

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento Di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso Di Laurea Magistrale In

CHIMICA INDUSTRIALE

Classe LM-71 - Scienze E Tecnologie Della Chimica Industriale

**SINTESI, CARATTERIZZAZIONE
E REATTIVITÀ DI NUOVI
CLUSTER CARBONILICI Ni-P**

Tesi Di Laurea Sperimentale

Candidato:
Chiara Capacci

Relatore:
Chiar.ma Prof.ssa Maria Carmela Iapalucci

Correlatore:
Dott.ssa Cristina Femoni

Sessione I
Anno Accademico 2012-2013

RIASSUNTO

Nel corso di questo lavoro si sono affrontate tematiche relative a nuove specie molecolari eteroatomiche non appartenenti a nessuna categoria finora nota da letteratura: cluster carbonilici Ni-P.

Si è innanzitutto cercato di illustrare i motivi che hanno portato alla scelta di questa particolare coppia metallo-pnicogeno, tra i quali le notevoli proprietà delle fasi binarie Ni-P, le difficoltà relative all'ottenimento di dati strutturali per questi composti in fase *bulk* e la mancanza di riferimenti noti da letteratura per composti molecolari (*e.g.* cluster carbonilici) di nichel e fosforo. In seguito si sono mostrati i criteri generali con i quali si è scelto di condurre le reazioni tra i due precursori $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ e PCl_3 o POCl_3 .

Il lavoro svolto ha permesso di individuare diverse nuove specie, delle quali alcune sono state anche isolate e caratterizzate: $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$, $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$), $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ e $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$. Tranne che per il prodotto a più bassa nuclearità, è stata messa a punto una via sintetica riproducibile per questi nuovi cluster carbonilici Ni-P e sono state effettuate diverse prove di reattività per sondarne le caratteristiche.

ABSTRACT

The aim of this work is to explore the chemistry of new heteroatomic molecular compounds never reported in the scientific literature so far: Ni-P carbonyl clusters.

First, an attempt was made to illustrate the reasons which brought to the choice of this specific metal-pnictogen couple, such as the interesting properties of Ni-P binary phases, the difficulties related in obtaining structural data for this bulk compounds and the absence of references about nickel-phosphorus molecular compounds (*e.g.* carbonyl clusters) reported in literature. Then, the general criteria chosen for the reactions between precursors $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ and PCl_3 or POCl_3 have been reported.

This work has permitted to individuate many new products, of which some have also been isolated and characterised: $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$, $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$), $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ e $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$. Except for the former, a reproducible synthetic path has been refined for all those new Ni-P carbonyl clusters; furthermore some chemical reactivity has been carried out in order to test their characteristics.

1. INTRODUZIONE

Lo scopo della mia tesi consiste nel sondare la reattività del cluster carbonilico omometallico di nichel $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ¹ con alogenuri di fosforo o loro derivati, per poi procedere all'isolamento, all'identificazione ed alla caratterizzazione dei diversi cluster carbonilici eteroatomici che possano formarsi nel corso delle reazioni.

La scelta di questa coppia di reagenti non è casuale: negli ultimi anni infatti fasi binarie Ni-P si sono rivelate promettenti in molti settori,² viste anche le loro proprietà ceramiche. Così come altri fosfuri di metalli di transizione si sono rivelati buoni materiali dal punto di vista catalitico,^{3,4} anche quelli di nichel si sono dimostrati molto efficienti. In particolare per quel che riguarda reazioni di idrodesolforazione, idrodechlorurazione e idrodenitrogenazione^{5,6,7} fasi Ni-P supportate mostrano ottime potenzialità. Rispetto ai metodi tradizionali (assorbimento, stripping, condensazione) utilizzati per evitare l'immissione in atmosfera di inquinanti, quelli catalitici sono più vantaggiosi: si può infatti operare in condizioni più blande, senza immissioni secondarie in atmosfera di CO₂ o di NO_x, ed inoltre le molecole *target* vengono trasformate in materie prime non prive di valore.

Il sistema binario Ni-P risulta però molto complesso: dal diagramma di fase (Figura 1.1) già solo nell'intervallo 0-33,3% (riferito al fosforo) è possibile notare la presenza di diversi fosfuri, tra i quali Ni₃P, α -Ni₈P₃, \approx Ni_{2,55}P, Ni₅P₂, Ni₁₂P₅ e Ni₂P. Le strutture cristalline di questi composti non sono ancora note in dettaglio, se non nel caso di Ni₅P₂,⁸ in quanto è relativamente difficile ottenerne cristalli singoli da sottoporre ad analisi di

¹ J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo; *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 2616

² S. Careno, C. Surcin, M. Morcrette, D. Larcher, N. Mézailles, C. Boissière, C. Sanchez; *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 688-697

³ S. T. Oyama; *J. Catal.*, **2003**, *216*, 343-352

⁴ X. Wang, P. Clark, S. T. Oyama; *J. Catal.*, **2002**, *208*, 321-331

⁵ Sh. F. Yang, Ch. H. Liang, R. A. Prins; *J. Catal.*, **2006**, *237*, 118-130

⁶ S. J. Sawhill, K. A. Layman, D. R. Van Wyk, M. H. Engelhard, Ch. M. Wang, M. E. Bussell; *J. Catal.*, **2005**, *231*, 300-313

⁷ X. Liu, J. Chen, J. Zhang; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 5362-5368

⁸ S. Oryshchyn, V. Babizhetskyy, S. Chykhriy, L. Aksel'rud, S. Stoyko, J. Bauer, R. Guérin, Yu. Kuz'ma; *Inorganic Materials*, **2004**, *40*, 380-385 // S. Oryshchyn, V. Babizhetskyy, O. Zhak, S. Stoyko, R. Guérin, A. Simon; *Intermetallics*, **2011**, *19*, 1041-1046

diffrazione ai raggi X. Per gli altri fosfuri di nichel sono noti ad oggi solo dati strutturali ottenuti grazie a diffrazione ai raggi X di polveri cristalline o *dynamical LEED*; non è quindi ancora chiaro come gli atomi di fosforo siano coordinati rispetto a quelli di nichel e viceversa. Ci sono cavità dalla geometria

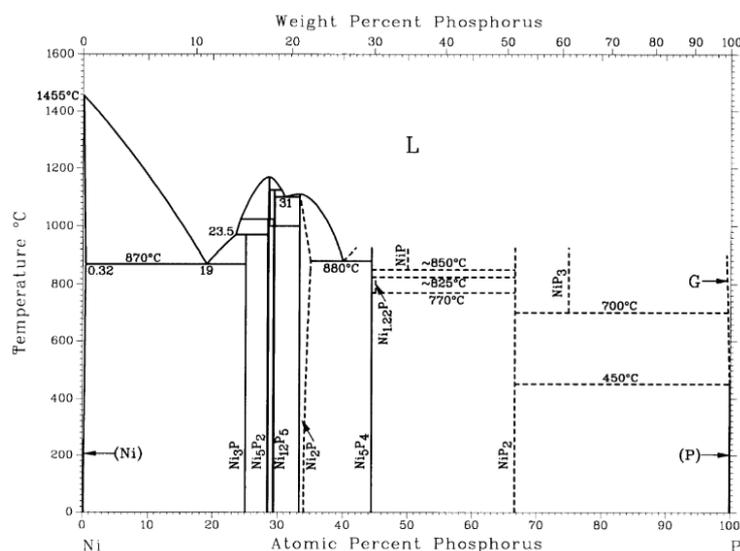


Figura 1.1: Diagramma di fase nichel-fosforo.

specifica in cui l'atomo di fosforo è alloggiato preferenzialmente? I numeri di coordinazione degli atomi di fosforo e degli atomi di nichel sono costanti? Per rispondere a queste domande è necessario indagare in maniera più approfondita la natura dei composti binari di nichel e fosforo dal punto di vista strutturale.

Per questi motivi si è scelto, nel corso del mio lavoro, di cercare di sintetizzare non più fasi binarie di Ni-P bensì composti molecolari, così da poter meglio investigare sulle possibili interazioni tra questi due elementi. Nel campo della chimica dei cluster carbonilici inoltre, a tutt'oggi non sono note strutture molecolari di prodotti eteroatomici di nichel e fosforo inorganico, ma solo di nichel ed altri elementi appartenenti al gruppo 15. Occorre quindi fare una panoramica sulla reattività del precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ che porta a questi prodotti Ni-E (E=As, Sb, Bi), in modo da poter avanzare delle ipotesi sulla probabile reattività e sul tipo di prodotti ottenibili.

1.1.STATO DELL'ARTE

Nel passare degli anni ci sono stati molti progressi nella chimica dei cluster dei metalli di transizione, i quali hanno portato alla scoperta di nuove strategie sintetiche volte ad ottenere ed isolare prodotti a sempre più elevata nuclearità. Un caso di notevole interesse è sicuramente quello del nichel: questo metallo si presenta in vari cluster carbonilici omometallici, ben caratterizzati e la cui chimica è generalizzabile. Partendo infatti da sali di alchilammonio del dianione precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ è relativamente semplice condurre reazioni che portino alla sintesi non solo di cluster eterometallici ad alta nuclearità (e.g. $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}_{6-n}]^{n-}$),¹ ma anche di cluster di nichel con altri elementi appartenenti ai gruppi principali quali tetrageni (gruppo 14), pniciogeni (gruppo 15) e calcogeni (gruppo 16).

