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 cluster Ag-Cu-Fe,

Au-Cu-Fe e Ni-Pd

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Leonardo Soleri

RELATORE

Chiar.mo Prof. Stefano Zacchini

CORRELATORE

Dott.ssa Beatrice Berti

Anno Accademico 2018-2019

Abstract

During my internship, I worked on the synthesis and characterization of heterometallic carbonyl clusters, and in particular Ag-Cu-Fe, Au-Cu-Fe and Ni-Pd carbonyl clusters.

The first part of my work focused on the study of the reactions between Cu-Fe clusters $([Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ and $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ and M(I) (M = Ag, Au) salts with the aim of obtaining Ag-Cu-Fe or Au-Cu-Fe species.

Then, the second part of my work focused on the preparation of high nuclearity Ni-Pd clusters, through the reactions between $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ and Pd(II) species, such as $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$ and Pd(Et₂S)₂Cl₂.

In both cases, the syntheses were conducted by varying the stoichiometric ratios of the reagents and the solvents. This allowed the obtainment of several species, which were spectroscopically characterized by means of IR spectroscopy, after purification. In some cases, crystals suitable for single crystal X-Ray diffraction were obtained and structurally characterized.

The reactions of $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ with increasing amounts of M(I) (M = Ag, Au) salts result in the formation in sequence of $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, $[M_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (x = 0-5), $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$. Then, in the case of M = Ag, further addition of M(I) results in the formation of $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$, whereas gold browns and, eventually, $[AuFe_4(CO)_{16}]^{-}$ are formed when M = Au. The species $[M_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ are of particular interest, since they may be viewed as molecular M/Cu alloys, showing both substitutional and compositional disorders.

As far as the Ni-Pd clusters are concerned, three new high nuclearity molecular carbonyl clusters have been obtained, that is $[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x = 0,69), $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ (x = 0,53) and $[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x = 0.63). In all of these structures, Pd tends to occupy positions with low M-CO and high M-M coordination, and the opposite is through for Ni. This result in a partial segregation of the two metals, even if some disorder is present in such structures.

Riassunto

Durante il mio periodo di tirocinio mi sono occupato della sintesi e caratterizzazione di cluster carbonilici eterometallici, ed in particolare di cluster Ag-Cu-Fe, Au-Cu-Fe, e Ni-Pd.

In un primo momento il lavoro si è concentrato sullo studio della reazione tra cluster Cu-Fe ($[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ e $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$) e sali di M(I) (M=Ag, Au), con lo scopo di ottenere specie Ag-Cu-Fe, e Au-Cu-Fe.

La seconda parte l'attività è stata incentrata sulla sintesi di cluster Ni-Pd ad elevata nuclearità, attraverso reazioni tra $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ e composti di Pd(II) come $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$ e Pd (Et₂S)₂Cl₂.

In entrambi i casi le sintesi sono state condotte variando i rapporti stechiometrici dei reagenti e i solventi. Questo ha permesso l'ottenimento di diverse specie che sono state caratterizzate spettroscopicamente mediante tecnica IR, dopo essere state purificate e isolate. In alcuni casi è stato anche possibile ottenere cristalli adatti per la diffrattometria a raggi X, i quali sono stati, quindi, caratterizzati strutturalmente.

Le reazioni di $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ con un quantitativo crescente di M(I) (M=Ag, Au) danno luogo alla formazione in sequenza di $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, $[M_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (x = 0-5), $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$. Successivamente, nel caso in cui M= Ag, un ulteriore aggiunta di sali di M(I) porta alla formazione di $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$, mentre se M= Au si formano i cosiddetti "bruni d'oro" e alla fine, $[AuFe_4(CO)_{16}]^{-}$. Le specie $[M_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ risultano particolarmente interessanti, dal momento che possono essere viste come leghe molecolari M/Cu, che mostrano disordine sia sostituzionale che composizionale.

Per quanto riguarda le specie Ni-Pd sono state ottenute tre nuove specie carboniliche ad elevate nuclearità, ovvero $[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x= 0,69), $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ (x= 0,53) and $[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x = 0.63). In tutte queste strutture il Pd tende ad occupare posizioni che minimizzano le interazioni Pd-CO e al contempo massimizzano le interazioni M-M, esattamente l'opposto risulta per il Ni. Ciò si traduce in una parziale segregazione dei due metalli, anche se alcuni fenomeni di disordine (sia sostituzionale che composizionale) sono presenti in tali strutture.

Sommario

1. Introduzione	1
1.1. Cluster carbonilici M-Fe (M = Cu, Ag, Au)	4
1.2. Cluster carbonilici Ni-Pd	10
2. Scopo	15
3. Risultati e discussione	16
3.1. Reazioni tra cluster Cu-Fe e sali di Ag(I)	16
3.1.1. Reazione tra [Cu ₃ Fe ₃ (CO) ₁₂] ³⁻ e AgNO ₃	16
3.1.2. Reazione tra [Cu ₅ Fe ₄ (CO) ₁₆] ³⁻ e AgNO ₃	18
3.1.3. Reazione tra [Cu ₃ Fe ₃ (CO) ₁₂] ³⁻ o [Cu ₅ Fe ₄ (CO) ₁₆] ³⁻ e complessi Ag(I)-fosfina	19
3.1.4. Caratteristiche generali dei cluster [Ag _x Cu _{5-x} Fe ₄ (CO) ₁₆] ³⁻	24
3.2. Reazioni tra cluster Cu-Fe e sali di Au(I)	27
3.2.1. Reazione tra [Cu ₃ Fe ₃ (CO) ₁₂] ³⁻ e Au(Et ₂ S)Cl	27
3.2.2. Reazione tra [Cu ₅ Fe ₄ (CO) ₁₆] ³⁻ e Au(Et ₂ S)Cl	28
3.2.3. Reazione tra cluster Cu-Fe e Au(PPh ₃)Cl	30
3.2.4. Caratteristiche generali dei cluster [Au _x Cu _{5-x} Fe(CO) ₁₆] ³⁻	31
3.3. Percorso della reazione tra cluster Cu-Fe e ioni M ⁺	34
3.4. Reazioni tra [Ni₆(CO)₁₂]²⁻ e Pd²⁺	
3.4.1 Sintesi e caratterizzazione di [Bu4N]5[HNi37-xPd7+x(CO)48] e [Bu4N]6[Ni37-xPd7+x	(CO)48]
3.4.2. Sintesi e caratterizzazione di [Bu4N]4[Ni16Pd16(CO)40]	
3.4.3. Sintesi e caratterizzazione di [Bu ₄ N] ₆ [Ni _{22-x} Pd _{20+x} (CO) ₄₈]	41
4. Conclusioni	43
5. Parte sperimentale	46
5.0. Premessa	46
5.1. Preparazione dei cluster Cu-Fe	47
5.1.1 Preparazione di [Et ₄ N] ₃ [Cu ₃ Fe ₃ (CO) ₁₂]	47
5.1.2. Preparazione di [Et ₄ N] ₃ [Cu ₅ Fe ₄ (CO) ₁₆]	

5.2. Sintesi dei Cluster Ag-Cu-Fe	49
5.2.1. Sintesi di [Et ₄ N] ₃ [Ag _x Cu _{5-x} Fe ₄ (CO) ₁₆] (x = 0-5)	49
5.2.2. Sintesi di [Cu(dppe) ₂] ₃ [Ag ₁₃ Fe ₈ (CO) ₃₂]	50
5.3. Sintesi dei Cluster Au-Cu-Fe	52
5.3.1. Sintesi di [Et4N]3[AuxCu5-xFe4(CO)16] (x=0-5)	52
5.3.2. Sintesi di [Et ₄ N][AuFe ₄ (CO) ₁₆]	53
5.3.3. Sintesi di [Fe(CO)4(AuPPh3)2]	53
5.4. Sintesi dei Cluster Ni-Pd	54
5.4.1. Sintesi di [Bu ₄ N] ₅ [HNi _{37-x} Pd _{7+x} (CO) ₄₈] (x = 0.53)	54
5.4.2. Sintesi di [Bu4N]4[Ni16Pd16(CO)40]	54
5.4.3. Sintesi di $[Bu_4N]_6[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)_{48}]$ (x = 0.63)	55
Spettri IR	56
I) Cluster M-Fe (M= Cu, Ag, Au)	56
II) Cluster Ni-Pd	62
Bibliografia	64

1. Introduzione

Il termine cluster metallico fu introdotto per la prima volta nel 1964 da Cotton, data la necessità di dare una definizione a questa classe di composti che iniziarono a prendere piede nella chimica di coordinazione, in particolar modo dopo il progresso delle tecniche spettroscopiche e cristallografiche.

Cotton definì i cluster metallici come una particolare categoria di molecole costituite da un numero finito di atomi metallici, tenuti insieme principalmente da interazioni metallometallo.^[1]

L'interesse per questo tipo di composti nasce dalle loro proprietà che si collocano in una zona di confine tra la chimica organometallica e le nanoparticelle metalliche (Figura 1.1).



DIVIDED METALS

Figura 1.1: Specie metalliche dal metallo bulk al singolo atomo metallico

In altre parole i cluster metallici possono essere visti sia come composti di natura molecolare, di cui si è in grado di determinare in modo dettagliato le proprietà fisiche e chimiche, sia come nanoparticelle metalliche perfettamente monodisperse.^[2]

I cluster metallici possono essere differenziati a seconda della presenza o meno di un "intorno" di leganti, in due categorie. • Cluster "nudi", ossia cluster privi di leganti. Questi sono molto rari e per lo più confinati allo stato gassoso in alto vuoto, vista l'elevata tendenza degli atomi metallici sulla superficie a formare ulteriori legami, provocando quindi aggregazione. Fanno eccezione gli ioni di Zintl e le fasi di Zintl, che sono cluster nudi dei metalli più pesanti del blocco p, che esistono sia in soluzione che allo stato solido; ^[1]

• Cluster circondati da un guscio di leganti. Questi sono la categoria di cluster più diffusi. A seconda del metallo e del suo stato di ossidazione si possono avere diversi leganti capaci di stabilizzare la struttura del cluster.

Nella trattazione che segue ci occuperemo esattamente di questi ultimi, e nello specifico di cluster detti "carbonilici", in cui l'intorno di leganti è costituito prevalentemente o interamente da monossido di carbonio CO. Questo legante è particolarmente adatto per stabilizzare metalli di transizione (in particolare quelli dei gruppi 8-10) in bassi stati di ossidazione, ossia 0 o negativi.

La molecola di CO risulta infatti un ottimo legante, grazie alla ben nota sinergia che si viene a creare tra la donazione σ del suo doppietto elettronico al metallo, e alla retrodonazione π da parte di quest'ultimo verso gli orbitali di antilegame, permettendo la stabilizzazione di atomi metallici ricchi di elettroni (Figura 1.2).^[3] Il CO può legarsi sia in maniera terminale (ossia ad uno solo atomo metallico), oppure a ponte doppio tra due atomi metallici o anche a ponte triplo tra tre atomi metallici.



Figura 1.2: Sinistra: donazione σ e retrodonazione π tra il CO e il centro metallico; destra: tipologie di coordinazione del CO ad atomi metallici.

I cluster possono anche essere detti omometallici se il nucleo metallico è costituito da un solo tipo di elemento metallico, o eterometallici se ne sono presenti due o più tipologie di atomi metallici. La presenza di alcuni metalli nell'ambito della chimica dei cluster carbonilici appare molto limitata, a causa della loro scarsa affinità per il CO che genera specie omometalliche particolarmente instabili. L'aggiunta di metalli più affini ai leganti CO, però, permette la sintesi di cluster carbonilici eterometallici comprendente anche gli elementi meno affini per il CO. L'affinità dei metalli di transizione per il monossido di carbonio diminuisce drasticamente alla fine della serie di transizione, ed in particolare i metalli da conio (Cu, Ag, Au) formano legami molto deboli con il CO. Per questo motivo, cluster carbonilci omometallici dei metalli del gruppo 11 non sono noti, mentre sono noti cluster eterometallici, contenenti oltre al metallo da conio un metallo più affine al CO. Allo stesso modo, mentre il Ni mostra una elevata affinità per il CO, testimoniata dalla facilità a formare il Ni(CO)₄, questa è molto più bassa per il congenere Pd. La specie Pd(CO)₄ non è infatti mai stata isolata, se non a temperature molto basse in matrice di argon, e ugualmente non sono noti cluster omometallici e omolettici di Pd. Sono note invece specie eterolettiche Pd-CO-PR₃ oppure specie eterometalliche M-Pd-CO.^[4]

Nel corso di questo periodo di tirocinio mi sono occupato sia della sintesi di cluster ad elevata nuclearità Ni-Pd, sia (più estesamente) della preparazione di cluster Ag-Fe-Cu e Au-Fe-Cu di dimensioni ridotte. Nei prossimi due paragrafi verrà brevemente illustrato lo stato dell'arte per tali sistemi.

