

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi e caratterizzazione di nuovi cluster
carbonilici Rh-Sb e Rh-Ge**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Silvia Ruggieri

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Cristina Femoni

CORRELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Maria Carmela Iapalucci

Sessione II

Anno Accademico 2014-2015

ABSTRACT

Durante il mio progetto di tesi mi sono occupata di cluster carbonilici eteroatomici di rodio.

Ho investigato la reattività di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con sali di Sb^{3+} e di Ge^{4+} , variando di volta in volta i rapporti stechiometrici, provando solventi diversi e sfruttando sia l'atmosfera inerte di N_2 , sia quella controllata di CO , nel tentativo di sintetizzare nuove specie Rh-Sb e Rh-Ge. Per quanto riguarda il sistema Rh-Sb sono riuscita ad ottenere da due differenti reazioni tre nuovi cluster, ovvero $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$, $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$. Parallelamente mi sono occupata del sistema Rh-Ge, riuscendo a sintetizzare il nuovo cluster $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$ oltre alla specie mista $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$, ottenuta facendo reagire il precursore non solo con un sale di Ge^{4+} , ma anche con uno di Sb^{3+} . Tutti i composti sono stati completamente caratterizzati attraverso spettroscopia IR, spettrometria di massa ESI-MS e diffrazione ai raggi X su cristallo singolo. Su alcune delle specie ottenute ho anche svolto prove di reattività chimica.

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

I studied the reactivity of $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ with different Sb^{3+} and Ge^{4+} salts, and tried to synthesize new species by changing the reaction conditions. Indeed, in order to obtain new Rh-Sb and Rh-Ge clusters, I employed different stoichiometric ratios, solvents and atmospheres (N_2 or CO). As far as the Rh-Sb system is concerned, I successfully synthesized three new compounds through two different reactions, namely $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$, $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ and $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$. At the same time, I investigated the Rh-Ge system and succeeded in the isolation of the new cluster $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$, along with $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$, by treating $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ with both Ge^{4+} and Sb^{3+} salts. Each compound has been characterized by IR spectroscopy, ESI-MS spectrometry and single crystal X-ray diffractometry. Finally, I conducted chemical reactivity tests on some of the obtained compounds.

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE	1
2. STATO DELL'ARTE	3
3. SCOPO DEL PROGETTO.....	17
4. RISULTATI E DISCUSSIONI.....	18
4.1 Preparazione dei reagenti	18
4.2 Studio del sistema Rh-Sb.....	21
4.3 Caratterizzazione e reattività di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$	23
4.4 Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	28
4.5 Sintesi di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$	29
4.6 Strutture molecolari di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e di $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$	32
4.7 Studio del sistema Rh-Ge	35
4.8 Sintesi e caratterizzazione di $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$	36
4.9 Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$	39
4.10 Sintesi e caratterizzazione di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$	42
4.11 Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$	47
5. CONCLUSIONI.....	49
6. PARTE SPERIMENTALE.....	51
6.1 Sintesi di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	52
6.2 Sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$	53
6.3 Sintesi di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$	54
6.4 Sintesi di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$	56
6.5 Sintesi di $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$	57
6.6 Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$	58
BIBLIOGRAFIA.....	59

1. INTRODUZIONE

I cluster sono composti contenenti un gruppo finito di atomi metallici che sono interamente, o comunque in misura prevalente, tenuti insieme da legami diretti metallo-metallo; ^[1] il nucleo metallico può essere nudo oppure stabilizzato da un guscio esterno composto di molecole leganti, il quale ha il compito di impedirne la coalescenza.

Sono diverse le molecole in grado di stabilizzare questi composti ma, tra tutte, quella probabilmente più adatta a ricoprire tale ruolo è il monossido di carbonio, in quanto capace di rendere stabile il basso stato di ossidazione in cui si trovano i metalli, stato di ossidazione che in queste specie formalmente è quasi sempre negativo. La validità del CO risiede nel fatto che esso ha la possibilità di donare una coppia di elettroni agli orbitali vuoti del metallo attraverso una donazione σ agendo da base di Lewis e, allo stesso tempo, di accettare densità elettronica dal metallo sui propri orbitali vuoti di antilegame tramite legami π (retrodonazione), comportandosi da acido di Lewis. È proprio la sinergia tra legame σ e retrodonazione π a rendere il monossido di carbonio un legante molto forte e a giustificare quindi la sua collocazione alla fine della serie spettrochimica. Si tratta inoltre di un legante piccolo e con pochissimo ingombro sterico in grado di coordinare in vari modi il metallo: in posizione terminale, a ponte doppio o a ponte triplo.

Il numero di molecole leganti che si coordina al nucleo metallico non è casuale, infatti gli elettroni di valenza degli atomi metallici vengono sommati a quelli messi a disposizione dai leganti e alle eventuali cariche del cluster in modo tale da raggiungere il numero necessario di elettroni di valenza (Cluster Valence Electrons, CVE) per riempire gli orbitali molecolari di valenza del composto stesso (Cluster Valence Molecular Orbitals, CVMO).

In generale, a parità di geometria dello scheletro metallico, i cluster obbediscono a regole di conteggio elettronico per cui presentano lo stesso numero di CVE, indipendentemente dal tipo di metallo, dal numero di leganti carbonilici e dalla carica del cluster. ^[2,3] Tuttavia sono ormai note diverse specie, soprattutto ad alta nuclearità (vale a dire con un numero di atomi metallici superiore a circa 10-12), che non seguono rigorosamente queste regole. ^[4]

L'esistenza di questi composti presentanti più di uno stadio redox è giustificata da alcuni fattori; tra questi vi è l'eventuale progressiva scomparsa del gap HOMO-LUMO, solo da pochi anni tenuta effettivamente in considerazione. Questo succede nei cluster ad alta nuclearità, dove il numero delle interazioni M-M supera quello delle M-CO portando ad un incremento del rapporto tra atomi metallici all'interno del nucleo e atomi metallici in superficie. Ciò che si verifica sperimentalmente è una diminuzione delle differenze di potenziale da 1-1,5 V per le coppie redox nei cluster a nuclearità 2-20 a 0,20-0,30 V per quelle nei composti a nuclearità 20-40.

Altre motivazioni in grado di spiegare l'anomalia del conteggio elettronico sono: un guscio compatto di leganti per evitare la condensazione del cluster allo stato ossidato, la presenza di atomi di elementi di post-transizione per rafforzare il nucleo metallico ed impedirne la decomposizione allo stato ridotto e infine la presenza di un orbitale non legante o debolmente antilegante all'interno del gap HOMO-LUMO, in grado di accettare o donare densità elettronica senza però destabilizzare il cluster. Perché sia effettivamente giustificata la presenza di cluster paramagnetici è necessario che almeno due dei fattori precedentemente descritti coesistano.

2. STATO DELL'ARTE

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

La chimica dei cluster carbonilici omonucleari di rodio è sotto investigazione da diversi decenni e sono numerosissimi gli esempi già presenti in letteratura riguardanti composti a bassa (fino a circa sei atomi metallici),^[5] media ed alta nuclearità. A differenza di altri metalli infatti, il rodio, grazie all'alta energia di legame Rh-Rh, consente la formazione di specie omometalliche ad alta nuclearità, di cui l'esempio più rilevante risulta essere a tutt'oggi $[\text{Rh}_{33}(\text{CO})_{47}]^{5-}$ ^[6] (Figura 1).

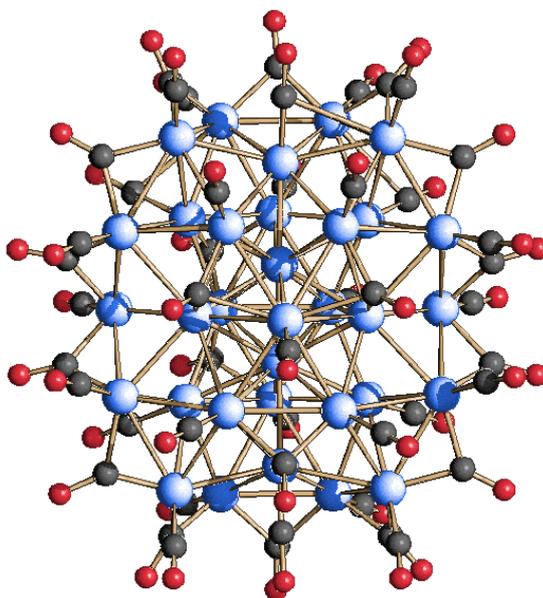


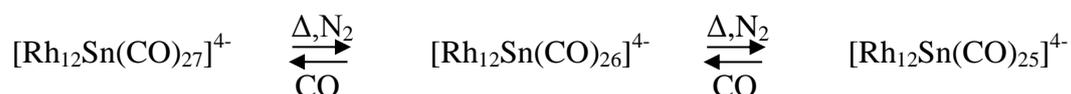
Figura 1. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{33}(\text{CO})_{47}]^{5-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

È possibile annoverare tra i cluster di rodio, oltre alle diverse specie omometalliche, anche cluster bimetallici^[7] e numerosi composti a media ed alta nuclearità contenenti eteroatomi quali C,^[8] N,^[9] P,^[10, 11] S,^[12] As,^[13] Sn,^[14, 15] Sb,^[16] Bi^[17, 18] e Ge.^[19]

Per introdurre al meglio il mio progetto di tesi, dedicherò in questa parte particolare attenzione ai cluster eteroatomici Rh-Sn, Rh-Sb, Rh-Bi e Rh-Ge noti in letteratura o

comunque già sintetizzati e caratterizzati. Il composto $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ ^[14] è probabilmente il più importante della categoria a cui appartiene e la sua sintesi, nota, riproducibile e ad alta resa, consiste nel far reagire una soluzione del cluster precursore $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ ^[20] in acetonitrile con SnCl_2 con un rapporto stechiometrico di 1:0,75. La reazione deve essere condotta a 25°C, in atmosfera inerte di azoto e per giungere a compimento necessita di quattro giorni. Ulteriori aggiunte controllate di SnCl_2 hanno permesso di ottenere $[\text{Rh}_{12}\text{SnCl}_2(\text{CO})_{23}]^{4-}$ in atmosfera inerte di N_2 e $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{RhCl})(\text{CO})_{27}]^{4-}$ conducendo invece la reazione sotto CO. ^[14]

La struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ è costituita da un icosaedro di dodici atomi di rodio centrato dall'atomo di stagno e coordinato da ventisette leganti carbonilici. La specie, anionica, presenta come controioni quattro molecole di tetraetilammonio. Dal cluster in questione, che rispetta le regole del conteggio elettronico con i suoi 170 CVE previsti per una geometria icosaedrica, è possibile ottenere per via termica due diversi composti. Infatti, scaldando a 80°C $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ si ottengono, per perdita di uno e due leganti CO, le due specie aventi la stessa struttura metallica del composto di partenza, ma elettronicamente insature $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$ (168 CVE) e $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ (166 CVE), rispettivamente (Figura 2). ^[15]



Questo risultato, conseguito qualche anno fa, dimostra l'esistenza di cluster carbonilici icosaedrici stabili nonostante la carenza di elettroni rispetto al numero previsto da Wade-Mingos. ^[21, 22]

Come ho già detto, le tre specie sono isostrutturali solo per quanto riguarda lo scheletro metallico, mentre la disposizione dei leganti carbonilici varia da un composto all'altro. $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ presenta tredici CO terminali e quattordici a ponte doppio, $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$ dodici terminali e quattordici a ponte doppio e $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ ha quattordici carbonili terminali e undici a ponte doppio.

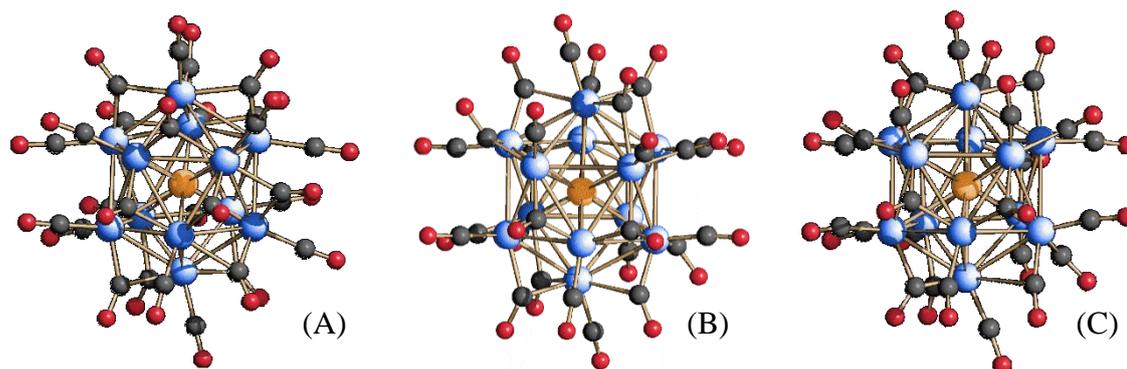


Figura 2. (A) Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$, (B) Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$, (C) Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di stagno in arancione, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

La variazione del numero di leganti carbonilici e della loro distribuzione è particolarmente evidente all'IR (Figura 3) in quanto si nota un cambiamento nella forma dello spettro stesso, oltre ad uno spostamento dei numeri d'onda verso valori più bassi man mano che diminuiscono i CO e che la stessa carica negativa viene smaltita dal metallo attraverso la retrodonazione π su un minore numero di leganti. La reazione che permette di ottenere $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ a partire da $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ è reversibile; infatti ponendo i due composti in atmosfera di CO è possibile riottenere il cluster di partenza con la sfera di coordinazione saturata dei ventisette leganti carbonilici.

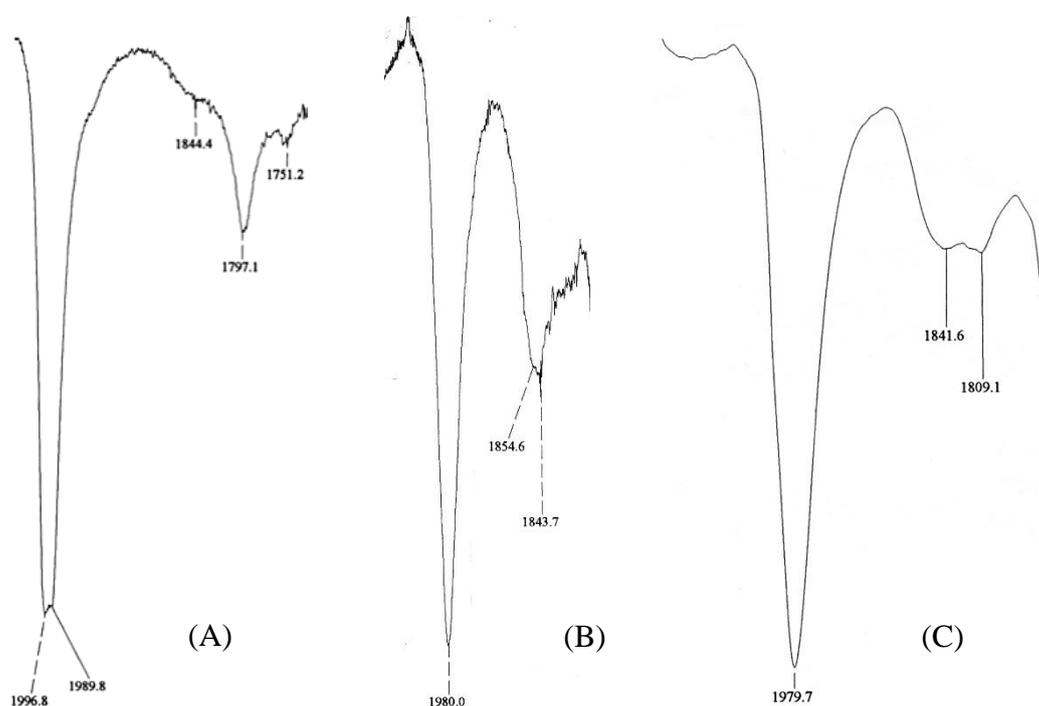


Figura 3. Spettri IR di: (A) $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4-}$, (B) $[Rh_{12}Sn(CO)_{26}]^{4-}$ e (C) $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4-}$.

Vista la labilità dei leganti carbonilici nella specie $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4-}$, in un lavoro di tesi precedente, è stata tentata una parziale sostituzione di questi con idrogeno, a formare specie idruriche del tipo $[Rh_{12}Sn(CO)_{27-x}H_y]^{n-}$.^[23]

Tale reazione di idrogenazione è stata confermata da analisi di spettroscopia IR, di spettrometria ESI-MS e H^1 -NMR ed inoltre è risultata essere completamente reversibile.

Per quanto riguarda invece i cluster Rh-Sb, l'unica specie presente in letteratura è $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$ ^[16] (Figura 4). La sintesi sfrutta condizioni di reazione decisamente drastiche, prevede infatti di far reagire una soluzione di $Rh(CO)_2(acac)$ con trifenilantimonio e benzoato di cesio, in una miscela di tetraetilen glicole/etere dimetilico, sotto atmosfera di H_2/CO (1:1) a circa 400 atm, per tre ore, a 160°C. La struttura del cluster, esattamente come la precedente, consta di un icosaedro di dodici atomi di Rh, centrato dall'eteroatomo, in questo caso Sb. La sfera di coordinazione dello scheletro metallico è satura grazie ai ventisette leganti carbonilici e la regola dei 170 CVE richiesta per una geometria icosaedrica è rispettata.

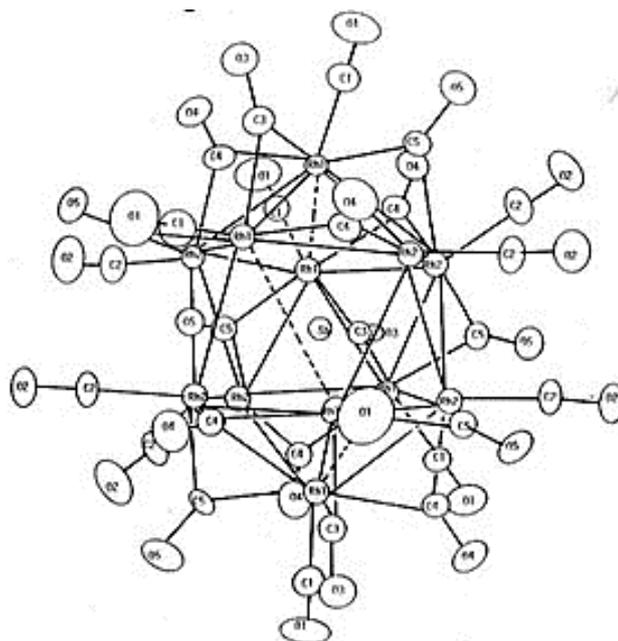


Figura 4. Struttura molecolare di $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$.

La geometria icosaedrica è particolarmente importante per i cluster carbonilici in quanto molti di essi si basano proprio su una struttura di questo tipo. Tuttavia, nel caso del rodio, non sono numerosi i composti noti a tutt'oggi in letteratura aventi tale struttura; tra questi vi è il già citato $[Rh_{33}(CO)_{47}]^{5-}$.