La reattività del nichel con gli elementi appartenenti a questi gruppi nel corso degli anni è stata largamente studiata ed approfondita, lasciando però una lacuna: per quel che riguarda gli elementi del gruppo 15 infatti non sono ancora noti cluster carbonilici di nichel che contengano fosforo completamente inorganico, mentre per gli altri elementi già sono noti diversi esempi di prodotti, elencati in Tabella 1.1.1:

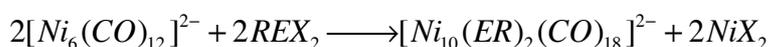
Elemento (E)	E presente con leganti organici stabilizzanti	E presente senza leganti organici stabilizzanti
P	$[\text{Ni}_{10}(\text{PMe})_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$	/
As	$[\text{Ni}_{10}(\text{AsMe})_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$	$[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$
Sb	$[\text{Ni}_{10}(\text{SbMe})_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$	$[\text{Ni}_{11}\text{Sb}_2(\text{CO})_{18}]^{3-}$ $[\text{Ni}_{13}\text{Sb}_2(\text{CO})_{24}]^{n-}$ (n=2, 3, 4) $[\text{Ni}_{15}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ $[\text{Ni}_{31}\text{Sb}_4(\text{CO})_{40}]^{6-}$
Bi	$[\text{Ni}_{10}(\text{BiMe})_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$	$[\text{Ni}_{11}\text{Bi}_2(\text{CO})_{18}]^{n-}$ (n=2, 3, 4)

Tabella 1.1.1: Alcuni esempi noti da letteratura di diversi cluster, carbonilici e non, di nichel ed elementi appartenenti al gruppo 15.

¹ A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 24, 696-697

1.1.a. CLUSTER CARBONILICI DI NICHEL CON PNICOGENI STABILIZZATI DA LEGANTI ORGANICI

Per quel che riguarda le reazioni che portano alla sintesi di cluster carbonilici di nichel con pnico geni legati a frammenti organici, la reattività è sorprendentemente analoga lungo tutto il gruppo; facendo infatti reagire il dianione precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ con un derivato alchilato del trialogenuro dell'elemento desiderato, $\text{R}_n\text{EX}_{3-n}$ (E=P, As, Sb, Bi; n=1, 2), si ottiene il prodotto eteroatomico $[\text{Ni}_{10}(\text{ER})_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$:¹



Reazione 1.1.a.1

La presenza di almeno un alogenuro legato al derivato alchilato dell'elemento del gruppo 15 è fondamentale, in quanto la *driving-force* della reazione è proprio la formazione di NiX_2 come sottoprodotto in seguito alla scissione di un atomo di alogeno: ciò è confermato dalla totale assenza di reattività del $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ con di reagenti del tipo R_3E . In presenza di almeno un alogeno, però, i gruppi alchilici che possono essere legati all'eteroatomo come stabilizzanti sono i più disparati, anche se la struttura dei prodotti ottenuti fino ad ora rimane sempre la stessa: i cluster presentano tutti, senza alcuna eccezione, uno scheletro eteroatomico icosaedrico non centrato del tipo Ni_{10}E_2 (E=P,² As,³ Sb,⁴ Bi;⁵ Figura 1.1.a.1).

Questa gabbia, circondata dai leganti carbonilici legati agli atomi metallici e dalla coppia di leganti organici nelle due posizioni apicali, è quindi formata dai dieci atomi di nichel e dai due eteroatomi: questi ultimi, posizionati ai vertici dell'icosaedro, sono legati

¹ P. D. Mlynek, L. F. Dahl; *Organometallics*, **1997**, *16*, 1655-1667

² D. F. Rieck, J. A. Gavney, R. L. Norman, R. K. Hayashi, L. F. Dahl; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10369-10379

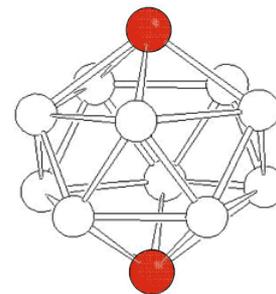
³ D. F. Rieck, R. A. Montag, T. S. McKechnie, L. F. Dahl; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1330-1331

⁴ R. E. DesEnfants, J. A. Gavney, R. K. Hayashi, A. D. Rae, L. F. Dahl; A. J. Bjarnason; *Organomet. Chem.*, **1990**, *383*, 543-572

⁵ P. D. Mlynek, L. F. Dahl; *Organometallics*, **1997**, *16*, 1655-1667

ciascuno a cinque atomi di nichel oltre che al gruppo alchilico stabilizzante.

Figura 1.1.a.1: Modello dello scheletro metallico icosaedrico non centrato del tipo $Ni_{10}E_2$ per le specie $[Ni_{10}(ER)_2(CO)_{18}]^{2-}$ ($E=P, As, Sb, Bi$). Sono rappresentati in bianco gli atomi di nichel, disposti a formare le due basi pentagonali dell'icosaedro, ed in rosso i due eteroatomi nelle posizioni apicali.



Come è facile intuire, il più restio ad essere sintetizzato di questa serie di prodotti omologhi è stato $[Ni_{10}(BiMe)_2(CO)_{18}]^{2-}$, a causa delle grandi dimensioni dell'atomo di bismuto: calcoli precedenti alla sua effettiva scoperta scoraggiavano la possibile stabilità di questo prodotto; per esso si prevedeva infatti un eccessivo allungamento delle distanze di legame Ni-Ni intrapentagonali per poter permettere allo stesso tempo interazione efficace con gli atomi di Bi apicali. Questa struttura riesce comunque ad essere stabilizzata, nonostante le elevate distanze rilevate nello scheletro icosaedrico $Ni_{10}Bi_2$ sia per quel che riguarda le Ni-Ni intrapentagonali che le Ni-Bi.¹

Distanza media (Å)	$Ni_{10}P_2$	$Ni_{10}As_2$	$Ni_{10}Sb_2$	$Ni_{10}Bi_2$
Ni-Ni intrapentagonale	2,62	2,69	2,81	2,88
Ni-E	2,35	2,43	2,56	2,63
Ni-Ni interpentagonale	2,49	2,49	2,50	2,50

Tabella 1.1.a.1: Distanze di legame medie tra le coppie di atomi analoghe in termini di posizione all'interno delle unità strutturali icosaedriche del tipo $Ni_{10}E_2$ ($E=P, As, Sb, Bi$).

L'andamento di questi dati sperimentali non è comunque inaspettato: l'aumento delle distanze di legame medie segue lo stesso andamento delle dimensioni degli elementi del gruppo 15 che si trovano legati al nichel. Infatti, i raggi covalenti sono 1,10 Å per P, 1,18 Å per As, 1,38 Å per Sb e 1,46 Å per Bi.² La regolarità mostrata da questa serie di

¹ P. D. Mlynek, L. F. Dahl; *Organometallics*, **1997**, *16*, 1655-1667

² B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez; *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838

strutture non è motivo di sorpresa: il nichel, essendo un elemento di fine serie di transizione tende a delocalizzare la carica sul maggior numero di atomi metallici possibile, prediligendo strutture con ampi numeri di coordinazione. Tra queste quella icosaedrica (centrata o non) è sicuramente la favorita sia dal punto di vista teorico, in quanto massimizza le interazioni metallo-metallo stabilizzando il cluster, sia dal punto di vista sperimentale, visti i numerosi esempi di cluster carbonilici di nichel (omometallici o non) che presentano questa particolare geometria.¹ È quindi chiaro come gli elementi appartenenti al gruppo 15 siano adatti, a loro volta stabilizzati da leganti organici, a formare cluster eteroatomici che riconducano a questa struttura base.

1.1.b. CLUSTER CARBONILICI DI NICHEL CON PNICOGENI NON STABILIZZATI DA LEGANTI ORGANICI

Abbiamo visto nel paragrafo precedente come il cluster omometallico $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ reagisca con derivati alchilati di alogenuri di elementi del gruppo 15 del tipo $\text{R}_n\text{EX}_{3-n}$ ($n=1, 2$) a dare una serie omologa di prodotti icosaedrici, mentre gli analoghi derivati trialchilati del tipo R_3E non danno alcuna reazione. Facendo invece reagire lo stesso precursore con trialogenuri del tipo EX_3 (con $\text{E}=\text{Sb}, \text{Bi}$) si possono ottenere altri diversi cluster eteroatomici di nichel e pnico geni, non più stabilizzati da leganti organici ma soltanto da leganti carbonilici; anche in questo caso i prodotti presentano strutture ricollegabili a icosaedri più o meno distorti. Notevoli esempi sono:

• $[\text{Ni}_{13}\text{Sb}_2(\text{CO})_{24}]^{n-}$ ($n=2, 3, 4$),² che contiene uno scheletro icosaedrico formato da dieci atomi di nichel e due atomi di antimonio ai vertici opposti, centrato da un ulteriore atomo di nichel (Figura 1.1.b.1). Vi sono inoltre due frammenti $\text{Ni}(\text{CO})_3$ legati ai due atomi di antimonio apicali, i quali possono essere facilmente rimossi. Questo prodotto si

¹ G. Longoni; *Pure & Appl. Chem.*, **1990**, *6*, 1183-1186

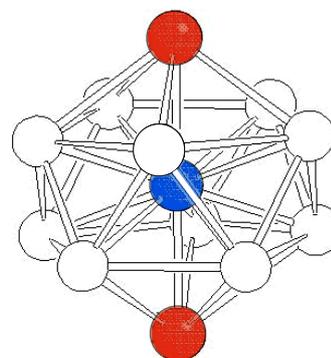
² V. G. Albano, F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, A. Sironi, V. Zanotti; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, *7*, 547-548

ottiene per aggiunte di SbCl_3 a $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$.

