(16)	4550(10)	10685(9)	6399(6)	65(3)
O(12)	1887(5)	6447(5)	6242(3)	44(2)
O(13)	890(5)	6708(5)	7069(3)	39(2)
C(17)	178(9)	4917(10)	6087(5)	64(3)
C(18)	685(8)	6091(10)	6042(4)	56(3)
C(19)	330(9)	6763(9)	6460(4)	52(3)
C(20)	360(9)	7011(10)	7503(5)	63(3)
O(14)	1908(5)	5639(5)	7811(3)	41(2)
O(15)	3242(5)	5449(6)	8531(3)	56(2)
C(21)	2256(9)	5191(9)	8251(4)	51(3)
C(22)	1421(8)	4261(10)	8418(5)	62(3)
C(23)	223(10)	4003(12)	8088(7)	95(5)
C(24)	1772(11)	3677(11)	8809(6)	87(5)
O(16)	2619(5)	5077(5)	6942(3)	41(2)
O(17)	4387(5)	5176(5)	7002(3)	40(2)
C(25)	3352(9)	4671(8)	6926(4)	42(2)
C(26)	2962(10)	3474(8)	6824(5)	57(3)
C(27)	1893(10)	2898(11)	6838(8)	116(7)

Appendice

C(28)	3770(10)	3021(9)	6718(5)	64(3)
O(18)	5936(6)	8498(5)	7548(3)	47(2)
O(19)	5787(6)	8386(5)	8519(3)	49(2)
C(29)	6102(8)	8896(8)	8082(5)	47(3)
C(30)	6725(9)	10076(9)	8202(5)	57(3)
C(31)	6987(10)	10660(10)	7757(6)	73(4)
C(32)	6985(13)	10545(9)	8827(6)	87(5)
O(20)	6482(6)	6170(6)	6948(3)	45(2)
O(21)	7587(6)	5828(6)	7736(3)	54(2)
C(33)	7092(8)	5693(8)	7182(4)	44(2)
C(34)	7263(10)	4859(9)	6789(5)	58(3)
C(35)	7980(13)	4310(12)	7086(6)	103(6)
C(36)	6795(10)	4717(10)	6208(5)	69(4)
O(22)	9300(6)	6608(7)	8669(3)	63(2)
O(23)	8532(5)	6522(5)	9447(3)	45(2)
C(37)	9350(9)	6529(9)	9232(5)	52(3)
C(38)	10382(9)	6505(11)	9645(5)	70(4)
C(39)	11230(13)	6484(18)	9390(7)	161(10)
C(40)	10405(11)	6499(15)	10290(6)	113(6)
O(24)	8330(8)	7962(8)	7925(5)	83(3)
O(25)	8549(7)	8402(8)	8865(6)	92(3)
C(41)	8768(14)	8685(13)	8386(9)	89(5)
C(42)	9487(14)	9731(14)	8220(8)	106(5)
C(43)	9668(19)	9930(20)	7701(11)	181(10)
C(44)	9914(16)	10451(16)	8789(9)	149(8)
O(26)	6583(5)	7034(5)	9134(2)	40(2)
O(27)	4859(6)	6391(7)	9585(3)	67(2)
C(45)	7373(16)	8381(15)	10008(9)	151(8)
C(47)	5809(19)	6767(18)	9989(11)	170(9)
C(46)	6822(9)	7200(9)	9784(4)	51(3)
C(48)	3942(9)	6159(16)	9858(5)	129(8)
O(28)	6710(5)	5075(5)	8654(3)	42(2)
O(29)	4962(5)	5023(5)	8604(3)	45(2)
C(49)	5666(8)	4577(9)	8589(4)	43(2)
C(50)	5276(9)	3395(8)	8501(4)	52(3)
C(51)	6130(10)	2880(9)	8529(6)	70(4)
C(52)	4179(10)	2836(9)	8379(5)	60(3)
O(30)	2796(5)	7748(5)	8014(3)	45(2)
O(31)	3960(6)	7539(7)	8841(3)	58(2)
C(53)	3296(9)	7990(10)	8554(5)	59(3)
C(54)	3100(10)	8852(10)	8900(6)	65(3)
C(55)	3689(14)	9188(14)	9482(8)	123(6)
C(56)	2293(12)	9319(12)	8600(7)	95(5)

Table A.3.2 Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Zr(1)-O(1)	2.041(6)	Zr(1)-O(5)	2.285(6)
Zr(1)-O(12)	2.120(7)	Zr(1)-O(4)	2.291(7)
Zr(1)-O(9)	2.172(7)	Zr(1)-C(5)	2.624(10)
Zr(1)-O(10)	2.189(6)	Zr(1)-C(1)	2.658(10)
Zr(1)-O(6)	2.248(7)	Zr(1)-Zr(2)	3.4574(12)
Zr(1)-O(7)	2.272(7)	Zr(2)-O(2)	2.022(6)

