

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

Studio della reattività di cluster carbonilici di Rh  
con sali di Au(I)

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Giorgia Scorzoni

**RELATORE**

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

**CORRELATORE**

Guido Bussoli



# ABSTRACT

Il progetto di tesi si è focalizzato sullo studio della reattività del cluster carbonilico  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in presenza del sale  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ . Ogni reazione investigata è stata svolta in atmosfera controllata di CO, modificando i rapporti stechiometrici tra il precursore e il sale di Au(I) in diversi solventi. Inizialmente si è tentato di riprodurre la sintesi del cluster bimetallico  $[\text{Rh}_{20}\text{Au}_7(\text{CO})_{45}]^{5-}$  già noto, utilizzando  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ . Si è poi amplificato lo studio con l'obiettivo principale di sintetizzare nuovi cluster bimetallici ad alta nuclearità.

È stato ottenuto un composto nuovo analizzato tramite diffrazione ai raggi X a cristallo singolo:  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$ . Tramite i dati cristallografici è stato possibile definirne la sola struttura metallica, e nonostante i diversi tentativi, il composto non ha prodotto cristalli migliori per una completa caratterizzazione. Viste le quantità significative di sottoprodotti a bassa nuclearità ottenute nelle reazioni studiate, parallelamente sono state condotte prove di recupero del rodio in quanto metallo prezioso. Infine, è stato ottimizzato un metodo per separare due specie già note con carica negativa simile,  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$ . Tutti i composti sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR, mentre sul nuovo cluster è stata effettuata anche un'analisi alla spettrometria di massa.

The aim of this project was studying the reactivity of Rhodium carbonyl clusters starting from the precursor  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , which was oxidated with  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ . Its behaviour was analysed under different reaction conditions, such as multiple  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  stoichiometric ratios and solvents, under controlled CO atmosphere. At first, the reproducibility of  $[\text{Rh}_{20}\text{Au}_7(\text{CO})_{45}]^{5-}$  cluster synthesis was investigated; then, the aim of the research was moved to finding new pathways for synthesizing and characterising new high nuclearity Rh-Au clusters. A new cluster, characterized via single crystal X-ray diffractometry, was obtained:  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$ . The crystallographic data allowed to define the metal core structure only; despite subsequent attempts, it was not possible to crystallize the cluster again. In order to minimize the loss of precious metals, multiple attempts of Rhodium recovery were analysed, due to the constant presence of the low nuclearity by-products. Finally, a new separation method for the already known species  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  and  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  was detected.

Each synthesized compound has been characterized via FT-IR spectroscopy; the new  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$  cluster has been also characterized via ESI-MS analysis.

# INDICE

<b>1. Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1 Cluster metallo-carbonilici .....	1
1.2 Sintesi generale dei cluster carbonilici .....	2
1.3 Cluster carbonilici bimetallici rodio-oro: stato dell'arte.....	3
1.4 Scopo del progetto .....	10
<b>2. Risultati e discussione .....</b>	<b>11</b>
2.1 Sintesi dei reagenti .....	11
2.2 $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-} + \text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	14
2.3 $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-} + \text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ in Acetone.....	31
2.4 Prove chimiche sul composto incognito .....	43
2.5 $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-} + \text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ in THF .....	46
2.6 Recupero del rodio a partire da prodotti a bassa nuclearità .....	50
2.7 Caratterizzazione di $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$ .....	52
2.8 Caratterizzazione di $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$ .....	58
<b>3. Conclusioni.....</b>	<b>61</b>
<b>4. Parte sperimentale.....</b>	<b>62</b>
4.1 Sintesi di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ .....	62
4.2 Sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ .....	63
4.3 Sintesi di $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$ .....	64
4.4 Sintesi di $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$ .....	65
<b>Bibliografia .....</b>	<b>66</b>

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 Cluster metallo-carbonilici

I cluster metallo-carbonilici sono molecole o ioni molecolari costituiti da un nucleo di due o più atomi metallici tenuti insieme da legami metallo-metallo <sup>[1]</sup> e, generalmente, con uno stato di ossidazione basso o negativo. Questi vengono stabilizzati da un guscio esterno di molecole di monossido di carbonio <sup>[2]</sup>, un legante particolarmente adatto in quanto può agire sia da base di Lewis, tramite donazione  $\sigma$ , sia da acido di Lewis accettando densità elettronica negli orbitali  $\pi$  di antilegame. Altra caratteristica molto importante del legante CO è la sua capacità di coordinare il nucleo metallico in posizione terminale oppure a ponte doppio o triplo, anche grazie alla sua dimensione ridotta. A seconda del tipo di coordinazione che il monossido di carbonio assume, cambia la frequenza di assorbimento nell'infrarosso (IR) relativa allo stretching del legame C-O.

Il conteggio degli elettroni di valenza del cluster (*CVE – Cluster Valence Electrons*) tiene conto degli elettroni dei metalli, quelli derivanti dai leganti e l'eventuale carica negativa. In generale, è possibile definire non casuale il numero di leganti che coordinano il nucleo metallico, poiché, a parità di geometria dello scheletro metallico, i cluster seguono le regole del conteggio elettronico presentando lo stesso numero di CVE <sup>[3, 4]</sup>. Sono ormai note, però, diverse eccezioni di composti ad alta nuclearità (ovvero con un numero minimo di 10-12 atomi metallici) che sono stabili con diversi stati di ossidazione <sup>[5]</sup>. Il fattore principale che spiega l'esistenza di questi cluster è la progressiva scomparsa del divario tra HOMO e LUMO al crescere della nuclearità, dovuta al numero di interazioni metallo-metallo che superano le interazioni metallo-legante, andando così ad aumentare il rapporto fra atomi metallici interstiziali e quelli in superficie. Inoltre, i cluster multivalenti possono essere il risultato della compresenza di almeno due altri fattori, quali la presenza di un guscio compatto di leganti, che impedisce la condensazione del cluster allo stato ossidato, oppure di eteroatomi di post-transizione, che ne evitano la decomposizione allo stato ridotto, o ancora la presenza di un orbitale non legante (o debolmente antilegame) tra HOMO e LUMO in grado di accettare e donare densità elettronica senza far perdere stabilità al cluster.

## 1.2 Sintesi generale dei cluster carbonilici

Esistono quattro vie di sintesi principali per i cluster metallo-carbonilici <sup>[6]</sup>, illustrate di seguito.

- I. Vi è la *carbonilazione diretta*, che consiste nel far reagire la polvere molto fine del metallo e il monossido di carbonio – ma che funziona solamente per nichel e ferro – o *carbonilazione riduttiva*, che prevede la reazione di un sale del metallo con il monossido di carbonio in presenza di un agente riducente. In questo caso, si ottengono generalmente cluster neutri, come Ni(CO)<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> e Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>.
- II. Vi sono, poi, differenti *metodi termici* utilizzabili; la sintesi più semplice si basa sulla decarbonilazione parziale per riscaldamento di un cluster precursore a minore nuclearità, da cui si ottengono delle specie insature che condensano aumentando il numero di legami metallo-metallo:



In alcuni casi, però, la rimozione di monossido di carbonio dal precursore porta soltanto riarrangiamento intermolecolare senza aumentare la nuclearità del cluster.

- III. Esistono, inoltre, diversi *metodi redox* da poter seguire: la riduzione di un cluster generalmente avviene tramite addizione di elettroni in un orbitale di antilegame, portando alla rottura di legami metallo-metallo e alla perdita di CO, ma se si aggiungono, ad esempio, metalli alcalini come agenti riducenti, è possibile sostituire un legante con due cariche negative. In alternativa, tramite la riduzione con ione idrossido, si ottengono specie insature che possono subire un processo di condensazione in grado di portare alla formazione di cluster con più alta nuclearità. Invece, l'ossidazione di questi composti porta all'aumento di legami metallo-metallo, con o senza la perdita di monossido di carbonio.

La via più semplice per la sintesi di cluster metallo-carbonilici è la *condensazione redox* <sup>[7]</sup>, termine coniato da Paolo Chini che definisce le reazioni di formazione di un cluster a partire da due precursori con stati di ossidazioni differenti. Tramite questo metodo è possibile sintetizzare cluster omometallici, bimetallici ed eterometallici.

- IV. Una volta ottenuti, i cluster metallo-carbonilici possono essere modificati e a loro volta utilizzati come precursori. A questo scopo vi sono diversi *metodi chimicamente indotti* che prevedono, oltre ad acidi, basi, e agenti redox, l'uso di nucleofili neutri e

anionici, che possono indurre la condensazione formando specie a nuclearità più alta, oppure dare addizione nucleofila portando alla rimozione di frammenti  $ML_n$  e alla conseguente degradazione del cluster a specie più piccole.

### 1.3 Cluster carbonilici bimetallici rodio-oro: stato dell'arte

I cluster carbonilici di rodio sono studiati da molti anni e in letteratura sono ormai noti diversi composti sia a bassa nuclearità (fino a sei atomi metallici) <sup>[8]</sup>, sia a media e alta nuclearità. Ottenere specie omometalliche stabili con un nucleo metallico di grandi dimensioni è possibile grazie all'energia di legame metallo-metallo particolarmente elevata <sup>[9]</sup>; un esempio è  $[Rh_{33}(CO)_{47}]^{5-}$ , che è il cluster di rodio più grande, ad oggi, noto <sup>[10]</sup>.

Sono stati sintetizzati anche numerosi cluster eterometallici ad alta nuclearità, con una vasta selezione di eteroatomi, tra cui ad esempio C <sup>[11]</sup>, N <sup>[12]</sup>, P <sup>[13, 14]</sup>, As <sup>[15]</sup>, Sn <sup>[16]</sup>, Bi <sup>[18]</sup>, Ge <sup>[17, 19, 20]</sup> e i metalli di transizione del blocco d <sup>[21]</sup>.

Interessanti per il progetto di tesi sono le vie sintetiche sviluppate negli anni Ottanta e Novanta che vedono l'utilizzo dell'oro come reagente <sup>[22]</sup>, con un comportamento differente a seconda del suo stato di ossidazione +1 o +3.

I complessi più utilizzati dell'Au(I) hanno come leganti le fosfine ariliche o alchiliche e hanno come controione un alogenuro (tipicamente il cloruro) oppure uno ione non coordinante come  $[BF_4]^-$  o  $[PF_6]^-$ . Un complesso di questo tipo aggiunto ad un cluster omo- o bi-metallico, si limita ad addizionarsi sulla superficie metallica (Figura 1): avviene una reazione tra acido soft di Lewis rappresentato da  $[AuL]^+$  e una base soft di Lewis, in questo caso il cluster.

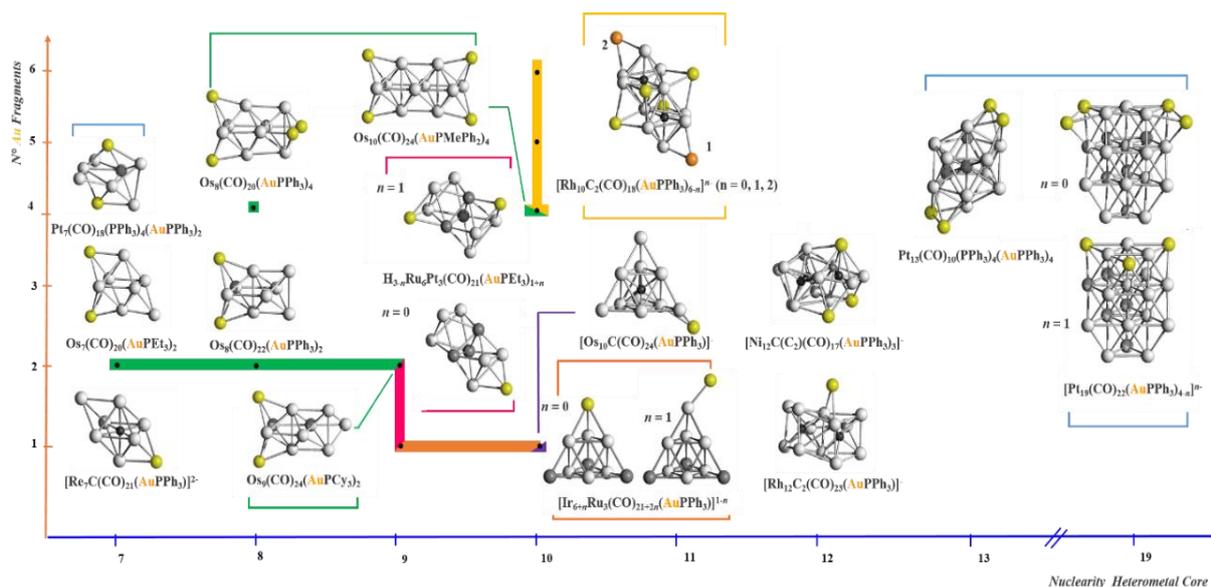


Figura 1. Scheletri metallici di cluster M-Au. Gli atomi di oro che cappano le strutture sono rappresentati in giallo.

Nonostante questa tendenza, sono noti anche casi in cui la coordinazione del complesso di Au(I) provoca un riarrangiamento dello scheletro metallico del cluster, conseguenza tipica quando si aggiunge un frammento bidentato. In questo modo, è possibile ottenere anche specie dimeriche in cui l'oro si trova a ponte tra le due unità cluster: è il caso del composto illustrato in Figura 2.

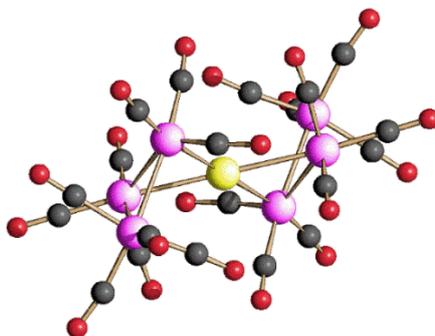


Figura 2. Struttura molecolare di  $[\{HOs_3(CO)_{10}\}_2Au]$ . In rosa sono rappresentati gli atomi di osmio, in giallo quelli di oro, in grigio gli atomi di carbonio e in rosso quelli di ossigeno.

In generale, i metalli della seconda e terza serie di transizione hanno un legame metallo-metallo molto forte, che quindi stabilizza il cluster nonostante la presenza del complesso  $[AuL]^+$ ; invece, per la prima serie di transizione, soprattutto per cobalto e nichel, è comune aggiungere carburi o nitruri per impedire il riarrangiamento dello scheletro metallico.

È possibile utilizzare anche complessi di Au(I) con leganti deboli o di Au(III): in questi casi, l'atomo di oro si riduce formalmente allo stato di ossidazione 0 e si inserisce poi all'interno del cluster. La sintesi di questi composti si basa sul processo di *condensazione redox* descritto precedentemente e al momento sono noti in letteratura soprattutto cluster bimetallici Au-Fe, Au-Ni e Au-Pd [25]. In questi casi, una volta inglobato, l'oro ha la tendenza a legarsi ad altri atomi di Au andando così a creare un cluster più piccolo ingabbiato all'interno del cluster finale. Il fenomeno che si osserva è chiamato *aurofilicità* [26, 27] e in Figura 3 sono mostrate alcune delle strutture metalliche risultanti.

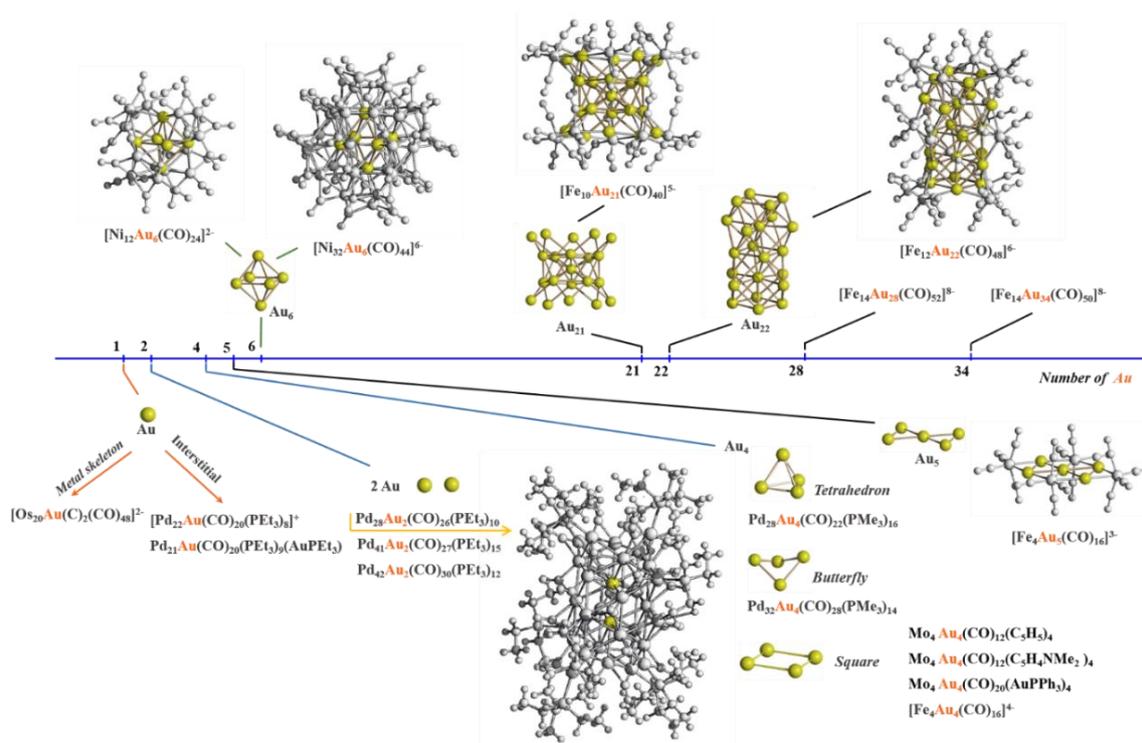


Figura 3. Scheletri metallici di cluster contenenti atomi di oro (rappresentati in giallo) all'interno della gabbia metallica del cluster finale.

Nonostante le numerose strutture isolate, è pressoché assente in letteratura l'indagine sui cluster di Pt-Au e Rh-Au. Per questo motivo, negli ultimi anni il gruppo di ricerca si è concentrato sulla sintesi e caratterizzazione di cluster ad alta nuclearità di rodio-oro.

A livello sperimentale, nella reattività e nei prodotti ottenuti è stata notata una somiglianza tra i cluster carbonilici già isolati di Ni-Au ed i bimetallici Rh-Au sintetizzati nel laboratorio di ricerca. Aggiungendo ai rispettivi precursori sali di Au(I) e Au(III) in rapporti stechiometrici simili, sono stati ottenuti prodotti la cui architettura metallica mostra una base strutturale ottaedrica. In particolare, aggiungendo al precursore  $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$  un sale di Au(I) in

rapporto stechiometrico 1:0,6 in tetraidrofurano (THF), è possibile ottenere un cluster ad alta nuclearità,  $[\text{Ni}_{12}\text{Au}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$  [28], in cui gli atomi di oro costituiscono un ottaedro cappato su quattro facce da frammenti di  $\text{Ni}_3(\text{CO})_6$ , formando in questo modo altri quattro ottaedri  $\text{Au}_3\text{Ni}_3$  (Figura 4).

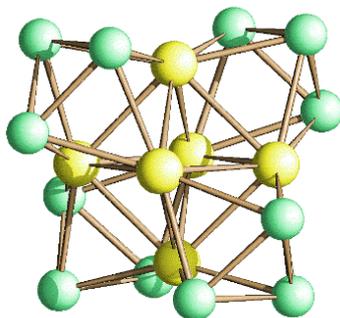


Figura 4. Scheletro metallico di  $[\text{Ni}_{12}\text{Au}_6(\text{CO})_{24}]^{2-}$ . In giallo sono rappresentati gli atomi di oro e in verde gli atomi di nichel.

All'interno del gruppo di ricerca è stato isolato un cluster Rh-Au dalla struttura molecolare molto simile: facendo reagire il precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  con un sale di Au(III) in rapporto stechiometrico 1:0,75 sempre in solvente THF, si è ottenuto  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  [29], illustrato in Figura 5. Si può notare anche in questo caso l'ottaedro centrale di atomi di oro cappato su quattro spigoli da frammenti di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_9$ , che vanno a loro volta a formare quattro ottaedri  $\text{Au}_2\text{Rh}_4$ .

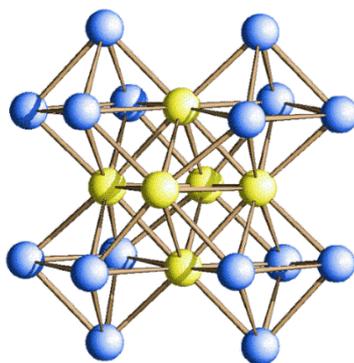


Figura 5. Scheletro metallico di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ . In giallo sono rappresentati gli atomi di oro, in azzurro quelli di rodio.

Per quanto riguarda la reattività del precursore di nichel in presenza di un sale di Au(III), in letteratura sono noti altri due cluster ad alta nuclearità:  $[\text{Ni}_{32}\text{Au}_6(\text{CO})_{44}]^{6-}$  e  $[\text{Ni}_{12}\text{Au}(\text{CO})_{24}]^{3-}$  [30]. In particolare, utilizzando  $[\text{AuCl}_4]^-$  in rapporto stechiometrico  $\text{Ni}_6:\text{Au}^{3+}$  pari a 1:0,67 in

acetone si ottiene  $[\text{Ni}_{12}\text{Au}(\text{CO})_{24}]^{3-}$ , che vede l'atomo di oro centrale legare due unità strutturalmente differenti: la prima unità ha una geometria riconducibile a un ottaedro distorto, mentre la seconda è una piramide a base quadrata distorta cappata su una faccia triangolare (Figura 6).