1.1. Cluster carbonilici M-Fe (M = Cu, Ag, Au)

I cationi monovalenti dei metalli del gruppo 11 nella tavola periodica (spesso indicati in questa tesi come M(I)), sono caratterizzati da una bassa affinità con il legante carbonilico, a causa dell'elevata energia di ionizzazione ed elettronegatività, che impedisce una efficiente retrodonazione π verso gli orbitali di antilegame di CO.^[5]

Pertanto la chimica dei loro complessi carbonilici (sia per Au che ancor di più per Cu e Ag) risulta piuttosto limitata. In particolare sono note alcune specie carboniliche del tipo $[M(CO)_X]^+$, come $[Au(CO)_X]^+$, o il complesso misto Au(CO)Cl, che mostrano comunque una limitata stabilità.^[6]

Un metodo consolidato (accennato sopra) per ottenere cluster carbonilici in queste condizioni, consiste nella sintesi di composti eterometallici, tramite l'aggiunta di un metallo che interagisca in modo efficiente con i leganti CO. Tra questi, uno dei più utilizzati è il ferro, in quanto: (a) forma molti composti carbonilici, sia neutri che anionici, offrendo una larga scelta per quanto riguarda i reagenti di partenza; (b) tutti questi composti sono sintetizzabili a partire da Fe(CO)₅ che è un prodotto commerciale.^[6]

La reazione tra un generico catione monovalente del gruppo 11 e il reattivo di Collmann (Na₂[Fe(CO)₄]), infatti, procede nel suo stadio finale con l'ossidazione di quest'ultimo, coinvolgendo la formazione intermedia di una serie di cluster, in cui i frammenti di [Fe(CO)₄]²⁻ si legano ai cationi M(I). Conducendo tale reazione in condizione controllate (aggiungendo sali di M(I) poco alla volta) e monitorando costantemente l'evoluzione della reazione mediante spettroscopia IR), è possibile ottenere, isolare e caratterizzare questi cluster intermedi.^[7]

Sono noti diversi cluster carbonilici M-Fe omolettici (presenza esclusiva di un solo tipo di legante). In condizioni equimolari (M/Fe), osserviamo per quanto riguarda Au e Ag cluster del tipo $[M_4Fe_4(CO)_{16}]^{4-}$ (Figura 1.3), come $[Ag_4Fe_4(CO)_{16}]^{4-}$ e $[Au_4Fe_4(CO)_{16}]^{4-}$. Questi sono costituiti da un quadrato M_4^{4+} circondato da quattro gruppi $[Fe(CO)_4]^{2-}$ a ponte doppio sui quattro lati del quadrato.^[8]



Figura 1.3: Struttura di $[M_4Fe_4(CO)_{16}]^{4-}$ (M=Ag, Au). I contatti deboli M-CO sono rappresentati con linea tratteggiata (arancione, M; verde, Fe; grigio, C; rosso, O).

Menzione a parte merita Cu(I), per cui, in caso di rapporto Cu/Fe = 1, si ottiene la specie $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ (che rappresenta il reagente di partenza di molte delle sintesi trattate successivamente nei paragrafi 3.1 e 3.2). Esso è costituito da tre cationi Cu⁺ legati assieme a formare un triangolo. Ciascun lato risulta cappato da un frammento $[Fe(CO)_4]^{2-}$, che funge (come nel tetramero) da legante a ponte doppio (Figura 1.4). ^[8]



Figura 1.4: Struttura di $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$. I contatti deboli M-CO sono rappresentati con linea tratteggiata (arancione, Cu; verde, Fe; grigio, C; rosso, O).

La predilezione del Cu(I) per il trimero può essere attribuito al fatto che il rame è considerevolmente più piccolo di Ag e Au, e quindi la forma tetramerica risulta più difficoltosa. ^[8] Bisogna notare che le specie $[Ag_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ e $[Au_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ sono state recentemente ottenute per decomposizione termica di Fe(CO)₄(MIMes)₂ (M = Ag, Au; IMes = C₃N₂H₂(C₆H₂Me₃)₂). Al contrario, la specie $[Cu_4Fe_4(CO)_{16}]^{4-}$ non è mai stata osservata. ^[9]

Per il resto gli altri cluster M-Fe a bassa nuclearità risultano piuttosto simili. Sia Cu(I), Ag(I), e Au(I) formano, infatti, specie del tipo $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (trattati estesamente nei paragrafi 3.1.4 e 3.2.4), e $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$, man mano che aumenta la quantità di M(I) impiegato. La specie $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ è costituita da un rettangolo centrato M_5^{5+} cappato da quattro unità $[Fe(CO)_4]^{2-}$. Formalmente si ottiene aggiungendo uno ione M⁺ al centro del quadrato di $[M_4Fe_4(CO)_{16}]^{4-}$.^[8]

Il cluster $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ si configura più che altro come una forma oligomerica, che in presenza di ioni ammonio precipita come solido amorfo (Figura 1.5). Si pensa che esso mantenga la struttura planare di $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ a cui si aggiungono ioni M⁺ a ponte tra due unità $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, con formazioni di specie del tipo $[M\{M_5Fe_4(CO)_{16}\}_2]^{5-}$, $[M_2\{M_5Fe_4(CO)_{16}\}_3]^{7-}$, $[M_3\{M_5Fe_4(CO)_{16}\}_4]^{9-}$, e così via. ^[8] A causa del rapido aumento della carica anionica, queste specie sono molto poco solubili e questo ne ha impedito fino ad ora la completa caratterizzazione.



Figura 1.5: Schema proposto per la crescita di $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ in forma oligomerica: (A) unità $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$; (B) dimero $[M\{M_5Fe_4(CO)_{16}\}_2]^{5-}$; (C) trimero $[M_2\{M_5Fe_4(CO)_{16}\}_3]^{7-}$.

La forma monomerica, invece, è stata osservata in solventi molto polari dove il precipitato risulta più solubile, Nel caso del Cu è stato anche possibile ottenere la struttura ai raggi X della specie molecolare $[Cu_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ (Figura 1.6). In questo caso, il cluster è costituito da un ottaedro Cu_6^{6+} in cui quattro delle otto facce triangolari sono cappate da unità $[Fe(CO)_4]^{2-}$.^[8]



Figura 1.6: Struttura di $[Cu_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ (arancione, Cu; verde, Fe; grigio, C; rosso, O).

Aumentando ancora la quantità di reagente M⁺, a seconda del metallo adoperato, osserviamo una diversa reattività. Nel caso di M = Ag la condensazione di due unità di $[Ag_{6}Fe_{4}(CO)_{16}]^{2-}$ con uno ione Ag⁺ permette di ottenere specie del tipo $[Ag_{13}Fe_{8}(CO)_{32}]^{n-}$ (n = 3, 4, 5) (Paragrafo 3.1.3; Figura 3.1).^[8]

Per quanto riguarda M = Au, l'aggiunta di reagente Au(I) porta alla formazione di specie ad elevata nuclearità $([Au_{21}Fe_{10}(CO)_{40}]^{5-}, [Au_{22}Fe_{12}(CO)_{48}]^{6-}, [Au_{28}Fe_{14}(CO)_{52}]^{8-}$ e $[Au_{34}Fe_{14}(CO)_{50}]^{8-}$) che generalmente prendono il nome di "bruni d'oro" (Figura 1.7).



Figura 1.7: Struttura di $[Au_{28}Fe_{14}(CO)_{52}]^{8-}$ (giallo, Au; blue, Fe; grigio, C; rosso, O).

Un ulteriore incremento della presenza di Au(I) porta quindi all'ossidazione dei frammenti $[Fe(CO)_4]^2$ - e al disproporzionamento dello stesso catione monovalente d'oro, da cui si ottiene il cluster $[AuFe_4(CO)_{16}]^-$.

1.2. Cluster carbonilici Ni-Pd

Tra i metalli del gruppo 10 nella tavola periodica si individua una notevole differenza per quanto riguarda l'affinità con il legante CO, che si rispecchia nella stabilità dei suoi corrispondenti metallo carbonili omolettici. Mentre infatti la formazione di $Ni(CO)_4$ risulta termodinamicamente spontanea a temperatura e pressione ambiente, i corrispondenti tetracarbonili di Pd e Pt decompongono a temperature superiori a 20 K.^[4]

La spiegazione per tale discrepanza è probabilmente da ricercarsi nelle diverse proprietà periodiche dei tre elementi (Tabella 1.1). Una misura della capacità di retrodonazione di questi atomi è fornita dalla loro energia di prima ionizzazione o, alternativamente, dall'energia di promozione di un elettrone d negli orbitali p. Questo influenzerà direttamente la forza dell'interazione π del metallo con il CO. Al contrario, una misura della forza della interazione σ può essere fornita dalla affinità elettronica di questi atomi, in quanto misura della loro tendenza ad accettare gli elettroni della coppia inerte del CO.^[4]

	Configurazione elettronica	Energia di promozione/eV	Affinità elettronica/eV
Ni(0)	d ¹⁰	1,72	1,2
Pd(0)	d ¹⁰	4,23	1,3
Pt(0)	d ¹⁰	3,28	2,4
Pd(II)	d ⁸	3,05	18,56
Pt(II)	d ⁸	3,39	19,42

Tabella 1.1: energie di ionizzazione e affinità elettronica per ciascun elemento del gruppo 10; Energia di promozione= $nd^{10} \rightarrow nd^9 (n+1)p^1$, $nd^8 \rightarrow nd^7 (n+1)p^1$; Affinità elettronica= $nd^{10} \rightarrow nd^{10} (n+1)s^1$, $nd^8 \rightarrow nd^8 (n+1)s^1$

L'energia di promozione (ma anche l'energia di prima ionizzazione) nello stato di ossidazione zero del Ni è nettamente inferiore a quella di Pd e Pt, mentre l'affinità elettronica è confrontabile con quella del Pd ma inferiore a quella del Pt. Quindi, il Ni è favorito da una buona capacità di retrodonare, il Pt dalle sue capacità di accettore, mentre il Pd non è mai favorito.^[4]

Per ottenere quindi specie carboniliche che contengono Pd si possono seguire diverse strade. Una, largamente usata in letteratura, consiste nel formare specie eterolettiche Pd-CO-PR₃ dove la fosfina, essendo un migliore σ donatore del CO, favorisce l'accumulo di densità elettronica sul Pd, favorendo di conseguenza la retrodonazione sul CO.

Il secondo metodo è quello che è già stato illustrato per i cluster M-Fe (M = Cu, Ag, Au), ovvero si coinvolge nella sintesi un elemento, come il vicino Ni, che ha una maggiore affinità per il CO. Ni e Pd risultano essere complementari nella formazione di tali cluster: il Ni tende a favorire la formazione di legami M-CO rispetto a quelli M-M, mentre è vero il contrario per il Pd. ^[4] Di conseguenza, sono noti numerosi cluster carbonilici bimetallici Ni-Pd, quali: $[Ni_{13}Pd_{13}(CO)_{34}]^{4-}$, $[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^{4-}$, $[Ni_{26}Pd_{20}(CO)_{54}]^{6-}$, $[Ni_{36-x}Pd_{5+x}(CO)_{46}]^{6-}$ (x = 0.41) e $[Ni_{36}Pd_8(CO)_{40}]^{6-}$. ^[10]

I cluster Ni-Pd formano quindi specie ad elevata nuclearità in cui tendenzialmente si osserva un cuore di Pd, segregato all'interno, mentre gli atomi di Ni all'esterno interagiscono con i leganti carbonilici tramite legami terminali, a ponte doppio e triplo. ^[10] A volte tale segregazione è completa, mentre altre volte si osserva anche la presenza di alcuni atomi di Pd disordinati sulla superficie del cluster, per lo più in posizioni a bassa coordinazione con il CO.

In Figura 1.8 sono mostrate le figure di alcuni cluster Ni-Pd, evidenziando la natura e l'evoluzione del nucleo di Pd in funzione della nuclearità di quest'ultimo.^[11]



Figura 1.8: Alcuni cluster carbonilici Ni-Pd disposti in ordine crescente in funzione delle dimensioni del cuore di Pd.

Troviamo infatti il cluster $[Ni_{38-x}Pd_{6+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (la descrizione di cluster simili è presente nel Paragrafo 3.3.1), la cui struttura è un ottaedro di frequenza tre, dotato di un nucleo completamente interstiziale di atomi Pd anch'esso ottaedrico. Abbiamo poi altri due cluster caratterizzati da una condensazione di più strati metallici a formare un reticolo compatto, come $[Ni_{13}Pd_{13}(CO)_{34}]^{4-}$ e $[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^{4-}$ (Figura 1.9). ^[10]



Figura 1.9: Struttura molecolare di $[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^{4-}$ (blu, Pd; verde, Ni; nero, C; rosso, O).

Si ricorda inoltre che la segregazione del Pd all'interno della gabbia metallica spesso non è del tutto completa. Si osservano quindi fenomeni di "disordine", per cui alcuni siti occupati da Ni risultano suscettibili di sostituzione con il Pd (discorso approfondito nel paragrafo 3.3), che possiamo trovare quindi anche in posizioni più esterne dove interagisce debolmente anche con CO, solo con legami μ -2 o μ -3.

A titolo di esempio, in Figura 1.10 viene riportata la struttura di $[Ni_{36-x}Pd_{5+x}(CO)_{46}]^{6-}$ (x = 0.41). Esso è costituito da un cuore metallico M₄₀ di tipo cubico compatto formato da quattro strati ABCA, che comprendono 3, 7, 12 e 18 atomi ciascuno. La struttura idealizzata del cuore metallico è riportato in figura 1.11. All'interno del cuore M_{40} si trova un tetraedro Pd_4 , la cui presenza genera una forte distorsione del reticolo compatto del cluster. Un atomo di Ni addizionale cappa la faccia triangolare dello strato A(3). La struttura contiene 7 CO terminali, 27 a ponte doppio e 12 a ponte triplo^{-[10]}



Figura 1.10: Struttura molecolare (a)e cuore metallico (b) di $[Ni_{36-x}Pd_{5+x}(CO)_{46}]^{6-}$ (x = 0.41) (viola, Pd; verde, Ni; giallo, Ni/Pd \approx 53:47; nero, C; rosso, O).