Zr(2)-O(1)	2.138(6)	O(13)-C(19)	1.455(10)
Zr(2)-O(12)	2.193(6)	C(17)-C(18)	1.515(16)
Zr(2)-O(11)	2.201(7)	C(18)-C(19)	1.541(14)
Zr(2)-O(14)	2.225(6)	O(14)-C(21)	1.269(10)
Zr(2)-O(16)	2.241(6)	O(15)-C(21)	1.252(11)
Zr(2)-O(30)	2.268(6)	C(21)-C(22)	1.481(15)
Zr(2)-O(13)	2.363(6)	C(22)-C(24)	1.319(15)
Zr(2)-Zr(3)	3.3749(12)	C(22)-C(23)	1.522(14)
Zr(3)-O(1)	2.097(6)	O(16)-C(25)	1.263(11)
Zr(3)-O(3)	2.102(6)	O(17)-C(25)	1.275(11)
Zr(3)-O(2)	2.140(6)	C(25)-C(26)	1.519(13)
Zr(3)-O(8)	2.157(6)	C(26)-C(27)	1.367(16)
Zr(3)-O(20)	2.161(6)	C(26)-C(28)	1.446(15)
Zr(3)-O(18)	2.173(7)	O(18)-C(29)	1.268(11)
Zr(3)-O(17)	2.180(7)	O(19)-C(29)	1.285(12)
Zr(3)-Zr(4)	3.3614(12)	C(29)-C(30)	1.517(15)
Zr(4)-O(2)	2.028(5)	C(30)-C(31)	1.329(16)
Zr(4)-O(3)	2.124(6)	C(30)-C(32)	1.473(16)
Zr(4)-O(31)	2.177(6)	O(20)-C(33)	1.237(11)
Zr(4)-O(26)	2.184(6)	O(21)-C(33)	1.281(11)
Zr(4)-O(29)	2.216(7)	C(33)-C(34)	1.526(13)
Zr(4)-O(15)	2.248(7)	C(34)-C(36)	1.325(14)
Zr(4)-O(19)	2.252(7)	C(34)-C(35)	1.460(16)
Zr(4)-O(27)	2.368(7)	O(22)-C(37)	1.284(12)
Zr(4)-Zr(5)	3.4520(12)	O(23)-C(37)	1.265(11)
Zr(5)-O(3)	2.038(6)	C(37)-C(38)	1.501(14)
Zr(5)-O(26)	2.178(6)	C(38)-C(39)	1.364(16)
Zr(5)-O(28)	2.179(7)	C(38)-C(40)	1.468(16)
Zr(5)-O(21)	2.179(6)	O(24)-C(41)	1.313(19)
Zr(5)-O(25)	2.225(10)	O(25)-C(41)	1.224(17)
Zr(5)-O(23)	2.282(6)	C(41)-C(42)	1.52(2)
Zr(5)-O(22)	2.298(7)	C(42)-C(43)	1.27(3)
Zr(5)-O(24)	2.305(9)	C(42)-C(44)	1.49(2)
Zr(5)-C(37)	2.652(10)	O(26)-C(46)	1.449(11)
Zr(5)-C(41)	2.665(17)	O(27)-C(47)	1.33(2)
O(4)-C(1)	1.245(14)	O(27)-C(48)	1.412(12)
O(5)-C(1)	1.296(14)	C(45)-C(46)	1.54(2)
C(1)-C(2)	1.503(16)	C(47)-C(46)	1.44(2)
C(2)-C(3)	1.308(19)	O(28)-C(49)	1.286(11)
C(2)-C(4)	1.433(17)	O(29)-C(49)	1.266(11)
O(6)-C(5)	1.264(12)	C(49)-C(50)	1.498(14)
O(7)-C(5)	1.276(11)	C(50)-C(52)	1.353(15)
C(5)-C(6)	1.487(14)	C(50)-C(51)	1.497(16)
C(6)-C(8)	1.416(16)	O(30)-C(53)	1.255(11)
C(6)-C(7)	1.438(15)	O(31)-C(53)	1.306(12)
O(8)-C(9)	1.242(11)	C(53)-C(54)	1.512(15)
O(9)-C(9)	1.265(12)	C(54)-C(55)	1.377(19)
C(9)-C(10)	1.517(15)	C(54)-C(56)	1.473(17)
C(10)-C(11)	1.348(16)		
C(10)-C(12)	1.477(15)	O(1)-Zr(1)-O(12)	71.7(2)
O(10)-C(13)	1.232(10)	O(1)-Zr(1)-O(9)	82.3(2)
O(11)-C(13)	1.274(11)	O(12)-Zr(1)-O(9)	150.3(2)
C(13)-C(14)	1.517(14)	O(1)-Zr(1)-O(10)	81.2(2)
C(14)-C(16)	1.317(15)	O(12)-Zr(1)-O(10)	86.5(3)
C(14)-C(15)	1.498(14)	O(9)-Zr(1)-O(10)	75.3(3)
O(12)-C(18)	1.459(11)	O(1)-Zr(1)-O(6)	84.0(2)
O(13)-C(20)	1.444(11)	O(12)-Zr(1)-O(6)	112.9(3)