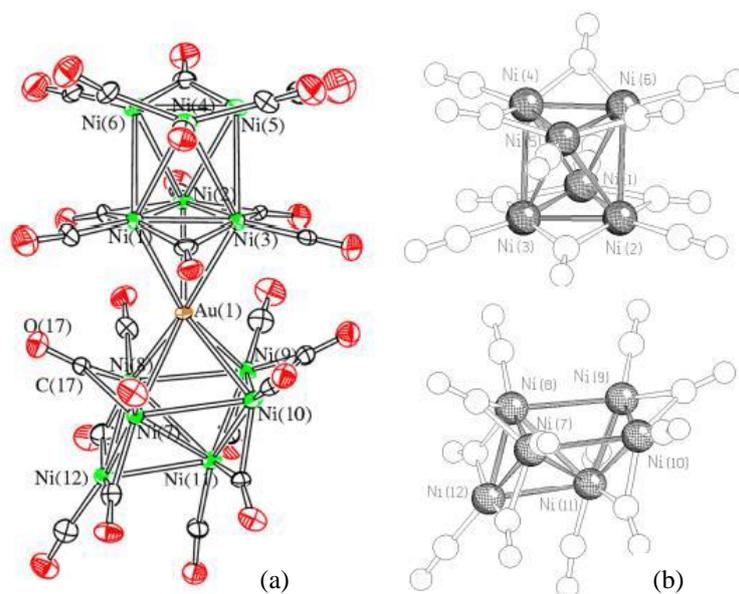


Figura 6. (a) Struttura molecolare di  $[\text{Ni}_{12}\text{Au}(\text{CO})_{24}]^{3-}$  in cui l'atomo di oro è rappresentato in giallo, in verde vi sono gli atomi di nichel e in bianco e rosso, rispettivamente, gli atomi di carbonio e ossigeno.  
(b) Struttura metallica delle due unità di  $[\text{Ni}_6(\mu\text{-CO})_6(\text{CO})_6]^{2-}$  contenute nel cluster.

Un cluster Rh-Au dalla struttura molecolare simile è stato sintetizzato dal gruppo di ricerca: si tratta del composto  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  [31] che vede due unità di rodio con geometria piramidale a base quadrata legate a un atomo di oro, che anche in questo caso funge da ponte (Figura 7). Così come per il cluster di Ni-Au precedentemente descritto, la sintesi vede l'aggiunta del sale di Au(III),  $[\text{AuCl}_4]^-$ , al precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , in rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  di 1:1 in solvente DMF.

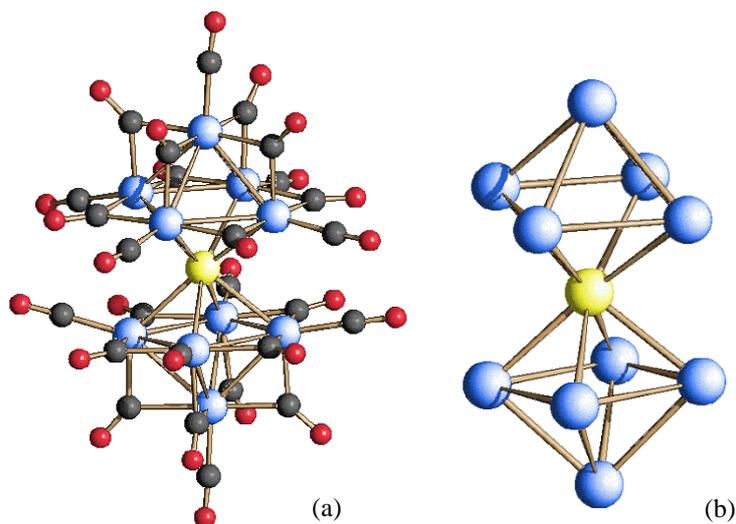


Figura 7. (a) Struttura molecolare e (b) scheletro metallico di  $[Rh_{10}Au(CO)_{26}]^{3-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in azzurro, in giallo l'atomo di oro, in nero e in rosso, rispettivamente, vi sono gli atomi di carbonio e ossigeno.

Continuando l'esplorazione della reattività del precursore  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  in presenza di  $[AuCl_4]^-$  con diversi controioni, è stato poi isolato un altro cluster ad alta nuclearità. Per un rapporto stechiometrico di  $Rh_7:Au^{3+}$  pari a 1:2, è stato ottenuto il composto  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{4-}$  <sup>[31]</sup> cristallizzato con il tetrametilammonio  $[TMA]^+$  come controione e isostrutturale a  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$ .

Data la somiglianza nella reattività dei cluster Ni-Au e Rh-Au, si è voluto indagare su una possibile crescita della struttura dei cluster carbonilici bimetallici rodio-oro, come accade per  $[Ni_{32}Au_6(CO)_{44}]^{6-}$  citato sopra (Figura 8a). Questo cluster ad alta nuclearità è ottenuto aggiungendo al precursore  $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$  un sale di Au(I) in rapporto stechiometrico pari a 1:0,9, in solvente DMSO.

Allo stesso modo, il composto di partenza  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  è stato fatto reagire con un sale di  $Au^+$  in rapporto stechiometrico pari a 1:2,25 in solvente acetonitrile, ottenendo il cluster  $[Rh_{20}Au_7(CO)_{45}]^{5-}$  <sup>[31]</sup> (Figura 8b). In questo caso, lo scheletro metallico è costituito da un pentagono di atomi di oro, bi-cappato sulle facce da un atomo di Au, confermando così la proprietà di aurofilicità citata in precedenza; cinque frammenti di  $Rh_4(CO)_9$  circondano altrettante facce del pentagono, formando così cinque ottaedri di  $Rh_4Au_2$ . La caratterizzazione di questo cluster, tuttavia, necessita di ulteriori approfondimenti.

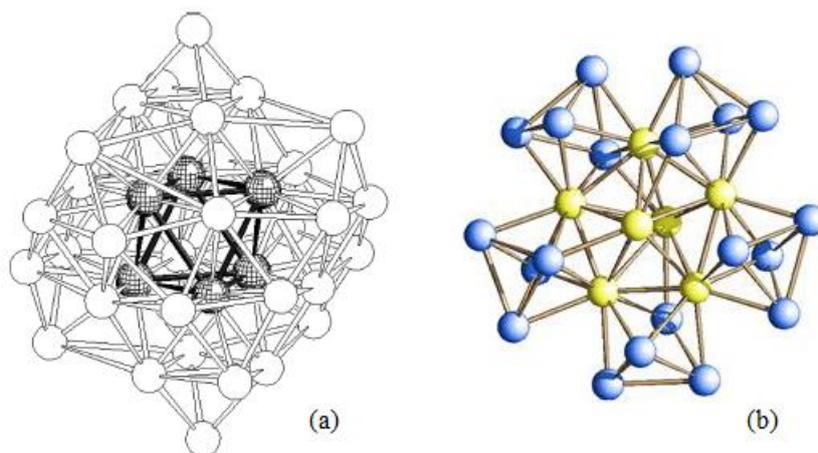


Figura 8. Scheletro metallico di (a)  $[\text{Ni}_{32}\text{Au}_6(\text{CO})_{44}]^{6-}$  e di (b)  $[\text{Rh}_{20}\text{Au}_7(\text{CO})_{45}]^{5-}$ . Gli atomi di oro sono rappresentati in grigio a sinistra e in giallo a destra, mentre in bianco vi sono gli atomi di nichel e in azzurro quelli di rodio.

All'interno del gruppo di ricerca, inoltre, è stato possibile ottenere un altro cluster bimetallico Rh-Au ad alta nuclearità,  $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$ , come sottoprodotto di una reazione in acetone tra il sale  $[\text{AuCl}_4]^-$  e  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , in un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^{3+}$  pari a 1:1. Come mostrato in Figura 9, la struttura metallica di questo composto è differente dalle altre note poiché non presenta frammenti ottaedrici comprendenti entrambi i metalli Rh e Au.

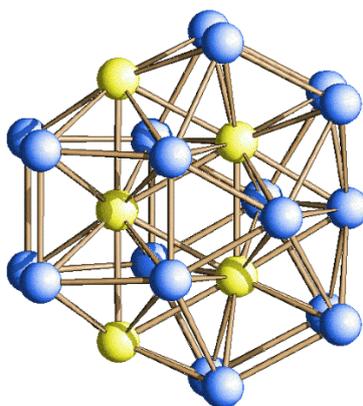


Figura 9. Scheletro metallico di  $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$ . Gli atomi di oro sono rappresentati in giallo e in azzurro quelli di rodio.

## 1.4 Scopo del progetto

Tenendo in considerazione che:

1. l'esplorazione della reattività del cluster precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in presenza di sali di Au(III) ha portato a risultati molto interessanti;
2. uno studio preliminare dell'interazione tra il medesimo cluster precursore e un sale di Au(I) ha portato alla formazione di un cluster a nuclearità più elevata del già noto  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  e, in particolare, ha permesso la crescita del nucleo metallico di oro e l'aumento del rapporto Au-Rh;

il progetto di tesi si è focalizzato sull'indagine della reattività di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in presenza di un complesso di Au(I), con l'obiettivo di riprodurre  $[\text{Rh}_{20}\text{Au}_7(\text{CO})_{45}]^{5-}$  precedentemente isolato e di sintetizzare e caratterizzare nuovi cluster bimetallici Rh-Au ad alta nuclearità.

A questo scopo, è stato addizionato il sale  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  al precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in atmosfera controllata di monossido di carbonio, e sono poi state variate le condizioni di reazione quali il solvente, il catione e il rapporto tra i reagenti.

## 2. RISULTATI E DISCUSSIONE

Per sintetizzare cluster bimetallici Rh-Au ad alta nuclearità tramite condensazione redox si parte dal cluster precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , che, a sua volta, è il prodotto della reazione di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  con un largo eccesso di KOH, in atmosfera controllata di monossido di carbonio.

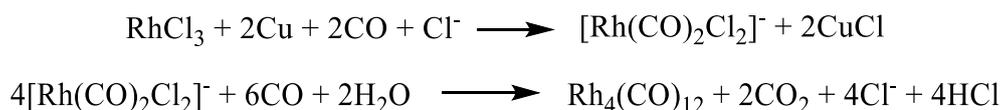
Una volta ottenuto il reagente di partenza, sono state condotte diverse reazioni con il sale  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ , variandone progressivamente le condizioni.

- Sono stati scelti tre solventi differenti in cui condurre le reazioni (acetonitrile, acetone e THF) per verificare come le loro proprietà influiscano sulla reattività del cluster precursore.
- Per favorire la solubilità all'interno dei solventi presi in considerazione, è stato utilizzato il precursore con diversi cationi, in particolare: il tetraetilammonio ( $\text{TEA}^+$ ), il tetrapropilammonio ( $\text{TPA}^+$ ) e il tetrabutilammonio ( $\text{TBA}^+$ ).
- Per ogni solvente, sono stati esplorati diversi rapporti stechiometrici  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  quali 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4, per verificare se una maggiore quantità di oro favorisse o meno la formazione di composti ad alta nuclearità.

### 2.1 Sintesi dei reagenti

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

La sintesi del reagente di partenza  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  è stata ottimizzata ormai cinquant'anni fa e risulta semplice e facilmente riproducibile. Il processo consiste nel trattare una soluzione acquosa di  $\text{RhCl}_3$  con rame metallico e NaCl in atmosfera controllata di CO, che viene flussato all'interno del pallone per tutto il tempo della reazione. Come si nota dallo schema sottostante, l'agente riducente è il rame, che si ossida passando dallo stato di ossidazione 0 a +1, mentre il rodio si riduce dallo stato di ossidazione +3 a 0, passando per il complesso  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  in cui si ha il Rh(I).



È importante mantenere la soluzione sotto vigorosa agitazione per permettere un migliore assorbimento di CO da parte del solvente che favorisce la formazione di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ , evitando quindi che si ottenga del rodio metallico.

Al procedere della reazione si forma HCl e, di conseguenza, si ha una soluzione progressivamente sempre più acida; per mantenere il pH intorno a 4, dopo 8 ore di reazione viene aggiunta una soluzione di citrato di sodio, che funge da tampone.

Trascorse 24 ore dall'inizio della sintesi, la sospensione ottenuta è filtrata con l'utilizzo di un'apparecchiatura piuttosto ingombrante (Figura 10); il precipitato è il prodotto di interesse e viene estratto in diclorometano, seccato e mantenuto in atmosfera di monossido di carbonio.

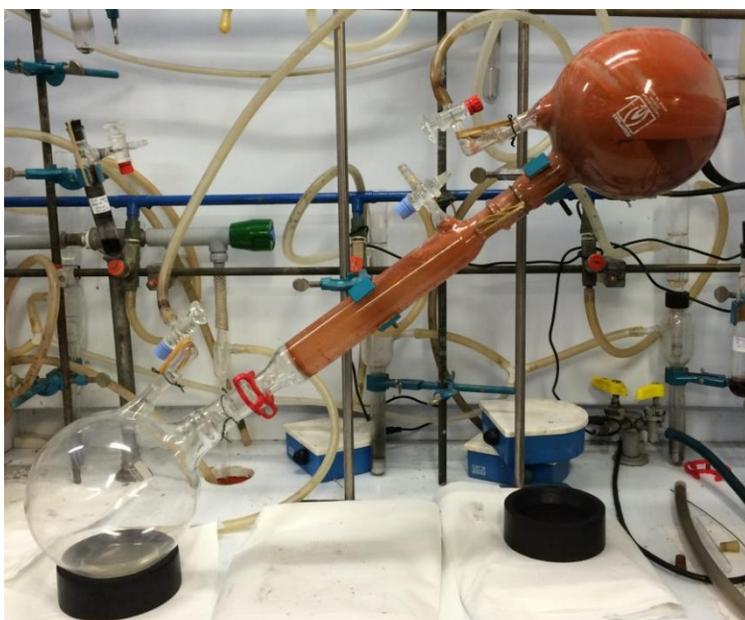


Figura 10. Apparecchiatura necessaria per la filtrazione di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ .

In questo modo si ottiene  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  sottoforma di polvere color arancio, necessaria per sintetizzare il cluster  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ , precursore per tutte le sintesi che verranno effettuate. Come mostrato in Figura 11,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  è formato da un tetraedro costituito dagli atomi di rodio, che è stabilizzato dai dodici leganti CO.

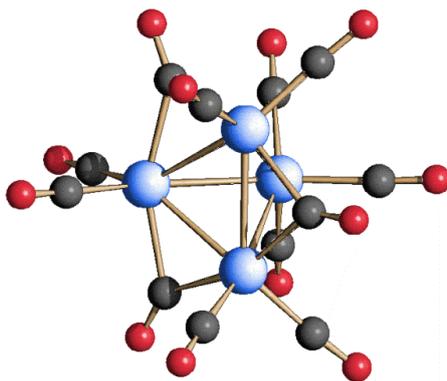


Figura 11. Struttura molecolare di  $Rh_4(CO)_{12}$ . In azzurro sono rappresentati gli atomi di rodio, in nero quelli di carbonio e in rosso l'ossigeno.

### ▪ Sintesi di $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$

La sintesi riportata in letteratura per  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  prevede una reazione di 24 ore in metanolo tra  $Rh_4(CO)_{12}$  e un largo eccesso di KOH, in atmosfera controllata di monossido di carbonio. Per evitare la formazione di  $[Rh_6(CO)_{15}]^{2-}$ , la base è in rapporto stechiometrico 30:1 con il reagente limitante; lo schema di reazione è il seguente:



Al termine della reazione, si ottiene una soluzione di colore verde scuro che viene filtrata per eliminare eventuali sottoprodotti non solubili in metanolo. A questo punto, si ha il cluster  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  sottoforma di sale di potassio: per effettuare la metatesi, si prepara una soluzione acquosa satura del cloruro di alchilammonio di interesse e si aggiunge goccia a goccia nella soluzione del cluster, provocandone la precipitazione. In particolare, durante questo progetto sono stati utilizzati i sali TEACl, TBACl e TPACl per precipitare  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  ottenuto. Successivamente, la sospensione viene filtrata e il cluster estratto in  $CH_3CN$  o acetone, per poi essere seccato e conservato in atmosfera controllata di CO.

La struttura molecolare di  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  (Figura 12) è costituita da un ottaedro monocappato di atomi di rodio stabilizzato dai sedici leganti carbonilici.

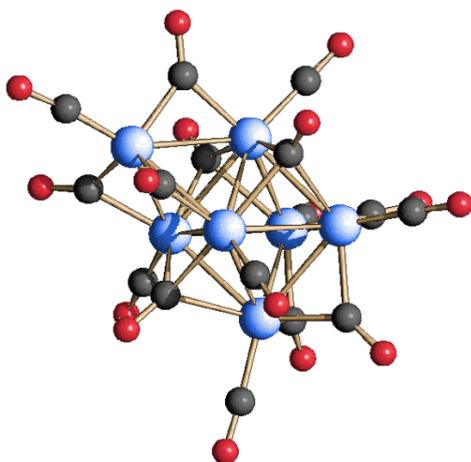


Figura 12. Struttura molecolare di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ . Gli atomi di rodio sono rappresentati in azzurro, in nero vi sono gli atomi di carbonio e in rosso quelli di ossigeno.

## 2.2 $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-} + \text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ in $\text{CH}_3\text{CN}$

Il progetto di tesi è iniziato dallo studio più approfondito della reattività del precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  con il sale di Au(I) in solvente  $\text{CH}_3\text{CN}$ , nel tentativo di riprodurre il cluster ad alta nuclearità  $[\text{Rh}_{20}\text{Au}_7(\text{CO})_{45}]^{5-}$  già ottenuto dal gruppo di ricerca. Inoltre, si è voluto studiare meglio il comportamento del cluster di partenza in presenza dell'Au(I) in rapporti stechiometrici differenti, per verificare la possibilità sia di ottenere cluster bimetallici Rh-Au noti in nuove condizioni di reazione, che di sintetizzare nuovi cluster ad alta nuclearità.

### ▪ Rapporto stechiometrico 1:1

Inizialmente, alla soluzione concentrata di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in acetonitrile, sotto vigorosa agitazione, è stata aggiunta a goccia a goccia una soluzione di  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  nel medesimo solvente, fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  pari a 1:1. L'avanzamento della reazione è stato monitorato tramite spettroscopia IR.

Una volta terminate le aggiunte del sale di Au(I), la reazione è stata lasciata ad agitare per tutta la notte, con lo scopo di verificare se, dopo questo lasso di tempo, lo spettro IR della miscela ottenuta fosse identico o se ci fosse stato un ulteriore avanzamento della reazione. In Figura 13 è riportato lo spettro IR registrato il mattino dopo.

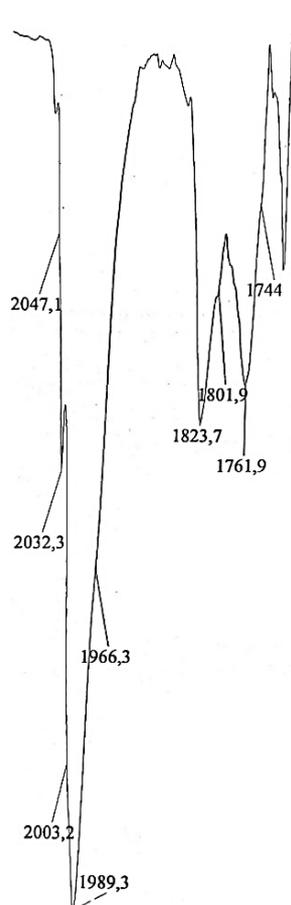


Figura 13. Spettro IR della miscela di reazione tra  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  e  $Au(Et_2S)Cl$  in rapporto 1:1 in acetonitrile dopo 24h in atmosfera controllata di CO.

È evidente una banda netta a  $1989s\text{ cm}^{-1}$  con due spalle nella zona dei carbonili terminali, mentre la regione dei carbonili a ponte è caratterizzata da un segnale più intenso a  $1824s\text{ cm}^{-1}$ , con una spalla a  $1801sh\text{ cm}^{-1}$ , e un segnale a  $1762m\text{ cm}^{-1}$ . Data la presenza di quest'ultima banda e della spalla a  $1966sh\text{ cm}^{-1}$ , si può supporre che siano ancora presenti in soluzione tracce di  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  non reagito, che ha segnali caratteristici simili in acetonitrile ( $1955s\text{ cm}^{-1}$ ,  $1937sh\text{ cm}^{-1}$ ,  $1815w\text{ cm}^{-1}$ ,  $1770s\text{ cm}^{-1}$ ,  $1743m\text{ cm}^{-1}$ ). Nonostante questo, lo spettro IR non mostra differenze significative rispetto a quello registrato dopo l'ultima aggiunta del sale di Au(I), quindi è stato deciso di fermare la reazione.

A questo punto, è stato necessario rimuovere il solvente dalla miscela di reazione, per ottenere così un residuo solido su cui operare la procedura di separazione: data l'esigenza di lavorare in atmosfera controllata e la sensibilità dei cluster carbonilici alle alte temperature, l'evaporazione viene effettuata a temperatura ambiente utilizzando una pompa ad alto vuoto. Il solido risultante è stato poi sottoposto a un work-up.

La procedura per effettuare un work-up consiste in una serie di estrazioni con solventi a polarità crescente e permette la separazione dei diversi sottoprodotti della reazione. Ogni lavaggio o estrazione si considera conclusa quando viene filtrata una soluzione incolore; quindi, si passa allo step successivo dopo aver fatto evaporare il solvente in alto vuoto. Si inizia lavando il solido con acqua per eliminare i sali inorganici residui nell'ambiente di reazione, poi si continua con un'estrazione in etanolo che favorisce la dissoluzione di eventuali sottoprodotti di Rh(I) e altri cluster a bassa nuclearità. Successivamente, con THF si estraggono i composti con bassa carica negativa e i cluster a bassa nuclearità rimasti nel solido di reazione; in seguito, si procede con l'estrazione in acetone, che scioglie i cluster a media nuclearità, e infine si effettua l'estrazione in acetonitrile, che solubilizza composti ad alta nuclearità e con maggiore carica negativa. Gli step così descritti vengono ripetuti per ogni work-up.

In questo caso, il solido è stato inizialmente lavato con quattro aliquote da 20mL di acqua per rimuovere tutti i sali formati con il catione, poi si è proceduto con l'estrazione in etanolo con aliquote da 10mL, fino ad ottenere una soluzione filtrata incolore. È stato registrato lo spettro della prima estrazione, per verificare la natura dei prodotti solubili in questo primo solvente (Figura 14).

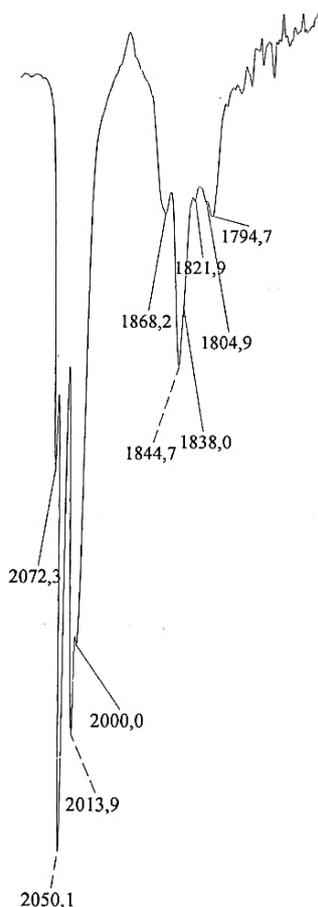


Figura 14. Spettro IR dell'estrazione in etanolo.

