

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi, caratterizzazione e reattività di  
nuovi cluster eterometallici Rh-Au

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Guido Bussoli

**RELATORE**

**Chiar.ma Prof.ssa** Cristina Femoni

**CORRELATORE**

**Dott.ssa** Silvia Ruggieri

---

**Anno Accademico 2016-2017**

---



## ABSTRACT

Durante il mio progetto di tesi mi sono occupato di cluster carbonilici eterometallici di rodio.

Ho investigato la reattività di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  con due diversi sali di  $\text{Au}^{3+}$ , variando i rapporti stechiometrici, provando solventi diversi e sfruttando l'atmosfera controllata di CO per le sintesi, e sia quella inerte di  $\text{N}_2$  sia quella controllata di  $\text{H}_2$  per lo studio della reattività. Lo scopo preposto inizialmente era quello di ottimizzare la sintesi di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  e, successivamente, tentare di sintetizzare nuovi cluster Rh-Au. Per quanto riguarda la reattività con  $[\text{AuCl}_4]^-$  sono riuscito a riprodurre il cluster di interesse e ad ottenerne uno nuovo avente la stessa struttura ma carica differente,  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$ . Parallelamente mi sono occupato della reattività con  $[\text{AuBr}_4]^-$ , riuscendo a sintetizzare il cluster  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$ . Successivamente mi sono dedicato allo studio della reattività, ponendo in atmosfere diverse il composto  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ . Ho ottenuto due nuovi cluster,  $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}]^{3-}$  e  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ . Tutti i composti sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia IR e diffrazione ai raggi X su cristallo singolo. Su  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$  ho anche effettuato un'analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

The topic of my thesis was focused on the synthesis of heterometallic Rh clusters stabilized by carbonyl ligands.

I studied the reactivity of  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  with two different  $\text{Au}^{3+}$  salts, by changing the reaction conditions. Indeed, in order to obtain  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  and new Rh-Au clusters, I employed different stoichiometric ratios, solvents and atmospheres ( $\text{N}_2$  or CO). As for reactivity with  $[\text{AuCl}_4]^-$  I obtained  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  and a new cluster with the same structure but different charge,  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$ . As far as the reactivity with  $[\text{AuBr}_4]^-$  is concerned, I successfully synthesized a new compound  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$ . At the same time, I investigated the reactivity of  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  in two different atmospheres,  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$ . I isolated two new clusters  $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}]^{3-}$  and  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ . Each compound has been characterized by IR spectroscopy and single crystal X-ray diffractometry. Finally, I conducted  $^1\text{H-NMR}$  analysis on  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ .



# SOMMARIO

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>1</b>
<b>2. STATO DELL'ARTE</b>	<b>4</b>
<b>3. SCOPO DEL LAVORO</b>	<b>13</b>
<b>4. RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>14</b>
4.1 Sintesi dei reagenti	14
4.2 Sintesi e riproducibilità di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$	17
4.3 Reattività di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con $[\text{AuCl}_4]^-$	17
4.4 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$	27
4.5 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$	29
4.6 Reattività di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con $[\text{AuBr}_4]^-$	31
4.7 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$	33
4.8 Reattività di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ in atmosfera di $\text{N}_2$ e di $\text{H}_2$	34
4.9 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}]^{3-}$	38
4.10 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$	40
<b>5. CONCLUSIONI</b>	<b>43</b>
<b>6. PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>44</b>
6.1 Sintesi di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	45
6.2 Sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$	46
6.3 Sintesi di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_6$	47
6.4 Sintesi di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_5$	48
6.5 Sintesi di $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}][\text{NEt}_4]_2$	49
6.6 Sintesi di $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}][\text{NEt}_4]_3$	50
6.7 Sintesi di $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}][\text{NEt}_4]_2$	51
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>52</b>



# 1. INTRODUZIONE

I cluster metallo-carbonilici sono molecole o ioni molecolari costituiti da due o più atomi metallici tenuti insieme, prevalentemente o interamente, da legami metallo-metallo,<sup>[1]</sup> e da un guscio esterno, composto da molecole leganti di CO, che ha la funzione di stabilizzare il nucleo metallico.<sup>[2]</sup> I metalli, generalmente, si trovano in un basso stato di ossidazione, che può anche essere negativo.

Le molecole in grado di stabilizzare i cluster metallici sono varie ma il monossido di carbonio è uno dei leganti più efficaci perché ha la possibilità di legarsi sia tramite una donazione  $\sigma$ , agendo quindi come base di Lewis, sia tramite l'accettazione di densità elettronica dal metallo sui propri orbitali vuoti di antilegame tramite legami  $\pi$  (retrodonazione), agendo quindi come acido di Lewis. La presenza contemporanea sia della donazione  $\sigma$  sia della retrodonazione  $\pi$  è la ragione per la quale il monossido di carbonio è un legante molto forte e, di conseguenza, ne giustifica la posizione alla fine della serie spettrochimica. Il CO, inoltre, è un legante piccolo e con scarso ingombro sterico in grado di coordinare il metallo sia in posizione terminale, che a ponte doppio, che a ponte triplo.

Gli elettroni degli atomi metallici vengono sommati a quelli derivanti dai leganti e da eventuali cariche negative per costituire gli elettroni di valenza del cluster (CVE), i quali riempiono gli orbitali molecolari di valenza del cluster (CVMO). Si può quindi affermare che il numero di molecole leganti che si coordinano al metallo non sia casuale. In generale, a parità di geometria dello scheletro metallico, i cluster obbediscono a regole di conteggio elettronico per cui presentano lo stesso numero di CVE, indipendentemente dal tipo di metallo, dal numero di leganti carbonilici e dalla carica del cluster.<sup>[3, 4]</sup> Sono però ormai noti diversi composti, soprattutto ad alta nuclearità (con un numero di atomi metallici superiore a circa 10-12), che non seguono rigorosamente queste regole.<sup>[5]</sup>

L'esistenza di questi composti presentanti più di uno stato redox è giustificata da alcuni fattori; tra questi vi è la progressiva scomparsa del gap HOMO-LUMO al crescere della nuclearità del cluster, dovuta al fatto che il numero di interazioni M-M supera quello delle M-CO incrementando il rapporto tra atomi metallici interstiziali e atomi metallici in superficie. Sperimentalmente questa differenza è osservabile tramite una diminuzione

delle differenze di potenziale da 1-1,5 V, per le coppie redox nei cluster a nuclearità 2-20, a 0,20-0,30 V per quelle nei composti a nuclearità 20-40.

Ci sono altre motivazioni in grado di spiegare l'anomalia del conteggio elettronico: un guscio compatto di leganti al fine di evitare la condensazione del cluster allo stato ossidato, la presenza di eteroatomi di post-transizione per rafforzare il cuore metallico ed impedirne la decomposizione allo stato ridotto e, infine, la presenza di un orbitale non legante o debolmente antilegante all'interno del gap HOMO-LUMO, in grado sia di accettare sia di donare densità elettronica senza però far perdere stabilità al cluster. Perché sia giustificata la presenza di cluster multivalenti è necessario che almeno due dei fattori precedentemente elencati coesistano.

I cluster possono essere sintetizzati fondamentalmente in quattro modi: <sup>[6]</sup>

#### 1. Carbonilazione diretta (o riduttiva)

La carbonilazione diretta consiste nella reazione tra la polvere molto fine del metallo e il monossido di carbonio, ma funziona soltanto per il nichel e il ferro. Gli altri metallo-carbonili sono ottenuti per carbonilazione riduttiva, ovvero per reazione tra un sale del metallo in questione, il monossido di carbonio e un agente riducente. Queste reazioni, di solito, portano alla formazione di metallo-carbonili neutri, come ad esempio Ni(CO)<sub>4</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Cr(CO)<sub>6</sub>, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> e Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>.

#### 2. Metodi termici

La reazione più semplice per la preparazione di cluster metallo-carbonilici tramite metodo termico è basata su una decarbonilazione parziale per riscaldamento di un cluster precursore, a minore nuclearità, seguita da una condensazione delle risultanti specie insature con la formazione di nuovi legami metallo-metallo.

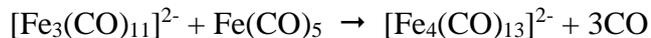


In alcuni casi la rimozione di leganti CO dal precursore porta soltanto ad un riarrangiamento intermolecolare del cluster, senza aumento di nuclearità.

### 3. Metodi “redox”

La riduzione di un cluster spesso comporta la rottura di legami metallo-metallo o perdita di CO come conseguenza di elettroni addizionati in un orbitale di antilegame. In alternativa l’aggiunta di agenti riducenti, come ad esempio i metalli alcalini, può portare alla sostituzione di un legante CO da parte di due cariche negative. La riduzione e la perdita del CO possono anche essere causate dallo ione OH<sup>-</sup>; le specie insature risultanti possono subire un processo di condensazione che porta a cluster con nuclearità più elevata.

L’ossidazione di un cluster con reagenti non coordinanti, come gli ioni tropilio o tetrafluoroborato, può portare alla formazione di nuovi legami metallo-metallo, con o senza perdita di CO. Usando ossidanti coordinanti le reazioni sono più complesse. La reazione di metallo-carbonili con sali o complessi metallici può anche portare a cluster bimetallici per “*condensazione redox*”. [7] Fu Paolo Chini, uno dei più grandi pionieri della chimica dei cluster carbonilici, a coniare questo termine per caratterizzare quei tipi di reazione in cui un cluster si forma a partire da due precursori in stato di ossidazione differente.



La condensazione redox è probabilmente la procedura più semplice per la sintesi di cluster metallo-carbonilici ad alta nuclearità. A volte uno dei reagenti, in particolare l’ossidante, può essere un sale o un complesso metallico, o un composto di un gruppo principale. In questo modo si possono preparare cluster omometallici, bimetallici ed eterometallici.

### 4. Altri metodi chimicamente indotti

Una volta formati, i cluster metallo-carbonilici possono essere modificati in vari modi e possono quindi essere utilizzati per la preparazione di nuove specie. A parte l’uso di acidi, basi, ossidanti e riducenti, si possono impiegare sia nucleofili anionici, sia nucleofili neutri; queste specie possono addizionarsi al cluster, o degradarlo, o addirittura provocare la condensazione formando specie a nuclearità più alta. L’addizione nucleofila, molto spesso seguita dalla rimozione di frammenti ML<sub>x</sub>, è la reazione più frequente. In questo modo cluster metallo-carbonilici a nuclearità alta sono degradati a specie più piccole.

## 2. STATO DELL'ARTE

Durante il mio progetto di tesi mi sono occupato di sintesi, caratterizzazione e reattività di cluster carbonilici bimetallici di rodio.

I cluster carbonilici di rodio sono studiati ormai da molti decenni e in letteratura sono noti numerosissimi esempi di questi composti sia a bassa nuclearità <sup>[8]</sup> (fino a circa sei atomi di metallo), che a media, che ad alta nuclearità. Grazie all'alta energia di legame M-M, infatti, <sup>[9]</sup> il rodio permette di ottenere specie molecolari omometalliche ad alta nuclearità, il cui esempio più rilevante ad oggi è il cluster  $[\text{Rh}_{33}(\text{CO})_{47}]^{5-}$  <sup>[10]</sup> rappresentato in Figura 1.

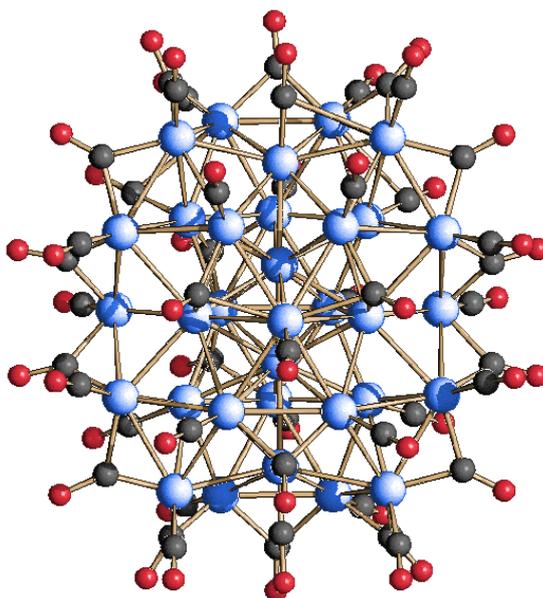


Figura 1. Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{33}(\text{CO})_{47}]^{5-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Tra i cluster di rodio, oltre ad esistere numerose specie omometalliche, sono noti anche esempi di composti a media e alta nuclearità contenenti eteroatomi quali C, <sup>[11]</sup> N, <sup>[12]</sup> P, <sup>[13, 14]</sup> S, <sup>[15]</sup> As, <sup>[16]</sup> Sn, <sup>[17]</sup> Sb, <sup>[18, 19, 20]</sup> Bi <sup>[21]</sup> e Ge, <sup>[20, 22, 23]</sup> e cluster bimetallici. <sup>[24]</sup>

Per introdurre al meglio il mio progetto di tesi, che si è incentrato sui cluster Rh-Au, accennerò, in questa sezione, sia a cluster eteroatomici Rh-Sn, Rh-Sb, Rh-Bi, Rh-Ge e Rh-Au noti in letteratura o comunque già sintetizzati e caratterizzati dal gruppo di ricerca, sia a cluster eteroatomici M-Au (M = metallo di transizione). <sup>[25]</sup>

Per quanto riguarda i sistemi di cluster eteroatomici sopra elencati si è scoperto che esistono strutture ricorrenti che, con ogni probabilità, godono di una particolare stabilità. Queste strutture si basano su una gabbia icosaedrica di atomi di rodio centrata dall'eteroatomo e coordinata da ventisette molecole di monossido di carbonio, che danno origine ai composti  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , <sup>[17]</sup>  $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , <sup>[18, 19]</sup>  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  <sup>[21]</sup> e  $[\text{Rh}_{12}\text{Ge}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  <sup>[23]</sup> (Figura 2). Oltre alle strutture su cui si basano, questi composti sono accomunati anche dalle vie sintetiche per ottenerli.

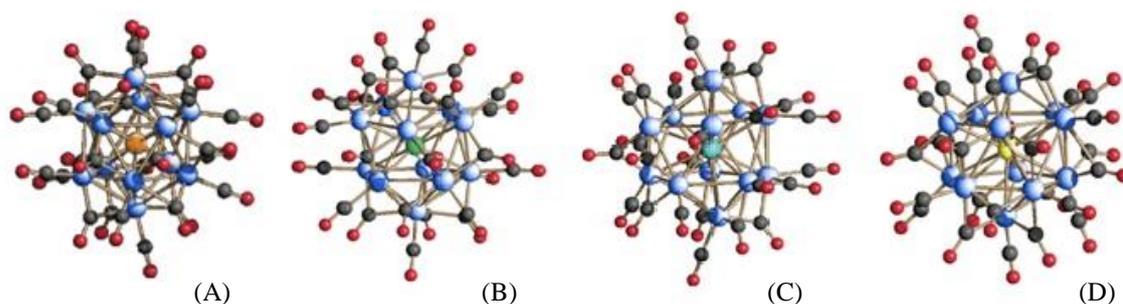


Figura 2. (A) Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , (B) Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , (C) Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , (D) Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{12}\text{Ge}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso, gli atomi di stagno in arancione, gli atomi di antimonio in verde, gli atomi di bismuto in azzurro, gli atomi di germanio in giallo.