• $[\text{Ni}_{11}\text{Sb}_2(\text{CO})_{18}]^{3-}$,¹ il quale presenta una gabbia icosaedrica formata da dieci atomi di nichel e due atomi di antimonio ai vertici opposti, centrata da un ulteriore atomo di nichel (Figura 1.1.b.1). Questo prodotto si ottiene per aggiunte di PPh_3 a $[\text{Ni}_{13}\text{Sb}_2(\text{CO})_{24}]^{3-}$, che viene degradato e perde i due frammenti $\text{Ni}(\text{CO})_3$ labili.

• $[\text{Ni}_{11}\text{Bi}_2(\text{CO})_{18}]^n$ ($n=2, 3, 4$),² che mostra una gabbia metallica icosaedrica leggermente distorta formata da dieci atomi di nichel e due atomi di bismuto ai vertici opposti, centrata da un ulteriore atomo di nichel (Figura 1.1.b.1). Questo prodotto si ottiene per aggiunte di BiCl_3 a $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$.

Figura 1.1.b.1: Scheletro metallico icosaedrico centrato del tipo Ni_{11}E_2 ($\text{E}=\text{Sb}, \text{Bi}$) per i cluster $[\text{Ni}_{13}\text{Sb}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$, $[\text{Ni}_{11}\text{Sb}_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$ e $[\text{Ni}_{11}\text{Bi}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$. Per tutte e tre le specie sono rappresentati in bianco gli atomi di nichel, disposti a formare le due basi pentagonali dell'icosaedro, ed in blu l'atomo di nichel interstiziale. Per $[\text{Ni}_{13}\text{Sb}_2(\text{CO})_{24}]^{2-}$ sono rappresentati in rosso i due atomi apicali di antimonio cui sono legati i frammenti $\text{Ni}(\text{CO})_3$, per $[\text{Ni}_{11}\text{Sb}_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$ e $[\text{Ni}_{11}\text{Bi}_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$ sono rappresentati in rosso i due atomi di antimonio e bismuto, rispettivamente.



• $[\text{Ni}_{15}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{2-}$,³ che al centro della gabbia icosaedrica distorta formata da dodici atomi di nichel alloggia un atomo di antimonio, a differenza dei precedenti. Ci sono tre ulteriori atomi di nichel che cappano tre facce triangolari dell'icosaedro adiacenti tra loro (Figura 1.1.b.2). Questo prodotto si ottiene per aggiunte di SbCl_3 a $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$.

• $[\text{Ni}_{31}\text{Sb}_4(\text{CO})_{40}]^{6-}$,⁴ il quale vista la elevata nuclearità non presenta uno scheletro icosaedrico bensì una struttura fortemente distorta, riconducibile alla compenetrazione di due sub-unità del tipo $\text{Ni}_{11}\text{Sb}_3(\mu_{14}\text{Ni})$ intorno alle quali sono legati i mancanti atomi di

¹ V. G. Albano, F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello; *J. Organ. Chem.*, **2000**, 593-594, 325-334

² V. G. Albano, F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 497-502

³ V. G. Albano, F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello; *J. Organ. Chem.*, **2000**, 593-594, 325-334

⁴ C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson; *Chem. Commun.*, **2000**, 655-656

nichel ed i leganti carbonilici (Figura 1.1.b.2). Questo prodotto si ottiene per aggiunte di SbCl_3 a $[\text{Ni}_{15}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{2-}$.

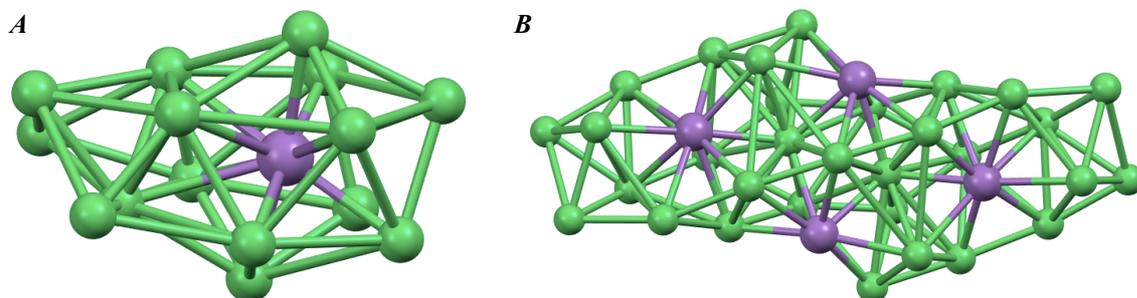


Figura 1.1.b.2: (A) Scheletro metallico di $[\text{Ni}_{15}\text{Sb}(\text{CO})_{24}]^{2-}$, (B) scheletro metallico di $[\text{Ni}_{13}\text{Sb}_4(\text{CO})_{40}]^{6-}$. Sono rappresentati in verde gli atomi di nichel ed in viola gli atomi di antimonio.

La regolarità di queste reazioni è notevole, anche se non quanto quella vista nel caso di pnicoeni stabilizzati da leganti organici: benché i reagenti utilizzati siano sempre gli stessi, la gamma di prodotti ottenibili è ben più ampia in questo caso rispetto al precedente; anche solo variando il solvente o la stechiometria della reazione si possono infatti ottenere prodotti in un vasto range di nuclearità e con caratteristiche strutturali peculiari e distinte.

A discostarsi da questa serie di reazioni analoghe tra $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ e EX_3 ($\text{E}=\text{Sb}, \text{Bi}$) c'è il prodotto ottenibile dalla reazione tra il complesso nichel-dicicloottadiene ($\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$) e As_7^{3-} : anche in questo caso si ritrova uno scheletro metallico icosaedrico costituito da dodici atomi di nichel con al centro della cavità un atomo di arsenico, ma all'esterno di questa struttura non sono situati i soliti leganti carbonilici bensì una gabbia fullerenica neutra composta da venti atomi di arsenico. Il cluster $[\text{As}@\text{Ni}_{12}@\text{As}_{20}]^{3-}$,¹ benché non carbonilico e quindi non in diretta relazione né con gli altri cluster precedentemente presentati né con quelli che verranno mostrati più avanti nella trattazione della mia tesi, è comunque indispensabile per mostrare come anche per l'arsenico fosse già da tempo nota la capacità di legarsi al nichel per formare cluster eteroatomici senza la necessità di stabilizzazione da parte di leganti organici.

¹ M. J. Moses, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn; *Science*, **2003**, 300, 778-780

2.RISULTATI E CONCLUSIONI

2.1.REATTIVITÀ DI $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ CON PCl_3

In accordo con quanto illustrato precedentemente nell'introduzione, i primi tentativi fatti per sondare la reattività del precursore di nichel sono stati eseguiti con PCl_3 , tricloruro di fosforo. Tutte queste reazioni sono state condotte monitorandone l'andamento via IR e aggiungendo lentamente il reagente contenente il fosforo alla miscela di reazione, almeno fino a completa scomparsa dei segnali del prodotto di partenza $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$: nella quasi totalità dei casi ciò si è verificato in corrispondenza di un rapporto stechiometrico tra $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ e PCl_3 pari a 1:0,6-0,7 a seconda delle diverse condizioni operative.

L'ambiente di reazione in cui sono state svolte le prove è stato variato al fine di verificare quale fosse il migliore, nei confronti sia della solubilità del reagente e dei prodotti sia della selettività della reazione stessa; la solubilità dei cluster infatti non è assoluta, bensì varia nei diversi solventi a seconda del controione organico utilizzato. Per quel che riguarda allora la scelta della coppia catione/solvente si è visto come tetraetilammonio/tetraidrofurano ($[\text{NEt}_4]^+/\text{THF}$) fosse la migliore di tutte le combinazioni utilizzate, tra le quali tetrabuttilammonio/tetraidrofurano ($[\text{NBu}_4]^+/\text{THF}$), trimetiloctilammonio/tetraidrofurano ($[\text{NMe}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})]^+/\text{THF}$) e tetrametilammonio/acetonitrile ($[\text{NMe}_4]^+/\text{CH}_3\text{CN}$).