Il gruppo di ricerca in cui ho svolto il mio internato ha rivolto la propria attenzione anche ad un altro eteroatomo, il bismuto. In due precedenti lavori di tesi sono state così ottenute nuove specie metallo-carboniliche, questa volta appartenenti alla categoria Rh-Bi. Primo fra tutti è stato sintetizzato $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}]^{3-}$ [17] (Figura 5), composto analogo a quelli descritti precedentemente, ottenuto facendo reagire una soluzione di $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ in acetonitrile con $BiCl_3$ con un rapporto stechiometrico di 1:1 in atmosfera di azoto. La reazione, a differenza di quella condotta per sintetizzare l'analogo $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4-}$, è quasi istantanea. Strutturalmente il cluster presenta una gabbia icosaedrica di Rh centrata da un atomo di Bi e coordinata da ventisette molecole di CO. Il composto è stato cristallizzato sia con tetrametilammonio che con tetraetilammonio.

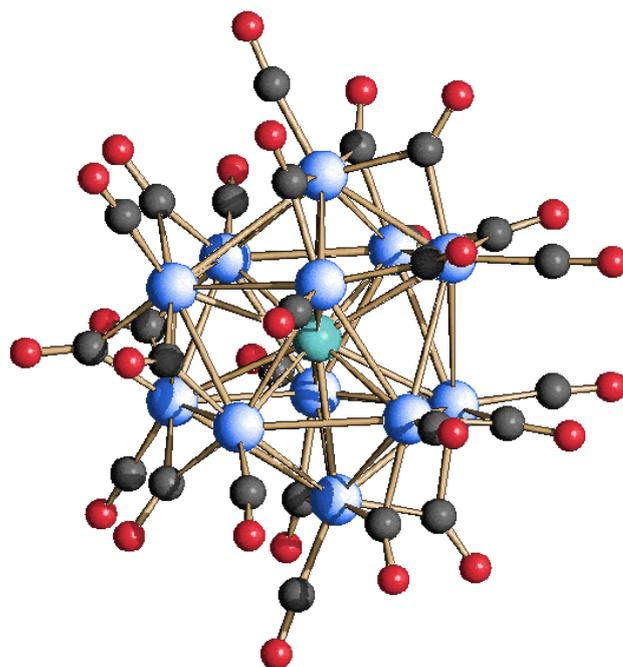


Figura 5. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, l'atomo di bismuto in azzurro, gli atomi di carbonio grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Successivamente, da due estrazioni diverse di una stessa reazione, è stato possibile ottenere due composti, ovvero il dimero $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$ (Figura 6) e $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$ (Figura 7).^[17] La reazione viene condotta in acetonitrile, aggiungendo una soluzione di BiCl_3 ad una di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ in rapporto 1:1 sempre sotto N_2 . Il dimero si estrae in acetone, mentre l'estrazione successiva in acetonitrile porta all'ottenimento di $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$. A livello strutturale, $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$ consiste di due icosaedri formati ognuno da dodici atomi di rodio, centrati da un atomo di bismuto ed uniti dal terzo ed ultimo ione Bi^{5+} . L'assegnazione di questa carica è puramente formale e deriva dal considerare ciascuno dei due frammenti Rh_{12}Bi come penta-anione. Lo scheletro metallico è poi stabilizzato da cinquantadue molecole di CO. Le due unità icosaedriche sono sfalsate l'una rispetto all'altra di 90° per minimizzare l'ingombro sterico causato dai leganti carbonilici. È interessante come questa specie derivi proprio dalla dimerizzazione del cluster di partenza. Infatti, ognuna delle due unità nel momento in cui coordina un atomo di Bi sulla superficie, perde un legante carbonilico passando da ventisette a ventisei CO, dodici dei quali risultano essere terminali e i restanti quattordici a ponte doppio. La specie, carica negativamente, presenta come controioni quattro ioni

tetrametilammonio e uno ione tetraetilammonio. Infine nella cella unitaria è presente anche una molecola di acetone, solvente utilizzato per cristallizzare il cluster.

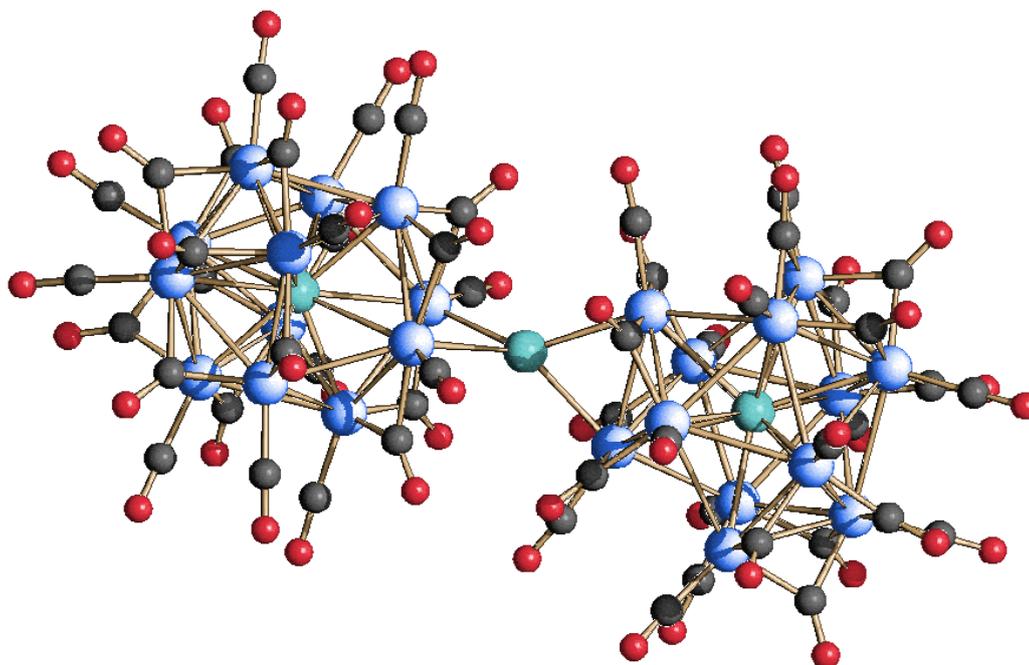


Figura 6. Struttura molecolare di $[(Rh_{12}Bi(CO)_{26})_2Bi]^{5-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, l'atomo di bismuto in azzurro, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

La struttura di $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}]^{3-}$ risulta essere più complessa; lo scheletro metallico si basa su un icosaedro di Rh centrato da un atomo di Bi, bicappato lateralmente da due frammenti Rh-Bi e stabilizzato da ventisette CO, di cui dodici terminali e quindici a ponte doppio. Il composto presenta come controione il tetrametilammonio e all'interno della cella è coordinato a tre molecole di acetonitrile.

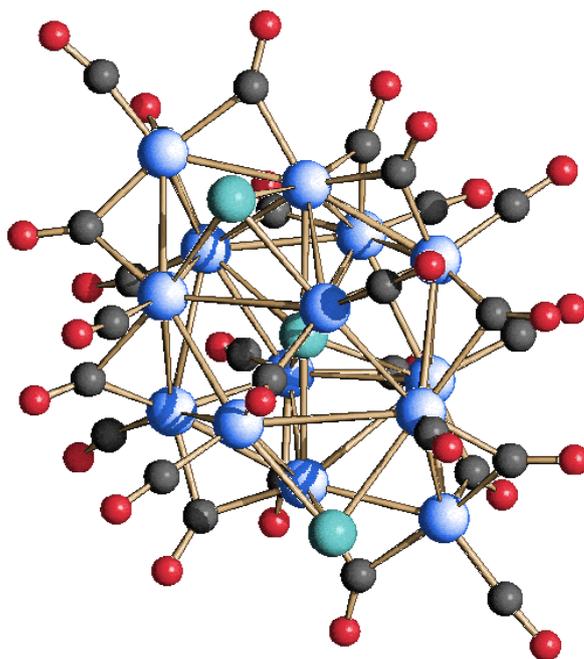


Figura 7. Struttura molecolare di $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}]^{3-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, l'atomo di bismuto in azzurro, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

L'ultimo composto Rh-Bi sintetizzato e caratterizzato dal gruppo di ricerca è $[Rh_{17}Bi_3(CO)_{33}]^{4-}$ (Figura 8).^[18] La reazione è condotta in acetone, aggiungendo una soluzione di $BiCl_3$ ad una del cluster precursore $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ con un rapporto stechiometrico Rh₇:Bi 1:2,5 sotto flusso di azoto. La struttura si basa su un icosaedro metallico centrato dall'eteroatomo, cappato su cinque facce da cinque atomi di rodio e su due facce da due atomi di bismuto. In figura sono diciotto gli atomi di Rh rappresentati, questo perché uno dei diciassette atomi è in realtà equamente disordinato su due posizioni e quindi il fattore di occupazione di due Rh risulta essere del 50% e non del 100%. Se così non fosse si avrebbe la struttura di $[Rh_{18}Bi_3(CO)_{34}]^{3-}$, che ricorda quella dell'analogo cluster di Rh-Sn, purtroppo mai completamente caratterizzato.

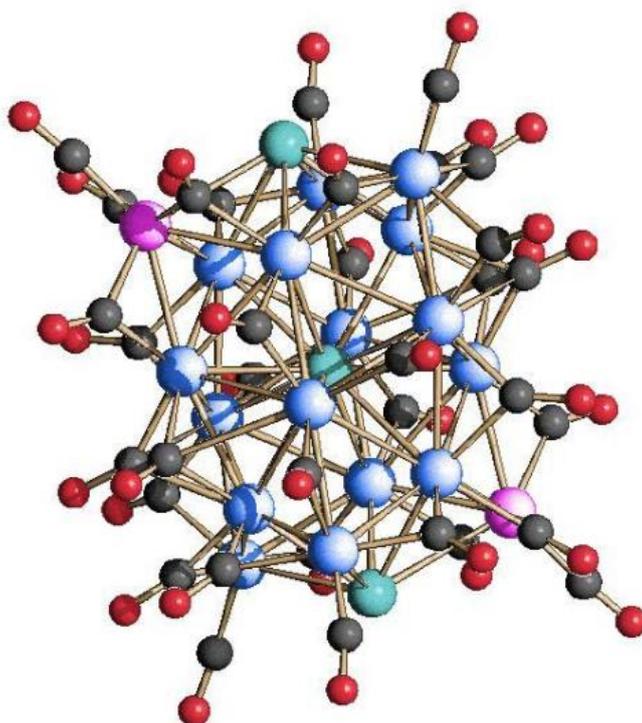
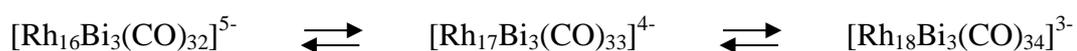


Figura 8. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{17}\text{Bi}_3(\text{CO})_{33}]^{4-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di rodio disordinato su due posizioni in rosa, gli atomi di bismuto in azzurro, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Dall'analisi degli spettri IR (Figura 9) e di massa ESI (Figura 10) del composto $[\text{Rh}_{17}\text{Bi}_3(\text{CO})_{33}]^{4-}$ è stata notata la probabile presenza in soluzione di altre due specie, i congeneri $[\text{Rh}_{16}\text{Bi}_3(\text{CO})_{32}]^{5-}$ e $[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{34}]^{3-}$, che differiscono dal cluster isolato per un frammento Rh-CO e per la carica. Sembra esserci quindi in soluzione un equilibrio tra queste tre specie.



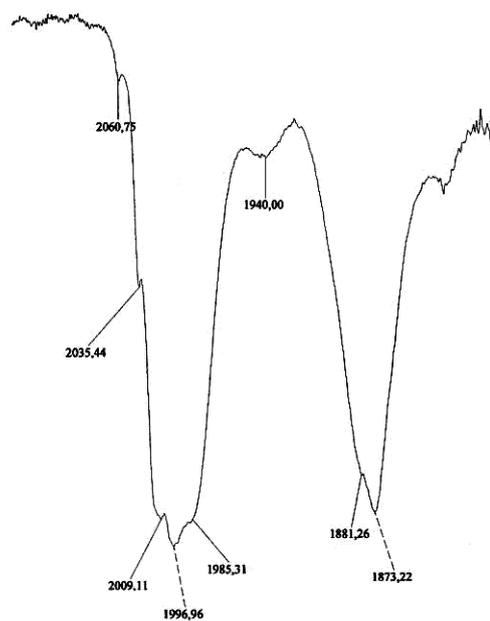


Figura 9. Spettro IR dell'equilibrio $[Rh_{16}Bi_3(CO)_{32}]^{5-} \rightleftharpoons [Rh_{17}Bi_3(CO)_{33}]^{4-} \rightleftharpoons [Rh_{18}Bi_3(CO)_{34}]^{3-}$ in acetone.

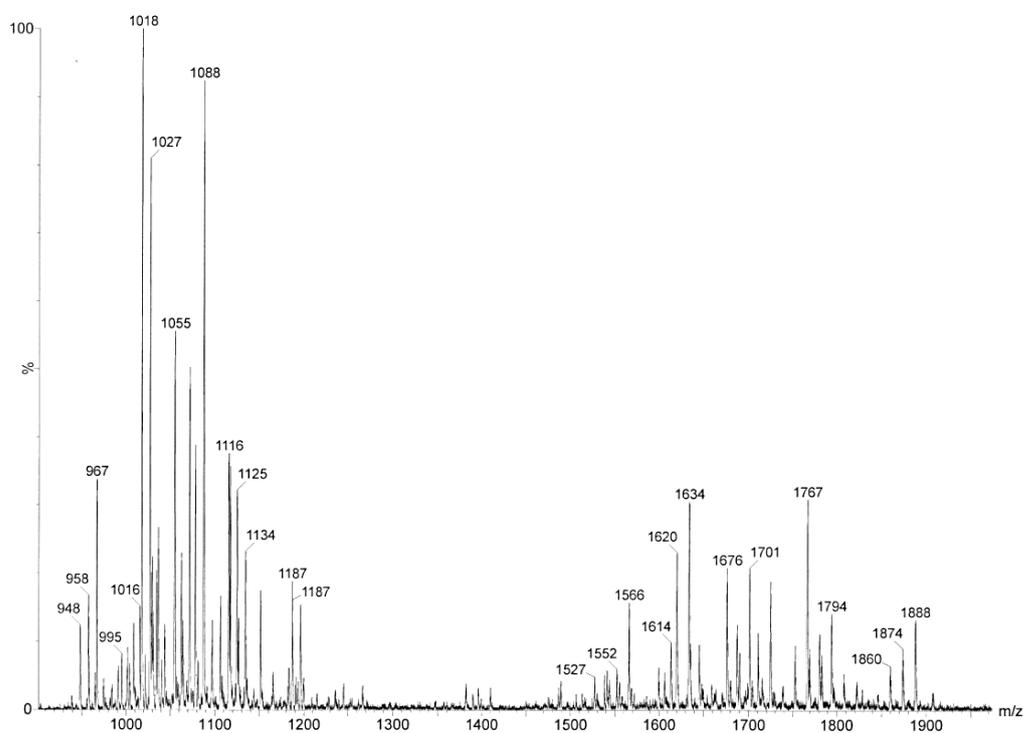


Figura 10. Spettro di massa ESI-MS in cui si evince la presenza delle specie $[Rh_{16}Bi_3(CO)_{32}]^{5-} \rightleftharpoons [Rh_{17}Bi_3(CO)_{33}]^{4-} \rightleftharpoons [Rh_{18}Bi_3(CO)_{34}]^{3-}$.

I picchi principali riconducibili alle specie presenti nello spettro di massa di Figura 10 sono riportati in Tabella 1.

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
1888	$\{[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{33}][\text{NPr}_4]_2\}^{2-}$
1794	$\{[\text{Rh}_{16}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NPr}_4]_3\}^{2-}$
1767	$\{[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{31}][\text{NPr}_4]\}^{2-}$
1701	$\{[\text{Rh}_{16}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NPr}_4]_2\}^{2-}$
1676	$\{[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NPr}_4]_3\}^{2-}$
1634	$\{[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{23}][\text{NPr}_4]_3\}^{2-}$
1620	$\{[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{22}][\text{NPr}_4]_3\}^{2-}$
1566	$[\text{Rh}_{17}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{2-}$
1187	$\{[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{32}][\text{NPr}_4]\}^{3-}$
1151	$\{[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{28}][\text{NPr}_4]\}^{3-}$
1134	$\{[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{26}][\text{NPr}_4]\}^{3-}$
1125	$\{[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{25}][\text{NPr}_4]\}^{3-}$
1088	$\{[\text{Rh}_{15}\text{Bi}_3(\text{CO})_{32}][\text{NPr}_4][\text{CH}_3\text{CN}]\}^{3-}$
1072	$[\text{Rh}_{17}\text{Bi}_3(\text{CO})_{30}]^{3-}$
1027	$\{[\text{Rh}_{15}\text{Bi}_3(\text{CO})_{31}][\text{CH}_3\text{CN}]\}^{3-}$
1018	$\{[\text{Rh}_{15}\text{Bi}_3(\text{CO})_{30}][\text{CH}_3\text{CN}]\}^{3-}$
967	$[\text{Rh}_{15}\text{Bi}_3(\text{CO})_{30}]^{3-}$

Tabella 1. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS della miscela $[\text{Rh}_{16/17/18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{32/33/34}]^{(5/4/3)-}$.

Essendo piuttosto evidente la compresenza delle tre specie in soluzione, sono stati fatti numerosi tentativi per isolare e caratterizzare $[\text{Rh}_{16}\text{Bi}_3(\text{CO})_{32}]^{5-}$ e $[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{34}]^{3-}$. Per spostare l'equilibrio verso la prima delle due specie è stato aggiunto un agente coordinante come PR_3 ad una soluzione in acetonitrile di $[\text{Rh}_{17}\text{Bi}_3(\text{CO})_{33}]^{4-}$, ma nonostante in soluzione sia stata verificata tramite IR la presenza di un composto a

numeri d'onda minori, riconducibile a $[\text{Rh}_{16}\text{Bi}_3(\text{CO})_{32}]^{5-}$, non è stato possibile cristallizzare quest'ultimo.

Per quanto riguarda invece l'ottenimento di $[\text{Rh}_{18}\text{Bi}_3(\text{CO})_{34}]^{3-}$, è stato addizionato un complesso di Rh^+ ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ o $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$) sempre ad una soluzione di $[\text{Rh}_{17}\text{Bi}_3(\text{CO})_{33}]^{4-}$, questa volta però in un solvente diverso dall'acetonitrile, in quanto, essendo esso coordinante, avrebbe potuto favorire l'allontanamento di frammenti $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$. Anche in questo caso l'equilibrio in soluzione è stato spostato verso la specie desiderata, tuttavia una volta messo a stratificare il composto, la reazione è tornata indietro fornendo cristalli di $[\text{Rh}_{17}\text{Bi}_3(\text{CO})_{33}]^{4-}$.