Il cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  viene sintetizzato a partire dal precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , <sup>[26]</sup> il quale viene fatto reagire con  $\text{SnCl}_2$  in acetonitrile, in atmosfera inerte di  $\text{N}_2$ , a  $25^\circ\text{C}$ , per quattro giorni, con un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Sn}^{2+}$  di 1:0,75. Ulteriori aggiunte di  $\text{SnCl}_2$  hanno portato alla formazione di nuovi composti quali  $[\text{Rh}_{12}\text{SnCl}_2(\text{CO})_{23}]^{4-}$  in atmosfera inerte di  $\text{N}_2$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{RhCl})(\text{CO})_{27}]^{4-}$  in atmosfera di  $\text{CO}$ . <sup>[17]</sup> Si è inoltre osservato che, scaldando  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  a  $80^\circ\text{C}$  sempre in atmosfera inerte di  $\text{N}_2$ , si ottengono due specie coordinativamente ed elettronicamente insature,  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  (Figura 3), per perdita di uno o due leganti carbonilici. <sup>[27]</sup> L'insaturazione è dovuta al fatto che per una geometria icosaedrica della gabbia metallica sono previsti 170 CVE, ed effettivamente  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  rispetta tale regola, mentre i due composti generati per perdita di uno o due leganti carbonilici hanno, rispettivamente, 168 e 166 CVE. Una volta che  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  vengono messi in atmosfera di  $\text{CO}$  si riforma il cluster stabilizzato da ventisette molecole di monossido di carbonio.

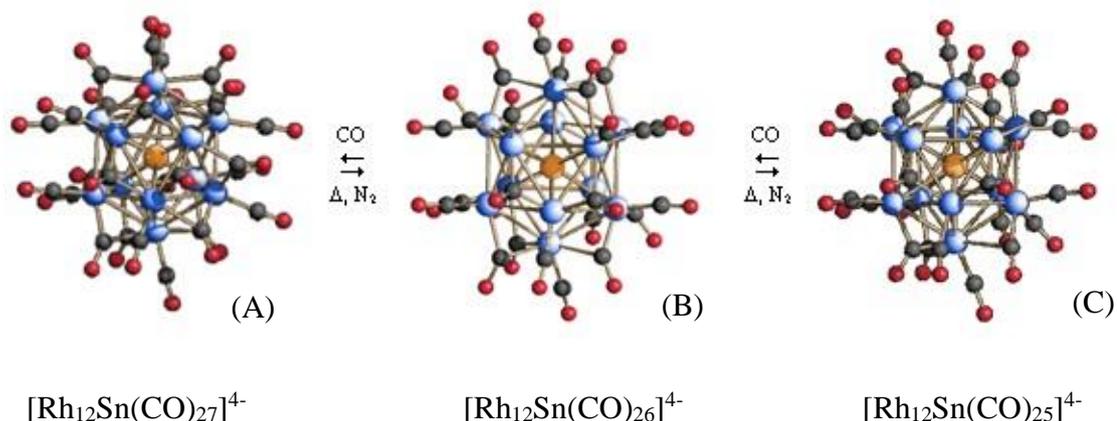


Figura 3. (A) Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , (B) Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$ , (C) Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di stagno in arancione, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , come  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , viene sintetizzato partendo da  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  solubilizzato in acetonitrile e fatto reagire, in questo caso, con  $\text{SbCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$  e in atmosfera di monossido di carbonio. Il rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$  è, come nella sintesi precedente, di 1:0,75 e il tempo di cui la reazione ha bisogno per avvenire completamente si limita a qualche ora. Questo composto era stato ottenuto anche all'inizio degli anni Ottanta dal gruppo di ricerca di Vidal, con una sintesi che prevedeva di far reagire una soluzione di  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  con trifenilantimonio e benzoato di cesio, in una miscela di tetraetilenglicole/etere dimetilico, in atmosfera di  $\text{H}_2/\text{CO}$  (1:1) a circa 400 atm, per tre ore a  $160^\circ\text{C}$ . Effettuando invece la sintesi tra  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  e  $\text{SbCl}_3$  in rapporto stechiometrico 1:0,8 in acetone e in atmosfera di  $\text{N}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ , si ottiene un composto avente sempre gabbia icosaedrica ma coordinativamente ed elettronicamente insaturo, ossia  $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{4-}$  [19] (Figura 4A).

Continuando invece le aggiunte di  $\text{SbCl}_3$  a  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in acetonitrile, in atmosfera controllata di CO fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$  di 1:1,75 è stato possibile ottenere  $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$  [20] (Figura 4B).

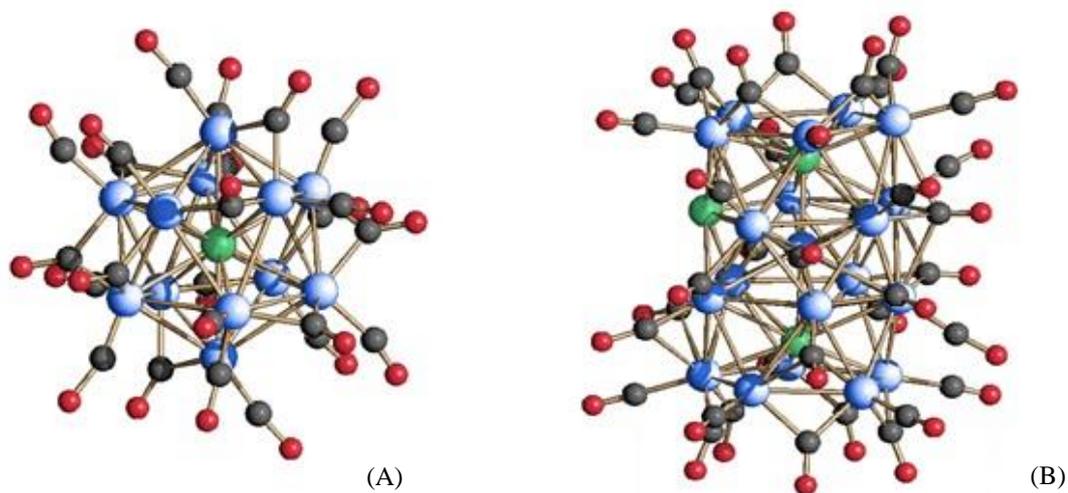


Figura 4. (A) Struttura molecolare di  $[Rh_{12}Sb(CO)_{24}]^{4+}$ , (B) Struttura molecolare di  $[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}]^{3-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di antimonio in verde, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Analogamente ai precedenti composti, è possibile sintetizzare anche  $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}]^{3-}$  partendo da una soluzione di  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  in acetonitrile e facendola reagire con una sospensione di  $BiCl_3$  in atmosfera di  $N_2$ , a 25°C e con un rapporto stechiometrico  $Rh_7:Bi^{3+}$  di 1:0,75. A questo composto, in atmosfera indifferentemente di  $N_2$  o di  $CO$ , è stato aggiunto altro  $BiCl_3$  arrivando ad un rapporto stechiometrico  $Rh_{12}Bi:Bi^{3+}$  di 1:1 e sono stati ottenuti due nuovi cluster  $[(Rh_{12}Bi(CO)_{26})_2Bi]^{5-}$  (Figura 5A) e  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}]^{3-}$  [21] (Figura 5B). Aumentando ancora la quantità di  $BiCl_3$  aggiunto, fino ad arrivare ad un rapporto stechiometrico di  $Rh_{12}Bi:Bi^{3+}$  di 1:1,5 è stato possibile ottenere  $[Rh_{17}Bi_3(CO)_{33}]^{4-}$  [21] (Figura 6).

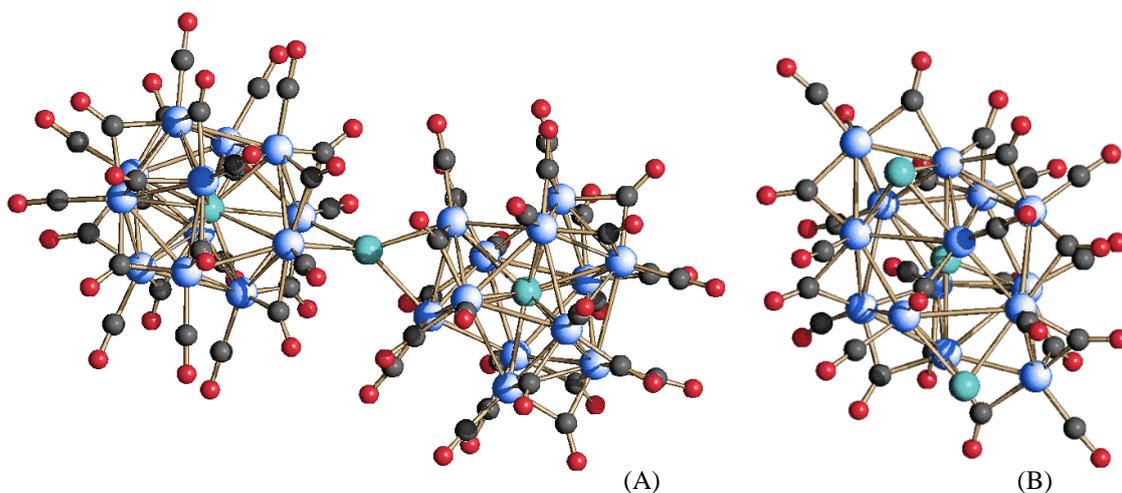


Figura 5. (A) Struttura molecolare di  $[(Rh_{12}Bi(CO)_{26})_2Bi]^{5-}$ , (B) Struttura molecolare di  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}]^{3-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di bismuto in azzurro, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

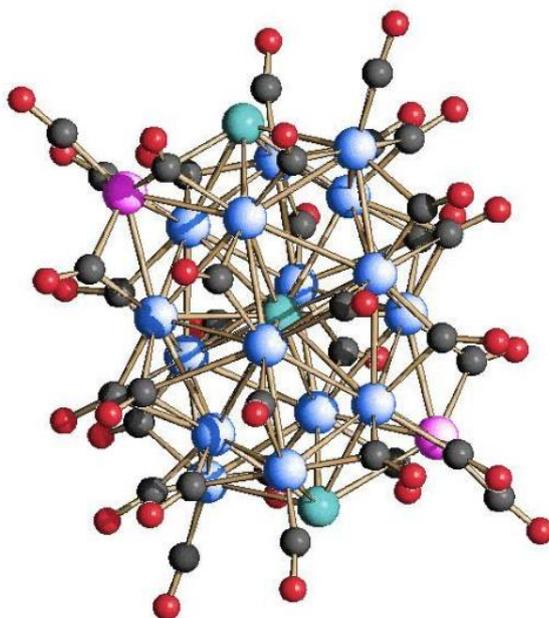


Figura 6. Struttura molecolare di  $[Rh_{17}Bi_3(CO)_{33}]^{4+}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di rodio disordinati su due posizioni in rosa, gli atomi di bismuto in azzurro, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Per quanto riguarda i cluster Rh-Ge, la strada che ha portato alla sintesi di  $[Rh_{12}Ge(CO)_{27}]^{4+}$  non è stata semplice come quelle dei composti simili precedentemente citati. Facendo reagire  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  con  $GeCl_4$  in atmosfera inerte di  $N_2$ , in acetonitrile e raggiungendo un rapporto stechiometrico  $Rh_7:Ge^{4+}$  di 1:0,7, si ottengono cluster omometallici di rodio già noti. Aumentando la quantità di  $GeCl_4$  e raggiungendo quindi un rapporto stechiometrico  $Rh_7:Ge^{4+}$  di 1:1,7 si è ottenuto invece un nuovo cluster eteroatomico,  $[Rh_{14}Ge_2(CO)_{30}]^{2-}$  [20] (Figura 7A). La struttura del nuovo composto non è basata su una gabbia metallica icosaedrica e ciò ha portato a pensare che il Ge fosse un elemento troppo piccolo per poter risiedere in una cavità avente tale geometria. Ulteriori indagini sulla chimica di questi cluster ha portato però ad una confutazione di quanto inizialmente ipotizzato. Innanzitutto si è scoperto che, facendo reagire  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  con sali di  $Ge^{2+}$  e non  $Ge^{4+}$ , si ottiene una nuova specie  $[Rh_{13}Ge(CO)_{25}]^{3-}$  [23] (Figura 7B), di cui non si era avuta traccia nella reazione con  $Ge^{4+}$ , anch'essa basata non su una struttura icosaedrica ma cubica centrata. Inoltre, se posto in atmosfera di CO, questo composto subisce un riarrangiamento sia chimico che strutturale che porta alla formazione del cluster icosaedrico  $[Rh_{12}Ge(CO)_{27}]^{4+}$ .

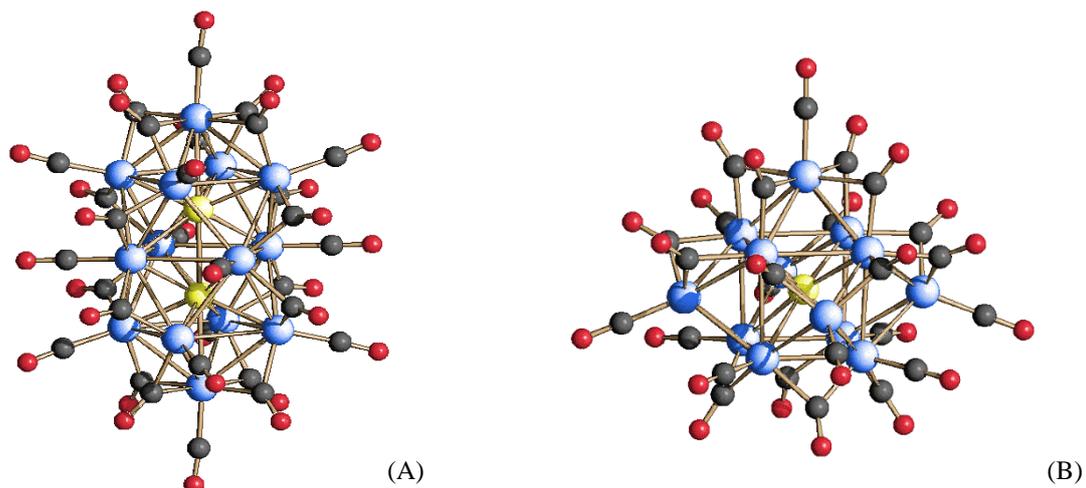


Figura 7. (A) Struttura molecolare di  $[Rh_{14}Ge_2(CO)_{30}]^{2-}$ , (B) Struttura molecolare di  $[Rh_{13}Ge(CO)_{25}]^{3-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di germanio in giallo, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Sono noti in letteratura anche numerosi cluster eterometallici M-Au, <sup>[25]</sup> aventi strutture molto differenti tra di loro, la maggior parte dei quali è stata sintetizzata tra gli anni Ottanta e Novanta.

Le strategie sintetiche per ottenere questi composti si sono basate su complessi di Au sia in stato di ossidazione +1 che in stato di ossidazione +3. Il comportamento dell'oro nei diversi stati di ossidazione è però molto diverso. Aggiungendo ad un cluster omo- o bimetallico un complesso di  $Au^+$  che abbia leganti forti (ad esempio un legante fosfinico) si osserva infatti una semplice addizione del complesso stesso sulla superficie metallica (Figura 8). Di fatto avviene una reazione tra un acido di Lewis soft, rappresentato dal complesso di  $Au^+$ , e una base di Lewis soft, rappresentata dal cluster.

