

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 e caratterizzazione di nuovi

Cluster eterometallici Rh-In

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alberto Boccalini

RELATORE

Chiar.mo Prof. Cristina Femoni

CORRELATORE

Dott. Silvia Ruggieri

Abstract

L'obiettivo del mio progetto di tesi è stato rivolto alla sintesi e alla caratterizzazione di nuovi cluster carbonilici eteroatomici a base di Rh-In.

Per raggiungere tale obiettivo ho investigato la reattività tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ ed il sale InCl_3 . Ho condotto diverse reazioni con vari rapporti stechiometrici, provando solventi differenti e sfruttando sia l'atmosfera inerte di N_2 , sia quella controllata di CO .

Nonostante la scarsa selettività di tali reazioni, sono riuscito a sintetizzare ed identificare cinque nuove specie carboniliche eterometalliche: $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3][\text{NEt}_4]_2$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2][\text{NEt}_4]_2$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}][\text{NEt}_4]$, $[\text{Rh}_{12}\text{In}(\text{CO})_{29}][\text{NEt}_4]_3$ e $[\text{Rh}_{12+x}\text{In}_y(\text{CO})_{29}]^{3-}$, quest'ultimo non ancora completamente identificato. I primi quattro cluster sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR, spettrometria ESI-MS e diffrazione ai raggi X su cristallo singolo. Ho inoltre eseguito prove di decomposizione termica e di reattività sul cluster $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3][\text{NEt}_4]_2$.

The aim of this thesis was to synthesize and to characterize new Rh-In heteroatomic carbonyl clusters.

In order to achieve this goal, I investigated the reactivity between $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ and InCl_3 . The reactions were carried out with different stoichiometric ratios, testing different solvents and using both a nitrogen atmosphere and a controlled CO atmosphere. Despite the limited selectivity of these reactions, I was able to synthesize and identify five new carbonyl species: $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3][\text{NEt}_4]_2$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2][\text{NEt}_4]_2$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}][\text{NEt}_4]$, $[\text{Rh}_{12}\text{In}(\text{CO})_{29}][\text{NEt}_4]_3$ and $[\text{Rh}_{12+x}\text{In}_y(\text{CO})_{29}]^{3-}$, although the latter has not been completely identified yet. The former four clusters were characterized by IR spectroscopy, ESI-MS spectrometry and single crystal X-ray diffraction. Moreover, I performed thermal decomposition and reactivity tests on the $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3][\text{NEt}_4]_2$ cluster.

Indice:

1. Introduzione	6
2. Stato dell'Arte	9
3. Scopo del lavoro	16
4. Risultati e Discussione	17
4.1. Sintesi dei reagenti	17
4.2. Studio della reattività fra $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ e $InCl_3$	20
4.3. Sintesi e caratterizzazione del cluster $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3][NEt_4]_2$	21
4.3.1. Reattività del cluster $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3][NEt_4]_2$	26
4.4. Sintesi e caratterizzazione del cluster $[\{Rh_6(CO)_{15}InCl_2\}_2][NEt_4]_2$	25
4.5. Sintesi e caratterizzazione del cluster $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In][NEt_4]$	29
4.6. Sintesi e caratterizzazione del cluster $[Rh_{12}In(CO)_{29}][NEt_4]_3$	33
5. Conclusioni	36
6. Parte Sperimentale	37
6.1. Sintesi di $Rh_4(CO)_{12}$	38
6.2. Sintesi di $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$	39
6.3. Sintesi di $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^2$	40
6.4. Sintesi di $[\{Rh_6(CO)_{15}InCl_2\}_2]^{2-}$	41
6.5. Sintesi di $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In]^-$	42
6.6. Sintesi di $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$	43
7. Bibliografia	44

1. Introduzione

Si iniziò a parlare di cluster quando Cotton, nel 1964, introdusse tale termine per parlare di questa nuova classe di composti. In particolare, in chimica inorganica sono definiti cluster quei composti contenenti un numero finito di atomi metallici che interamente, o in misura prevalente, sono tenuti insieme da legami diretti metallo-metallo. ^[1]

La formazione di un cluster può avvenire tramite la sistematica rimozione di uno o più legami da complessi metallici mononucleari coordinativamente saturi. Si creano così insaturazioni coordinative ed elettroniche che vengono compensate con la nascita di legami metallo-metallo inter- o intra-molecolari.

Molti dei cluster noti in letteratura sono costituiti da un cuore metallico stabilizzato da un guscio di molecole leganti, che ne impedisce la coalescenza. Il guscio interagisce fortemente con il nucleo metallico e ne influenza le proprietà chimiche e fisiche.

Sono diverse le molecole leganti in grado di stabilizzare questi composti; tra queste un ruolo fondamentale lo riveste il monossido di carbonio, capace di rendere stabile il basso stato di ossidazione in cui si trovano i metalli, che in queste specie è quasi sempre negativo. Il CO funge da legante in quanto ha la possibilità di donare una coppia di elettroni agli orbitali vuoti del metallo attraverso una donazione σ agendo da base di Lewis e, allo stesso tempo, di accettare densità elettronica dal metallo sui propri orbitali vuoti di antilegame tramite retrodonazione π , comportandosi quindi da acido di Lewis. È proprio la sinergia tra legame σ e retrodonazione π (Fig. 1a) a rendere il monossido di carbonio un legante molto forte e a giustificare quindi la sua posizione alla fine della serie spettrochimica.

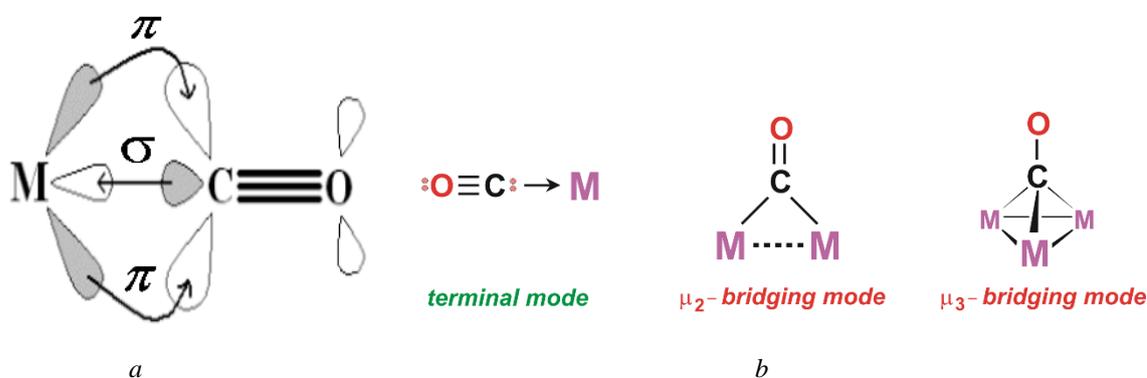


Figura 1. a): donazione σ e retrodonazione π tra il monossido di carbonio e il metallo; b): tipologie di coordinazione del CO sul centro metallico, rispettivamente terminale, a ponte doppio e a ponte triplo.

Si tratta inoltre di un legante non ingombrante, in grado di coordinare in vari modi il metallo: in posizione terminale, a ponte doppio o a ponte triplo, come rappresentato in Fig. 1b.

Il numero di molecole leganti che si coordina al nucleo metallico non è casuale: gli elettroni di valenza degli atomi metallici vengono sommati a quelli messi a disposizione dai leganti e alla carica complessiva (o netta) del cluster, così da raggiungere il numero necessario di elettroni di valenza (Cluster Valence Electrons, CVE) per riempire gli orbitali molecolari di valenza del composto stesso (Cluster Valence Molecular Orbitals, CVMO).

Generalmente, 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 e dalla carica del cluster. ^[2,3] Esistono però diversi cluster carbonilici che non seguono esattamente le regole di conteggio elettronico, soprattutto quelli ad alta nuclearità (numero di atomi metallici superiore a 10-12). ^[4]

Oltre al fatto di costituire un interesse per la chimica di base, i cluster possono essere considerati nanoparticelle con precisione atomica, essendo di natura molecolare. Inoltre, sono un ottimo esempio di come sia possibile sintetizzare specie e leghe intermetalliche con proprietà ben definite, con applicazioni anche in catalisi.

I nanocluster eterometallici sono particolarmente interessanti grazie alla combinazione di materiali intermetallici e alle dimensioni nanometriche, che offrono loro una certa flessibilità. In effetti, è possibile modificare le loro proprietà chimiche e fisiche variando non solo la dimensione dei cluster, ma anche la loro composizione. ^[5]

La sintesi di nanoparticelle metalliche è notevolmente migliorata negli ultimi due decenni. ^[6] Nel 1994, un articolo innovativo su questo argomento fu pubblicato da Brust et al., ^[7] riportando una semplice sintesi di nanoparticelle d'oro protette da tiolato. Tuttavia, poiché le proprietà fisiche e chimiche delle nanoparticelle dipendono dalle dimensioni, la possibilità di sintetizzarle e identificarle a livello molecolare rimane di cruciale importanza. La preparazione di nanoparticelle molecolari in generale può seguire approcci diversi, ad esempio queste possono essere ottenute come cluster di metallo protetti da monossido di carbonio.

La possibilità di preparare nanocluster carbonilici seguendo procedure standard, come la condensazione redox, e il fatto che essi possano essere caratterizzati a livello molecolare, rendono tali composti preziosi candidati per lo studio delle proprietà chimiche e strutturali delle nanoparticelle in generale.

Inoltre, quando hanno dimensioni di circa 2 nm, non solo possono essere considerati come possibili precursori per i nanocatalizzatori,^[8] ma possono anche essere identificati come nanoparticelle di metallo ultrafine (UMNP). Queste ultime hanno attirato crescente attenzione ultimamente, poiché possiedono una densità ancora maggiore di siti catalitici attivi rispetto ai loro equivalenti nanometrici più grandi.^[9] Infine, la morfologia ben definita dei cluster carbonilici potrebbe in linea di principio contribuire agli studi sulla prestazione dei catalizzatori in dipendenza dalla loro forma.^[10] Infatti, i cluster carbonilici omo ed eterometallici possono rappresentare precursori efficaci per applicazioni in catalisi omogenea ed eterogenea.^[11]

2. Stato dell'Arte

Il mio progetto di tesi è stato incentrato sulla sintesi e la caratterizzazione di cluster a base di Rh ed è stato svolto presso il dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” dell’Università di Bologna, nei laboratori di chimica inorganica.

La chimica dei cluster omometallici di rodio è nota da diversi decenni e comprende una moltitudine di composti a bassa ^[12] (da un minimo di 3 ad un massimo di 4-6 atomi metallici), media ed alta nuclearità (numero di atomi superiore a 10-12). Quest’ultima è possibile grazie all’elevata energia del legame Rh-Rh. L’esempio più rilevante è sicuramente $[\text{Rh}_{33}(\text{CO})_{47}]^{5-}$, ^[13] il cluster omometallico di rodio a più alta nuclearità noto in letteratura fino a questo momento (Fig. 2).

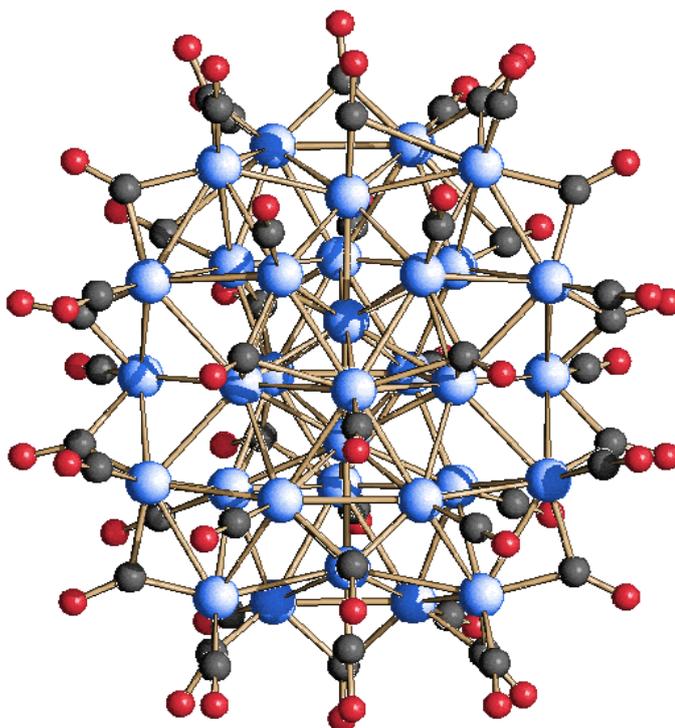


Figura 2. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{33}(\text{CO})_{47}]^{5-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Lo scheletro metallico di tale specie, illustrato in Fig. 3, è costituito da due icosaedri compenetrati (Fig. 3a), i cui vertici sono cappati ciascuno da quattro atomi di Rh (Fig. 3b). Infine, come riportato in Fig. 3c, sei ulteriori atomi di Rh completano la struttura. Lo scheletro metallico è stabilizzato da 47 leganti carbonilici.

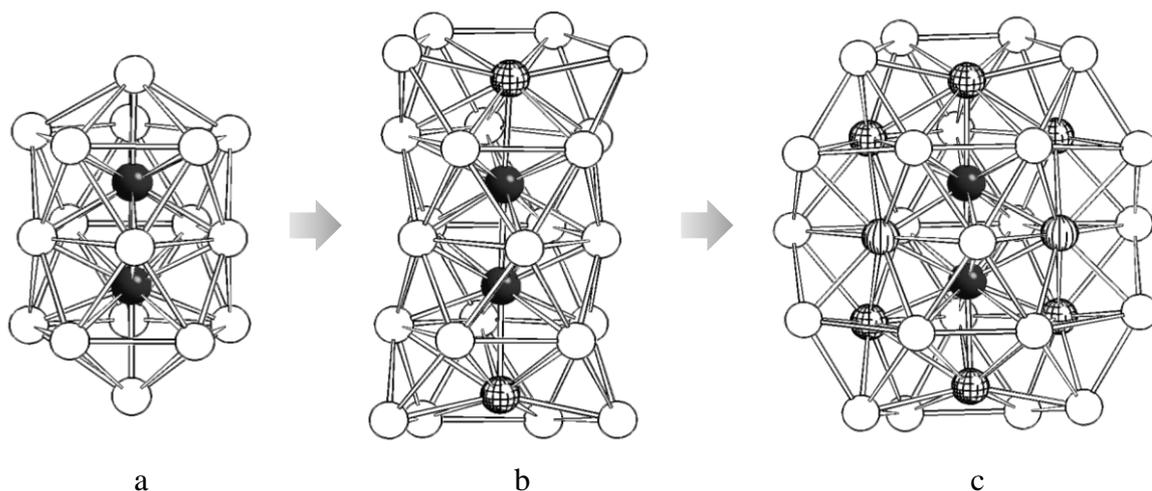


Figura 3. Anatomia della struttura dello scheletro metallico di $[Rh_{33}(CO)_{47}]^{5-}$

Esistono inoltre numerosi cluster di rodio contenenti altri metalli di transizione come Ni ^[14] e Pt ^[15], oppure elementi di post-transizione come As, ^[16] Sn, ^[17,18] Sb, ^[19,20] Bi ^[21] e Ge ^[22,23], ed anche specie con elementi più leggeri come C ^[24], N ^[25], P ^[26,27] e S ^[28].