Figura 1.11: *Rappresentazione idealizzata del cuore metallico* M_{40} *di* $[Ni_{36-x}Pd_{5+x}(CO)_{46}]^{6-}$ (x = 0.41) (viola, Pd; verde, Ni).

Oltre a quattro atomi di Pd del tetraedro centrale, vi è un quinto/sesto atomo di Pd disordinato su tre posizioni (in giallo in figura 1.10) che si trovano al centro di tre facce esagonali centrate (111). Ciascuno di questi tre siti ha un fattore di occupazione 0.526(18) per il Ni e 0.474(18) per il Pd. Di conseguenza, tenendo conto che ci sono tre siti di questo tipo, questo corrisponde a 1.59 atomi di Ni e 1.41 di Pd per cluster. Quindi $[Ni_{36-x}Pd_{5+x}(CO)_{46}]^{6-}$ (x = 0.41) è una miscela di $[Ni_{36}Pd_5(CO)_{46}]^{6-}$ (59%) e $[Ni_{35}Pd_6(CO)_{46}]^{6-}$ (41%). Di conseguenza, il cluster presenta sia disordine sostituzionale che composizionale. Bisogna notare come gli atomi di Pd o si trovano nel tetraedro centrale dove formano solo legami M-M o si trovano al centro di facce esagonali completamente piatte, dove formano nove legami M-M e si legano solo a 3 CO a ponte triplo. ^[10]

2. Scopo

L'attività di tirocinio a cui ho preso parte consiste nella sintesi e caratterizzazione di cluster carbonilici eterometallici. In tal senso il lavoro è stato incentrato sia sulla sintesi di specie Ni-Pd ad elevata nuclearità, sia (in maniera più estesa) sulla preparazione di cluster Ag-Cu-Fe e Au-Cu-Fe a nuclearità inferiore. Tutte queste specie hanno in comune il fatto di contenere un metallo (Ni nel primo caso, Fe nel secondo) che mostra una elevata affinità per il monossido di carbonio, ed un secondo metallo (Pd nel primo caso, Ag/Cu e Au/Cu nel secondo) con bassa affinità per il CO.

Nel caso dei cluster Ag-Cu-Fe e Au-Cu-Fe, è stata studiata nel dettaglio la reazione tra specie carboniliche Cu-Fe ($[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ e $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$) e alcuni sali dei cationi monovalenti dei metalli da conio Ag(I) e Au(I), sperimentando varie combinazioni di rapporti stechiometrici e solventi, (utilizzando anche reagenti con presenza di fosfine) al fine di ottenere prodotti in quantità sufficiente da permettere la cristallizzazione, e quindi la successiva analisi tramite diffrattometria a raggi X. In particolare l'intento era quello di caratterizzare specie trimetalliche (Ag-Cu-Fe e Au-Cu-Fe) analoghe a quelle già note per i sistemi bimetallici Cu-Fe, Ag-Fe e Au-Fe, quali $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$, $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$, e i "bruni d'oro", oppure ottenere specie nuove. Questo al fine di vedere sperimentalmente l'effetto della natura del metallo da conio, anche in miscela, sulle proprietà chimiche e strutturali di tali cluster.

Stessa logica vale anche per le reazioni tra $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ e reagenti contenenti Pd(II) (il sale $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$ e il complesso neutro Pd(Et₂S)₂Cl₂), per cui l'obbiettivo consiste nell'acquisizione delle strutture di cluster ad elevata nuclearità Ni-Pd, con l'impiego, anche in questo caso, di quantità di reagente e solventi diversi, a seconda della sintesi effettuata.

Per tutti questi sistemi era anche di interesse vedere se la presenza di metalli diversi in cluster carbonilici portasse ad una perfetta segregazione dei diversi metalli, oppure se si avesse un parziale o totale disordine. Nel secondo caso ci si potrebbe aspettare sia disordine sostituzionale (ossia specie con la stessa composizione ma con i diversi metalli distribuiti diversamente) che disordine composizionale (ossia miscele di specie con diversa composizione).

3. Risultati e discussione

3.1. Reazioni tra cluster Cu-Fe e sali di Ag(I)

3.1.1. Reazione tra [Cu₃Fe₃(CO)₁₂]³⁻ e AgNO₃

La procedura prevede la preparazione di una soluzione di [Et₄N]₃[Cu₃Fe₃(CO)₁₂] in CH₃CN, a cui viene aggiunto nitrato d'argento, in quantità crescenti, sotto forma di piccoli volumi di un'altra soluzione (sempre in CH₃CN).

Terminata la reazione ed evaporato il solvente in vuoto, si esegue il work-up, che consiste in una serie di estrazioni mediante l'utilizzo di solventi a polarità crescente (CH₂Cl₂, THF, acetone, CH₃CN, DMF), con lo scopo di isolare i diversi prodotti, in quantità sufficiente da poter ottenere cristalli analizzabili tramite diffrattometria a raggi X.

L'evoluzione della reazione e il contenuto di ciascuna estrazione sono monitorati attraverso spettroscopia infrarossa nella regione degli stiramenti carbonilici.

Lo spettro iniziale di $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ in CH₃CN è molto semplice e vede due assorbimenti di uguale intensità a circa 1921 e 1843 cm⁻¹.

Dopo avere aggiunto alla soluzione del cluster circa 0,4-0,6 eq di AgNO₃, si osserva la precipitazione di un solido rossiccio e amorfo. In particolare, dopo circa 0,5 eq di AgNO₃ risultano distinti i picchi di una classe di composti centrale nella trattazione di questa tesi, di formula generale $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (x = 0-5) (trattati più estesamente nel Paragrafo 3.1.4.).

All'aumentare del rapporto stechiometrico tra AgNO₃ e $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$, si assiste ad una progressiva sostituzione del rame da parte dell'argento nella struttura del cluster $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, ossia il valore di x aumenta. Questo a livello di spettri IR si traduce con una variazione delle frequenze di assorbimento, che passano da 1937 e 1880 cm⁻¹ tipiche di $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, a 1948 e 1880 cm⁻¹ tipiche di $[Ag_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$.

Oltrepassato il valore di 1 eq di AgNO₃, si osserva un ulteriore spostamento verso valori maggiori delle frequenze delle bande IR nella regione degli stiramenti carbonilici, che

continua fino ad ottenere uno spettro avente due picchi a circa 1970 e 1895 cm⁻¹ tipici di $[Ag_6Fe_4(CO)_{16}]^{2^-}$.

Questa specie non è mai stata cristallizzata, pertanto la sua formula rimane tuttora ignota. Si suppone comunque che l'instaurarsi di una serie di reazioni all'equilibrio tra gli ioni $Ag^+ e [Ag_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, porti alla formazione di una peculiare struttura polimerica, che vede i cationi nel ruolo di ponti tra sistemi $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (Paragrafo 1.1, Figura 1.5).^[8] Una simile teoria spiegherebbe la particolare insolubilità del cluster, che presumibilmente trattasi proprio del precipitato amorfo presente sin dall'inizio della reazione e la cui quantità aumenta all'aumentare della quantità di Ag(I) aggiunta.

Aumentando ancora il rapporto Ag^+/Cu_3Fe_3 , (oltrepassati i 2 eq di Ag^+) i segnali di $[Ag_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ nello spettro IR lasciano spazio ad altri assorbimenti a frequenze più elevate (circa 1995 e 1915 cm⁻¹), dovuti ad $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$ (di cui si parlerà più approfonditamente nel Paragrafo 3.1.3, che descrive le sintesi con Ag-fosfine, nel corso delle quali è stato cristallizzato con successo).

Gli unici prodotti di cui si sono ottenuti cristalli adatti all'analisi mediante diffrazione di raggi X sono le specie $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (x = 0-5), ottenuti come sali di tetraetilammonio ($[Et_4N]^+$), in larga parte da estrazioni con CH₃CN o DMF, tramite lenta diffusione rispettivamente di etere isopropilico (ed esano), o isopropanolo. Le strutture verranno discusse nel Paragrafo 3.1.4.

Tutti prodotti che si ottengono dalla reazione di $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ con quantità crescenti di Ag⁺ sono riassunti nello Schema 3.1.

Schema 3.1: Successione dei prodotti osservati per aggiunta di quantità crescenti di Ag(I) a $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3}$

$$[Cu_{3}Fe_{3}(CO)_{12}]^{3-}$$

$$\downarrow^{Ag^{+}}$$

$$[Ag_{x}Cu_{5-x}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-}$$

$$\downarrow^{Ag^{+}}$$

$$[Ag_{6}Fe_{4}(CO)_{16}]^{2-}$$

$$\downarrow^{Ag^{+}}$$

$$[Ag_{13}Fe_{8}(CO)_{32}]^{3-}$$

3.1.2. Reazione tra [Cu₅Fe₄(CO)₁₆]³⁻ e AgNO₃

Le sintesi che individuano come reagente di partenza $[Et_4N]_3[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]$ si svolgono in modo del tutto analogo alle reazioni che utilizzano $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$, sia per la procedura, che rimane pressoché immutata, sia per il decorso della reazione, che prevede i medesimi prodotti precedentemente descritti (Schema 3.2). L'unica differenza è che si parte già da una specie $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (contenente solo Cu⁺), e quindi non è necessario ossidare $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ a dare la specie a nuclearità cinque.

La specie $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ può essere considerata come un intermedio delle reazioni descritte nel paragrafo 3.1.1, poiché, in una delle reazioni che portano alla formazione di $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (come vedremo meglio più avanti), Ag^+ ossida per l'appunto $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ a $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$.

Semplicemente si parte da uno stadio leggermente più avanzato del medesimo percorso. Per cui a parità di prodotto sarà necessario un quantitativo di AgNO₃ minore.

Confrontando, infatti, i due tipi di sintesi, si nota come, una volta aggiunti 0,4 eq di Ag^+ per mole di $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, si ottiene uno spettro che vede la presenza sia di $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ che di $[Ag_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ in quantità comparabili, e solamente quest'ultimo in

caso di rapporto equimolare (dove invece nelle sintesi con $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ si ha quasi esclusivamente $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$).

Schema 3.2: Successione dei prodotti osservati per aggiunta di quantità crescenti di Ag(I) a $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$

$$[Cu_{5}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-}$$

$$\downarrow^{Ag^{+}}$$

$$[Ag_{x}Cu_{5-x}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3}$$

$$\downarrow^{Ag^{+}}$$

$$[Ag_{6}Fe_{4}(CO)_{16}]^{2-}$$

$$\downarrow^{Ag^{+}}$$

$$[Ag_{13}Fe_{8}(CO)_{32}]^{3-}$$

3.1.3. Reazione tra [Cu₃Fe₃(CO)₁₂]³⁻ o [Cu₅Fe₄(CO)₁₆]³⁻ e complessi Ag(I)-fosfina

Un ulteriore variante nelle reazioni tra cluster Cu-Fe e sali di Ag(I) è stata l'introduzione di complessi di Ag(I) con presenza di fosfine bidentate, come Ag(dppe)(NO₃) e Ag₂(dppm)(NO₃)₂, aggiunti ad una soluzione di $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ o $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, in acetone, sotto forma di aliquote solide (dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂; dppm = Ph₂PCH₂PPh₂).

Le fosfine, infatti, complessando lo ione Ag^+ , ne variano la reattività rispetto al sale AgNO₃. In particolare, la presenza di fosfine stabilizza la specie Ag(I) e lo rende un ossidante più blando. L'obbiettivo era quello di utilizzare tale effetto "stabilizzante" su eventuali nuovi prodotti instabili, e permetterne la cristallizzazione. Si sperava, ad esempio, che bloccando parzialmente i siti di coordinazione di uno ione Ag⁺ a ponte, in un sistema [Ag₆Fe₄(CO)₁₆]²⁻, se ne potesse isolare la forma monomerica. ^[8]

Questo tentativo è riuscito solo in parte (probabilmente anche a causa della bassa affinità tra Ag⁺ e le fosfine, seppur bidentate), in quanto gli spettri IR mostrano la medesima

successione delle specie osservate precedentemente (per effetto delle fosfine sarà comunque necessario una maggiore quantità di reagente per ottenere lo stesso prodotto).

La maggiore differenza rispetto alle reazioni descritte in precedenza consiste nel fatto che, per aggiunta di un eccesso di reagente Ag(I)-fosfina, si osserva accanto alla formazione della specie $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$ la formazione di sottoprodotti cationici contenenti leganti fosfinici. In particolare, durante i vari tentativi fatti, sono stati isolati cristalli delle specie $[Ag_3(dppm)_3(OH)][NO_3]_2$, $[Cu_3Br_3(dppe)_3]$ e $[Cu(dppe)_2]_3[Ag_{13}Fe_8(CO)_{16}]$. L'ultima specie è quella di maggiore interesse.