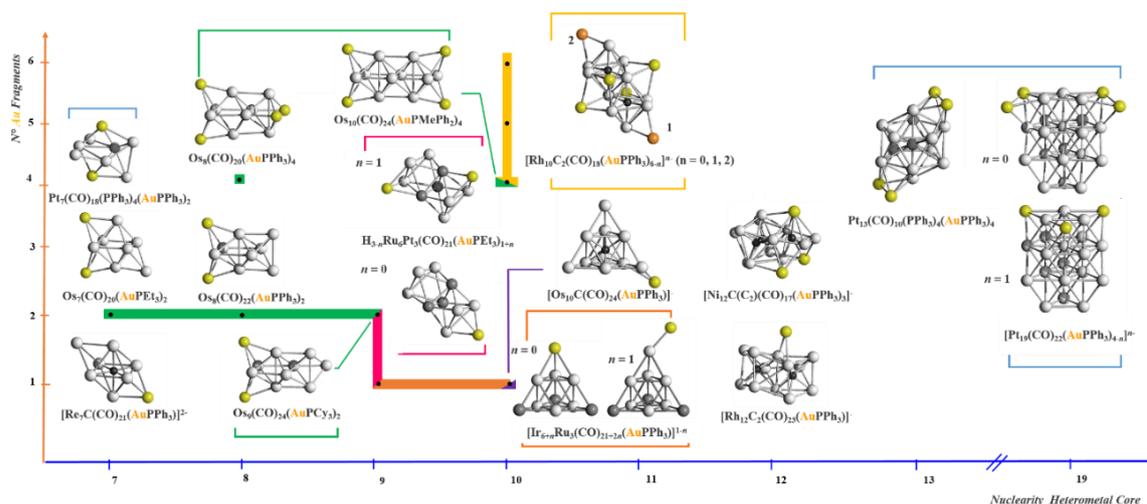


Figura 8. Scheletri metallici di cluster M-Au cappati dal frammento di oro. Gli atomi di oro sono rappresentati in giallo.

I complessi di Au<sup>+</sup> più utilizzati sono quelli con fosfine sia alchiliche che ariliche aventi come controione o un alogenuro (prevalentemente Cl<sup>-</sup>) o ioni non coordinanti come [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> o [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Recentemente è stata studiata anche la possibilità di ottenere cluster aventi come leganti complessi oro carbenici nella forma Au-NHC. Nonostante questa tendenza generale sono noti anche casi in cui la coordinazione del frammento [AuL]<sup>+</sup> genera un riarrangiamento dello scheletro metallico. La stabilità del cluster è riscontrata particolarmente con i metalli della seconda o terza serie di transizione poiché il legame M-M è molto forte. Per quanto riguarda i metalli della prima serie di transizione, in particolare per Co e Ni, è comune l'utilizzo di carburi o nitruri per stabilizzare la struttura del nucleo metallico. Oltre ai casi elencati precedentemente si può verificare una variazione nella struttura anche nel caso in cui il frammento aggiunto sia bidentato. In questi casi, è anche possibile ottenere specie dimeriche in cui l'oro si trova a fare da ponte tra le due unità cluster (Figura 9).

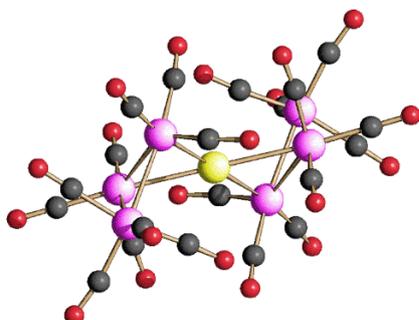


Figura 9. Struttura molecolare di  $[\{HOS_3(CO)_{10}\}_2Au]$ . Gli atomi di osmio sono rappresentati in rosa, gli atomi di oro in giallo, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Utilizzando composti di Au(I) con leganti deboli, come alogenuri o solfuri, o composti di Au(III), è invece possibile ottenere cluster in cui l'oro viene inglobato all'interno del cluster metallico dopo essersi formalmente ridotto allo stato di ossidazione 0. In letteratura sono noti principalmente composti di Au-Fe, Au-Pd e Au-Ni sintetizzati in questo modo, mentre non sono noti cluster bimetallici Au-Pt e Au-Rh. La loro sintesi si basa sul processo della condensazione redox, precedentemente citato. In questi casi è evidente come l'oro, una volta entrato nella gabbia metallica, abbia la tendenza a legarsi ad altri atomi di oro, grazie al noto fenomeno di aurofilicità, [28, 29] formando cluster interni di Au incapsulati in gabbie formate dal metallo del cluster precursore (Figura 10).

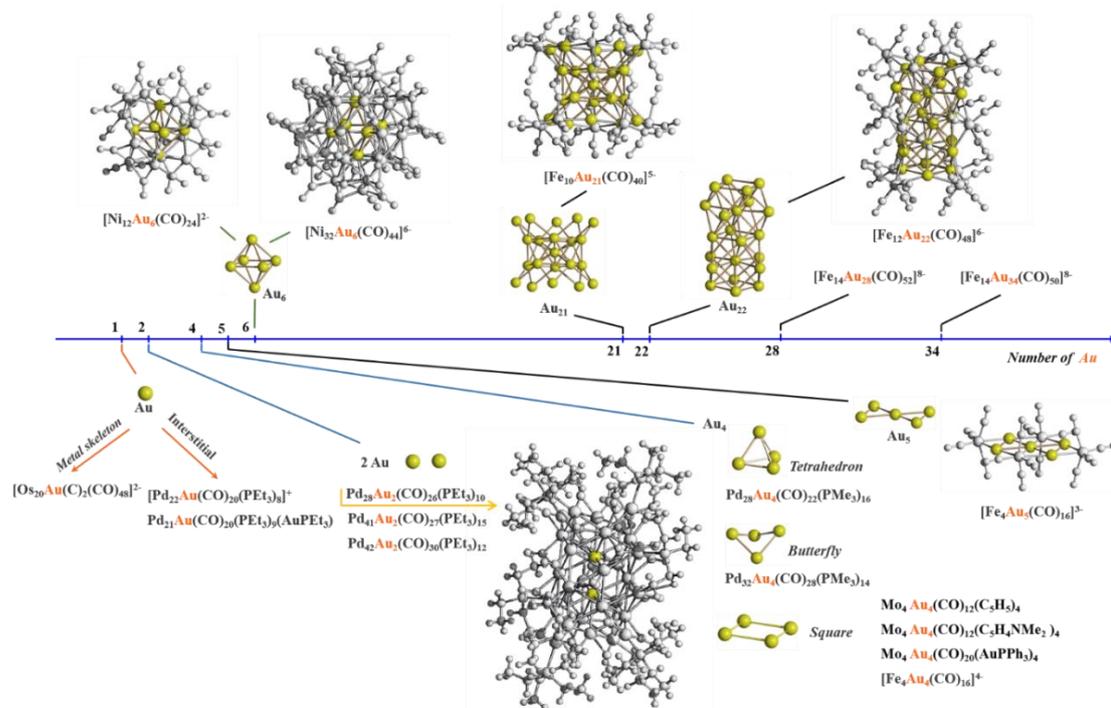
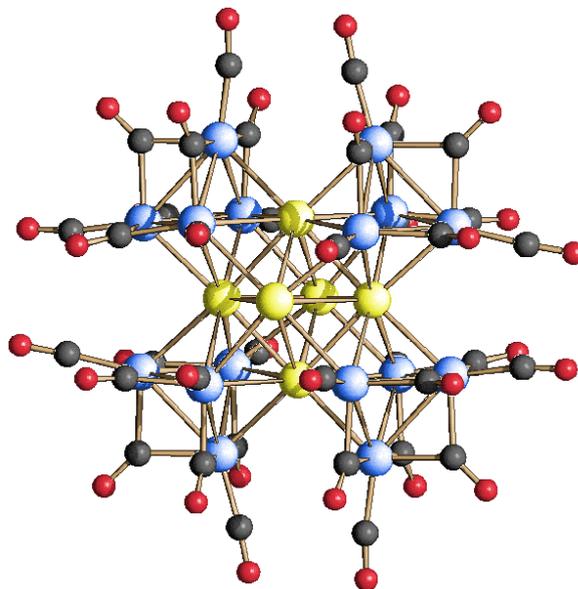


Figura 10. Scheletri metallici di cluster contenenti oro all'interno della gabbia metallica. Gli atomi di oro sono rappresentati in giallo.

Vista appunto l'assenza in letteratura di cluster Au-Rh con atomi di Au interstiziali, nel gruppo di ricerca in cui ho svolto il periodo di tesi, si è deciso di investigare questa chimica.

La reazione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  con un sale di Au(III), in particolare con  $[\text{AuCl}_4]^-$ , ha portato all'isolamento del cluster eterometallico Au-Rh avente formula  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ <sup>[30]</sup> (Figura 11).



*Figura 11. Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, quelli di oro in giallo, quelli di carbonio in grigio, quelli di ossigeno in rosso.*

### 3. SCOPO DEL LAVORO

Lo scopo del mio progetto di tesi è consistito nel trovare una sintesi riproducibile per il cluster  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  e, in caso di successo, svolgere sul composto prove di reattività.

A  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  sono stati aggiunti due sali differenti di oro,  $[\text{AuCl}_4]^-$  e  $[\text{AuBr}_4]^-$ , al fine di verificare l'eventuale differenza nei percorsi di reazione. Non sono stati provati sali di Au(I) in quanto già sperimentati in un precedente lavoro di tesi. <sup>[30]</sup>

Le reazioni sono state condotte sempre o in atmosfera inerte di  $\text{N}_2$  o controllata di CO. Sono stati inoltre variati i rapporti stechiometrici dei sali di oro per verificare la possibilità di ottenere specie diverse.

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

La sintesi di cluster di rodio prevede di far avvenire una reazione di ossidazione sul cluster precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  per ottenere specie a nuclearità più elevata. Questo cluster viene però ottenuto per riduzione di un altro composto precursore  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  <sup>[31]</sup> con KOH in atmosfera controllata di CO.

Per prima cosa è stato preparato  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  che, una volta ottenuto, è stato fatto reagire con i sali contenenti oro.

### 4.1 Sintesi dei reagenti

#### ▪ Sintesi di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$

La sintesi di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  è nota ormai da cinquant'anni, è semplice e riproducibile, nonostante il notevole ingombro dell'apparecchiatura necessaria a realizzarla (Figura 12).

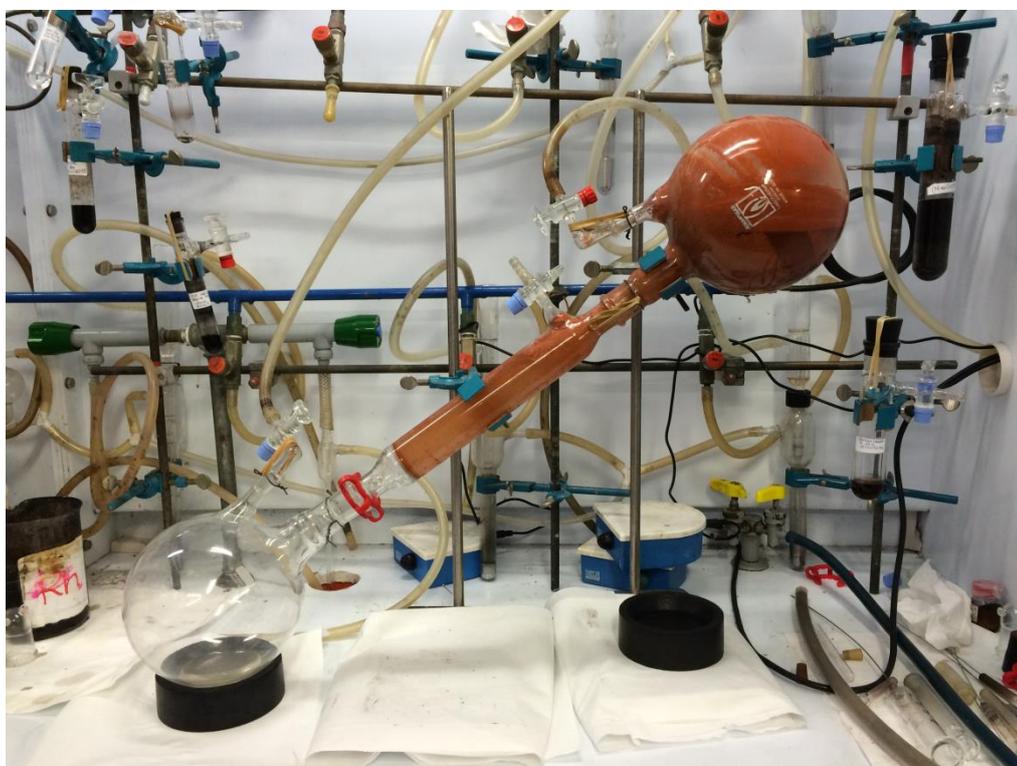
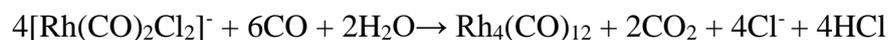
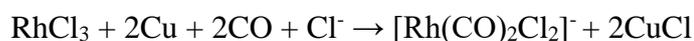


Figura 12. Foto dell'apparecchiatura necessaria per la sintesi di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ .

La reazione tra  $\text{RhCl}_3$  e Cu metallico viene condotta in acqua e in atmosfera controllata di CO che viene flussato continuamente all'interno del pallone di reazione.



Il rame, agendo da riducente, si ossida passando dallo stato di ossidazione 0 a quello +1 e riduce il rodio che invece passa dallo stato di ossidazione +3 a quello 0. L'atmosfera di CO flussato è fondamentale per favorire la formazione di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  e scongiurare la formazione di rodio nella forma metallica. Oltre a queste accortezze è necessario mantenere la soluzione sotto vigorosa agitazione per favorire l'assorbimento del CO da parte del solvente. La reazione sviluppa acidità con la formazione di HCl, e per questo, dopo circa 8h di reazione, viene aggiunta una soluzione di citrato di sodio la quale, formando un tampone, ha la funzione di controllare il pH e mantenerlo ad un valore di circa 4. Dopo una notte la soluzione viene filtrata,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  viene estratto in diclorometano e conservato in atmosfera controllata di CO.

La struttura di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  (Figura 13) è formata da un tetraedro di atomi di rodio stabilizzato da dodici leganti carbonilici.

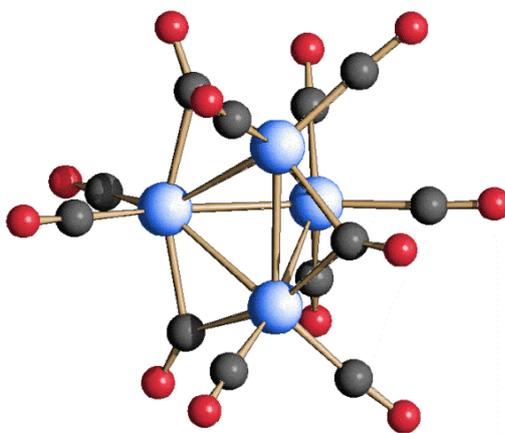


Figura 13. Struttura molecolare di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

### ▪ Sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$

La sintesi di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , come riportata in letteratura, prevede una reazione della durata di 24 h tra  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  e KOH in largo eccesso. La reazione viene condotta in metanolo e in atmosfera di CO. L'eccesso di base è fondamentale per evitare la formazione di  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ .



Al termine della reazione il composto in soluzione è  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]\text{K}_3$ . Si prepara una soluzione di  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  in acqua e si aggiunge a goccia a goccia alla soluzione contenente il cluster. Si osserva la precipitazione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  che viene estratto in acetonitrile, solvente in grado di sciogliere completamente il cluster, e conservato poi sotto forma di solido in atmosfera controllata di CO. La struttura di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  (Figura 14) è costituita da un ottaedro di atomi di rodio cappato su una faccia dal settimo atomo di Rh. La stabilizzazione dello scheletro metallico avviene ad opera di sedici molecole di monossido di carbonio.