Appendice

O(9)-Zr(1)-O(6)	77.4(3)	O(2)-Zr(2)-O(16)	81.1(2)
O(10)-Zr(1)-O(6)	150.4(3)	O(1)-Zr(2)-O(16)	77.6(2)
O(1)-Zr(1)-O(7)	116.4(2)	O(12)-Zr(2)-O(16)	77.0(2)
O(12)-Zr(1)-O(7)	78.9(2)	O(11)-Zr(2)-O(16)	151.3(2)
O(9)-Zr(1)-O(7)	126.9(2)	O(14)-Zr(2)-O(16)	69.9(2)
O(10)-Zr(1)-O(7)	151.4(2)	O(2)-Zr(2)-O(30)	79.6(2)
O(6)-Zr(1)-O(7)	57.8(2)	O(1)-Zr(2)-O(30)	129.3(3)
O(1)-Zr(1)-O(5)	143.5(3)	O(12)-Zr(2)-O(30)	137.1(2)
O(12)-Zr(1)-O(5)	79.9(3)	O(11)-Zr(2)-O(30)	68.8(2)
O(9)-Zr(1)-O(5)	116.3(3)	O(14)-Zr(2)-O(30)	73.2(2)
O(10)-Zr(1)-O(5)	74.5(2)	O(16)-Zr(2)-O(30)	139.2(2)
O(6)-Zr(1)-O(5)	129.1(2)	O(2)-Zr(2)-O(13)	151.2(2)
O(7)-Zr(1)-O(5)	78.9(2)	O(1)-Zr(2)-O(13)	134.8(2)
O(1)-Zr(1)-O(4)	153.4(3)	O(12)-Zr(2)-O(13)	69.0(2)
O(12)-Zr(1)-O(4)	134.5(3)	O(11)-Zr(2)-O(13)	82.7(2)
O(9)-Zr(1)-O(4)	71.3(3)	O(14)-Zr(2)-O(13)	71.8(2)
O(10)-Zr(1)-O(4)	94.5(3)	O(16)-Zr(2)-O(13)	106.9(2)
O(6)-Zr(1)-O(4)	87.4(3)	O(30)-Zr(2)-O(13)	76.7(2)
O(7)-Zr(1)-O(4)	79.1(2)	O(2)-Zr(2)-Zr(3)	37.01(16)
O(5)-Zr(1)-O(4)	57.0(3)	O(1)-Zr(2)-Zr(3)	36.76(15)
O(1)-Zr(1)-C(5)	100.0(3)	O(12)-Zr(2)-Zr(3)	103.31(17)
O(12)-Zr(1)-C(5)	95.5(3)	O(11)-Zr(2)-Zr(3)	92.78(18)
O(9)-Zr(1)-C(5)	103.1(3)	O(14)-Zr(2)-Zr(3)	115.89(15)
O(10)-Zr(1)-C(5)	177.9(3)	O(16)-Zr(2)-Zr(3)	73.87(16)
O(6)-Zr(1)-C(5)	28.8(3)	O(30)-Zr(2)-Zr(3)	108.47(17)
O(7)-Zr(1)-C(5)	29.1(3)	O(13)-Zr(2)-Zr(3)	171.53(14)
O(5)-Zr(1)-C(5)	105.2(3)	O(2)-Zr(2)-Zr(1)	106.77(16)
O(4)-Zr(1)-C(5)	83.6(3)	O(1)-Zr(2)-Zr(1)	33.29(15)
O(1)-Zr(1)-C(1)	164.4(3)	O(12)-Zr(2)-Zr(1)	36.00(17)
O(12)-Zr(1)-C(1)	108.3(4)	O(11)-Zr(2)-Zr(1)	71.29(16)
O(9)-Zr(1)-C(1)	92.9(3)	O(14)-Zr(2)-Zr(1)	145.33(17)
O(10)-Zr(1)-C(1)	83.2(3)	O(16)-Zr(2)-Zr(1)	80.20(16)
O(6)-Zr(1)-C(1)	109.6(3)	O(30)-Zr(2)-Zr(1)	139.91(18)
O(7)-Zr(1)-C(1)	78.4(3)	O(13)-Zr(2)-Zr(1)	101.91(14)
O(5)-Zr(1)-C(1)	29.2(3)	Zr(3)-Zr(2)-Zr(1)	69.78(3)
O(4)-Zr(1)-C(1)	27.9(3)	O(1)-Zr(3)-O(3)	144.7(2)
C(5)-Zr(1)-C(1)	95.5(3)	O(1)-Zr(3)-O(2)	72.1(2)
O(1)-Zr(1)-Zr(2)	35.10(17)	O(3)-Zr(3)-O(2)	72.6(2)
O(12)-Zr(1)-Zr(2)	37.44(16)	O(1)-Zr(3)-O(8)	81.8(2)
O(9)-Zr(1)-Zr(2)	114.01(18)	O(3)-Zr(3)-O(8)	129.7(2)
O(10)-Zr(1)-Zr(2)	76.36(16)	O(2)-Zr(3)-O(8)	143.6(2)
O(6)-Zr(1)-Zr(2)	104.98(17)	O(1)-Zr(3)-O(20)	130.3(2)
O(7)-Zr(1)-Zr(2)	104.57(16)	O(3)-Zr(3)-O(20)	80.3(2)
O(5)-Zr(1)-Zr(2)	111.2(2)	O(2)-Zr(3)-O(20)	143.2(2)
O(4)-Zr(1)-Zr(2)	167.3(2)	O(8)-Zr(3)-O(20)	73.1(3)
C(5)-Zr(1)-Zr(2)	105.6(2)	O(1)-Zr(3)-O(18)	94.3(2)
C(1)-Zr(1)-Zr(2)	140.0(3)	O(3)-Zr(3)-O(18)	81.0(2)
O(2)-Zr(2)-O(1)	73.6(2)	O(2)-Zr(3)-O(18)	81.0(2)
O(2)-Zr(2)-O(12)	139.3(2)	O(8)-Zr(3)-O(18)	76.1(3)
O(1)-Zr(2)-O(12)	68.5(2)	O(20)-Zr(3)-O(18)	119.2(3)
O(2)-Zr(2)-O(11)	103.7(3)	O(1)-Zr(3)-O(17)	82.9(2)
O(1)-Zr(2)-O(11)	76.8(2)	O(3)-Zr(3)-O(17)	90.4(2)
O(12)-Zr(2)-O(11)	81.8(2)	O(2)-Zr(3)-O(17)	80.2(2)
O(2)-Zr(2)-O(14)	86.0(2)	O(8)-Zr(3)-O(17)	121.8(3)
O(1)-Zr(2)-O(14)	143.9(2)	O(20)-Zr(3)-O(17)	75.6(3)
O(12)-Zr(2)-O(14)	117.1(2)	O(18)-Zr(3)-O(17)	160.9(2)
O(11)-Zr(2)-O(14)	138.1(2)	O(1)-Zr(3)-Zr(4)	107.20(16)