Per quanto riguarda i cluster di Rh con elementi di post-transizione, si è scoperta l'esistenza di composti aventi strutture molecolari ricorrenti, che godono quindi di una particolare stabilità. Queste specie, la cui formula generale è $[Rh_{12}E(CO)_{27}]^{n-}$ (E = Sn, Ge e n = 4; E = Sb e Bi e n = 3), presentano uno scheletro metallico di atomi di Rh di geometria icosaedrica, stabilizzato da 27 molecole di CO e centrato dall'eteroatomo E (Fig. 4).

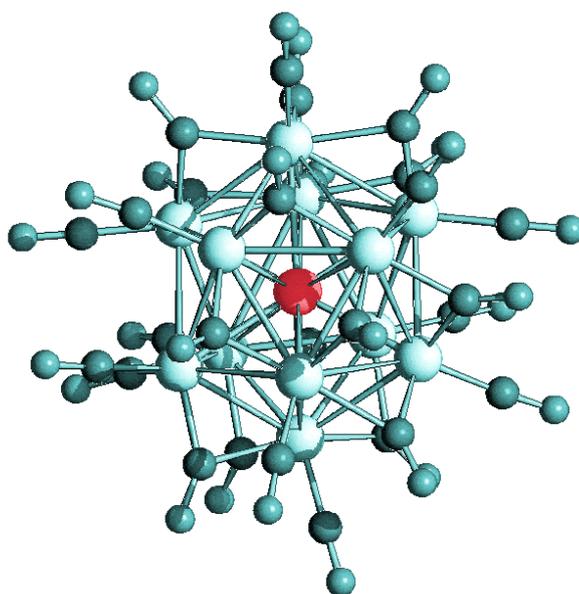
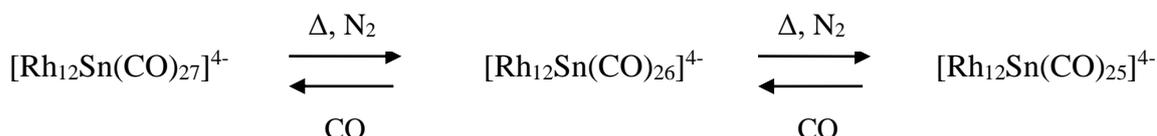


Figura 4. Struttura molecolare della famiglia di cluster con formula $[Rh_{12}E(CO)_{27}]^{n-}$ (E è raffigurato in rosso).

Questa famiglia di cluster non solo ha in comune la struttura molecolare ma anche la strategia di sintesi utilizzata, ovvero quella della condensazione redox. Questo tipo di reazione consiste nell'ossidazione di un cluster precursore, in questo caso $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$,^[29] da parte dell'eteroatomo sottoforma di EX_n ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). L'utilizzo della specie $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ è la chiave di questa specifica strategia sintetica. Infatti, il rodio trovandosi in uno stato di ossidazione negativo è suscettibile di ossidazione anche a temperatura ambiente; allo stesso tempo questo cluster precursore fornisce la necessaria quantità di legante carbonilico per fare avvenire la reazione, evitando quindi di lavorare ad alte pressioni di CO. Durante la condensazione redox il Rh è ossidato a stati di ossidazione meno negativi, formando specie a più alta nuclearità, mentre l'eteroatomo si riduce formalmente a zero.

Un esempio è la sintesi della specie $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$,^[17] ottenuta facendo reagire $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con SnCl_2 in acetonitrile e atmosfera di N_2 . Secondo la regola del conteggio elettronico, questo cluster dovrebbe avere 170 CVE per essere stabile. Effettivamente per questo composto tale regola è rispettata. Tuttavia, eseguendo un trattamento termico in atmosfera inerte di azoto sul cluster $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ si ottiene la medesima specie coordinata da 1 o 2 leganti carbonilici in meno, formando così due specie elettronicamente insature, aventi quindi rispettivamente 168 e 166 CVE. Solo sotto atmosfera di monossido di carbonio ritornano al composto iniziale.



Il diverso numero dei leganti carbonilici nelle tre specie è evidente dagli spettri IR: i numeri d'onda aumentano passando da $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ a $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$, come mostrato in Fig. 5, in quanto la stessa carica negativa è delocalizzata su un numero maggiore di leganti.

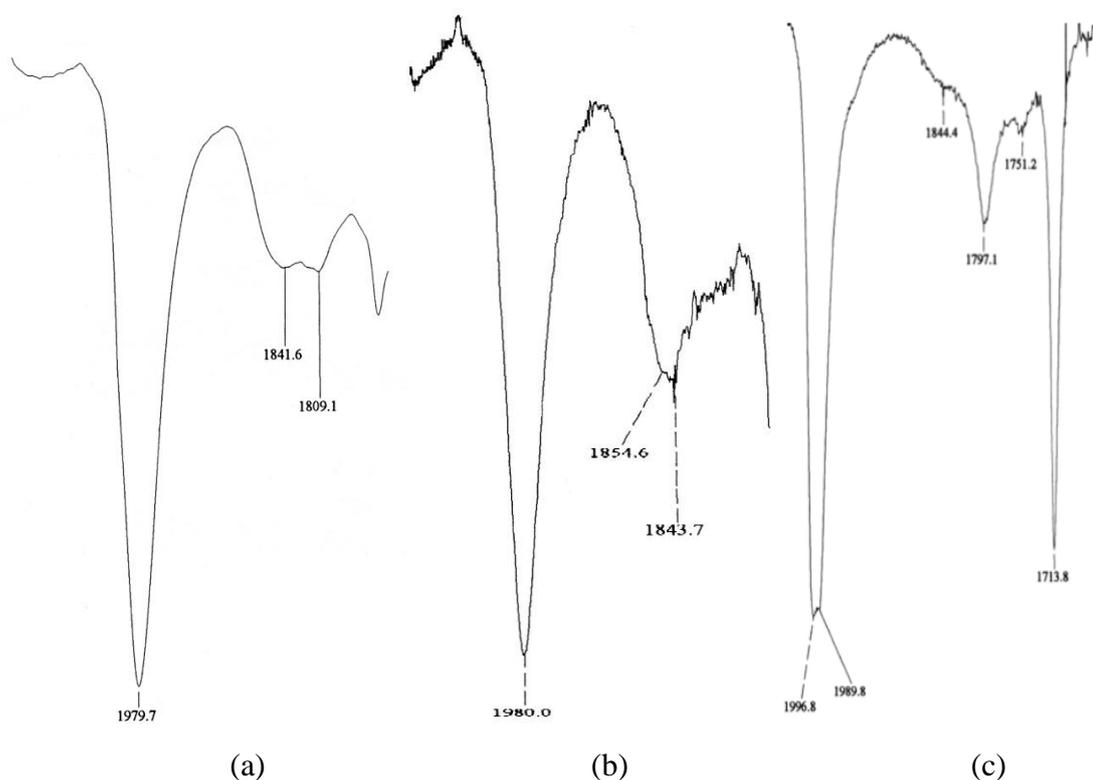


Figura 5. Spettri IR di: (a) $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$, (b) $[Rh_{12}Sn(CO)_{26}]^{4+}$ e (c) $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$.

Un elemento poco studiato in combinazione con cluster carbonilici di Rh è l'indio, metallo di post transizione del gruppo tredici. Si conoscono infatti solo $Rh_6(CO)_{15}(\mu_3\text{-InCp}^*)$ e $Rh_6(CO)_{14}(\mu_3\text{-InCp}^*)_2$.^[30]

Per quanto riguarda cluster carbonilici di altri metalli di transizione contenenti In, in letteratura ne sono presenti pochi esempi con Fe^[31, 32] e Ni,^[33] e in nessuno di essi l'eteroatomo si trova in posizione interstiziale. Sono note anche specie non carboniliche, come nel caso di cluster Au-In^[34,35] e Pd-In.^[36]

Fra le specie carboniliche, i cluster nichel-indio sono quelli che danno origine ad una maggiore varietà di composti, cioè $[Ni_6(\mu_3\text{-InBr}_3)(\mu_6\text{-In}_2\text{Br}_5)(CO)_{11}]^{3-}$ (a), $[Ni_6(\mu_3\text{-InCl}_3)(\mu_6\text{-In}_2\text{Cl}_5)(CO)_{11}]^{3-}$ (b), $[Ni_6(\mu_6\text{-In}_2\text{Br}_5)_2(CO)_{10}]^{4+}$ (c) e $[Ni_{12}(\mu_6\text{-In})(\mu_6\text{-In}_2\text{Br}_4\text{OH})(CO)_{22}]^{4+}$ (d).

I composti (a) e (b) si ottengono facendo reagire $[Ni_6(CO)_{12}][NEt_4]_2$ in THF, rispettivamente con $InBr_3$ e $InCl_3$ in rapporto stechiometrico 1:3. La miscela di reazione è filtrata e seccata in vuoto, dopodiché le specie (a) o (b) vengono sciolte in acetone e cristallizzate con alcol isopropilico. La loro geometria è basata su un ottaedro cappato da InX_3 e $[In_2X_5]^+$ (Fig. 6).

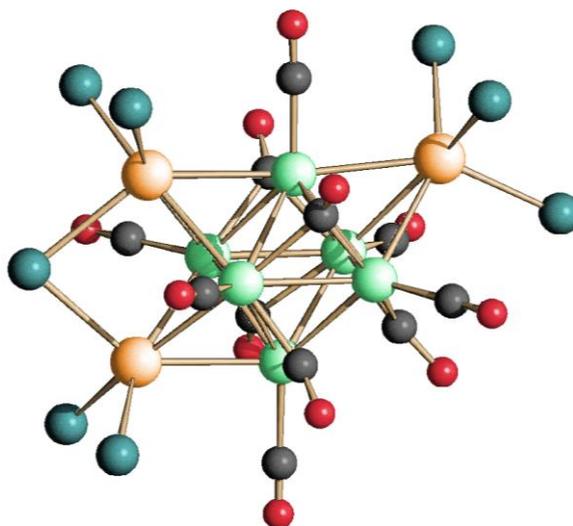


Figura 6. Struttura molecolare di $[Ni_6(\mu_3-InX_3)(\mu_6-In_2X_5)(CO)_{11}]^{3-}$ (composto (a) quando $X = Br$, composto (b) quando $X = Cl$). Gli atomi di nichel sono rappresentati in verde, gli atomi di indio in arancione, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso e quelli di alogeno in azzurro.

Il cluster (c) invece si ottiene facendo reagire la specie (a) con $[Ni_5(CO)_{12}][NEt_4]_2$. Dopo cinque giorni, si originano spontaneamente cristalli di colore rosso. La struttura di questo cluster è analoga alle precedenti, in quanto è basata su una geometria ottaedrica di atomi di nichel, ma cappata da due frammenti $[In_2Br_5]^+$ (Fig. 7).

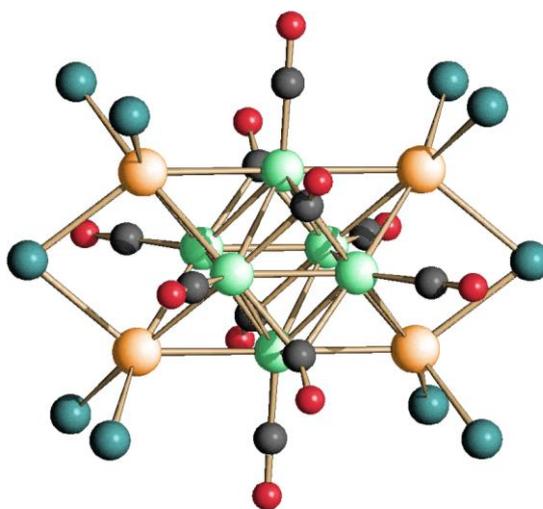


Figura 7. Struttura molecolare di $[Ni_6(\mu_6-In_2Br_5)_2(CO)_{10}]^{4-}$ (c). Gli atomi di nichel sono rappresentati in verde, gli atomi di indio in arancione, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso e quelli di bromo in azzurro.

Il cluster $[\text{Ni}_{12}(\mu_6\text{-In})(\mu_6\text{-In}_2\text{Br}_4\text{OH})(\text{CO})_{22}]^{4-}$ (d) è costituito da due unità $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{11}]^{2-}$ unite tra loro da un atomo di In^{3+} e da un'unità a ponte $[\text{In}_2\text{Br}_4(\text{OH})]^+$. I frammenti $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{11}]^{2-}$ possiedono però una diversa geometria: uno è un antiprisma trigonale, leggermente distorto, mentre l'altro è una piramide quadrata distorta e cappata su una faccia triangolare (Fig. 8).

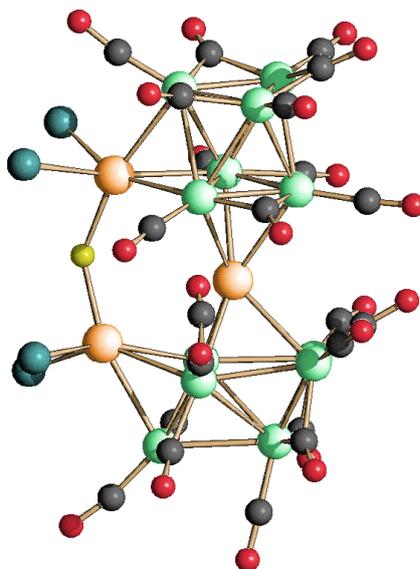


Figura 8. Struttura molecolare di $[\text{Ni}_{12}(\mu_6\text{-In})(\mu_6\text{-In}_2\text{Br}_4\text{OH})(\text{CO})_{22}]^{4-}$ (d). Gli atomi di nichel sono rappresentati in verde, gli atomi di indio in arancione, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso, l'atomo giallo è un OH e quelli di bromo in azzurro.

La sua sintesi consiste nel far reagire una soluzione di $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$ in THF con InBr_3 con un rapporto stechiometrico 1:0,5. La miscela di reazione viene poi seccata in vuoto, estratta in acetone e il prodotto cristallizzato con esano.

I cluster Rh-In noti in letteratura sono due ma solamente uno, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{InCp}^*)$, è stato caratterizzato attraverso diffrazione ai raggi X (Fig. 9); l'altra specie, cioè $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-InCp}^*)_2$, è stata invece caratterizzata solo tramite spettroscopia IR e spettrometria di massa.