I cristalli di $[Cu(dppe)_2]_3[Ag_{13}Fe_8(CO)_{16}]$ contengono cationi $[Cu(dppe)_2]^+$ e anioni $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$. La formazione di tale sale indica chiaramente come l'argento abbia completamente sostituito il rame nella coordinazione del ferro. Questo era già stato evidenziato in precedenza, analizzando le strutture di $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (x = 0-5), dove ben presto tutto il rame era rimpiazzato da Ag. Era quindi logico aspettarsi che aggiungendo ulteriore Ag(I) al cluster $[Ag_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ si formassero cluster Ag-Fe senza contenuto di Cu. D'altra parte, la presenza dei cationi $[Cu(dppe)_2]^+$ suggerisce come la fosfina che si libera dal reagente di Ag(I) vada poi a complessare il Cu(I) che a sua volta si libera dal cluster di partenza.

La struttura di $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$ (riportata in Figura 3.1) era già nota in letteratura e mostra una forma tridimensionale costituita da uno ione Ag(I) situato all'interno di un cuboottaedro costituito da 12 ioni Ag(I), in cui le otto facce triangolari risultano cappate da un frammento $[Fe(CO)_4]^{2-}$.



Figura 3.1: Struttura di (a) $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$ e (b) la sua gabbia metallica $Ag_{13}Fe_8$ (arancione, Ag; verde, Fe; grigio, C; rosso, O).

Le strutture dei sottoprodotti $[Ag_3(dppm)_3(OH)][NO_3]_2$ e $[Cu_3Br_3(dppe)_3]$ sono riportate nelle Figure 3.2 e 3.3, rispettivamente.

La specie $[Ag_3(dppm)_3(OH)][NO_3]_2$ consiste nel catione $[Ag_3(dppm)_3(OH)]^{2+}$ e due ioni NO₃⁻. Il catione contiene tre ioni Ag(I), tre leganti dppm e uno ione OH⁻⁻ a ponte triplo. Ciascuno ione Ag(I) ha essenzialmente una coordinazione trigonale planare, essendo legato a due P e il gruppo OH. Vi sono inoltre deboli contatti ionici tra gli ioni Ag(I) e uno dei due anioni NO₃⁻. Il secondo ione NO₃⁻ forma un legame a idrogeno con il gruppo µ₃-OH. Molto probabilmente il legante idrossido si forma a causa di tracce di umidità nel solvente.



Figura 3.2: Struttura di $[Ag_3(dppm)_3(OH)][NO_3]_2$ e due viste del suo cuore. Gli atomi di idrogeno (a parte quello legato al gruppo OH) sono stati omessi per chiarezza (arancione, Ag; porpora, P; grigio, C; rosso, O; blu, N; bianco, H). I contatti tra gli ioni Ag(I) e NO_3^- , e il legame a idrogeno tra OH e l'altro NO_3^- , sono tratteggiati.

Il complesso neutro $[Cu_3Br_3(dppe)_3]$ consiste in tre ioni Cu(I), tre leganti dppe e tre ioni bromuro, uno terminale e due a ponte doppio. Uno ione Cu(I) presenta coordinazione trigonale planare essendo legato a due P e un Br⁻. Gli altri due ioni Cu(I) hanno coordinazione tetraedrica, essendo legati a due P e due bromuri.



Figura 3.3: Struttura di [Cu₃Br₃(dppe)₃] e una vista del suo cuore. Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza (arancione, Cu; porpora, P; grigio, C; rosso, Br).

3.1.4. Caratteristiche generali dei cluster [Ag_xCu_{5-x}Fe₄(CO)₁₆]³⁻

I cluster $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ sono una classe di composti accomunati dalla medesima struttura (Figura 3.4), caratterizzata da cinque cationi monovalenti (detti M⁺) disposti in una sorta di rettangolo centrato. Ciascun lato è cappato da un frammento $[Fe(CO)_4]^{2-}$, che agisce sui lati corti come legante μ_2 , e come μ_3 sui lati lunghi.



Figura 3.4: Struttura di $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$. I contatti deboli M-C(O) sono rappresentati con linea tratteggiata (arancione, M; verde, Fe; grigio, C; rosso, O).

I cinque siti occupati da M^+ non sono equivalenti ma possiamo distinguere due posizioni: una centrale, e quattro periferiche, corrispondenti ai vertici del rettangolo esterno.

Le specie bimetalliche $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ e $[Ag_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ erano già state riportate in letteratura. Durante questo lavoro di Tesi, come spiegato nei paragrafi precedenti, sono state ottenute le analoghe specie trimetalliche di formula generale $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (x = 0-5). La loro struttura è identica a quelle dei cluster bimetallici, però contengono sia Ag che Cu in rapporti variabili. Variando i rapporti stechiometrici tra $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ (o $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$) e i reagenti di Ag(I) sono stati ottenuti diversi cristalli contenenti i cluster trimetallici $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (x = 0-5) come riportato in Tabella 3.1. La presenza di indici frazionari nelle composizioni trovate allo stato solido è indice del fatto che spesse volte si ottengono miscele di prodotti che differiscono di poche unità Ag/Cu.

Come si vede dai dati in Tabella 3.1, la quantità di Ag che si trova nel cluster dipende dal rapporto stechiometrico impiegato nella sintesi. L'andamento non è però lineare. Al contrario, il cluster tende molto rapidamente ad arricchirsi di Ag, evidenziando la forte tendenza del catione d'argento a spostare Cu⁺ dalla struttura dei cluster, che infatti risultano quasi tutti particolarmente ricchi in argento.

Tabella 3.1: *I dati relativi ai cluster* $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ presentati in ordine crescente rispetto al rapporto stechiometrico Ag^+/Cu -Fe impiegato nella reazione

	Condizioni	sintesi			RX M5	
Data	Ag+/Cu ₃ Fe ₃	Ag/Cu	Ag	Cu	Ag% Centro	Ag% Periferia
10/12/2018	0,8	0,27	1,02	3,98	2	28
04/12/2018	1,3	0,43	4,25	0,75	82,6	85,7
14/12/2018	2,2	0,73	4,88	0,12	97,2	97,8
18/12/2018	2,3	0,77	5	0	100	100

	Condizioni	sintesi			RX M5	
Data	Ag+/Cu5Fe4	Ag/Cu	Ag	Cu	Ag% Centro	Ag% Periferia
07/01/2019	2,5	0,5	4,81	0,19	96.6	96.6
07/01/2019	2,5	0,5	5	0	100	100

L'unico campione, che mostra una maggiore percentuale di rame nella struttura, è stato ottenuto da una reazione nella quale è stato adoperato un quantitativo di reagente relativamente ridotto (0,8 eq di AgNO₃). Lo spettro IR dell'unico prodotto estratto, mostra chiaramente i segnali di una specie $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ ricca di rame.

Di contro, quando nella sintesi si sono impiegate maggiori quantità di AgNO₃, gli spettri IR delle frazioni estratte dopo work-up in diversi solventi, mostrano sempre la presenza di specie Ag-Fe (come $[Ag_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$), affiancate piccole quantità di $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$. Data l'elevata tendenza di queste ultime specie a cristallizzare, sono stati ottenuti i loro cristalli, i cui dati sono inclusi nella Tabella 3.1.

Gli stessi dati tabulati, infine, indicano, come le posizioni periferiche presentino una maggiore percentuale di Ag⁺, che risultano quindi maggiormente esposte alla sostituzione

rispetto al sito centrale. Si può, quindi, pensare, che Ag(I) sostituisca preferenzialmente Cu(I) prima nelle quattro posizioni periferiche e, poi in quella centrale. La spiegazione, anche se al momento non ben chiara, potrebbe essere sia di natura cinetica che termodinamica. Da un punto di vista cinetico, infatti, le posizioni periferiche sono più esposte e quindi accessibili alla sostituzione. Di contro, la posizione centrale forma quattro legami M-M e due legami M-Fe, mentre con M in posizione periferica si hanno due contatti M-M e due contatti M-Fe. Inoltre, la coordinazione Fe-M-Fe in posizione periferica è quasi perfettamente lineare, come ci aspetta per ioni M(I) in configurazione elettronica d¹⁰. Si deve anche aggiungere che lo ione Ag(I) (raggio ionico 115 pm) è considerevolmente più grande di Cu(I) (77 pm) e questo potrebbe ulteriormente favorire la presenza di Cu(I) in posizione centrale.

Se ad esempio si considera la prima riga di Tabella 3.1, corrispondente alla specie $[Ag_{1.02}Cu_{3.98}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, questa in pratica corrisponde ad un campione che contiene il 98% di $[AgCu_4Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (con l'unico atomo di Ag disordinato sulle quattro posizioni periferiche) e il 2% di $[Ag_2Cu_3Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (con i due atomi di Ag disordinati sulle quattro posizioni periferiche); in entrambi i casi, il sito centrale è quasi esclusivamente occupato da Cu.

Allo stesso modo, il campione descritto nella seconda riga, $[Ag_{4,25}Cu_{0,75}Fe_4(CO)_{16}]^3$, contiene il 75% di $[Ag_4CuFe_4(CO)_{16}]^3$ e 25% di $[Ag_5Fe_4(CO)_{16}]^3$. L'atomo di Cu si trova sia al centro che alla periferia. In maniera analoga si possono interpretare gli altri dati in tabella.

3.2. Reazioni tra cluster Cu-Fe e sali di Au(I)

3.2.1. Reazione tra [Cu₃Fe₃(CO)₁₂]³⁻ e Au(Et₂S)Cl

Le sintesi illustrate in questa sezione 3.2 dedicata all'oro prevedono una procedura simile a quella delle reazioni con sali di Ag descritte nei paragrafi precedenti. In particolare, si ha prima la preparazione di una soluzione in acetonitrile di cluster Cu-Fe, seguita dall'aggiunta graduale di un'altra soluzione (nello stesso solvente) contenente Au(Et₂S)Cl.

In particolare, in questo paragrafo ci soffermeremo sulle reazioni che utilizzano $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$ come reagente di partenza, in quanto rappresentano la quasi totalità delle sintesi eseguite con sali di Au(I).

Anche in questo caso, le prime specie che si formano per aggiunta del reagente di Au(I) alla soluzione di $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$, come mostrato dalla spettroscopia IR, sono cluster del tipo $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$. Dopo l'aggiunta di circa 0,5 eq di Au(Et₂S)Cl per mole di $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$, si osserva, infatti, la formazione di una specie che mostra assorbimenti di stretching carbonilico a 1939 e 1880 cm⁻¹ assimilabili a $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$. Tali valori aumentano progressivamente con l'accrescersi del rapporto stechiometrico, e la conseguente sostituzione del Cu con Au nella struttura del cluster $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$. Quando i rapporti stechiometrici tra Au(Et₂S)Cl e $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ sono compresi tra 1,5 e 2 si osservano bande di assorbimento carbonilico a circa 1945 e 1890 cm⁻¹ del cluster bimetallico $[Au_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$. Questo indica chiaramente che a questo punto il Cu è stato completamente sostituito da Au nel cluster.

Come osservato nel caso della analoghe reazioni con sali di Ag(I), a partire da circa 1,5 eq di Au(Et₂S)Cl, gli assorbimenti di $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ sono affiancati da altri picchi a circa 1970 e 1930cm⁻¹, attribuibili presumibilmente alla specie $[Au_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$. In effetti anche in queste sintesi (dopo circa 1 eq di reagente di oro) si forma un precipitato amorfo seppur in quantità ridotta rispetto alle reazioni con Ag(I).

Aumentando ulteriormente la quantità di Au(Et₂S)Cl aggiunto, si osserva mediante spettroscopia IR la formazione di una serie di specie con assorbimenti carbonilici compresi tra 1980 e 2000 cm⁻¹ denominati in letteratura come "bruni d'oro". Si tratta di nanocluster Au-Fe del tipo $[Au_{21}Fe_{10}(CO)_{40}]^{5-}$, $[Au_{22}Fe_{12}(CO)_{48}]^{6-}$, $[Au_{28}Fe_{14}(CO)_{52}]^{8-}$ e $[Au_{34}Fe_{14}(CO)_{50}]^{8-}$.

Continuando ad aggiungere Au(Et_2S)Cl si osserva infine la formazione della specie [AuFe₄(CO)₁₆]⁻, le cui soluzioni mostrano un tipico colore verde.

Complessivamente, quindi, la reazione tra Au(Et₂S)Cl e $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ è simile all'analoga reazione con AgNO₃ fino alla formazione delle specie $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ e $[Au_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$. Dopodiché le due reazioni seguono strade completamente diverse, con formazione dei bruni di oro e $[AuFe_4(CO)_{16}]^{-}$ in un caso, e formazione di $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$ nell'altro (vedi Schemi 3.1 e 3.3).

Infine, ricordiamo che durante questo studio sono stati ottenuti diversi cristalli di specie $[Et_4N]_3[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]$ (ottenuti in larga parte da estrazioni con acetonitrile o DMF dei grezzi di reazione), i quali verranno descritti nel paragrafo 3.2.4.