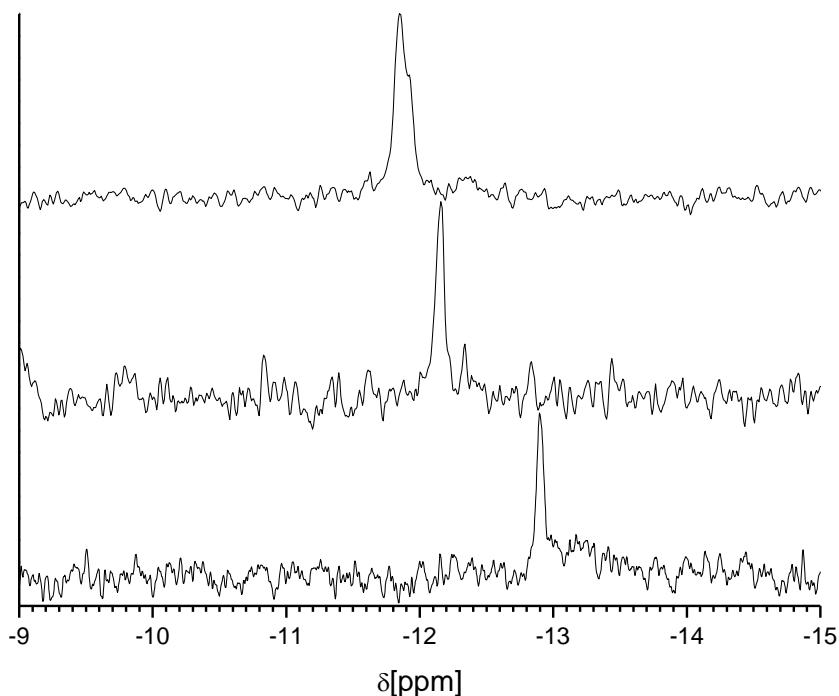
O(3)-Zr(3)-Zr(4)	37.53(16)	O(27)-Zr(4)-Zr(5)	102.15(16)
O(2)-Zr(3)-Zr(4)	35.13(15)	Zr(3)-Zr(4)-Zr(5)	69.99(3)
O(8)-Zr(3)-Zr(4)	152.1(2)	O(3)-Zr(5)-O(26)	71.5(2)
O(20)-Zr(3)-Zr(4)	115.06(16)	O(3)-Zr(5)-O(28)	85.4(2)
O(18)-Zr(3)-Zr(4)	76.91(18)	O(26)-Zr(5)-O(28)	83.8(2)
O(17)-Zr(3)-Zr(4)	85.86(16)	O(3)-Zr(5)-O(21)	82.2(2)
O(1)-Zr(3)-Zr(2)	37.60(16)	O(26)-Zr(5)-O(21)	147.3(3)
O(3)-Zr(3)-Zr(2)	107.08(16)	O(28)-Zr(5)-O(21)	75.0(3)
O(2)-Zr(3)-Zr(2)	34.67(15)	O(3)-Zr(5)-O(25)	107.9(3)
O(8)-Zr(3)-Zr(2)	116.74(18)	O(26)-Zr(5)-O(25)	79.7(3)
O(20)-Zr(3)-Zr(2)	151.3(2)	O(28)-Zr(5)-O(25)	153.9(4)
O(18)-Zr(3)-Zr(2)	89.47(18)	O(21)-Zr(5)-O(25)	127.9(4)
O(17)-Zr(3)-Zr(2)	76.70(17)	O(3)-Zr(5)-O(23)	147.1(2)
Zr(4)-Zr(3)-Zr(2)	69.78(3)	O(26)-Zr(5)-O(23)	78.8(2)
O(2)-Zr(4)-O(3)	74.4(2)	O(28)-Zr(5)-O(23)	77.5(2)
O(2)-Zr(4)-O(31)	85.2(2)	O(21)-Zr(5)-O(23)	119.2(2)
O(3)-Zr(4)-O(31)	143.5(3)	O(25)-Zr(5)-O(23)	79.6(3)
O(2)-Zr(4)-O(26)	140.4(2)	O(3)-Zr(5)-O(22)	153.7(3)
O(3)-Zr(4)-O(26)	69.8(2)	O(26)-Zr(5)-O(22)	134.8(2)
O(31)-Zr(4)-O(26)	114.7(2)	O(28)-Zr(5)-O(22)	96.2(3)
O(2)-Zr(4)-O(29)	106.8(2)	O(21)-Zr(5)-O(22)	73.0(3)
O(3)-Zr(4)-O(29)	78.2(2)	O(25)-Zr(5)-O(22)	81.7(3)
O(31)-Zr(4)-O(29)	137.5(3)	O(23)-Zr(5)-O(22)	57.4(2)
O(26)-Zr(4)-O(29)	82.0(2)	O(3)-Zr(5)-O(24)	85.6(3)
O(2)-Zr(4)-O(15)	80.3(2)	O(26)-Zr(5)-O(24)	121.1(3)
O(3)-Zr(4)-O(15)	129.0(3)	O(28)-Zr(5)-O(24)	148.8(3)
O(31)-Zr(4)-O(15)	74.7(3)	O(21)-Zr(5)-O(24)	74.2(3)
O(26)-Zr(4)-O(15)	136.4(2)	O(25)-Zr(5)-O(24)	56.6(4)
O(29)-Zr(4)-O(15)	67.8(3)	O(23)-Zr(5)-O(24)	122.7(3)
O(2)-Zr(4)-O(19)	81.6(2)	O(22)-Zr(5)-O(24)	79.6(3)
O(3)-Zr(4)-O(19)	76.8(2)	O(3)-Zr(5)-C(37)	172.1(3)
O(31)-Zr(4)-O(19)	70.4(3)	O(26)-Zr(5)-C(37)	106.6(3)
O(26)-Zr(4)-O(19)	74.5(2)	O(28)-Zr(5)-C(37)	86.8(3)
O(29)-Zr(4)-O(19)	150.3(2)	O(21)-Zr(5)-C(37)	96.8(3)
O(15)-Zr(4)-O(19)	141.7(3)	O(25)-Zr(5)-C(37)	78.9(4)
O(2)-Zr(4)-O(27)	150.3(2)	O(23)-Zr(5)-C(37)	28.5(3)
O(3)-Zr(4)-O(27)	134.8(2)	O(22)-Zr(5)-C(37)	28.9(3)
O(31)-Zr(4)-O(27)	72.4(3)	O(24)-Zr(5)-C(37)	101.8(3)
O(26)-Zr(4)-O(27)	68.6(2)	O(3)-Zr(5)-C(41)	98.7(4)
O(29)-Zr(4)-O(27)	79.2(3)	O(26)-Zr(5)-C(41)	100.6(4)
O(15)-Zr(4)-O(27)	75.2(3)	O(28)-Zr(5)-C(41)	174.7(4)
O(19)-Zr(4)-O(27)	107.9(3)	O(21)-Zr(5)-C(41)	102.1(5)
O(2)-Zr(4)-Zr(3)	37.39(16)	O(25)-Zr(5)-C(41)	27.1(4)
O(3)-Zr(4)-Zr(3)	37.07(15)	O(23)-Zr(5)-C(41)	100.4(4)
O(31)-Zr(4)-Zr(3)	115.89(18)	O(22)-Zr(5)-C(41)	78.7(4)
O(26)-Zr(4)-Zr(3)	104.71(16)	O(24)-Zr(5)-C(41)	29.5(4)
O(29)-Zr(4)-Zr(3)	94.80(17)	C(37)-Zr(5)-C(41)	89.2(4)
O(15)-Zr(4)-Zr(3)	108.36(18)	O(3)-Zr(5)-Zr(4)	34.76(17)
O(19)-Zr(4)-Zr(3)	74.42(17)	O(26)-Zr(5)-Zr(4)	37.73(15)
O(27)-Zr(4)-Zr(3)	171.48(17)	O(28)-Zr(5)-Zr(4)	76.80(17)
O(2)-Zr(4)-Zr(5)	107.38(16)	O(21)-Zr(5)-Zr(4)	111.83(18)
O(3)-Zr(4)-Zr(5)	33.16(15)	O(25)-Zr(5)-Zr(4)	101.1(2)
O(31)-Zr(4)-Zr(5)	144.7(2)	O(23)-Zr(5)-Zr(4)	113.00(16)
O(26)-Zr(4)-Zr(5)	37.61(15)	O(22)-Zr(5)-Zr(4)	169.6(2)
O(29)-Zr(4)-Zr(5)	71.43(17)	O(24)-Zr(5)-Zr(4)	110.4(2)
O(15)-Zr(4)-Zr(5)	138.9(2)	C(37)-Zr(5)-Zr(4)	141.4(2)
O(19)-Zr(4)-Zr(5)	78.86(17)	C(41)-Zr(5)-Zr(4)	108.4(3)