Nello spettro si notano diverse bande nella zona dei carbonili terminali, quali un segnale a  $2050_{vs} \text{ cm}^{-1}$ , uno a  $2014_{s} \text{ cm}^{-1}$  con una spalla a  $2000_{sh} \text{ cm}^{-1}$  e uno meno intenso a  $2072_{m} \text{ cm}^{-1}$ ; la zona dei carbonili a ponte vede invece un segnale maggioritario a  $1845_{m} \text{ cm}^{-1}$  con una spalla a  $1838_{sh} \text{ cm}^{-1}$ , e diverse bande più deboli rispettivamente a  $1868_{w} \text{ cm}^{-1}$ ,  $1822_{w} \text{ cm}^{-1}$ ,  $1805_{w} \text{ cm}^{-1}$  e  $1795_{w} \text{ cm}^{-1}$ . I segnali sono riconducibili facilmente a una miscela di  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$ : in particolare, il primo composto di Rh(I) vede nella zona dei carbonili terminali due bande caratteristiche a  $2072_{s} \text{ cm}^{-1}$  e  $1998_{vs} \text{ cm}^{-1}$ , mentre il secondo ha due bande a  $2045_{s} \text{ cm}^{-1}$  e  $2014_{vs} \text{ cm}^{-1}$  per i leganti terminali e la zona dei carbonili a ponte caratterizzata da una triade di picchi a  $1874_{w} \text{ cm}^{-1}$ ,  $1843_{m} \text{ cm}^{-1}$  e  $1790_{w} \text{ cm}^{-1}$ .

I sottoprodotti estratti sono stati tenuti da parte con l'intenzione di recuperare il rodio, in quanto metallo prezioso, e il precipitato rimasto è stato nuovamente seccato in vuoto.

A questo punto, sono state eseguite le estrazioni con solventi aprotici a polarità crescente; la prima è stata effettuata con THF, di nuovo per aliquote successive di 10mL finché non è stata

ottenuta una soluzione filtrata incolore. Anche in questo caso è stato registrato lo spettro IR del primo lavaggio, riportato in Figura 15.

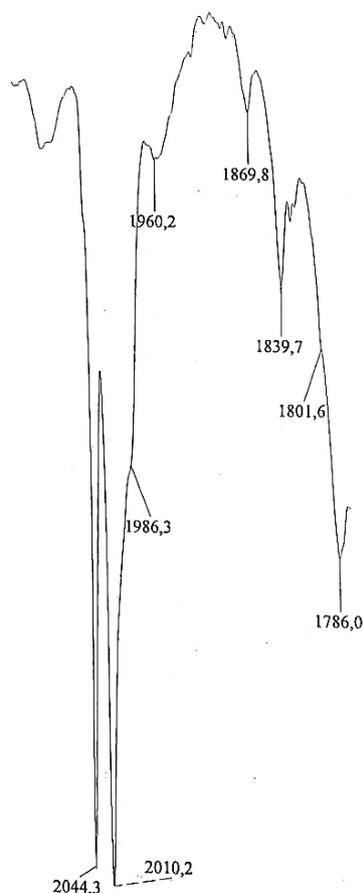


Figura 15. Spettro IR dell'estrazione in THF.

In questo caso, dall'IR risulta che in soluzione sia presente quasi unicamente il composto carbonilico  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$  ( $2010\text{vs cm}^{-1}$ ,  $2044\text{s cm}^{-1}$ ,  $1869\text{vw cm}^{-1}$ ,  $1839\text{w cm}^{-1}$  e  $1786\text{m cm}^{-1}$ ). Però, essendo presenti anche una spalla a  $1986\text{sh cm}^{-1}$  e un segnale a  $1960\text{vw cm}^{-1}$ , è possibile ipotizzare che vi sia in minima parte anche il composto  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ , probabile responsabile anche dell'insolita intensità del ponte a  $1786\text{m cm}^{-1}$ . Di nuovo, l'estrazione con i sottoprodotti a bassa nuclearità è stata conservata.

Dopo aver seccato il solido rimasto, si è proceduto con una nuova estrazione utilizzando l'acetone, da cui ci si aspetta in soluzione una miscela con  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  come prodotto principale. I primi 10mL estratti sono stati analizzati all'IR: lo spettro ottenuto (Figura 16) è di una miscela concentrata, al cui interno si possono distinguere bande caratteristiche di  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  ( $2047\text{m cm}^{-1}$  e  $2009\text{vs cm}^{-1}$ ,  $1826\text{ms cm}^{-1}$ ,  $1804\text{sh cm}^{-1}$ ) e altri segnali tipici

invece del precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  (la banda e la corrispettiva spalla a  $1966\text{s cm}^{-1}$  e  $1954\text{sh cm}^{-1}$ ).

Per favorire la formazione di cristalli che permettano di analizzarne la struttura, si utilizza il metodo della stratificazione, che prevede una lenta diffusione di un non solvente all'interno di un solvente. In particolare, il non solvente deve essere miscibile e meno denso del solvente su cui viene lentamente stratificato.

In questo caso, la soluzione in acetone è stata stratificata con esano, ma, anziché avere cristallizzazione, è stato ottenuto un precipitato polveroso amorfo che non ha fornito cristalli nemmeno in seguito ai recuperi successivi.

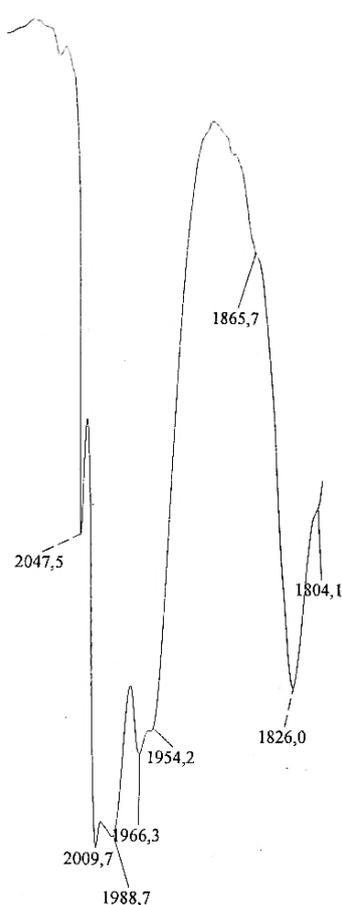


Figura 16. Spettro IR dell'estrazione in acetone.

Terminati i lavaggi in acetone, il precipitato rimasto è stato seccato ed estratto in acetonitrile. Lo spettro IR risultante (Figura 17a) mostra una miscela molto diluita dall'aspetto in parte riconducibile al cluster omometallico  $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  (Figura 17b). Per quanto le bande IR siano effettivamente simili ( $1993\text{s cm}^{-1}$ ,  $1942\text{w cm}^{-1}$ ,  $1848\text{m cm}^{-1}$ ,  $1838\text{m cm}^{-1}$  e  $1824\text{sh cm}^{-1}$

<sup>1</sup>), il fatto che non sia stato solubilizzato nell'estrazione in acetone – nonostante la sua carica negativa e la nuclearità non estremamente elevata – ha portato ad escludere che il cluster fosse effettivamente  $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$ . Di conseguenza, nel tentativo di separare la miscela per precipitazione o cristallizzazione, si è stratificata la soluzione della specie incognita. Nel caso dell'acetonitrile, si stratifica con l'etere isopropilico, che ha densità molto simile e necessita di un sottile strato di esano che ne rallenti la diffusione. Purtroppo, non è stato possibile ottenere cristalli adatti alla diffrazione a raggi X su cristallo singolo.

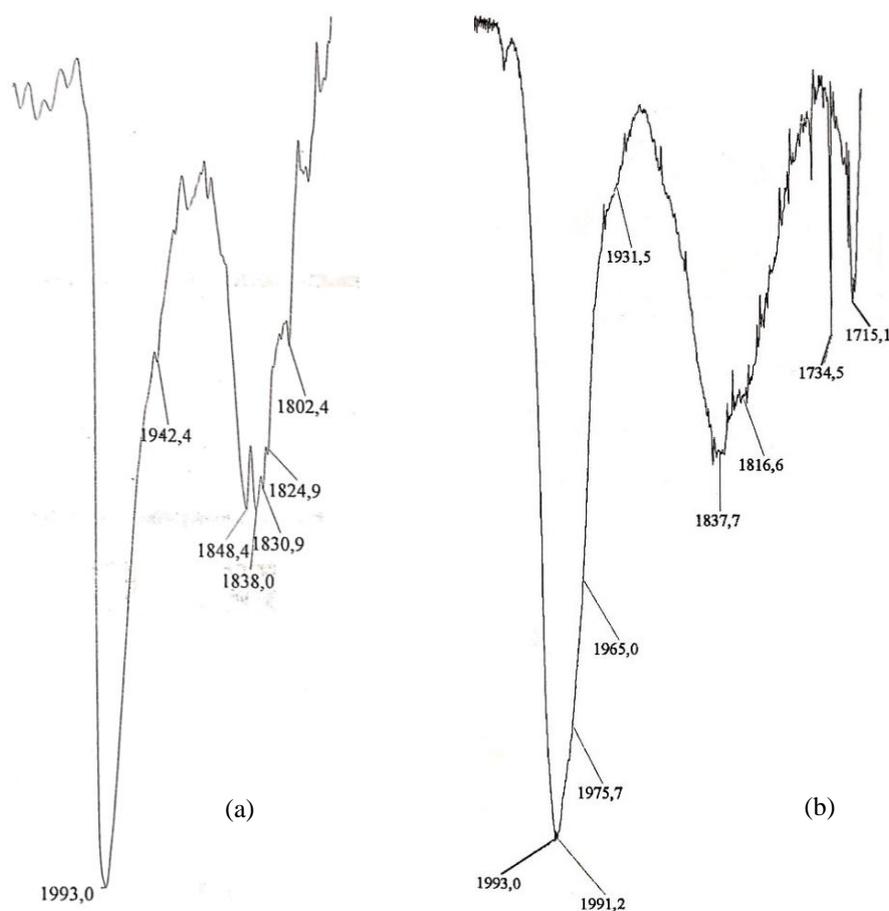


Figura 17. (a) Spettro IR della miscela incognita estratta in  $CH_3CN$  posta a confronto con (b) lo spettro IR del cluster omometallico  $[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$ .

Non avendo ottenuto nulla di rilevante, si è ipotizzato che il rapporto stechiometrico  $Rh_7:Au^+$  fosse troppo alto per favorire la formazione di cluster bimetallici ad alta nuclearità, quindi si è proseguito aumentando la quantità di oro aggiunta.

### ▪ Rapporto stechiometrico 1:2

È stata preparata una nuova soluzione concentrata di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in acetonitrile in atmosfera controllata di monossido di carbonio, alla quale è stato aggiunto  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  pari a 1:2. La reazione è rimasta ad agitare per la notte; lo spettro risultante, riportato in Figura 18, non è tanto dissimile da quello ottenuto per la reazione precedente, incluse alcune bande meno intense riconducibili al precursore non reagito ( $1772\text{w cm}^{-1}$  e  $1764\text{w cm}^{-1}$ ).

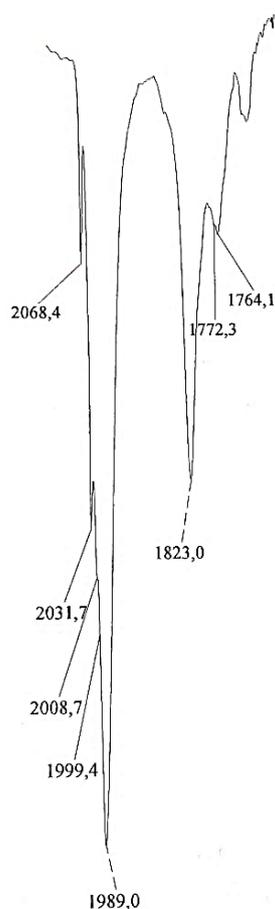


Figura 18. Spettro IR della miscela di reazione in acetonitrile.

Si è poi proceduto al work-up della reazione: come precedentemente descritto, dopo ogni step il solido è stato seccato in vuoto e, dopo aver lavato con acqua, ogni estrazione è stata analizzata alla spettroscopia IR.

Le estrazioni in etanolo e THF hanno sciolto i composti  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$  e altri sottoprodotti (probabilmente mono- o di-nucleari, che non è stato possibile isolare). Le miscele sono state comunque tenute da parte per il recupero del rodio.

L'estrazione successiva in acetone è invece più interessante: lo spettro IR (Figura 19a) ha mostrato una miscela di  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$ .

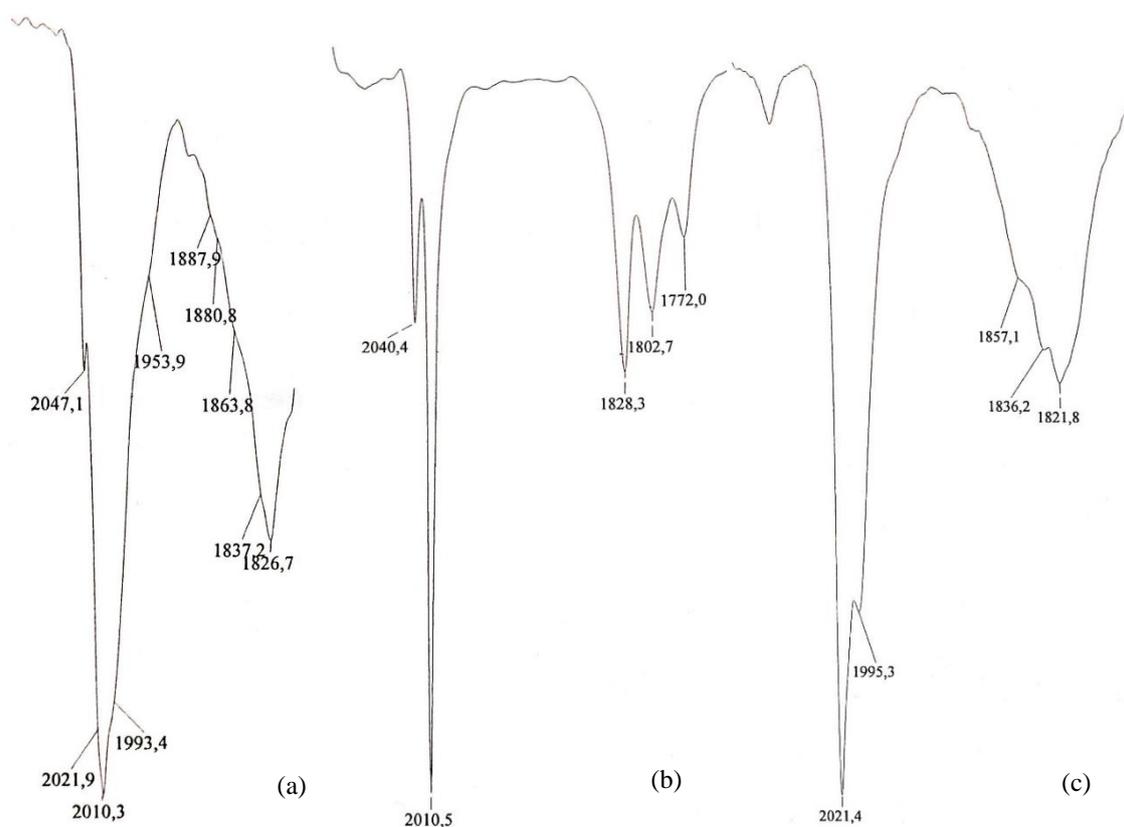


Figura 19. Spettro IR (a) dell'estrazione in acetone, (b) del cluster  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  in acetonitrile e (c) del cluster  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  sempre in acetonitrile.

Confrontando lo spettro IR della miscela ottenuta con i due spettri registrati per i cluster  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  (Figura 19b) e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  (Figura 19c), si nota la presenza di tutti i segnali caratteristici dei due cluster bimetallici, quindi si è deciso di stratificare con esano per provare a separare i composti per cristallizzazione o semplice precipitazione. Al secondo tentativo di recupero senza risultati, si è provato a isolare in soluzione  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  aggiungendo all'acetone una pari quantità di 2-propanolo, andando così ad ottenere una miscela di solvente 50/50. Si è osservata la formazione di precipitato dopo aver lasciato ad agitare per qualche minuto; la soluzione surnatante all'IR è risultata essere  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  quasi privo di impurezze (Figura 20a), mentre il precipitato separato e sciolto in acetonitrile ha dato una miscela di  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  (Figura 20b).

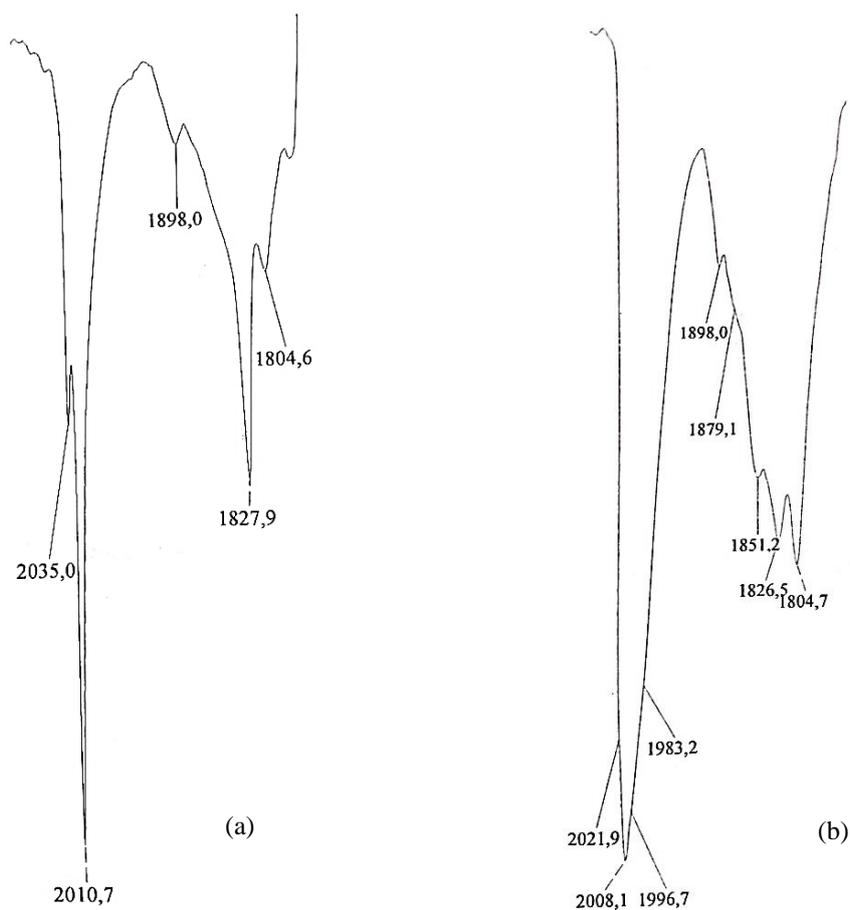


Figura 20. Spettro IR (a) della soluzione di acetone e 2-propanolo 50/50 e (b) del precipitato sciolto in acetonitrile.

Infine, si è concluso il work-up estraendo il solido rimasto sul filtro con acetonitrile. Lo spettro IR (Figura 21) presenta bande che non sono relazionabili a nessuna specie isolata dal gruppo di ricerca, perciò il prodotto incognito è stato stratificato con esano ed etere isopropilico.

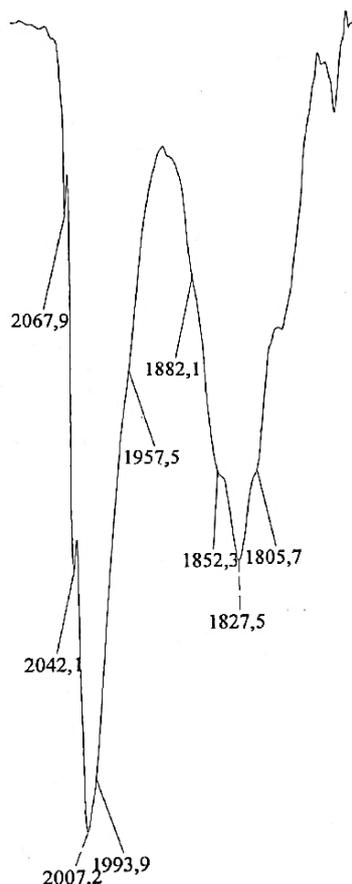


Figura 21. Spettro IR del composto incognito estratto con acetonitrile.

Al termine della diffusione del non solvente all'interno della soluzione in acetonitrile, si sono formati dei piccoli cristalli che sono stati analizzati alla diffrazione a raggi X. I dati cristallografici raccolti non erano sufficientemente accurati per determinare l'intera struttura molecolare, ma è stato possibile identificare lo scheletro metallico di un nuovo cluster bimetallico Rh-Au ad alta nuclearità:  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$  (vedi 2.7 Caratterizzazione di  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$ ). La quantità di cristalli ottenuta non è stata sufficiente per una caratterizzazione tramite spettroscopia IR. Si è tentato, quindi, di sintetizzare nuovamente il cluster partendo una quantità maggiore di reagenti, ma la stratificazione dell'estrazione in acetonitrile non ha prodotto cristalli. Questo ha portato a pensare che si tratti di un sottoprodotto che è presente in concentrazioni troppo basse da permettere una facile cristallizzazione.

A questo punto, si è alzato il rapporto stechiometrico tra  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  e  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ ; si è inoltre deciso di modificare il work-up, utilizzando la miscela di solventi acetone e 2-propanolo 50/50 nello step successivo all'estrazione in THF, dato che ha permesso una netta separazione tra i cluster  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$ .

### ▪ Rapporto stechiometrico 1:3

Alla soluzione concentrata in acetonitrile del precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  è stato aggiunto goccia a goccia  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ , sotto agitazione continua e in atmosfera controllata di CO. In questa prova, è stato studiato un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  pari a 1:3. Lo spettro IR della miscela di reazione dopo la notte è pressoché identico a quelli registrati per le altre reazioni precedentemente descritte (Figura 22). La differenza più significativa, in questo caso, è che dallo spettro IR sembra esserci in soluzione una percentuale molto minore di precursore non reagito, di cui si vede soltanto la banda di debole intensità a  $1776\text{w cm}^{-1}$ .