Schema 3.3: Successione dei prodotti osservati per aggiunta di quantità crescenti di Au(I) a $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^3$.

$$[Cu_{3}Fe_{3}(CO)_{12}]^{3^{-}}$$

$$\downarrow^{Au^{+}}$$

$$[Au_{x}Cu_{5-x}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3^{-}}$$

$$\downarrow^{Au^{+}}$$

$$[Au_{6}Fe_{4}(CO)_{16}]^{2^{-}}$$

$$\downarrow^{Au^{+}}$$
Bruni d'oro
$$\downarrow^{Au^{+}}$$

$$[AuFe_{4}(CO)_{16}]^{-}$$

3.2.2. Reazione tra [Cu₅Fe₄(CO)₁₆]³⁻ e Au(Et₂S)Cl

La reazione tra $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ e Au(Et₂S)Cl vede le medesime peculiarità (per quanto riguarda la natura del cluster di partenza) esaminate in precedenza nelle reazioni tra lo stesso e AgNO₃. L'andamento della reazione è per molti aspetti simile a quello descritto nel paragrafo 3.2.1, con formazione, in sequenza, di $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, $[Au_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$, bruni di oro e, infine, $[AuFe_4(CO)_{16}]^{-}$ (Schema 3.4)

Schema 3.4: Successione dei prodotti osservati per aggiunta di quantità crescenti di Au(I) a $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$

$$[Cu_{5}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-}$$

$$\downarrow^{Au^{+}}$$

$$[Au_{x}Cu_{5-x}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-}$$

$$\downarrow^{Au^{+}}$$

$$[Au_{6}Fe_{4}(CO)_{16}]^{2-}$$

$$\downarrow^{Au^{+}}$$
Bruni d'oro
$$\downarrow^{Au^{+}}$$

$$[AuFe_{4}(CO)_{16}]^{-}$$

In particolare, impiegando un largo eccesso di Au(Et_2S)Cl, si è riscontrata la formazione di [AuFe₄(CO)₁₆]⁻, la cui natura è stata confermata mediante diffrazione di raggi X su cristalli del suo sale [Et₄N][AuFe₄(CO)₁₆].

Il cluster $[AuFe_4(CO)_{16}]^-$, infatti, rappresenta il limite ultimo della reazione tra i cluster Cu-Fe e sali di Au(I), in quanto a differenza delle specie precedenti, gli elementi costitutivi risultano entrambi ossidati dall'ingente eccesso di Au⁺ in soluzione.

La struttura è quindi costituita da uno ione Au(III) centrale coordinato planarmente da due unità $[Fe_2(CO)_{16}]^2$ -(Figura 3.5).



Figura 3.5. *Struttura di* [AuFe₄(CO)₁₆]⁻ (giallo, Au; blu, Fe; grigio, C; rosso, O).

Lo spettro IR nella zona degli assorbimenti carbonilici di $[AuFe_4(CO)_{16}]^-$ è stato osservato dopo l'aggiunta di circa 4 eq di Au(Et₂S)Cl per mole di $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$. Si ritrova anche in estrazioni con solventi poco polari (come THF) ed è costituito da tre picchi a circa 2015, 1990 e 1940 cm⁻¹.

3.2.3. Reazione tra cluster Cu-Fe e Au(PPh₃)Cl

Come per le sintesi con complessi Ag-fosfina, la procedura prevede che il reagente, costituito questa volta da Au(PPh₃)Cl, sia aggiunto in solido ad una soluzione contenente il cluster Cu-Fe di partenza, in acetone.

Anche in queste reazioni l'effetto stabilizzante di PPh₃ accresce il quantitativo di reagente di Au(I) necessario per ottenere gli stessi prodotti osservati nel caso delle reazioni con Au(Et₂S)Cl.

Nonostante, però, la maggiore affinità tra Au(I) e la fosfina, i prodotti osservati all'IR (nella miscela di reazione), e quelli cristallizzati rimangono pressoché gli stessi ottenuti con Au(Et₂S)Cl. Unica eccezione è costituita dalla specie neutra $Fe(CO)_4(AuPh_3)_2$.

Più precisamente questo cluster si ottiene da estrazioni in solventi poco polari (come diclorometano), utilizzando un largo eccesso di Au(PPh₃)Cl rispetto al cluster Cu-Fe di partenza. La struttura, già nota in letteratura, è riportata in Figura 3.6. Essa consiste in due frammenti [AuPPh₃]⁺ legati a [Fe(CO)₄]²⁻. La coordinazione P-Au-Fe di ciascun ione Au(I) è pressoché lineare, in accordo con la sua configurazione elettronica d¹⁰. Si nota, inoltre, una debole interazione orofilica Au-Au.



Figura 3.6: Struttura di $Fe(CO)_4(AuPh_3)_2$ (giallo, Au; verde, Fe; porpora, P; grigio, C; rosso, O). Gli atomi di idrogeno sono stati omessi per chiarezza.

Per il resto, la maggioranza dei cristalli ottenuti durante le razioni tra cluster Cu-Fe e Au(PPh₃)Cl sono del tipo [Et₄N]₃[Au_xCu_{5-x}Fe₄(CO)₁₆] (x = 0-5).

3.2.4. Caratteristiche generali dei cluster [Au_xCu_{5-x}Fe(CO)₁₆]³⁻

La quasi totalità dei cristalli ottenuti dalle sintesi descritte in questo capitolo sono costituiti da campioni di $[Et_4N]_3[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]$ acquisiti in larga parte da estrazioni in DMF, e acetonitrile (vedi Tabella 3.2).

I dati ottenuti da essi mostrano un quadro diverso rispetto al panorama riscontrato per i sistemi $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (contraddistinti da un elevato rapporto Ag/Cu), in quanto la maggior parte dei cristalli presenta un basso o medio grado di sostituzione.

Tabella 3.2 :*I* dati relativi ai cluster $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ presentati in ordine crescente rispetto al rapporto stechiometrico Au^+/Cu -Fe impiegato nella reazione; l'asterisco (*) indica l'utilizzo di $Au(PPh_3)Cl$ come reagente

_	Condizioni	sintesi	RX M5			
Data	Au ⁺ /Cu ₃ Fe ₃	Au/Cu	Au	Cu	Au% Centro	Au% Periferia
07/12/2018	0,7	0,23	2,18	2,82	0	54,0
07/12/2018	0,7	0,23	2,74	2,26	0	68,4
30/01/2019*	1,4	0,47	1,15	3,85	0	28,8
28/01/2019	1,5	0,50	1,32	3,68	0	33,0
28/01/2019*	1,5	0,50	1,67	3,33	0	41,7
05/12/2018	1,9	0,63	4,59	0,41	50,4	100
05/12/2018	1,9	0,63	4,62	0,38	61,4	100
04/02/2019*	3	1,0	2,48	2,52	0	62,0

	Condizioni	RX M5				
Data	Au+/Cu5Fe4	Au/Cu	Au	Cu	Au% Centro	Au% Periferia
01/02/2019*	1,2	0,4	1,09	3,91	0	27,2

Nel corso della reazione si era già notato che gli assorbimenti carbonilici negli spettri IR dei cluster $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, tendessero a persistere anche a rapporti insolitamente alti rispetto ai loro congeneri d'argento. Ciò è dovuto alla minore reattività dello ione Au(I), che si traduce in una ridotta capacità a sostituirsi al rame nella struttura del cluster (e quindi anche a reagire per formare specie a maggiore contenuto di Au(I)).

Dai dati si osserva anche un maggiore effetto della fosfina. Infatti nelle reazioni in cui si è adoperato Au(PPh₃)Cl (contraddistinte per l'occasione da un asterisco in tabella 3.2), si ha, a dispetto dell'elevato rapporto stechiometrico, un minore grado di sostituzione, probabilmente dovuto alla maggiore affinità tra lo ione Au(I) e PPh₃.

Si ricorda, infine, che negli spettri IR di alcune estrazioni da cui si sono ottenuti i cristalli di $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, si riscontra la più totale assenza di picchi riconducibili a

questi ultimi, e al contempo elevati assorbimenti attribuibili sicuramente a prodotti di elevata nuclearità (come $[Au_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$, e bruni d'oro).

Ne consegue che nel corso del tempo impiegato per la cristallizzazione si è verificata una riconversione di tali specie nella forma $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, che si riconferma il prodotto favorito.

Analizzando i dati in Tabella 3.2, si vede anche come Au tenda preferenzialmente ad occupare prima i quattro siti nella periferia del cluster e poi, solo in un secondo momento, il sito centrale, che di solito è più ricco in Cu. Le considerazioni che si possono fare sono del tutto analoghe a quelle fatte per i sistemi Cu-Ag alla fine del paragrafo 3.1.4. A tale proposito, è utile ricordare che i raggi ionici sono i seguenti: Cu(I) 77 pm, Ag(I) 115 pm, Au(I) 137 pm. In generale, quindi, lo ione Cu(I), molto più piccolo di Ag(I) e Au(I), tende preferenzialmente ad occupare il sito centrale. Solo una volta che la sostituzione alla periferia è pressoché completa, si osserva sostituzione anche al centro.

Complessivamente, Au ha una minore tendenza rispetto ad Ag a sostituire il Cu. Questo risulta in una serie di cluster $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ dove x varia con maggiore continuità rispetto agli analoghi $[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$. Allo stesso tempo, per avere uno stesso grado di sostituzione, è necessario impiegare una maggiore quantità di reattivo di Au(I).

3.3. Percorso della reazione tra cluster Cu-Fe e ioni M⁺

Vediamo ora un breve riepilogo a proposito delle reazioni che si verificano nel corso della sintesi esaminate finora.

Innanzitutto il cluster anionico $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ può reagire con M⁺ (inteso come generico catione monovalente dei metalli del gruppo 11), attraverso due percorsi:

Ossidazione

$$5[Cu_{3}Fe_{3}(CO)_{12}]^{3-} + 6M^{+} \rightarrow 3[Cu_{5}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + 6M + 3Fe + 12CO$$

Condensazione

$$4[Cu_{3}Fe_{3}(CO)_{12}]^{3-} + 3M^{+} \rightarrow 3[MCu_{4}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-}$$

Lo ione M^+ , a seconda dei casi può essere Cu^+ come nella preparazione di $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, oppure Ag^+ o Au^+ , come accade per le altre sintesi dei cluster trimetallici.

In ogni caso il cluster risultante, ancora ricco di Cu^+ subisce a questo punto un progressivo processo di sostituzione, che va di pari passo con l'aumento del rapporto stechiometrico:

Sostituzione

$$[Cu_{5}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + M^{+} \rightarrow [MCu_{4}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + Cu^{+}$$
$$[MCu_{4}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + M^{+} \rightarrow [M_{2}Cu_{3}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + Cu^{+}$$

34

$$[M_{2}Cu_{3}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + M^{+} \rightarrow [M_{3}Cu_{4}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + Cu^{+}$$
$$[M_{3}Cu_{2}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + M^{+} \rightarrow [M_{4}CuFe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + Cu^{+}$$
$$[M_{4}CuFe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + M^{+} \rightarrow [M_{5}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + Cu^{+}$$

Avvenuta la completa sostituzione di Cu⁺ con M⁺ (M = Ag, Au) nella struttura del cluster $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, quest'ultimo reagisce a sua volta con altro M⁺ a dare $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$:

$$[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-} + M^+ \rightarrow [M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$$

Nonostante si sia registrata (non in questo lavoro di tesi) la presenza di cluster singoli (ad esempio $[Cu_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$), i sistemi $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ sembra che possano essere meglio descritti come forme oligomeriche (Figura 1.5), originatesi da una serie di reazioni all'equilibrio, reversibili in solventi molto polari (come DMF e DMSO):

$$2[M_{5}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + M^{+} \rightleftarrows [M^{+}\{M_{5}Fe_{4}(CO)_{16}\}_{2}]^{5-}$$

$$3[M_{5}Fe_{4}(CO)_{16}]^{3-} + 2M^{+} \rightleftarrows [\{M^{+}\}_{2}\{M_{5}Fe_{4}(CO)_{16}\}_{3}]^{7-}$$

$$2[M^{+}\{M_{5}Fe_{4}(CO)_{16}\}_{2}]^{5-} + M^{+} \rightleftarrows [\{M^{+}\}_{3}\{M_{5}Fe_{4}(CO)_{16}\}_{4}]^{9-}$$

Plausibilmente il rapido aumento della carica dovrebbe portare tali oligomeri a precipitare sotto forma di sali d'ammonio amorfi.

A questo punto a seconda della natura di M⁺ si osservano differenti percorsi. Nel caso di Ag⁺ si ha la condensazione di due $[Ag_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ insieme ad un altro catione Ag⁺, per dare $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$:

$$2[Ag_{6}Fe_{4}(CO)_{16}]^{2} + Ag^{+} \rightarrow [Ag_{13}Fe_{8}(CO)_{32}]^{3}$$

Ciò avviene specialmente in solventi molto polari dove il solido amorfo risulta più solubile, e gli equilibri sopra descritti sono maggiormente spostati verso sinistra (non a caso la presenza di $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$ e stata riscontrata principalmente in DMF).

Per quanto riguarda invece la chimica dei cluster contenenti Au, poco si conosce a proposito della reattività dei prodotti a maggiore nuclearità di $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ (come i bruni d'oro). I bruni di oro rappresentano un'ampia e, al momento non completamente caratterizzata, serie di cluster ad elevata nuclearità al confine tra le specie molecolari, i nanocluster e i colloidi. Tra questi, sono stati isolate e caratterizzate strutturalmente le specie $[Au_{21}Fe_{10}(CO)_{40}]^{5-}$, $[Au_{22}Fe_{12}(CO)_{48}]^{6-}$, $[Au_{28}Fe_{14}(CO)_{52}]^{8-}$ e $[Au_{34}Fe_{14}(CO)_{50}]^{8-}$. Essi sono tutti costituiti da un cuore tridimensionale di atomi di Au stabilizzato sulla superficie da frammenti Fe(CO)₄ e Fe(CO)₃.