Appendice

Zr(1)-O(1)-Zr(3)	141.6(3)	C(21)-O(14)-Zr(2)	134.0(6)
Zr(1)-O(1)-Zr(2)	111.6(3)	C(21)-O(15)-Zr(4)	141.4(7)
Zr(3)-O(1)-Zr(2)	105.6(2)	O(15)-C(21)-O(14)	125.2(10)
Zr(2)-O(2)-Zr(4)	144.1(3)	O(15)-C(21)-C(22)	118.5(9)
Zr(2)-O(2)-Zr(3)	108.3(2)	O(14)-C(21)-C(22)	116.2(9)
Zr(4)-O(2)-Zr(3)	107.5(2)	C(24)-C(22)-C(21)	118.1(10)
Zr(5)-O(3)-Zr(3)	141.5(3)	C(24)-C(22)-C(23)	124.7(12)
Zr(5)-O(3)-Zr(4)	112.1(3)	C(21)-C(22)-C(23)	117.0(9)
Zr(3)-O(3)-Zr(4)	105.4(2)	C(25)-O(16)-Zr(2)	132.2(6)
C(1)-O(4)-Zr(1)	92.7(6)	C(25)-O(17)-Zr(3)	130.9(6)
C(1)-O(5)-Zr(1)	91.6(6)	O(16)-C(25)-O(17)	125.7(9)
O(4)-C(1)-O(5)	118.6(9)	O(16)-C(25)-C(26)	116.8(9)
O(4)-C(1)-C(2)	119.3(12)	O(17)-C(25)-C(26)	117.5(8)
O(5)-C(1)-C(2)	122.1(12)	C(27)-C(26)-C(28)	124.3(11)
O(4)-C(1)-Zr(1)	59.4(5)	C(27)-C(26)-C(25)	119.1(11)
O(5)-C(1)-Zr(1)	59.3(5)	C(28)-C(26)-C(25)	116.6(10)
C(2)-C(1)-Zr(1)	176.5(9)	C(29)-O(18)-Zr(3)	131.4(7)
C(3)-C(2)-C(4)	129.8(15)	C(29)-O(19)-Zr(4)	131.1(6)
C(3)-C(2)-C(1)	113.3(14)	O(18)-C(29)-O(19)	125.5(10)
C(4)-C(2)-C(1)	116.9(12)	O(18)-C(29)-C(30)	116.2(10)
C(5)-O(6)-Zr(1)	92.4(6)	O(19)-C(29)-C(30)	118.3(9)
C(5)-O(7)-Zr(1)	90.9(6)	C(31)-C(30)-C(32)	121.9(12)
O(6)-C(5)-O(7)	118.7(9)	C(31)-C(30)-C(29)	120.9(11)
O(6)-C(5)-C(6)	121.6(9)	C(32)-C(30)-C(29)	117.1(10)
O(7)-C(5)-C(6)	119.7(10)	C(33)-O(20)-Zr(3)	140.5(6)
O(6)-C(5)-Zr(1)	58.9(5)	C(33)-O(21)-Zr(5)	135.2(6)
O(7)-C(5)-Zr(1)	60.0(5)	O(20)-C(33)-O(21)	125.3(9)
C(6)-C(5)-Zr(1)	176.0(7)	O(20)-C(33)-C(34)	118.4(9)
C(8)-C(6)-C(7)	124.1(11)	O(21)-C(33)-C(34)	116.4(9)
C(8)-C(6)-C(5)	119.4(10)	C(36)-C(34)-C(35)	125.2(10)
C(7)-C(6)-C(5)	116.6(11)	C(36)-C(34)-C(33)	118.4(10)
C(9)-O(8)-Zr(3)	140.5(7)	C(35)-C(34)-C(33)	116.4(10)
C(9)-O(9)-Zr(1)	138.1(6)	C(37)-O(22)-Zr(5)	91.0(6)
O(8)-C(9)-O(9)	125.9(10)	C(37)-O(23)-Zr(5)	92.3(6)
O(8)-C(9)-C(10)	115.7(10)	O(23)-C(37)-O(22)	119.3(9)
O(9)-C(9)-C(10)	118.4(8)	O(23)-C(37)-C(38)	119.4(10)
C(11)-C(10)-C(12)	126.5(12)	O(22)-C(37)-C(38)	121.2(10)
C(11)-C(10)-C(9)	117.5(10)	O(23)-C(37)-Zr(5)	59.3(5)
C(12)-C(10)-C(9)	115.9(10)	O(22)-C(37)-Zr(5)	60.0(5)
C(13)-O(10)-Zr(1)	127.7(6)	C(38)-C(37)-Zr(5)	175.6(8)
C(13)-O(11)-Zr(2)	133.8(6)	C(39)-C(38)-C(40)	124.9(11)
O(10)-C(13)-O(11)	126.2(9)	C(39)-C(38)-C(37)	117.2(11)
O(10)-C(13)-C(14)	118.0(9)	C(40)-C(38)-C(37)	117.9(10)
O(11)-C(13)-C(14)	115.8(9)	C(41)-O(24)-Zr(5)	90.6(9)
C(16)-C(14)-C(15)	121.9(11)	C(41)-O(25)-Zr(5)	96.9(12)
C(16)-C(14)-C(13)	119.6(10)	O(25)-C(41)-O(24)	115.8(16)
C(15)-C(14)-C(13)	118.5(10)	O(25)-C(41)-C(42)	131.7(18)
C(18)-O(12)-Zr(1)	130.4(5)	O(24)-C(41)-C(42)	112.5(15)
C(18)-O(12)-Zr(2)	122.6(5)	O(25)-C(41)-Zr(5)	56.0(9)
Zr(1)-O(12)-Zr(2)	106.6(3)	O(24)-C(41)-Zr(5)	59.9(8)
C(20)-O(13)-C(19)	111.1(7)	C(42)-C(41)-Zr(5)	171.6(13)
C(20)-O(13)-Zr(2)	129.2(5)	C(43)-C(42)-C(44)	128(2)
C(19)-O(13)-Zr(2)	116.0(5)	C(43)-C(42)-C(41)	126(2)
O(12)-C(18)-C(17)	110.6(8)	C(44)-C(42)-C(41)	105.4(16)
O(12)-C(18)-C(19)	104.1(8)	C(46)-O(26)-Zr(5)	130.3(5)
C(17)-C(18)-C(19)	112.8(9)	C(46)-O(26)-Zr(4)	123.4(5)
O(13)-C(19)-C(18)	106.7(7)	Zr(5)-O(26)-Zr(4)	104.7(2)

C(47)-O(27)-C(48)	111.5(12)	C(52)-C(50)-C(51)	122.4(11)
C(47)-O(27)-Zr(4)	117.0(11)	C(52)-C(50)-C(49)	119.6(11)
C(48)-O(27)-Zr(4)	129.0(6)	C(51)-C(50)-C(49)	117.9(10)
O(27)-C(47)-C(46)	118.8(18)	C(53)-O(30)-Zr(2)	140.2(6)
C(47)-C(46)-O(26)	109.3(12)	C(53)-O(31)-Zr(4)	134.5(6)
C(47)-C(46)-C(45)	109.6(14)	O(30)-C(53)-O(31)	124.7(9)
O(26)-C(46)-C(45)	111.5(11)	O(30)-C(53)-C(54)	117.6(10)
C(49)-O(28)-Zr(5)	128.9(6)	O(31)-C(53)-C(54)	117.7(9)
C(49)-O(29)-Zr(4)	136.5(7)	C(55)-C(54)-C(56)	121.9(14)
O(29)-C(49)-O(28)	124.1(10)	C(55)-C(54)-C(53)	119.3(13)
O(29)-C(49)-C(50)	118.7(9)	C(56)-C(54)-C(53)	118.8(12)
O(28)-C(49)-C(50)	117.2(9)		

A.4 SPETTRI NMR ACQUISITI SU FF17 (TABELLA 4.5)



A.3 – Spettri ^{31}P -NMR di FF17. Dall'alto verso il basso: riprecipitato da lavaggio con acqua dell'olio ottenuto da evaporazione della miscela di reazione (spettro acquisito in DMF); miscela di reazione (CH_3CN); precipitato dal refluxo (spettro acquisito in DMF).