Tutte le prove volte ad ottenere i due cluster in questione sono risultate vane in quanto il tetra-anione sembra essere la forma più stabile, almeno allo stato solido.

Per quanto riguarda invece i composti Rh-Ge, sono pochi i cluster noti in letteratura e, sorprendentemente, nessuno di questi presenta l'eteroatomo in posizione interstiziale.

Le specie $\text{Rh}_8(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-GePh})_6$ ^[19] (Figura 11) e $\text{Rh}_3(\text{CO})_5(\text{GePh}_3)(\mu\text{-GePh}_2)_3(\mu_3\text{-GePh})(\mu\text{-H})$ ^[19] (Figura 12) sono state ottenute dalla reazione tra $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ e Ph_3GeH in eptano a 97°C in atmosfera inerte di N_2 . È stato anche possibile sintetizzare il primo dei due composti con una resa più alta sostituendo il flusso di N_2 con quello di H_2 , ma questo metodo non ha portato all'ottenimento della seconda specie citata.

Strutturalmente $\text{Rh}_8(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-GePh})_6$ si presenta come un cubo distorto formato dagli otto atomi di rodio e avente le sei facce cappate dagli altrettanti gruppi Ge-Ph che si coordinano a ponte quadruplo. La distorsione dello scheletro metallico è causata dal fatto che quattro atomi di rodio sono legati a due leganti carbonilici ciascuno, mentre i restanti quattro, ad uno solo. Questo cluster possiede 114 CVE, ben sei in meno dei 120 previsti per un arrangiamento cubico e, nonostante siano diversi i composti noti aventi tale geometria, solo un altro cluster noto in letteratura possiede gli stessi CVE, ovvero $\text{Rh}_8(\text{CO})_9[\mu_4\text{-P}(\text{C}_5\text{H}_9)]_6$.

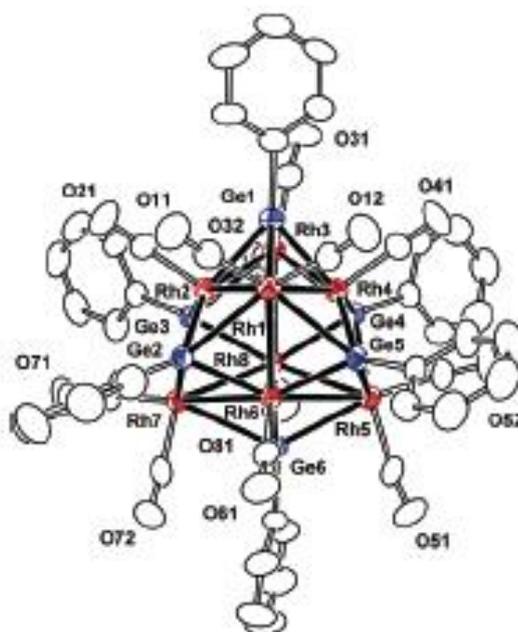


Figura 11. Struttura molecolare di $Rh_8(CO)_{12}(\mu_4-GePh)_6$.

Il cluster, sottoposto a reazione con $PPhMe_2$ a $25^\circ C$, ha portato alla formazione del nuovo composto $Rh_8(CO)_8(PPhMe_2)_4(\mu_4-GePh)_6$, la cui struttura è simile a quella del cluster da cui deriva, eccetto per il fatto che ogni legante $PPhMe_2$ ha rimpiazzato un legante carbonilico su tutti e quattro i gruppi $Rh(CO)_2$.

$Rh_3(CO)_5(GePh_3)(\mu-GePh)_3(\mu_3-GePh)(\mu-H)$ ha una struttura molto diversa rispetto all'altro cluster ottenuto dalla stessa reazione. I tre atomi di Rh sono disposti a triangolo e a questi sono coordinati un legante terminale $GePh_3$, tre leganti $GePh_2$ a ponte doppio e un legante $GePh$ a ponte triplo. Tale composto è isomorfo e isostrutturale all'omologo dell'iridio $Ir_3(CO)_5(GePh_3)(\mu-GePh)_3(\mu_3-GePh)(\mu-H)$.

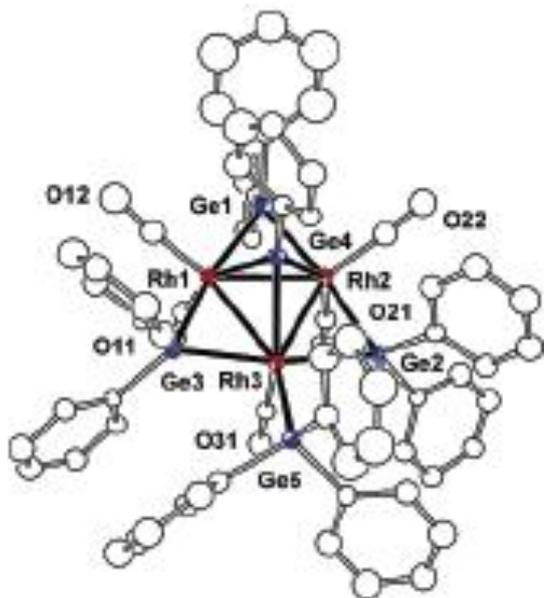


Figura 12. Struttura molecolare di $Rh_3(CO)_5(GePh_3)(\mu-GePh_2)_3(\mu_3-GePh)(\mu-H)$.

Questo cluster di rodio è stato poi messo in atmosfera di CO a 68°C; è così avvenuta la perdita del legante idrurico e del terminale $GePh_3$, oltre all'aggiunta di una molecola di CO. Il prodotto risultante è $Rh_3(CO)_6(\mu-GePh_2)_3(\mu_3-GePh)$.

3. SCOPO DEL PROGETTO

Lo scopo del mio progetto di tesi è consistito nella sintesi, nella caratterizzazione e nella reattività di nuovi cluster carbonilici di rodio.

Poiché la reattività dei cluster di rodio con stagno e bismuto era già stata ampiamente investigata dal gruppo di ricerca, ho deciso di rivolgere la mia attenzione ad altri due elementi di post-transizione, ovvero l'antimonio ed il germanio, in quanto le specie carboniliche già presenti in letteratura contenenti questi eteroatomi sono un numero molto limitato. Ho pertanto provato ad ottenere nuovi composti Rh-Sb e Rh-Ge aggiungendo al cluster precursore $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$, nel primo caso SbCl_3 e nel secondo, GeCl_4 .

In entrambi i casi ho lavorato sia in atmosfera inerte di N_2 , sia in quella controllata di CO e ho cambiato di volta in volta i rapporti stechiometrici per verificare la possibilità di sintetizzare specie diverse.

Su alcuni dei composti ottenuti, dopo averli caratterizzati, ho svolto prove di reattività chimica per valutarne la stabilità.

4. RISULTATI E DISCUSSIONI

La sintesi dei cluster di Rh a media o ad alta nuclearità prevede l'ossidazione del cluster precursore $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$, a sua volta ottenuto facendo reagire il composto neutro $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ^[24] con un eccesso di KOH in atmosfera di CO.

Ho quindi, per prima cosa, preparato i reagenti e una volta ottenuto $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$, l'ho fatto reagire con vari sali di eteroatomi per sintetizzare cluster diversi.

4.1 Preparazione dei reagenti

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

La sintesi di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ è nota in letteratura da circa quaranta anni, è semplice e riproducibile, nonostante la strumentazione da utilizzare sia particolarmente ingombrante (Figura 13).

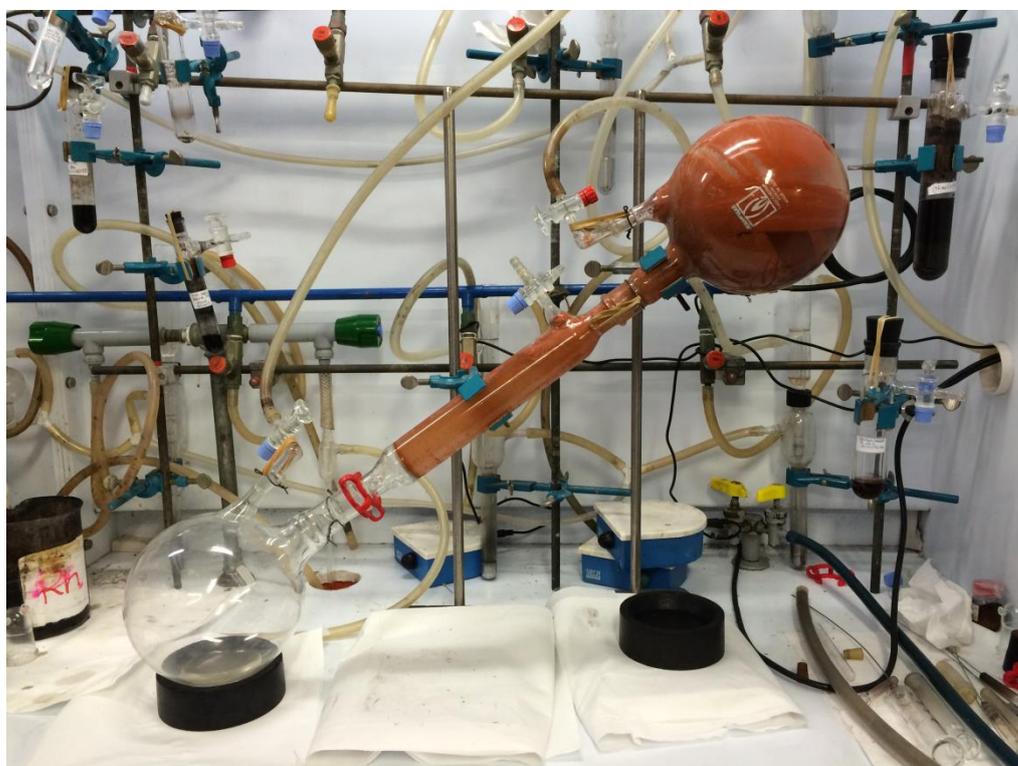
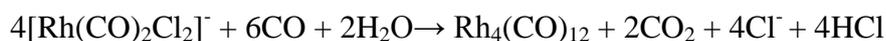
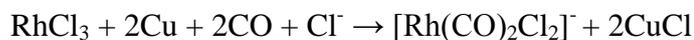


Figura 13. Foto apparecchiatura per la sintesi di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$.

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



Il rame, passando dallo stato di ossidazione 0 a quello +1, funge da riducente portando il rodio dallo stato +3 a quello 0. L'atmosfera di CO è fondamentale, perché garantisce e stabilizza la formazione di rodio carbonile impedendo quella di rodio metallico; per questo motivo il flusso di monossido di carbonio deve essere consistente e la soluzione deve essere mantenuta sotto vigorosa agitazione. Per evitare che un eccesso di acidità, dato dallo sviluppo di HCl durante la reazione, rallenti la riduzione, si aggiunge alla soluzione il citrato di sodio; si forma così una soluzione tampone e il pH viene stabilizzato intorno a 4. Al termine della reazione il solido $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ viene filtrato, estratto in diclorometano e conservato in atmosfera di CO.

La struttura di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (Figura 14) consta di un tetraedro di atomi di rodio stabilizzato da dodici leganti carbonilici.

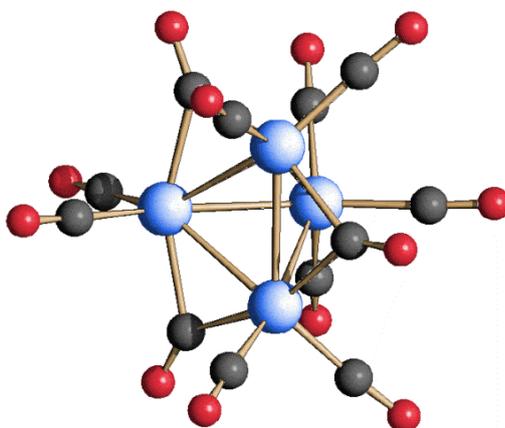


Figura 14. Struttura molecolare di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

❖ Sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$

La sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ viene condotta, secondo letteratura, facendo reagire per 24 ore $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ con un forte eccesso di KOH in metanolo e in atmosfera controllata di CO. L'ambiente alcalino è fondamentale perché non si formi $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$.



Al termine della reazione si ottiene $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]\text{K}_3$. A questo punto viene effettuata la metatesi del catione aggiungendo una soluzione acquosa di $[\text{NEt}_4^+\text{Br}^-]$: il cluster precipita come $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$, viene filtrato ed estratto poi in acetonitrile, unico solvente in grado di solubilizzare completamente il prodotto. Il composto così ottenuto viene poi conservato in solido sotto CO. La struttura (Figura 15) si sviluppa su un ottaedro formato da sei atomi di rodio e cappato su una faccia dal settimo ed ultimo Rh.

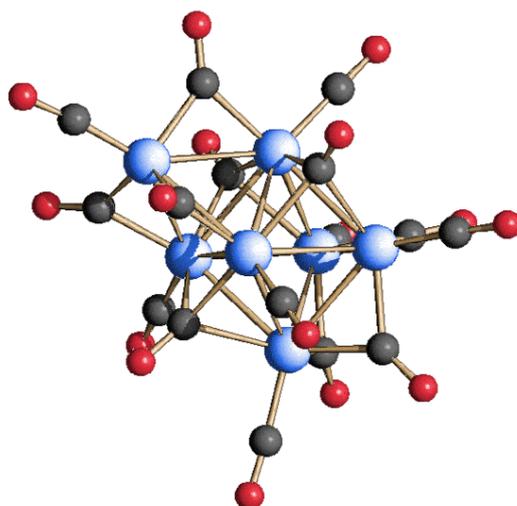


Figura 15. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

4.2 Studio del sistema Rh-Sb

Dato che il gruppo di ricerca aveva già investigato approfonditamente la chimica dei cluster Rh-Bi e avendo io stessa partecipato nell'ultimo periodo a tale ricerca, ho deciso di spostare la mia attenzione su altri eteroatomi. Ho così iniziato a verificare la reattività del cluster precursore $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con sali di Sb^{3+} e Ge^{4+} .

Per quanto riguarda i composti carbonilici Rh-Sb, come già detto nella parte introduttiva, l'unica specie presente a tutt'oggi in letteratura è $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$, sintetizzata dal gruppo di ricerca di Vidal nel 1981 con condizioni di reazione drastiche ed utilizzando un metodo sintetico differente rispetto al nostro.

Per studiare la reattività di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con sali di Sb^{3+} ho per prima cosa provato a preparare $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ sfruttando la classica strategia sintetica che ha portato agli altri cluster icosaedrici di rodio con Bi e Sn, vale a dire andando ad un rapporto stechiometrico tra i reagenti di 1:0,75 in atmosfera di N_2 .

Dopo aver prelevato e disciolto in CH_3CN $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ precedentemente sintetizzato, ho aggiunto lentamente al cluster precursore una soluzione di SbCl_3 , sempre in acetonitrile, fino alla quasi completa scomparsa dei picchi IR caratteristici del composto di partenza e alla formazione di $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$, principale sottoprodotto di reazione, avente picchi a 2068s e 1992s cm^{-1} .

Terminate le aggiunte ho proceduto con il work-up della reazione, separando i composti presenti in miscela attraverso estrazioni successive con solventi sempre più polari. Innanzitutto ho lavato abbondantemente la miscela di reazione con etanolo e, successivamente, tetraidrofurano (THF): in entrambi i solventi è risultato solubile soltanto il sottoprodotto $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$. La successiva estrazione in acetone ha mostrato dei picchi IR a 1996s e 1824m cm^{-1} , non riconducibili a nessuna specie nota. L'estrazione finale in CH_3CN in realtà ha solubilizzato lo stesso composto, che in acetone era solo parzialmente solubile. Da sottolineare che lo spettro IR di $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ riportato in letteratura, nello stesso solvente, è molto diverso in quanto presenta picchi a 2012s e 1825ms cm^{-1} . Quest'ultimo spettro è diverso anche se confrontato con quello di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$, che in CH_3CN presenta picchi a 1993sm 1864m e 1827m cm^{-1} .

Purtroppo ogni tentativo di ottenere la specie incognita in forma cristallina non ha avuto successo. Ho deciso quindi di ripetere la reazione tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con SbCl_3 andando a rapporti stechiometrici decisamente inferiori, per cercare di ottenere specie a diversa nuclearità.

Il rapporto molare scelto è stato di 1:1,75. Anche in questo caso ho condotto la reazione in atmosfera di N_2 procedendo per aggiunte graduali di SbCl_3 alla soluzione di cluster precursore. Dopo aver raggiunto un rapporto di circa 1:1,25 ho notato che i picchi del sottoprodotto $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ coprivano quelli di altre specie, quindi ho deciso di effettuare estrazioni intermedie che mi permettessero di purificare la miscela di reazione.

Poiché l'estrazione finale in CH_3CN presentava uno spettro IR simile a quello di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$, e sapendo che quest'ultimo è stabile in atmosfera di CO , ho deciso di verificare la stabilità anche della specie incognita. Ho quindi posto la soluzione sotto flusso di CO e, tramite IR, ho notato uno spostamento verso numeri d'onda più alti sia per i CO terminali che per quelli a ponte, fino a raggiungere uno spettro sovrapponibile a quello di $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ riportato in letteratura. Questo risultato è coerente con la tipologia di sintesi utilizzata da Vidal, che prevede alte pressioni di CO , e suggerisce che la specie da me ottenuta in atmosfera di N_2 possa essere un composto del tipo $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27-x}]^{3-}$, che sotto CO raggiunge la saturazione coordinativa. Questa ipotesi sarà suffragata da risultati successivi (v. paragrafo 4.5).

Una volta identificato il composto in CH_3CN come $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$, ho continuato le aggiunte di SbCl_3 per arrivare al rapporto stechiometrico $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ desiderato di 1:1,75, rimanendo però in atmosfera di monossido di carbonio. Al termine della reazione ho nuovamente eseguito il lavaggio in etanolo per eliminare il sottoprodotto, seguito da uno in THF che mi ha permesso di togliere impurezze varie. Ho infine estratto in acetone un composto incognito con picchi a 2028s e 1834m cm^{-1} , che ho tentato di far cristallizzare tramite stratificazione con esano.

La cristallizzazione è un processo che, in questo caso, sfrutta la lenta diffusione di una soluzione concentrata del cluster di interesse in un non-solvente, che viene stratificato appunto su di essa. Il primo tentativo non ha fornito cristalli, per questo motivo ho ripreso la soluzione stratificandola con isopropanolo, altro non-solvente adatto per le cristallizzazioni in acetone. Anche il secondo tentativo non ha dato risultati; ne è stato perciò necessario un terzo e questa volta la soluzione, ulteriormente purificata e

stratificata nuovamente con esano, ha dato cristalli che sono risultati adatti all'analisi di diffrazione ai raggi X. È stato così possibile identificare il nuovo cluster come $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$.

4.3 Caratterizzazione e reattività di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$

Lo spettro IR dei cristalli sciolti in CH_3CN è riportato in Figura 16.