In ogni caso l'aggiunta di un eccessivo quantitativo di Au⁺ provoca il disproporzionamento o l'ossidazione dei componenti del cluster:

 $3Au^+ \rightarrow Au + Au^{3+}$ $2[Fe(CO)_4]^{2-} + 2Au^+ \rightarrow [Fe_2(CO)_8]^{2-} + 2Au$

Di conseguenza dalla seguente reazione otteniamo $[AuFe_4(CO)_{16}]^-$ che (come indicato in precedenza) rappresenta il limite ultimo per questo tipo di sintesi:

$$Au^{3+} + 2[Fe_2(CO)_8]^2 \rightarrow [AuFe_4(CO)_{16}]^3$$

3.4. Reazioni tra [Ni₆(CO)₁₂]²⁻ e Pd²⁺

3.4.1 Sintesi e caratterizzazione di [Bu₄N]₅[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)₄₈] e [Bu₄N]₆[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)₄₈]

La procedura per la sintesi dei cluster Ni-Pd consiste, in generale, nella condensazione redox tra $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ e complessi di Pd(II).

Si prepara una soluzione contenente il cluster $[Bu_4N]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ (dove $[Bu_4N]^+$ è il tetra-butilammonio) in THF.

Nelle varie reazioni in cui sono stati isolati cristalli (come sali di $[Bu_4N]^+$), si è utilizzato, di volta in volta, sia $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$, in forma solida, sia il complesso neutro $Pd(Et_2S)_2Cl_2$, in soluzione (di THF).

Si procede per aggiunta di piccole aliquote solide, o limitati volumi (in caso di soluzioni). Nelle reazioni che hanno portato all'ottenimento di cristalli si giunge a circa 0,8 eq di Pd²⁺, e, si evapora il solvente, e si esegue il work-up. Operando in queste condizioni, il cluster [HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)₄₈]⁵⁻ viene estratto in acetone, dove mostra bande di assorbimento carbonilico a 2013(vs) e 1875(s) cm⁻¹. Per lenta diffusione di esano nella soluzione di acetone si sono ottenuto cristalli del suo sale $[NBu_4]_5[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}] \cdot 2CH_3COCH_3 \cdot solv$ (x = 0.53). Lo spettro IR dei cristalli registrato allo stato solido in nujol mostra v(CO) a 2004(vs), 1972(sh), 1873(s) e 1854(sh) cm⁻¹. I cristalli sciolti in CH₃CN mostrano bande a 2006(vs) e 1867(s) cm⁻¹, molto simili a quelle osservate allo stato solido. Il fatto che in acetone lo spettro mostri v(CO) a frequenze maggiori, può essere spiegato assumendo che vi siano equilibri di protonazione/deprotonazione che dipendono dalla basicità del solvente. Quindi, è probabile che in acetone sia presente la specie $[H_2Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{4-}$, che durante la cristallizzazione viene deprotonata a dare $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$. Quest'ultimo penta-anione può essere ulteriormente deprotonato mediante l'aggiunta di basi in CH₃CN a dare la specie [Ni₃₇₋ $_{x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$. Tale ipotesi è stata confermata mediante l'isolamento e la caratterizzazione dell'esa-anione nella forma del suo sale $[NBu_4]_6[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}] \cdot 6CH_3CN$ (x = 0.69), che è stata cristallizzato mediante diffusione di esano e etere di-isopropilico nella soluzione di CH₃CN.

Di seguito verranno discusse le strutture di $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ e $[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$ trovate nei sali $[NBu_4]_5[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]\cdot 2CH_3COCH_3\cdot solv$ (x = 0.53) e $[NBu_4]_6[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]\cdot 6CH_3CN$ (x = 0.69).

Le strutture di $[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x= 0,69) (Figura 3.7) e $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ (x= 0,53) (Figura 3.8) sono molto simili a quella riportata in letteratura per $[Ni_{36}Pd_8(CO)_{48}]^{6-}$. La struttura di quest'ultimo è sostanzialmente costituita da un ottaedro di frequenza 3 all'interno del quale si trova un ottaedro Pd₆ (in viola nelle figure) che forma solo legami M-M e non legami Pd-CO. Al contrario, sulla superficie ci sono 36 atomi di Ni (in verde nelle figure) e due ulteriori atomi di Pd disordinati al centro delle sei facce (111) dell'ottaedro di frequenza 3 (in giallo e blu nelle figure). In questo caso si parla di disordine sostituzionale, mentre la composizione del cluster $[Ni_{36}Pd_8(CO)_{48}]^{6-}$ è perfettamente definita. Le specie $[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x= 0,69) e $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ (x= 0,53) hanno una struttura molto simile a quella appena descritta ma, in aggiunta al disordine sostituzionale, mostrano anche disordine composizionale. Questo vuol dire che all'interno dello stesso cristallo ci sono specie con la situazione simile è stata precedentemente descritta per i cluster $[M_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (M = Ag, Au), nei Paragrafi 3.1 e 3.2.

In particolare, $[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x= 0,69) è una miscela di $[Ni_{37}Pd_7(CO)_{48}]^{6-}$ (31%) e $[Ni_{36}Pd_8(CO)_{48}]^{6-}$ (69%), mentre $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ (x= 0,53) è una miscela di $[HNi_{37}Pd_7(CO)_{48}]^{5-}$ (47%) e $[HNi_{38}Pd_6(CO)_{48}]^{5-}$ (53%). La distribuzione degli atomi di Ni e Pd è molto simile a quella descritta sopra per $[Ni_{36}Pd_8(CO)_{48}]^{6-}$. Le sei posizioni completamente interstiziali sono occupate solo da atomi di Pd (in viola nelle Figure 3.7 e 3.8). Gli atomi di Pd addizionali sono disordinati al centro delle otto facce esagonali (111) (giallo e blu). Le altre posizioni, a maggiore coordinazione M-CO sono tutte occupate da atomi di Ni (verde).



Figura 3.7: Due diverse viste della (a) struttura di $[Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x = 0.69) e (b) la sua gabbia metallica(verde, Ni; viola, Pd; giallo, Ni/P \approx 33:67; blu, Ni/P $d \approx$ 91:9; grigio C; rosso O).



Figura 3.8: Due diverse viste della (a) struttura di $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ (x = 0.53) e (b) la sua gabbia metallica (verde, Ni; viola, Pd; giallo, Ni/Pd $\approx 51:49$; blu, Ni/Pd $\approx 83:17$; grigio C; rosso O).

Inoltre mentre nella prima specie la composizione risulta costante in tutto il cristallo, nel caso di $[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ (x= 0,53) osserviamo due siti, in uno si osserva una distribuzione di $[HNi_{37}Pd_7(CO)_{48}]^{5-}$ (26%) e $[HNi_{38}Pd_6(CO)_{48}]^{5-}$ (74%), mentre nel secondo si ha $[HNi_{37}Pd_7(CO)_{48}]^{5-}$ (68%) e $[HNi_{38}Pd_6(CO)_{48}]^{5-}$ (32%).

3.4.2. Sintesi e caratterizzazione di [Bu₄N]₄[Ni₁₆Pd₁₆(CO)₄₀]

La sintesi che ha portato all'isolamento di cristalli di [Bu₄N]₄[Ni₁₆Pd₁₆(CO)₄₀] si svolge come descritto nella sezione 3.3.1 ma con diversi rapporti stechiometrici. Alla soluzione di [Bu₄N]₂[Ni₆(CO)₁₂] in THF se ne aggiunge quindi un'altra di Pd(Et₂S)₂Cl₂ (nello stesso solvente) fino ad arrivare a circa 2,3 eq di rapporto stechiometrico tra il reagente di Pd e il cluster di Ni.

Nel corso del work-up, inoltre, alla prima estrazione in THF, nello spettro IR osserviamo i picchi 2010, 1985, e 1869 cm⁻¹. La concentrazione di soluto sembra abbondante (T<30%), ma si decide di far progredire ulteriormente la reazione con l'aggiunta (in due aliquote successive) di 1 eq di reagente.

A questo punto, si evapora nuovamente il solvente e si sottopone il residuo ad un work-up separato. In una delle successive estrazioni in acetone osserviamo, quindi uno spettro IR avente picchi a 2012 e 1885 cm⁻¹. Da esso, mediante lenta diffusione di esano, otteniamo i cristalli di $[Bu_4N]_4[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]$, già noti in letteratura.

Lo scheletro metallico è costituito da un reticolo compatto a sei strati, stabilizzato da carbonili terminali, o coordinati a ponte doppio e triplo. Il palladio, come precedentemente predilige posizioni che massimizzano le interazioni metalliche, evitando allo stesso tempo interazioni terminali con il legante CO.^[32]

3.4.3. Sintesi e caratterizzazione di [Bu₄N]₆[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)₄₈]

La specie $[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x = 0.63) è stata ottenuta per reazione di Pd(Et₂S)₂Cl₂ con $[Bu_4N]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ fino ad un rapporto stechiometrico di 0,9 eq.

I cristalli sono stati ottenuti da un recupero in acetone di una precedente estrazione (sempre in acetone) e presenta i seguenti picchi a 1999 e 1862 cm⁻¹.

La struttura di $[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)_{48}]^{6-}$ è stata determinata nel suo sale $[NBu_4]_6[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)_{48}]\cdot 4CH_3COCH_3$ (x = 0.63) (Figura 3.8). Il cuore metallico del cluster è costituito da 42 atomi e può essere descritto come una struttura compatta composta da 5 strati compatti che comprendono 40 atomi metallici, ulteriormente cappata da altri due atomi metallici su due facce triangolari correlate da un centro di inversione. Il cuore compatto del cluster adotta una struttura *ccp* ABCAB dove i vari strati comprendono 6, 9, 10, 9 e 6 atomi, rispettivamente.

Relativamente alla distribuzione di Ni e Pd, è possibile individuare quattro tipologie di posizioni. Ci sono 16 posizioni (in verde in Figura 3.8) completamente occupate da atomi di Ni: queste mostrano bassa connettività M-M (3-7) e alta connettività M-CO (3-4, sia CO 41

terminali che a ponte doppio). Ci sono poi 18 posizioni (viola) con alta coordinazione M-M (8-12) e bassa coordinazione M-CO (0-2, ponte doppio e triplo), che sono interamente occupate da Pd. Tra queste ci sono quattro posizioni completamente interstiziali. La terza tipologia comprende due posizioni ricche in Pd al centro di due facce esagonali (111) (giallo), con rapporto Ni/Pd pari a 16:84 (M-M = 9; M-CO = 2, ponte doppio). Infine, ci sono sei posizioni ricche in Ni (blu) con rapporto Ni/Pd che variano negli intervalli Ni = 82-87% e Pd = 13-18% (M-M = 7; M-CO = 2-3, ponte doppio e triplo). La struttura contiene 12 CO terminali, 10 a ponte doppio e 26 a ponte triplo. I CO terminali sono legati solo al Ni. In generale, Pd preferisce occupare siti con alta coordinazione M-.M e bassa coordinazione M-CO, mentre è vero il contrario per il Ni. ^[34]



Figura 3.9: Struttura di $[Ni_{22}Pd_{20}(CO)_{40}]^{4-}$ (a) e (b) la sua gabbia metallica $Ni_{22}Pd_{20}$

Anche nel caso di $[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x = 0.63) sono presenti sia disordine composizionale che sostituzionale. Quello sostituzionale è stato descritto sopra. Da un punto di vista della composizione, i cristalli contengono una miscela di $[Ni_{21}Pd_{21}(CO)_{48}]^{6-}$ (63%) and $[Ni_{22}Pd_{20}(CO)_{48}]^{6-}$ (37%). ^[12]

4. Conclusioni

L'attività di tirocinio è stata dedicata sia allo studio di reazioni tra cluster Cu-Fe e cationi di metalli da conio Au(I) e Ag(I), sia sulla sintesi di cluster Ni-Pd, tramite condensazione redox tra $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ e Pd(II).

I risultati ottenuti dallo studio della reazione tra $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ e sali M(I) sono riassunti nello Schema 4.1. I primi stadi di tali reazioni sono gli stessi sia per Ag che per Au, mentre i due sistemi divergono all'aumentare della quantità di reagente impiegato.

Schema 4.1: Schema completo della reazione tra $[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]^{3-}$ e quantità crescenti di Ag(I) o Au(I) (tale schema si adatta bene anche alle reazioni che impiegano $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ come reagente di partenza).



La prima specie a comparire è anche quella di cui si è acquisito il maggior numero di campioni cristallizzati, ovvero il sistema $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ la cui formazione si accompagna ad una progressiva sostituzione del Cu nella struttura del cluster ($[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ o

 $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$, particolarmente accentuata per Ag(I). Si ottengono, quindi, inizialmente specie $[M_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (M = Ag, Au) con x sempre più crescente fino ad avere la completa sostituzione del Cu. Le posizioni periferiche, inoltre, risultano maggiormente suscettibili alla sostituzione rispetto al sito centrale, sia per motivi cinetici (semplicemente la periferia è più accessibile ai cationi M(I)), sia probabilmente anche a causa di fattori termodinamici legati alla coordinazione quasi lineare (Fe-M-Fe) degli M(I) esterni, tipica dei cationi monovalenti di configurazione elettronica d¹⁰. Per completare il quadro possiamo aggiungere anche che le minori dimensioni di Cu(I), rendono maggiormente stabile la sua presenza nel sito centrale rispetto a Ag e Au.

Altra specie la cui formazione risulta comune ad ambedue i cationi è $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ (in realtà forma oligomerica), dopo la quale si osserva una diversificazione dei prodotti, a seconda del catione impiegato.