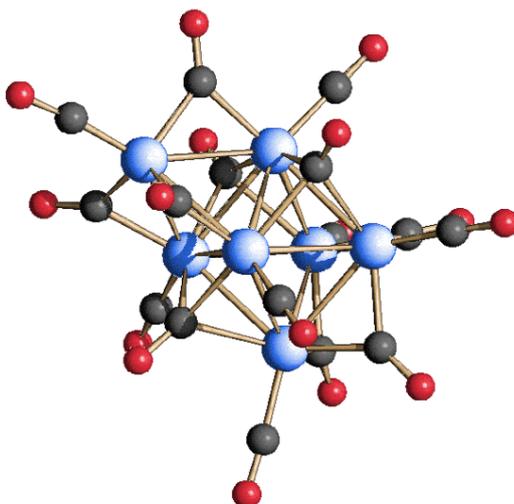


Figura 14. Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

## 4.2 Sintesi e riproducibilità di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$

Il gruppo di ricerca aveva già iniziato ad investigare la possibilità di ottenere cluster eterometallici Rh-Au, riuscendo ad ottenere la nuova specie  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  ma in piccolissima quantità a seguito di una reazione tra  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  e  $[\text{AuCl}_4]^-$  in acetonitrile e in atmosfera controllata di CO.

Partendo da questo ho tentato di riprodurre la sintesi del composto di interesse, in primo luogo verificandone la riproducibilità nelle stesse condizioni.

L'approccio utilizzato è stato lo stesso che in passato ha permesso la sintesi di cluster eteroatomici di Rh-Sn, Rh-Bi, Rh-Sb e Rh-Ge.

## 4.3 Reattività di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con $[\text{AuCl}_4]^-$

Nella prima reazione, ad una soluzione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , precedentemente preparato, in acetonitrile si è aggiunto, in solido,  $[\text{AuCl}_4][\text{NMe}_3\text{Bz}]$ . La scelta di fare le aggiunte in solido è stata dettata dalla scarsa solubilità del sale di oro nel solvente di reazione. Il rapporto stechiometrico Rh<sub>7</sub>:Au<sup>3+</sup> scelto è lo stesso che ha permesso di isolare per la prima volta il composto, cioè 1:1. Finite le aggiunte si è notato un netto spostamento delle bande IR con un picco netto a 1987s cm<sup>-1</sup> per quanto riguarda la zona dei carbonili terminali e un picco netto a 1825m cm<sup>-1</sup> nella zona dei carbonili a ponte. La presenza di una spalla a 1959sh cm<sup>-1</sup> e di un picco tra i carbonili a ponte a 1763m cm<sup>-1</sup> ha fatto supporre che fosse ancora presente, in soluzione, il reagente di partenza  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  (1957s e 1770s cm<sup>-1</sup>), per questo motivo si è deciso di lasciare la soluzione ad agitare per una notte. Lo spettro della miscela ottenuto dopo una notte è riportato in Figura 15.

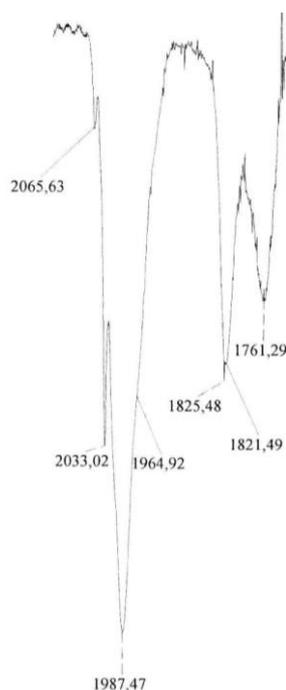


Figura 15. Spettro IR della miscela di reazione tra  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  e  $[AuCl_4]^-$  in acetonitrile, in atmosfera controllata di CO.

Il mattino seguente è stato effettuato il work up sulla miscela di reazione. Il primo solvente utilizzato è stato l'acqua, per rimuovere eventuali sali del catione formati durante la reazione. Il solido è stato lavato con tre aliquote da 30 mL di  $H_2O$  e nuovamente asciugato in vuoto. Il lavaggio successivo è stato fatto con tre aliquote da 30 mL di etanolo, il quale rimuove eventuali complessi di Rh(I) formati come sottoprodotti dell'ossidazione del cluster di partenza. Lo spettro IR della soluzione di lavaggio ha infatti mostrato due picchi intensi nella zona dei carbonili terminali a  $2072\text{vs}$  e  $1999\text{s cm}^{-1}$ , caratteristici del complesso  $[Rh(CO)_2Cl_2]^-$ . A questo punto si sono utilizzati una serie di solventi a polarità crescente, il primo dei quali è stato il tetraidrofurano (THF), che solubilizza eventuali complessi residui, composti a bassa nuclearità e cluster con bassa carica negativa. In questo caso lo spettro della soluzione presentava un picco molto intenso nella zona dei carbonili terminali a  $1984\text{s cm}^{-1}$  e nella zona dei carbonili a ponte due picchi definiti a  $1828\text{m}$  e a  $1772\text{m cm}^{-1}$ . Essendo uno spettro incognito si è tentato di cristallizzare il composto tramite stratificazione con esano.

La cristallizzazione, in questo caso, è un processo che si basa sulla lenta diffusione di un non solvente nella soluzione contenente il composto di interesse. Purtroppo il tentativo di cristallizzazione non ha dato l'esito sperato.

Il quarto solvente utilizzato sul solido residuo della reazione è stato l'acetone. Sono stati utilizzati 10 mL di solvente per sciogliere il solido e all'analisi IR si è osservato un picco intenso nella zona dei carbonili terminali a  $1986\text{ cm}^{-1}$  e due picchi meno intensi a  $1967\text{ cm}^{-1}$  e  $1955\text{ cm}^{-1}$ , mentre nella zona dei carbonili a ponte è presente un picco netto a  $1825\text{ cm}^{-1}$ . Anche questa soluzione è stata posta a cristallizzare, sempre utilizzando come non solvente l'esano e i cristalli ottenuti, dopo l'analisi ai raggi X, si sono rivelati essere il cluster di partenza  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ , nonostante lo spettro IR non ne rivelasse tracce significative.

L'aver isolato il cluster precursore ha portato all'ipotesi che la quantità di reattivo di oro fosse insufficiente per permettere la formazione del composto di interesse.

A questo punto si è deciso di provare a sintetizzare  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  variando la quantità di  $[\text{AuCl}_4]^-$  aggiunto nell'ambiente di reazione. Sono state condotte altre reazioni con rapporti stechiometrici  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:0,8, 1:1, 1:1,25, mantenendo invariate le altre condizioni di reazione (solvente acetonitrile, atmosfera controllata di CO). In ognuno dei tre casi lo spettro della miscela di reazione, dopo una notte in agitazione, è rimasto sempre lo stesso, così come gli spettri IR dei vari lavaggi ed estrazioni. Si è anche tentato di scaldare la miscela ma, una volta raffreddata, la soluzione aveva lo stesso spettro IR. L'unica differenza notata ha riguardato il lavaggio con acqua, poiché la soluzione filtrata, aumentando la quantità di Au(III) utilizzato, presentava un colore giallo sempre più intenso, sintomo della presenza del sale di oro in soluzione non reagito.

Si è supposto, considerando i dati sperimentali ottenuti, che l'acetonitrile, essendo un solvente coordinante, avesse una qualche influenza sulla reazione. Si è scelto quindi di tentare la sintesi in un solvente diverso, la dimetilformammide (DMF), che pur essendo più polare dell'acetonitrile, è meno coordinante.

Una volta scelto il solvente da utilizzare si è quindi ripetuta la reazione con un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:0,5. Lo spettro IR dopo una notte sotto vigorosa agitazione in atmosfera controllata di CO è risultato abbastanza simile a quello ottenuto in acetonitrile (Figura 16).

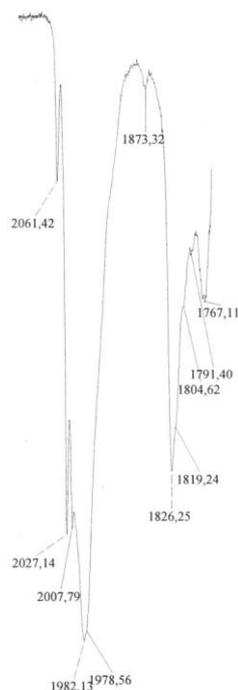


Figura 16. Spettro IR della miscela di reazione tra  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  e  $[AuCl_4]^-$  in DMF, in atmosfera controllata di CO.

La DMF, a differenza dell'acetonitrile, avendo un punto di ebollizione molto più alto ( $153^\circ\text{C}$  contro gli  $82^\circ\text{C}$  di  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), non può essere asciugata in vuoto a temperatura ambiente. A fine reazione è stato quindi necessario precipitare la miscela effettuando una metatesi con  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  in eccesso, in modo da essere certi che i prodotti avessero come controione il tetraetilammonio. La polvere marrone rossiccia ottenuta dalla precipitazione è stata lavata con tre aliquote di acqua da 30 mL per rimuovere i sali di ammonio residui, poi il solido è stato asciugato in vuoto. Il lavaggio con etanolo ha fornito una soluzione rossiccia con uno spettro IR non noto (Figura 17A), probabilmente riconducibile a complessi mononucleari di rodio. Uno spettro molto simile è stato ottenuto anche dalla soluzione del lavaggio con THF (Figura 17B). Ipotizzando che la soluzione potesse quindi contenere le stesse specie si è tentato di cristallizzare il composto in THF stratificando con esano. Il cluster estratto in tetraidrofurano si è rivelato essere  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ .

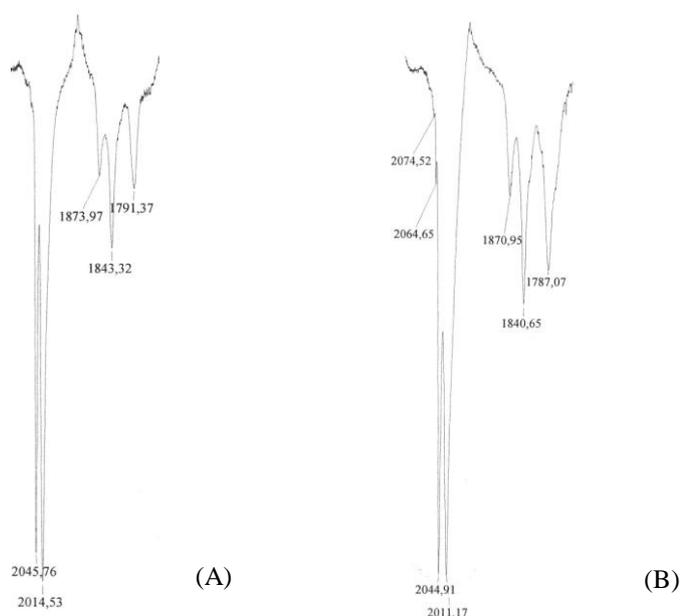


Figura 17. (A) Spettro IR del lavaggio con etanolo, (B) Spettro IR del lavaggio con THF.

L'estrazione in acetone ha invece fornito uno spettro IR diverso rispetto alla corrispondente estrazione della reazione in acetonitrile (Figura 18). Il picco principale nella zona dei carbonili terminali si trova a  $2010\text{vs cm}^{-1}$  con una spalla a  $1989\text{sh cm}^{-1}$ , mentre il picco principale nella zona dei carbonili a ponte si trova a  $1826\text{m cm}^{-1}$ . La soluzione è stata posta a stratificare con esano sperando di ottenere cristalli adatti alla diffrazione ai raggi X.

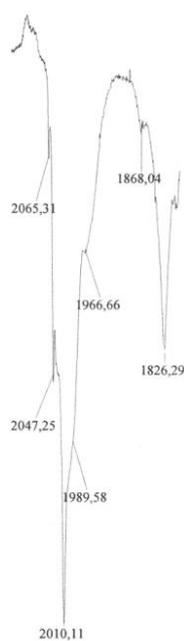


Figura 18. Spettro IR dell'estrazione in acetone.

L'estrazione in acetonitrile ha fornito uno spettro IR praticamente identico a quello in acetone, che ha portato a pensare che il composto solubilizzato fosse lo stesso. Si è stratificata anche questa soluzione con un sottile strato di esano ed etere isopropilico. Purtroppo da nessuna delle due soluzioni sono stati ottenuti cristalli.

La sintesi è stata ripetuta nelle stesse condizioni ma aumentando la quantità di  $[\text{AuCl}_4]^-$  fino a raggiungere un rapporto  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:0,75. La miscela di reazione ha sempre il medesimo spettro con l'aggiunta di un picco intenso a  $2027\text{s cm}^{-1}$  e il picco a  $2010\text{vs cm}^{-1}$  che è diventato più netto. In seguito alla metatesi del catione e al lavaggio con acqua si è iniziato il work up con la stessa sequenza di solventi, etanolo e THF, ottenendo sempre lo stesso spettro.

In acetone lo spettro IR ha mostrato, oltre ai picchi principali a  $2010\text{vs}$  e  $1827\text{m cm}^{-1}$ , anche una spalla a  $2021\text{sh cm}^{-1}$ . Anche questa soluzione è stata stratificata con esano ma non ha fornito cristalli adatti alla diffrazione ai raggi X.

L'estrazione in acetonitrile ha uno spettro IR, riportato in Figura 19, più pulito rispetto a quello in acetone, con un picco intenso a  $2010\text{vs}$  e una spalla a  $1990\text{sh cm}^{-1}$  nella zona dei carbonili terminali e, nella zona dei ponti un picco a  $1826\text{m}$  e uno a  $1806\text{m cm}^{-1}$ . Si è stratificata la soluzione con un sottile strato di esano ed etere isopropilico.

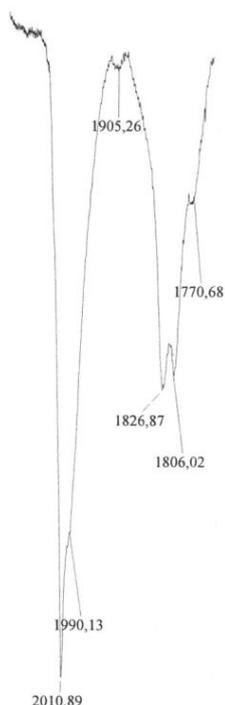


Figura 19. Spettro IR dell'estrazione in acetonitrile.

Questa volta la soluzione ha dato cristalli che si sono rivelati adatti alla diffrazione ai raggi X ed è stato possibile vedere la struttura del composto ottenuto, che si è rivelato essere  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ .

Essendo stato possibile riprodurre il composto di interesse, ci si è interrogati sull'eventualità che esso fosse sintetizzabile anche in condizioni diverse. Mantenendo il rapporto  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:0,75 e il solvente DMF si è pensato di condurre la reazione in atmosfera di  $\text{N}_2$ . Al termine delle aggiunte lo spettro IR ha presentato un picco netto a 1986 $\text{cm}^{-1}$  e uno meno intenso a 1958 $\text{cm}^{-1}$  per quanto riguarda la zona dei carbonili terminali, mentre nella zona dei carbonili a ponte il picco predominante è quello a 1772 $\text{cm}^{-1}$  caratteristico di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ . Lasciando reagire la soluzione per una notte e un week end si è notato che la tendenza della reazione è quella di tornare verso i reagenti iniziali. Per verificare questa ipotesi la miscela di reazione è stata lasciata in agitazione per due mesi e, una volta fatto lo spettro IR, si è avuta la conferma della teoria formulata dato che, come è possibile osservare in Figura 20, il picco più intenso nella zona dei carbonili terminali è quello di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ . Basandosi su evidenze sperimentali si è concluso che la reazione in atmosfera di  $\text{N}_2$  non avviene.