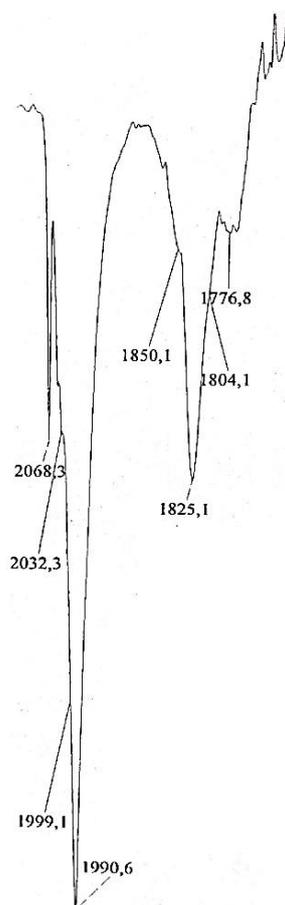


Figura 22. Spettro IR della miscela di reazione dopo una notte in agitazione costante.

Una volta seccata in vuoto la miscela di reazione e dopo aver lavato con acqua il solido, è stato eseguito il work-up. Le estrazioni con etanolo e THF anche in questo caso hanno fornito la nota miscela di composti di Rh(I) e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$  che è stata conservata. Il lavaggio successivo è stato effettuato con una combinazione 50/50 di acetone e 2-propanolo. Come si nota dalla Figura 23, si è ottenuto il  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  con piccole impurezze di

$[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$ , che sono state però facilmente separate tramite la stratificazione con esano.

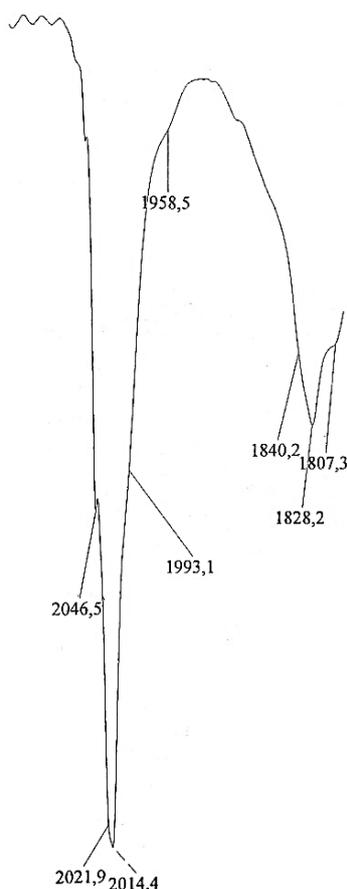


Figura 23. Spettro IR dell'estrazione con la miscela di acetone e 2-propanolo 50/50.

Dopo aver terminato i lavaggi con la miscela di solventi, il solido rimasto sul filtro è stato seccato in vuoto e si è passato all'estrazione in acetonitrile. Lo spettro IR ha segnali non attribuibili a specie note (Figura 24) e la soluzione risulta avere una buona concentrazione. Prima di stratificare con esano ed etere isopropilico, è stato preparato un campione per effettuare un'analisi alla spettrometria di massa. Non sono stati ottenuti cristalli nemmeno dopo il recupero in DMF e la stratificazione con 2-propanolo, ma all'ESI-MS è stato possibile definire la presenza del cluster  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$  precedentemente cristallizzato (vedi 2.7 Caratterizzazione  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$ ).

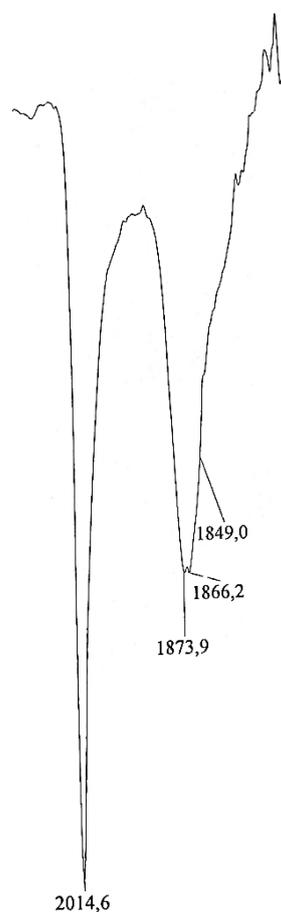


Figura 24. Spettro IR del composto incognito estratto in acetonitrile.

Successivamente, si è continuato con l'esplorazione della reattività, portando il rapporto stechiometrico tra  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  a 1:4.

#### ▪ Rapporto stechiometrico 1:4

Come precedentemente descritto, è stata preparata una soluzione concentrata in acetonitrile del precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  a cui è stato aggiunto a goccia a goccia  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ , sotto agitazione continua e in atmosfera controllata di CO. Lo spettro IR della miscela di reazione con rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  pari a 1:4 dopo la notte differisce da quelli registrati precedentemente per la presenza della banda più intensa a  $2067\text{ s cm}^{-1}$ , attribuibile al sottoprodotto  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  (Figura 25d).

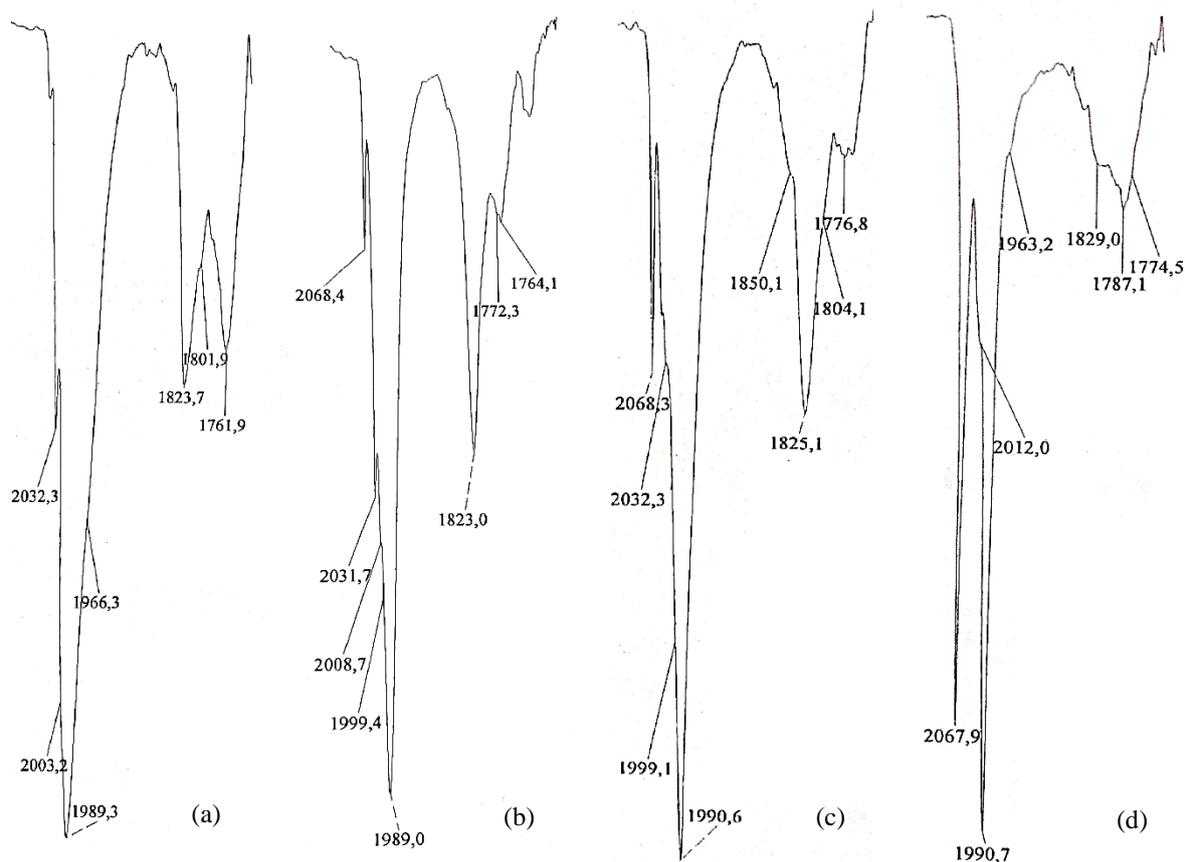


Figura 25. Spettri IR delle miscele di reazione in acetonitrile con rapporti stechiometrici  $Rh_7: Au^+$  pari (a) a 1:1, (b) a 1:2, (c) a 1:3 e (d) a 1:4, dopo aver reagito per tutta la notte.

Dopo aver seccato la miscela di reazione e aver lavato il solido con acqua per aliquote successive, si è eseguito il work-up. Le estrazioni in etanolo e THF questa volta hanno fornito miscele incognite, ma troppo diluite per essere stratificate, che quindi sono state smaltite. L'estrazione successiva con la miscela di solventi acetone e 2-propanolo ha solubilizzato  $[Rh_{10}Au(CO)_{26}]^{3-}$ , anche se in basse concentrazioni.

Il precipitato rimasto sul filtro, dopo averlo seccato, è stato estratto in acetonitrile. Come mostrato in Figura 26a, si è ottenuto uno spettro IR con segnali riconducibili al cluster  $[Rh_{19}Au_5(CO)_{40}]^{4-}$  (Figura 26b), ma con forma differente probabilmente a causa di alcune impurezze presenti.

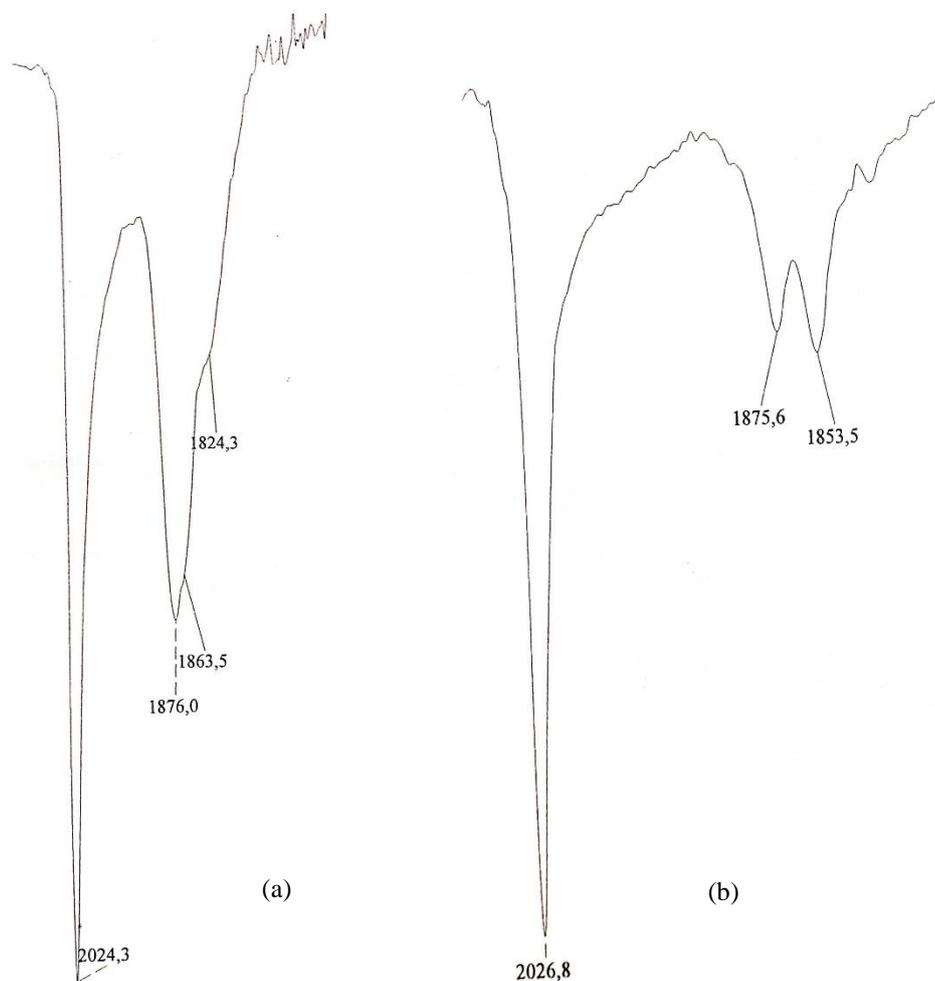


Figura 26. Spettro IR (a) dell'estrazione in acetonitrile e (b) del cluster ad alta nuclearità  $[Rh_{19}Au_5(CO)_{40}]^{4-}$ .

La concentrazione della soluzione risultante è molto buona, quindi è stata stratificata con esano ed etere isopropilico. Nonostante i recuperi successivi abbiano fornito uno spettro IR più pulito (Figura 27a), non sono stati ottenuti cristalli, ma il precipitato è stato analizzato alla spettrometria di massa per verificarne la composizione (vedi 2.8 Caratterizzazione di  $[Rh_{19}Au_5(CO)_{40}]^{4-}$ ). Inoltre, sul solido rimasto è stata effettuata un'ulteriore prova di cristallizzazione: è stato sciolto in DMF e, dopo aver verificato che fosse rimasto stabile (Figura 27b), è stato poi stratificato con una soluzione di 2-propanolo in cui precedentemente è stato sciolto del sale PPNCl, ma senza ottenere cristalli.

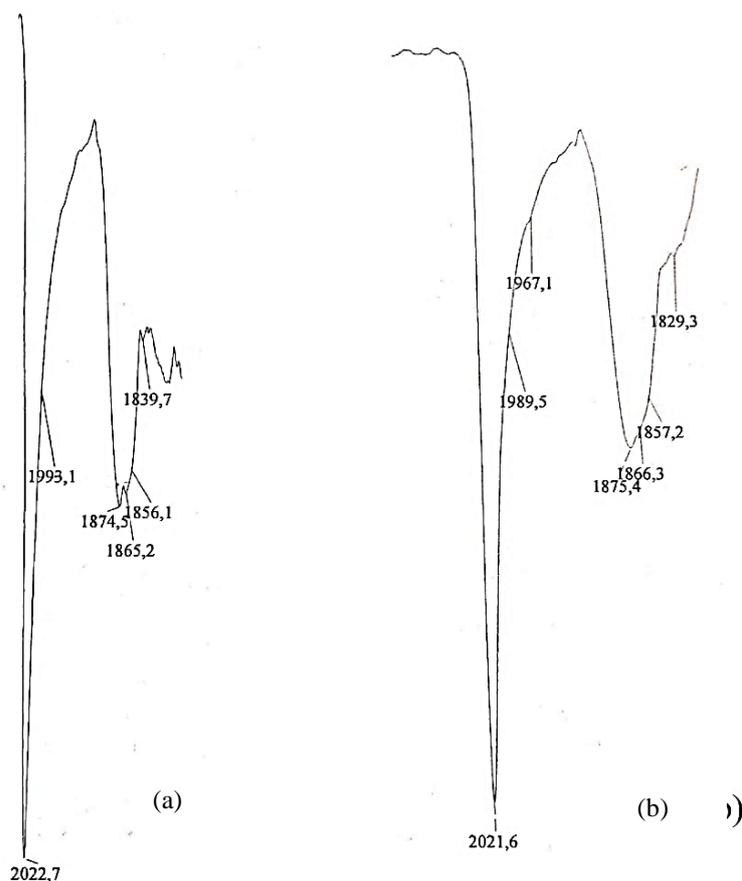


Figura 27. (a) Spettro IR del solido recuperato in acetonitrile e (b) spettro IR del precipitato recuperato successivamente e sciolto in DMF, entrambi attribuibili al cluster  $[Rh_{19}Au_5(CO)_{40}]^{4-}$ .

Dalle reazioni in acetonitrile, si è notato che il precursore  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  rimane sempre presente al termine della reazione, seppur in minime tracce. Inoltre, a livello della sola evidenza spettroscopica, è stata replicata la sintesi del cluster ad alta nuclearità  $[Rh_{19}Au_5(CO)_{40}]^{4-}$ , ma non ha prodotto cristalli analizzabili in grado di confermare questa ipotesi. Infine, si è ottenuto un nuovo cluster ad alta nuclearità, che però non ha dato altri cristalli utili per completarne la caratterizzazione strutturale.

Per esplorare ulteriormente la riproducibilità di  $[Rh_{22}Au_3(CO)_x]^{n-}$ , si è deciso di modificare la variabile del solvente, effettuando le reazioni in acetone con i medesimi rapporti stechiometrici studiati in acetonitrile.

### 2.3 $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-} + \text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ in Acetone

Come si è visto, le reazioni in acetonitrile del precursore con il sale di Au(I) risultano avere un andamento lento e incompleto; di conseguenza, se ne è approfondito il comportamento in acetone per verificare come influisca il solvente sulla reattività di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ . Le reazioni sono sempre state effettuate in atmosfera controllata di monossido di carbonio e il procedimento per il work-up è stato mantenuto invariato.

#### ▪ Rapporto stechiometrico 1:1

Alla soluzione concentrata di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  preparata in acetone, è stato aggiunto a goccia a goccia  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  disciolto in acetone, fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  pari a 1:1. La reazione è stata lasciata agitare costantemente per la notte, ottenendo uno spettro IR paragonabile a quelli delle miscele di reazione in acetonitrile (Figura 28); in questo caso però non sembra essere rimasto del precursore non reagito.

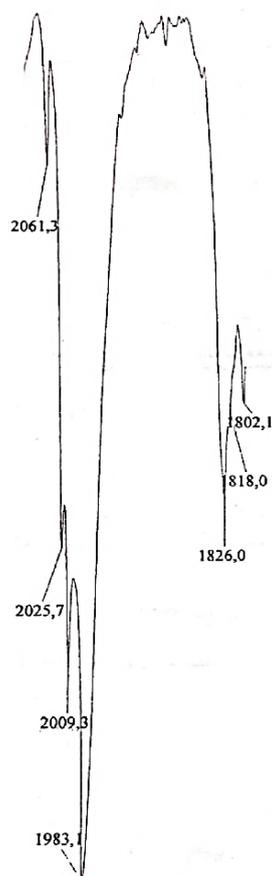


Figura 28. Spettro IR della miscela di reazione in acetone, dopo una notte.

Una volta seccata in vuoto la miscela di reazione, è stato lavato il solido ottenuto con acqua e si è proceduto con il work-up.

Dalle estrazioni in etanolo e THF, si hanno segnali tipici di  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$  ( $2045\text{vs cm}^{-1}$ ,  $2010\text{s cm}^{-1}$ ,  $1870\text{w cm}^{-1}$ ,  $1840\text{mw cm}^{-1}$  e  $1786\text{m cm}^{-1}$ ) in percentuale maggiore rispetto all'altro sottoprodotto  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ .

Il precipitato seccato in vuoto è stato poi lavato con la miscela di acetone e 2-propanolo, dalla quale è risultata una soluzione molto diluita di  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  che è stata smaltita. La concentrazione bassa di questa estrazione ha portato a tentare un lavaggio con acetone puro, che ha fornito uno spettro IR della miscela di  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  nettamente più concentrata. Questa diversità è probabilmente dovuta al fatto che i lavaggi precedenti non hanno dissolto tutti i sottoprodotti, che quindi hanno alterato la solubilità dei due cluster.

Il solido rimasto sul filtro è stato estratto in acetonitrile: lo spettro IR risultante, mostrato in Figura 29, ha alcuni segnali caratteristici del cluster  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  in soluzione con altri sottoprodotti non identificabili. Essendo diluito, si è deciso di seccare la soluzione ottenuta per conservare il prodotto.

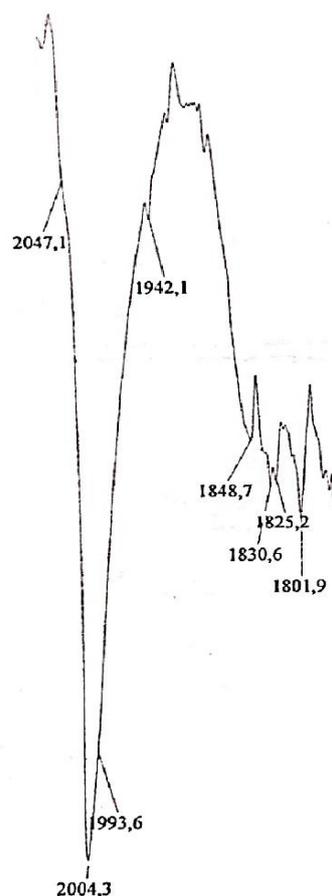


Figura 29. Spettro IR dell'estrazione in acetonitrile, riconducibile al cluster ad alta nuclearità  $[Rh_{16}Au_6(CO)_{36}]^{6-}$ .

Da questa prima reazione studiata, sembra che l'acetone permetta ai reagenti di trasformarsi totalmente, dato che non sono state rilevate tracce del precursore  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  né nella miscela di reazione prima del work-up, né nelle estrazioni successive. Questi primi risultati si possono spiegare ricordando che l'acetonitrile può coordinare competitivamente il nucleo metallico al posto del monossido di carbonio <sup>[33]</sup> e, quindi, si è ipotizzato che possa interferire con la reazione tra il precursore e il sale di Au(I).

Inoltre, come osservato in acetonitrile, il prodotto incognito sembra essere rilevabile soltanto in presenza di un eccesso di oro; quindi, per tentare di ottenere questa specie in quantità maggiori, si è continuato lo studio della reattività del cluster di rodio, alzando i rapporti stechiometrici  $Au^+:Rh_7$ .

#### ▪ Rapporto stechiometrico 1:2

È stato applicato lo stesso procedimento descritto in precedenza per esplorare la reattività del precursore  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  in acetone con un rapporto stechiometrico  $Rh_7:Au^+$  pari a 1:2. Dopo

aver lasciato agitare la miscela di reazione per la notte, è stato ottenuto uno spettro IR analogo a quanto registrato per le altre reazioni; quindi, si è seccata la soluzione ed è stato lavato il solido con acqua prima di iniziare il work-up.

Come atteso, le estrazioni in etanolo e THF hanno sciolto i sottoprodotti identificabili in  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$ , che sono stati tenuti da parte per le prove di recupero del rodio. Dato che nel work-up della reazione precedente la miscela di solventi acetone e 2-propanolo non ha dato risultati apprezzabili, per verificare che fosse una soluzione valida per la separazione dei cluster  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  anche nelle reazioni condotte in acetone, si è deciso di procedere in modo leggermente diverso: è stata effettuata un'estrazione con solo acetone a cui poi è stata addizionata una quantità pari di 2-propanolo. All'aggiunta del secondo solvente, è stata osservata la formazione di un precipitato che è stato poi separato, seccato e disciolto in acetonitrile. In Figura 30, sono messi a confronto gli spettri IR della soluzione estratta inizialmente in acetone (riconducibile alla miscela dei due cluster carbonilici), del liquido surnatante analizzato dopo l'aggiunta del 2-propanolo e del precipitato risultante sciolto in acetonitrile.