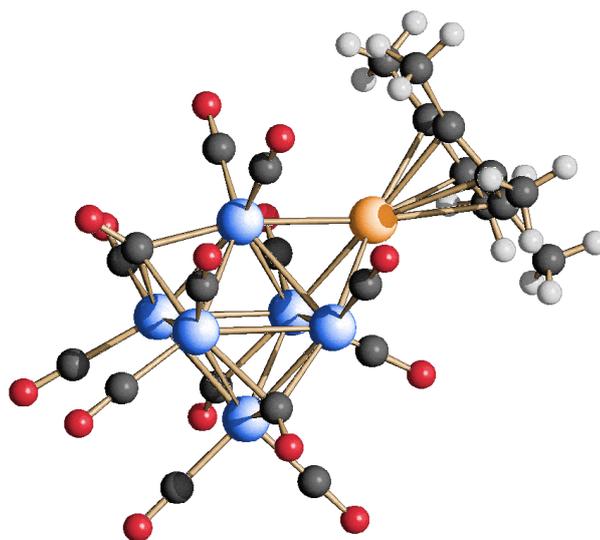


Figura 9. Struttura molecolare di $Rh_6(CO)_{15}(InCp^)$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, l'atomo di indio in arancione, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso e quelli di idrogeno in bianco.*

La sintesi di questi prodotti si effettua tramite dissoluzione di $Rh_6(CO)_{15}(NCCH_3)$ in toluene in atmosfera di Ar; a questa soluzione, sotto agitazione si aggiunge in solido InCp* con un rapporto stechiometrico di circa 1:2. La miscela viene lasciata reagire per una notte quindi seccata e lavata con n-esano, poi portata a secchezza ed estratta in diclorometano, ottenendo così una soluzione marrone con un precipitato oleoso sul fondo.

La miscela è più volte filtrata, poi estratta con pentano e in seguito passata in una colonna di cellulosa; dalla soluzione risultante è stato infine possibile ottenere cristalli di $Rh_6(CO)_{15}(InCp^*)$. Il residuo dell'estrazione con pentano è lavato con diclorometano e passato in una colonna di cellulosa. La soluzione ottenuta porta all'isolamento del cluster $Rh_6(CO)_{14}(InCp^*)_2$, di cui però non si hanno dati cristallografici. ^[30]

3. Scopo del lavoro

Considerando quanto illustrato finora, lo scopo di questo progetto di tesi è consistito nella sintesi e nella caratterizzazione di nuovi cluster eterometallici di Rh-In. Mi sono concentrato sul sistema utilizzando reagenti differenti da quelli riportati in letteratura per la sintesi dei cluster Rh-In già noti. In particolare, ho provato il metodo della condensazione redox tra il cluster preformato $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e InCl_3 , in analogia con quanto visto nel caso dei cluster di Rh con Ge, Sn, Sb e Bi.

Tutte le sintesi riportate sono state effettuate utilizzando vetreria Schlenk, sotto atmosfera di N_2 o atmosfera controllata di CO. Le sintesi sono state inoltre condotte con diversi rapporti stechiometrici e in differenti solventi. Su alcuni nuovi composti isolati ho infine eseguito prove di decomposizione termica e di reattività.

4. Risultati e Discussione

Per eseguire le reazioni atte all'ottenimento di nuovi cluster Rh-In, parte del mio periodo di tesi è stata dedicata alla sintesi dei cluster precursori di Rh, effettuata seguendo le procedure riportate in letteratura ed illustrate di seguito.

4.1. Sintesi dei reagenti

Il cluster precursore $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ si ottiene facendo reagire il composto neutro $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ con un eccesso di KOH in atmosfera di CO. A sua volta, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ si ottiene dalla riduzione di RhCl_3 con Cu, sempre in atmosfera di CO. Quest'ultima sintesi è nota da circa mezzo secolo ^[37]. La resa è elevata e la reazione è facilmente riproducibile, nonostante l'intero apparato sia complesso da maneggiare (Fig. 10).

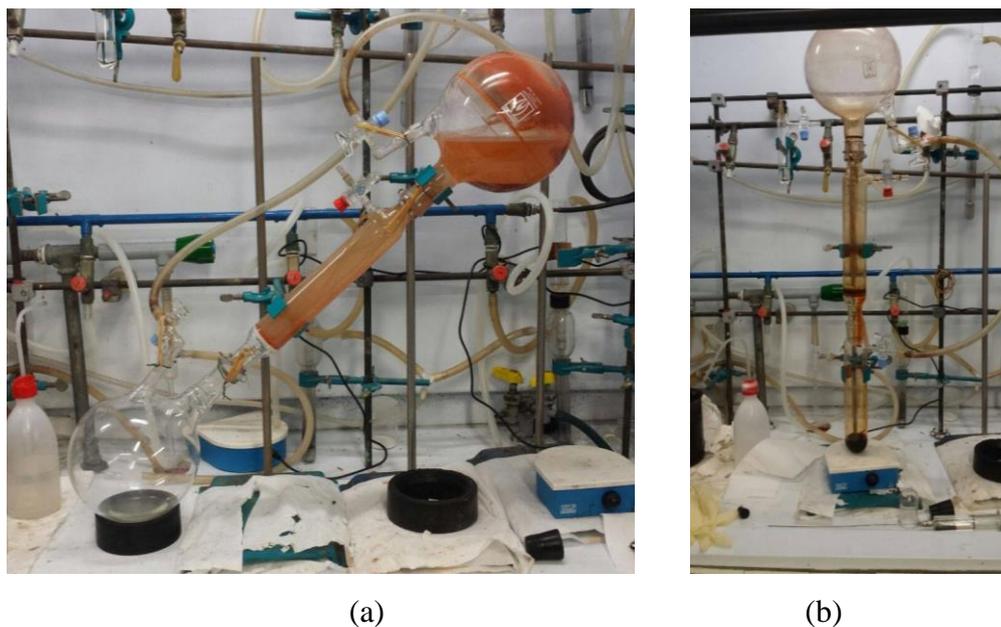
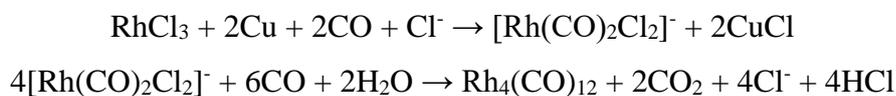


Figura 10. (a) Foto dell'apparato per la sintesi di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$; (b) Estrazione di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ con diclorometano.

La reazione tra RhCl_3 e Cu metallico viene condotta in soluzione acquosa in atmosfera controllata di CO per diverse ore.



Sia il rame che il monossido di carbonio agiscono da riducenti, portando il rodio dallo stato di ossidazione +3 allo stato 0. L'atmosfera di CO è fondamentale perché garantisce e stabilizza la formazione di rodio carbonile impedendo quella di rodio metallico; per questo il flusso di monossido di carbonio deve essere consistente e la soluzione va mantenuta sotto vigorosa agitazione. Per evitare che un eccesso di acidità, dato dallo sviluppo di HCl durante la reazione, rallenti la riduzione, si aggiunge alla soluzione il citrato di sodio; si forma così una soluzione tampone e il pH viene stabilizzato intorno a 4. Al termine della reazione il solido $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ viene filtrato, estratto in diclorometano e conservato in atmosfera di CO.

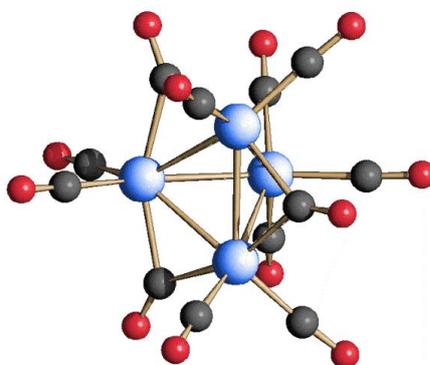


Figura 11. Struttura di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Il cluster $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ha una struttura tetraedrica formata dai quattro atomi di rodio, come riportato in Fig. 11, e stabilizzata da dodici leganti carbonilici che sono suddivisi tra tre a ponte doppio e nove terminali.

La sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ si effettua, secondo letteratura, ^[29] facendo reagire $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ per 24 ore con un forte eccesso di KOH, in metanolo e in atmosfera di CO. L'ambiente alcalino è fondamentale perché non si formi $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$.



Al termine della reazione si ottiene $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]\text{K}_3$. A questo punto si effettua la metatesi del catione aggiungendo una soluzione acquosa di $[\text{NEt}_4]\text{Br}$: il cluster precipita come $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$, viene filtrato ed estratto poi in acetonitrile, unico solvente in grado

di solubilizzare completamente il prodotto, di un colore verde scuro (Fig. 12). Il composto così ottenuto viene poi conservato in solido sotto CO.

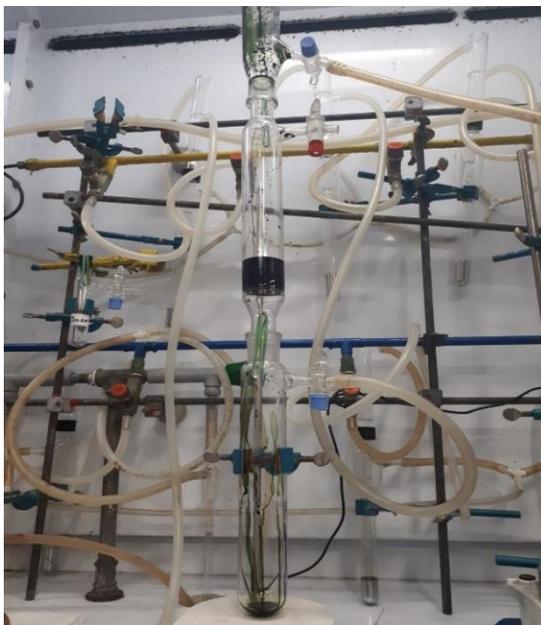


Figura 12. Estrazione di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ in acetonitrile.

La struttura molecolare di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$, mostrata in Fig. 13, è costituita da un ottaedro formato da sei atomi di rodio e cappato su una faccia dal settimo. La struttura è stabilizzata da sedici leganti carbonilici, di cui sei terminali, otto a ponte doppio e due a ponte triplo.

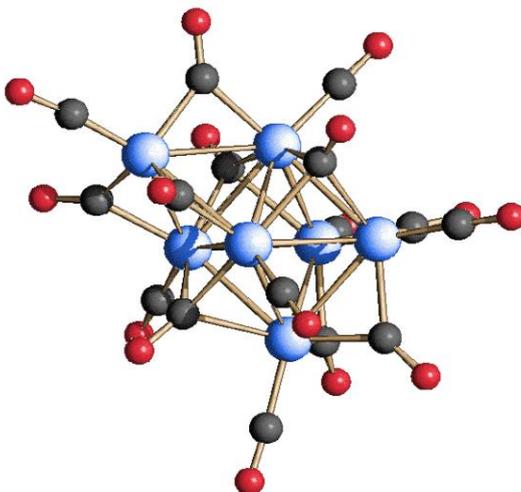


Figura 13. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

4.2. Studio della reattività fra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e InCl_3

Lo studio della reazione fra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e InCl_3 è stato condotto effettuando prove in vari rapporti stechiometrici tra i reagenti, sia in atmosfera inerte di azoto, che in quella controllata di monossido di carbonio, e cambiando solvente di reazione. Lavorando in queste condizioni di reazione sono riuscito ad isolare e caratterizzare, sia spettroscopicamente che strutturalmente, diversi nuovi cluster carbonilici eterometallici di Rh-In, riuscendo quindi a raggiungere lo scopo che mi ero prefissato. In particolare, sono riuscito ad identificare i nuovi composti: $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3]^{2-}$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2]^{2-}$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}]^-$, $[\text{Rh}_{12}\text{In}(\text{CO})_{29}]^{3-}$ e $[\text{Rh}_{12+x}\text{In}_y(\text{CO})_{29}]^{3-}$, non ancora bene identificato né caratterizzato, motivo per cui non verrà discusso in questa tesi. Lo schema di reazione sotto riportato illustra il sistema Rh-In studiato finora.

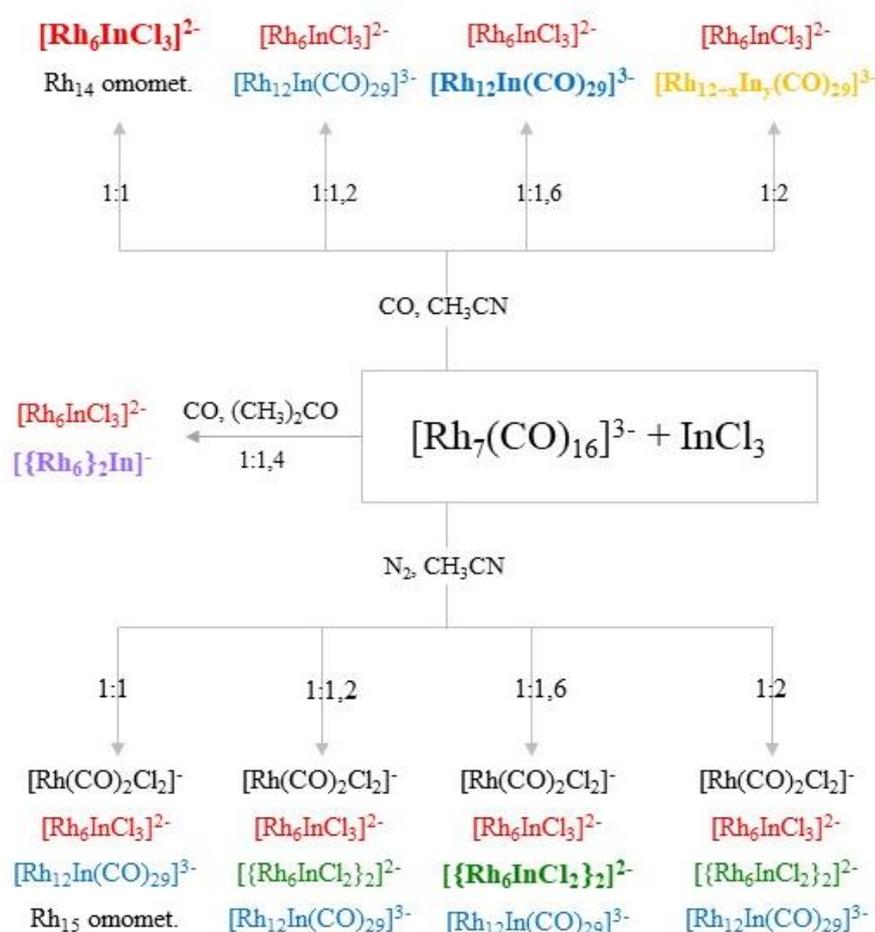


Figura 14. Rappresentazione dello schema di reazione del sistema Rh-In, con indicazione della stechiometria, del solvente e dell'atmosfera. I leganti CO sono stati omessi in alcuni casi per maggiore chiarezza. In grassetto i cluster che vengono massimizzati nelle condizioni descritte. I colori rappresentano le diverse specie sintetizzate.