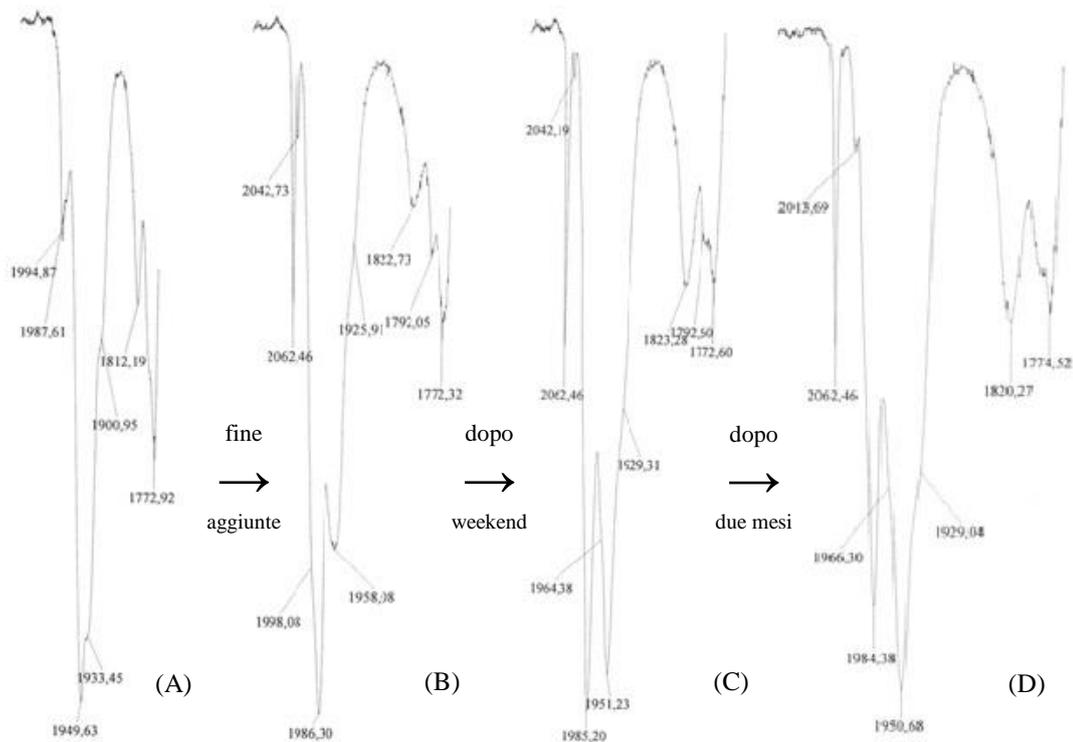


Figura 20. (A) Spettro IR di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in DMF, (B) Spettro IR della miscela di reazione una volta finite le aggiunte di  $[\text{AuCl}_4]^-$ , (C) Spettro IR della miscela di reazione dopo un weekend, (D) Spettro IR della miscela di reazione dopo due mesi.

Si è tentato di riprodurre la sintesi del cluster Rh-Au anche portando il rapporto stechiometrico Rh<sub>7</sub>:Au<sup>3+</sup> a 1:1 e, tramite analisi spettroscopica IR dell'estrazione in acetone, è stato possibile osservare che il composto ottenuto è sempre [Rh<sub>16</sub>Au<sub>6</sub>(CO)<sub>36</sub>]<sup>6-</sup>. Sul cluster ottenuto si sono svolte le prove di reattività riportate in seguito.

A questo punto ci si è chiesti se, aumentando la quantità di [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> in modo consistente, fosse possibile sintetizzare cluster Rh-Au a nuclearità più alta, come avvenuto per i cluster eteroatomici menzionati in precedenza. Si è quindi condotta una reazione in atmosfera controllata di CO, in DMF e con un rapporto stechiometrico Rh<sub>7</sub>:Au<sup>3+</sup> di 1:2. terminate le aggiunte si è atteso un weekend e si è registrato lo spettro IR riportato in Figura 21 non attribuibile a specie conosciute. Nella zona dei carbonili terminali è stato possibile osservare un picco principale, molto intenso, a 1983vs cm<sup>-1</sup>, un picco intenso a 2063s cm<sup>-1</sup> e due picchi meno intensi a 2027m e a 2010m cm<sup>-1</sup>. Nella zona dei carbonili a ponte è invece visibile un picco abbastanza netto a 1826m cm<sup>-1</sup> con una spalla a 1804sh cm<sup>-1</sup>.

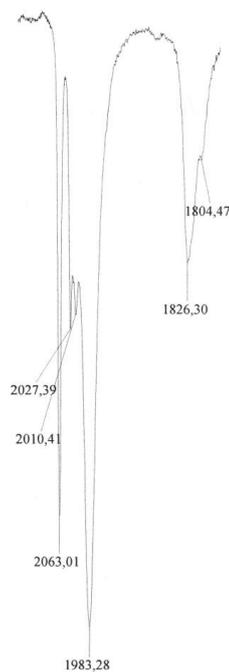


Figura 21. Spettro IR della miscela di reazione dopo un weekend.

Prima di iniziare il work up, anche in questo caso, si è effettuata la metatesi con  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ . Il lavaggio in etanolo e quello in THF hanno due spettri IR simili (Figura 22), come avvenuto nel caso precedente, con l'unica differenza che rispetto a prima si è avuta un'inversione dell'intensità dei picchi dei carbonili terminali.

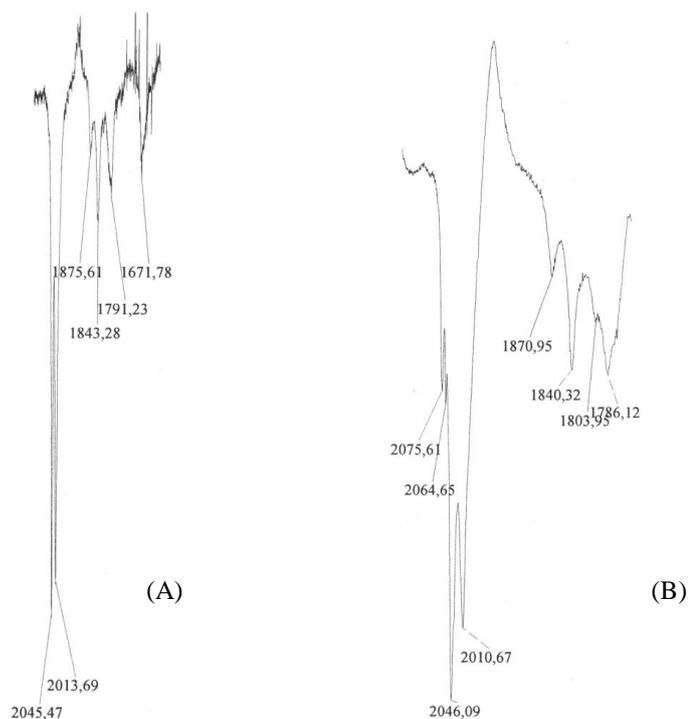


Figura 22. (A) Spettro IR del lavaggio con etanolo, (B) Spettro IR del lavaggio con THF.

L'estrazione in acetone ha mostrato uno spettro IR simile a quello dell'estrazione con lo stesso solvente della reazione  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  in rapporto 1:0,75 (Figura 23), con la differenza di un picco tra i carbonili terminali a  $2019\text{s cm}^{-1}$  e uno tra i CO a ponte a  $1834\text{m cm}^{-1}$ .

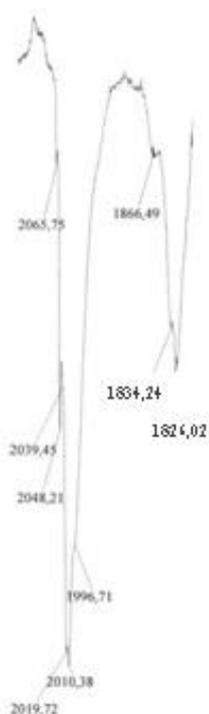


Figura 23. Spettro IR dell'estrazione in acetone.

La soluzione è stata posta a cristallizzare dopo averla stratificata con esano. Si sono ottenuti cristalli adatti alla diffrazione ai raggi X e, inaspettatamente, si è ottenuto lo stesso composto con carica differente:  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$ .

Dal conteggio elettronico il nuovo composto risulta essere paramagnetico ma, data la scarsità di esempi in letteratura di cluster paramagnetici, è anche possibile che il composto sia idrurico. In futuro si sottoporrà il campione ad un'analisi  $^1\text{H-NMR}$  per verificare questa ipotesi.

## 4.4 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$

Lo spettro IR dei cristalli sciolti in  $\text{CH}_3\text{CN}$  è riportato in Figura 24.

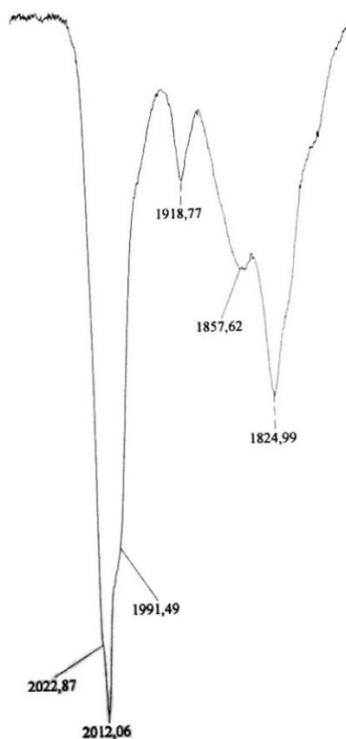


Figura 24. Spettro IR dei cristalli di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  sciolti in acetonitrile in atmosfera controllata di  $\text{CO}$ .

Lo spettro IR di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_6$  presenta un picco molto intenso a  $2012\text{vs cm}^{-1}$  con una spalla a  $1991\text{sh cm}^{-1}$ , riconducibile allo stretching dei CO terminali, insieme a due picchi nella zona dei carbonili a ponte a  $1857\text{w cm}^{-1}$  e a  $1825\text{m cm}^{-1}$ .

La struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_6$  (Figura 25) è costituita da un ottaedro di atomi di oro centrale. Quattro frammenti di  $\text{Rh}_4$  cappano ciascuno due facce dell'ottaedro formando, a loro volta, quattro ottaedri  $\text{Rh}_4\text{Au}_2$ . Completano la struttura trentasei leganti carbonilici, di cui sedici terminali e venti legati a ponte doppio.

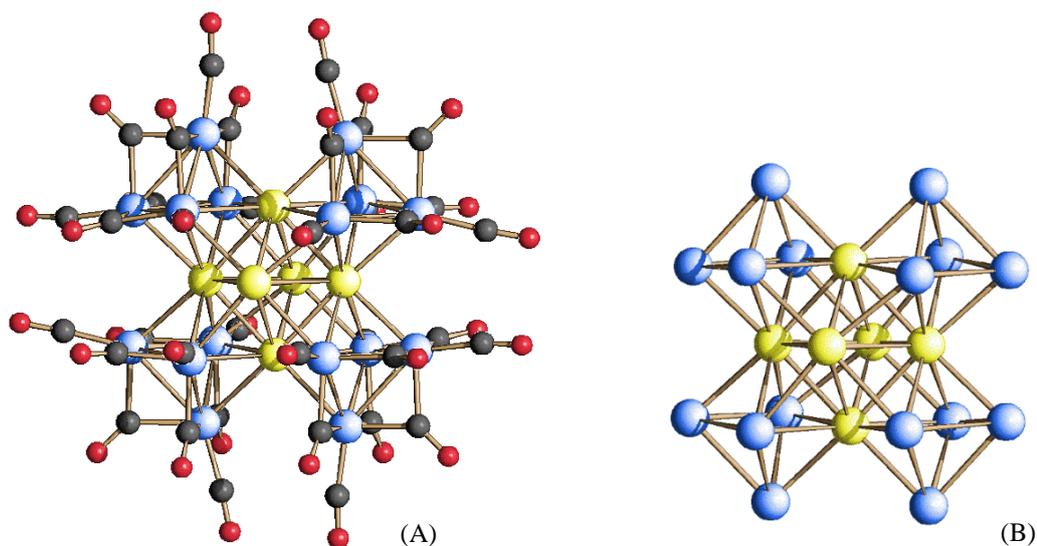


Figura 25. (A) Struttura molecolare di  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$ , (B) Struttura dello scheletro metallico di  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, quelli di oro in giallo, quelli di carbonio in grigio, quelli di ossigeno in rosso.

Le distanze di legame Au-Au variano da 2,740 Å a 3,109 Å, quelle Au-Rh sono nel range 2,712-2,890 Å e quelle Rh-Rh variano nell'intervallo 2,809-2,861 Å.

	Media (Å)	Minima (Å)	Massima (Å)
Au-Au	$2,885 \pm 0,134$	2,740	3,109
Au-Rh	$2,797 \pm 0,058$	2,712	2,890
Rh-Rh	$2,841 \pm 0,019$	2,809	2,861

Tabella 1. Distanze di legame nel cluster  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$ .

Dal conteggio elettronico  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$  risulta essere diamagnetico, infatti:

$$16Rh \times 9e^- + 6Au \times 11e^- + 36CO \times 2e^- + 6e^- = 288 \text{ CVE}$$

## 4.5 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$

Lo spettro IR dei cristalli sciolti in  $\text{CH}_3\text{CN}$  è riportato in Figura 26.

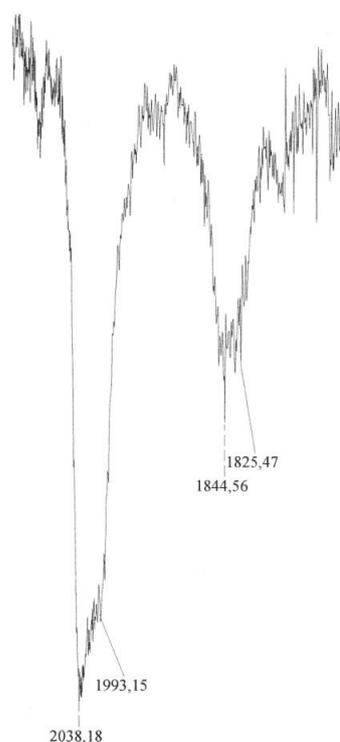


Figura 26. Spettro IR dei cristalli di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$  sciolti in acetonitrile in atmosfera controllata di  $\text{CO}$ .

Lo spettro IR di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_5$  presenta un picco molto intenso a  $2038\text{s cm}^{-1}$  con una spalla a  $1993\text{sh cm}^{-1}$ , riconducibile allo stretching dei CO terminali, insieme a un picco nella zona dei carbonili a ponte a  $1844\text{m cm}^{-1}$  avente una spalla a  $1825\text{sh cm}^{-1}$ .

La struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_5$  (Figura 27), esattamente come quella precedente, è costituita da un ottaedro di atomi di oro centrale. Quattro frammenti di  $\text{Rh}_4$  cappano ciascuno due facce dell'ottaedro formando, a loro volta, quattro ottaedri  $\text{Rh}_4\text{Au}_2$ . Completano la struttura trentasei leganti carbonilici, di cui sedici terminali e venti legati a ponte doppio.