È stato possibile escludere preventivamente dai possibili solventi sia diclorometano (CH_2Cl_2) che acetone (Me_2CO) a causa di problemi di selettività e di acidità residua, ma non è stato invece possibile discriminare facilmente tra soluzioni in tetraidrofurano (THF) ed acetonitrile (CH_3CN) dato che presentano ciascuna pregi e difetti. In THF infatti, grazie alla sua bassa polarità, si ha maggior selettività: il $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ stesso, come sale di $[\text{NEt}_4]^+$, è mediamente solubile in esso, mentre i prodotti delle diverse reazioni condotte sono insolubili e precipitano non appena formati; ciò minimizza eventuali reazioni consecutive migliorando anche la resa. La scarsa solubilità non

comporta però solo vantaggi ma anche diversi problemi, tra i quali l'impossibilità di seguire completamente la reazione via IR; il più grave però è sicuramente l'instaurarsi di equilibri di solubilità con eventuali sottoprodotti. Il precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ in presenza di acidità residua si trasforma, seppur in piccola parte, nel derivato omometallico a più alta nuclearità $[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ che, visto il minor rapporto carica-metallo, è molto solubile anche in solventi meno polari. In presenza di anche piccole quantità di questa impurezza allora il cluster $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$ diventa meno solubile in THF e la sua reattività con il PCl_3 diminuisce fortemente. Per poter effettuare reazioni in questo solvente è stato quindi necessario verificare attentamente la purezza dei reagenti utilizzati: il $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ di partenza deve essere completamente privo di $[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$, ed il PCl_3 deve essere anidro. In CH_3CN , al contrario, non ci sono problemi di solubilità per il reagente di partenza, essendo questo un solvente molto più polare del THF, ma in questo caso non è possibile prevedere se i nuovi prodotti formati reagiscano a loro volta con PCl_3 . Dato che sono presenti anch'essi in soluzione si rischia di avere problemi legati alla selettività, ed inoltre è maggiore anche il rischio di decomposizione a causa di un'eccessiva ossidazione dei cluster.

Alla luce di queste considerazioni si è quindi scelto di effettuare le reazioni esclusivamente in THF partendo dal cluster precursore di nichel come sale di tetraetilammonio; nonostante questo accorgimento, è risultato subito chiaro come la reazione tra $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$ e PCl_3 porti ad una complessa miscela di diversi cluster eterometallici.

Nel corso di tutte le reazioni sono state aggiunte alla soluzione madre del cluster precursore piccole aliquote della soluzione contenente il tricloruro di fosforo, seguendo l'andamento della reazione via IR; nonostante dallo spettro IR non fosse possibile osservare la comparsa di segnali a nuove e diverse frequenze a causa della precipitazione dei prodotti formati, si è sempre osservata la graduale scomparsa dei segnali caratteristici del reagente di partenza ($\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$ principali: 1980s, 1810m, 1790m cm^{-1}) a favore dei segnali dei prodotti di decomposizione, soprattutto $\text{Ni}(\text{CO})_4^2$ ($\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$: 2041vs cm^{-1}) e $[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ ($\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$ principali: 2012s, 1825m cm^{-1}). Il fatto che la

¹ G. Longoni, B. T. Heaton, P. Chini; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1536 // D. A. Nagaki, L. D. Lower, G. Longoni, P. Chini, L. F. Dahl; *Organometallics*, **1986**, *5*, 1764

² L. Mond, C. Langer, F. Quincke; *J. Chem. Soc.*, **1890**, *57*, 749

reazione tra $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ e PCl_3 avanzasse a dare prodotti di possibile interesse era comunque confermata dalla comparsa di precipitati bruni, la cui quantità aumentava a mano a mano che si procedeva con le aggiunte di reagente alla soluzione madre. Questa reazione è stata effettuata diverse volte, cessando di aggiungere PCl_3 in corrispondenza della scomparsa dallo spettro IR dei segnali caratteristici del cluster precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$; una volta giunti al termine le miscele di reazione sono state portate a secco tirando in vuoto (per eliminare l'eventuale nichel tetracarbonile formatosi), lavate con acqua (per eliminare l'eccesso di catione) e seccate nuovamente tirando in vuoto. Dopodiché si sono separati i diversi prodotti presenti con estrazioni successive in solventi via via più polari: di norma in THF si sono estratti $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ eventualmente residuo e $[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ sottoprodotto; in acetone ed acetonitrile è invece stato possibile rilevare ed in parte isolare altri prodotti, nuovi, alcuni dei quali sono stati caratterizzati non solo tramite IR ma anche grazie a spettrometria di massa ESI-MS e, laddove possibile, diffrazione a raggi X su cristallo singolo.

Nonostante gli spettri IR delle soluzioni estratte mostrassero segnali indicanti la presenza di nuovi prodotti di reazione, non tutti per lenta diffusione di un non-solvente all'interno della soluzione contenente il nuovo cluster hanno dato origine a precipitati cristallini adatti ad essere analizzati tramite diffrazione a raggi X; di tutti quelli formati nel corso delle reazioni e poi individuati via IR solo due hanno cristallizzato in forma tale da renderne possibile la caratterizzazione strutturale: $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ ($\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 2013s, 1870m cm^{-1}) e $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$ ($\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 1981s, 1847m cm^{-1}) (Tabella 2.1.1).

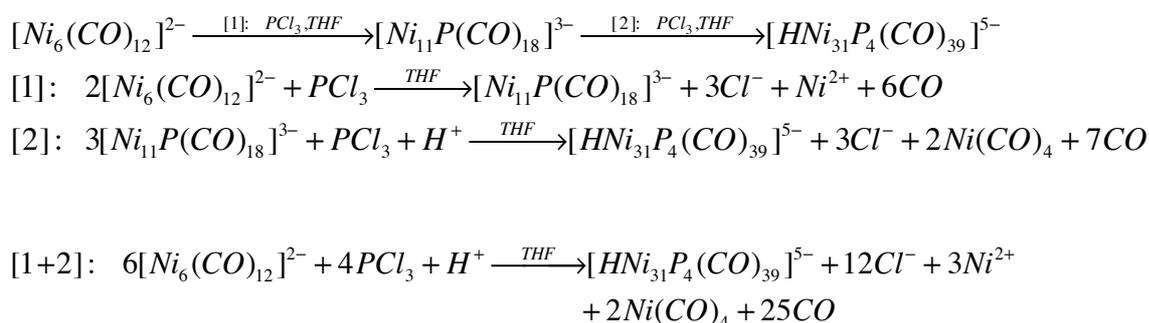
Rapporto $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}:\text{PCl}_3$	Solvente		Prodotto ottenuto e caratterizzato
	di reazione	di estrazione	
1:0,65	THF	acetone	$[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$
1:0,80			$[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$

Tabella 2.1.1: Rapporti stechiometrici tra reagenti, solvente di reazione e solvente di estrazione relativi ai due prodotti strutturalmente caratterizzati con successo.

2.2.[H_{Ni}₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅: SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E REATTIVITÀ

2.2.a.[H_{Ni}₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅: SINTESI

Per la sintesi di [H_{Ni}₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ la reazione tra il cluster precursore [Ni₆(CO)₁₂]²⁻ come sale di tetraetilammonio e PCl₃ è stata condotta in THF fino ad un rapporto stechiometrico pari a 1:0,65. Considerando che la reazione non procede in un singolo stadio, bensì passa attraverso la formazione dell'intermedio a più bassa nuclearità [Ni₁₁P(CO)₁₈]³⁻, come verrà dimostrato in seguito (Reazione 2.3.c.1), la stechiometria non è lontana dal valore teorico (pari a 1:0,67) calcolabile dalle Reazioni 2.2.a.1:



Reazioni 2.2.a.1

Le aliquote della soluzione di PCl₃ in THF sono state aggiunte alla soluzione madre di [Ni₆(CO)₁₂]²⁻, fino alla scomparsa dei segnali caratteristici del cluster di partenza (ν_{co}(THF) principali: 1980s, 1810m, 1790m cm⁻¹). Seguendo la reazione via IR (Figura 2.2.a.1) è stato possibile vedere come questa variazione sia stata accompagnata dall'aumento del segnale corrispondente al prodotto di decomposizione Ni(CO)₄ a 2041 cm⁻¹. Una volta terminate le aggiunte di PCl₃ la miscela di reazione è stata portata a secchezza tirando in vuoto, il solido residuo è stato lavato con acqua ed in seguito asciugato di nuovo sotto vuoto.