Come si può notare, la reazione fra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e InCl_3 si è dimostrata scarsamente selettiva perché le nuove specie sono ottenibili in quasi tutte le condizioni di reazione che ho provato. Inoltre, alcune di esse sono difficilmente separabili tra loro.

In questo capitolo, quindi, descriverò le migliori condizioni di reazione per sintetizzare ogni nuova specie.

4.3. Sintesi e caratterizzazione del cluster



Per massimizzare il prodotto $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3]^{2-}$, ho condotto la reazione tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ e InCl_3 in un rapporto stechiometrico 1:1 in atmosfera di monossido di carbonio. Ho solubilizzato entrambi i reagenti in CH_3CN e addizionato, tramite il metodo delle aggiunte multiple, InCl_3 alla soluzione contenente $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ fino ad arrivare al rapporto stechiometrico desiderato.

Ho lavato con acqua la miscela di reazione per eliminare eventuali sali residui (es. $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$) e ho proseguito con le estrazioni in EtOH, tetraidrofurano (THF) e acetone, per separare i vari prodotti. L'estrazione in EtOH presentava uno spettro IR non noto, ho quindi stratificato con esano per provare ad ottenere la specie cristallina. Questo procedimento ha portato all'ottenimento di cristalli di buona qualità e l'analisi ai raggi X ha identificato il composto come $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3][\text{NEt}_4]_2$ con una buona resa. La successiva estrazione in THF presentava un IR riconducibile ad una miscela di prodotti che non è stato possibile isolare. L'ultima estrazione in acetone ha portato all'ottenimento del cluster omometallico $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{26}]^{4-}$, già ottenuto in passato in reazioni simili. La sua struttura metallica, molto simile a quella del noto $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$,^[38] consiste in un cubo centrato cappato su cinque delle sei facce disponibili, ma presenta distanze Rh-Rh (coinvolgenti l'atomo interstiziale) eccezionalmente corte, quindi la sua caratterizzazione necessiterà di ulteriori indagini. Non facendo parte del mio progetto, non discuterò ulteriormente questo composto.

Lo spettro IR di $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3]^{3-}$ in metanolo, illustrato in Fig. 15, presenta un picco molto intenso a 2054 cm^{-1} riconducibile allo stretching dei CO terminali e un secondo picco, meno intenso, a 1779 cm^{-1} dato dai legami Rh-CO a ponte triplo.

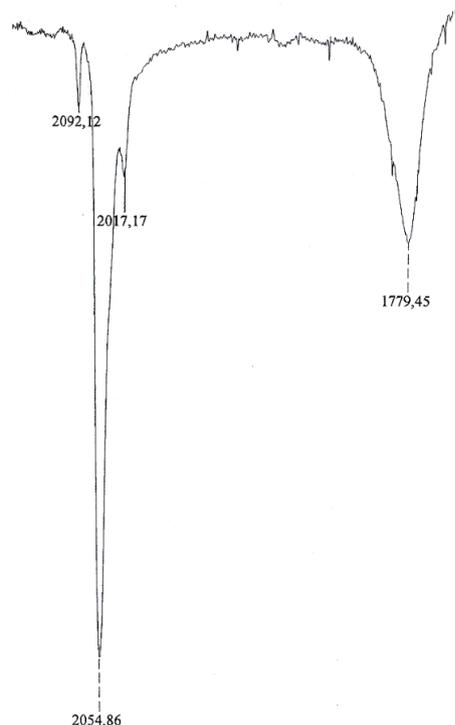


Figura 15. Spettro IR in soluzione di $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{3-}$ in MeOH, in atmosfera di CO.

La struttura molecolare del nuovo cluster (Fig. 16) è composta da un ottaedro di atomi di Rh cappato su una faccia da $InCl_3$ e stabilizzato da quindici leganti carbonilici, di cui dodici terminali e tre a ponte triplo, coerentemente con lo spettro IR registrato in soluzione.

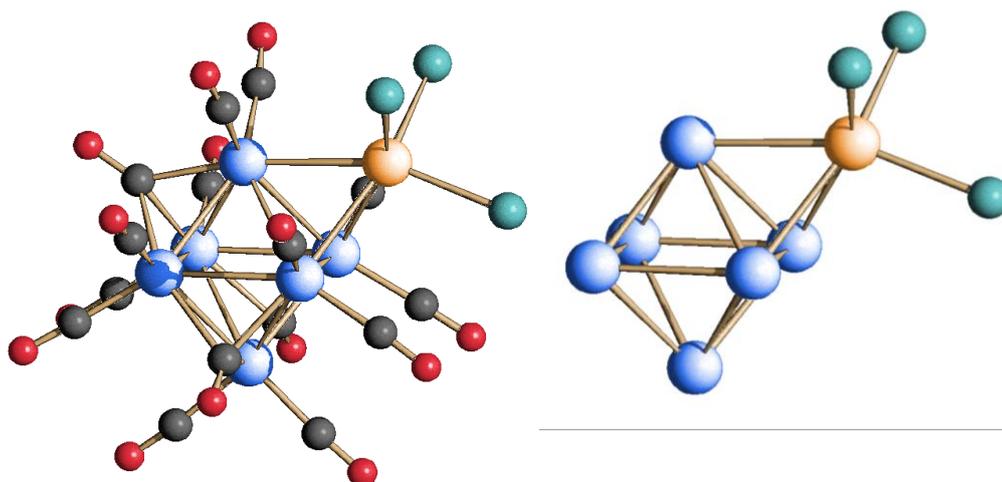


Figura 16. Struttura molecolare e scheletro metallico di $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, l'atomo di indio in arancione, il cloro in verde, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Ho sciolto una parte dei cristalli di $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3][\text{NEt}_4]_2$ per registrarne lo spettro ESI-MS, riportato in Fig. 17.

È importante dire che, per quanto riguarda i cluster carbonilici, in generale nello spettro di massa è raro vedere lo ione molecolare intatto, poiché il processo di ionizzazione provoca di solito la perdita di leganti carbonilici. Inoltre, la carica degli ioni formati non è necessariamente uguale a quella originale del cluster e, frequentemente, si osservano gruppi di picchi con differente carica. Questa carica viene attribuita grazie alla perdita di CO, che determina diminuzioni di, per esempio, 28, 14 o 9 m/z rispettivamente per una carica di -1, -2 o -3 degli ioni formati.

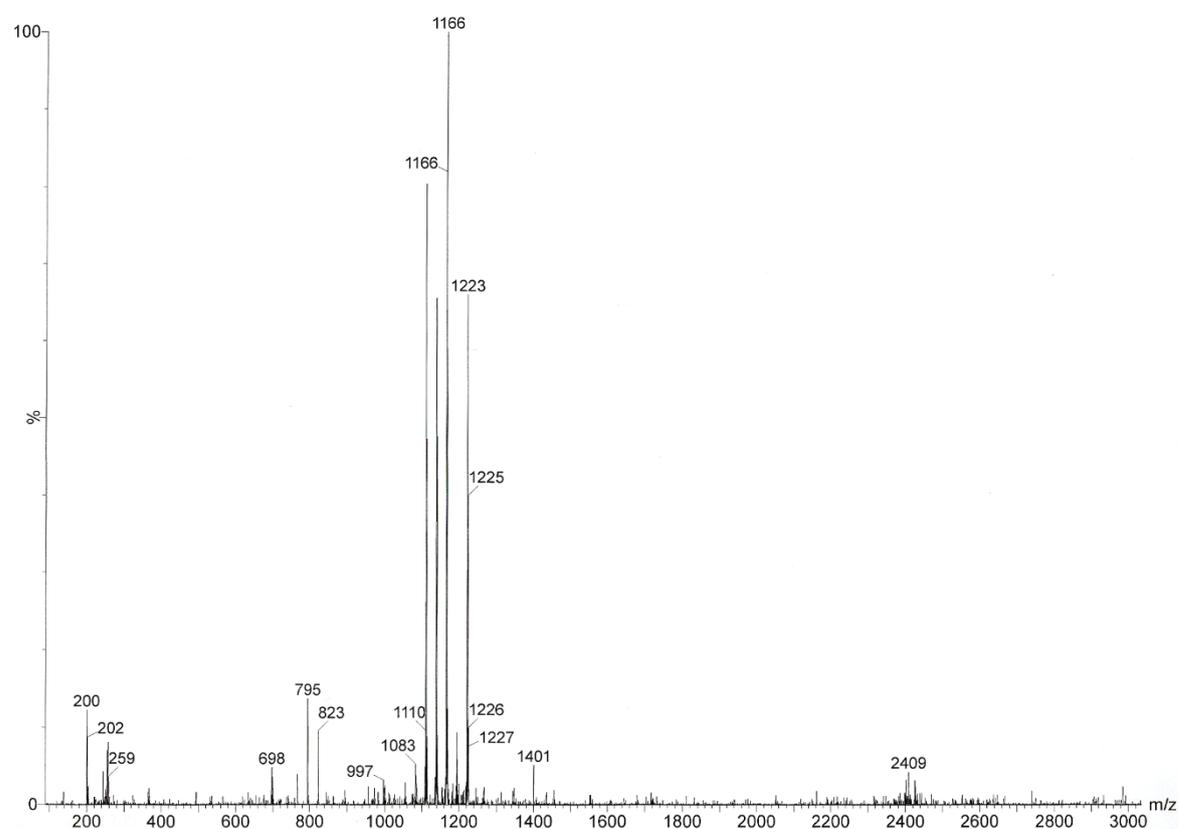


Figura 17. Spettro di massa ESI del cluster $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3][\text{NEt}_4]_2$

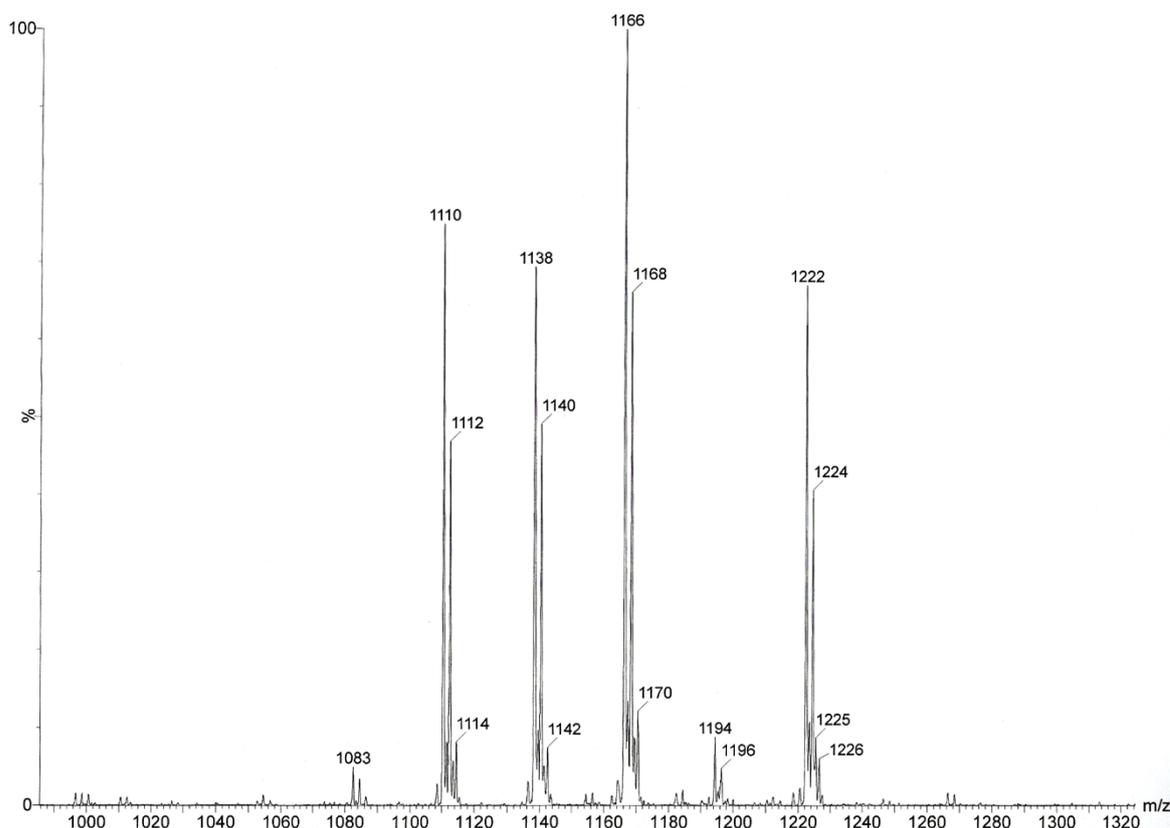


Figura 18. Ingrandimento dello spettro di massa ESI della specie $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3][NEt_4]_2$

Nello spettro di massa di $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$ i picchi principali sono relativi allo ione molecolare privo di un cloruro, con successive perdite di legante carbonilico, come illustrato in Fig. 18 e spiegato in Tabella 1. Oltre a questi sono presenti anche altri picchi, probabilmente attribuibili a frammentazione del cluster. Per esempio, il picco a 823 m/z è riconducibile alla specie $[Rh_5(CO)_{11}]^-$, che potrebbe derivare dal cluster per perdita di $InCl_3$ e successiva frammentazione.

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
1222-1194-1166-1138-1110-1083	$[Rh_6(CO)_{15-14-13-12-11-10}InCl_2]^-$
823-795	$[Rh_5(CO)_{11-10}]^-$
259	$[InCl_4]^-$
200	$\{[NEt_4]Cl_2\}^-$

Tabella 1. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS di $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3][NEt_4]_2$

4.3.1. *Reattività del cluster $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3][NEt_4]_2$*

Su questo nuovo cluster sono state condotte due differenti prove di reattività. Da un lato è stato effettuato un trattamento termico, per valutare la possibilità di ottenere specie diverse per parziale decomposizione e successiva condensazione; dall'altro è stato aggiunto ulteriore $InCl_3$ per verificare l'eventuale addizione di un secondo frammento al cluster in questione.