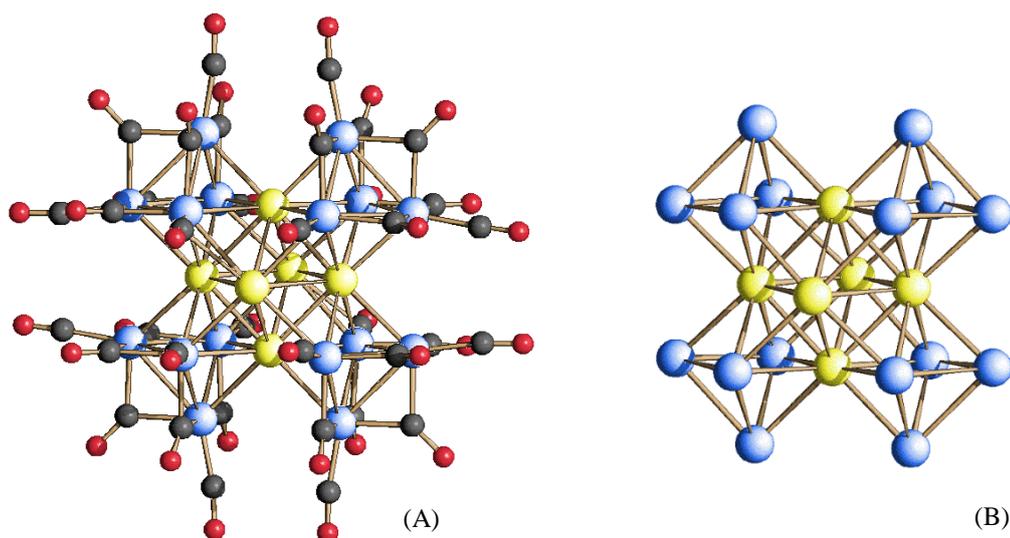


Figura 27. (A) Struttura molecolare di  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{5-}$ , (B) Struttura dello scheletro metallico di  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{5-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, quelli di oro in giallo, quelli di carbonio in grigio, quelli di ossigeno in rosso.

Le distanze di legame Au-Au variano da 2,723 Å a 3,021 Å, quelle Au-Rh sono nel range 2,720-2,859 Å e quelle Rh-Rh variano nell'intervallo 2,819-2,855 Å.

	Media (Å)	Minima (Å)	Massima (Å)
Au-Au	$2,887 \pm 0,114$	2,723	3,021
Au-Rh	$2,786 \pm 0,050$	2,720	2,859
Rh-Rh	$2,837 \pm 0,012$	2,819	2,855

Tabella 2. Distanze di legame nel cluster  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{5-}$ .

Le distanze di legame medie in  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$  e  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{5-}$  sono diverse, è infatti possibile notare che quelle dell'esa-anione sono leggermente maggiori di quelle del penta-anione. Questo è comune nei casi di cluster multivalenti, in cui si è osservato che due cluster aventi la stessa struttura, con lo stesso numero di leganti carbonilici, ma differente carica hanno lunghezze di legame più elevate nel cluster a carica negativa maggiore.

Dal conteggio elettronico  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$  risulta essere paramagnetico, infatti:

$$16\text{Rh} \times 9e^- + 6\text{Au} \times 11e^- + 36\text{CO} \times 2e^- + 5e^- = 287 \text{ CVE}$$

Non sono noti molti cluster paramagnetici, per questa ragione è possibile ipotizzare che questo composto sia idrurico. In futuro sarà condotta un'analisi  $^1\text{H-NMR}$  per verificare questa ipotesi.

## 4.6 Reattività di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con $[\text{AuBr}_4]^-$

Avendo osservato che la reazione con  $[\text{AuCl}_4]^-$  in rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:1 porta alla formazione del composto di interesse si è pensato di variare il reagente di oro utilizzato.

La scelta è ricaduta su  $[\text{AuBr}_4][\text{NEt}_4]$  sia per la disponibilità in laboratorio, sia per la somiglianza tra i due composti in quanto, in entrambi, l'oro è legato ad un alogenuro.

La sintesi è stata condotta in atmosfera controllata di CO, utilizzando come solvente la DMF e lasciando reagire  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  con  $[\text{AuBr}_4]^-$  per l'intero weekend. La soluzione ha assunto un colore marrone rossiccio, come accaduto in precedenza con l'altro reagente. Lo spettro IR della miscela di reazione è apparso sempre lo stesso, con picchi intensi nella zona dei carbonili terminali a 1981vs e 2027s  $\text{cm}^{-1}$ , e, nella zona dei carbonili a ponte, un picco intenso a 1825m con una spalla a 1818sh  $\text{cm}^{-1}$ . Una volta effettuata la metatesi con  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  si è osservato che la colorazione del solido tendeva al rossiccio violaceo. Il work up è stato fatto utilizzando gli stessi solventi e, nei lavaggi con etanolo e THF, si sono ottenuti gli stessi spettri IR delle corrispondenti estrazioni nelle reazioni precedenti. Il prodotto estratto in acetone, avente uno spettro IR simile a quello dell'estrazione che ha portato all'isolamento di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$ , è stato stratificato con esano. Si sono formati cristalli adatti alla diffrazione ai raggi X, i quali però si sono rivelati essere il cluster omometallico  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ , già noto. Si è deciso quindi di separare le acque madri di cristallizzazione e il solido residuo e di analizzare entrambi tramite spettroscopia IR. Le acque madri, di un colore violaceo, contengono principalmente  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ , mentre il solido residuo ha uno spettro, riportato in Figura 28, che ha portato a pensare di avere ottenuto  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ , considerando la presenza di un intenso picco tra i carbonili terminali a 2011vs  $\text{cm}^{-1}$  e un ponte abbastanza intenso a 1825m  $\text{cm}^{-1}$ .

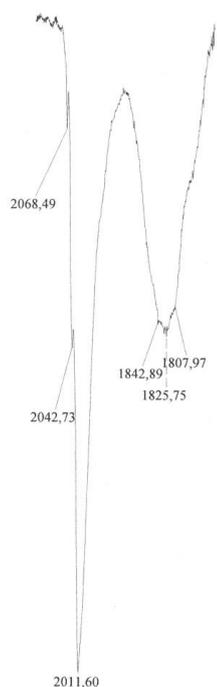


Figura 28. Spettro IR del solido precipitato durante la cristallizzazione.

Si è messo a cristallizzare il cluster, sciolto in acetonitrile, stratificando con un sottile strato di esano ed etere isopropilico. Si sono nuovamente ottenuti cristalli adatti alla diffrazione ai raggi X ma, sorprendentemente, il composto ottenuto si è rivelato essere un cluster omometallico,  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$ . Questo cluster era già stato sintetizzato all'interno del gruppo di ricerca, con una procedura completamente differente, ma dai dati ottenuti non era mai stato completamente caratterizzato.

Il fatto che  $[\text{AuBr}_4]^-$  abbia condotto soltanto alla sintesi di cluster omometallici ha portato ad abbandonare il reattivo e a concentrarsi sulle prove di reattività su  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ .

## 4.7 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$

Lo spettro IR dei cristalli sciolti in  $\text{CH}_3\text{CN}$  è riportato in Figura 29.

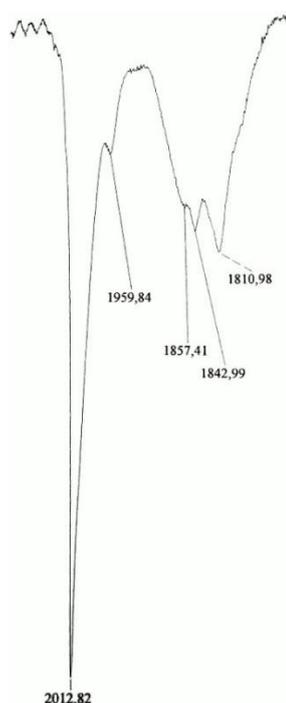


Figura 29. Spettro IR dei cristalli di  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$  sciolti in acetonitrile in atmosfera controllata di CO.

Lo spettro IR di  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}][\text{NEt}_4]_2$  presenta un picco molto intenso a  $2012\text{vs cm}^{-1}$  e uno molto debole a  $1959\text{w cm}^{-1}$  riconducibili ai carbonili terminali. Sono inoltre presenti tre picchi nella zona dei carbonili a ponte a  $1857\text{sh}$ ,  $1843\text{m}$  e  $1811\text{m cm}^{-1}$ .

Lo scheletro metallico di  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$  si basa su una struttura esagonale compatta costituita da tre piani formati rispettivamente da sette, dieci e cinque atomi di rodio. La struttura molecolare (Figura 30) è completata da trentasette leganti carbonilici, di cui sedici terminali, diciassette a ponte doppio e quattro a ponte triplo.

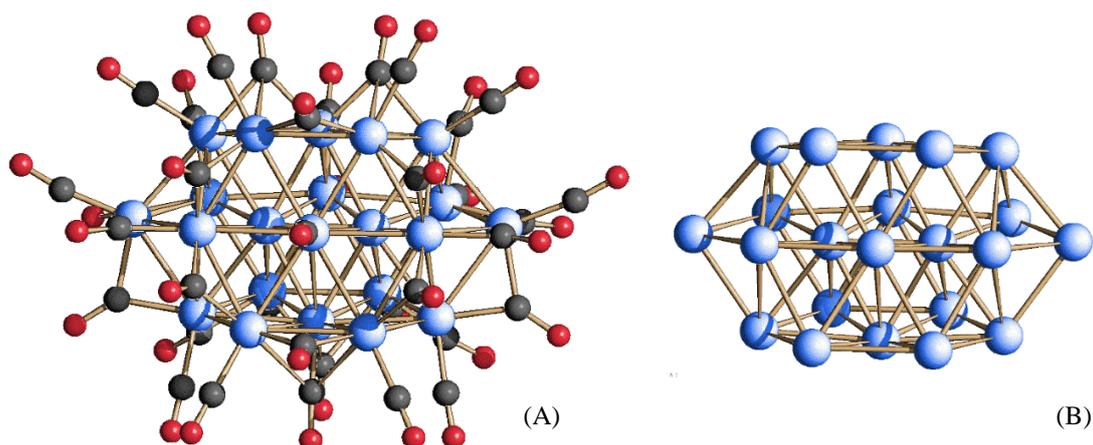


Figura 30. (A) Struttura molecolare di  $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{2-}$ , (B) Struttura dello scheletro metallico di  $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{2-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, quelli di carbonio in grigio, quelli di ossigeno in rosso.

Le distanze di legame Rh-Rh variano da 2,572 Å a 3,124 Å.

	Media (Å)	Minima (Å)	Massima (Å)
Rh-Rh	$2,798 \pm 0,110$	2,572	3,124

Tabella 3. Distanze di legame  $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{2-}$ .

Dal conteggio elettronico  $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{2-}$  risulta essere diamagnetico, infatti:

$$22Rh \times 9e^- + 37CO \times 2e^- + 2e^- = 274 \text{ CVE}$$

#### 4.8 Reattività di $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$ in atmosfera di $N_2$ e di $H_2$

Una volta messa a punto la sintesi di  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$ , si è deciso di condurre su di esso prove di reattività.

Come prima prova si è posta un'aliquota di  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$  in acetone in atmosfera di  $N_2$ , avendo previamente rimosso l'atmosfera di CO. La soluzione è stata lasciata in agitazione per una notte e lo spettro IR osservato al mattino era significativamente diverso

da quello iniziale (Figura 31A). Lo spettro presentava infatti una banda molto intensa a 1991s con una spalla a 2012sh  $\text{cm}^{-1}$  per quanto riguarda la zona dei carbonili terminali, mentre nella zona dei carbonili a ponte presentava un picco a 1836m  $\text{cm}^{-1}$  con una spalla a 1856sh  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 31B). Dalla soluzione in agitazione si è formato un precipitato; la soluzione, separata dal solido, è stata stratificata con esano. Si è posto a cristallizzare anche il solido sciolto in acetonitrile ma non si sono ottenuti cristalli. La cristallizzazione non ha dato risultati, per questa ragione si sono separate le acque madri, quasi incolori, dal solido rimasto sul fondo. Si è asciugato quest'ultimo in vuoto e, una volta sciolto in acetonitrile, ne è stato registrato lo spettro IR, il quale presentava piccole differenze nella zona dei carbonili terminali (Figura 31C) rispetto a quello in Figura 31B. Si è quindi deciso di stratificare il composto con un sottile strato di esano ed etere isopropilico. Sono stati ottenuti cristalli adatti alla diffrazione a raggi X e il composto isolato si è rivelato essere una nuova specie eterometallica Rh-Au:  $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}]^{3-}$ .

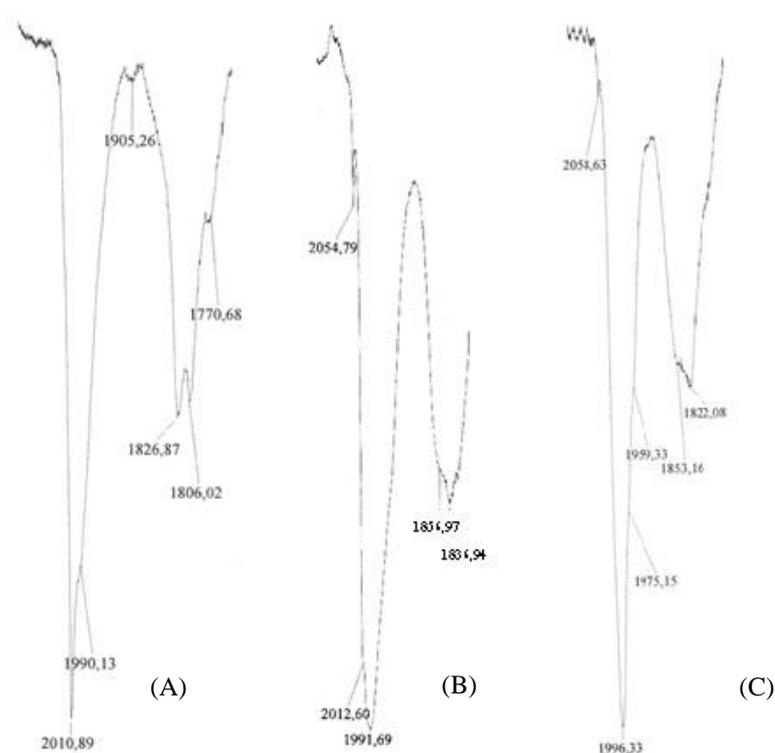


Figura 31. (A) Spettro IR della soluzione da cui si sono ottenuti cristalli di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ , (B) Spettro IR della soluzione (A) in atmosfera di  $\text{N}_2$ , (C) Spettro IR del solido precipitato durante la cristallizzazione.

Un'altra aliquota di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  in acetone è stata posta in atmosfera di  $\text{H}_2$  per una notte, sempre avendo preventivamente rimosso l'atmosfera di CO. Come in precedenza si è osservata la precipitazione di un solido. Lo spettro IR della soluzione presentava un picco netto nella zona dei carbonili terminali a  $1992\text{s cm}^{-1}$  con una spalla a  $2010\text{sh cm}^{-1}$  e un picco netto nella zona dei carbonili a ponte a  $1829\text{m cm}^{-1}$ . La soluzione, separata dal solido, è stata stratificata con esano. Come in precedenza, si è posto a cristallizzare anche il solido sciolto in acetonitrile ma non si sono ottenuti cristalli. La cristallizzazione non è avvenuta ma si è osservata la formazione di un olio sul fondo dello schlenk. Le acque madri sono state prelevate e buttate in quanto trasparenti e il prodotto solido sul fondo è stato asciugato in vuoto, sciolto in acetonitrile e stratificato con un sottile strato di esano ed etere isopropilico, dopo averne registrato lo spettro IR (Figura 32). Questa volta la cristallizzazione è andata a buon fine e i cristalli, adatti alla diffrazione ai raggi X, si sono rivelati essere un nuovo composto, cioè il cluster omometallico  $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ .

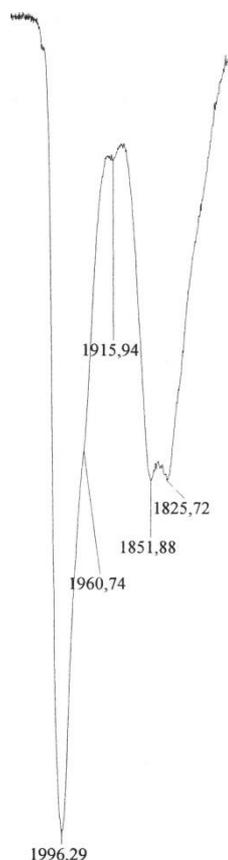


Figura 32. Spettro IR del solido precipitato durante la cristallizzazione.

Dal conteggio elettronico ( $9\text{Rh} \times 9e^- + 20\text{CO} \times 2e^- + 2e^-$ ) il cluster così formulato risulta essere paramagnetico avendo 123 CVE. Poiché è stato ottenuto in atmosfera di  $\text{H}_2$ , si è pensato di fare un'analisi  $^1\text{H-NMR}$  per valutare la sua eventuale natura idrurica. Gli spettri sono riportati in Figura 33.

Lo spettro ha mostrato un picco netto dalla forma frastagliata a  $-26,82$  ppm, che è compatibile con un segnale idrurico, <sup>[32]</sup> il che ha portato a riformulare il composto come  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ . Sono presenti altri segnali, che possono essere ricondotti a sottoprodotti, poiché il campione utilizzato per l'analisi  $^1\text{H-NMR}$  non è stato prelevato in forma cristallina, ma dal solido precipitato nello schlenk, a causa della scarsa quantità di cristalli ottenuti.

Così riformulato, il cluster  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$  risulta diamagnetico, infatti:

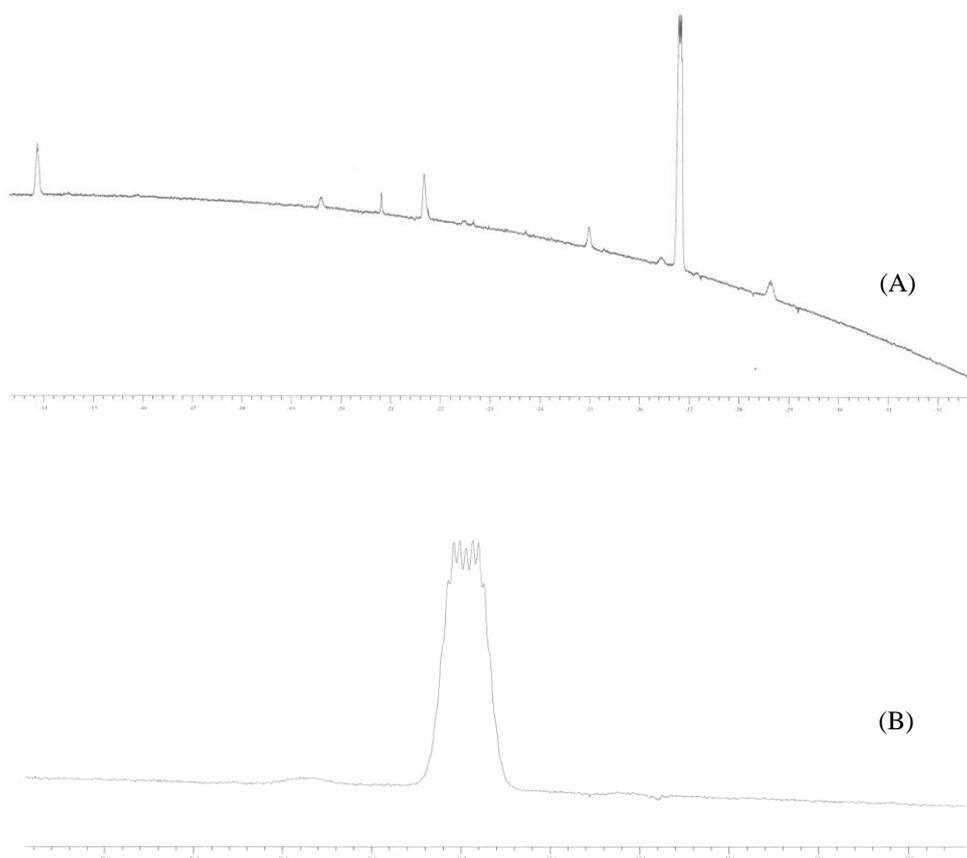
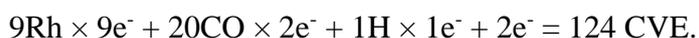


Figura 33. (A) Spettro  $^1\text{H-NMR}$  di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ , (B) Ingrandimento del segnale idrurico di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ .

## 4.9 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}]^{3-}$

Lo spettro IR dei cristalli sciolti in  $\text{CH}_3\text{CN}$  è riportato in Figura 34.

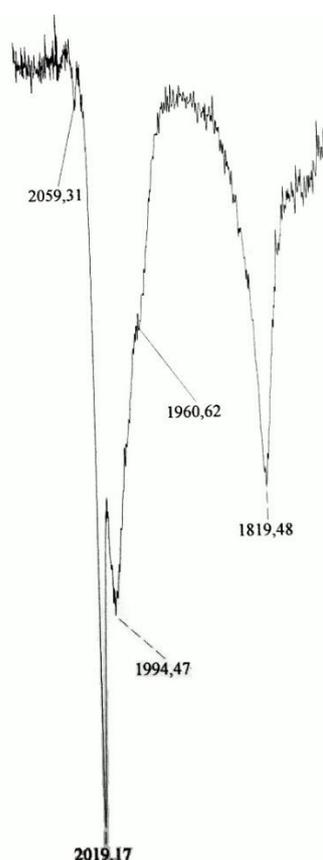


Figura 34. Spettro IR dei cristalli di  $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}]^{3-}$  sciolti in acetonitrile in atmosfera di  $\text{N}_2$ .

Lo spettro IR di  $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}][\text{NEt}_4]_3$  presenta una banda intensa a  $2019\text{vs cm}^{-1}$  e uno più debole a  $1994\text{m cm}^{-1}$  con una spalla a  $1960\text{sh cm}^{-1}$  riconducibili ai carbonili terminali. Inoltre è presente un picco nella zona dei carbonili a ponte a  $1819\text{m cm}^{-1}$ .

Lo scheletro metallico del composto è basato su un cubo ottaedro di atomi di rodio centrato dall'unico atomo di oro. Questa struttura viene cappata da tre atomi di rodio su tre facce quadrate, formando tre ottaedri  $\text{Rh}_5\text{Au}$ . I tre restanti atomi di rodio cappano i tre legami Rh-Rh della faccia triangolare superiore del cubo ottaedro. Lo scheletro molecolare

è stabilizzato da trentatré leganti carbonilici di cui quindici terminali, nove a ponte doppio e nove a ponte triplo (Figura 35).

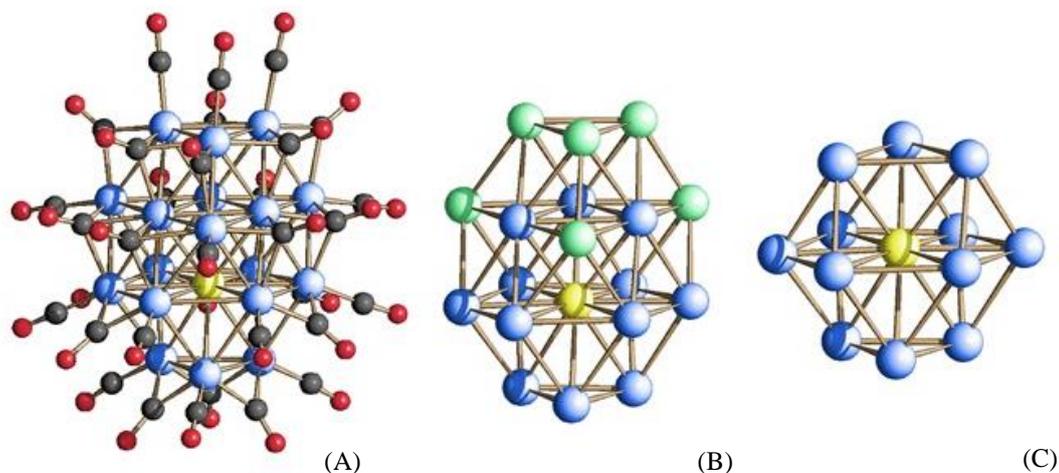


Figura 35. (A) Struttura molecolare di  $[Rh_{18}Au(CO)_{33}]^{3-}$ , (B) Struttura dello scheletro metallico di  $[Rh_{18}Au(CO)_{33}]^{3-}$ , (C) Cubo ottaedro di atomi di rodio centrato dall'atomo di oro. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu e in verde, quelli di oro in giallo, quelli di carbonio in grigio, quelli di ossigeno in rosso.

Le distanze di legame Au-Rh si trovano nel range 2,743-2,937 Å e quelle Rh-Rh variano nell'intervallo 2,701-3,010 Å.

	Media (Å)	Minima (Å)	Massima (Å)
Au-Rh	$2,829 \pm 0,067$	2,743	2,937
Rh-Rh	$2,807 \pm 0,081$	2,701	3,010

Tabella 4. Distanze di legame  $[Rh_{18}Au(CO)_{33}]^{3-}$ .

Dal conteggio elettronico  $[Rh_{18}Au(CO)_{33}]^{3-}$  risulta essere diamagnetico, infatti:

$$18Rh \times 9e^- + 1Au \times 11e^- + 33CO \times 2e^- + 3e^- = 242 \text{ CVE}$$

## 4.10 Caratterizzazione e struttura molecolare di $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$

Lo spettro IR dei cristalli sciolti in  $\text{CH}_3\text{CN}$  è riportato in Figura 36.

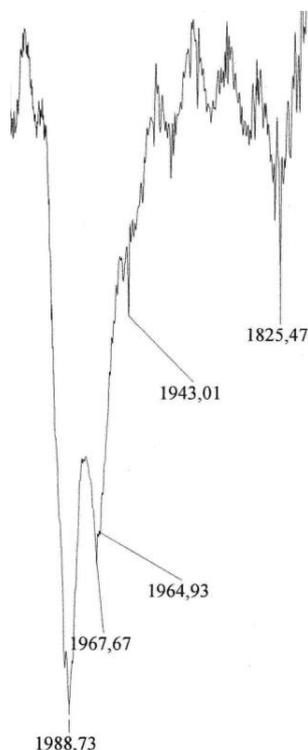


Figura 36. Spettro IR dei cristalli di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$  sciolti in acetonitrile in atmosfera di  $\text{H}_2$ .

Lo spettro IR di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}][\text{NEt}_4]_2$  presenta un picco molto intenso a  $1988\text{s cm}^{-1}$  e uno più debole a  $1967\text{s cm}^{-1}$  riconducibili ai carbonili terminali. Inoltre è presente un picco nella zona dei carbonili a ponte a  $1825\text{w cm}^{-1}$ .

La struttura di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$  (Figura 37) è formata da uno scheletro metallico costituito da due ottaedri di rodio che condividono una faccia triangolare. Completano la struttura venti leganti carbonilici di cui undici terminali, sei a ponte doppio e tre a ponte triplo.

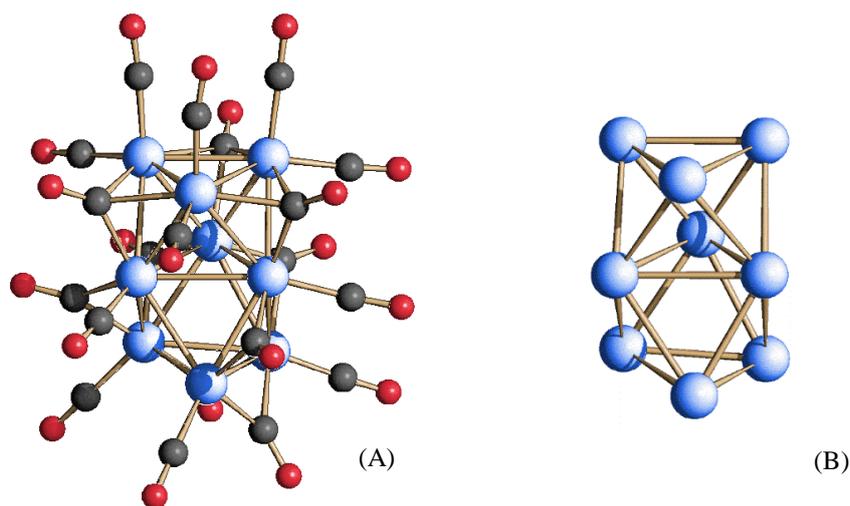


Figura 37. (A) Struttura molecolare di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ , (B) Struttura dello scheletro metallico di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, quelli di carbonio in grigio, quelli di ossigeno in rosso.

Le distanze di legame Rh-Rh variano nell'intervallo 2,687-3,000 Å.

	Media (Å)	Minima (Å)	Massima (Å)
Rh-Rh $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$	$2,795 \pm 0,076$	2,687	3,000
Rh-Rh $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{19}]^{3-}$	$2,759 \pm 0,041$	2,712	2,851

Tabella 5. Confronto delle distanze di legame di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$  e  $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{19}]^{3-}$ .

Dal conteggio elettronico  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$  risulta essere diamagnetico, infatti:

$$9\text{Rh} \times 9e^- + 20\text{CO} \times 2e^- + 1\text{H} \times 1e^- + 2e^- = 124 \text{ CVE}$$

Lo scheletro metallico di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$  è identico a quello del cluster noto  $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{19}]^{3-}$  [33], con l'unica differenza, che le distanze di legame Rh-Rh nel nuovo composto sono leggermente più lunghe. La ragione di questo fatto risiede nel numero di CVE dei due cluster;  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$  ha 124 CVE mentre  $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{19}]^{3-}$  ha 122 CVE. Un aumento di elettroni all'interno del cluster, senza variazioni strutturali, potrebbe portare ad

un riempimento degli orbitali di frontiera, con un conseguente indebolimento e allungamento del legame Rh-Rh.

La teoria è confermata dal calcolo della distanza media di legame Rh-Rh che è effettivamente più lunga in  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ .

## 5. CONCLUSIONI

Durante questi mesi nel mio progetto di tesi mi sono concentrato sul tentativo di riprodurre il cluster eterometallico  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  e, successivamente, sulla sintesi di altri nuovi cluster Rh-Au.

Ho messo a punto la sintesi di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  e ho ottenuto quattro nuovi cluster:  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{5-}$ ,  $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}]^{3-}$ ,  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$  e  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ . Tutti sono stati caratterizzati tramite spettroscopia infrarossa e diffrazione a raggi X su cristallo singolo.

Ho lavorato in atmosfera inerte di  $\text{N}_2$  e in atmosfera controllata sia di  $\text{H}_2$  che di  $\text{CO}$ . Ho inoltre condotto su  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  prove chimiche di reattività.

Le prospettive future per la ricerca in questo campo sono di riprodurre le sintesi dei composti da me ottenuti e verificare se un aumento degli equivalenti di  $[\text{AuBr}_4]^-$  possa eventualmente portare alla sintesi di cluster eterometallici Rh-Au. Inoltre, si potrebbe tentare di far reagire fosfine quali, ad esempio, la trifenilfosfina, nella speranza che sostituiscano uno o più leganti carbonilici legandosi allo scheletro metallico.