Nel caso di M(I)= Ag(I) si ha la formazione del cluster $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$, i cui cristalli sono stati ottenuti come sali di $[Cu(dppe)_2]^+$, da sintesi con Ag(I) complessato da fosfine bidentate, nel corso delle quali sono stati sintetizzati e cristallizzati anche i sottoprodotti $[Ag_3(dppm)_3(OH)][NO_3]_2$ e $[Cu_3Br_3(dppe)_3]$.

Per quanto riguarda M(I) = Au(I), si osserva la formazione prima di una serie di cluster ad elevata nuclearità, i bruni d'oro (mai cristallizzati nel corso del lavoro di tesi, ma già noti in precedenza), e poi la specie ossidata $[AuFe_4(CO)_{16}]^-$, da cui si sono ottenuti cristalli adatti alla successiva analisi difrattometrica. I tentativi fatti con sali di $[Au(PPh_3)]^+$ hanno inoltre portato alla sintesi e cristallizzazione del cluster neutro $[Fe(CO)_4(AuPPh_3)_2]$. Si ricorda infine che le strutture (già note in letteratura) dei cluster anionici finora elencati, (eccetto $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$) sono state ottenute dall'analisi mediante difrattometria a raggi X di sali cristallizzati, con il catione tetraetilammonio ($[Et_4N]^+$) come controione.

Le reazioni effettuate con $[Ni(CO)_{12}]^{2-}$ e Pd(II), hanno invece portato alla sintesi di alcuni cluster Ni-Pd ad elevata nuclearità, in cui il Pd scarsamente affine ai leganti carbonilici forma un cuore interno massimizzando le interazioni M-M, mentre il Ni disposto all'esterno interagisce maggiormente con il monossido di carbonio. Allo stesso tempo si assiste alla presenza di disordine sia di natura sostituzionale che composizionale, con atomi di Pd che sostituiscono talvolta anche siti esterni. Oltre ad alcune specie già note in letteratura sono state cristallizzate (e quindi analizzate tramite difrattometria a raggi X), i cluster [Ni₃₇- $_{x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{6-}$ (x= 0,69) e [HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)₄₈]⁵⁻ (x= 0,53), e [Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)₄₈]⁶⁻ (x = 0.63). Tutti questi mostrano strutture compatte di atomi di Ni e Pd, con una buona segregazione dei due metalli, a parte il parziale disordine menzionato sopra.

Si può notare come la presenza di disordine composizionale e sostituzionale accomuni sia le specie $[M_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (M = Ag, Au) che i cluster Ni-Pd. Questo è dovuto al fatto che metalli di uno stesso gruppo, quali Cu-Ag-Au e Ni-Pd, hanno sia caratteristiche comuni che alcune significative differenze. Le prime porterebbero ad un totale disordine, dove ogni sito in teoria potrebbe essere occupato da un metallo o dall'altro, mentre le seconde favoriscono la segregazione. Il fatto che il disordine (o la segregazione se la si vede dall'altra parte) siano parziali è indice del fatto che sussistono sia differenze che analogie.

5. Parte sperimentale

5.0. Premessa

Tutte le specie chimiche, sia in forma solida che in soluzione, sono state conservate e maneggiate in atmosfera di azoto tramite tecnica Schlenck, e vetreria progettata appositamente.

Gran parte dei reagenti e dei prodotti sono, infatti, instabili all'aria. Fanno eccezione AgNO₃, Ag(dppe)(NO₃), Ag₂(dppm)(NO₃)₂), Au(PPh₃)Cl e i sali di ammonio quaternario utilizzati per la precipitazione.

Anche i solventi sono stati deareati e quindi conservati in atmosfera inerte, oltre che prelevati con siringhe precedentemente avvinate con N_2 . Il THF viene inoltre anidrificato tramite distillazione (sempre in atmosfera inerte) con Na-benzofenone.

Per la registrazione degli spettri IR riportati è stato utilizzato lo spettrometro FT-IR Perkin-Elmer SpectrumOne con risoluzione di 1 cm⁻¹.

5.1. Preparazione dei cluster Cu-Fe

In questa sezione si affronta la preparazione dei cluster Cu-Fe utilizzati come reagenti di partenza per le successive sintesi.

5.1.1 Preparazione di [Et₄N]₃[Cu₃Fe₃(CO)₁₂]

La sintesi del cluster bimetallico $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$ parte con la seguente reazione, di stechiometria Cu/Fe=1 :

 $3 \operatorname{Na_2[Fe(CO)_4]} + 3 \left[\operatorname{Cu(CH_3CN)_4][BF_4]} \rightarrow \operatorname{Na_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]} + 3 \operatorname{Na[BF_4]} + 12 \operatorname{CH_3CN} \right]$

Per prima cosa si sciolgono circa 2,50 g di reattivo di Collman in 40 mL di THF. Si aggiunge alla soluzione un'aliquota di circa 1,10 g di $[Cu(CH_3CN)_4][BF_4]$ in forma solida (0,5 eq di Cu⁺ rispetto al Fe), e dopo circa un'ora si registra uno spettro IR della soluzione, quindi si ripete l'operazione con le stesse modalità.

Arrivati a 1 eq di Cu⁺ (spettro IR con picchi a circa 1931, 1875 e 1830 cm⁻¹) la miscela di reazione è evaporata in vuoto e il residuo ridisciolto in 15 mL di metanolo. Lo spettro IR mostra, a questo punto, i picchi a 1932, 1889 e 1844 cm⁻¹.

Si precipita quindi il cluster con una soluzione acquosa satura di [Et₄N]Br (tetraetilammonio bromuro), aggiunta goccia a goccia sotto costante agitazione. Tale aggiunta va effettuata lentamente per evitare la formazione di solido troppo fine che in casi limite assume un aspetto oleoso.

$$Na_{3}[Cu_{3}Fe_{3}(CO)_{12}] + 3 [Et_{4}N]Br \rightarrow [Et_{4}N]_{3}[Cu_{3}Fe_{3}(CO)_{12}] \downarrow + 3 NaBr$$

La precipitazione si completa aggiungendo acqua distillata (sempre lentamente) finché il solido non smette di aumentare.

Il solido viene lavato con altra H₂O, con toluene e con THF, filtrando e seccando ogni volta.

Il residuo dopo l'ultimo lavaggio viene estratto con acetone in quantità necessaria alla completa dissoluzione del solido.

Se la reazione è andata a buon fine lo spettro IR finale presenta i caratteristici picchi a 1921 e 1843 cm⁻¹. L'estratto appare di colore marrone con riflessi gialli.

5.1.2. Preparazione di [Et₄N]₃[Cu₅Fe₄(CO)₁₆]

La preparazione è pressoché identica a quella di $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$, anche se ovviamente occorre un rapporto stechiometrico Cu/Fe di poco superiore a 1 (in teoria 1,25).

Si eseguono aggiunte successive ad 1 eq di Cu⁺ (in totale 0,903 g di reagente in più, ovvero 0, 4 eq) fino ad ottenere uno spettro IR con picchi a circa 1970, 1951 e 1877 cm⁻¹.

La reazione complessiva è la seguente:

$$4 \operatorname{Na_2[Fe(CO)_4]} + 5 \left[\operatorname{Cu(CH_3CN)_4][BF_4]} \rightarrow \operatorname{Na_3[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]} + 5 \operatorname{Na[BF_4]} + 15 \operatorname{CH_3CN} \right]$$

Una volta terminata la reazione, si elimina il solvente in vuoto e si scioglie il residuo in metanolo (spettro IR avente picchi a 1776 e 1886 cm⁻¹). Si procede quindi alla precipitazione mediante aggiunta di una soluzione acquosa satura di $[Et_4N]Br$ per ottenere $[Et_4N]_3[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]$ solido.

La procedura di work-up è, quindi, la medesima di $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$. Il prodotto finale viene estratto in acetone (dopo essere stato lavato con H₂O, toluene e THF), dove mostra picchi caratteristici a 1937 e 1880 cm⁻¹.

Na₃[Cu₅Fe₄(CO)₁₆] + 3 [Et₄N]Br
$$\rightarrow$$
 [Et₄N]₃[Cu₅Fe₄(CO)₁₆] \downarrow + 3 NaBı

5.2. Sintesi dei Cluster Ag-Cu-Fe

In questo paragrafo sono presi in esame le sintesi dei cluster Ag-Cu-Fe, e Ag-Fe. La procedura generale è sostanzialmente molto simile.

Ad una soluzione a concentrazione nota di un cluster Cu-Fe ($[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$ o $[Et_4N]_3[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]$), vengono aggiunte piccole quantità di sali si Ag(I), solitamente AgNO₃.

L'andamento della reazione è monitorato periodicamente tramite spettroscopia infrarossa. Se lo spettro evidenzia la presenza di una specie d'interesse, il grezzo viene evaporato tramite pompa a vuoto, e lavato con H_2O e toluene (filtrando e seccando ad ogni lavaggio).

A questo punto il work-up procede con una serie di estrazioni utilizzando solventi a polarità crescente (THF, acetone, CH₃CN, DMF).

Ad ogni estrazione si registra uno spettro IR e, se sono presenti i picchi di un cluster d'interesse a trasmittanza sufficientemente bassa (T<30%), si filtra e si tenta la sua cristallizzazione mediante la tecnica del doppio strato.

Essa consiste nell'aggiunta di un non-solvente meno denso ma miscibile con il solvente usato per l'estrazione, che, diffondendo in esso, permette una lenta precipitazione del soluto, promuovendo la formazione di cristalli.

5.2.1. Sintesi di [Et₄N]₃[Ag_xCu_{5-x}Fe₄(CO)₁₆] (x = 0-5)

In questo paragrafo esamineremo in maniera dettagliata la sintesi di due specie $[Et_4N]_3[Ag_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]$ delle quali sono stati ottenuti cristalli adatti per la diffrazione di raggi X. Nel primo caso si prenderà ad esempio una specie con un basso rapporto Ag/Cu nella struttura del cluster, mentre nell'altra sintesi si avrà una quasi completa sostituzione di Ag a scapito di Cu. Seguendo procedure analoghe, è possibile ottenere altre specie $[Et_4N]_3[Ag_5-_xCu_xFe_4(CO)_{16}]$ con diverso contenuto di Ag e Cu.

• <u>Sintesi di [Et4N]3[Ag1,02Cu3,88Fe4(CO)16]</u>

Si sciolgono in 15 mL di CH₃CN 0,468 g di $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$. Si prepara nel frattempo un'altra soluzione, sempre in CH₃CN, di AgNO₃ (concentrazione 0,1eq Ag⁺/mL), che verrà aggiunta gradualmente alla prima fino ad arrivare ad un rapporto stechiometrico Ag⁺/Cu₃Fe₃ di 0.8 eq.

A questo punto si rimuove il solvente in vuoto e si procede al work-up (comprendente i lavaggi successivi con H_2O e toluene, e le relative estrazioni con solventi a polarità crescenti). Il prodotto finale viene isolato in CH₃CN, dove si osservano nello spettro IR picchi a 1940, 1882 e 1824 cm⁻¹. Questo rappresenta l'unico prodotto significativo della reazione.

L'estratto è, dunque, stratificato con esano ed etere isopropilico, risultando nella formazione di cristalli di [Et₄N]₃[Ag_{1,02}Cu_{3,88}Fe₄(CO)₁₆] adatti per la diffrazione di raggi X.

• <u>Sintesi di [Et4N]3[Ag4,88Cu0,12Fe4(CO)16]</u>

Si prepara una soluzione contenente 0,565 g di $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$ in 15 mL di CH₃CN, a cui verrà aggiunta lentamente un'altra soluzione in CH₃CN di AgNO₃(0,2 eq/mL).

Si raggiunge un rapporto stechiometrico Ag^+/Cu_3Fe_3 pari a 2,2 eq, quindi si rimuove il solvente in vuoto, si lava con H₂O e poi con toluene.

Il prodotto finale viene quindi isolato in CH_3CN , stratificato con esano ed etere isopropilico, risultando nella formazione di cristalli di $[Et_4N]_3[Ag_{4,88}Cu_{0,12}Fe_4(CO)_{16}]$ adatti per la diffrazione di raggi X.

5.2.2. Sintesi di [Cu(dppe)₂]₃[Ag₁₃Fe₈(CO)₃₂]

Si prepara una soluzione contenente 0,544 g di $[Et_4N]_3[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]$ in 15 ml di acetone, a cui si aggiunge, sotto costante agitazione, Ag(dppe)(NO₃) sotto forma di piccole aliquote solide.

Arrivati a circa 2 eq di reagente, lo spettro IR della miscela non viene modificato dalle successive aggiunte, né nella forma né nella natura dei picchi, corrispondenti a $[M_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$. Si assiste solo ad un aumento di precipitato con conseguente diminuzione della concentrazione.

Si decide, di eliminare il solvente in vuoto e sciogliere il residuo in DMF. Quindi, si aggiunge altro Ag(dppe)(NO₃) fino ad arrivare a 5 eq di reagente.

Verificata la presenza di $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$ mediante spettroscopia IR, si precipita il prodotto con una soluzione satura di $[Et_4N]Br$ in H₂O, si secca il solido dopo filtrazione e si esegue il work-up. Pertanto, si lava il residuo solido con H₂O e toluene e lo si sottopone successivamente ad estrazioni con solventi a polarità crescenti.