Il trattamento termico è stato eseguito sciogliendo $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3][NEt_4]_2$ in EtOH e scaldando a riflusso per 1 h. A livello di spettroscopia IR in soluzione non si è verificato alcun cambiamento nella forma dello spettro, tuttavia la soluzione si è diluita e si è formato un precipitato. La soluzione è stata quindi filtrata ed il solido seccato in vuoto. Questo è stato infine sciolto in acetonitrile e lo spettro IR è risultato diverso da quelli visti fino ad ora. Purtroppo, nonostante i numerosi tentativi di cristallizzazione, la soluzione non ha portato alla formazione di cristalli adatti all'analisi ai raggi X e quindi il prodotto non è stato identificato.

Per quanto riguarda la seconda prova di reattività, il cluster $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$ è stato disciolto in acetonitrile, quindi è stata aggiunta una soluzione di $InCl_3$ nello stesso solvente fino al rapporto stechiometrico 1:1. Il decorso della reazione è stato monitorato tramite spettroscopia IR, osservando un lieve spostamento del segnale dei carbonili a ponte verso numeri d'onda maggiori. Non è invece stato osservato alcun significativo cambiamento per quanto riguarda i CO terminali. La soluzione è stata infine stratificata, ma non è stato possibile ottenere cristalli del prodotto di reazione per la sua identificazione.

Lo studio della reattività del cluster $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$ sarà oggetto di future indagini allo scopo di caratterizzare i prodotti ottenuti.

4.4. *Sintesi e caratterizzazione del cluster*



Per massimizzare il cluster $[{\{Rh_6(CO)_{15}InCl_2\}_2}]^{2-}$ ho condotto la reazione tra $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ e $InCl_3$ in un rapporto stechiometrico 1:1,6 in atmosfera di N_2 . Entrambi i reagenti sono stati sciolti in acetonitrile e la reazione è stata seguita tramite IR fino al rapporto suddetto. Dopo dodici ore, la miscela di reazione è stata seccata e lavata con acqua e il residuo estratto in EtOH, THF, MeOH e acetone.

L'estrazione in EtOH ha permesso di separare il complesso $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ in miscela con $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3]^{2-}$. L'estrazione in THF invece presentava un nuovo spettro IR e dopo essere stata stratificata con esano ha portato alla cristallizzazione del dimero $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2]^{2-}$. Il cluster è anche solubile in MeOH. L'ultima estrazione in acetone ha solubilizzato un'altra nuova specie, $[\text{Rh}_{12}\text{In}(\text{CO})_{29}]^{3-}$, che verrà illustrata in seguito.

Lo spettro IR di $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2]^{2-}$, registrato in MeOH, è riportato in Fig. 19.

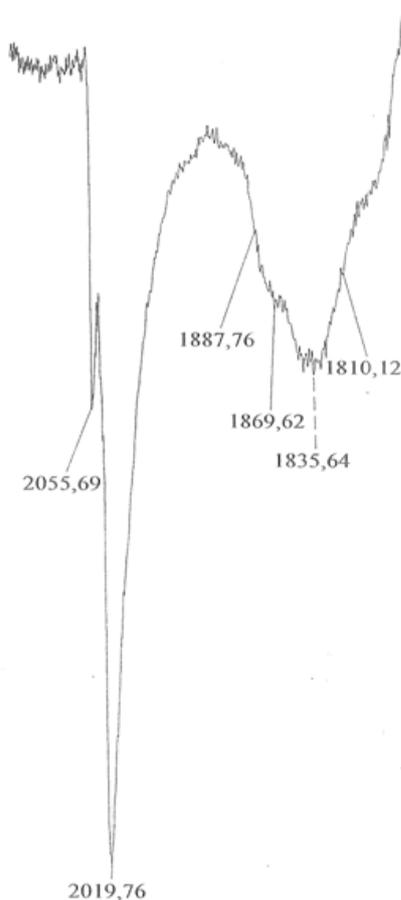


Figura 19. Spettro IR di $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2]^{2-}$ in MeOH

La struttura molecolare del nuovo cluster (Fig. 20) è costituita da due cluster ottaedrici $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ ciascuno con una faccia triangolare cappata da un frammento $[\text{InCl}_2]^+$. I due frammenti sono uniti tra loro attraverso ioni cloruro a ponte, il che porta ad una struttura complessiva di tipo dimerico e con carica totale pari a -2. Lo scheletro metallico è stabilizzato da trenta leganti carbonilici in totale, quindici su ciascuna unità Rh_6 , di cui dodici terminali e tre a ponte triplo.

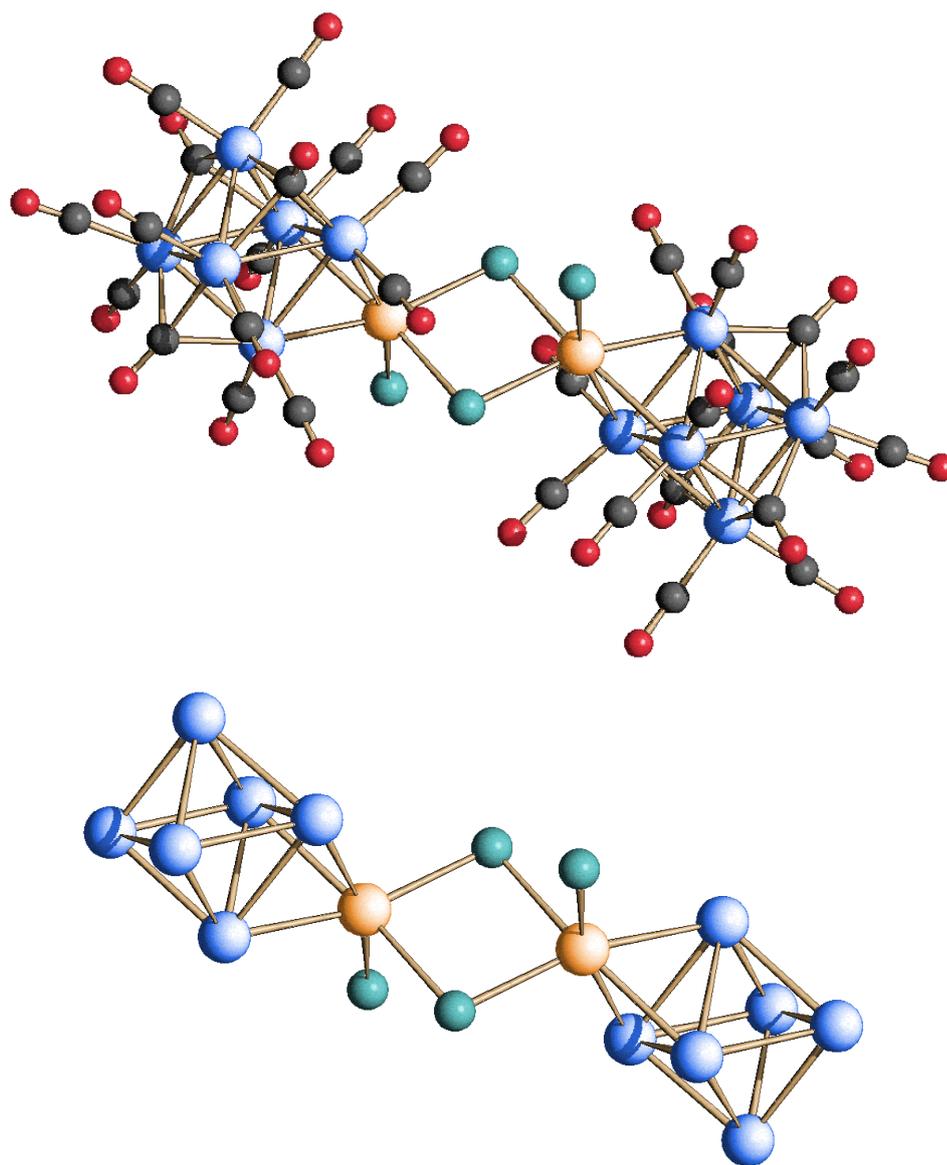


Figura 20. Struttura molecolare e scheletro metallico di $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2]^{2-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di indio in arancione, il cloro in verde, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Il cluster $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2]^{2-}$ è stato anche caratterizzato tramite massa ESI sulla stessa soluzione da cui è stato ottenuto lo spettro IR. Come si può notare (Fig. 21), lo ione molecolare non è stabile nelle condizioni sperimentali, ma frammenta quasi quantitativamente dando luogo al monoanione $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2]^-$. Di conseguenza lo spettro di massa della specie dimerica è di fatto coincidente con quello del monomero $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3]^{2-}$.

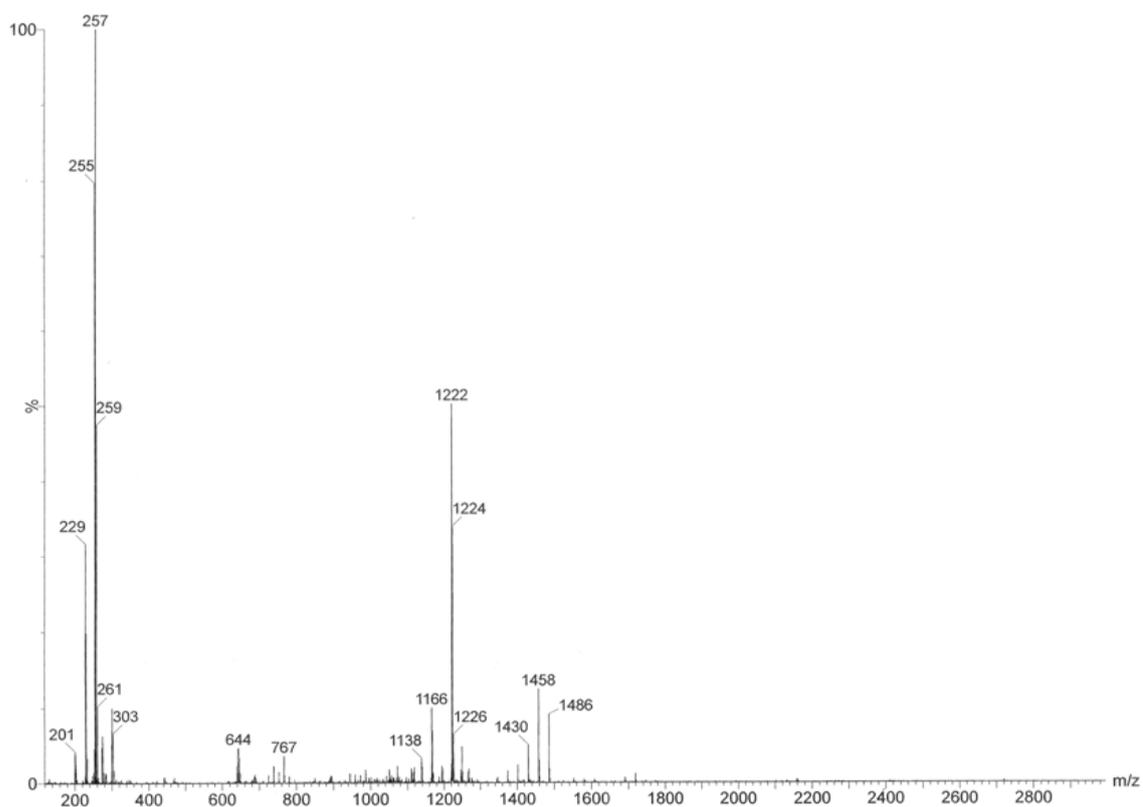


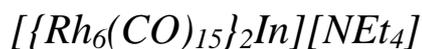
Figura 21. Spettro di massa ESI del cluster $[\{Rh_6(CO)_{15}InCl_2\}_2][NEt_4]_2$

Nonostante non fosse rilevabile dallo spettro IR, dall'analisi di massa è possibile riconoscere anche picchi relativi al cluster $[Rh_9(CO)_{20}]^-$ (v. Tabella 2).

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
1486-1458-1430-1402-1374	$[Rh_9(CO)_{20-19-18-17-16}]^-$
1222-1194-1166-1138-1110	$[Rh_6(CO)_{15-14-13-12-11}InCl_2]^-$
257	$[InCl_4]^-$
229	$[Rh(CO)_2Cl_2]^-$

Tabella 2. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS di $[\{Rh_6(CO)_{15}InCl_2\}_2][NEt_4]_2$

4.5. Sintesi e caratterizzazione del cluster



Per massimizzare il prodotto $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In]^-$ ho condotto la reazione tra $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ e $InCl_3$ in un rapporto stechiometrico 1:1,4 in atmosfera di monossido di carbonio. Ho solubilizzato entrambi i reagenti in acetone e ho addizionato $InCl_3$ al cluster, osservando via via l'evolversi della reazione. Questa, infatti, presentava spettri IR differenti rispetto a quella analoga condotta in acetonitrile. Per esempio, in atmosfera di monossido di carbonio non si vede mai la formazione del complesso $[Rh(CO)_2Cl_2]^-$. A fine reazione la miscela è stata seccata in vuoto, lavata con acqua ed estratta, in successione, con EtOH (che ha isolato $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$), THF (IR non ancora completamente identificato) ed acetone. L'estrazione in acetone è stata stratificata con esano ma non ha portato all'ottenimento di cristalli, quindi è stata nuovamente seccata e riestratta con THF, mentre il residuo sciolto in acetonitrile. La soluzione in THF è stata nuovamente stratificata e, questa volta, ha portato alla formazione di cristalli della nuova specie $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In][NEt_4]$, identificata tramite diffrazione ai raggi X. Il suo spettro IR, registrato in acetonitrile, è riportato in Fig. 22.

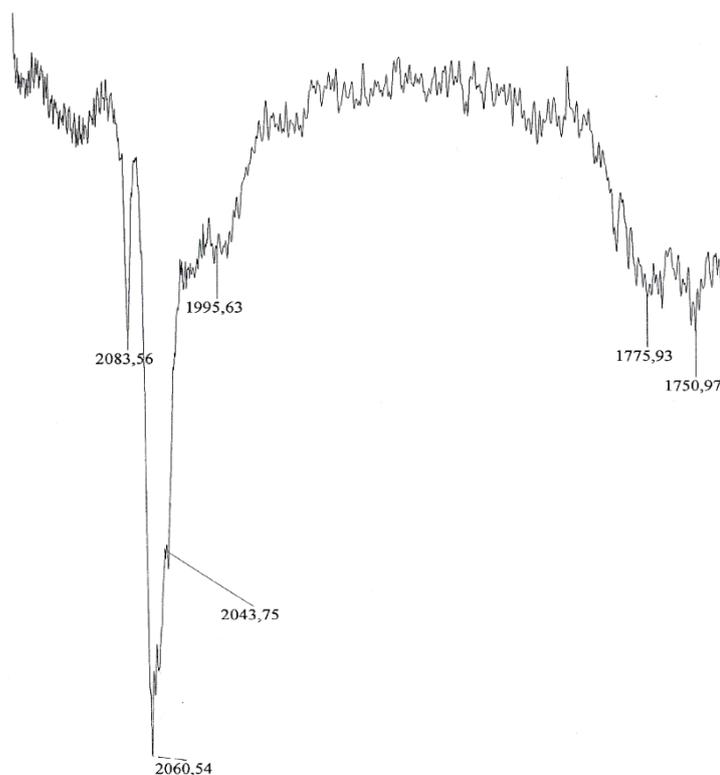


Figura 22. Spettro IR di $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In]^-$ in acetonitrile in atmosfera di CO

La struttura molecolare del nuovo cluster (Fig. 23) è costituita da due unità ottaedriche $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ unite da un atomo di indio esacoordinato. La struttura è stabilizzata da trenta leganti carbonilici complessivi, di cui ventiquattro terminali e sei a ponte triplo, esattamente come negli altri cluster discussi finora.