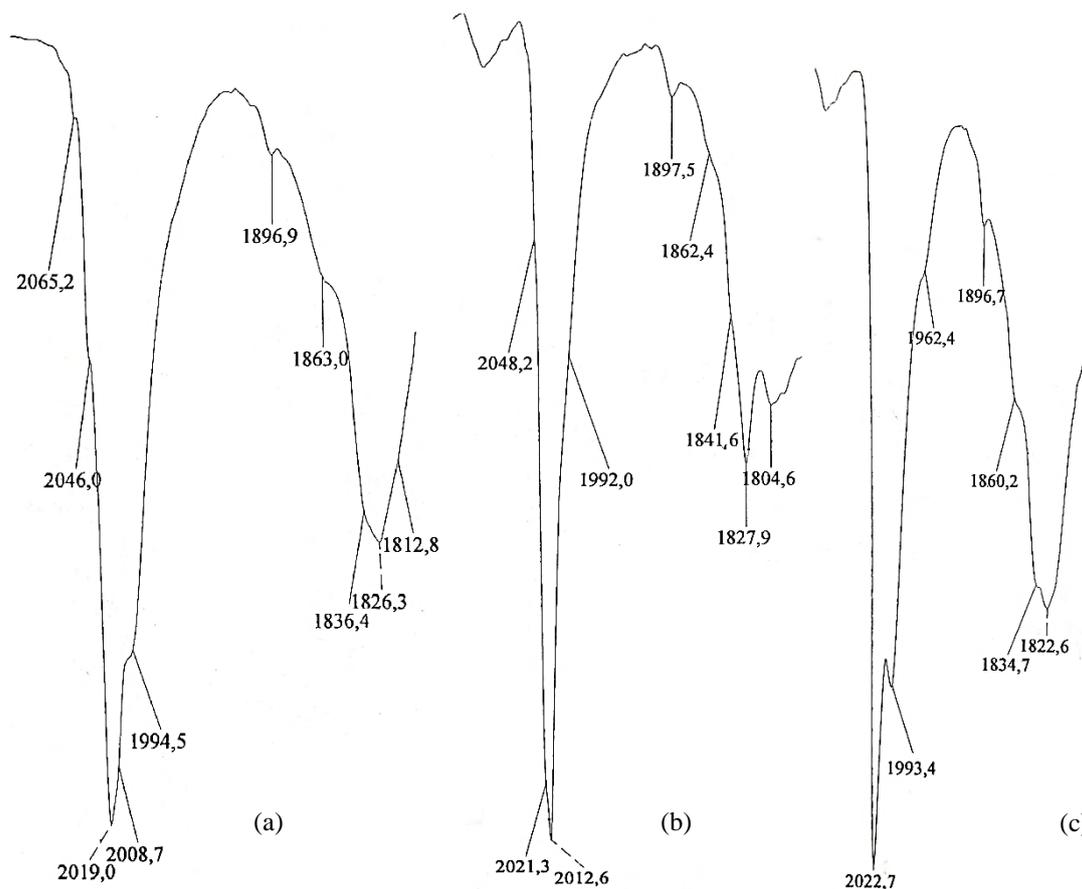


Figura 30. Spettri IR (a) dell'estrazione in acetone, (b) della soluzione ottenuta con aggiunta di 2-propanolo in uguale quantità e (c) del precipitato formato, sciolto in acetonitrile.

Per quanto riguarda le due soluzioni a confronto, si è notato un cambiamento nella forma dello spettro IR e nei segnali principali: in particolare, con l'aggiunzione del 2-propanolo è stata osservata l'attenuazione delle bande riconducibili a  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4+}$ . Di conseguenza, si è dedotto che parte del cluster, inizialmente in soluzione con  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$ , fosse stato separato per precipitazione: l'ipotesi è stata confermata dallo spettro IR del solido formatosi disciolto in acetonitrile (Figura 30c), che presenta i segnali caratteristici del cluster bimetallico  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4+}$ , praticamente insolubile nella miscela 50/50 di acetone e 2-propanolo ( $2022\text{vs cm}^{-1}$  e  $1993\text{s cm}^{-1}$ ,  $1822\text{m cm}^{-1}$ ,  $1834\text{m cm}^{-1}$  e  $1860\text{w cm}^{-1}$ ).

$[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4+}$  ottenuto è stato stratificato con esano ed etere isopropilico per eliminare le piccole impurezze presenti, prima di essere seccato e conservato come polvere sotto atmosfera di CO.

Infine, si è concluso il work-up della reazione con l'estrazione in acetonitrile, in cui si è ottenuto lo spettro IR di un composto incognito ad alta nuclearità (Figura 31). La soluzione è stata stratificata con esano ed etere isopropilico senza successo, prima di essere recuperata

anche in DMF e stratificata con 2-propanolo, ma anche in questo caso non sono stati ottenuti cristalli.

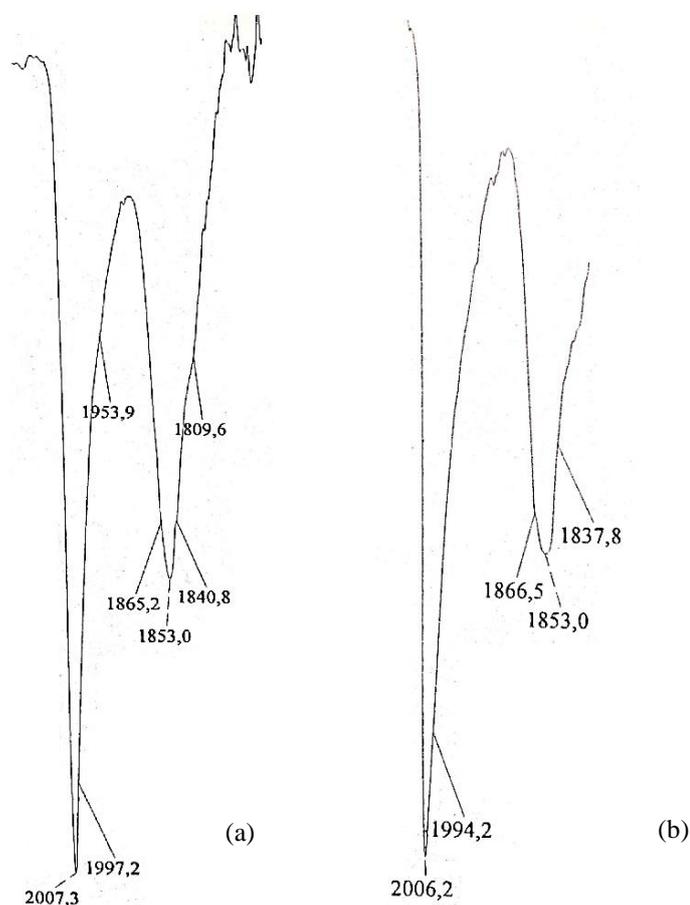


Figura 31. Spettro IR (a) dell'estrazione in acetonitrile e (b) del successivo recupero in DMF. Entrambi sono coerenti con gli spettri IR del composto incognito isolato nelle reazioni con  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### ▪ Rapporto stechiometrico 1:3

Alzando il rapporto stechiometrico tra i reagenti  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  e  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  fino ad arrivare a 3:1, la miscela è stata fatta reagire come descritto fino ad ora. Lo spettro IR dopo la notte, registrato prima di seccare in vuoto la soluzione e procedere al work-up, è paragonabile a quanto ottenuto nelle precedenti due reazioni in acetone. Anche in questo caso non risultano rilevabili le bande relative al precursore, quindi la reazione è stata considerata completa.

Dopo aver lavato con acqua il solido ottenuto, sono state eseguite le estrazioni in etanolo e THF, che hanno fornito sempre una miscela priva di impurezze e concentrata dei sottoprodotti  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$ .

Si è continuato poi con l'estrazione in acetone e 2-propanolo, che ha portato ad una buona separazione tra i cluster  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$ , soprattutto nei recuperi successivi alla prima stratificazione con esano: confrontando i diversi spettri IR in Figura 32, si nota che la stratificazione non porti alla cristallizzazione di nessuna delle due specie, ma piuttosto ne permetta la separazione, arrivando all'ultimo recupero in acetonitrile con una soluzione di solo  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$ .

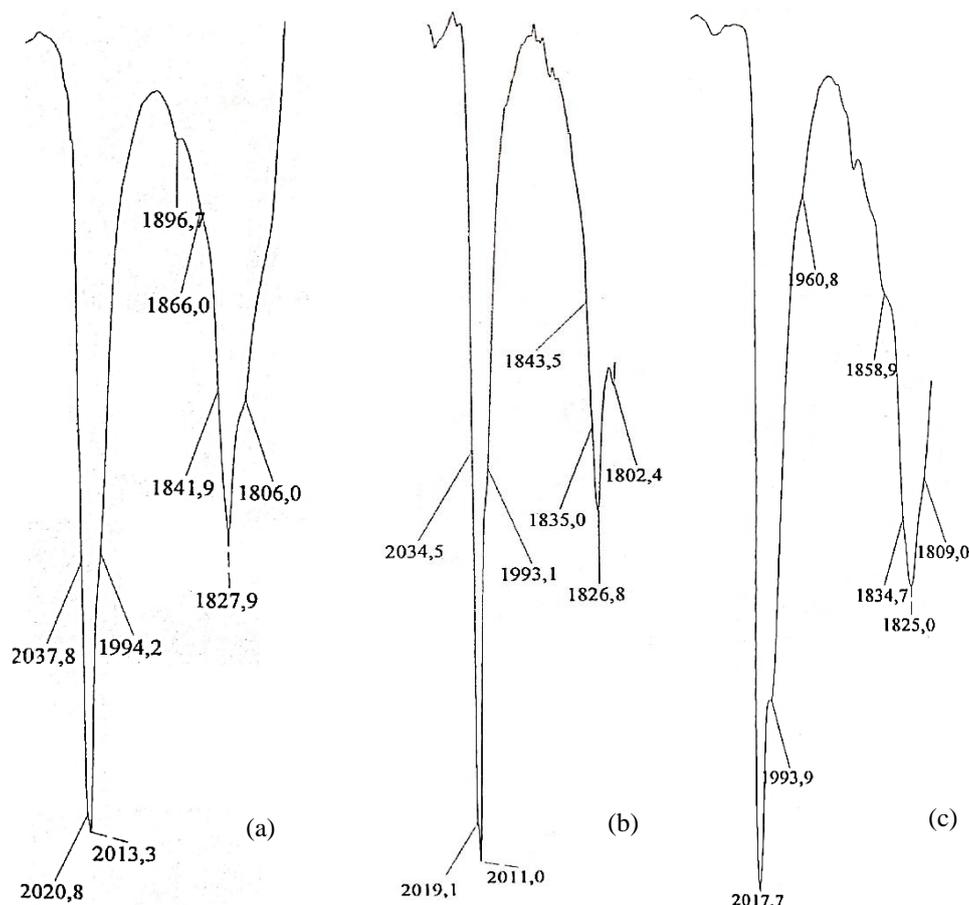


Figura 32. Spettri IR (a) dell'estrazione in miscela di solventi, (b) del recupero in acetone e (c) del recupero finale in acetonitrile.

Infine, quanto rimasto sul filtro è stato estratto con acetonitrile, in cui si è presentato nuovamente lo spettro IR del composto incognito (Figura 33).

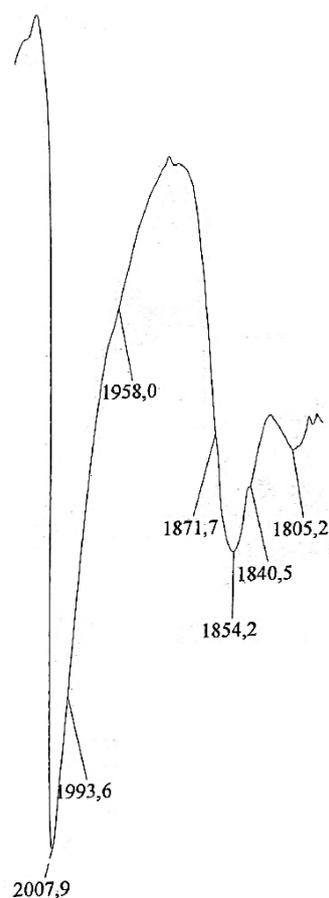


Figura 33. Spettro IR del composto incognito estratto in acetonitrile.

La soluzione è stata stratificata con esano ed etere isopropilico, ma non sono stati ottenuti cristalli nemmeno nei recuperi successivi.

Interessante è il comportamento alla precipitazione del composto incognito: a differenza di altri cluster che, durante la stratificazione, precipitano in un solido polveroso, questo si separa formando un velo sottile paragonabile nell'aspetto a un polimero.

Siccome si è continuato ad avere la formazione di questo composto incognito nelle diverse reazioni che, però, non è stato in grado di cristallizzare in queste condizioni, né in acetonitrile né in DMF, si è deciso di raccogliere le aliquote di composto ottenuto fino ad ora per effettuare delle prove di cambio catione, con lo scopo di fornire al cluster un controione in grado di produrre un impaccamento ionico più efficace in fase cristallina.

#### ▪ Rapporto stechiometrico 1:4

Per concludere lo studio della reattività del precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in presenza di  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  utilizzando come solvente di reazione l'acetone, si è portato il rapporto

stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  a 1:4. Il modus operandi è il medesimo già descritto e lo spettro IR dopo una notte di agitazione è identico ai precedenti.

Una volta seccata in vuoto la miscela di reazione e dopo aver lavato il solido ottenuto con acqua, sono state effettuate le prime estrazioni del work-up: come ci si aspettava, etanolo e THF hanno disciolto i sottoprodotti di Rh(I) e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$ .

Dal successivo lavaggio con acetone è risultato il cluster bimetallico  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  senza tracce rilevabili di  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$ . Per evitare di avere nell'ultima estrazione in acetonitrile il composto incognito in miscela con il cluster bimetallico già noto, è stato effettuato un ulteriore lavaggio con i solventi acetone e 2-propanolo in miscela 50/50, che però non ha estratto, come previsto, nessun sottoprodotto. Infine, si è terminato il work-up con l'estrazione in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , da cui è risultato uno spettro IR attribuibile alla specie incognita (Figura 34), ma che vede una forma differente delle bande nella zona dei carbonili a ponte.

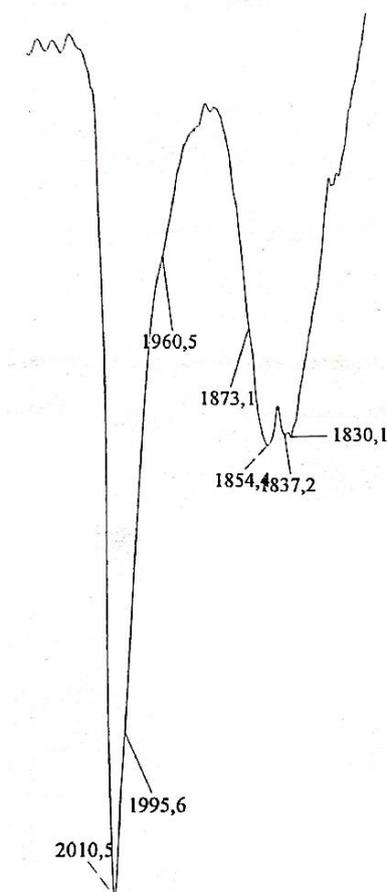


Figura 34. Spettro IR dell'incognito estratto in acetonitrile.

La stratificazione con esano ed etere isopropilico non ha portato alla formazione di nessun cristallo. Il precipitato ottenuto è stato poi recuperato in DMF e stratificato con una soluzione di 2-propanolo in cui è stato disciolto il sale PPnCl, nel tentativo di favorirne la cristallizzazione. Anche in questo caso, però, non sono stati ottenuti cristalli adatti alla diffrazione a raggi X.

Siccome in queste condizioni è stato ottenuto il nuovo composto incognito in buona concentrazione, si è deciso di replicare la reazione utilizzando il precursore come sale di TBA<sup>+</sup>. La ragione principale sta nel fatto che si ipotizza di avere un composto ad alta nuclearità, che potrebbe cristallizzare meglio con un catione a più lunga catena rispetto al TEA<sup>+</sup>; infatti, il TBA<sup>+</sup> ha una mobilità migliore che può aiutare a impaccare la struttura metallica del cluster.

Alla soluzione concentrata in acetone del precursore [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>][TBA]<sub>3</sub> è stato aggiunto goccia a goccia Au(Et<sub>2</sub>S)Cl fino a raggiungere il rapporto stechiometrico Rh<sub>7</sub>:Au<sup>+</sup> pari a 1:4. Lo spettro IR a fine reazione è coerente con quanto ottenuto precedentemente utilizzando [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>][TEA]<sub>3</sub>.

Dopo aver seccato la miscela di reazione e aver lavato con acqua il solido ottenuto, si è eseguito il work-up: le estrazioni con etanolo e THF mostrano la formazione dei sottoprodotti di Rh(I) e del cluster [Rh<sub>5</sub>(CO)<sub>15</sub>]<sup>-</sup>, mentre il lavaggio con la miscela di solventi acetone e 2-propanolo ha estratto in bassa concentrazione il cluster [Rh<sub>10</sub>Au(CO)<sub>26</sub>]<sup>3-</sup>.

L'ultima estrazione in acetonitrile (Figura 35) ha confermato la presenza di un composto incognito praticamente privo di impurezze, che però ha uno spettro IR differente da quello cercato: in particolare, si ha uno spostamento notevole del segnale nella zona dei carbonili terminali, che passa da 2010s cm<sup>-1</sup> a 2022s cm<sup>-1</sup>, mentre mantiene costante sia la spalla a 1990sh cm<sup>-1</sup>, sia la regione dei carbonili a ponte che vede due segnali a 1856m cm<sup>-1</sup> e 1827m cm<sup>-1</sup> con una spalla a 1873sh cm<sup>-1</sup>.

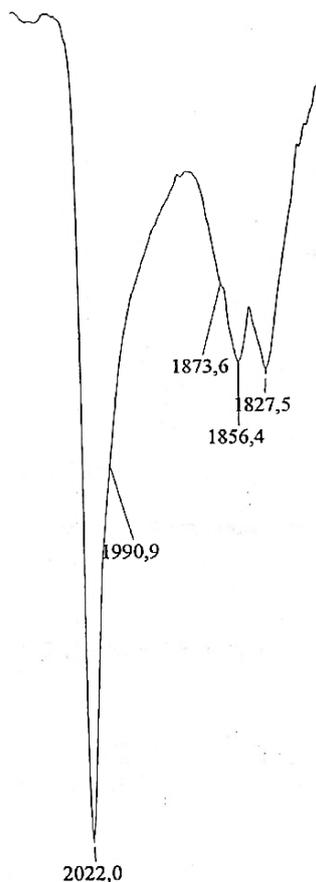


Figura 35. Spettro IR dell'estrazione in acetonitrile della reazione con  $[Rh_7(CO)_{16}][TBA]_3$  e il sale di Au(I) in rapporto stechiometrico 1:4.

In ogni caso, la soluzione estratta con un'ottima concentrazione è stata stratificata con esano ed etere isopropilico. Nonostante i recuperi in diversi solventi in cui il nuovo composto è risultato stabile, non si è osservata la formazione di cristalli. Come ultimo tentativo, è stata effettuata una prova di riduzione sciogliendo il composto incognito in DMF: vi è stata aggiunta una soluzione di naftalene goccia a goccia e l'andamento della reazione è stato monitorato tramite spettroscopia IR (Figura 36).

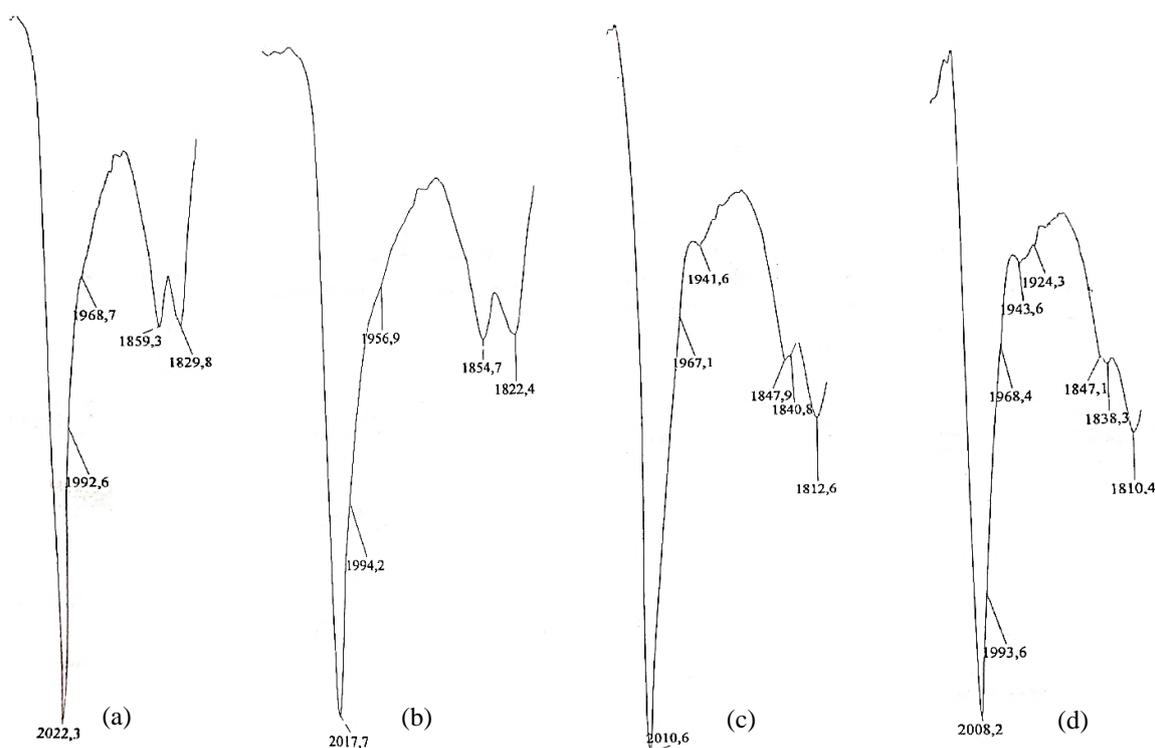


Figura 36. Step monitorati della riduzione del composto incognito con una soluzione di naftalene e sodio metallico. Spettro IR (a) della specie iniziale in DMF, (b) dopo aver aggiunto 2 gocce della soluzione riducente, (c) dopo altre 3 gocce e (d) della soluzione risultante che è stata poi stratificata con 2-propanolo.