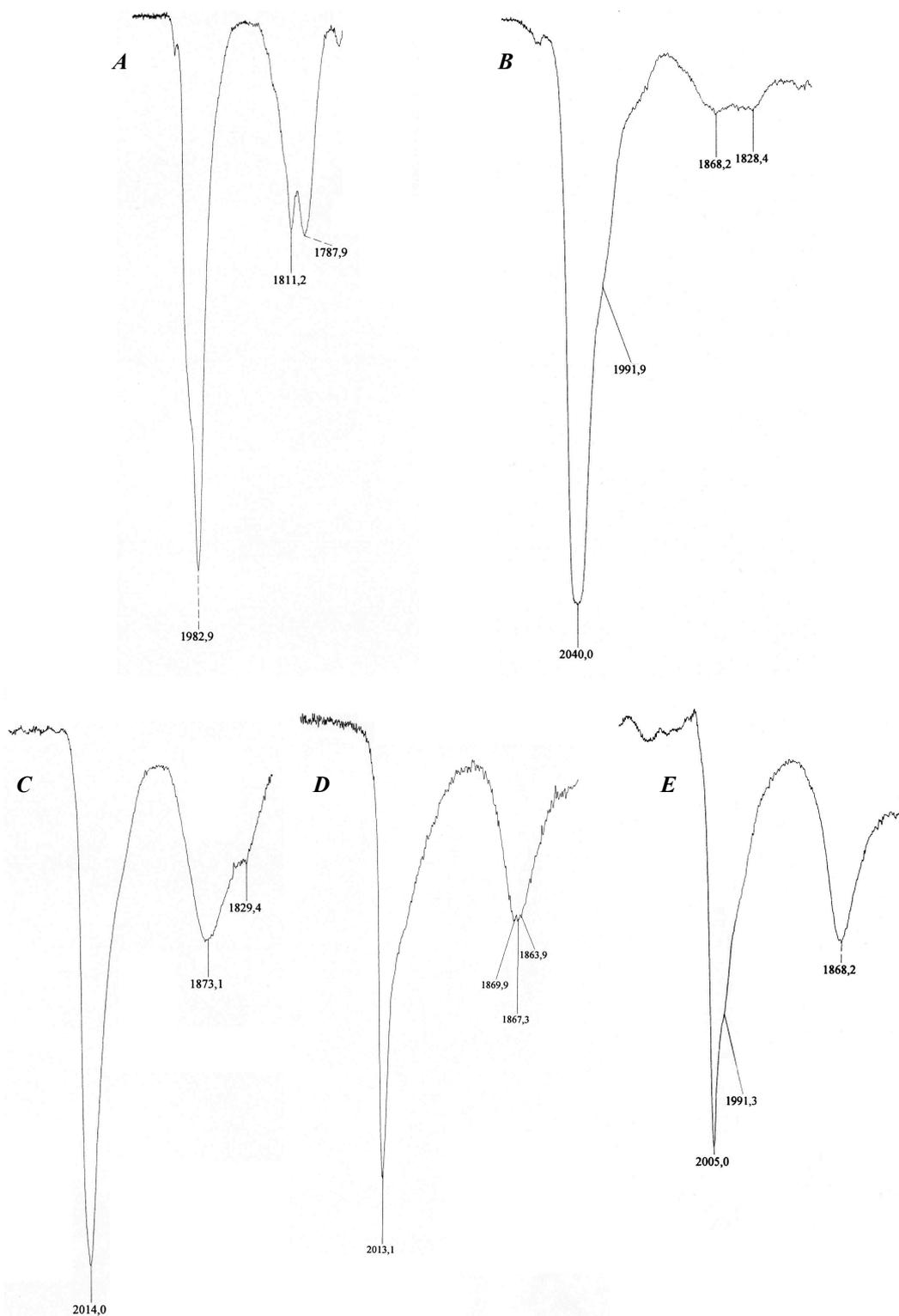


Figura 2.2.a.1: Spettri IR relativi alla specie $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ ed alla sua sintesi. (A) Spettro della soluzione madre di $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ in THF, (B) spettro della miscela di reazione in THF una volta terminate le aggiunte di PCl_3 , (C) spettro della soluzione estratta in acetone, (D) spettro di riferimento ottenuto sciogliendo cristalli di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ in acetonitrile, (E) spettro dei cristalli di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ in DMF, attribuito quindi alla specie $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{6-}$.

Estraendo in THF è stata constatata l'assenza sia di reagente residuo sia di prodotti di idrolisi (come $[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$); con l'estrazione del residuo in acetone è stato invece possibile isolare l'unico prodotto della reazione, identificato poi come la specie $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ ($\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 2013s, 1870m cm^{-1}). Dopo l'estrazione in acetone non resta alcun residuo insolubile da poter estrarre in acetonitrile. Grazie alla lenta diffusione di esano all'interno della soluzione del prodotto in acetone è stato possibile ottenere una buona quantità di cristalli, che hanno permesso una completa caratterizzazione strutturale del cluster tramite diffrazione a raggi X. Inoltre si sono registrati come riferimento sia uno spettro IR (Figura 2.2.a.1) sia uno spettro di massa ESI-MS (Figura 2.2.b.3). Oltre ad aver portato all'ottenimento di una notevole quantità di prodotto cristallino in maniera selettiva, questa reazione ha dimostrato anche di essere perfettamente riproducibile: ripetendo più volte la metodica descritta è sempre stato possibile ottenere $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ come unico prodotto della reazione in alte rese (pari circa al 70% rispetto a $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$), il che ha reso possibile effettuare diverse prove di reattività.

Il cluster $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ è stato formulato come specie idrurica, nonostante non sia stato possibile provare direttamente l'effettiva presenza dell'idrogeno né tramite raggi X né con spettroscopia ^1H NMR (Figura 2.2.b.4). Tuttavia questa è stata dimostrata indirettamente attraverso prove chimiche: il cluster $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ sciolto in un solvente basico come la dimetilformammide (DMF) od il dimetilsolfossido (DMSO) deprotona spontaneamente, mostrando un contemporaneo abbassamento delle frequenze di assorbimento IR di circa 10 cm^{-1} , passando da 2013s, 1870m cm^{-1} (ν_{CO} principali in CH_3CN) fino a 2005s, 1868m cm^{-1} (Figura 2.2.a.1).



Reazione 2.2.a.2

Questo comportamento, compatibile con una variazione di un'unità di carica negativa sul cluster, è già stato osservato in precedenza nella quasi totalità dei cluster carbonilici

di nichel ad alta nuclearità e suggerisce la natura idrurica della specie in esame.¹

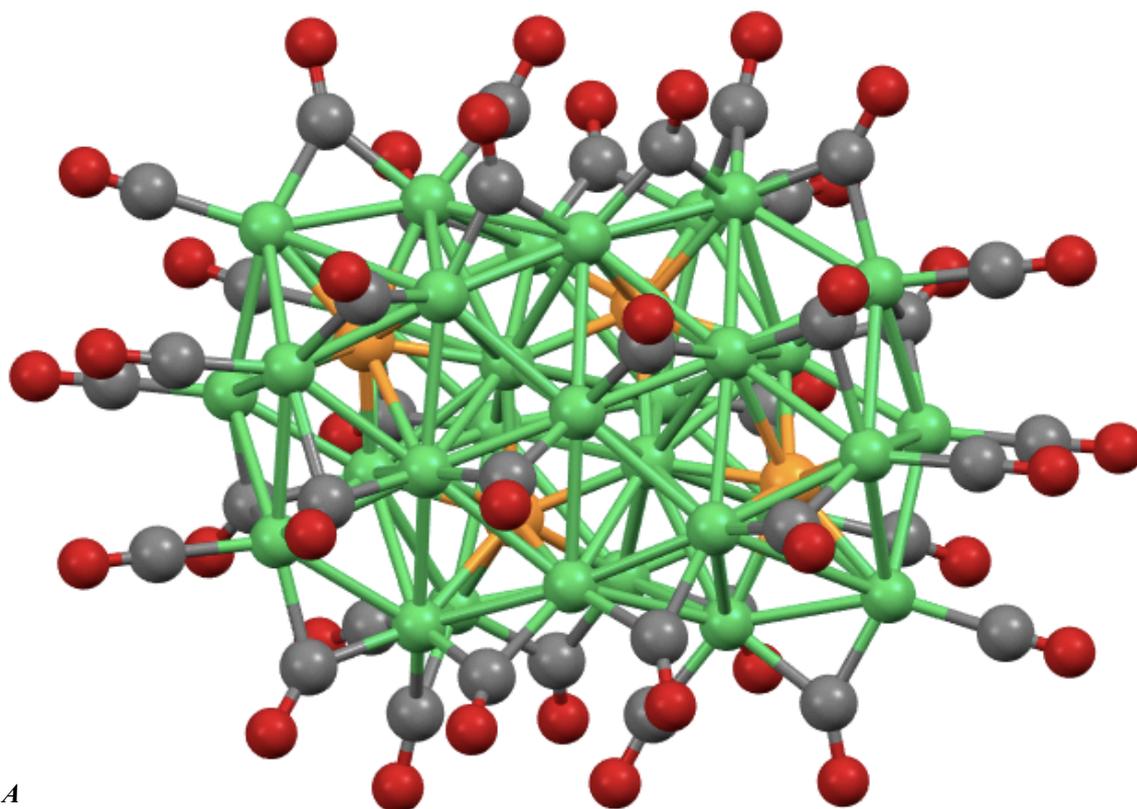
2.2.b. [HNi₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅: CARATTERIZZAZIONE

Cristalli del prodotto [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ sono stati ottenuti sia da soluzioni di acetone per lenta diffusione di esano sia da soluzioni di acetonitrile per lenta diffusione di etere isopropilico. In entrambi i casi sono stati analizzati ai raggi X e caratterizzati dal punto di vista strutturale. La struttura molecolare di questo cluster (Figura 2.2.b.1; *eventuali differenze rispetto alla descrizione sono da attribuirsi al software utilizzato per ricreare le immagini a partire dai dati cristallografici*) mostra la presenza di trentanove leganti carbonilici. Sedici sono coordinati terminalmente ad un singolo atomo metallico, ventuno sono coordinati a ponte doppio lungo uno spigolo e due sono coordinati a ponte triplo su facce triangolari. Dallo spettro IR in soluzione è possibile osservare il segnale di assorbimento tipico dei leganti terminali, ma non è stato possibile osservare due segnali distinti per i diversi carbonili a ponte.