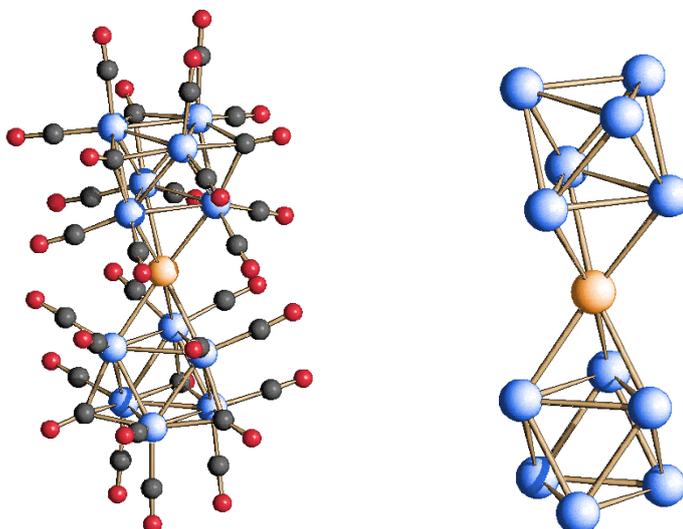


Figura 23. Struttura molecolare e scheletro metallico di $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}]^-$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, l'atomo di indio in arancione, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

La struttura molecolare di $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}]^-$ è molto simile a quella di $[\{\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}\}_2\text{Au}]^{3-}$, ^[39] sintetizzato a partire da $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ e $[\text{AuCl}_4]^-$. Anche in questo caso due unità $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ sono unite tra loro attraverso la coordinazione con un atomo di Au(I) (Fig. 24).

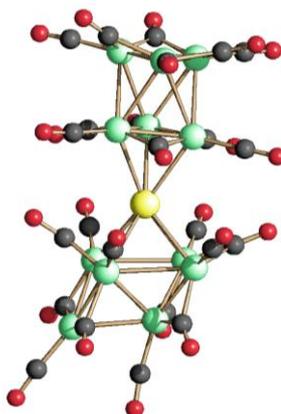


Figura 24. Struttura molecolare di $[\{\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}\}_2\text{Au}]^{3-}$. Gli atomi di nichel sono rappresentati in verde, l'atomo d'oro in giallo, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Del cluster $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}]^-$ è stato anche registrato lo spettro ESI-MS (Fig. 25) in acetonitrile.

Dalla sua analisi si può notare che la nostra specie è effettivamente stabile nelle condizioni sperimentali, come indicato dal segnale a 2189 m/z. Insieme ai picchi relativi allo ione molecolare, con relativa perdita di CO, si notano anche due ulteriori gruppi di picchi, uno attribuibile allo ione $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{12}]^-$ e l'altro relativo al cluster $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$, già noto.

Mentre quest'ultimo cluster può effettivamente essere rilevato dallo spettro IR sui cui è stata registrata la massa ESI, lo stesso non si può dire della specie $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$, da cui poteva presumibilmente derivare il picco attribuibile allo ione $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{12}]^-$. Per questo motivo si suppone che quest'ultimo in realtà derivi dalla frammentazione di $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}]^-$.

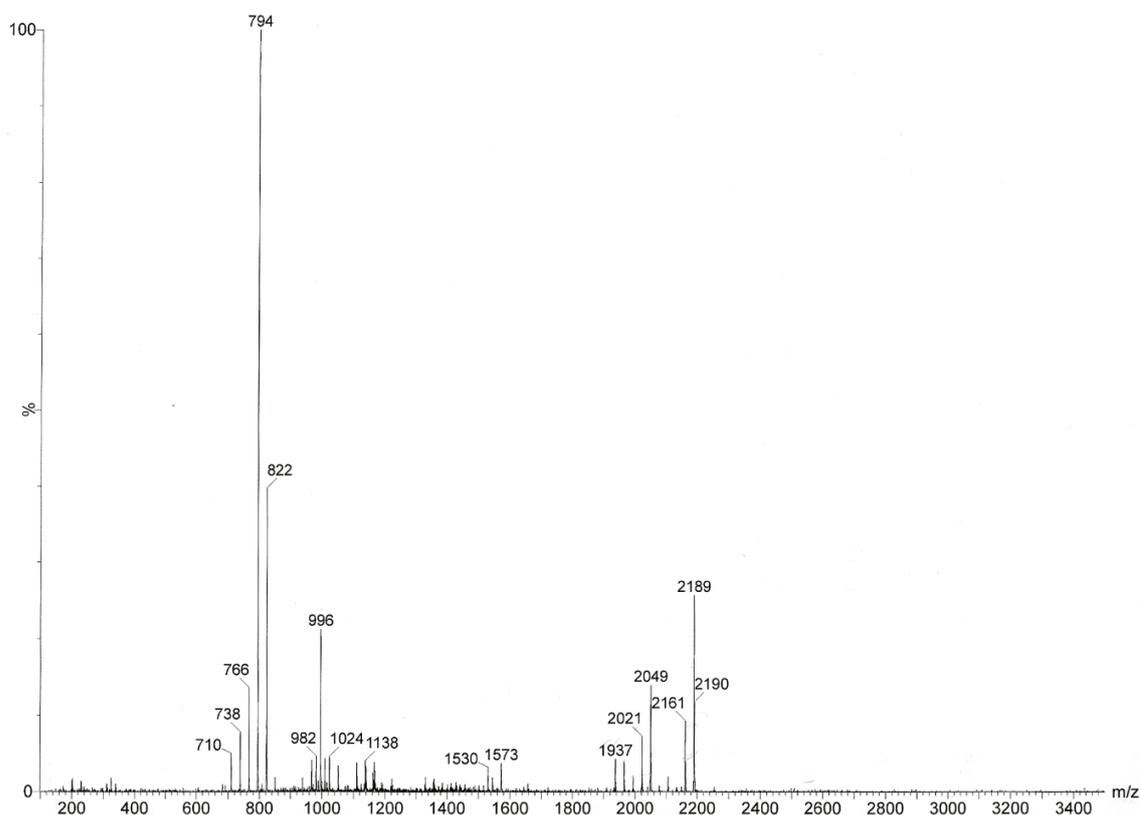


Figura 25. Spettro di massa ESI del cluster $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}][\text{NEt}_4]$

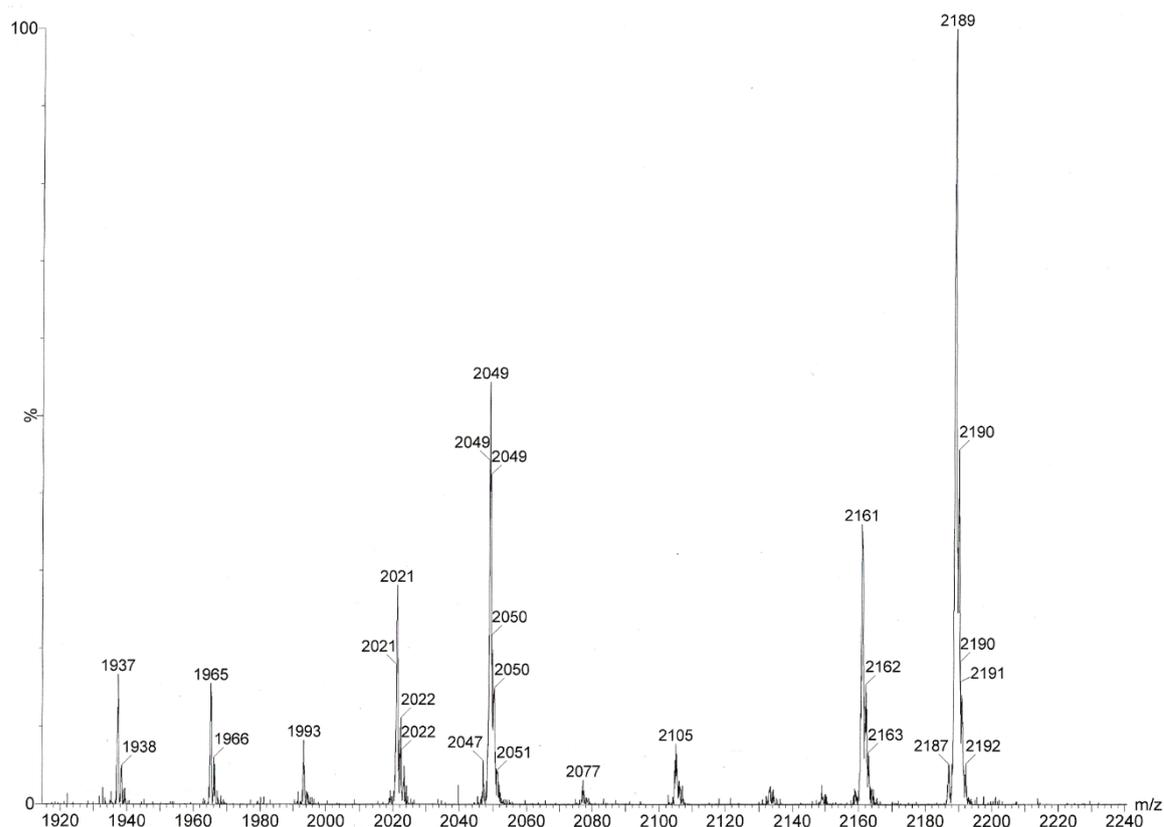


Figura 26. Ingrandimento dello spettro di massa ESI della specie $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In][NEt_4]$

L'interpretazione dello spettro di massa è riportata in Tabella 3.

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
2189-2161-2133-2105-2077-2049- 2021-1993-1965-1937	$\{[Rh_{12}(CO)_{30-29-28-27-26-25-24-23-22-21}]In\}^-$
1024-1010-996-982-968	$[Rh_{12}(CO)_{29-28-27-26-25}]^{2-}$
850-822-794-766-738-710	$[Rh_5(CO)_{12-11-10-9-8-7}]$

Tabella 3. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS di $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In][NEt_4]$

4.6. Sintesi e caratterizzazione del cluster $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$

Per massimizzare il prodotto $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$ ho condotto la reazione tra $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ e $InCl_3$ con un rapporto stechiometrico 1:1,6 in acetonitrile, in atmosfera di CO. La miscela di reazione è stata seccata, lavata con acqua ed estratta in EtOH ($[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$), THF (IR attribuibile ad una miscela) ed acetone. Quest'ultima soluzione, dopo la stratificazione con esano, ha portato alla cristallizzazione della specie $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$. Il suo spettro IR, è riportato in Fig. 27 ed è molto simile a quello del congenere $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}]^{3-}$.

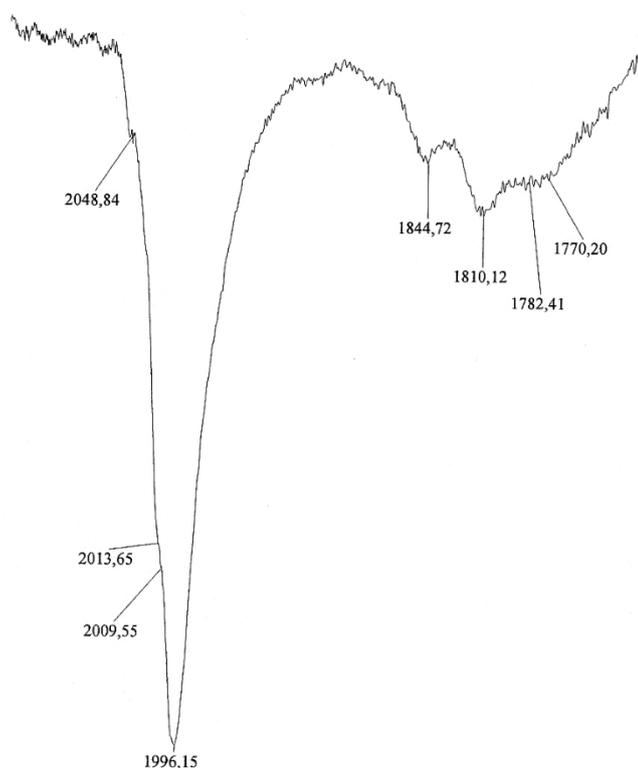


Figura 27. Spettro IR di $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$ in acetonitrile atmosfera CO

La struttura molecolare del nuovo cluster $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$ (Fig. 28) è costituita da un icosaedro distorto di atomi di Rh centrato dall'atomo di In. La struttura è stabilizzata da ventinove leganti carbonilici, di cui dodici terminali, quindici a ponte doppio e due a ponte triplo.

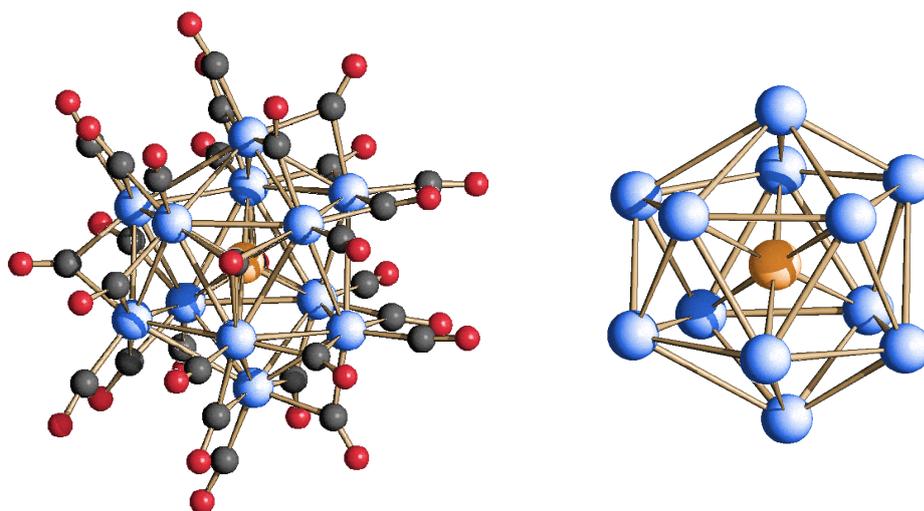


Figura 28. Struttura molecolare e scheletro metallico di $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, l'atomo di indio in arancione, il cloro in verde, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Lo spettro ESI-MS del cluster è riportato in Fig. 29. Sono identificabili due gruppi di picchi: uno attribuibile allo ione molecolare associato a $[NEt_4]^+$, con relative successive perdite di legante carbonilico, mentre il secondo gruppo è attribuibile ad una specie icosaedrica più complessa al momento sotto esame.