È evidente un abbassamento delle bande sia nella regione dei carbonili terminali che in quella dei CO a ponte, coerente con le aggiunte successive della soluzione riducente. Sono state concluse le aggiunte quando si è notata una diluizione della concentrazione della soluzione; per evitare che si formasse del precipitato, la soluzione in DMF del composto ridotto è stata stratificata con 2-propanolo. Anche questo tentativo, però, non ha favorito la cristallizzazione della specie incognita.

Utilizzando l'acetone come solvente si nota che il precursore  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  riesce a reagire completamente con il sale di Au(I), al contrario di quanto accade nelle reazioni in acetonitrile. Però, il solvente sembra influire solo parzialmente sulla formazione dei prodotti: mentre è stata confermata la presenza in buona concentrazione dei sottoprodotti  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$ , la resa dei diversi cluster a media e alta nuclearità (quali  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$ ,  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$ ) varia molto da reazione a reazione. Invece, in acetone si ripropone in modo abbastanza costante il composto incognito, che però non ha dato altri cristalli analizzabili. Di conseguenza, sono state raccolte le aliquote per procedere con diverse prove di metatesi nel tentativo di promuoverne la cristallizzazione.

## 2.4 Prove chimiche sul composto incognito

Nelle reazioni tra  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  e il sale di Au(I) in eccesso descritte in acetonitrile e in acetone, si è formata una specie incognita che non ha fornito cristalli analizzabili alla diffrazione a raggi X, nonostante la stratificazione e il recupero in diversi solventi. Per facilitare la cristallizzazione del composto in modo da studiarne la struttura, sono state raccolte diverse aliquote disciolte in DMF e sottoposte a metatesi. In particolare, è stato preso in considerazione sia un catione con una catena alifatica più corta, il tetrametilammonio ( $\text{TMA}^+$ ), che un catione con un ingombro sterico maggiore, il benzil-trimetilammonio ( $\text{TMBA}^+$ ).

In entrambi i casi, è stata preparata una soluzione acquosa satura del cloruro di ammonio di interesse che è stata aggiunta a goccia a goccia al composto incognito sciolto in DMF. Per questa operazione è importante mantenere un'agitazione vigorosa per favorire lo scambio dei due cationi. La precipitazione si considera completa quando si ha una soluzione surnatante incolore; a questo punto, si filtra il solido ottenuto e si effettua un work-up veloce seguendo il medesimo procedimento descritto per il work-up delle reazioni, per eliminare eventuali impurezze.

La prima parte delle aliquote raccolte in DMF (Figura 37a) è stata sottoposta a metatesi aggiungendo a goccia a goccia una soluzione acquosa satura di  $\text{TMACl}$ . Dopo aver filtrato il precipitato ottenuto, si è effettuato un lavaggio con acqua per eliminare tutti i sali inorganici formati durante lo scambio dei cationi e si è seccato il solido in alto vuoto. I successivi lavaggi con etanolo, con THF e con la miscela di acetone e 2-propanolo non hanno estratto nessun sottoprodotto o impurezza, quindi è stata eseguita l'ultima estrazione in acetonitrile. Lo spettro IR della specie incognita con catione  $\text{TMA}^+$  (Figura 37b) presenta le stesse bande del composto di partenza, con una piccola differenza nella forma dei segnali nella regione dei carbonili a ponte.

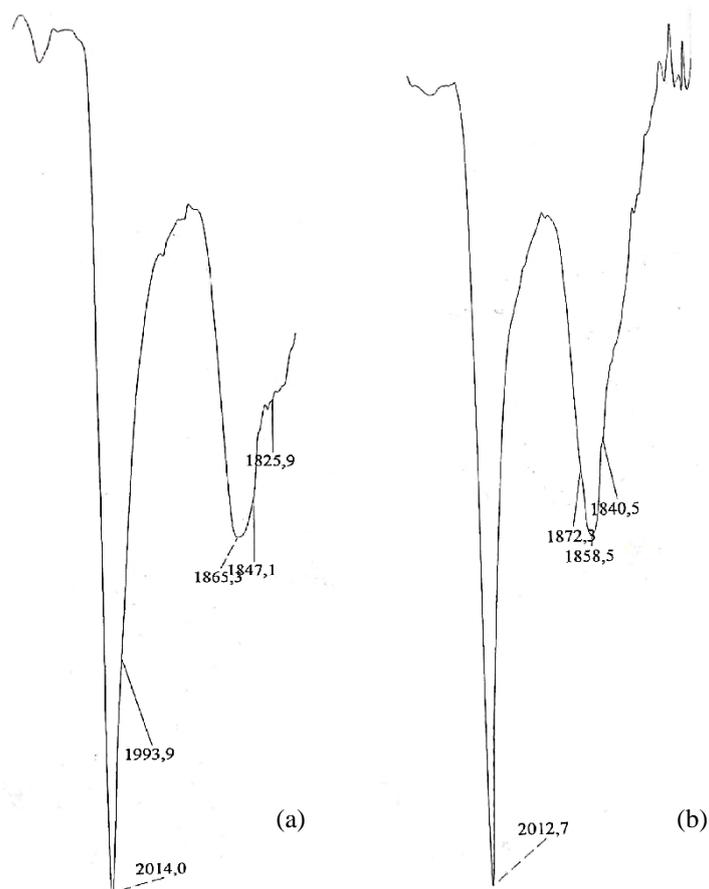


Figura 37. Spettri IR del composto incognito (a) in DMF precedente alla metatesi e (b) in acetonitrile con catione TMA<sup>+</sup>.

La soluzione in acetonitrile è stata stratificata con esano ed etere isopropilico, ma nonostante i recuperi successivi, non sono stati ottenuti cristalli.

La seconda parte delle aliquote raccolte in DMF (Figura 38a) è stata invece sottoposta a metatesi aggiungendo una soluzione acquosa satura di TMBACl. Anche in questo caso, il precipitato filtrato è stato lavato con acqua e sottoposto a un veloce work-up: le estrazioni in etanolo e THF hanno fornito soluzioni incolore, mentre dallo spettro IR della miscela acetone e 2-propanolo si è osservato il cluster  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  anche se in concentrazione molto bassa. Il composto incognito è stato sciolto completamente nell'estrazione in acetonitrile (Figura 38b).

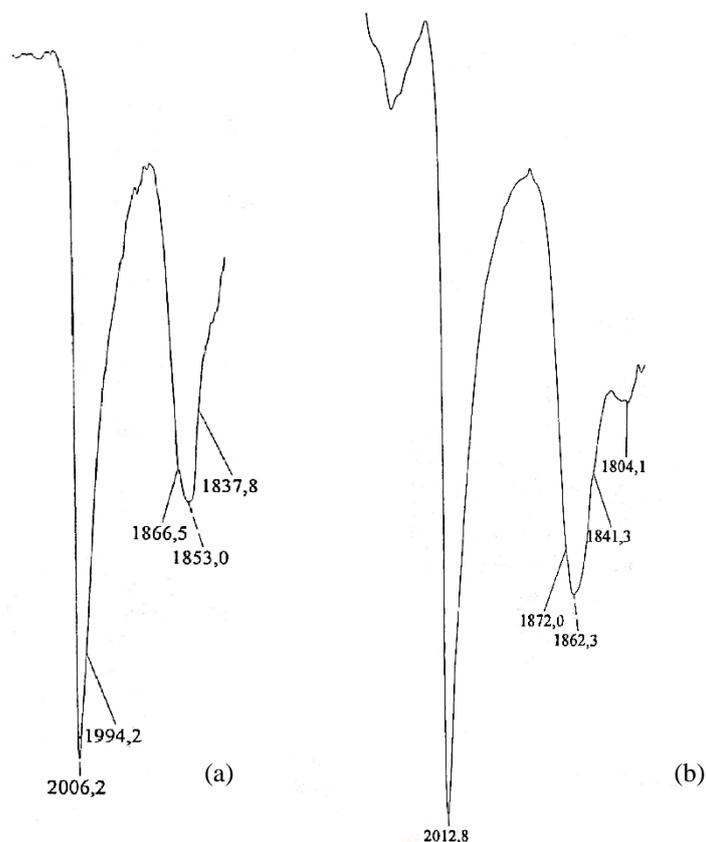


Figura 38. Spettri IR del composto incognito (a) sciolto in DMF prima della metatesi, e (b) risultante dall'estrazione in acetonitrile.

La soluzione è stata stratificata con esano ed etere isopropilico, ma senza ottenere cristalli nemmeno nei recuperi successivi. Il composto incognito è risultato stabile ed è stato sottoposto a una prova di protonazione, nel tentativo di modificarne la carica e quindi favorirne la cristallizzazione.

Una soluzione in acetonitrile contenente  $\text{HBF}_4$  è stata aggiunta a goccia a goccia al composto incognito disciolto sempre in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Figura 39a), monitorando ogni variazione tramite spettroscopia IR. Dopo le prime gocce di acido, si è osservato un innalzamento delle bande sia nella regione dei carbonili terminali che in quella dei carbonili a ponte (Figura 39b), mentre la forma dello spettro IR è rimasta praticamente invariata. In seguito a due ulteriori aggiunte non si sono osservate variazioni sostanziali (Figura 39c), quindi si è lasciato in agitazione per circa due ore per verificare che la specie fosse effettivamente stabile. Trascorso questo lasso di tempo, si è notato un leggero allargamento nella forma dei segnali nella zona dei carbonili a ponte con la comparsa di bande meno intense a  $1837\text{w cm}^{-1}$  e  $1804\text{w cm}^{-1}$  (Figura 39d); il nuovo composto si è stratificato con esano ed etere isopropilico. Nonostante i

recuperi successivi in solventi differenti – che hanno comunque confermato la stabilità del composto incognito – non sono stati ottenuti cristalli.

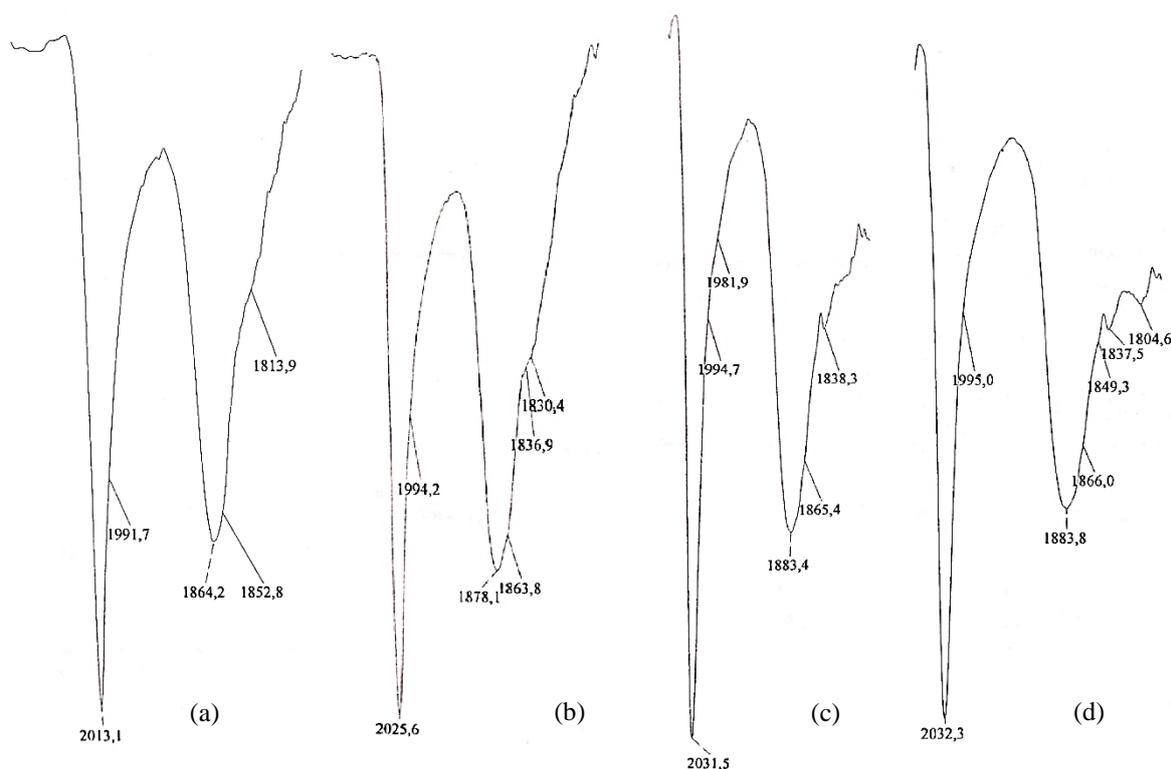


Figura 39. Spettri IR (a) del composto incognito sciolto in acetonitrile; (b) dopo la prima aggiunta di HBF<sub>4</sub>; (c) dopo l'ultima aggiunta di acido e (d) della soluzione stratificata trascorse due ore dall'ultima aggiunta di HBF<sub>4</sub>.

## 2.5 [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>3-</sup> + Au(Et<sub>2</sub>S)Cl in THF

Una volta esaurito lo studio della reattività del precursore [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>3-</sup> in acetonitrile e in acetone, sono stati scelti i rapporti stechiometrici Rh<sub>7</sub>:Au<sup>+</sup> che hanno fornito i risultati migliori per continuare l'esplorazione in THF. In particolare, sono stati studiati i rapporti stechiometrici che vedono Au(Et<sub>2</sub>S)Cl in eccesso rispetto al cluster di rodio di partenza, quali 1:2 e 1:4.

### ▪ Rapporto stechiometrico 1:2

Siccome [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>3-</sup> come sale di TEA<sup>+</sup> è praticamente insolubile in THF, per permettere una completa dissoluzione del precursore è stata preparata una soluzione di [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>][TBA]<sub>3</sub>, a cui è stato poi aggiunto Au(Et<sub>2</sub>S)Cl disciolto in THF, fino ad avere un rapporto stechiometrico Rh<sub>7</sub>:Au<sup>+</sup> pari a 1:2. La reazione è avvenuta in atmosfera controllata di

monossido di carbonio e il suo andamento è stato monitorato tramite spettroscopia IR. Come accaduto per le reazioni in acetonitrile e in acetone, la miscela è rimasta in agitazione per una notte; lo spettro IR registrato il mattino dopo presenta delle bande nella regione dei carbonili terminali più intense rispetto a quanto osservato nelle reazioni precedenti (Figura 40), mentre rimane invariato per quanto riguarda la zona dei carbonili a ponte.

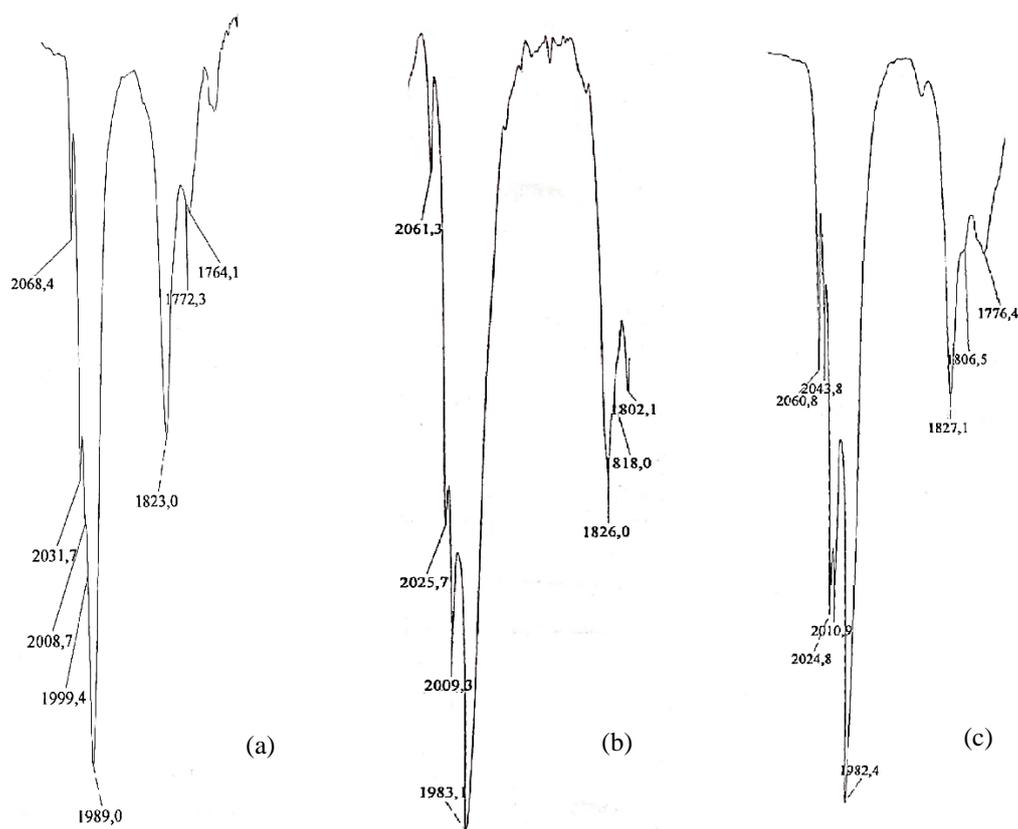


Figura 40. Spettri IR trascorsa una notte delle reazioni (a) in acetonitrile, (b) in acetone e (c) in THF.

Al termine della reazione in THF ci si aspetta un precipitato da separare ed estrarre in acetone (da cui dovrebbe risultare un cluster ad alta nuclearità), mentre la soluzione surnatante viene evaporata in alto vuoto prima di procedere al work-up, che segue un procedimento diverso rispetto a quanto descritto in precedenza. Mentre rimangono invariati il lavaggio con acqua per eliminare i sali inorganici e la successiva estrazione in etanolo per sciogliere i sottoprodotti a bassa nuclearità, si inserisce uno step di lavaggio con diclorometano, che estrae i cluster a media nuclearità e intermedia carica negativa. Infine, l'ultima estrazione vede l'utilizzo del THF, ma non sempre si rende necessaria.

Lo spettro IR del precipitato separato dalla miscela di reazione presenta segnali facilmente riconducibili al cluster  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ , quali  $2001\text{s cm}^{-1}$  e  $1984\text{ms cm}^{-1}$  e  $1802\text{m cm}^{-1}$ . L'estrazione in acetone è stata evaporata in alto vuoto al fine di conservare il prodotto in atmosfera di CO.

Dopo aver seccato la miscela di reazione e lavato con acqua il solido residuo, si è iniziato il work-up con l'estrazione in etanolo, che ha confermato la presenza di  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$  come sottoprodotti costanti. Lo spettro IR della successiva estrazione in diclorometano vede una soluzione di  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  con diverse impurezze, che sono state però separate dal cluster attraverso la stratificazione con pentano. Infine, data la presenza di una piccola quantità di solido rimasto sul filtro, si è tentato un lavaggio con THF che però ha dato una soluzione incolore.

Con rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  pari a 1:2, è stata effettuata un'altra reazione in THF utilizzando il precursore coordinato dal catione  $\text{TPA}^+$ . In questo caso, non si ha una solubilità completa, ma si è voluto verificare se la reazione fosse in grado ugualmente di procedere o meno.

Alla sospensione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{TPA}]_3$  in THF è stata aggiunta la soluzione di  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  seguendo lo stesso procedimento effettuato per le altre reazioni. Nonostante lo spettro IR della miscela surnatante dopo una notte fosse simile a quello registrato per la reazione con  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{TBA}]_3$ , il work-up ha fornito risultati differenti. Innanzitutto, il precipitato estratto in acetone è risultato essere una miscela di  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  e  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  non reagito, mentre solo una piccola quantità di solido estratto successivamente in acetonitrile ha dato il cluster  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ . Per quanto riguarda invece le estrazioni in etanolo, diclorometano e THF, si hanno in grandi quantità soltanto i sottoprodotti di Rh(I) e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$ , che sono stati quindi tenuti da parte per il recupero del rodio.

Siccome la reazione con  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{TPA}]_3$  non ha fornito i risultati sperati, si è continuato lo studio della reattività in THF con il precursore coordinato dal catione  $\text{TBA}^+$ , che invece è risultato essere nettamente più solubile.

#### ▪ Rapporto stechiometrico 1:4

Il sale di Au(I) è stato aggiunto in eccesso al reagente di partenza  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{TBA}]_3$  fino ad avere un rapporto stechiometrico pari a 1:4. Lo spettro IR registrato dopo una notte di reazione è coerente con quanto ottenuto in precedenza; inoltre, si è osservata la formazione di

precipitato che è stato separato, seccato ed estratto in acetone, risultando essere  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ .

La miscela di reazione seccata in alto vuoto è stata lavata con acqua prima di procedere al work-up. Come atteso, dall'estrazione in etanolo sono stati sciolti i sottoprodotti di Rh(I) e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$  in miscela, che di nuovo sono stati raccolti per il successivo recupero del rodio. Inoltre, il lavaggio successivo in diclorometano ha estratto il cluster a media nuclearità  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  in quantità maggiori, ma comunque in miscela con altre impurezze che sono state separate tramite stratificazione con pentano. In questo caso, è stato necessario effettuare un lavaggio con THF che ha estratto  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  (seppur molto diluito) in miscela con  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  (che probabilmente non è stato estratto completamente in diclorometano). Dato che il cluster  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  in presenza di un agente ossidante a base di oro reagisce formando  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$ , è possibile che l'eccesso di  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  aggiunto abbia favorito questa reazione di ossidazione.

In nessuna delle reazioni studiate in THF è stato ottenuto il composto incognito che invece sembra essere costante nelle reazioni in acetonitrile e in acetone. Questo può essere spiegato ipotizzando che il cluster ad alta nuclearità incognito si formi nella miscela di reazione successivamente a  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$ : essendo questo composto insolubile in THF, si allontana dall'ambiente di reazione per precipitazione, impedendo eventuali trasformazioni ulteriori.

## 2.6 Recupero del rodio a partire da prodotti ossidati

I sottoprodotti ossidati delle varie reazioni sono stati raccolti per recuperare il rodio in quanto metallo prezioso molto costoso.  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$  sono stati estratti sia in etanolo che in THF, quindi le diverse miscele sono state unite e successivamente, tramite evaporazione in alto vuoto, è stato allontanato dalla soluzione il THF, solvente più bassobollente. In questo modo, è stata ottenuta una sospensione a cui è stato aggiunto un eccesso di KOH non pesato; all'interno della miscela di reazione in agitazione vigorosa è stata mantenuta una leggera sovrappressione di monossido di carbonio per l'intera notte. Il mattino seguente, è stata osservata la formazione di un precipitato che è stato separato, seccato ed estratto in acetone: lo spettro IR registrato (Figura 41c) non è riconducibile a nessuna specie nota, ma risulta essere un cluster ridotto di rodio con una carica compresa tra quella di  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]^{2-}$  e  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ . Una volta stratificato con esano, sono stati ottenuti cristalli di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  (Figura 41d) La soluzione surnatante invece risulta essere rodato,  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$  (Figura 41a), che è la specie di rodio più ridotta.