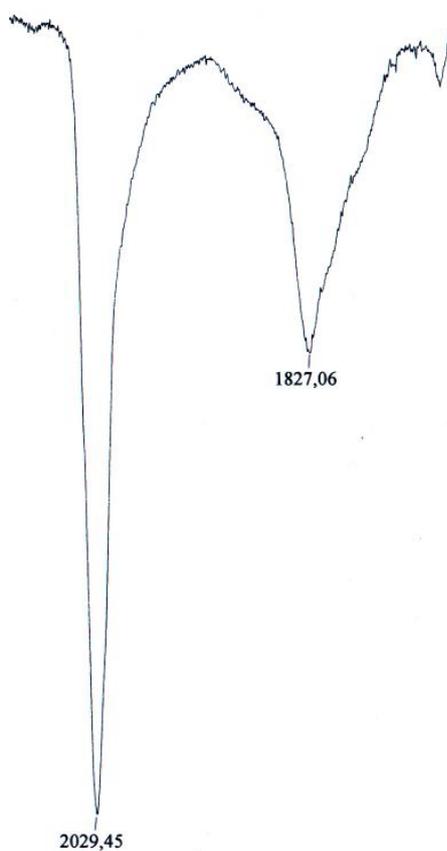
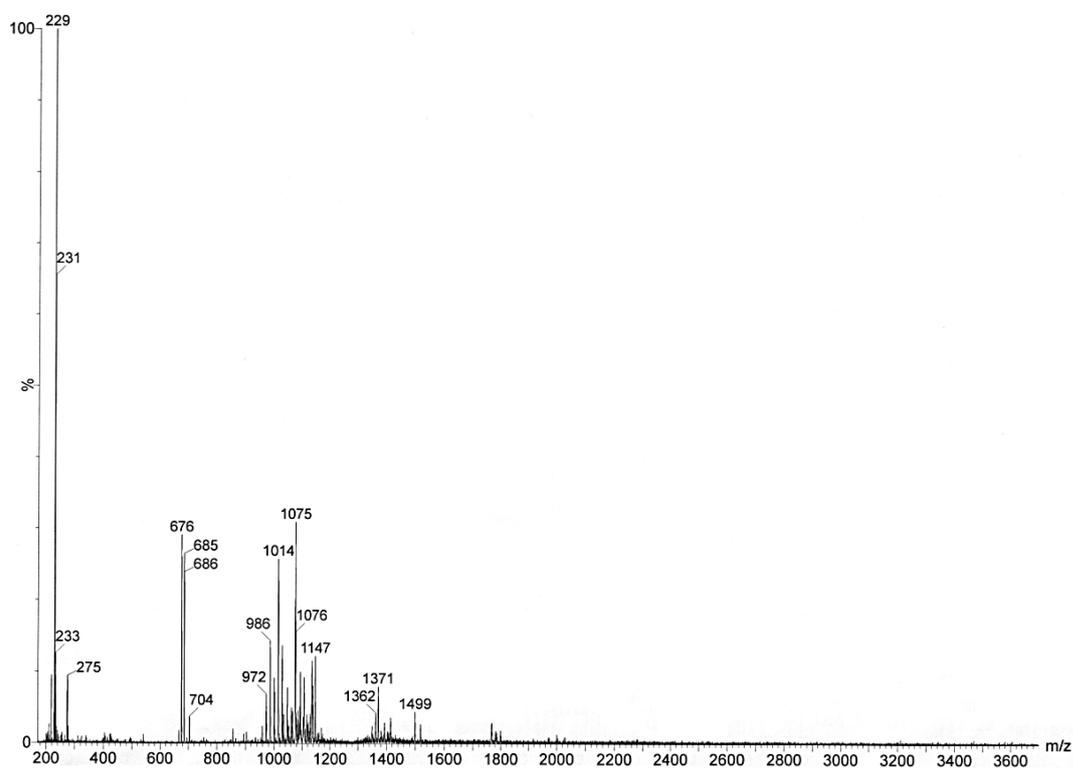


Figura 16. Spettro IR dei cristalli di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ sciolti in CH_3CN .

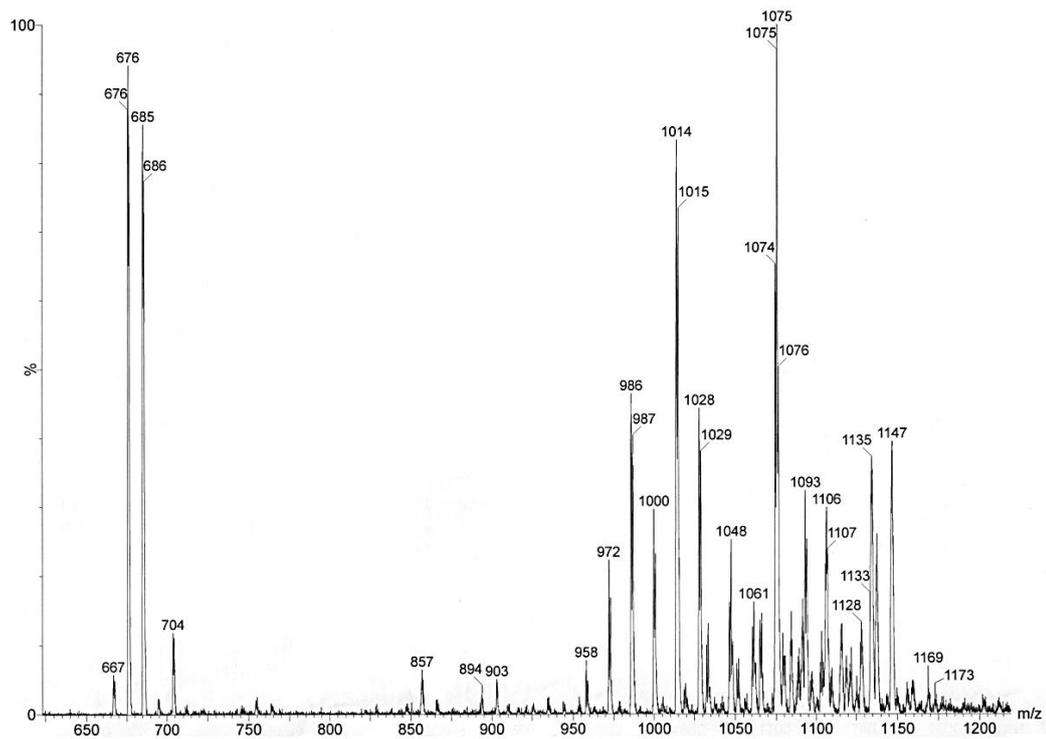
Lo spettro IR di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ presenta un picco molto intenso e stretto a 2029vs cm^{-1} riconducibile allo stretching dei CO terminali e un secondo picco, meno intenso, ma sempre piuttosto netto, a 1827m cm^{-1} dato dai legami Rh-CO a ponte.

Sempre sui cristalli è stata condotta l'analisi di spettrometria di massa ESI. È innanzitutto importante dire che per quanto riguarda i cluster carbonilici è raro vedere lo ione molecolare intatto, poiché il processo di ionizzazione provoca quasi sempre la perdita di leganti carbonilici. Quest'ultima è strettamente correlata alla carica degli ioni formati, la quale non è quasi mai uguale a quella vera del cluster. Nello spettro di massa essa viene attribuita grazie alla perdita di CO, che determina diminuzioni di 28, 14 o 9 m/z rispettivamente per una carica di -1, -2 o -3 dello ione formatosi.

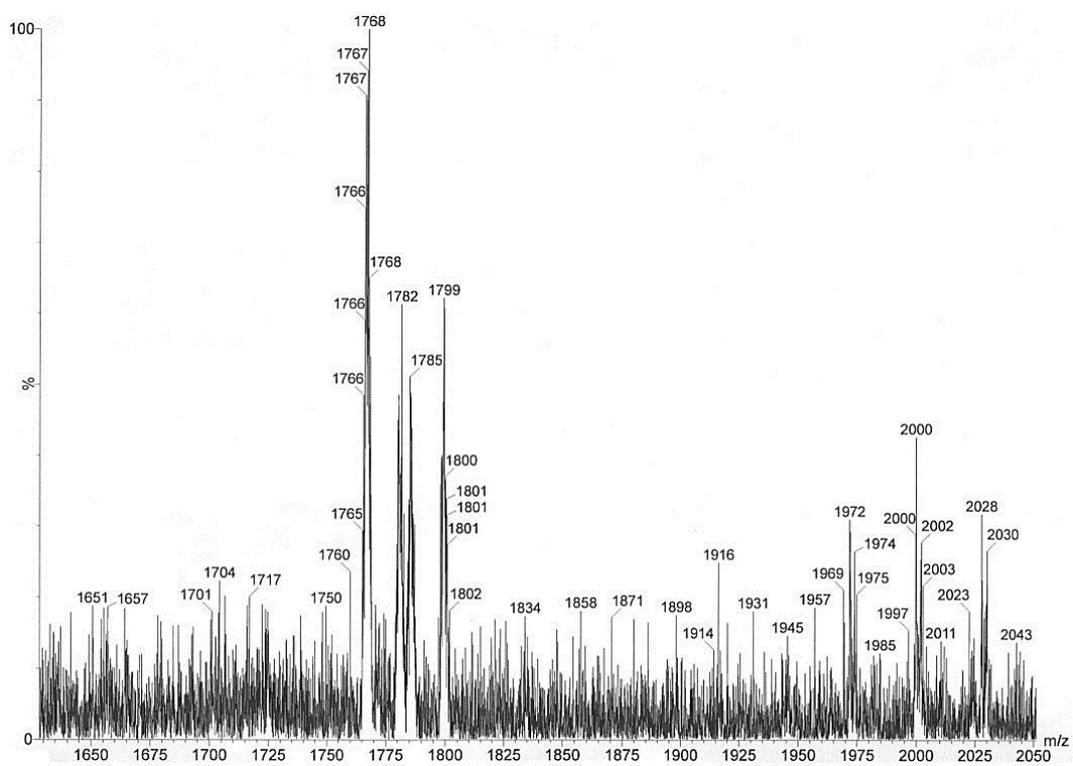
Lo spettro di massa ESI-MS di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ è riportato nelle Figure 17 (A), (B), e (C) e la relativa interpretazione in Tabella 2.



(A)



(B)



(C)

Figura 17.(A) Spettro di massa ESI-MS dei cristalli di $[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}][NEt_4]_3$ sciolti in CH_3CN , (B) Ingrandimento 1, (C) Ingrandimento 2.

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
2028	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{18}\cdot NEt_4]^-$
2000	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{17}\cdot NEt_4]^-$
1972	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{16}\cdot NEt_4]^-$
1945	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{15}\cdot NEt_4]^-$
1916	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{14}\cdot NEt_4]^-$
1782	$\{[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}][NEt_4]\}^{2-}$
1768	$\{[Rh_{20}Sb_3(CO)_{35}][NEt_4]\}^{2-}$
1135	$[Rh_{20}Sb_3(CO)_{35}]^{3-}$
1106	$[Rh_{20}Sb_3(CO)_{32}]^{3-}$
1028	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{19}\cdot NEt_4]^{2-}$
1014	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{18}\cdot NEt_4]^{2-}$
1000	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{17}\cdot NEt_4]^{2-}$
986	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{16}\cdot NEt_4]^{2-}$
972	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{15}\cdot NEt_4]^{2-}$
958	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{14}\cdot NEt_4]^{2-}$
704	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{21}\cdot NEt_4]^{3-}$
685	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{19}\cdot NEt_4]^{3-}$
676	$[Rh_{10}Sb_3(CO)_{18}\cdot NEt_4]^{3-}$

Tabella 2. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS dei cristalli di $[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}][NEt_4]_3$ sciolti in CH_3CN .

Oltre ai picchi riconducibili effettivamente alla nuova specie cristallizzata $[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}][NEt_4]_3$, nello spettro di massa ESI-MS sono presenti altri picchi attribuibili a frammenti del cluster stesso. Il picco a 685 m/z sembra essere riconducibile a $[Rh_{10}Sb_3(CO)_{19}\cdot NEt_4]^{3-}$, presente anche sottoforma di dianione a 1028 m/z e di monoanione, ma con un carbonile in meno, a 2028 m/z. Purtroppo non sono invece riuscita a identificare nessuna specie riconducibile ai picchi presenti a 1075 e 1371 m/z.

A questo punto ho tentato di ottenere lo stesso composto conducendo tutta la reazione in atmosfera controllata di CO. Utilizzando gli stessi reagenti e lo stesso solvente ho

eseguito le aggiunte lentamente, tenendo sotto controllo l'andamento della reazione sempre tramite IR e fermandomi al rapporto molare $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ di 1:1,05. Anche questa volta ho lavato il residuo di reazione con EtOH e THF per eliminare i sottoprodotti ed ho effettivamente estratto il cluster $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$ in acetone.

Sulla soluzione di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ ho svolto prove di reattività chimica, ponendone un'aliquota prima sotto flusso di H_2 , poi successivamente sotto N_2 ed infine riportandola alla sua atmosfera di partenza, ovvero quella di monossido di carbonio.

Ho monitorato la reattività sempre tramite spettroscopia IR ed è possibile notare dagli spettri seguenti alcune variazioni di valori dei numeri d'onda (Figura 18).

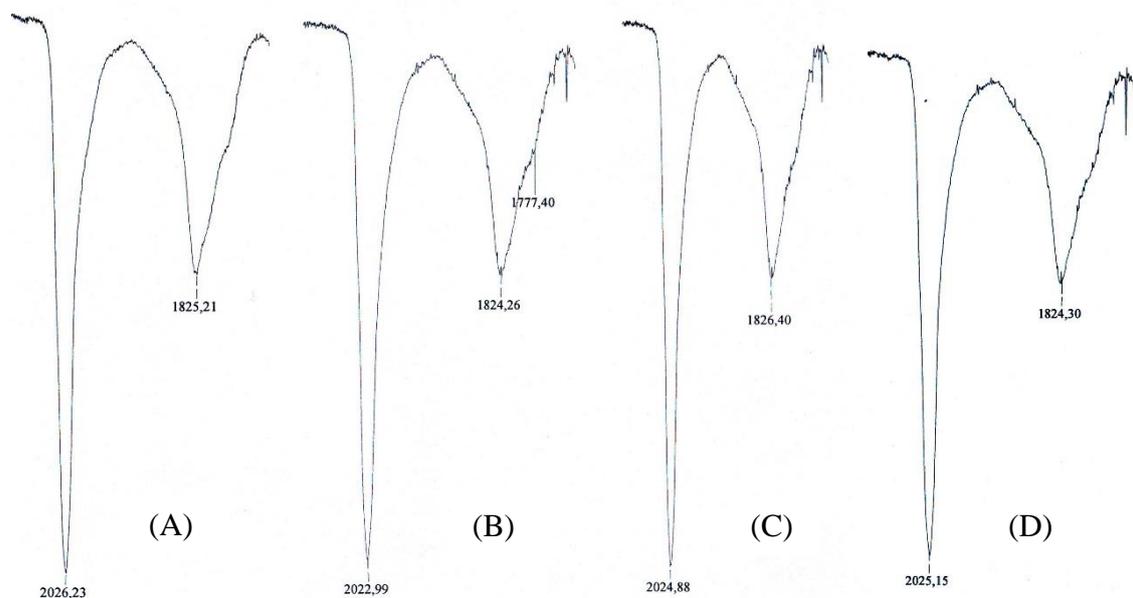


Figura 18. Spettri IR di: (A) soluzione iniziale di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ sotto CO, (B) soluzione di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ sotto H_2 , (C) soluzione di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ sotto N_2 , (D) soluzione di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ sotto CO nuovamente.

In particolare, passando da CO a H_2 si osserva una diminuzione dei numeri d'onda da 2026vs, 1825m cm^{-1} a 2023vs, 1824m cm^{-1} , rispettivamente, segno di una probabile parziale sostituzione di leganti CO con H. Mettendo la soluzione di cluster sotto N_2 lo spettro non varia sensibilmente (2024vs, 1826m cm^{-1}), considerando che lo strumento ha una risoluzione di 1 cm^{-1} . Invece, mettendo di nuovo sotto CO il sistema questo torna

nelle condizioni iniziali (2025 vs, 1826 cm^{-1}), indicando la reversibilità della reazione di sostituzione dei leganti.

4.4 Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

La struttura dello scheletro metallico di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$ (Figura 19) si può vedere come costituita da tre icosaedri centrati compenetrati, sfalsati tra loro, di cui solo quello centrale $\text{Rh}_{10}\text{Sb}_3$ risulta completo. Una seconda possibilità è quella di identificare l'unità icosaedrica $\text{Rh}_{10}\text{Sb}_3$, dove l'atomo interstiziale è un rodio e i tre atomi di antimonio sono sulla superficie della gabbia metallica, cappata su vertici opposti da due basi pentagonali Rh_5 . In questo modo due dei tre atomi di Sb dell'unità centrale si trovano in realtà in posizione pseudo interstiziale. La gabbia metallica è stabilizzata da trentasei molecole di CO di cui diciannove sono terminali, quindici a ponte doppio e due a ponte triplo. Nella cella unitaria sono presenti anche due molecole di acetone per ogni cluster.

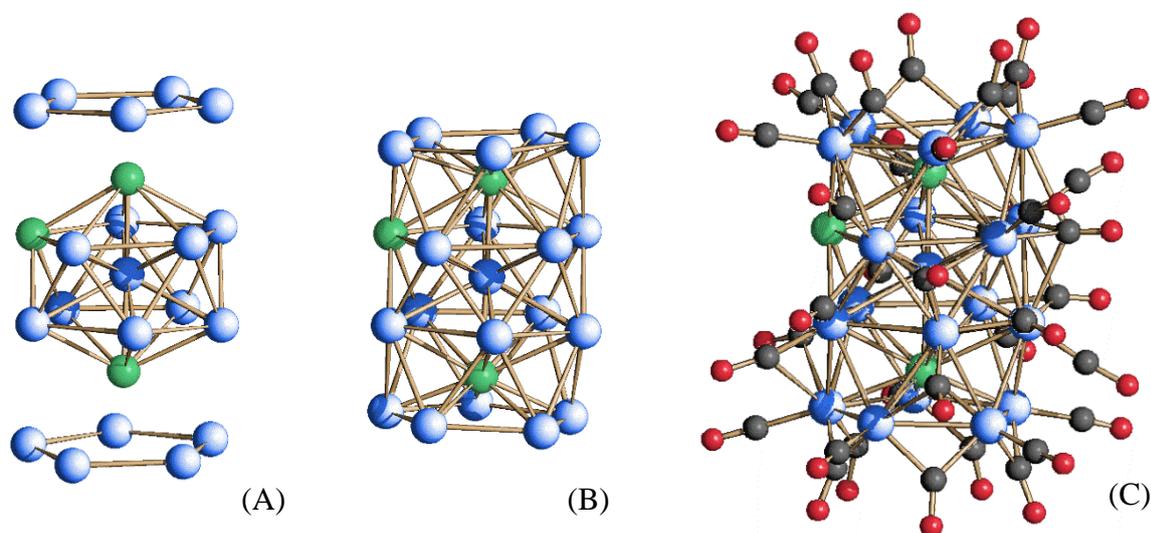


Figura 19. (A) Unità icosaedrica $\text{Rh}_{10}\text{Sb}_3$ e due basi pentagonali di Rh_5 ; (B) Scheletro metallico di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$; (C) Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di antimonio in verde, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Il numero di elettroni di valenza di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$ (Cluster Valence Electrons, CVE) è pari a 300, considerando gli atomi dello scheletro metallico, sia superficiali che interstiziali, sia Rh che Sb, come donatori di tutti gli elettroni (s, p, d). Più specificatamente il calcolo viene fatto nel modo seguente: 20 (atomi Rh) x 9 (elettroni) + 3 (atomi Sb) x 15 (elettroni) + 36 (carbonili) x 2 (elettroni) + 3 (carica negativa) = 300 CVE.