In particolare $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{32}]^{3-}$ (spettro IR con picchi a 1999 e 1916 cm⁻¹) è presente in quantità sufficiente per la cristallizzazione nell'estrazione con DMF (colore arancione intenso), per cui si tenta (con successo) la cristallizzazione tramite lenta diffusione in isopropanolo.

5.3. Sintesi dei Cluster Au-Cu-Fe

Le sintesi dei seguenti cluster Au-Cu-Fe o Au-Fe, seguono esattamente le stesse modalità di reazione e work-up illustrate per le sintesi delle corrispondenti specie Ag-Cu-Fe.

5.3.1. Sintesi di [Et₄N]₃[Au_xCu_{5-x}Fe₄(CO)₁₆] (x=0-5)

Dato il maggior numero di dati disponibili per i sistemi Au-Cu-Fe, rispetto a quelli Ag-Cu-Fe, si è scelto di trattare tre sintesi nel dettaglio.

La prima corrisponde ad una specie con una predominanza del rame rispetto all'oro, la seconda con quantità comparabili dei due elementi, e la terza con un elevato rapporto Au/Cu nella struttura del cluster.

• <u>Sintesi di [Et4N]3[Au1,15Cu3,85Fe4(CO)16]</u>

Si aggiungono piccole quantità di Au(PPh₃)Cl ad una soluzione contenente 0,409 g di [Et₄N]₃[Cu₃Fe₃(CO)₁₂] in 15 mL di acetone, sotto agitazione.

Arrivati a circa 1.4 eq di rapporto Au/Cu₃Fe₃ lo spettro IR indica la quasi esclusiva presenza in soluzione di $[M_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$.

Si elimina il solvente in vuoto, e si lava il residuo prima con H_2O e poi con toluene, e quindi lo si sottopone alla serie di estrazioni con solventi di polarità crescente.

Il prodotto finale viene isolato nell'estrazione di acetone (spettro IR con picchi a 1946, 1884 e 1831 cm⁻¹), e cristallizzato mediante lenta diffusione di esano, risultando nella formazione di cristalli di $[Et_4N]_3[Au_{1,15}Cu_{3,85}Fe_4(CO)_{16}]$ adatti per la diffrazione di raggi X.

• <u>Sintesi di [Et4N]3[Au2,48Cu2,52Fe4(CO)16]</u>

Si prepara una soluzione contenente 0,558 g di $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$ in 15 mL di acetone e si aggiunge, come precedentemente, Au(PPh₃)Cl fino ad un rapporto Au/Cu₃Fe₃= 3 eq. Quindi si esegue il work-up lavando il residuo seccato in vuoto con H₂O e poi con toluene. Il prodotto finale viene estratto in DMF (spettro IR con picchi a 1951 e 1887 cm⁻¹), e cristallizzato mediante lenta diffusione di isopropanolo, risultando nella formazione di cristalli di $[Et_4N]_3[Au_{2,48}Cu_{2,52}Fe_4(CO)_{16}]$ adatti per la diffrazione di raggi X.

• <u>Sintesi di [Et4N]3[Au4,62Cu0,38Fe4(CO)16]</u>

Si prepara una soluzione contenente 0,510 g di $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$ in 15 mL di CH₃CN. A questa viene aggiunta gradualmente una seconda soluzione contenente Au(Et₂S)Cl (0,1 eq/mL) in CH₃CN, fino a giungere ad un rapporto di Au/Cu₃Fe₃= 1,9 eq.

Si elimina il solvente in vuoto e si esegue il work-up (comprendente i due successivi lavaggi con H_2O e toluene e la serie di estrazioni). Il prodotto finale viene estratto in CH_3CN , e cristallizzato mediante lenta diffusione di esano ed etere isopropilico, risultando nella formazione di cristalli di $[Et_4N]_3[Au_{4,62}Cu_{0,38}Fe_4(CO)_{16}]$ adatti per la diffrazione di raggi X.

5.3.2. Sintesi di [Et₄N][AuFe₄(CO)₁₆]

Si prepara una soluzione contenente 0,542 g di $[Et_4N]_3[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]$ in 15 mL di CH₃CN, a cui se ne aggiunge gradualmente un'altra di Au(Et₂S)Cl sempre in CH₃CN (0,25 eq/mL).

Arrivati a circa un rapporto Au/Cu₃Fe₃= 3,8, lo spettro IR, e l'intenso colore verde, mostrano chiaramente la presenza in soluzione di $[AuFe_4(CO)_{16}]^-$ come prodotto principale. Si elimina il solvente in vuoto e si esegue il work-up, lavando il residuo solido con H₂O e poi con toluene e successivamente sottoponendolo alla serie di estrazioni. Il prodotto finale è isolato in THF (picchi a 2013, 1990 e 1957 cm⁻¹), e cristallizzato mediante lenta diffusione di esano, risultando nella formazione di cristalli di $[Et_4N][AuFe_4(CO)_{16}]$ adatti per la diffrazione di raggi X.

5.3.3. Sintesi di [Fe(CO)₄(AuPPh₃)₂]

Ad una soluzione contenente $[Et_4N]_3[Cu_3Fe_3(CO)_{12}]$ in 15 mL di acetone si aggiunge gradualmente Au(PPh_3)Cl solido, fino ad arrivare ad un rapporto stechiometrico Au/Cu_3Fe_3= 3.

Si elimina il solvente in vuoto e si lava il residuo con H_2O e poi con toluene. Il prodotto finale viene estratto in CH_2Cl_2 (picchi IR a 1998, 1923 e 1892 cm⁻¹), e cristallizzato mediante lenta diffusione di esano.

5.4. Sintesi dei Cluster Ni-Pd

5.4.1. Sintesi di $[Bu_4N]_5[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]$ (x = 0.53)

Si prepara una soluzione contenente 1,17 g di $[Bu_4N]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ in 50 mL di THF, a cui viene aggiunto, sotto agitazione, $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$, in forma di piccole aliquote solide.

Arrivati a 0,426 g di reagente aggiunto (corrispondente a circa 0,8 eq di Pd^{2+}), si evapora il solvente di reazione, e si esegue il work-up sul residuo. Si lava pertanto il solido con H₂O e toluene, evaporando il solvente e filtrando ad ogni lavaggio. Al termine, il residuo pulito viene sottoposto ad una serie di estrazioni con solventi a polarità crescente come descritto nei paragrafi 4.1 e 4.2 (CH₂Cl₂, THF, acetone CH₃CN, DMF).

I cristalli di $[Bu_4N]_5[HNi_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]$ sono stati isolati nella seconda estrazione con acetone, mediante lenta diffusione in esano.

5.4.2. Sintesi di [Bu₄N]₄[Ni₁₆Pd₁₆(CO)₄₀]

Si preparano due soluzioni entrambe in THF. Una, contenente $[Bu_4N]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ (1,26 g) in 30 mL di THF, e una seconda di Pd(Et₂S)₂Cl₂ (0,130 g, ovvero 0,4 eq di Pd²⁺/Ni₆) in 20 mL di THF, aggiunta gradualmente alla prima, mantenuta sotto agitazione.

Arrivati a circa 2,3 eq di Pd^{2+} si evapora il solvente e si esegue il work-up comprendente lavaggi con H₂O e toluene, e quindi le estrazioni con solventi a polarità crescenti.

In particolare, si effettua una prima estrazione in THF, a cui si aggiunge 1 eq di $Pd(Et_2S)_2Cl_2$, in soluzione (in due aliquote da 0,5 eq), quindi si evapora nuovamente il solvente e si esegue un work-up a parte sul residuo solido ottenuto. Dopo i consueti lavaggi con H₂O e toluene, si procede con un'estrazione in acetone. La concentrazione sembra sufficientemente elevata quindi si tenta la cristallizzazione mediante tecnica del doppio strato con esano, e si lascia riposare.

Successivamente a causa della non adeguata cristallizzazione del soluto, si fa evaporare tramite pompa il solvente (e il non-solvente), e quindi si procede nuovamente con le estrazioni.

I cristalli di $[Bu_4N]_4[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]$ sono ottenuti da una successiva estrazione in acetone, sempre mediante lenta diffusione in esano.

5.4.3. Sintesi di [Bu₄N]₆[Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)₄₈] (x = 0.63)

Ad una soluzione contenente 1,26 g di $[Bu_4N]_2[Ni_6(CO)_{12}]$ in CH_2Cl_2 si aggiunge $Pd(Et_2S)_2Cl_2$ (0,075 eq/mL sempre in CH_2Cl_2), fino ad un rapporto stechiometrico corrispondente a circa 0,9 eq di Pd^{2+} .

Si evapora il solvente in vuoto e si procede con i lavaggi (con H_2O e toluene), e si eseguono le estrazioni con solventi a polarità crescente.

Si tenta, quindi, la cristallizzazione con il non-solvente esano nella terza estrazione in acetone. Il risultato non soddisfacente porterà ad un successivo recupero. Si evapora, quindi, il solvente (e il non-solvente), e si ridiscioglie il residuo sempre in acetone. Lo spettro di questa estrazione presenta picchi a 1999 e 1862 cm⁻¹. Si prova un'altra volta la cristallizzazione mediante lenta diffusione in esano, stavolta con successo.

Spettri IR

I) Cluster M-Fe (M= Cu, Ag, Au)



IR 1_{I} : $[Cu_{3}Fe_{3}(CO)_{12}]^{3-}$ (acetone)

IR 2_I : $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (acetone)











IR 5₁: $[Ag_{13}Fe_8(CO)_{16}]^{3-}$ (DMF)



IR 6_I: $[Au_xCu_{5-x}Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ (x= 1,15) (DMF)

IR 7_{I} : $[Au_{6}Fe_{4}(CO)_{16}]^{2-}(CH_{3}CN)$





IR 9_{I} : [AuFe₄(CO)₁₆]⁻ (THF)



IR 10_I : Fe(CO)₄(AuPh₃)₂ (THF)



IR 1_{II}: $[H_2Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{4-}$ (x= 0,53) (acetone)

(forma protonata)

IR 2_{II} : $[H_2Ni_{37-x}Pd_{7+x}(CO)_{48}]^{5-}$ (x= 0,53) (CH₃CN)

(forma parzialmente deprotonata)



IR 3 $_{II}$: $[Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}]^{4-}$ (acetone)

IR 4_{II} : [Ni_{22-x}Pd_{20+x}(CO)₄₈]⁶⁻ (x=0,63) (acetone)

Bibliografia

- G. Longoni, S. Zacchini, "Clusters and Polynuclear Compounds", I. Bertini Ed., in Encyclopedia of Life Support System (EOLSS), Developed under the auspices of the UNESCO, Eolss Publisher, Oxford, UK, 2006 [http://www.eolss.net].
- [2] T. Lovato, "Cluster carbonilici di Platino contenenti Fosfine", Relatore S. Zacchini, Tesi di Laurea, Università di Bologna Alma Mater Studiorum, A.A. 2010-2011.
- [3] Ch. Elshenbroich, A. Salzer, "Organometallics A Concise Introduction", VCH, 1992.
- [4] J. Woloska, "Sintesi e caratterizzazione di cluster carbonilic Ni-Pd", Relatore G. Longoni, Tesi di Laurea, Università di Bologna Alma Mater Studiorum, A.A. 1998-1999.
- [5] M. D. Donne, "Sintesi e caratterizzazione di cluster carbonilici Ag-Fe stabilizzati da carbeni", Relatore S. Zacchini, Tesi di Laurea, Università di Bologna Alma Mater Studiorum, A.A. 2017-2018.
- [6] M. D. Felice, "Sintesi e caratterizzazione di cluster carbonilici Au-Fe stabilizzati da carbeni e fosfine", Relatore S. Zacchini, Tesi di Laurea, Università di Bologna Alma Mater Studiorum, A.A 2017-2018.
- [7] A. Paselli, "Nuovi Cluster Ag-Fe", Relatore G. Longoni, Tesi di Laurea, Università di Bologna Alma Mater Studiorum, A.A. 1994-1995.
- U. Testoni, "Sintesi e reattività di cluster bimetallici Cu-Fe ed Ag-Fe", Relatore G.
 Longoni, Tesi di Laurea, Università di Bologna Alma Mater Studiorum, A.A. 1992-1993.
- [9] B. Berti, M. Bortoluzzi, C. Cesari, C. Femoni, M. C. Iapalucci, R. Mazzoni, F. Vacca, S. Zacchini, "Polymerization Isomerism in [{MFe(CO)₄}_n]ⁿ⁻ (M = Cu, Ag, Au; n = 3, 4) Molecular Clusters Supported by Metallophilic Interactions", *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 2911-2915.
- [10] E. Musarella, "Sintesi e caratterizazione di cluster carbonilici Ni-Pd", Relatrice M.C.
 Iapalucci, Tesi di Laurea, Università di Bologna Alma Mater Studiorum, A.A. 2017-2018.
- [11] I. Ciabatti, "Homo and Heterometal Carbonyl Nanoclusters", Relatore S. Zacchini, Tesi di Dottorato, Università di Bologna Alma Mater Studiorum", 2015.
- [12] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, P. Zanello, F. Fabrizi de Biani, "Synthesis and Characterization of v₃-Octahedral [Ni₃₆Pd₈(CO)₄₈]⁶⁻ and

[Ni₃₅Pt₉(CO)₄₈]⁶⁻ Clusters Displaying Unexpected Surface Segregation of Pt Atoms and Molecular and/or Crystal Substitutional Ni/Pd and Ni/Pt Disorder", *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 2318-2326.