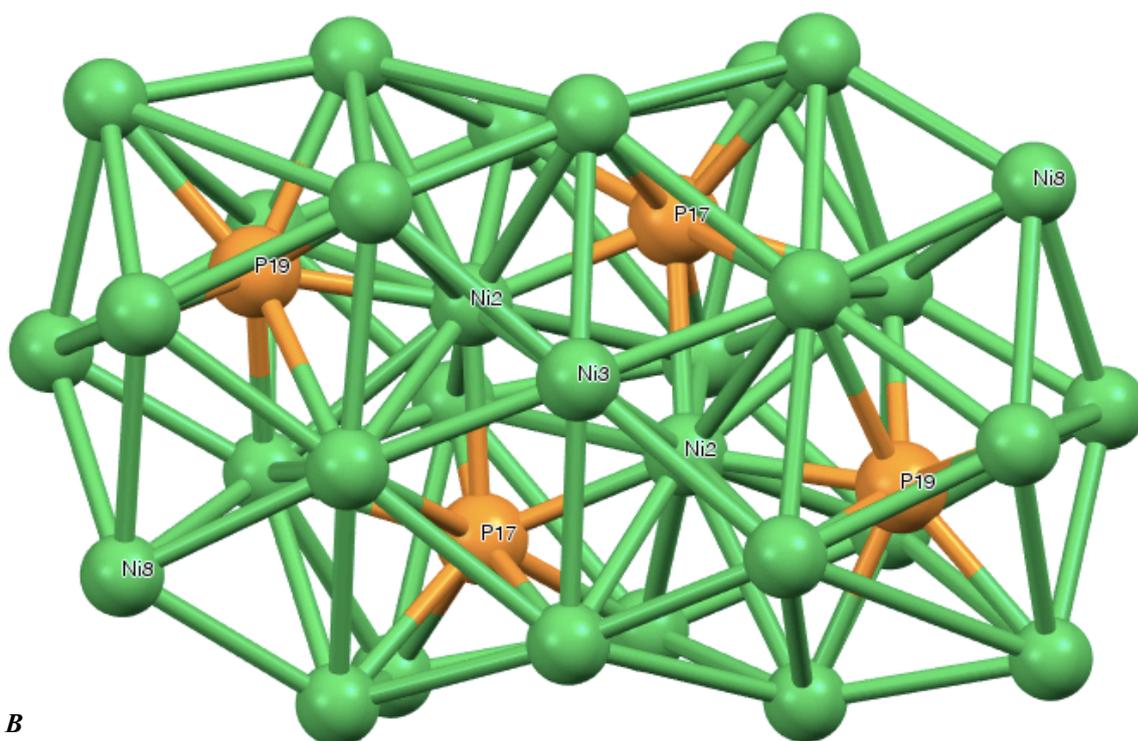
Lo scheletro metallico presenta una geometria molto complessa, non riconducibile a poliedri classici ma costituita da un insieme di prismi fusi tra loro che vanno a formare cavità adatte ad alloggiare gli atomi di fosforo interstiziali. È proprio la loro presenza a causare queste strutture complesse: non solo in questo cluster nichel-fosforo ma anche in quelli che verranno illustrati in seguito si possono osservare diverse cavità di questo tipo, caratterizzate da numeri di coordinazione pari a 9-10.

In [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ gli atomi di fosforo sono interstiziali e, in virtù della simmetria del cluster, sono disposti in quattro cavità uguali tra loro a due a due. La prima coppia di cavità presenta una geometria antiprismatica quadrata cappata, per cui l'atomo di fosforo (P19, Figure 2.2.b.1 e 2.2.b.2) è completamente racchiuso al suo interno. La seconda coppia di cavità mostra una geometria simile, ma su un lato l'antiprisma risulta aperto: ciò fa sì che l'atomo di fosforo (P17, Figure 2.2.b.1 e 2.2.b.2) si affacci sulla superficie dello scheletro metallico attraverso una faccia pentagonale, risultando maggiormente

¹ D. Collini, F. Fabrizi De Biani, D. S. Dolznikov, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, P. Zanello; *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2790-2798



A



B

Figura 2.2.b.1: (A) Struttura molecolare di $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}]^{5-}$; (B) scheletro metallico. Sono rappresentati in grigio gli atomi di carbonio, in rosso gli atomi di ossigeno, in arancione gli atomi di fosforo ed in verde gli atomi di nichel.

esposto . Oltre ai quattro atomi di fosforo sono presenti anche due atomi di nichel completamente interstiziali (Ni₂, Figura 2.2.b.1), alloggiati ciascuno in una cavità Ni₁₁P₃ a formare due sub-unità Ni₁₁P₃(μ₁₄Ni) (Figura 2.2.b.2).

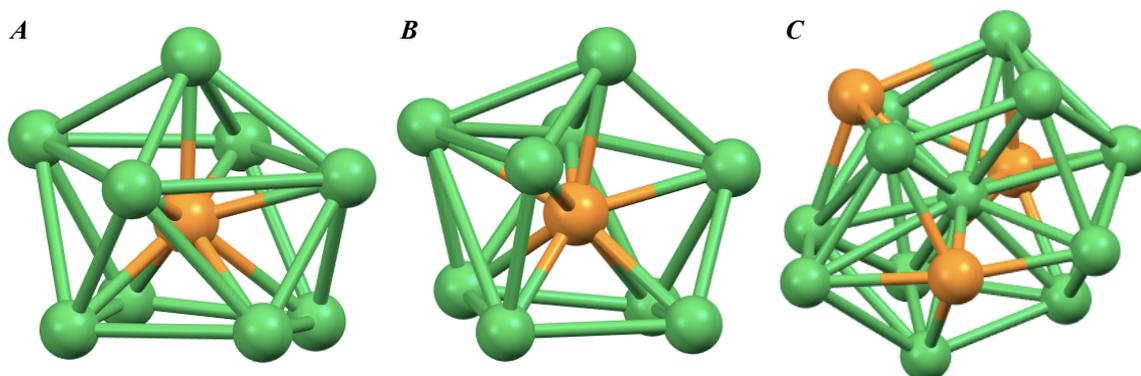


Figura 2.2.b.2: (A) Cavità a geometria antiprismatica quadrata cappata. (B) Cavità antiprismatica quadrata aperta lateralmente a dare una faccia pentagonale. (C) Sub-unità del tipo Ni₁₁P₃(μ₁₄Ni); nel cluster [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ sono presenti due sotto-strutture di questo tipo, ciascuna delle quali contiene uno dei due atomi di Ni interstiziali. Gli atomi di fosforo sono rappresentati in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Considerando soltanto gli atomi di nichel coinvolti nella coordinazione con gli atomi di fosforo si ottiene una struttura base del tipo Ni₂₈P₄. Dei rimanenti tre atomi di nichel, uno cappa una faccia esagonale (Ni₃, Figura 2.2.b.1), mentre gli altri due (Ni₈, simmetrici tra loro, Figura 2.2.b.1) completano due cavità ottaedriche in un frammento Ni₅P.

Le strutture molecolari di [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ ottenute da cristallizzazioni in acetonitrile e acetone sono pressoché identiche, sia nella geometria dello scheletro metallico che nella distribuzione dei leganti carbonilici. Anche l'analisi delle distanze Ni-Ni e Ni-P non ha evidenziato differenze significative (Tabelle 2.2.b.1 e 2.2.b.2).

Distanze di Legame (Å)					
Ni-Ni media	2,6±0,1	Ni-P17 media	2,4±0,1	Ni-P19 media	2,3±0,1
Ni-Ni massima	2,9437(13)	Ni-P17 massima	2,6826(19)	Ni-P19 massima	2,5190(19)
Ni-Ni minima	2,4156(9)	Ni-P17 minima	2,1711(18)	Ni-P19 minima	2,1549(18)

Tabella 2.2.b.1: Distanze di legame caratteristiche e medie Ni-Ni e Ni-P per $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$ cristallizzato da acetone/esano (Figura 2.2.b.1).

Distanze di Legame (Å)			
Ni-Ni media		2,6±0,1	
Ni-Ni massima		2,986(4)	
Ni-Ni minima		2,399(4)	
Ni-P1 media	2,4±0,1	Ni-P2 media	2,4±0,1
Ni-P1 massima	2,571(7)	Ni-P2 massima	2,644(7)
Ni-P1 minima	2,171(7)	Ni-P2 minima	2,176(7)
Ni-P3 media	2,3±0,1	Ni-P4 media	2,29±0,09
Ni-P3 massima	2,491(7)	Ni-P4 massima	2,441(7)
Ni-P3 minima	2,148(7)	Ni-P4 minima	2,149(7)

Tabella 2.2.b.2: Distanze di legame caratteristiche e medie Ni-Ni e Ni-P per $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$ cristallizzato da acetonitrile/esano/etere isopropilico (Tabella 4.3.c.1 in Appendice). Le coppie di atomi simmetriche sono P1/P2 e P3/P4.