Per quanto riguarda le distanze di legame Rh-Rh, queste sono comprese nel range 2,738-3,149 Å, in linea con quelle presenti in altri cluster analoghi. ^[6] Per quanto riguarda le interazioni coinvolgenti l'antimonio, le Rh-Sb_{interstiziali} sono comprese tra 2,532 e 3,060 Å mentre leggermente più lunghe, 2,659-3,076 Å, sono quelle che coinvolgono l'atomo di Sb presente sulla superficie esterna del guscio metallico.

4.5 Sintesi di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NET}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NET}_4]_3$

Restando sempre sulla linea Rh-Sb, ho deciso di studiare la reazione tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NET}_4]_3$ e SbCl_3 in acetonitrile ma conducendo l'intero processo sotto N_2 .

Come nel caso della reazione che ha dato i cristalli di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NET}_4]_3$, anche qui ho interrotto le aggiunte per effettuare un work-up intermedio, in modo da eliminare il sottoprodotto $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ le cui bande IR coprivano quelle degli altri prodotti di reazione. Ho quindi lavato la miscela con etanolo e tetraidrofurano ed estratto il residuo in CH_3CN , procedendo poi con le aggiunte fino a raggiungere un rapporto finale $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ di 1:1,65. Ho effettuato nuovamente il work-up seguendo la solita metodologia ed ho estratto un composto avente uno spettro IR sconosciuto in acetone. A questo punto ho tentato di farlo cristallizzare stratificandolo la prima volta con isopropanolo e la seconda con esano. In entrambi i casi non ho ottenuto cristalli e, poiché la solubilità della specie nel tempo era diminuita, ho seccato il cluster in vuoto, l'ho ridisciolto in acetonitrile e questa volta ho stratificato la soluzione concentrata con un sottile strato di esano ed uno consistente di etere isopropilico. Da notare che la soluzione in CH_3CN aveva uno spettro IR diverso da quella in acetone, con picchi spostati verso numeri d'onda inferiori. La stratificazione ha dato i suoi frutti e i cristalli, adatti alla diffrazione ai raggi X su cristallo singolo, sono stati analizzati al diffrattometro. Sorprendentemente all'interno della stessa cella hanno cocristallizzato due cluster diversi e nuovi:

$[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$. In realtà, per quanto riguarda la carica delle due specie, si possono fare solo delle ipotesi, infatti i controioni all'interno della cella sono otto per coppia di cluster, ma su questa base non è possibile attribuirne cinque alla specie $\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2$ ed i restanti tre a quella Rh_{12}Sb . È invece possibile farlo sulla base di analogie chimiche e di conteggio elettronico. Nel dettaglio, per quanto riguarda la specie $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{n-}$, si può ipotizzare che questa sia analoga a $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ ma con un numero inferiore di leganti carbonilici, ed è quindi lecito attribuirle carica 3-. Da notare che potrebbe essere infatti la stessa specie $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27-x}]^{3-}$ ottenuta in precedenza, cioè nella prima reazione tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ e SbCl_3 con rapporto molare 1:1,25 (v. paragrafo 4.2), e che in atmosfera di CO si è convertita in $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$. Se la nostra ipotesi fosse corretta saremmo in presenza di un'altra specie icosaedrica capace di esistere stabilmente con un numero di CVE anche inferiore a 170, come nel caso dei cluster $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/26/25}]^{4-}$. Presupponendo che questa ipotesi sia corretta, il cluster $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}]^{n-}$ dovrebbe essere formulato come penta-anione. Questa identificazione è confermata anche dal conteggio dei CVE: il cluster $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}]^{n-}$ è molto simile a $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$, che possiede 300 CVE. Utilizzando la stessa metodologia di calcolo si ha che: 21 (atomi Rh) \times 9 (elettroni) $+$ 2 (atomi Sb) \times 15 (elettroni) $+$ 38 (carbonili) \times 2 (elettroni) $+$ n (carica negativa) $= 300$ CVE, da cui $n = 5$.

Lo spettro IR dei cristalli in acetonitrile è riportato in Figura 20.

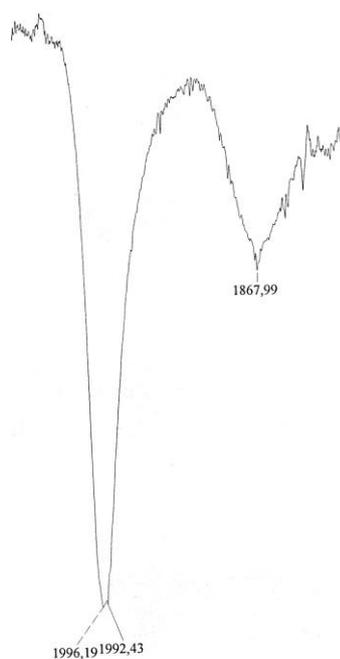


Figura 20. Spettro IR dei cristalli di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$ sciolti in CH_3CN .

Lo spettro IR del cristallo contenente i supposti $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$ presenta due segnali a 1996s cm^{-1} e 1992s cm^{-1} riconducibili allo stretching dei CO terminali, ed un altro segnale molto meno intenso a 1867m cm^{-1} dato dai CO coordinati a ponte sugli atomi di rodio.

Sui cristalli sciolti in acetonitrile è stata condotta l'analisi spettrometrica di massa ESI-MS; lo spettro è qui di seguito riportato (Figura 21) con i picchi caratteristici riconducibili agli ioni molecolari in Tabella 3.

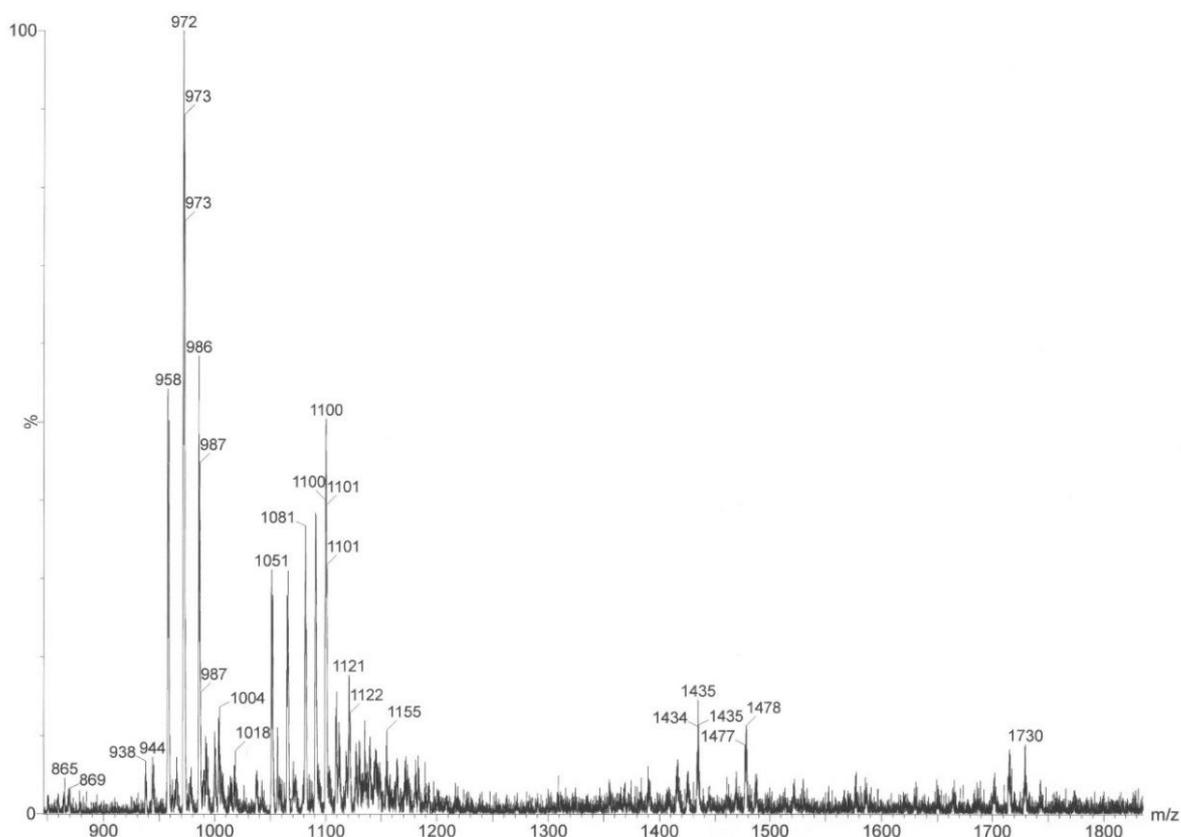


Figura 21. Spettro di massa ESI-MS dei cristalli di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$ sciolti in CH_3CN .

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
1730	$[Rh_{20}Sb_3(CO)_{37}]^{2-}$
1716	$[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}]^{2-}$
1155	$[Rh_{21}Sb_2(CO)_{38}]^{3-}$
1100	$[Rh_{21}Sb_2(CO)_{32}]^{3-}$
986	$[Rh_{12}Sb(CO)_{22}]^{2-}$
972	$[Rh_{12}Sb(CO)_{21}]^{2-}$
958	$[Rh_{12}Sb(CO)_{20}]^{2-}$
944	$[Rh_{12}Sb(CO)_{19}]^{2-}$

Tabella 3. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS dei cristalli di $[Rh_{21}Sb_2(CO)_{38}][NEt_4]_5$ e $[Rh_{12}Sb(CO)_{24}][NEt_4]_3$ sciolti in CH_3CN .

A differenza dello spettro di massa ESI di $[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}]^{3-}$ visto nel paragrafo 4.3, in cui la specie di interesse risultava essere presente sia sottoforma di dianione che di trianione, lo spettro ESI delle due specie co-cristallizzate rivela $[Rh_{21}Sb_2(CO)_{38}]^{5-}$ solo come trianione, mentre $[Rh_{12}Sb(CO)_{24}]^{3-}$ solamente come dianione.

Dallo spettro si può notare chiaramente anche la presenza di $[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}]^{3-}$; in questo caso però probabilmente, più che di un prodotto di frammentazione, si tratta di un sottoprodotto della reazione.

4.6 Strutture molecolari di $[Rh_{21}Sb_2(CO)_{38}][NEt_4]_5$ e di $[Rh_{12}Sb(CO)_{24}][NEt_4]_3$

La struttura dello scheletro metallico di $[Rh_{21}Sb_2(CO)_{38}]^{5-}$ (Figura 22) è molto simile a quella di $[Rh_{20}Sb_3(CO)_{36}]^{3-}$, con l'unica differenza che nell'icosaedro centrale l'atomo periferico di Sb è stato qui sostituito da un atomo di Rh. Dato il maggior numero di atomi metallici, i leganti carbonilici in questo caso sono trentotto e non trentasei, di cui venti risultano essere coordinati in posizione terminale, quattordici a ponte doppio e quattro a ponte triplo.

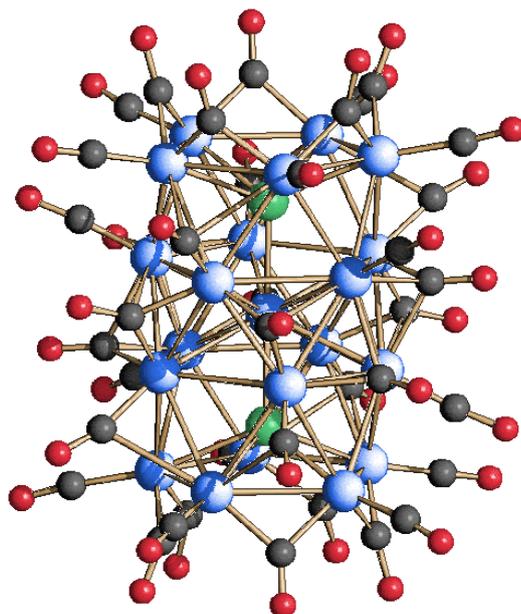


Figura 22. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}]^{5-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di antimonio in verde, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

La struttura di $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$ (Figura 23) consta invece di un icosaedro di atomi di rodio centrato da un atomo di antimonio, coordinato a ventiquattro leganti carbonilici di cui dodici terminali e dodici a ponte doppio.

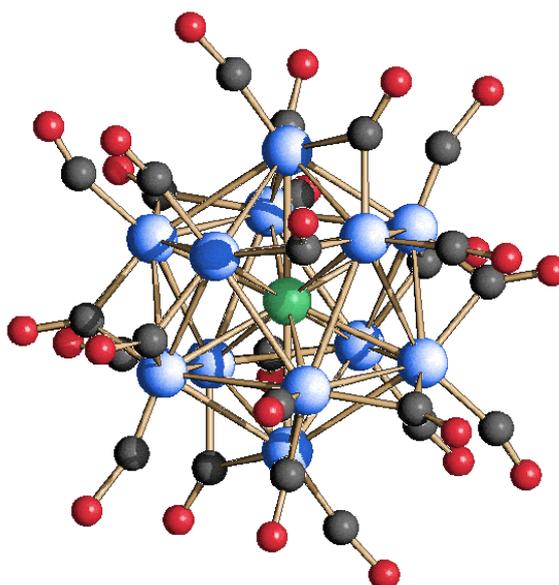


Figura 23. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di antimonio in verde, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Rispetto all'omologo cluster già noto $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$, che presenta 170 CVE, la specie $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$ ne ha, sorprendentemente, solo 164, dovuti ai tre leganti carbonilici in meno. Come descritto nella parte introduttiva, i cluster carbonilici di metalli di transizione sono generalmente elettrone-precisi, cioè esistono stabilmente solo con un determinato numero di elettroni. Tuttavia, a mano a mano che la nuclearità aumenta, questa regola presenta sempre più eccezioni. Nel caso di cluster icosaedrici, però, l'unica eccezione nota finora era quella relativa a $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$, 170 CVE, che può esistere anche nelle forme $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$ (168) e $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ (166). La specie $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$ rappresenta il composto icosaedrico più povero di elettroni di valenza mai isolato finora.

Per quanto riguarda il cluster $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}]^{5-}$, le distanze di legame Rh-Rh sono in un range di 2,742-3,110 Å, praticamente identico a quello relativo alle distanze Rh-Rh in $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$. Anche le interazioni Rh-Sb hanno distanze comparabili con quelle del cluster omologo, essendo comprese nell'intervallo 2,526-2,956 Å.

Per la specie $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$, le distanze Rh-Rh vanno da 2,755 a 3,078 Å (media 2,921 Å), in linea con altri cluster analoghi, mentre le interazioni che coinvolgono l'unico atomo di Sb interstiziale sono comprese in un intervallo molto più ristretto rispetto agli altri composti visti finora, cioè 2,765-2,794 Å, con una media di 2,776 Å.

È d'obbligo fare un confronto fra le lunghezze di legame di $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$ e quelle del composto ottenuto dal gruppo di ricerca di Vidal, cioè $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$. In quest'ultimo le distanze Rh-Rh sono leggermente più lunghe e si trovano nel range 2,807-3,334 Å, con una media pari a 2,982 Å. La stessa tendenza si osserva per le interazioni Rh-Sb, che nel composto di Vidal sono comprese nell'intervallo 2,712-2,922 Å con una media di 2,817 Å. Una simile contrazione nelle distanze è solitamente osservata nel caso di una maggiore carica negativa per due composti uguali ma non isoelettronici, come riportato per $[\text{Ni}_{13}\text{Sb}_2(\text{CO})_{24}]^{2/3-}$.^[25] In questo caso, tuttavia, le minori distanze Rh-Rh e Rh-Sb potrebbero essere una conseguenza del fatto che, essendoci un minor numero di leganti carbonilici in $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$, la perdita di energia dei legami Rh-CO potrebbe venire compensata attraverso una contrazione dello scheletro metallico, che ha come conseguenza un'interazione più forte tra gli atomi che lo compongono.

4.7 Studio del sistema Rh-Ge

Parallelamente alla ricerca sui cluster Rh-Sb, mi sono interrogata sulla possibilità di sintetizzare cluster di rodio contenenti atomi di germanio interstiziali visto che, a tutt'oggi, non sono presenti in letteratura composti di questo tipo. Come reattivo ho utilizzato GeCl_4 , un ossidante piuttosto forte.

Ho inizialmente tentato di verificare la possibilità di ottenere una specie del tipo $[\text{Rh}_{12}\text{Ge}(\text{CO})_{27}]^{4+}$ eseguendo la reazione tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e Ge^{4+} con rapporti molari simili a quelli usati per sintetizzare $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4+}$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$.

È opportuno menzionare che, in passato, il cluster preformato $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ è stato fatto reagire con diversi sali idrati di metalli quali Ni^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} , Cd^{2+} , [26] portando sempre alla formazione di composti omometallici. Questo perché i cationi con $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}) < \text{ca. } -0.20 \text{ V}$ non sono sufficientemente ossidanti nei confronti della coppia $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}/[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{2-}$, il cui E° vale -1.67 V vs SCE . Essendo i cationi di tutti questi sali intrinsecamente acidi, chi agisce da ossidante è in realtà la coppia redox H^+/H_2 e non M^{n+}/M , quindi i prodotti di ossidazione sono cluster omometallici e non eterometallici.

A conferma di ciò il cluster eterometallico $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4+}$ si ottiene facendo reagire $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con $\text{SnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, il cui potenziale $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ è pari a $-0,14 \text{ V}$. Analogamente, $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ deriva dalla reazione di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ con Bi^{3+} il cui potenziale $E^\circ(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})$ vale $0,320 \text{ V}$. Per quanto riguarda Ge^{4+} , il potenziale E° della coppia Ge^{4+}/Ge è pari a $+0,12 \text{ V}$, mi sarei quindi aspettata la formazione di una specie eterometallica.