A.5 TABELLA DELLE PROVE DI SOLUBILITÀ

Solvente (indice di polarità)	Zr ₁₂	metil-p-tolilsolfone	TBAPW ₉	Zr ₆
Eptano (0.0)	ins.	ins	-	-
Cicloesano (0.2)	ins.	ins.	ins.	-
Toluene (2.4)	sol.	sol.	ins.	sol.
Di-Etil Etere (2.8)	sol.	sol.	ins.	sol.
2-Propanolo (3.9)	ins.	sol.	-	ins.
n-Butanolo (4.0)	-	sol.	-	sol.
Tetraidrofurano (4.0)	sol.	sol.	-	-
Cloroformio (4.1)	sol.	sol.	-	sol.
Etil Acetato (4.4)	sol.	sol.	ins.	-
Acetone (5.1)	sol.	sol.	-	sol.
Etanolo (5.2)	sol.	sol.	ins.	-
Acetonitrile (5.8)	sol.	sol.	sol.	sol.
Acqua (9.0)	ins.	ins.	ins.	ins.

ins. = insolubile ; sol. = solubile ; - dato non disponibile

BIBLIOGRAFIA

- Acerete, R.; Hammer, C. F.; Baker, L.C.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5384
- Albinati A.; Faccini F.; Gross S.; Kickelbick G.; Rizzato S.; Venzo, A. *Inorg chem*, **2007**, *46*, 3459
- Anastas, P.T.; Warner, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**
- Anastas, P.T.; Warner, J.C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686-694
- Bäckvall, J.E., *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**
- Ballistreri, F.B.; Bonchio, M.; Conte, V.; De Conciliis, M.A.; Di Furia, F.; Tomaselli, G.A.; Toscano, R.M. *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4475
- Bartis, J.; Dankova, M.; Lessmann J.J.; Luo, Q.H.; Horrocks, W. DeW. Jr.; Francesconi, L.C., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1042
- Bassil, B.S.; Dickman, M.H.; Kortz, U., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2394
- Bassil, B.S.; Mal, S.S.; Dickman, M.H.; Kortz, U.; Oelrich, H.; Walder, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6696
- Bauer, M.; Bertagnolli, H., *Bunsen-Magazin*, **2007**, *9*, 216
- 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
- Boglio, C.; Lenoble, G.; Duhayon, C.; Hasenknopf, B.; Thouvenot, R.; Zhang, C.; Howell, R.C.; Burton-Pye, B.P.; Francesconi, L.C.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M.; Afonso, C.; Tabet, J.C., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1389
- Bonchio, M.; Campestrini, S.; Conte, V.; Di Furia, F.; Moro, S. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12363
- Bonchio, M.; Licini, G.; Modena, G.; Bortolini, O.; Moro, S.; Nugent, W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6258–6268 (a)
- Bonchio, M.; Licini, G.; Mantovani, S.; Modena, G.; Nugent, W.A., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1326 (b)
- Bortolini, O.; Campestrini, S.; Conte, V.; Di Furia, F.; Modena, G. *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 5721
- Bortolini O., Conte V., *Mass Spectrometry Reviews*, **2006**, *25*, 724-740
- Bösing, M.; Loose, I.; Pohlmann, H.; Krebs, B., *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1232

- Boyle, T.J.; Ottley, L.A.; Rodriguez, M.A. *Polyhedron*, **2005**, *24*, 1727–1738
- Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Elsevier Science, San Diego (USA), **1989**
- Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*; Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC: Norwich, **2001**
- Canny, J.; Tize, A.; Thouvenot, R.B.; Hervé, G.; *Inorganic Chemistry*, **1986**, *25*, 2114
- Carlone, C. *Phys. Rev. B*, **1992**, *45*, 2079
- Carraro, M.; Modugno, G.; Sartorel, A.; Scorrano, G.; Bonchio, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *34*, 5164
- Carraro, M.; Fiorani, G.; Mognon, L.; Caneva, F.; Gardan, M.; Maccato, C.; Bonchio, M., *Chem. Eur. J.* **2012**, DOI: 10.1002/chem.201201849
- Chen, O.; Zubietta, J., *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *114*, 107
- Chen, L.; Li, L.; Liu, B.; Xue, G.; Hu, H.; Fu, F.; Wang, J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, *12*, 1035
- Contant, R., *Inorg. Synth.*, **1990**, *27*, 71
- Conte, V.; Di Furia, F.; Modena, G. *Organic Peroxides*, Ando, W. Ed.; John Wiley & Sons, Chichester, **1992**, cap. 11.2, pp 559
- Curci, R.; Modena, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1964**, *94*, 1257
- Curran, M.D.; Gedris, T.E.; Stiegman, A. E. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1604-1612
- Dawson, B., *Acta Crystallogr.*, **1953**, *6*, 113
- Demazeau, G. *J. Mater. Sci.*, **2008**, *43*, 2104-2114
- Dengel, A.C.; Griffith, W.P. *Polyhedron*, **1989**, *8*, 1371
- Di Furia, F.; Modena, G., *Pure Appl. Chem.*, **1982**, *54*, 1853
- Di Furia, F.; Modena, G., *Rev. Chem. Intermed.*, **1985**, *6*, 51
- Doeuff, S.; Dromzee, Y.; Taulelle, F.; Sanchez, C. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4439
- Dolbecq, A.; Compain, J.-D.; Mialane, P.; Marrot, J.; Rivière, E.; Sécheresse, F., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 3371
- Faccini, F. *Sintesi e caratterizzazione di oxoclusters di metalli di transizione e loro incorporazione in materiali di natura polimerica*, **2005**, Tesi di Laurea Specialistica, Facoltà di farmacia, Università degli Studi di Padova