Come già accennato, tramite diffrazione dei raggi X non è possibile osservare la presenza dell'atomo di idrogeno in $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}]^{5-}$, ma è comunque possibile formulare delle ipotesi sulla sua coordinazione/posizione osservando la struttura

molecolare del cluster. Il raggio metallico del nichel è pari a 1,24 Å¹ mentre il raggio dell'atomo di idrogeno, coordinato in una struttura metallica, è compreso tra 0,37 Å e 1,30 Å (rispettivamente raggi di H e di H⁻).² All'interno di una cavità tetraedrica di atomi metallici il raggio massimo consentito per un atomo interstiziale è pari a 0,228·R_M (con R_M: raggio metallico), mentre all'interno di una cavità ottaedrica è pari a 0,414·R_M. Si può calcolare allora come nel cluster in questione l'atomo di idrogeno non possa essere alloggiato all'interno di cavità tetraedriche di nichel, che risultano troppo piccole, bensì soltanto in cavità ottaedriche. Nella struttura di [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ sono effettivamente presenti quattro cavità di questo tipo, simmetriche a due a due e formate ciascuna da cinque atomi di nichel ed un atomo di fosforo. Non è però certo che l'atomo di idrogeno sia interstiziale: potrebbe infatti essere coordinato sulla superficie esterna del cluster. Le due facce pentagonali da cui si affacciano gli atomi di fosforo (Figura 2.2.b.2), descritte in precedenza, potrebbero essere adatte allo scopo. Non sono a disposizione evidenze sperimentali che permettano di discriminare tra le due ipotesi, ma dato che il cluster tende a deprotonare spontaneamente in solventi basici è più probabile che l'atomo di idrogeno sia coordinato superficialmente piuttosto che in modo interstiziale.

Il cluster [HNi₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅ è stato analizzato anche tramite spettrometria di massa ESI-MS, sciogliendone pochi cristalli in acetonitrile. Le assegnazioni dei segnali visibili nello spettro sono riportate in Tabella 2.2.b.3. Nello spettro (Figura 2.2.b.3) non sono presenti soltanto i picchi relativi allo ione molecolare ma anche quelli derivanti da successive perdite in massa dovute alla scissione di legante carbonilico. Proprio la perdita di legante carbonilico è fondamentale nel processo di attribuzione dei segnali, perché è grazie ad essa che si può risalire al corretto rapporto massa/carica (m/z) dello ione: la massa di un singolo carbonile è pari a 28 u, quindi segnali distanziati tra loro di 28, 14 oppure 9 indicano rispettivamente un prodotto mononegativo, dinegativo o trinegativo.

¹ B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez; *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838

² R. Bau, M. H. Drabnis, L. Garlaschelli, W. T. Klooster, Z. Xie, T. F. Koetzle, S. Martinengo; *Science*, **1997**, 275, 1099-1101

Valore di picco (m/z)	Specie assegnata
1036	$\{[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{37}] \cdot [\text{NEt}_4]\}^{3-}$
1027	$\{[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{36}] \cdot [\text{NEt}_4]\}^{3-}$
1018	$\{[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{35}] \cdot [\text{NEt}_4]\}^{3-}$
1009	$\{[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{34}] \cdot [\text{NEt}_4]\}^{3-}$ oppure $\{[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]\}^{3-}$
983	$\{[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{36}]\}^{3-}$
974	$\{[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{35}]\}^{3-}$

Tabella 2.2.b.3: Valori dei picchi caratteristici e specie cui sono stati associati durante l'interpretazione dello spettro di massa ESI-MS della specie $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}][\text{NEt}_4]_5$.

Sciogliendo cristalli di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}][\text{NEt}_4]_5$ in acetonitrile deuterato, CD_3CN , ne è stato registrato lo spettro NMR, sia per ^1H sia per ^{31}P (Figura 2.2.b.4).

Nel primo caso non è stato possibile rilevare nessun segnale che non fosse quello dei cationi organici. L'assenza di segnale idrurico non è un fenomeno inaspettato per cluster di queste dimensioni: le massime nuclearità metalliche a cui è stato finora possibile registrare un segnale idrurico sono pari a 22, e.g. $[\text{H}_4\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{35}]^{4-}$ ¹ e $[\text{H}_{4-n}\text{Ni}_{22}(\text{C}_2)_4(\text{CO})_{28}(\text{CdBr})_2]^{n-}$ (n=2, 3, 4).² Per cluster a più bassa nuclearità spettri ^1H NMR sono diagnostici della presenza di atomi di idrogeno,³ ma l'aumento del numero di atomi metallici non rende più visibili segnali di alcun tipo. A riprova di questo anche l'analisi ^{31}P NMR ha mostrato completa assenza di segnale. Ciò è attribuibile a diversi fattori concomitanti, che fanno sì che il segnale sia talmente *broad* da confondersi con il rumore di fondo: i più importanti sono i processi dinamici di *site-exchange* (nel caso dell'atomo di idrogeno), l'incipiente metallizzazione e l'aumento del magnetismo dovuto agli atomi metallici.

¹ D. Collini, F. Fabrizi De Biani, D. S. Dolznikov, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, P. Zanello; *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2790-2798

² A. Bernardi, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini; *Dalton Trans.*, **2009**, *21*, 2217-2223

³ A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, G. Piva, G. Piro, M. Sansoni, B. T. Heaton; *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *301*, C5

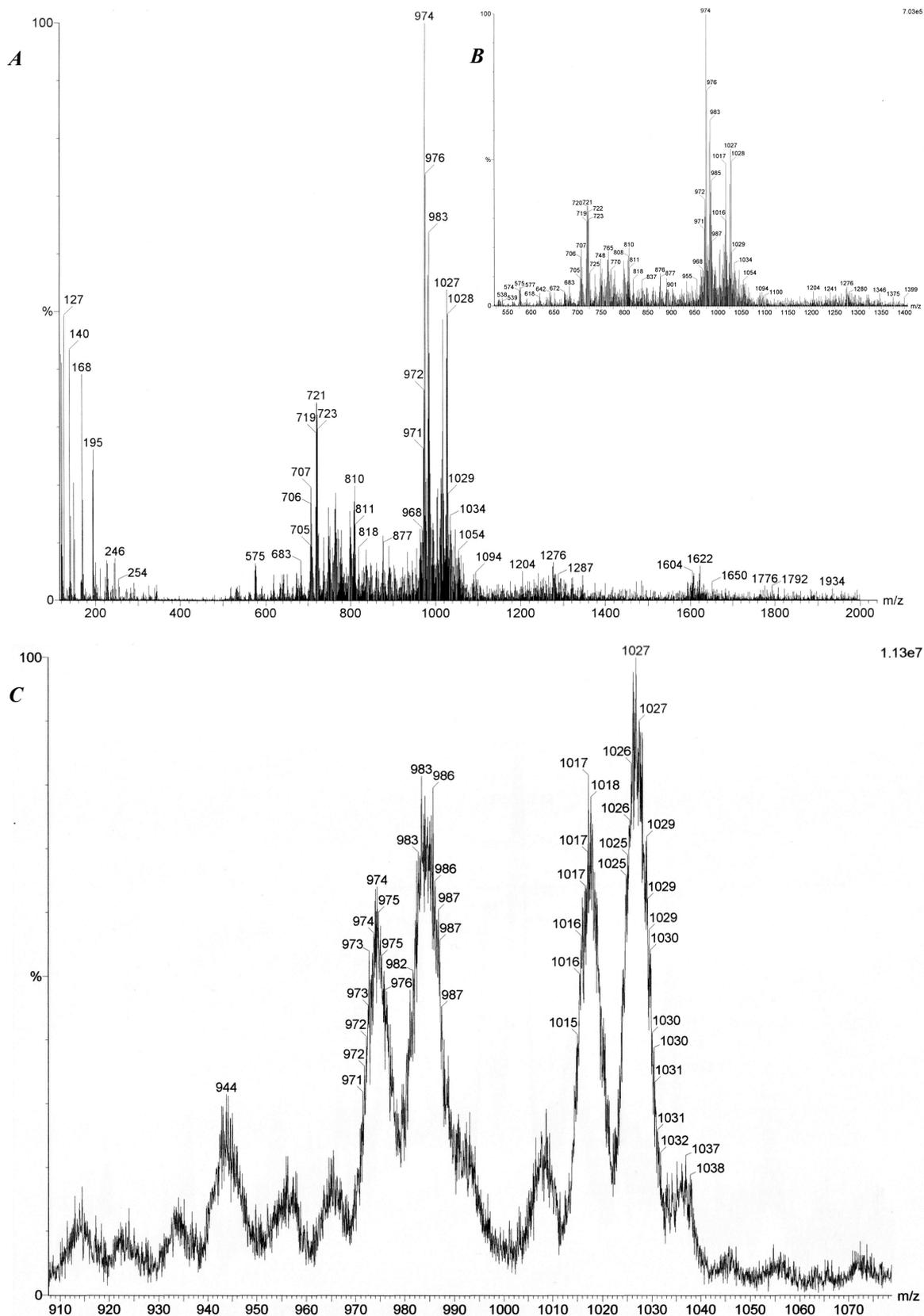
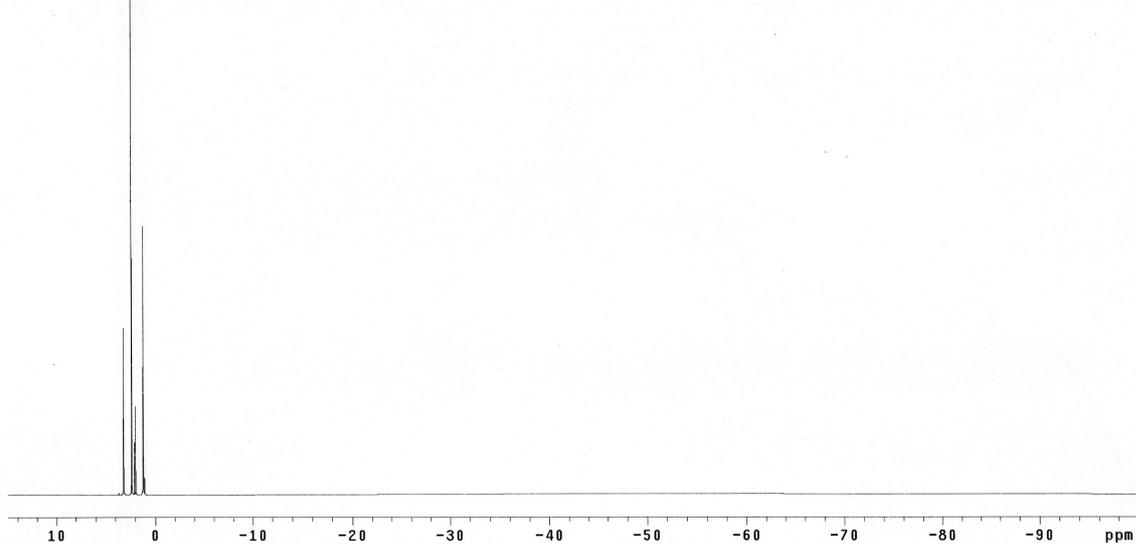
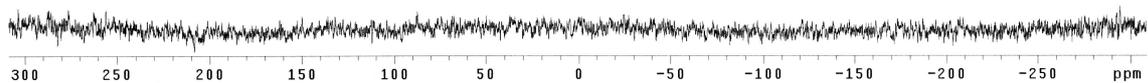