Avendo come obiettivo quello di sintetizzare una specie del tipo $[\text{Rh}_{12}\text{Ge}(\text{CO})_{27}]^{4+}$, ho condotto la reazione tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e GeCl_4 in atmosfera inerte di N_2 , utilizzando come solvente CH_3CN e sfruttando un rapporto stechiometrico $\text{Rh}_7:\text{Ge}^{4+}$ nel range 1:0,7-1:1. Ho monitorato l'andamento della reazione tramite IR e, raggiunto il rapporto molare di 1:0,7, ho notato la scomparsa dei picchi caratteristici del cluster precursore. Ho perciò deciso di terminare le aggiunte e di procedere con il work-up utilizzando come nei casi precedenti il metodo delle estrazioni successive in solventi sempre più polari. Volendo innanzitutto purificare la miscela di reazione dall'abbondante quantità di $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$, ho estratto il residuo in EtOH, solvente che questa volta però non ha solubilizzato solo il

sottoprodotto ma anche, in parte, una specie incognita, la quale è risultata poi essere più solubile in THF, solvente dell'estrazione successiva. Tale specie, avente i picchi IR a 2017s e 1842m cm^{-1} , non è stata purtroppo identificata a causa della mancata cristallizzazione della soluzione in THF con toluene. L'estrazione del residuo in acetone con picchi IR a 1992s e 1837m cm^{-1} , stratificata con isopropanolo, ha invece fornito cristalli del composto già noto $[\text{HRh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{3-}$.^[27] Probabilmente l'elevata acidità di Ge^{4+} ha liberato un'eccessiva quantità di ioni H^+ , ossidante competitivo con Ge^{4+} , portando alla formazione di una specie omometallica.

4.8 Sintesi e caratterizzazione di $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$

Ho ripetuto la reazione tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e Ge^{4+} nelle stesse condizioni utilizzate in precedenza ma aumentando la quantità di Ge^{4+} fino ad un rapporto molare 1:1,7, monitorandone l'andamento tramite IR.

Raggiunto il rapporto stechiometrico $\text{Rh}_7:\text{Ge}^{4+}$ di 1:1,1 ho eseguito un work-up intermedio, esattamente come nei casi precedentemente descritti, a causa della grande quantità di $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ formatosi, ed ho estratto il residuo in CH_3CN , che presentava un IR riconducibile al cluster già noto $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$.^[26] Ho poi proseguito con le aggiunte della soluzione di GeCl_4 . Al termine della reazione ho sottratto $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ alla miscela con il solito lavaggio in etanolo ed ho estratto il residuo in THF, che presentava uno spettro IR con segnali non riconducibili a nessuna specie nota. La successiva estrazione in acetone ha isolato un secondo prodotto incognito. Ho stratificato entrambe le soluzioni con esano per ottenere le specie in forma cristallina. Mentre la stratificazione della soluzione in acetone non ha avuto successo, da quella in THF ho ottenuto cristalli adatti per essere analizzati ai raggi X, che hanno permesso di identificare la nuova specie come $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$.

Lo spettro IR dei cristalli sciolti in acetonitrile è riportato di seguito in Figura 24.

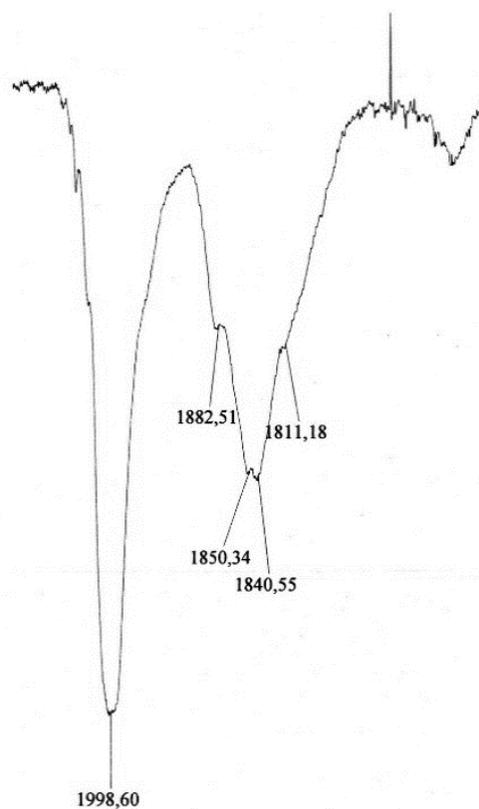
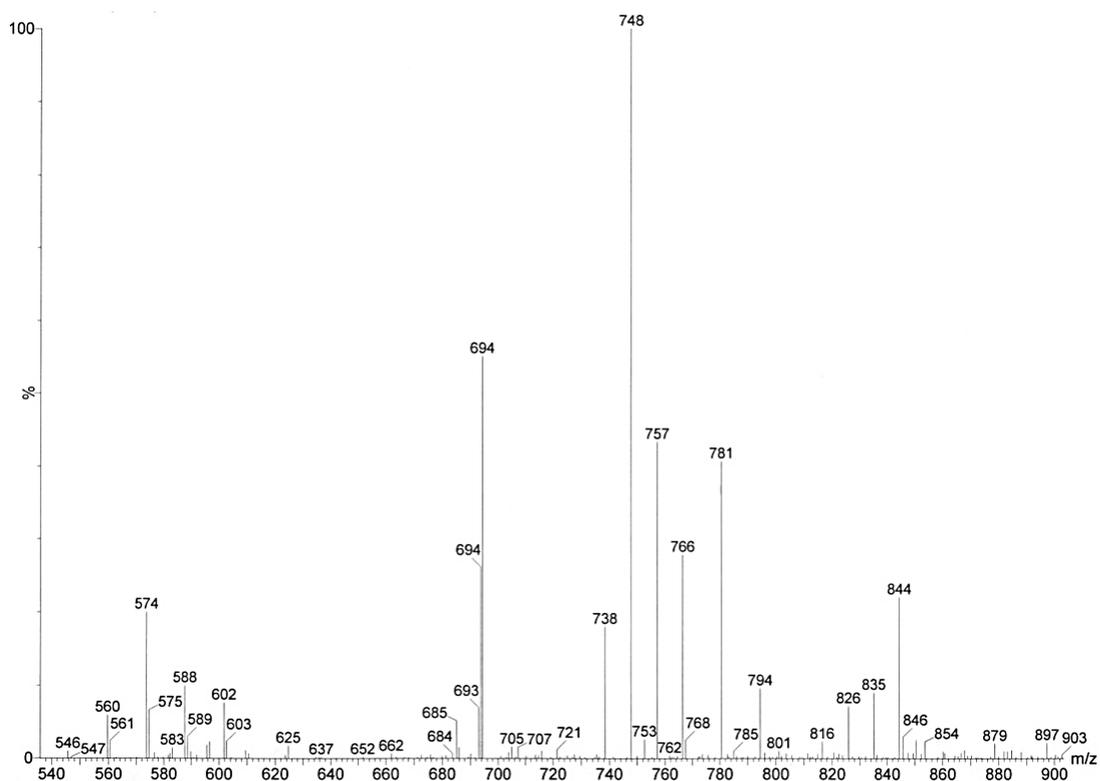


Figura 24. Spettro IR dei cristalli di $[Rh_{14}Ge_2(CO)_{30}][NEt_4]_2$ sciolti in CH_3CN .

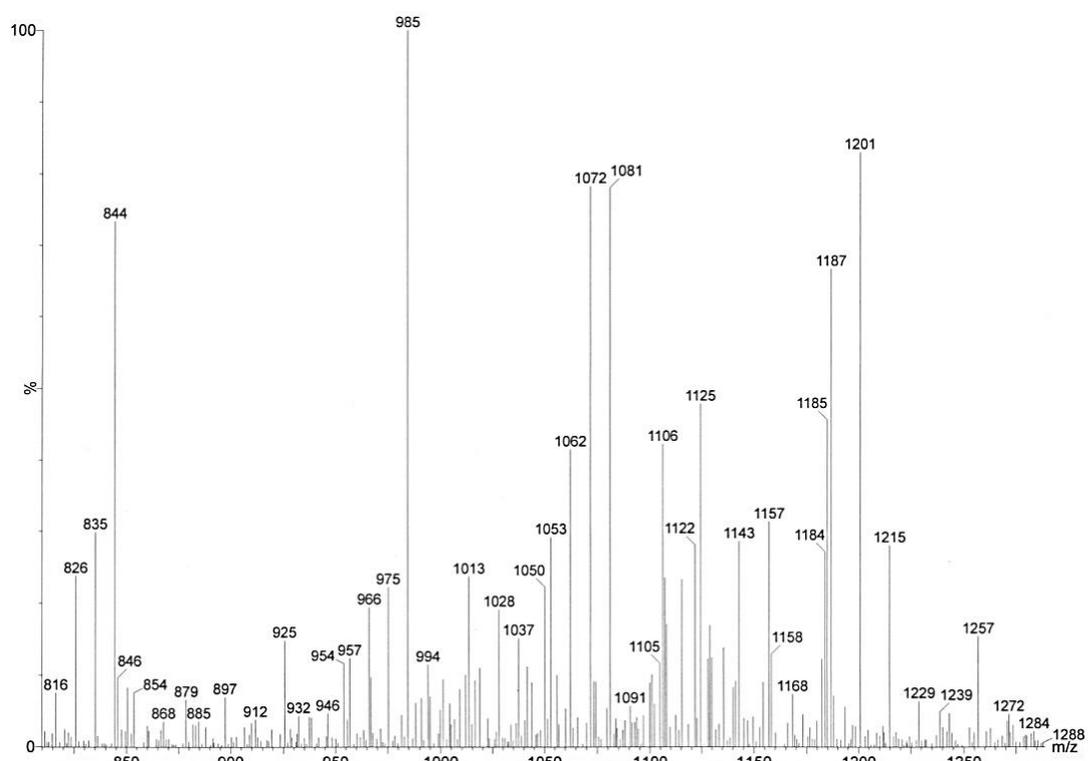
Lo spettro IR di $[Rh_{14}Ge_2(CO)_{30}][NEt_4]_2$ presenta un picco intenso a $2029s\text{ cm}^{-1}$ riconducibile allo stretching dei CO terminali, mentre i CO a ponte hanno due picchi a $1850m$ e $1840m\text{ cm}^{-1}$, accompagnati da due segnali a $1882sh$ e $1811sh\text{ cm}^{-1}$.

Anche per la completa caratterizzazione di questo composto è stata effettuata l'analisi di massa ESI sui cristalli disciolti sempre in acetonitrile.

In Figura 25 è riportato lo spettro di massa ESI e di seguito, in Tabella 4, sono elencati i picchi riconducibili ai principali ioni molecolari.



(A)



(B)

Figura 25. (A) e (B) Spettri di massa ESI-MS dei cristalli di $[Rh_{14}Ge_2(CO)_{30}][NEt_4]_2$ sciolti in CH_3CN .

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
1185	$[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{28}]^{2-}$
1157	$[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$
1143	$[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{25}]^{2-}$
1122	$[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{25}]^{2-}$
781	$[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{27}]^{3-}$
766	$[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$
757	$[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{26}]^{3-}$
748	$[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{25}]^{3-}$

Tabella 4. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS dei cristalli di $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$ sciolti in CH_3CN .

Nello spettro è chiaramente presente la specie di interesse $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}]^{2-}$ sottoforma sia di trianione che di dianione. Oltre a questa ho individuato frammentazioni del cluster omometallico $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{27}]^{3-}$, atteso sottoprodotto di reazione, anch'esso presente sia con carica 2- che 3-; purtroppo non sono invece riuscita ad assegnare i picchi a 985 e 1081 m/z (in entrambi i casi si tratta di specie cariche 3- in quanto subiscono successive perdite di carbonili a scadenze di 9 m/z).

4.9 Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$

La struttura della specie $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$ è stata ottenuta tramite diffrazione ai raggi X su cristallo singolo. La sua geometria si basa su uno scheletro metallico centrosimmetrico costituito da due cavità antiprismatiche quadrate, mono cappate e uguali tra loro, fuse attraverso la base che è quindi condivisa. Entrambe le cavità alloggiavano un atomo di germanio interstiziale, il quale ha numero di coordinazione pari a 10. Tutti gli atomi di rodio sono impegnati nella coordinazione con gli atomi di germanio e con i leganti carbonilici.

Il fatto che la reazione tra Rh_7 e Ge^{4+} non abbia portato alla formazione di $[\text{Rh}_{12}\text{Ge}(\text{CO})_{27}]^{4-}$, in analogia a $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$, $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$,

può essere attribuito a fattori sterici: le ridotte dimensioni di Ge (raggio metallico 1,22 Å) rispetto a Sn (raggio metallico 1,40 Å), Sb (raggio metallico 1,41 Å) e Bi (raggio metallico 1,70 Å) lo rendono inadatto ad essere ospitato in una cavità icosaedrica, mentre sono compatibili con le minori dimensioni della cavità quadrato antiprismatica.

La struttura descritta sopra è molto simile a quella dello scheletro metallico di $[\text{Ni}_{14}\text{P}_2(\text{CO})_{22}][\text{NBu}_4]_2$,^[28] sintetizzato dal gruppo di ricerca qualche anno fa. Infatti l'unica differenza sta nella presenza del legame Ge-Ge in $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}]^{2-}$, che vale 2,678(3) Å, in linea con quanto riportato in letteratura.^[29] Invece non si ha interazione di legame P-P in $[\text{Ni}_{14}\text{P}_2(\text{CO})_{22}]^{2-}$. Infatti i due atomi distano 2,643(2) Å, mentre le distanze di legame P-P riportate in letteratura^[30], sono mediamente nel range 2,1–2,2 Å.

È possibile vedere le due strutture molecolari a confronto in Figura 26 (i carbonili sono stati omessi per chiarezza).

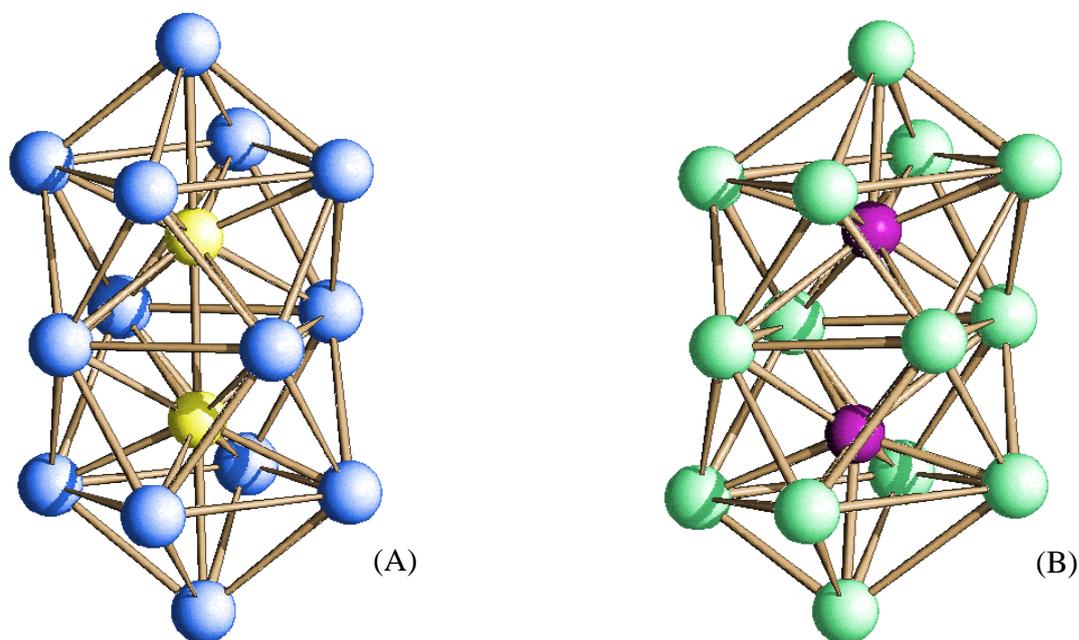


Figura 26. Scheletri metallici di: (A) $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}]^{2-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di germanio in giallo. (B) $[\text{Ni}_{14}\text{P}_2(\text{CO})_{22}]^{2-}$. Gli atomi di nichel sono rappresentati in verde, gli atomi di fosforo in fucsia.

La differenza principale tra i due composti a livello strutturale risiede però nel numero di leganti carbonilici impegnati nella stabilizzazione dello scheletro. Infatti nel cluster di Rh sono presenti 30 molecole di CO, mentre in quello di Ni, sono solo 22 (Figura 27). Questo è in linea con il maggior numero di elettroni di Ni rispetto a quelli di Rh, di conseguenza il cluster ha bisogno di meno leganti per raggiungere la saturazione elettronica. Infatti, per entrambi, il numero di CVE è pari a 196: per $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}]^{2-}$ si ha $14 \times 9 + 2 \times 4 + 30 \times 2 + 2$; per $[\text{Ni}_{14}\text{P}_2(\text{CO})_{22}]^{2-}$ si ha $14 \times 10 + 2 \times 5 + 22 \times 2 + 2$.

Nello stato solido in $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}]^{2-}$ sono quattordici le molecole di CO coordinate in posizione terminale e sedici a ponte doppio, mentre in $[\text{Ni}_{14}\text{P}_2(\text{CO})_{22}]^{2-}$ dieci CO risultano coordinati terminalmente ed i restanti dodici si trovano a ponte doppio lungo uno spigolo. Non sono presenti carbonili coordinati a ponte triplo.

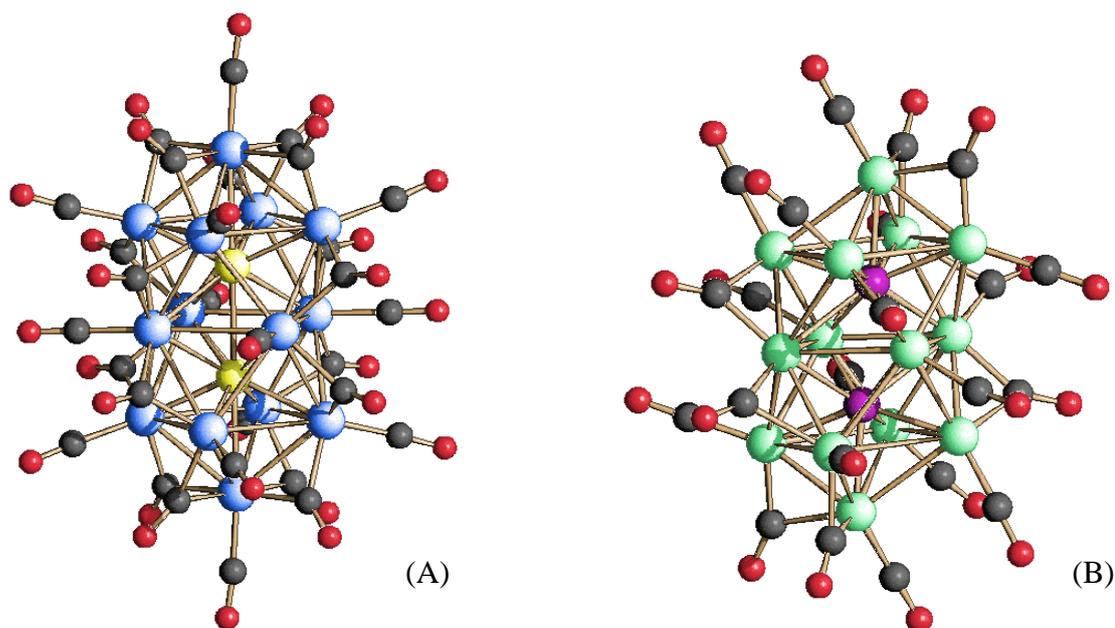


Figura 27. Strutture molecolari di: (A) $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}]^{2-}$, (B) $[\text{Ni}_{14}\text{P}_2(\text{CO})_{22}]^{2-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, gli atomi di germanio in giallo, gli atomi di nichel in verde, gli atomi di fosforo in fucsia, gli atomi di carbonio in grigio e gli atomi di ossigeno in rosso.