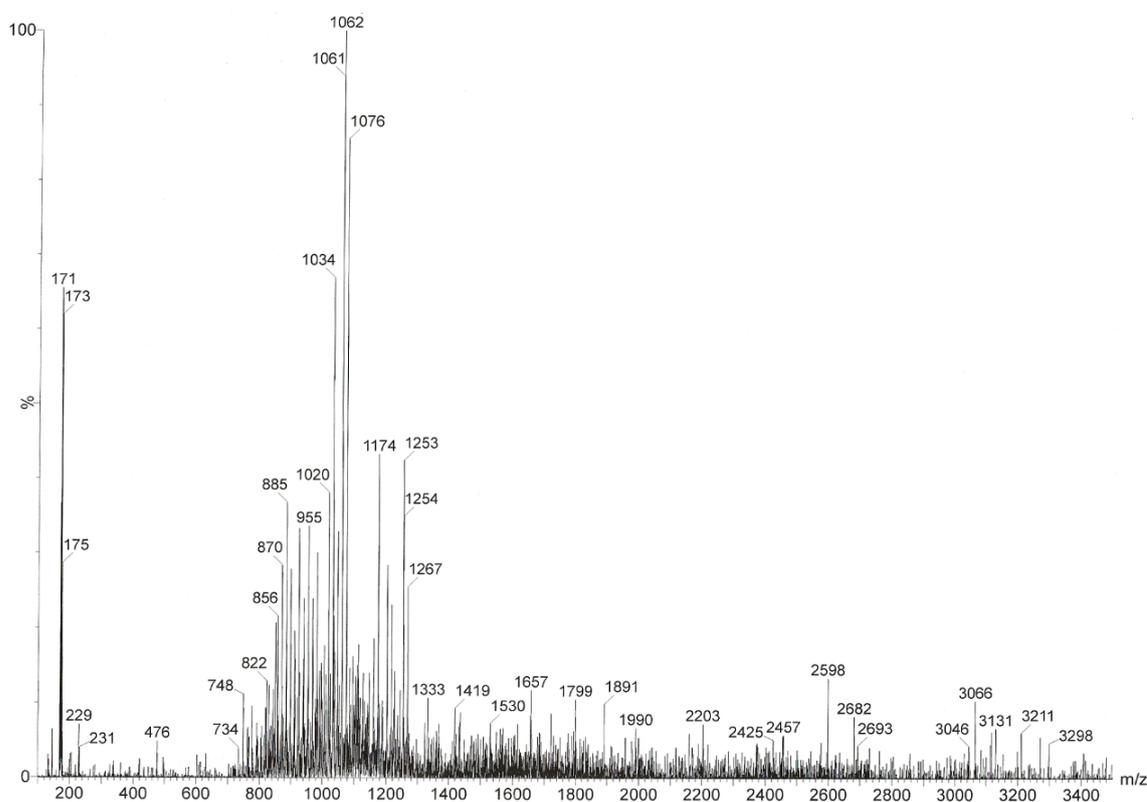


Figura 29. Spettro di massa ESI del cluster $[Rh_{12}In(CO)_{29}][NEt_4]_3$

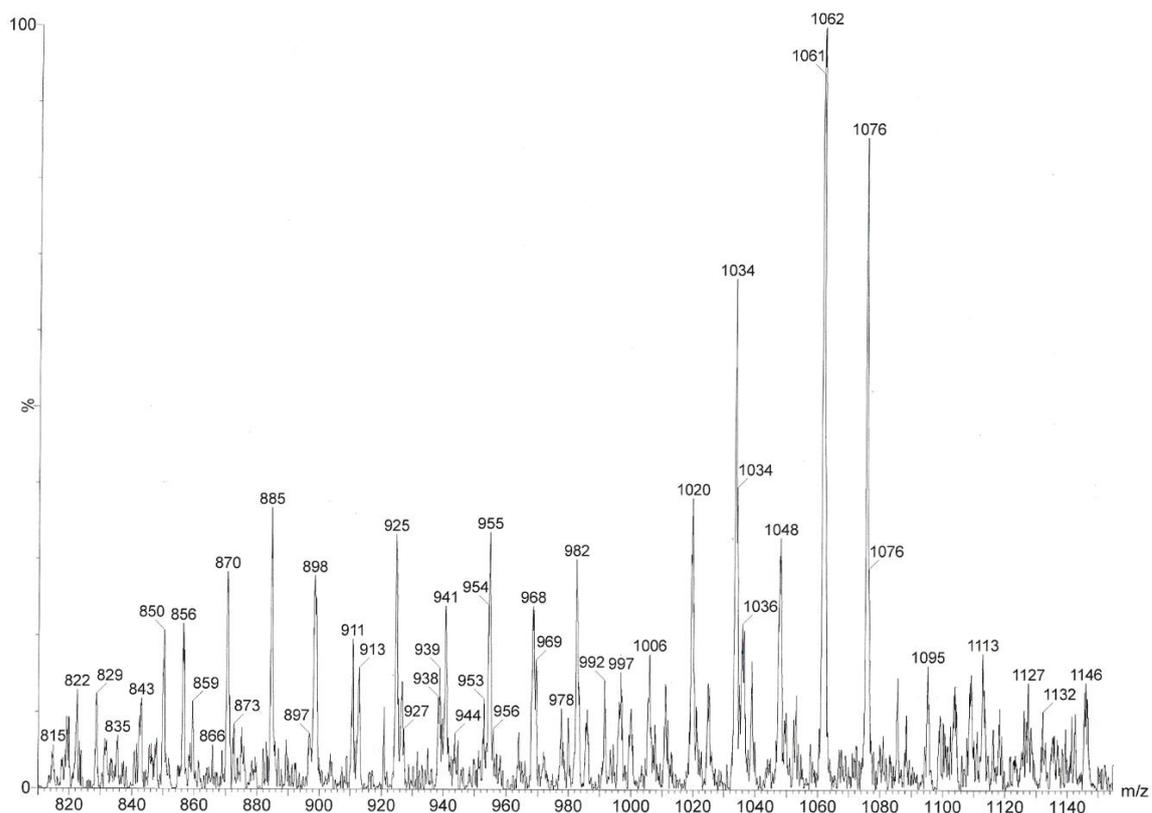


Figura 30. Ingrandimento dello spettro di massa ESI della specie $[Rh_{12}In(CO)_{29}][NEt_4]_3$

I picchi principali riconducibili allo ione molecolare sono riportati in Tabella 4.

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
1146-1132	$\{[Rh_{12}In(CO)_{29-28}][NEt_4]\}^{2-}$
1076-1062-1048-1034-1020-1006-992	$\{[Rh_{12}In(CO)_{24-23-22-21-20-19-18}][NEt_4]\}^{2-}$
997-982-969-955-941-927-913-898-885-870-856	$[Rh_{12}In(CO)_{23-22-21-20-19-18-17-16-15-14-13}]^{2-}$

Tabella 4. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS di $[Rh_{12}In(CO)_{29}][NEt_4]_3$

5. Conclusioni

Durante il mio periodo di tesi mi sono posto l'obiettivo di ottenere nuovi cluster bimetallici contenenti rodio e indio.

Sono riuscito a sintetizzare ed identificare quattro nuove specie carboniliche: $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3]^{2-}$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2]^{2-}$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}]^-$ e $[\text{Rh}_{12}\text{In}(\text{CO})_{29}]^{3-}$. Tutte sono state caratterizzate tramite spettroscopia IR, spettrometria di massa ESI-MS e diffrattometria ai raggi X su cristallo singolo.

Come già menzionato, la strategia di sintesi da me adottata è stata quella della condensazione redox. Tuttavia, soltanto il cluster $[\text{Rh}_{12}\text{In}(\text{CO})_{29}]^{3-}$ (insieme alla specie non completamente caratterizzata $[\text{Rh}_{12+x}\text{In}_y(\text{CO})_{29}]^{3-}$) è riconducibile a questo metodo, in analogia a quanto visto per i sistemi Rh-Ge, Rh-Sn, Rh-Sb e Rh-Bi.

Invece i cluster $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_3]^{2-}$, $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{InCl}_2\}_2]^{2-}$ e $[\{\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\}_2\text{In}]^-$ sono di fatto il risultato di un'aggiunta tra il cluster $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ e il sale InCl_3 con e/o senza perdita di leganti cloruro. Di conseguenza, si può ipotizzare che la reazione tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e InCl_3 porti inizialmente ad una frammentazione del cluster precursore con formazione della specie esametallica, e che questa diventi poi la specie reattiva.

Per questo motivo, per quanto riguarda un possibile sviluppo futuro di questa chimica, si potrebbe provare ad utilizzare come cluster precursore $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$, già noto in letteratura, ^[29] per sintetizzare gli stessi prodotti in maniera più selettiva ed ottenere eventualmente ulteriori nuove specie.

Inoltre, sarebbe interessante trovare un metodo più efficiente per la formazione dei cluster Rh-In a base icosaedrica, per poi identificare completamente la specie $[\text{Rh}_{12+x}\text{In}_y(\text{CO})_{29}]^{3-}$.

6. Parte Sperimentale

Data l'instabilità dei cluster carbonilici all'aria, per evitarne la decomposizione tutte le reazioni sono state condotte impiegando la tecnica Schlenk, lavorando in atmosfera inerte di N₂ o in atmosfera controllata di CO.

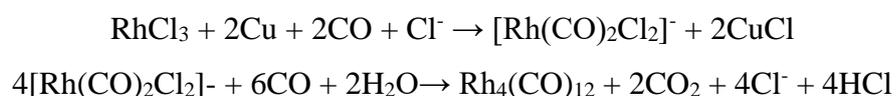
Tutti i solventi utilizzati sono stati degasati prima dell'uso. Il THF è stato anidrificato con sodio benzofenone e distillato.

Gli spettri IR sono stati registrati con un interferometro FT-IR Perkin Elmer SpectrumOne con risoluzione di 1 cm⁻¹, utilizzando celle a CaF₂ dello spessore di 1 mm.

Gli spettri ESI-MS sono stati registrati con lo strumento Waters Micromass ZQ 4000. Le condizioni strumentali utilizzate sono le seguenti: voltaggio del capillare della sonda ES 2,56 kV, potenziale di cono 10 V, flusso di gas spray (N₂) 250 L h⁻¹, flusso gas in controcorrente assente, flusso di soluzione entrante 20 μL min⁻¹. Si ringrazia L. Zuppiroli per il supporto tecnico.

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-Kα.

6.1. Sintesi di $Rh_4(CO)_{12}$



In un pallone a due colli da 2 dm³ si sciolgono 5 g di $RhCl_3 \cdot nH_2O$ (Rh al 43,16 % in massa) in 1 dm³ di acqua. Dopo aver degasato la soluzione e averla posta in atmosfera di CO si aggiungono 4,20 g di polvere di Cu e 4 g di NaCl, entrambi in eccesso rispetto alle quantità stechiometriche. La reazione ha inizio e deve essere mantenuta sotto costante e vigorosa agitazione, in pressione di CO, per circa otto ore. Fatto ciò si aggiungono 10 cm³ di una soluzione 1 M di citrato-bisodico per tamponare il pH a circa 4. La reazione deve procedere per altre ventiquattro ore ininterrottamente, compresa la notte. Una volta conclusa, si filtra la miscela di reazione, si lava $Rh_4(CO)_{12}$ ottenuto con 3 aliquote da 50 cm³ di acqua, si asciuga in vuoto e infine si estrae con CH_2Cl_2 . Una volta asciugato il prodotto si presenta di colore rosso-arancione e viene conservato in atmosfera di CO. Le rese in Rh sono comprese tra 86 e 99%.

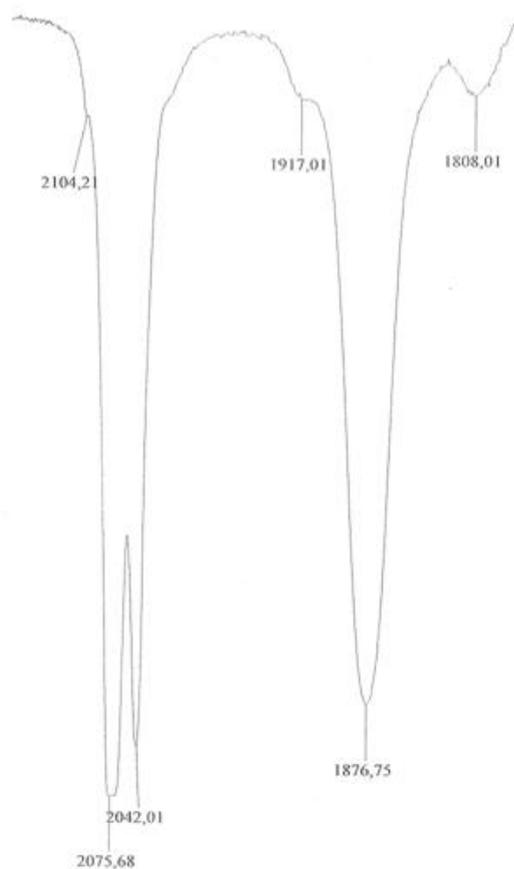


Figura 31. Spettro IR della specie $Rh_4(CO)_{12}$ in CH_2Cl_2

6.2. Sintesi di $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$



In uno schlenk saturato di CO si aggiungono 20 cm³ di MeOH e 2 g di Rh₄(CO)₁₂ che rimane in sospensione. Si addiziona poi KOH in rapporti stechiometrici OH⁻:Rh₄ pari a 30 a 1, sotto vigorosa agitazione. Dopo ventiquattro ore si filtra la soluzione e viene effettuata la metatesi del catione aggiungendo una soluzione acquosa di [NEt₄]Br. Il composto come sale di tetraetilammonio risulta solubile in acetonitrile e parzialmente solubile in acetone, si presenta come una polvere verde e viene conservato in atmosfera di CO.

In Fig. 32 è riportato lo spettro IR di $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ sciolto in acetonitrile.