Si tratta di un risultato importante, poiché, partendo da specie ossidate di rodio, sono stati ottenuti due composti più ridotti, riutilizzabili come precursori di altre reazioni. Infatti, il cluster  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  così formato è stato impiegato come reagente per alcune delle prove precedentemente descritte, mentre il rodato è stato utilizzato dal gruppo di ricerca nelle reazioni di sintesi di cluster contenenti differenti metalli.

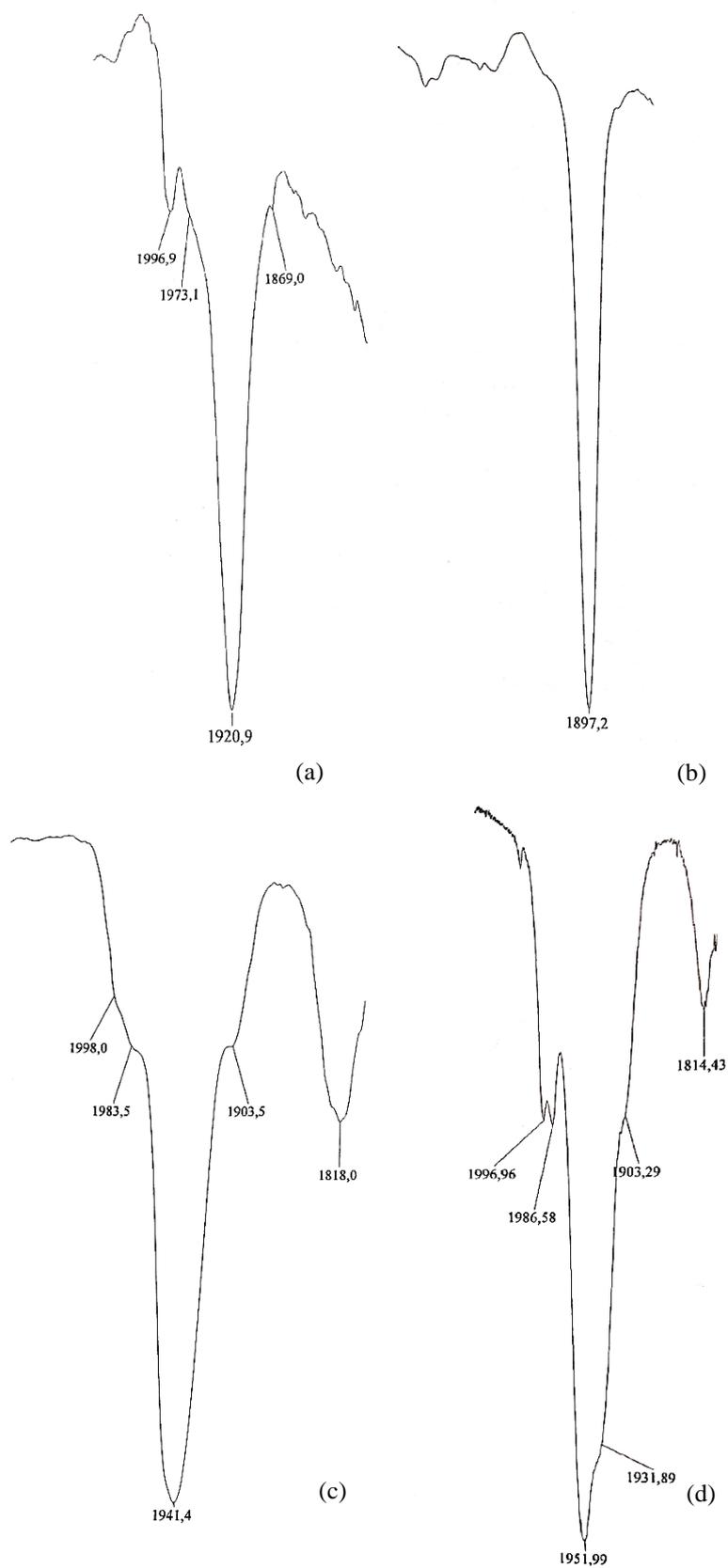


Figura 41. (a) Spettro IR di  $[Rh(CO)_4]^+$  in etanolo e (b) in THF. (c) Spettro IR del composto incognito precipitato in acetone e (d) spettro IR di  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$  in acetonitrile.

## 2.7 Caratterizzazione di $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$

Lo scheletro metallico di  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$  (Figura 42) è costituito da quattro pentagoni eclissati formati da atomi di rodio, che individuano un prisma all'interno del quale sono inseriti tre atomi di oro; i rimanenti due atomi di rodio cappano le facce pentagonali esterne. I dati cristallografici non hanno permesso una caratterizzazione completa della struttura molecolare: in particolare, non è stato possibile determinare il numero dei leganti carbonilici e la presenza dei cationi (essenziali per individuare la carica del cluster).

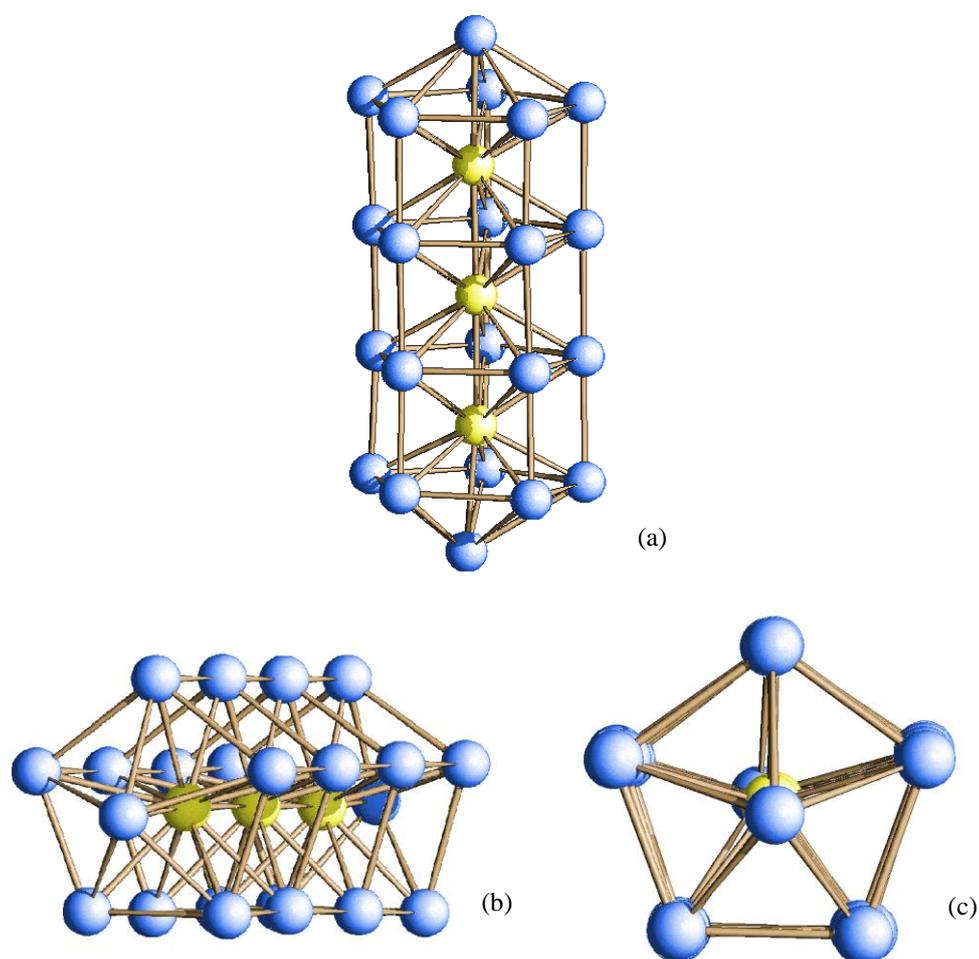


Figura 42. Scheletro metallico di  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$  (a) in verticale, (b) in orizzontale e (c) visto dall'alto. In giallo sono rappresentati gli atomi di oro, in azzurro quelli di rodio.

In Tabella 1 sono riportati i minimi e i massimi delle lunghezze di legame Rh-Rh, Au-Au e Rh-Au e le rispettive medie, ricavate dai dati cristallografici.

	Media (Å)	Minimo (Å)	Massimo (Å)
Rh-Rh	2,893 ± 0,150	2,777	3,069
Au-Rh	2,846 ± 0,112	2,729	2,954
Au-Au	2,949 ± 0,001	2,948	2,950

Tabella 1. Lunghezze di legame tra gli atomi costituenti lo scheletro metallico di  $[Rh_{22}Au_3(CO)_x]^{n-}$ .

Data la quantità molto piccola dei cristalli ottenuti, si è cercato di effettuare un'analisi allo spettrometro di massa ricorrendo a parte del precipitato rimasto sul vetrino di raccolta, ipotizzando che si trattasse del medesimo composto non cristallizzato. Lo spettro risultante, però, è apparso confuso e con molti segnali a bassa intensità non riconducibili a specie note: è possibile che il campione analizzato non fosse pulito e abbia quindi fornito dati incorretti. Infatti, come si osserva in Figura 43, nella soluzione stratificata che ha portato alla formazione dei cristalli sono presenti diverse impurezze che possono aver interferito nell'analisi ESI-MS.

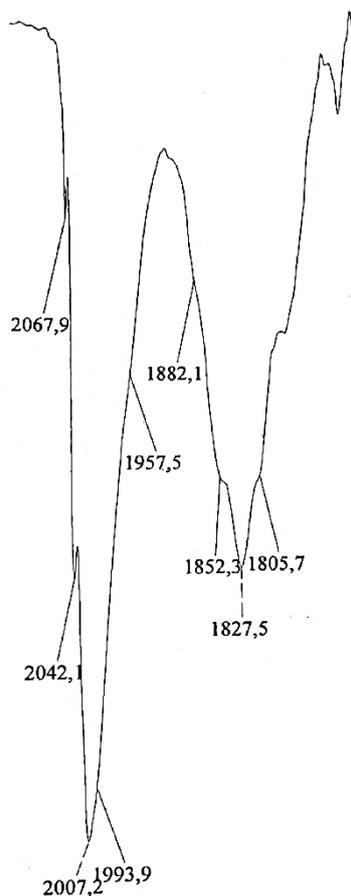


Figura 43. Spettro IR della soluzione in acetonitrile che ha portato ai cristalli di  $[Rh_{22}Au_3(CO)_x]^{n-}$ .

È stata però effettuata una spettrometria di massa su un campione considerato incognito (Figura 44), da cui invece è risultata la sola presenza del cluster  $[Rh_{22}Au_3(CO)_x]^{n-}$  privo di impurezze (Figura 45). In Tabella 2 è riportata l'interpretazione dello spettro di massa registrato in acetonitrile.

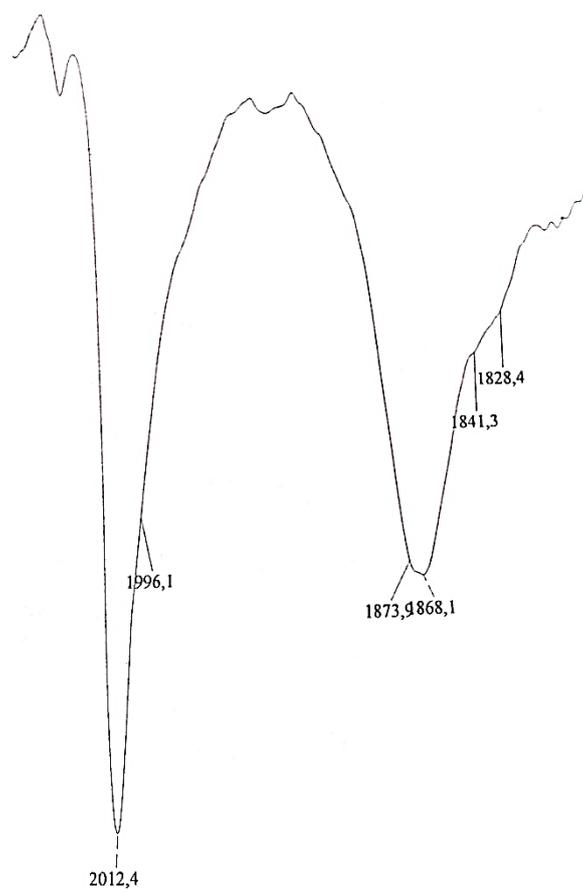


Figura 44. Spettro IR del composto considerato incognito in acetonitrile analizzato alla spettrometria di massa.

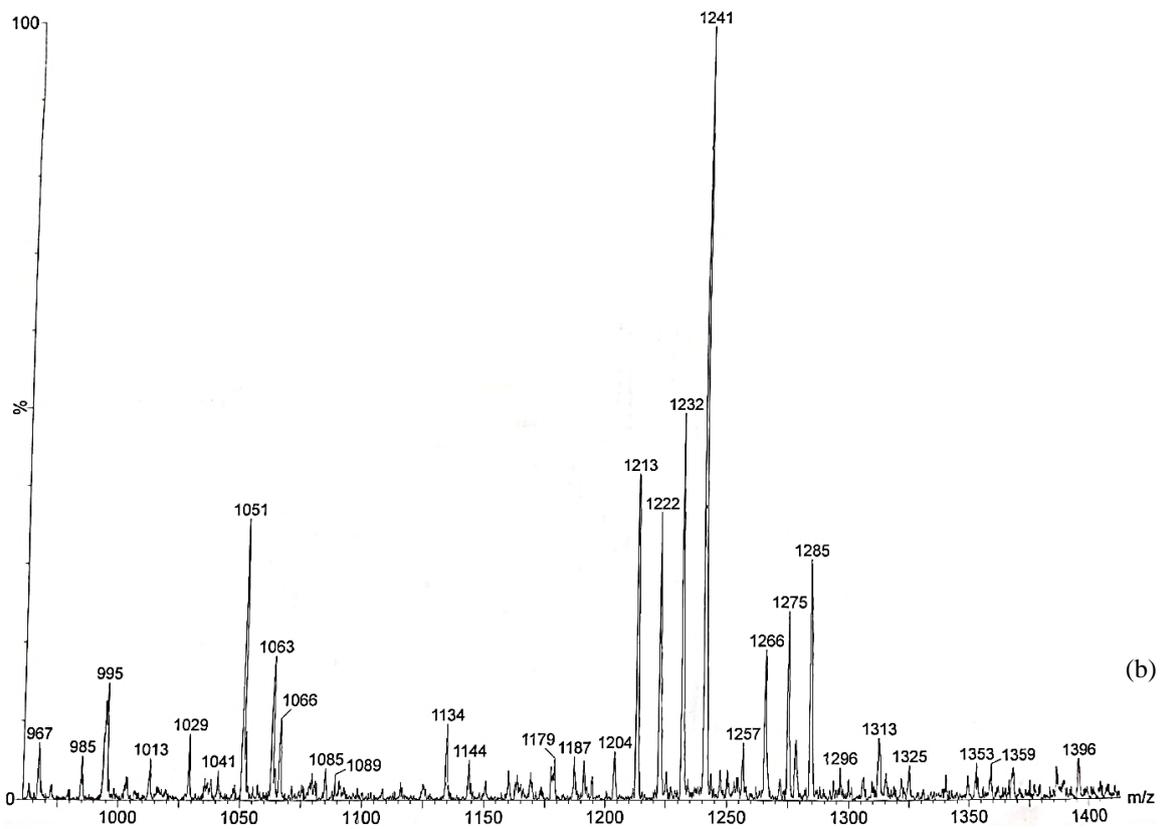
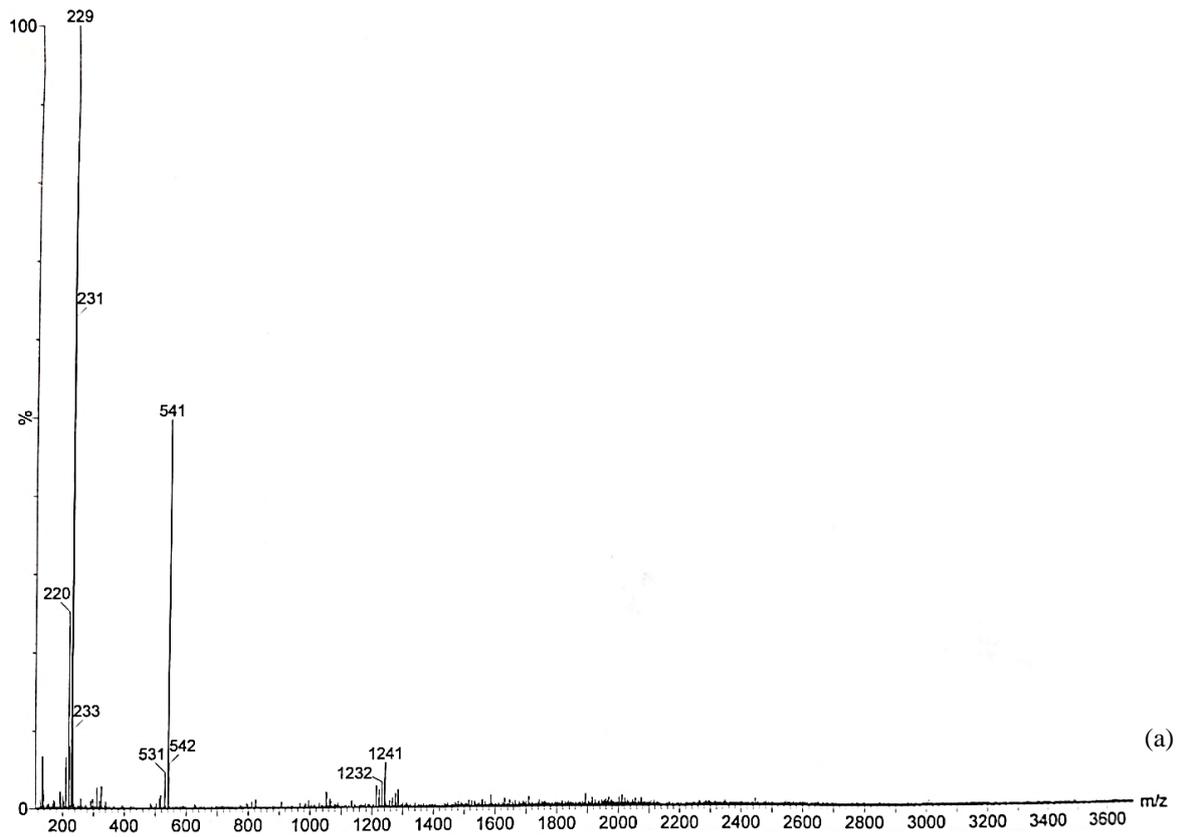


Figura 45. Spettro di massa del composto incognito in acetonitrile (a) completo e (b) un suo ingrandimento.

<b>Segnale (M/Z)</b>	<b>Ione molecolare</b>
1296	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{37}]^{3-}$
1285	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$
1275	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{35}]^{3-}$
1266	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{34}]^{3-}$
1257	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{33}]^{3-}$
1241	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{31}]^{3-}$
1232	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{30}]^{3-}$
1222	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{29}]^{3-}$
1213	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{28}]^{3-}$
1204	$[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$

*Tabella 2. Interpretazione dei picchi registrati alla spettrometria di massa per il campione incognito sciolto in acetonitrile.*

## 2.8 Caratterizzazione di $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$

In Figura 46 è riportato lo spettro IR del campione disciolto in acetonitrile:

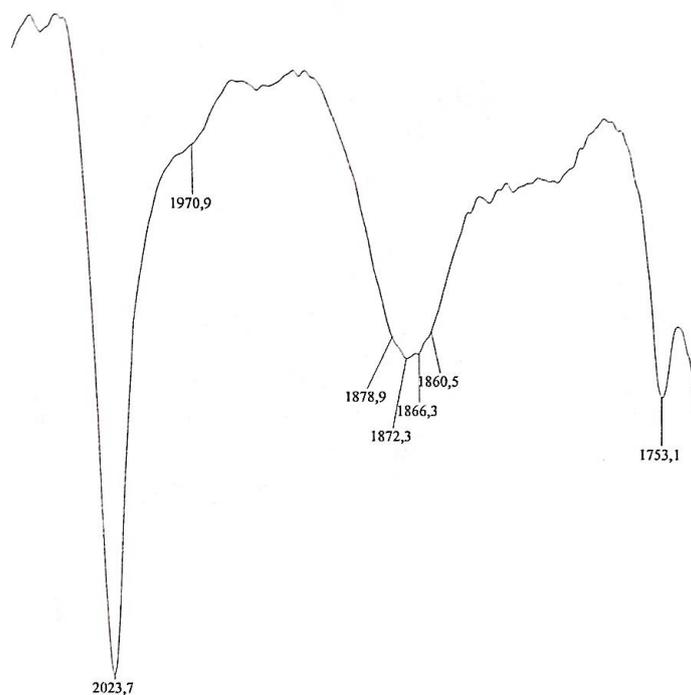
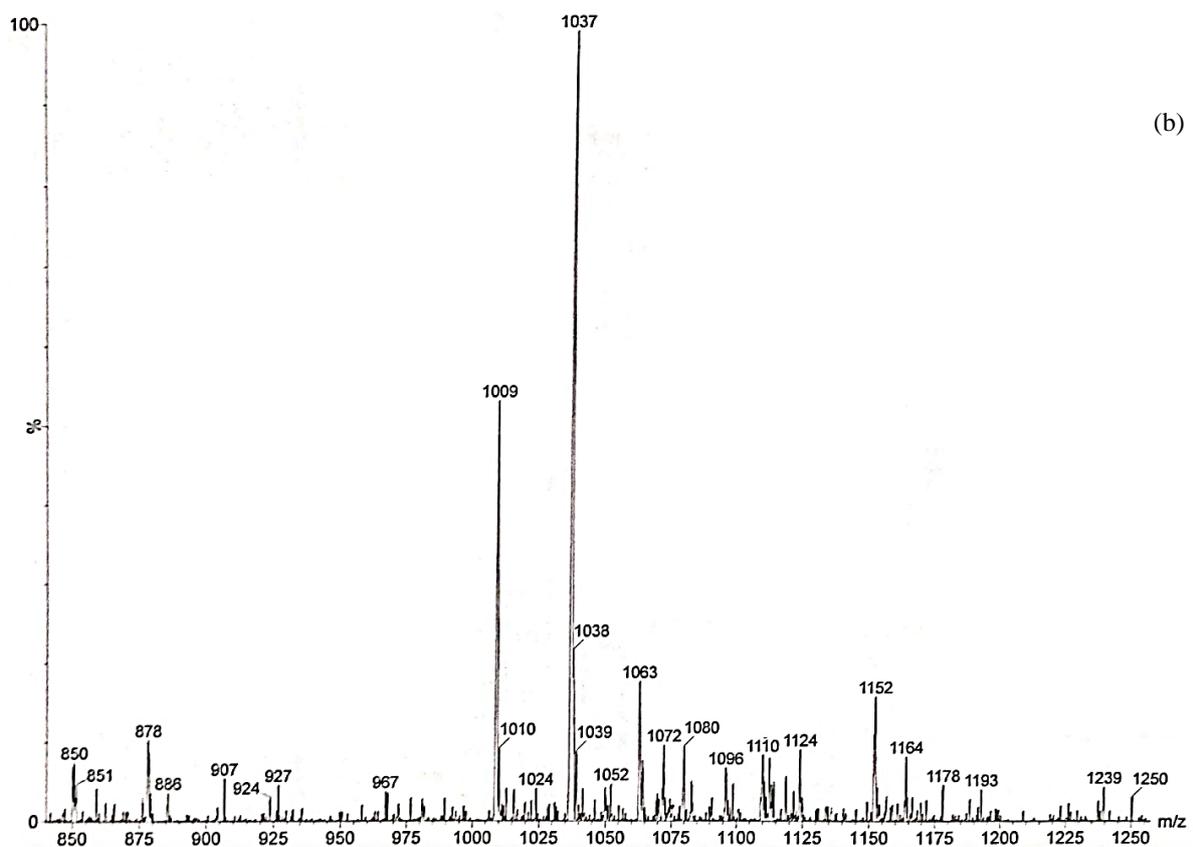
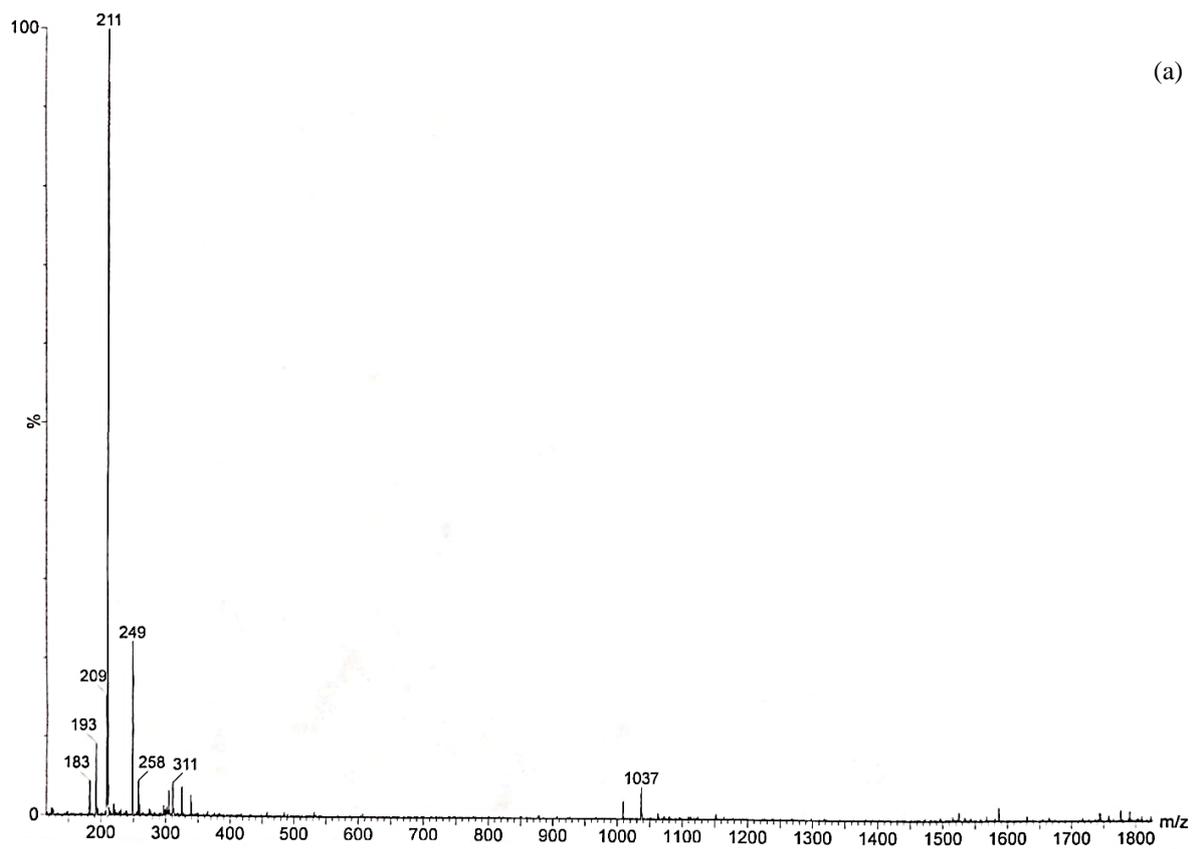


Figura 46. Spettro IR in acetonitrile del composto analizzato alla spettrometria di massa.

Di seguito è riportata l'analisi alla spettrometria di massa (Figura 47) con la rispettiva interpretazione in Tabella 3.



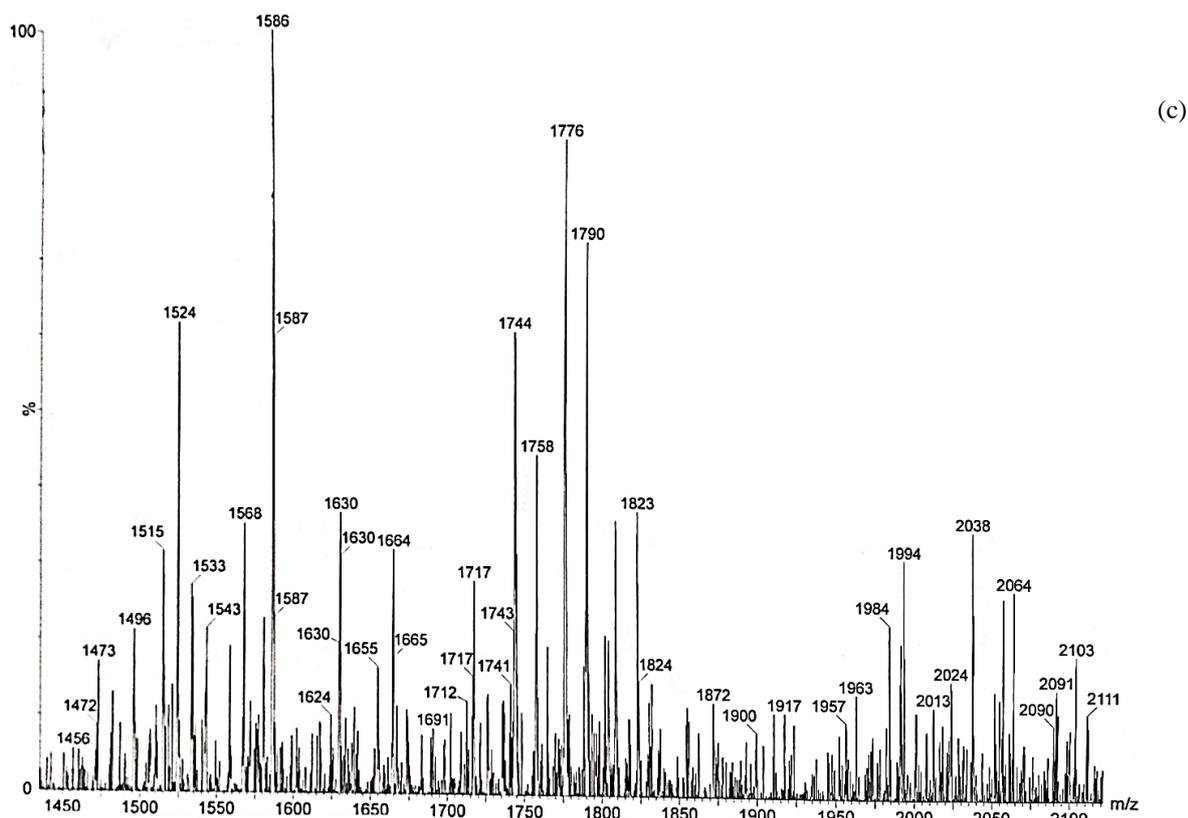


Figura 47. (a) Spettro di massa completo di  $[Rh_{19}Au_5(CO)_{40}]^{4+}$ , (b) primo e (c) secondo ingrandimento.

Segnale (M/Z)	Ione molecolare
1037	$[Rh_6(CO)_{15}]^-$
1009	$[Rh_6(CO)_{14}]^-$
1790	$\{[Rh_{19}Au_3(CO)_{34}] \cdot 2CH_3CN\}^{2-}$
1776	$\{[Rh_{19}Au_3(CO)_{33}] \cdot 2CH_3CN\}^{2-}$
1758	$\{[Rh_{19}Au_3(CO)_{32}] \cdot 2CH_3CN\}^{2-}$
1744	$\{[Rh_{19}Au_3(CO)_{31}] \cdot 2CH_3CN\}^{2-}$

Tabella 3. Interpretazione dei picchi registrati alla spettrometria di massa per il campione  $[Rh_{19}Au_5(CO)_{40}]^{4+}$  sciolto in acetonitrile.

Oltre a confermare la presenza del cluster  $[Rh_{19}Au_5(CO)_{40}]^{4+}$ , lo spettro di massa presenta altri segnali che indicano perdite di leganti CO successive per specie trivalenti, quali 1664, 1655, 1543, 1533, 1524 e 1515; queste non sono però attribuibili né a specie conosciute né a specie strutturalmente compatibili con la natura di questi composti.

### 3. CONCLUSIONI

Il progetto di tesi si è focalizzato sullo studio della reattività del cluster carbonilico di rodio  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  in presenza di  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$ . Sono stati esplorati differenti rapporti stechiometrici in diversi solventi, nel tentativo di sintetizzare e caratterizzare nuovi cluster bimetalli Rh-Au ad alta nuclearità.

Per quanto riguarda le reazioni effettuate in acetonitrile, è stata replicata la sintesi del cluster  $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$ , sebbene si sia avuto prova di questo soltanto tramite caratterizzazioni alla spettroscopia IR e alla spettrometria di massa. Inoltre, è stato isolato un altro cluster carbonilico ad alta nuclearità,  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$ : la mancanza di nuovi cristalli analizzabili alla diffrazione a raggi X a cristallo singolo non ha permesso una sua totale caratterizzazione, ma ne è stata confermata la presenza tramite la spettrometria di massa.

Sia in acetonitrile sia in acetone, si è ottenuto un altro composto ad alta nuclearità, che l'analisi SEM ha caratterizzato come una specie con un rapporto atomico Au:Rh superiore a 1. Questo ha confermato la possibilità di far crescere il nucleo di atomi di oro, ma non è stato possibile cristallizzare il composto.

In tutte le reazioni condotte nei diversi solventi, si sono formati sottoprodotti a bassa carica negativa, quali  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  e  $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$ , che sono stati valorizzati recuperando il rodio in quanto metallo prezioso molto costoso. Inoltre, in ogni reazione sono stati ottenuti prodotti a media e alta nuclearità già noti in concentrazioni variabili. In particolare, è stato possibile ottimizzare un metodo di separazione dei cluster  $[\text{Rh}_{10}\text{Au}(\text{CO})_{26}]^{3-}$  e  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{4-}$  sfruttandone la differente solubilità in una miscela di acetone e 2-propanolo 50/50, mentre il cluster ad alta nuclearità  $[\text{Rh}_{16}\text{Au}_6(\text{CO})_{36}]^{6-}$  è stato riprodotto come polvere priva di impurezze.

## 4. PARTE SPERIMENTALE

I cluster carbonilici sono instabili all'aria e facilmente decomponibili; per evitarne la degradazione, le reazioni sono state condotte in atmosfera controllata di monossido di carbonio, utilizzando la tecnica Schlenk.

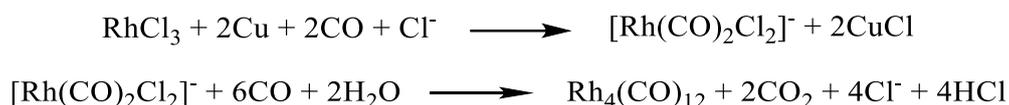
Tutti i solventi utilizzati nelle reazioni e nei work-up sono stati precedentemente degasati e mantenuti in atmosfera inerte di azoto. Il THF è stato anidrificato con sodio benzofenone e successivamente distillato.

Gli spettri IR sono stati registrati tramite un interferometro FT-IR Perkin Elmer SpectrumOne con risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$ , utilizzando celle di  $\text{CaF}_2$  con spessore di 1 mm.

L'analisi ESI-MS è stata effettuata tramite lo spettrometro di massa Waters Micromass ZQ 4000.

La struttura dei cristalli ottenuti è stata caratterizzata tramite diffrattometro a raggi X su cristallo singolo Bruker APEX II con area detector CMOS e sorgente Mo-K $\alpha$ .

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



In un pallone da  $2\text{ dm}^3$ , si aggiunge  $1\text{ dm}^3$  di  $\text{H}_2\text{O}$  che viene degasato e posto sotto flusso costante di CO. Mantenendo una vigorosa agitazione, si aggiungono 5,0 g di  $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e 4,0 g di NaCl. Con l'aggiunta di 4,2 g di Cu in polvere si ha l'inizio della reazione: la soluzione rosso mattone passa a incolore e si ha la formazione di una sospensione di color arancione. Dopo circa 8 h si aggiungono  $10\text{ cm}^3$  di una soluzione 1 M di citrato di sodio, in modo da tamponare il pH a 4. La reazione si conclude dopo altre 12 h e si procede al filtraggio della sospensione e al lavaggio con abbondante  $\text{H}_2\text{O}$ . Il prodotto si asciuga in vuoto, si estrae in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e si conserva allo stato solido in atmosfera di CO.  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  si presenta come una polvere arancione. Le rese in Rh sono comprese tra 86% e 99%.

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



La reazione avviene in ambiente fortemente alcalino per evitare la formazione della specie  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ .

In uno schlenk saturo di CO, si aggiungono 20 cm<sup>3</sup> di MeOH e  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  che rimane in sospensione. Mantenendo l'agitazione vigorosa, si aggiunge KOH in rapporti stechiometrici di OH<sup>-</sup>:Rh<sub>4</sub> pari a 30:1. Dopo 24 h si filtra la soluzione e si effettua la metatesi per aggiunta di una soluzione acquosa satura del catione desiderato (TMA<sup>+</sup>, TEA<sup>+</sup>, TPA<sup>+</sup>, TBA<sup>+</sup>). Si filtra nuovamente e si evapora il solvente in alto vuoto. Il composto come sale di tetraalchilammonio si presenta come una polvere verde e risulta solubile nei vari solventi, è conservato in atmosfera controllata di CO.

In Figura 48 è riportato lo spettro IR del cluster precursore estratto in acetonitrile.

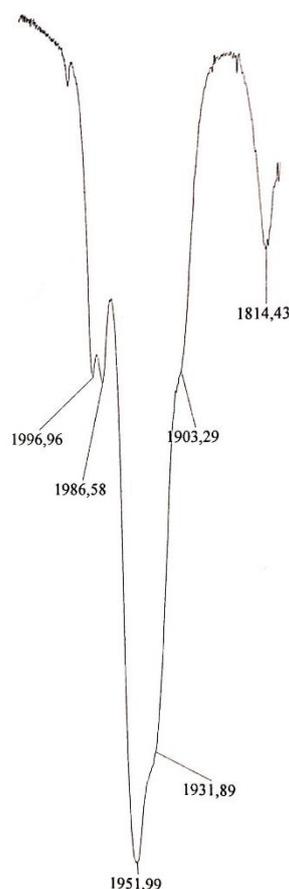


Figura 48. Spettro IR di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{TEA}]_3$  in acetonitrile.

### 4.3 Sintesi di $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$

A una soluzione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{TEA}]_3$  in acetonitrile in atmosfera controllata di CO è aggiunta goccia a goccia una soluzione di  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  in acetonitrile, fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  pari a 1:3. La miscela di reazione è mantenuta in vigorosa agitazione per 24 h e, una volta ottenuti i segnali di interesse ( $2068\text{m cm}^{-1}$ ,  $2043\text{w cm}^{-1}$ ,  $1990\text{s cm}^{-1}$ ,  $1825\text{mw cm}^{-1}$  e  $1776\text{w cm}^{-1}$ ), il solvente è evaporato in alto vuoto. Il precipitato residuo è lavato con acqua e sottoposto ad estrazioni successive con etanolo, THF e miscela di solventi 50/50 di acetone e 2-propanolo per sciogliere i sottoprodotti. Infine, il cluster di interesse  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$  è estratto in acetonitrile.

In Figura 49 è riportato lo spettro IR della soluzione del cluster sottoposta ad analisi alla spettrometria di massa.

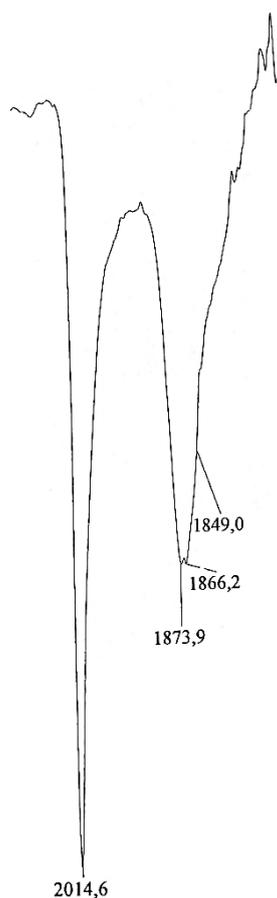


Figura 49. Spettro IR del cluster  $[\text{Rh}_{22}\text{Au}_3(\text{CO})_x]^{n-}$  in acetonitrile.

#### 4.4 Sintesi di $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$

Una soluzione di  $\text{Au}(\text{Et}_2\text{S})\text{Cl}$  in acetonitrile è aggiunta goccia a goccia ad una soluzione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{TEA}]_3$  nello stesso solvente, in atmosfera controllata di CO, fino a raggiungere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_7:\text{Au}^+$  pari a 1:4. La miscela di reazione è lasciata in vigorosa agitazione per 24 h, ottenendo i segnali di interesse ( $2067\text{s cm}^{-1}$ ,  $1990\text{vs cm}^{-1}$ ,  $1829\text{w cm}^{-1}$ ,  $1787\text{w cm}^{-1}$ ). Una volta seccato in alto vuoto, il residuo solido è lavato con acqua e sottoposto ad estrazioni successive con etanolo, THF e miscela di solventi 50/50 di acetone e 2-propanolo per sciogliere i sottoprodotti della reazione. Il cluster di interesse  $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$  è estratto in acetonitrile, il cui spettro IR è rappresentato in Figura 50.

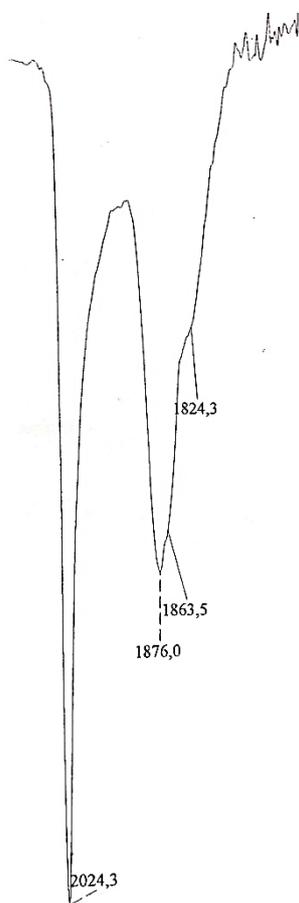


Figura 50. Spettro IR in acetonitrile di  $[\text{Rh}_{19}\text{Au}_5(\text{CO})_{40}]^{4-}$ .

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 416.
- [2] I. Ciabatti, “*Dalla scoperta del nichel tetracarbonile alla sintesi di nanocondensatori molecolari ad elevata nuclearità*”. Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Chimiche Naturali **2014**, 45-57.
- [3] D. M. P. Mingos, *Pure & Appl. Chem.* **1991**, Vol. 63, No. 6, 807-812.
- [4] J. W. Lauher, *Am. Chem. Soc.* **1978**, 5305-5315.
- [5] G. Longoni, C. Femoni, M. C. Iapalucci, P. Zanello, *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby Eds., Wiley-VCH, **1999**, Vol. 2, 1137-1158.
- [6] S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4126-4129.
- [7] P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 37.
- [8] P. Chini, S. Martinengo, G. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, 102, 330.
- [9] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1978**, 14, 71-74.
- [10] D. S. Dolzhenkov, M.C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, C. Femoni, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11214-11216.
- [11] I. O. Koshevoy, M. Haukka, T. A. Pakkanen, S. P. Tunik, P. Vainiotalo, *Organometallics* **2005**, 24, 3516-3526.
- [12] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Bernasconi, G. Ciani, D.M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1450-1451.
- [13] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, R.C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1979**, Vol. 18, No. 1, 129-136.
- [14] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 238-242.
- [15] J. L. Vidal, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 243-249.

- [16] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, B. T. Heaton, J. A. Iggo, *Dalton Trans.* **2007**, 35, 3914-3923.
- [17] S. Ruggieri, *Tesi di Laurea Magistrale* **2015**.
- [18] C. Femoni, G. Bussoli, I. Ciabatti, M. Ermini, M. Hayatifar, M. C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6343-6351.
- [19] R. D. Adams, J. L. Smith Jr, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4276.
- [20] A. Boccalini, *Elaborato di Tesi Triennale* **2016**.
- [21] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Ciani, N. Masciocchi, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 336-340.
- [22] I. Ciabatti, C. Femoni, M.C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 355, 27-38.
- [26] H. Schmidbaur, *Gold. Bull.* 23 (1990) 11-21.
- [27] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1931-1951.
- [28] J. Alison, J. Whoolery, S. Brock, F. Lawrence, *Inorganic Chemistry*, **1994**, 227, 269-283.
- [29] S. Khaliha, *Elaborato di Tesi Triennale* **2017**.
- [30] I. Ciabatti, C. Femoni, M.C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, S. Fedi, F. Fabrizi de Biani, *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51, 11753-11761.
- [31] A. Masetti, *Elaborato di Tesi Magistrale* **2021**.
- [32] G. Bussoli, *Elaborato di Tesi Magistrale*, **2017**.
- [33] D. Collini, F. Fabrizi de Biani, S. Fedi, C. Femoni, F. Kaswalder, M.C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7971-7981.