Per quanto riguarda le distanze di legame di questo composto, le Rh-Rh si trovano nel range 2,867-3,198 Å, le Rh-Ge in quello 2,471-2,812 Å e la distanza Ge-Ge è di 2,678 Å come già detto precedentemente.

4.10 Sintesi e caratterizzazione di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$

La sintesi di questa specie è stata del tutto inaspettata.

Parallelamente alle reazioni tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e GeCl_4 ho infatti deciso di utilizzare un sale di Ge meno reattivo per evitare la produzione di $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$, ed ho scelto GePh_3H . Il motivo risiede nel fatto che i frammenti arilici o alchilici coordinati a Ge sono più fortemente legati al metallo di quanto non lo siano gli alogenuri. Tuttavia in seguito all'aggiunta del reattivo, nelle stesse condizioni operative viste precedentemente, non si è avuta alcuna reazione.

Volendo verificare la possibilità di sintetizzare $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$ esclusivamente sotto N_2 , ho utilizzato questa soluzione di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ senza purificarla dal reattivo di Ge^{4+} .

Ho condotto la reazione controllandola via IR e ho raggiunto un rapporto molare $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ di circa 1:2, più basso di quelli utilizzati in precedenza sotto N_2/CO e solo CO. Dopo aver lavato con EtOH la miscela di reazione ho proceduto con le estrazioni successive. Quella in THF era molto diluita e conteneva complessi di Rh in alto stato di ossidazione, non identificabili visto le basse rese. L'estrazione in acetone ha mostrato bande IR non riconducibili a specie note, quindi ho stratificato la soluzione con esano, e il processo di cristallizzazione è avvenuto con successo al primo tentativo. I cristalli sono stati analizzati ai raggi X rivelando l'identità del nuovo cluster di Rh: $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$.

Una spiegazione possibile è che SbCl_3 abbia evidentemente attivato il sale di germanio il quale, per eliminazione di un idruro e di un legante arilico, si è coordinato all'unità icosaedrica Rh_{12}Sb portando alla formazione del cluster misto.

Lo spettro IR dei cristalli disciolti come sempre in CH_3CN è mostrato in Figura 28.

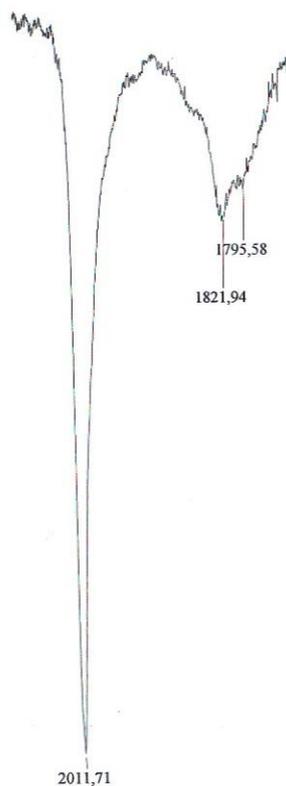
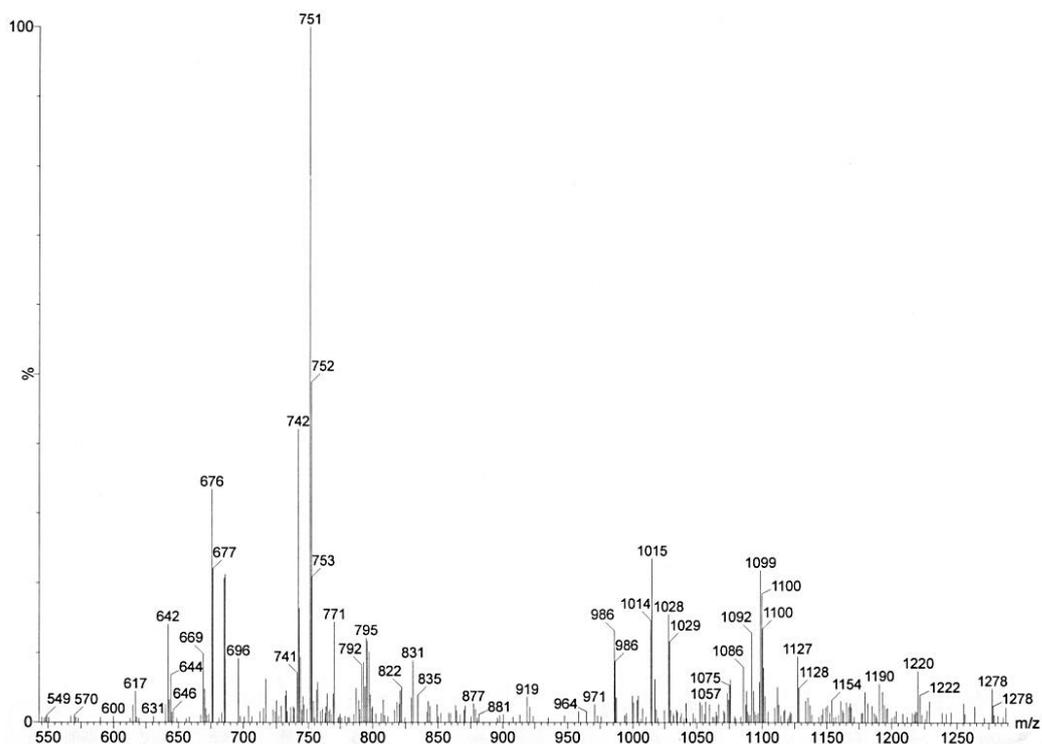


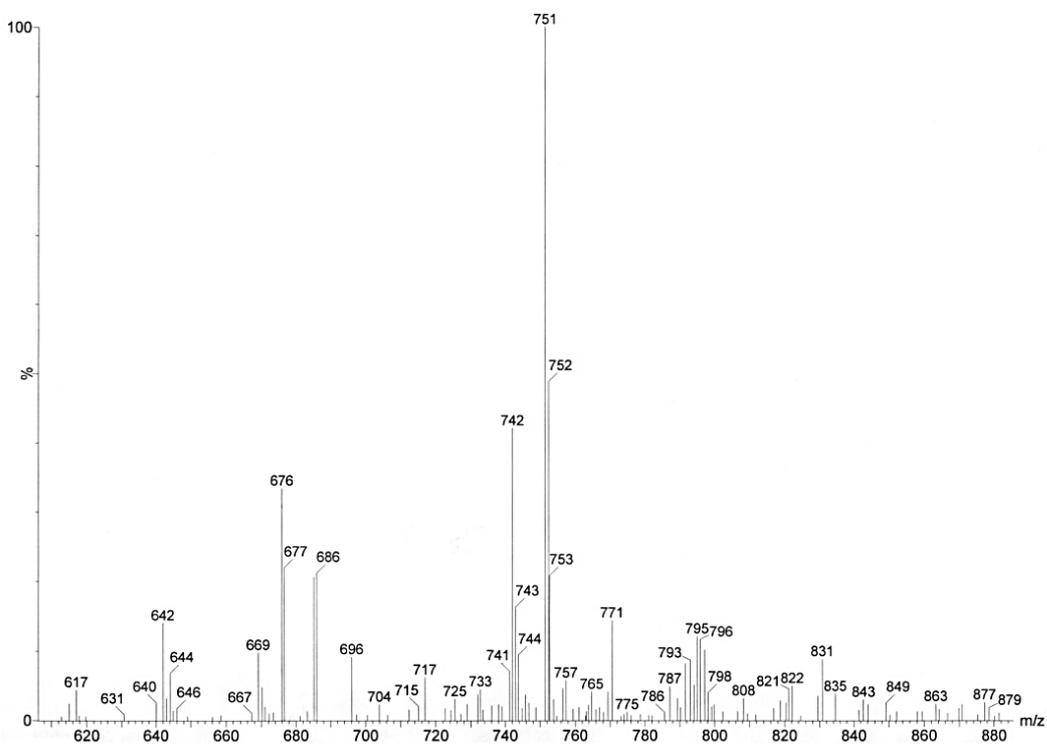
Figura 28. Spettro IR dei cristalli di $[Rh_{12}SbGePh_2(CO)_{26}][NEt_4]_2$ sciolti in CH_3CN .

Lo spettro IR di $[Rh_{12}SbGePh_2(CO)_{26}][NEt_4]_2$ presenta un picco molto intenso e stretto a 2011 vs cm^{-1} , riconducibile allo stretching dei CO terminali, accompagnato da un segnale a 1821 w cm^{-1} e da uno a 1795 sh cm^{-1} relativi allo stretching dei CO a ponte.

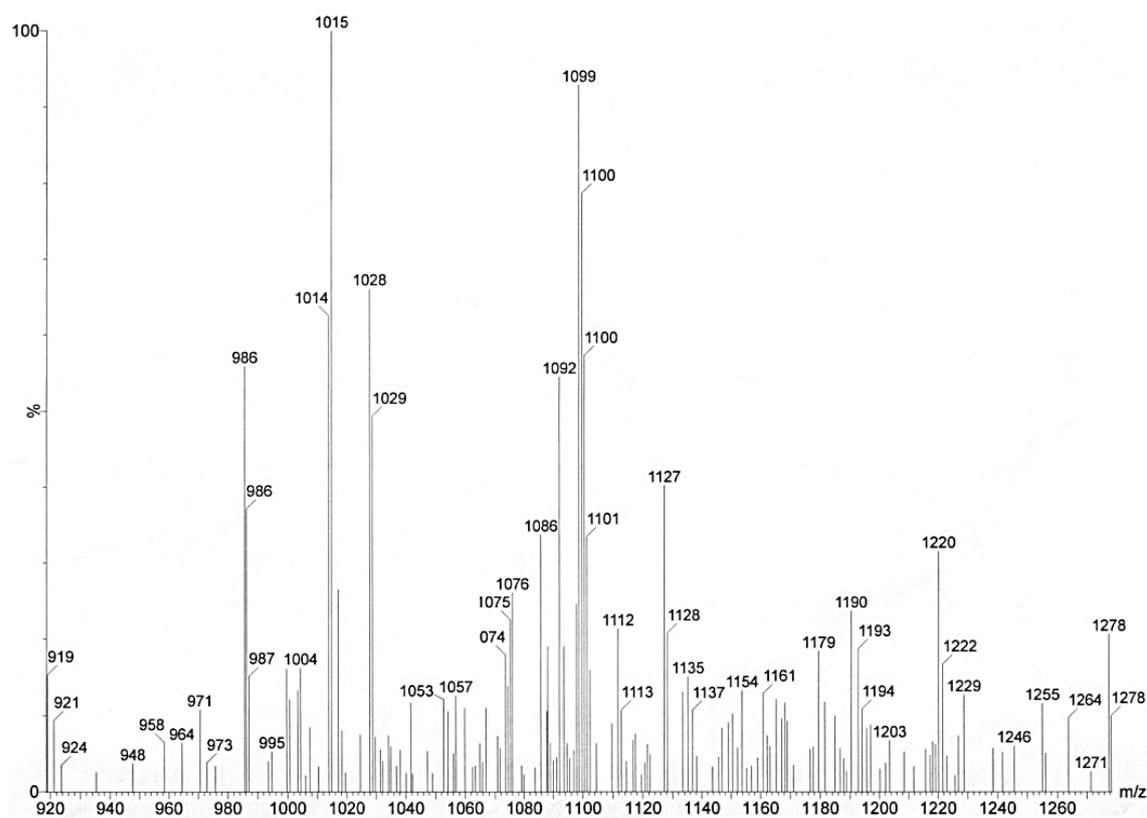
In seguito è stata condotta l'analisi spettrometrica di massa ESI-MS sulla soluzione dei cristalli in acetonitrile. Ho riportato in Tabella 5 i picchi più importanti riconducibili ai principali ioni molecolari presenti nello spettro in Figura 29.



(A)



(B)



(C)

Figura 29. (A) Spettro di massa ESI-MS dei cristalli di $[Rh_{12}SbGePh_2(CO)_{26}][NEt_4]_2$ sciolti in CH_3CN , (B) Ingrandimento 1, (C) Ingrandimento 2.

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
1193	$\{[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]\}^{2-}$
1154	$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$
1127	$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$
1112	$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{23}]^{2-}$
1099	$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{22}]^{2-}$
1086	$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{21}]^{2-}$
1057	$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{2-}$
1029	$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{25}]^{2-}$
1015	$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{2-}$
986	$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{22}]^{2-}$
751	$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{24}]^{3-}$
742	$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{23}]^{3-}$
733	$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{22}]^{3-}$
696	$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{26}]^{3-}$
686	$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{25}]^{3-}$
676	$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$

Tabella 5. Interpretazione dei picchi dello spettro di massa ESI-MS dei cristalli di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$ sciolti in CH_3CN .

La specie cristallizzata risulta presente all'analisi ESI-MS sia con che senza il controione tetraetilammonio. Inoltre, sono chiaramente presenti prodotti di frammentazione derivanti dalla perdita di GePh_2 , identificati come $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_x]^{3-/2-}$ e caratterizzati da successive perdite di CO.

4.11 Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$

La struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$, mostrata in Figura 30, si basa ancora su un icosaedro di atomi di rodio centrato dall'atomo di antimonio, ma con un frammento GePh_2 coordinato μ_2 su uno spigolo. I leganti carbonilici che stabilizzano la struttura sono ventisei, di cui dodici terminali e i rimanenti quattordici a ponte doppio.

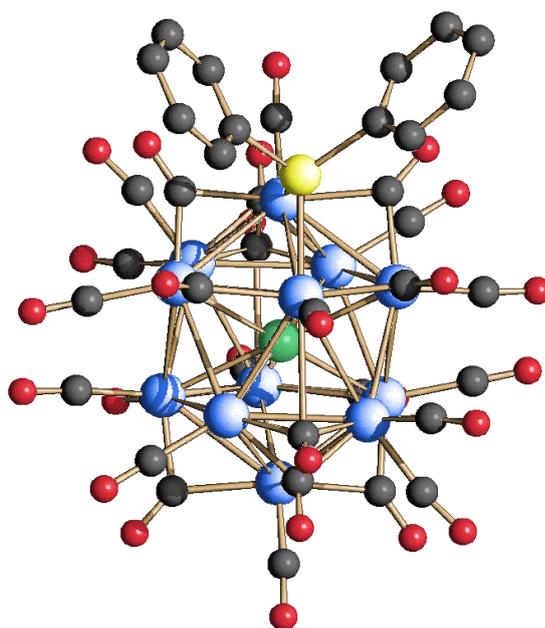


Figura 30. Struttura molecolare di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$. Gli atomi di rodio sono rappresentati in blu, l'atomo di antimonio in verde, l'atomo di germanio in giallo, gli atomi di carbonio in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso.

Dal conteggio degli elettroni il cluster sembrerebbe paramagnetico, in quanto possiede 169 CVE. A questo proposito le considerazioni importanti sono due: a) i cluster icosaedrici centrati hanno generalmente 170 elettroni di valenza; b) cluster paramagnetici stabili sono rari, soprattutto a queste nuclearità, e la maggior parte possiede un numero pari di elettroni. Alla luce di ciò si potrebbe supporre che $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$ sia un cluster idrurico del tipo $[\text{HRh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$. Purtroppo l'analisi ^1H NMR non ha mostrato segnali tipici di leganti idrurici, anche se questo risultato potrebbe non essere

attendibile, perché sono numerosi i casi in cui cluster idrurici sono totalmente silenti all'analisi NMR. ^[31] Lo studio del cluster $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$ necessiterà di ulteriori approfondimenti.

Le lunghezze di legame Rh-Rh risultano essere nel range 2,853-3,089 Å, le Rh-Sb sono comprese nell'intervallo 2,718-2,932 Å e le distanze Rh-Ge sono uguali e pari a 2,497 Å.

In Tabella 6 sono riassunte le lunghezze di legame dei quattro cluster Rh-Sb ottenuti nel progetto di tesi, messe a confronto anche con quelle di $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ ottenuto da Vidal.

	Rh-Rh range (Å)	Rh-Rh media (Å)	Rh-Sb _{inter} range (Å)	Rh-Sb _{inter} media (Å)	Rh-Sb _{sup} range (Å)	Rh-Sb _{sup} media (Å)
$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$	2,807-3,334	2,982±0,191	2,712-2,922	2,817±0,148		
$[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$	2,755-3,078	2,921±0,121	2,765-2,794	2,776±0,013		
$[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$	2,853-3,089	2,966±0,077	2,718-2,932	2,817±0,125		
$[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$	2,738-3,149	2,893±0,086	2,532-3,060	2,777±0,165	2,659-3,076	2,837±0,175
$[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}]^{5-}$	2,742-3,110	2,892±0,084	2,526-2,956	2,779±0,149		

Tabella 6. Range e medie delle distanze di legame dei vari cluster Rh-Sb ottenuti in questo lavoro messi a confronto con $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$.

5. CONCLUSIONI

Durante questi mesi nel mio progetto di tesi ho concentrato la mia attenzione sulla possibilità di ottenere nuovi cluster eteroatomici di rodio.

Sono riuscita a sintetizzare cinque nuove specie: $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$, $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$, $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$, $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$ e $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$, le quali sono state tutte caratterizzate tramite spettroscopia IR, spettrometria ESI-MS e diffrazione ai raggi X su cristallo singolo.

Ho lavorato sia in atmosfera inerte di N_2 , sia in quella controllata di CO e per quanto riguarda la specie $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$ ho trovato due vie sintetiche alternative, una delle quali è risultata essere sicuramente più conveniente in termini di tempo e quantità di reagenti impiegati. Su alcuni composti ottenuti ho condotto prove chimiche di reattività, mentre per altri, queste sono ancora in corso.

Per quanto riguarda lo sviluppo futuro legato a questa chimica, sono diversi gli obiettivi che si potrebbero raggiungere:

- ❖ Completare la caratterizzazione chimica dei cluster Rh-Sb e Rh-Ge fino ad ora ottenuti;
- ❖ Sintetizzare e isolare $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$ separatamente da $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}]^{5-}$, per poi studiarne la relazione con l'analogo $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ noto in letteratura;
- ❖ Sintetizzare e isolare $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}]^{5-}$ separatamente da $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{3-}$ e investigarne la correlazione con $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}]^{3-}$;
- ❖ Provare a sintetizzare $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$ sfruttando una sintesi più lineare rispetto a quella descritta in questo lavoro, ovvero preparando prima $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ e facendolo reagire con GePh_3H attivandolo termicamente;^[19]
- ❖ Ripreparare $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$ per provare a caratterizzarlo meglio e capire se si tratti di una specie paramagnetica o idrurica del tipo $[\text{HRh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}]^{2-}$;

- ❖ Investigare la reattività tra $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ e sali di Ge^{2+} , catione meno ossidante e meno acido di Ge^{4+} .