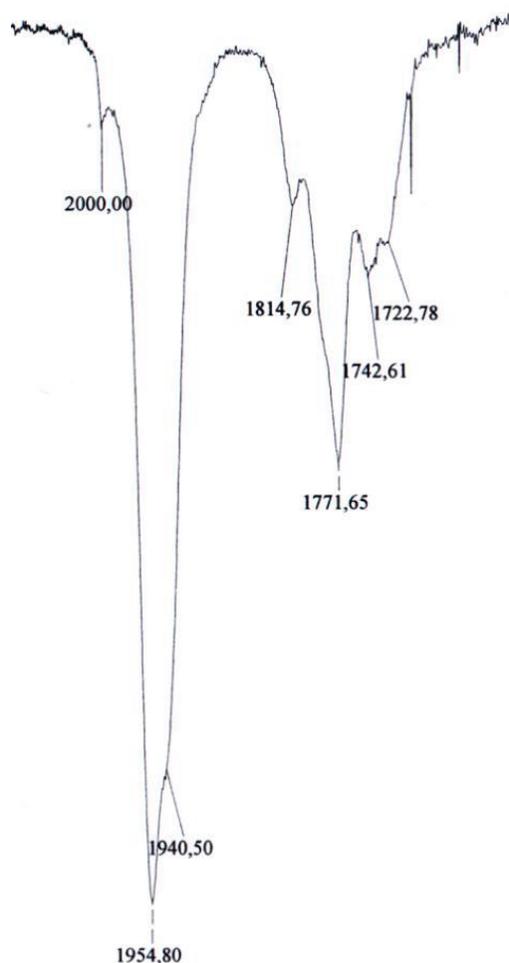


Figura 32. Spettro IR della specie $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ in acetonitrile

6.3. Sintesi di $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$

In atmosfera di CO si sciolgono 0,500 g di $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ in acetonitrile, si prende lo stesso quantitativo in moli di $InCl_3$, poiché la reazione è in rapporto equi-molare, e lo si aggiunge al cluster. Si lascia reagire per 12 ore. Dopo aver fermato la reazione, portandola a secchezza, si procede con il work-up. Si lava con acqua per eliminare i sali inorganici e si estrae il residuo solido in etanolo. La stratificazione con esano porta alla formazione di cristalli bruni della specie $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$.

L'IR di tale specie è riportato in Fig. 33.

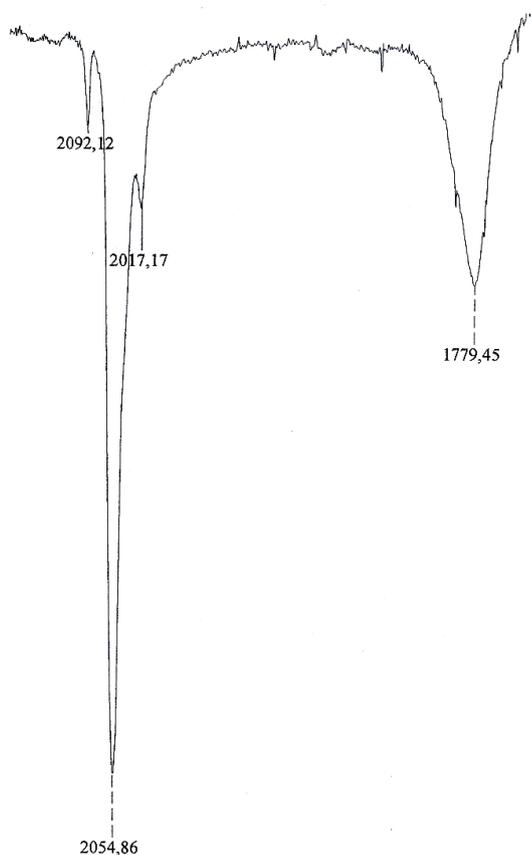


Figura 33. Spettro IR di $[Rh_6(CO)_{15}InCl_3]^{2-}$ in MeOH, in atmosfera di CO.

6.4. Sintesi di $[\{Rh_6(CO)_{15}InCl_2\}_2]^{2-}$

Ad una soluzione di $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ sciolto in CH_3CN (0.420g) si aggiunge una soluzione di $InCl_3$ nello stesso solvente fino a raggiungere il rapporto stechiometrico $Rh_7:In^{3+}$ di 1:1,5. Questa reazione è condotta in atmosfera inerte di N_2 .

Dopo 12 ore, la miscela viene portata a secchezza, a questo punto si procede con il work-up, lavando la miscela con acqua ed estraendo poi con EtOH, THF e acetone.

L'estrazione in THF dopo essere stata stratificata con esano ha portato alla formazione di cristalli adatti all'analisi ai raggi X.

Il cluster cristallizzato ha la seguente formula $[\{Rh_6(CO)_{15}InCl_2\}_2]^{2-}$ ed il suo spettro IR è il seguente (Fig. 34)

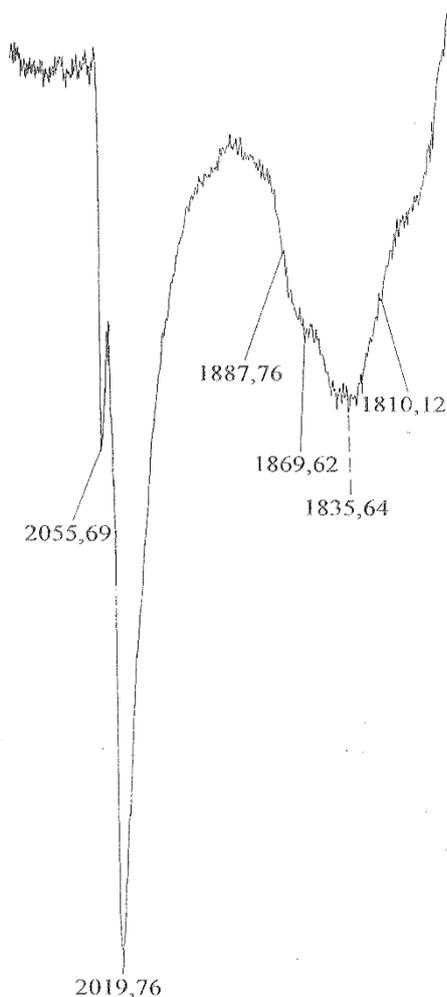


Figura 34. spettro IR dei cristalli di $[\{Rh_6(CO)_{15}InCl_2\}_2]^{2-}$ in MeOH

6.5. Sintesi di $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In]^-$

Questa specie è stata sintetizzata tramite la reazione di $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ e $InCl_3$ con un rapporto stechiometrico 1:1,4.

Si solubilizzano entrambi i reagenti in acetonitrile sotto atmosfera di CO, successivamente si aggiunge $InCl_3$ (0.0597g) alla soluzione contenente $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ (0.350g) tramite il metodo delle aggiunte multiple, fino al raggiungimento del rapporto stechiometrico indicato.

La reazione è seguita attraverso spettroscopia IR.

La miscela è portata a secchezza, si procede poi con il work-up lavando con acqua.

Vengono poi effettuate estrazioni successive in EtOH, THF e acetone.

L'estrazione in acetone dopo essere stata stratificata con esano non ha portato all'ottenimento di cristalli; tuttavia in seguito a ridiscioglimento in THF, sono stati ottenuti cristalli adatti all'analisi ai raggi X.

Si è quindi identificata la specie $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In]^-$. Lo spettro IR di questa specie è riportato in Fig. 35.

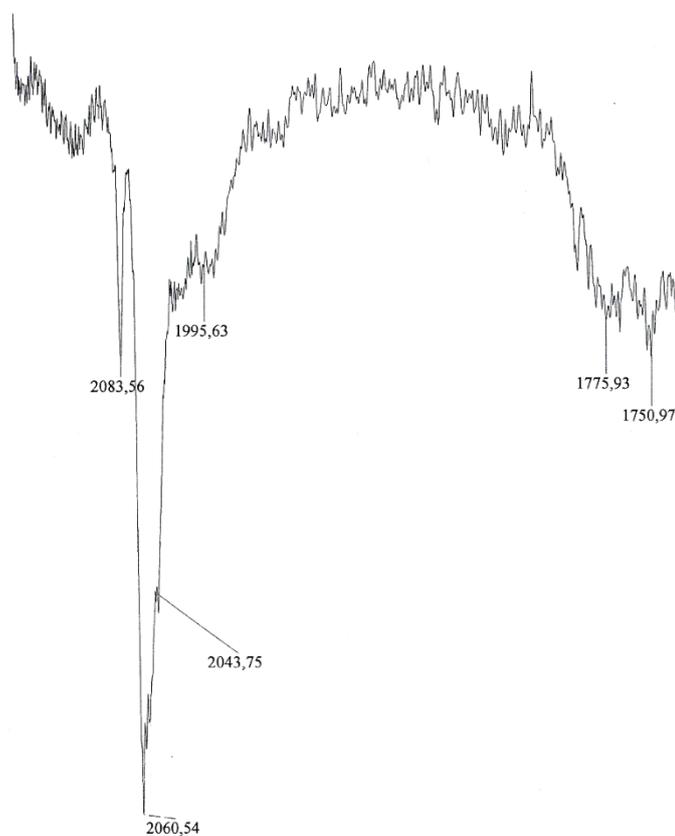


Figura 35. spettro IR dei cristalli di $[\{Rh_6(CO)_{15}\}_2In]^-$ in acetonitrile atmosfera di CO

6.6. Sintesi di $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$

Preparata una soluzione di $[Rh_7(CO)_{16}][NEt_4]_3$ in acetonitrile sotto atmosfera controllata di CO (0.500g), si aggiungono (0,114g) di $InCl_3$ (nel medesimo solvente) con un rapporto stechiometrico di 1:1,6.

La reazione viene seguita tramite spettroscopia IR. Dopo aver raggiunto tale rapporto lasciamo reagire per 12 ore. Si effettua quindi il work-up e dopo aver lavato con acqua, si procede con estrazioni successive in: EtOH, THF ed acetone.

Il prodotto estratto in acetone non ha portato all'ottenimento di cristalli adatti all'analisi ai raggi X su cristallo singolo; questo è stata quindi seccato e ridisciolto in acetonitrile e stratificato con etere diisopropilico.

Questa stratificazione ha portato alla cristallizzazione del Cluster $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$ lo spettro IR di tale specie è riportato in Fig. 36.

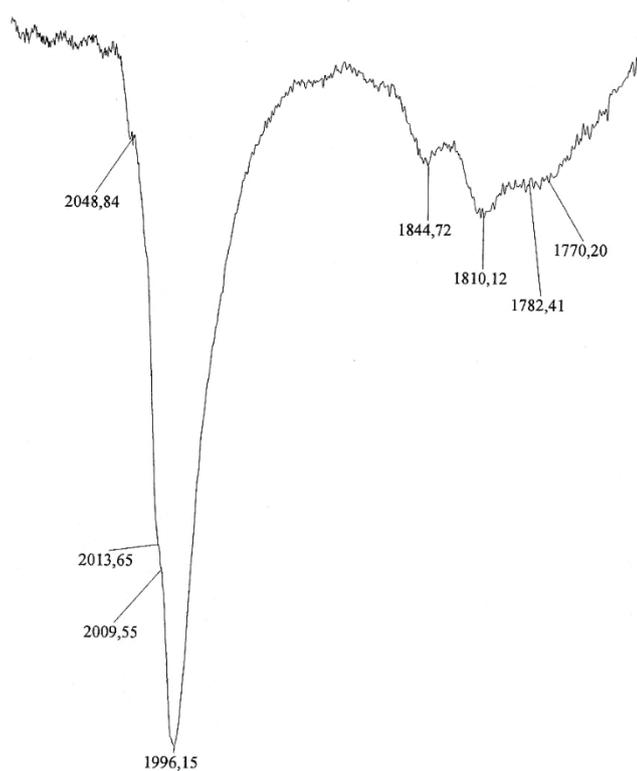


Figura 36. Spettro IR di $[Rh_{12}In(CO)_{29}]^{3-}$ in acetonitrile atmosfera CO

7. Bibliografia

- [1] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 416.
- [2] D. M. P. Mingos, *Pure & Appl. Chem.* **1991**, 63, 6, 807.
- [3] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 5305.
- [4] C. Femoni, F. Kaswalder, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1580
- [5] D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. Zanello, *Perspectives in Organometallic Chemistry* C. G. Screttas and B. R. Steele Eds., The Royal Society of Chemistry **2003**, 287, 183.
- [6] C. Femoni, M. C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2748.
- [7] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [8] Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem.* **2016**, 1, 220.
- [9] R. Jin, *Nanotechnol. Rev.* **2012**, 1, 31.
- [10] Y. Li, Q. Liu, W. Shen, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5811.
- [11] P. Serna, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4714
- [12] P. Chini, S. Martinengo, G. Giordano, *Gazz. Chim Ital.* **1972**, 102, 330.
- [13] D. S. Dolzhenkov, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, C. Femoni, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11214.
- [14] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Ciani, N. Masciocchi, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 336.
- [15] D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, P. Zanello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3685.
- [16] J. L. Vidal, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 243.
- [17] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, B. T. Heaton, J. A. Iggo, *Dalton Trans.* **2007**, 35, 3914.
- [18] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, B. T. Heaton, J. A. Iggo, P. Zanello, S. Fedi, M. V. Garland, C. Li, *Dalton Trans.* **2009**, 2217.
- [19] J. L. Vidal, J. M. Troup, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 351.
- [20] C. Femoni, I. Ciabatti, M. C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Pro. Nat. Sci-Mater.* **2016**, 26, 461.

-
- [21] C. Femoni, G. Bussoli, I. Ciabatti, M. Ermini, M. Hayatifar, M. C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6343.
- [22] R. D. Adams, J. L. Smith Jr, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4276.
- [23] A. Boccalini, P. J. Dyson, C. Femoni, M. C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 15737.
- [24] A. K. Hughes, K. Wade *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 191.
- [25] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Bernasconi, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1450.
- [26] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1, 129.
- [27] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 238.
- [28] J. L. Vidal, R. A. Fiato, L. A. Cosby, R. L. Pruett, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 9, 2574.
- [29] S. Martinengo, P. Chini, *Gazz. Chimica Italiana*, **1972**, *102*, 344.
- [30] E. V. Grachova, G. Linti, *Inorg. Chem.* **2007**, 3561.
- [31] W. Uhl, S. Uwe Keimling, M. Pohlmann, S. Pohl and W. Saak, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5478.
- [32] Chu-Chieh Lin, G. Kong, H. Cho and B. R. Whittlesey, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2705.
- [33] F. Demartin, M. C. Iapalucci and G. Longoni, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5536.
- [34] F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede and H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3855.
- [35] F. P. Gabbaï, Sai-Cheong Chung, A. Schier, S. Kruiger, N. Roisch and H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5699.
- [36] T. Steinke, C. Gemel, M. Winter and R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636.
- [37] S. Martinengo, P. Chini, G. Giordano, *J. of Organomet. Chem.* **1970**, 389, 391
- [38] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 22, 7096.
- [39] I. Ciabatti, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, S. Fedi and F. Fabrizi de Biani, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11753.