- Faccioli, F.; Brandt, J.; Beltrame, G.; Carraro, M.; Gross, S. in preparazione
- Fang, X.; Hill, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3877
- Filowitz, M.; Ho, R.K.C.; Klemperer, W.G.; Shum, W., *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 93
- Gaunt, A. J.; May, I.; Collison, D.; Holman, K. T.; Pope, M. T., *J. Mol. Struct.*, **2003**, *656*, 101
- Glusker, J.P.; Trueblood, K.N., *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, New York, **1985**
- Graziola, F.; Girardi, F.; Bauer, M.; Bertagnolli, H.; Di Maggio, R.; Gross, S. *Polymer*, **2008**, *49*, 4332
- Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, **1984** Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford
- Griffith, W.P.; Wickins, T.D. *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 176, 397
- Gross, S.; Kickelbick, G.; Puchberger, M.; Schubert, U. *Monatshefte für Chemie*, **2003**, *134*, 1053
- Gross, S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15853-15861
- Gross, S.; Bauer, M., *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 4026
- Guillerm, V.; Gross, S.; Serre, C.; Devic, T.; Bauer, M.; Férey, G. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 767
- Haines, A.H. *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*, vol. 1, **1985**, e vol 2, **1988**, della serie Best Synthetic Methods; Academic Press, London
- Hartman-Thompson, C. Editor, *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*; Springer: Midland, **2011**
- Hill, C. L.; Prosser-McCharta, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407
- Hubert-Pfalzgraf, L.G. *New J. Chem.*, **1995**, *19*, 727
- Hubert-Pfalzgraf, L.G. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180* (Pt. 2)
- Hubert-Pfalzgraf, L.G.; Liliane, G. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 3113
- Illingworth, J.W.; Keggin, J.F., *J. Chem. Soc.*, **1935**, 575
- Ishii, Y.; Yamawaki, K.; Ura, T.; Yamada, H., *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 3587
- Jeannin, Y.P.; *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 51
- Judeinstein, P.; Deprun, C.; Nadjo, L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 1991

Kholdeeva, O. A.; Maksimov, G. M.; Maksimovskaya, R. I.; Vanina, M. P.; Trubitsina, T. A.; Naumov, D. Yu.; Kolesov, B. A.; Antonova, N. S.; Carbo, J. J.; Poblet, J. M., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7224

Kickelbick, G.; Schubert, U. *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 473

Kickelbick, G.; Wiede, P.; Schubert U. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 1-7

Kickelbick, G.; Feth, M. P.; Bertagnolli, H.; Puchberger, M.; Holzinger, D.; Gross, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3892–3898

Kickelbick, G. *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization and Applications*, WHC Wiley, Weinheim, **2006**

Klemperer, W.G.; *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 71

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

Kogler, F.R.; Jupa, M.; Puchberger, M.; Schubert, U. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3133-3138

Kortz, U.; Savelieff, M.G.; Bassil, B.S.; Keita, B.; Nadjo, L., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 783

Kozhevnikov, I. V., *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 171

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

Lane, B. S.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457

Lipscomb, W.N., *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 132

Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Progress in Solid State Chemistry* **1988** *18*, 259

Maksimchuk, N.V.; Melgunov, M.S.; Mrowiec-Białoń, J.; Jarzēbski, A.B.; Kholdeeva, O.A., *J. Catal.*, **2005**, *235*, 175

Mal, S.S.; Kortz, U., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3777

Mal, S.S.; Nsouli, N.H.; Carraro, M.; Sartorel, A.; Scorrano, G.; Oelrich, H.; Walder, L.; Bonchio, M.; Kortz, M., *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 7

Maratini, F. *Studio, sintesi e caratterizzazione di complessi di metalli di transizione con leganti bifunzionali allo zolfo* **2010**, Tesi di Laurea Magistrale, Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova

- Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J.; Ciabrini, J.P.; Fournier, M. *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2916
- Mayer, C.R.; Thouvenot, R. *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 7
- Meneghetti, F.; Wendel, E.; Mascotto, S.; Smarsley, B.M.; Tondello, E.; Bertagnolli, H.; Gross, S. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, *12*, 1639
- Mizuno, N.; Nozaki, C.; Kiyoto, I.; Misono, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9267 (a)
- Mizuno, N.; Misono, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199 (b)
- Mizuno, N.; Seki, Y.; Nishiyama, Y.; Kiyoto, I.; Misono, M., *J. Catal.*, **1999**, *184*, 550
- Mizuno, N.; Yamaguchi, K.; Kamata, K., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1944
- Mizuno, N.; Kamata, K.; Uchida, S.; Yamaguch, K., *Modern heterogeneous oxidation catalysis-design, reactions and characterization*, Ed.: Mizuno, N., Wiley-VCH, Weinheim, p. 185, **2009**
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic & Coordination Compound*, **1986** 4th Edition, Wiley Interscience Edition, New York
- Nozaki, C.; Kiyoto, I.; Minai, Y.; Misono, M.; Mizuno, N., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5724
- Pope, M.T.; Müller, A., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York, **1983**
- Pope, M.T.; Müller, A. *Polyoxometalate Chemistry. From Topology via Self-Assembly to Applications*; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, **2001**
- Puchberger, M.; Kogler, F.R.; Jupa, M.; Gross, S.; Fric, H.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3283
- Raman, C. V.; Krishnan, K. S., *Nature*, **1928**, *122*, 169
- Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R. *Spectrochimica Acta*, **1975**, *32A*, 587
- Sadakane, M; Steckhan, E., *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219-237
- Schmidt, R.; Pausewang, G.; Massa, W. *Z. Anorg. Chem.*, **1986**, *24*, 57
- Schubert, U.; Hüsing, N. *Synthesis of inorganic materials*, Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**
- Schubert U. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 730–737

- Schubert U. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 575-582
- Sheldon, R.A.; Arends, I.W.C.E.; Dijkstra, A., *Catal. Today*, **2000**, *57*, 157
- Sliem, M. A.; Schmidt, D. A.; Bétard, A.; Kalidindi, S. B.; Gross, S.; Havenith-Newen, M.; Devi, A.; Fischer, R.A. *Chem. Mater.*, 2012
- Smith, B.J.; Patrick, V.A., *Aus. J. Chem.*, **2004**, *57*, 261
- Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Table and Charts, 3rd Edition*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **2001**
- Somiya, S.; Roy, R. *Bull. Mater. Sci.*, **2000**, *23*, 453-460
- Stanciu, C.; Jones, M. E.; Fanwick, P. E.; Abu-Omar, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12400-12401
- Stout, G.H.; Jensen, L.H., *X-ray structure determination: a practical guide*, 2th Edition, John Wiley & Sons, New York, **1989**
- Tarafder, M.T.H.; Miah, M.A.L., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2265
- Tarafder, M.T.H.; Khan, A.R., *Polyhedron*, **1991**, *10*, 973
- Tezé, A.; Hervé, G. ; Finke, R.G. ; Lyon, D.K. , *Inorg. Synth.*, **1990**, *27*, 71-96
- Trimmel, G. *Anorganische-organische Hybridmaterialen unter Verwendung organisch modifizierter Metallalkoxide zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien*, **2000**, Tesi di Dottorato, Technischen Universität Wien, Vienna (Austria)
- Trimmel, G.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Schubert, U. *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 401
- Vaartstra, B.A.; Streib, W.E.; Caulton, K.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8593-8595
- Venturello, C.; Alneri, E.; Ricci, M., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 3831
- Vogel, A.I. *Vogel's Textbook Of Macro And SemiMicro Qualitative Inorganic Analysis*, 5th Ed. revised by Svehla, G. (**1979**), Longman, London
- Walther, P.; Puchberger, F.; Kogler, F.R.; Schwarz, K.; Schubert, U. *Phys. Chem. Chem Phys.* **2009**, *11*, 3640-3647
- Wang, J.P.; Duan, X.Y. ; Du, X.D. ; Niu, J.Y., *Crys. Grow. Des.*, **2006**, *6*, 2266
- Wang, J.P.; Yan, Q.X.; Du, X.D.; Duan, X.Y.; Niu, J.Y., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 2701
- Weinstock, I.A., *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 113