6. PARTE SPERIMENTALE

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

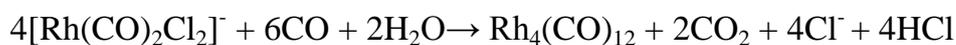
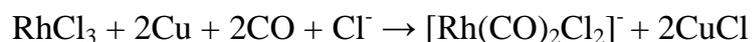
Tutti i solventi utilizzati sono stati degasati prima dell'uso. Il THF è stato anidrificato con sodio benzofenone e distillato.

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

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

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

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



In un pallone da 2 dm³ si mette 1 dm³ di H₂O. Dopo aver posto il sistema degasato sotto flusso di CO, si aggiungono 5,0 g di RhCl₃·nH₂O e 4,0 g di NaCl, sotto vigorosa agitazione. Si addizionano poi 4,2 g di Cu in polvere e in seguito a tale aggiunta la reazione ha inizio; la soluzione da rosso mattone diventa incolore e si forma una sospensione arancione. Dopo circa 8 h si aggiungono 10 cm³ di una soluzione 1 M di citrato di sodio, in modo da tamponare il pH a 4. La reazione si conclude dopo altre 12 h. Si procede poi con il filtraggio e il lavaggio con abbondante H₂O. Il prodotto si asciuga in vuoto, si estrae in CH₂Cl₂ e si conserva allo stato solido in atmosfera di CO. Rh₄(CO)₁₂ si presenta come una polvere arancione. Le rese in Rh sono comprese tra 86% e 99%.

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



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

In uno schlenk saturato di CO si aggiungono 20 cm³ di MeOH e $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ che rimane in sospensione. Si aggiunge poi KOH in rapporti stechiometrici $\text{OH}^-:\text{Rh}_4$ pari a 30 a 1, sotto vigorosa agitazione. Dopo 24 h si filtra la soluzione e si effettua la metatesi per aggiunta del catione desiderato (NEt_4^+ , NPr_4^+ , NBu_4^+) sciolto in H_2O . Si filtra nuovamente e si asciuga in vuoto. Il composto come sale di tetraalchilammonio risulta solubile nei vari solventi, si presenta come una polvere verde e viene conservato in atmosfera di CO.

In Figura 31 è riportato lo spettro IR del cluster precursore estratto in acetonitrile.

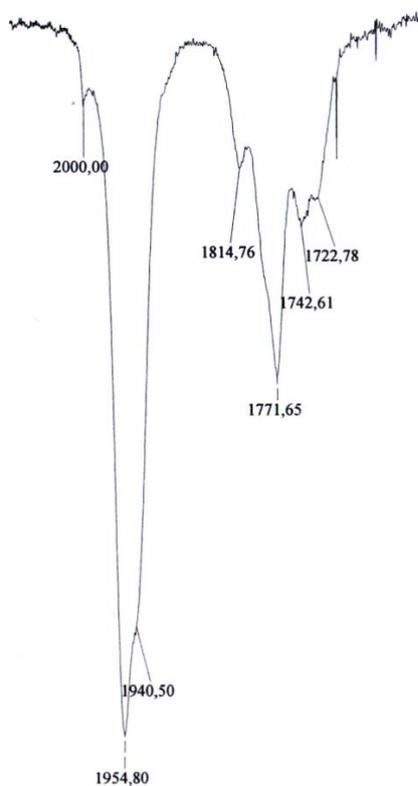


Figura 31: Spettro IR di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ in CH_3CN .

6.3 Sintesi di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$

❖ I strategia sintetica

Ad una soluzione di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ in CH_3CN si aggiunge una soluzione di SbCl_3 nello stesso solvente fino a raggiungere il rapporto stechiometrico $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ di 1:1,25. Il tutto viene fatto sotto agitazione ed in atmosfera inerte di N_2 . Si segue il decorso della reazione via IR e una volta raggiunti i picchi del prodotto intermedio (2068ms, 2005sh, 1992s, 1827sh, 1812wbr cm^{-1}) si asciuga la miscela di reazione in vuoto e si procede con le estrazioni successive nei seguenti solventi: etanolo, THF e infine acetonitrile. Alla soluzione in CH_3CN , una volta spostata dall'atmosfera inerte di N_2 a quella controllata di CO si aggiunge una soluzione di SbCl_3 nello stesso solvente fino a raggiungere il rapporto $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ finale di 1:1,75. Lo spettro IR finale della miscela presenta i seguenti picchi: 2068ms, 2025s, 1991ms, 1827mbr cm^{-1} .

Si secca la miscela di reazione in vuoto, si lava con H_2O per eliminare i sali di $[\text{NEt}_4]^+$ eventualmente presenti e si procede alle estrazioni successive. I sottoprodotti vengono estratti in etanolo e THF, mentre il nuovo cluster si ottiene in acetone. Gli spettri IR sono di seguito riportati (Figura 32).

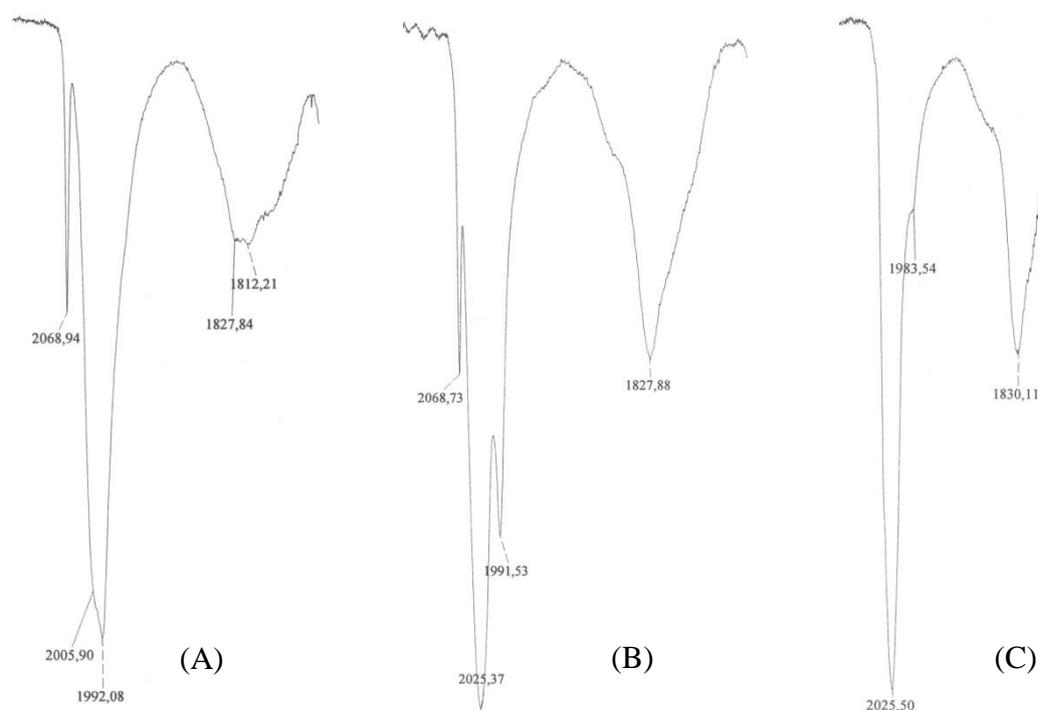


Figura 32: Spettri IR di: (A) Miscela di reazione con $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ 1:1,25; (B) Miscela di reazione con $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ 1:1,75; (C) Estrazione in acetone che ha dato cristalli di $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$.

❖ II strategia sintetica

Ad una soluzione di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ in CH_3CN si aggiunge una soluzione di SbCl_3 nello stesso solvente fino a raggiungere il rapporto stechiometrico $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ di 1:1,05. La reazione viene condotta sotto agitazione e in atmosfera controllata di CO. Lo spettro IR al termine delle aggiunte presenta picchi a 2068,76, 2025,94, 1991,22, 1827,67 cm^{-1} .

Si secca la miscela in vuoto, si lava con acqua e si estrae in etanolo, THF ed infine in acetone, solvente in cui si ottiene $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$.

Gli spettri IR sono riportati in Figura 33.

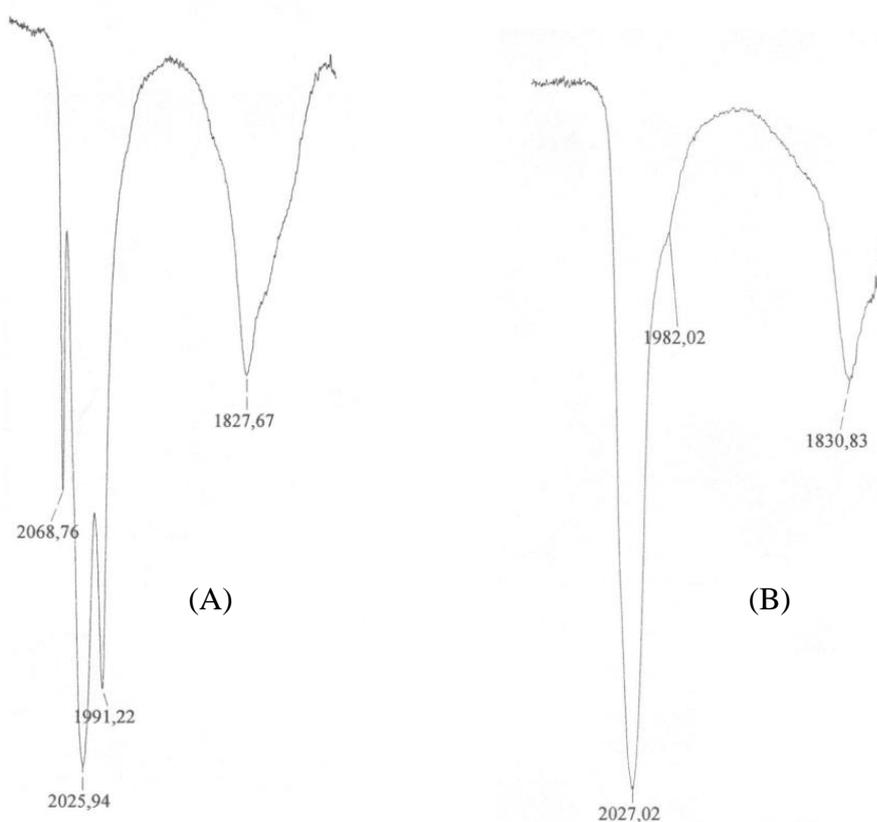


Figura 33: Spettri IR di: (A) Miscela di reazione con $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ 1:1,05; (B) Estrazione in acetone contenente $[\text{Rh}_{20}\text{Sb}_3(\text{CO})_{36}][\text{NEt}_4]_3$.

6.4 Sintesi di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$

Ad una soluzione di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ in CH_3CN si aggiunge una soluzione di SbCl_3 nello stesso solvente fino a raggiungere il rapporto stechiometrico $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ di 1:1,4. Si procede con il work-up intermedio lavando con etanolo e THF per eliminare i sottoprodotti esattamente come nel caso precedente e si estrae il residuo in acetonitrile. Si continuano a questo punto le aggiunte di SbCl_3 sempre in CH_3CN fino a raggiungere il rapporto molare finale $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ di 1:1,65. Si esegue il lavaggio con H_2O e si procede alle estrazioni successive in etanolo e THF. I due nuovi cluster si ottengono dall'estrazione in acetone, la quale però necessita di essere ripresa in acetonitrile per cristallizzare. In Figura 34 vi è lo spettro della soluzione che stratificata ha dato cristalli di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$.

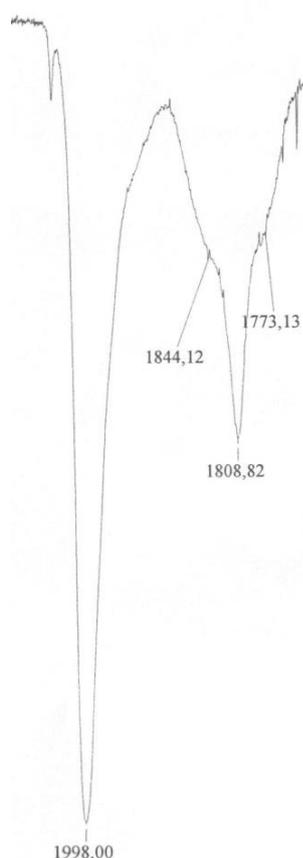


Figura 34: Spettro IR soluzione in CH_3CN che ha dato cristalli di $[\text{Rh}_{21}\text{Sb}_2(\text{CO})_{38}][\text{NEt}_4]_5$ e $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{24}][\text{NEt}_4]_3$.

6.5 Sintesi di $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$

Ad una soluzione di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ in CH_3CN si aggiunge una soluzione di GeCl_4 nello stesso solvente fino a raggiungere il rapporto stechiometrico $\text{Rh}_7:\text{Ge}^{4+}$ di 1:1,1. La reazione è condotta sotto flusso di N_2 e sotto agitazione. Anche in questo caso, a causa della formazione di una grande quantità di sottoprodotto, si esegue un work-up intermedio lavando la miscela con etanolo e THF ed estraendo il residuo in acetonitrile. Successivamente si prosegue con le aggiunte di GeCl_4 fino a raggiungere il rapporto molare finale $\text{Rh}_7:\text{Ge}^{4+}$ di 1:1,7. Si lava con H_2O sempre dopo aver seccato la miscela in vuoto e si eseguono le estrazioni successive in etanolo e THF, solvente in cui si estrae la nuova specie. Lo spettro IR della soluzione messa a stratificare è rappresentato in Figura 35.

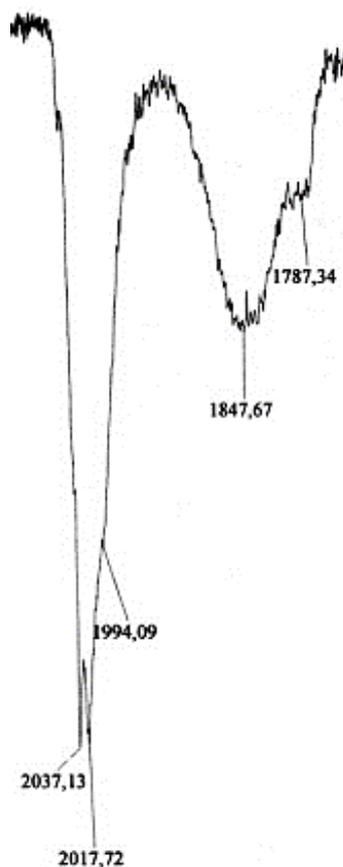


Figura 35: Spettro IR soluzione in THF che ha dato cristalli di $[\text{Rh}_{14}\text{Ge}_2(\text{CO})_{30}][\text{NEt}_4]_2$.

6.6 Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$

Ad una soluzione di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ in acetone si aggiunge una soluzione di GePh_3H nello stesso solvente in rapporto 1:1,5. In seguito all'aggiunta di questo reattivo non si nota alcuna variazione nello spettro IR che coincide perfettamente con quello del cluster precursore. Si addiziona poi alla soluzione contenente $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ e GePh_3H , SbCl_3 in acetone fino a raggiungere il rapporto molare $\text{Rh}_7:\text{Sb}^{3+}$ di 1:2. Tutta la reazione viene condotta in atmosfera inerte di N_2 e sotto vigorosa agitazione. Al termine delle aggiunte si esegue il lavaggio con H_2O e si estrae prima in etanolo, poi in THF ed infine in acetone, solvente in cui si ottiene la specie $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$. In Figura 36 vi è lo spettro IR dell'estrazione in acetone che ha dato cristalli.

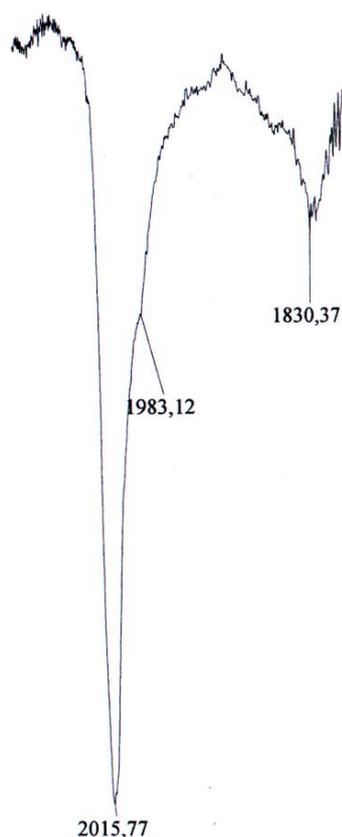


Figura 36: Spettro IR soluzione in acetone che ha dato cristalli di $[\text{Rh}_{12}\text{SbGePh}_2(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 416.
- [2] D. M. P. Mingos, *Pure & Appl. Chem.* **1991**, 63, 6, 807.
- [3] J. W. Lauher, *Am. Chem. Soc.* **1978**, 5305.
- [4] 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**, 2, 1137.
- [5] P. Chini, S. Martinengo, G. Giordano, *Gazz. Chim Ital.* **1972**, 102, 330.
- [6] D. S. Dolzhnikov, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, C. Femoni, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11214.
- [7] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Ciani, N. Masciocchi, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 336.
- [8] A. K. Hughes, K. Wade *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 191.
- [9] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Bernasconi, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1450.
- [10] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1, 129.
- [11] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 238.
- [12] J. L. Vidal, R. A. Fiato, L. A. Cosby, R. L. Pruett, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 9, 2574.
- [13] J. L. Vidal, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 243.
- [14] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, B. T. Heaton, J. A. Iggo, *Dalton Trans.* **2007**, 35, 3914.
- [15] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, B. T. Heaton, J. A. Iggo, P. Zanello, S. Fedi, M. V. Garland, C. Li, *Dalton Trans.* **2009**, 2217.
- [16] J. L. Vidal, J. M. Troup, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 351.
- [17] M. Ermini, *Tesi di Laurea Magistrale* **2013**.
- [18] G. Bussoli, *Elaborato di Tesi Triennale* **2015**.
- [19] R. D. Adams, J. L. Smith Jr, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4276.
- [20] S. Martinengo, P. Chini, *Gazz. Chimica Italiana* **1972**, 102, 344.
- [21] J. F. Halet, D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 87.
- [22] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [23] S. Ali, *Elaborato di Tesi Triennale* **2013**.

- [24] S. Martinengo, P. Chini, G. Giordano, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 389.
- [25] V.G. Albano, F. Demartin, M. C. Iapalucci, F. Laschi, G. Longoni, A. Sironi, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 739.
- [26] 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.
- [27] G. Ciani, A. Moret, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 181.
- [28] S. Ruggieri, *Elaborato di Tesi Triennale* **2013**.
- [29] Feng Li and Slavi C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12056.
- [30] Jaap E. Borger, Andreas W. Ehlers, Martin Lutz, J. Chris Slootweg, and Koop Lammertsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12836.
- [31] A. Bernardi, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, S. Fedi, P. Zanello, *Europ. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4831.