## 6. PARTE SPERIMENTALE

A causa dell'instabilità dei cluster carbonilici all'aria, onde evitare la decomposizione di questi ultimi, tutte le reazioni sono state condotte utilizzando la tecnica Schlenk, lavorando in atmosfera inerte di N<sub>2</sub>, controllata di CO e di H<sub>2</sub>.

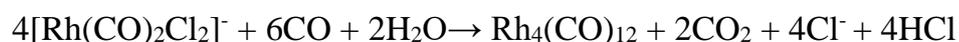
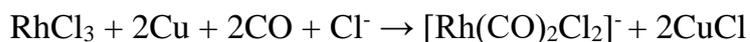
Tutti i solventi sono stati degasati prima dell'uso. Il THF è stato anidrificato con sodio benzofenone e successivamente distillato.

Gli spettri IR sono stati registrati con un interferometro FT-IR Perkin Elmer SpectrumOne con risoluzione di 1 cm<sup>-1</sup>, utilizzando celle a CaF<sub>2</sub> dello spessore di 1 mm.

Gli spettri NMR sono stati acquisiti con uno spettrometro NMR Varian Mercury Plus 400 MHz.

Per la caratterizzazione delle strutture dei cristalli è stato usato il diffrattometro a raggi X su cristallo singolo Bruker APEX II con area detector CMOS e sorgente Mo-K $\alpha$ .

## 6.1 Sintesi di Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>



In un pallone da 2 dm<sup>3</sup> si mette 1 dm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>O. Dopo aver posto il sistema degasato sotto flusso di CO, si aggiungono 5,0 g di RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O e 4,0 g di NaCl, sotto vigorosa agitazione. Si aggiungono poi 4,2 g di Cu in polvere e in seguito a tale aggiunta la reazione ha inizio; la soluzione da rosso mattone diventa incolore e si forma una sospensione arancione. Dopo circa 8 h si aggiungono 10 cm<sup>3</sup> di una soluzione 1 M di citrato di sodio, in modo da tamponare il pH a 4. La reazione si conclude dopo altre 12 h. Si procede poi con il filtraggio e il lavaggio con abbondante H<sub>2</sub>O. Il prodotto si asciuga in vuoto, si estrae in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e si conserva allo stato solido in atmosfera di CO. Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> si presenta come una polvere arancione. Le rese in Rh sono comprese tra 86% e 99%.

## 6.2 Sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$



La reazione avviene in ambiente fortemente alcalino, dove è instabile la specie  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  altrimenti favorita.

In uno schlenk saturato di CO si aggiungono 20 cm<sup>3</sup> di MeOH e  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  che rimane in sospensione. Si aggiunge poi KOH in rapporti stechiometrici OH<sup>-</sup>:Rh<sub>4</sub> pari a 30 a 1, sotto vigorosa agitazione. Dopo 24 h si filtra la soluzione e si effettua la metatesi per aggiunta del catione desiderato ( $\text{NMe}_4^+$ ,  $\text{NEt}_4^+$ ,  $\text{NPr}_4^+$ ,  $\text{NBu}_4^+$ ) sciolto in H<sub>2</sub>O. Si filtra nuovamente e si asciuga in vuoto. Il composto come sale di tetraalchilammonio risulta solubile nei vari solventi, si presenta come una polvere verde e viene conservato in atmosfera di CO.

In Figura 38 è riportato lo spettro IR del cluster precursore estratto in acetonitrile.

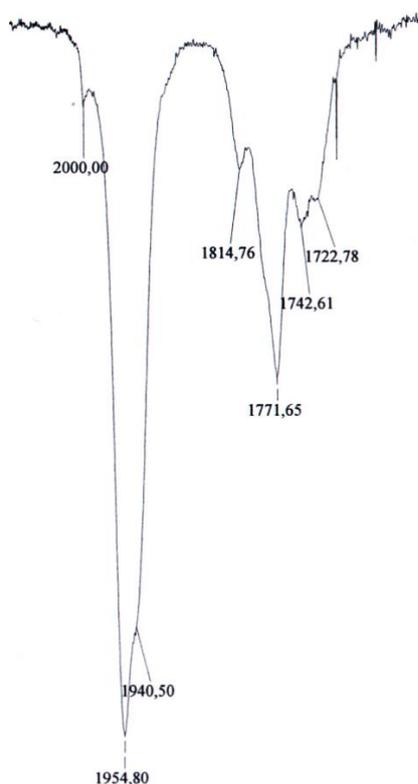


Figura 38. Spettro IR di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### 6.3 Sintesi di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_6$

Ad una soluzione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  in DMF in atmosfera controllata di CO, viene aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di  $[\text{AuCl}_4][\text{NMe}_3\text{Bz}]$  in DMF fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:0,75. La miscela di reazione viene fatta reagire sotto vigorosa agitazione in atmosfera controllata di CO per 24-48 h e, una volta raggiunti i picchi di interesse (2027s, 2007s, 1982vs, 1826m, 1819sh, 1767w  $\text{cm}^{-1}$ ), viene effettuata una metatesi con  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  sciolto in  $\text{H}_2\text{O}$ . Il precipitato si lava con acqua e su di esso si effettuano le estrazioni in etanolo e THF per solubilizzare i sottoprodotti. Infine si estrae il cluster di interesse  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_6$  in acetone e acetonitrile. In Figura 39 è riportato lo spettro della miscela da cui sono stati ottenuti i cristalli del composto.

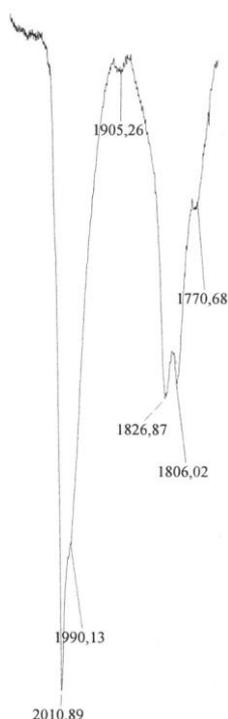


Figura 39. Spettro IR dell'estrazione in acetonitrile.

## 6.4 Sintesi di $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_5$

Ad una soluzione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  in DMF in atmosfera controllata di CO, viene aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di  $[\text{AuCl}_4][\text{NMe}_3\text{Bz}]$  in DMF fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:2. La miscela di reazione viene fatta reagire sotto vigorosa agitazione in atmosfera controllata di CO per 24-48 h e, una volta raggiunti i picchi di interesse (2048m, 2019s, 2010vs, 1866w, 1834m, 1826m  $\text{cm}^{-1}$ ), viene effettuata una metatesi con  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  sciolto in  $\text{H}_2\text{O}$ . Il precipitato si lava con acqua e su di esso si effettuano le estrazioni in etanolo e THF per solubilizzare i sottoprodotti. Infine si estrae il cluster di interesse  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_5$  in acetone. In Figura 40 è riportato lo spettro della miscela da cui sono stati ottenuti i cristalli del composto.

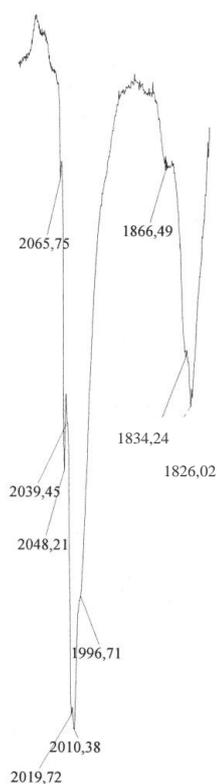


Figura 40. Spettro IR dell'estrazione in acetone.

## 6.5 Sintesi di $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}][\text{NEt}_4]_2$

Ad una soluzione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  in DMF in atmosfera controllata di CO, viene aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di  $[\text{AuBr}_4][\text{NEt}_4]$  in DMF fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:1. La miscela di reazione viene fatta reagire sotto vigorosa agitazione in atmosfera controllata di CO per 24-48 h e, una volta raggiunti i picchi di interesse (2042m, 2012vs, 1842sh, 1825m, 1808sh  $\text{cm}^{-1}$ ), viene effettuata una metatesi con  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  sciolto in  $\text{H}_2\text{O}$ . Il precipitato si lava con acqua e su di esso si effettuano le estrazioni in etanolo e THF per solubilizzare i sottoprodotti. Infine si estrae una miscela di  $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$  e del cluster di interesse  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}][\text{NEt}_4]_2$  in acetone. Per isolare  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}][\text{NEt}_4]_2$  è necessario riprendere la stratificazione in acetonitrile. In Figura 41 è riportato lo spettro della miscela da cui sono stati ottenuti i cristalli del composto.

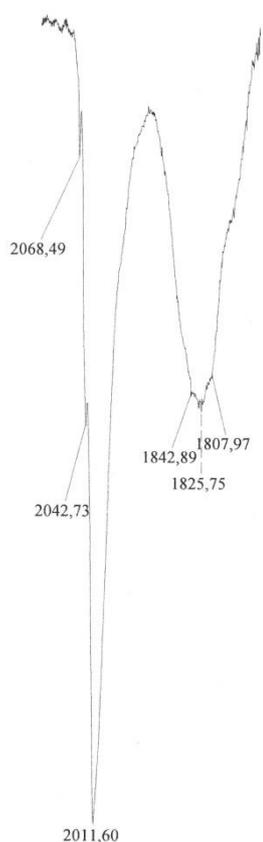


Figura 41. Spettro IR della soluzione in acetonitrile da cui si sono ottenuti cristalli di  $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{2-}$ .

## 6.6 Sintesi di $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}][\text{NEt}_4]_3$

Una soluzione di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_6$  in acetone viene messa in atmosfera di  $\text{N}_2$  sotto vigorosa agitazione per 24h. Si nota la formazione di un precipitato che viene separato dalle acque madri. Queste ultime vengono poste a cristallizzare ma per isolare il composto di interesse è necessario riprendere la stratificazione in acetonitrile. In Figura 42 è riportato lo spettro IR della miscela da cui sono stati ottenuti i cristalli del composto ( $1996\text{vs}$ ,  $1975\text{sh}$ ,  $1959\text{sh}$ ,  $1853\text{sh}$ ,  $1822\text{m cm}^{-1}$ ).

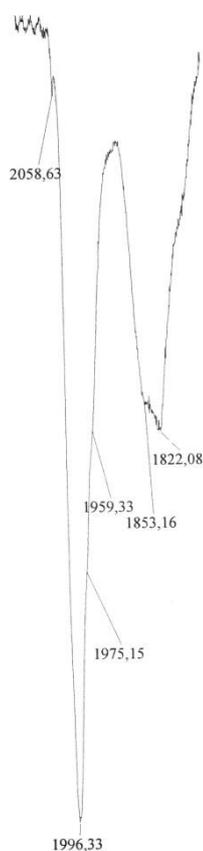


Figura 42. Spettro IR della soluzione in acetonitrile da cui si sono ottenuti cristalli di  $[\text{Rh}_{18}\text{Au}(\text{CO})_{33}]^{2-}$ .

## 6.7 Sintesi di $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}][\text{NEt}_4]_2$

Una soluzione di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_6$  in acetone viene messa in atmosfera di  $\text{H}_2$  sotto vigorosa agitazione per 24h. Si nota la formazione di un precipitato che viene separato dalle acque madri. Queste ultime vengono poste a cristallizzare ma per isolare il composto di interesse è necessario riprendere la stratificazione in acetonitrile. In Figura 43 è riportato lo spettro della miscela da cui sono stati ottenuti i cristalli del composto ( $1996\text{vs}$ ,  $1960\text{sh}$ ,  $1851\text{m}$ ,  $1825\text{m cm}^{-1}$ ).

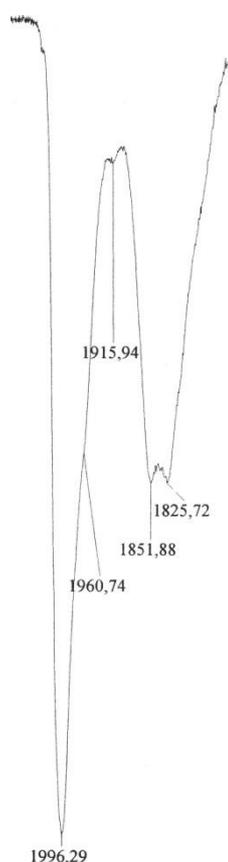


Figura 43. Spettro IR della soluzione in acetonitrile da cui si sono ottenuti cristalli di  $[\text{HRh}_9(\text{CO})_{20}]^{2-}$ .

# BIBLIOGRAFIA

---

- [1] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 416.
- [2] I. Ciabatti, “*Dalla scoperta del nichel tetracarbonile alla sintesi di nanocondensatori molecolari ad elevata nuclearità*”. *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Chimiche Naturali* **2014**, 45-57.
- [3] D. M. P. Mingos, *Pure & Appl. Chem.* **1991**, Vol. 63, No. 6, 807-812.
- [4] J. W. Lauher, *Am. Chem. Soc.* **1978**, 5305-5315.
- [5] G. Longoni, C. Femoni, M. C. Iapalucci, P. Zanella, *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby Eds., Wiley-VCH, **1999**, Vol. 2, 1137-1158.
- [6] S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4126-4129.
- [7] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 37.
- [8] P. Chini, S. Martinengo, G. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, 102, 330.
- [9] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1978**, 14, 71-74.
- [10] D. S. Dolzhenkov, M.C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, C. Femoni, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11214-11216.
- [11] I. O. Koshevoy, M. Haukka, T. A. Pakkanen, S. P. Tunik, P. Vainiotalo, *Organometallics* **2005**, 24, 3516-3526.
- [12] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Bernasconi, G. Ciani, D.M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1450-1451.
- [13] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, R.C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1979**, Vol. 18, No. 1, 129-136.
- [14] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 238-242.
- [15] J. L. Vidal, R.A. Fiato, L. A. Cosby, R. L. Pruett, *Inorg. Chem.* **1978**, Vol. 17, No. 9, 2574-2582.

- 
- [16] J. L. Vidal, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 243-249.
- [17] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, B. T. Heaton, J. A. Iggo, *Dalton Trans.* **2007**, *35*, 3914-3923.
- [18] J. L. Vidal, J. M. Troup, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 351.
- [19] C. Femoni, I. Ciabatti, M. C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Progress In Natural Science: Materials International* **2016**, *26*, 461-466.
- [20] S. Ruggieri, *Tesi di Laurea Magistrale* **2015**.
- [21] C. Femoni, G. Bussoli, I. Ciabatti, M. Ermini, M. Hayatifar, M. C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6343-6351.
- [22] R. D. Adams, J. L. Smith Jr, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4276.
- [23] A. Boccalini, *Elaborato di Tesi Triennale* **2016**.
- [24] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Ciani, N. Masciocchi, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 336-340.
- [25] I. Ciabatti, C. Femoni, M.C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *355*, 27-38.
- [26] S. Martinengo, P. Chini, *Gazz. Chimica Italiana* **1972**, *102*, 344.
- [27] Cristina Femoni, Maria Carmela Iapalucci, Giuliano Longoni, Cristina Tiozzo, Stefano Zacchini, Brian T. Heaton, Johnathan A. Iggo, Piero Zanello, Serena Fedi, Marc V. Garland, Chuanzhao Li, *Dalton Trans.* **2009**, 2217-2223.
- [28] H. Schmidbaur, *Gold. Bull.* *23* (1990) 11-21.
- [29] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* *37* (2008) 1931-1951.
- [30] S. Khaliha, *Elaborato di Tesi Triennale* **2017**.
- [31] S. Martinengo, P. Chini, G. Giordano, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 389.
- [32] G. Ciani, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, *2*, C42-C46.

- 
- [33] S. Martinengo, A. Fumagalli, R. Bonfichi, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 825.