-
- Whittingham, M. S.; Guo, J.-D.; Chen, R.; Chirayil, T.; Janauer G.; Zavalij, P. *Solid State Ionics*, **1995**, *75*, 257-268
- Wu, Q.; Li, Y.; Wang, Y.; Wang, B.; Zhang, Z.; Clérac, R., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48* 1606
- Yamaguchi, S.; Kikukawa, Y.; Tsuchida, K.; Nakagawa, Y.; Uehara, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8502
- Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Campana, C. F.; Hill, C. L., *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4208
- Zhang, X.; Anderson, T. M.; Chen, Q.; Hill, C. L., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 418
- Zhang, C. ; Howell, R.C.; Luo, Q.H. ; Fieselmann, H.L.; Todaro, L.J.; Francesconi, L.C., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3569
- Zhang, H.; Li, Y.; Lu, Y.; Clérac, R.; Zhang, Z.; Wu, Q.; Feng, X.; Wang, E. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10889

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare in questa sede tutti coloro che hanno contribuito a questo lavoro di tesi e gli enti e le istituzioni che mi hanno permesso di svolgerlo nelle migliori condizioni possibili.

In particolare vorrei manifestare la mia riconoscenza alla Dott.ssa Silvia Rizzato del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Milano, la quale ha effettuato le analisi XRD su cristallo singolo ed è stata sempre molto disponibile a chiarire ogni mio dubbio. Mi si consenta poi di ringraziare in modo particolare il Prof. Matthias Bauer della Technischen Universität di Kaiserslauten, che mi ha seguito durante la mia prima trasferta al DESY di Amburgo ed ha effettuato gran parte dell'elaborazione dei dati EXAFS che costituiscono una parte importante dell'attività sperimentale condotta. Un ringraziamento va senza dubbio anche al Prof. Danilo Pedron del Dipartimento di Scienze Chimiche (DISC) dell'università di Padova, che si è reso disponibile ad effettuare le misure di spettroscopia Raman. Voglio anche ricordare il prezioso aiuto del Prof. Pandolfo del DISC, che ha messo a disposizione il forno per le reazioni condotte in condizioni idro- e solvotermali.

I would like to acknowledge the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013), for the funding received for this research. In particular I would like to thank Dr. Roman Chernikov and Dr. Edmund Welter for the technical support at beamline C, DORIS III (DESY) and Herr Manfred Spiwek for the management of the chemical laboratory at HASYLAB.

Alla lista delle persone a cui devo una parte importante della riuscita di questo lavoro di tesi si aggiunge indubbiamente il mio correlatore Dott. Mauro Carraro, che mi ha incoraggiato e stimolato a tentare nuove vie di sintesi nei momenti in cui i risultati scarseggiavano, e i cui interventi, soprattutto nelle ultime settimane dell'internato di tesi, sono sempre stati puntuali e provvidenziali. Un'altra persona a cui debbo molto dal punto di vista professionale e umano durante il mio periodo di tesi passato al Dipartimento di Chimica dell'Università di Padova è senza dubbio la mia relattrice, Dott. Silvia Gross, che, nonostante le sue assenze per motivi di lavoro, mi ha fatto comprendere quale sia il vero significato delle parole professionalità e cooperazione in una professione importante quale è oggi quella del chimico.

Abbandonando solo per un attimo il contegno che richiede il contesto in cui questi ringraziamenti sono inseriti, permettetemi solo di citare tutte le persone (dottorandi, borsisti, laureandi) che in vario modo mi sono stati vicini in questi mesi e con cui ho condiviso gioie e insuccessi. In particolare vorrei ringraziare Erika, Paolo, Gabriele, Stefano e Giulia del gruppo di Silvia Gross e Gloria e Antonio del gruppo di ricerca di cui fa parte Mauro Carraro. Una menzione particolare meritano tutti i miei compagni (e amici) di corso e gli amici dei collegi Granzotto e Laurentianum, con cui ho condiviso i più bei cinque anni della mia vita. Citandovi uno ad uno rischerei

di fare delle dimenticanze, quindi, cari amici, vogliate scusarmi se mi limito a rivolgermi solamente un collettivo immenso grazie.

Il periodo di crescita umana e professionale che ha caratterizzato questi miei anni di studi e di esperienze di vita passati a Padova, non sarebbe stato nemmeno immaginabile senza il supporto materiale e morale dei miei genitori Antonio e Bruna. A loro sono riconoscente per le parole di conforto nei momenti di difficoltà e per l'orgoglio che hanno sempre dimostrato verso i propri figli. A questo proposito non posso fare a meno di ringraziare mio fratello Flavio, che è stato per me di esempio durante la mia carriera universitaria e che mi ha sempre spronato a impegnarmi al massimo per arrivare ai migliori risultati. A lui e a sua moglie Angela devo uno dei regali più belli che sia capitato alla mia famiglia in questi anni: la mia nipotina Cecilia, la cui intelligenza e il cui sorriso mi hanno fatto comprendere quasi per incanto ciò che avevo letto senza quasi prestare attenzione sulla maglietta di un amico, durante una delle tante serate spensierate passate in compagnia a Padova: "Non abbiamo ricevuto in eredità la terra dai nostri padri, ma in prestito dai nostri figli". Nel fare mia questa massima, non posso altro che concludere augurandomi ed augurando a tutti i giovani amici che come me finiranno presto il loro percorso di studi di adoperarsi affinché in futuro tutti i bambini come Cecilia possano godere di questo meraviglioso mondo che noi oggi diamo troppo spesso per scontato.