Figura 2.2.b.3: (A), (B) Spettri di massa ESI-MS di $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$; è possibile notare anche la presenza di picchi caratteristici della specie $[Ni_{11}P(CO)_{18}]^3-$ (a 764, 720, 707, 575), ad ulteriore conferma del meccanismo di reazione precedentemente illustrato (Reazione 2.2.a.1). (C) Dettaglio di uno spettro di massa ESI-MS MCA (MultiChannel Analysis) del cluster $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$.

Pulse Sequence: s2pul
A Solvent: cd3cn
 Temp.: 25.0 C / 298.1 K
 Operator: inorg
 INOVA-600 "i600"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 2.995 sec
 Width 68965.5 Hz
 12588 repetitions
 OBSERVE H1, 500.7307600 MHz
 DATA PROCESSING
 Line broadening 3.0 Hz
 FT size 65536
 Total time 1112 hr, 12 min, 14 sec



Pulse Sequence: s2pul
B Solvent: cd3cn
 Temp.: 25.0 C / 298.1 K
 Operator: inorg
 File: chiara_ni31p4_3ip
 Mercury-400BB "m400"
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degrees
 Acq. time 0.640 sec
 Width 100.0 kHz
 2488 repetitions
 OBSERVE P31, 161.8932920 MHz
 DECOUPLE H1, 399.9286722 MHz
 Power 41 dB
 continuously on
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 30.0 Hz
 FT size 131072
 Total time 10016 hr, 14 min, 12 sec



*Figura 2.2.b.4: (A) Spettro ¹H NMR di [HNi₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅.
 (B) Spettro ³¹P NMR di [HNi₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅.*

2.2.c. $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}][\text{NEt}_4]_5$: REATTIVITÀ

Su questo nuovo cluster sono state effettuate diverse prove di reattività (Tabella 2.2.c.1), partendo sia da cristalli puri sia da soluzioni di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ identificate tramite IR.

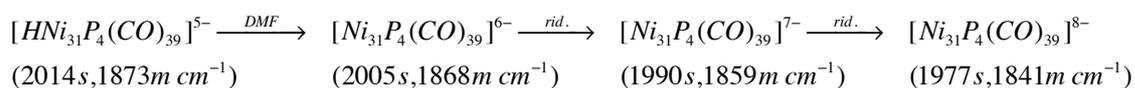
Prova di reattività		Reagente/Solvente	Frequenze IR dei prodotti (cm^{-1})
Riduzione	$[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-} +$	$\text{Na}^+(\text{C}_{10}\text{H}_8)^{\cdot-}/\text{DMF}$	1977s, 1841m
Ossidazione		$\text{C}_7\text{H}_7^+\text{BF}_4^-/\text{CH}_3\text{CN}$	Nessuna reazione
Protonazione		$\text{H}^+\text{BF}_4^-/\text{CH}_3\text{CN}$	2022s, 1884m: $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$
Deprotonazione		$\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+/\text{CH}_3\text{CN}$	1997s, 1855m
Decomposizione in atmosfera di CO		$\text{CO}/\text{CH}_3\text{CN}$	2041vs: $\text{Ni}(\text{CO})_4$; 2010s, 1842m
Trattamento termico		$\Delta/\text{CH}_3\text{CN}$	1983vs, 1856s

Tabella 2.2.c.1: Prove di reattività cui $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ è stato sottoposto e frequenze IR dei prodotti formati. Se attribuibili a una specie nota, ne è riportata la formula.

Le prove di riduzione su $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ sono state effettuate per poter investigare le sue proprietà di multivalenza, ovvero per vedere se fosse possibile ottenerlo con cariche negative diverse; cluster carbonilici con nuclearità simile mostrano infatti tale caratteristica.¹ Durante la prova di riduzione, piccole aliquote di una soluzione in dimetilformammide (DMF) di sodio naftalene ($\text{Na}^+(\text{C}_{10}\text{H}_8)^{\cdot-}$) sono state aggiunte alla soluzione madre di $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{6-}$, anch'essa in DMF (la perdita dell'atomo di idrogeno avviene spontaneamente in questo solvente, Reazione 2.2.a.1). Seguendo la reazione via IR non si è osservata decomposizione ma unicamente uno spostamento delle

¹ D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. Zanello; *Perspectives in Organometallic Chemistry*, **2003**, 287, 183-195

frequenze di assorbimento verso valori sempre più bassi, fino ad ottenere la coppia di segnali 1977s, 1841m cm^{-1} . Considerando uno spostamento di circa 10 cm^{-1} per ogni carica negativa acquistata dal cluster, questi segnali avrebbero potuto essere attribuiti ad una specie con maggiore carica negativa, come $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{8-}$:



Reazione 2.2.c.1

L'ultima coppia di segnali tuttavia poteva anche essere attribuibile alla specie $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$ (che verrà descritta in seguito e che ha picchi di assorbimento IR molto simili), la quale avrebbe potuto formarsi per decomposizione del $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{7-}$ sotto riduzione spinta. Per verificare quale dei due composti si fosse formato si è precipitato il prodotto della riduzione con una soluzione acquosa di tetraetilammonio bromuro ($[\text{NEt}_4]^+\text{Br}^-$), per poi filtrarlo, seccarlo in vuoto e ridiscioglierlo in acetonitrile. Se le frequenze IR fossero rimaste invariate si sarebbe dimostrato come effettivamente la riduzione di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ portasse a $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$, sperimentalmente invece si è osservato un innalzamento delle frequenze IR, fino alla coppia 1997s, 1861m cm^{-1} . Ciò è interpretabile come una riossidazione parziale della specie $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{8-}$ in presenza di acqua fino ad una miscela di $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{6-}/[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{7-}$, comportamento comune per i cluster di questa natura. La prova di riduzione ha evidenziato la natura multivalente del cluster $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{6-}$, anche se una caratterizzazione più dettagliata di ciò si può avere solo attraverso prove di voltammetria ciclica, che potrebbero essere condotte sia sul derivato esaanionico sia sul cluster idrurico di partenza. L'analisi elettrochimica è ancora in attesa di essere effettuata.

La prova di ossidazione è stata condotta in acetonitrile tramite aggiunte di una soluzione molto diluita di tropilio tetrafluoroborato ($\text{C}_7\text{H}_7^+\text{BF}_4^-$) alla soluzione madre ed è stata seguita via IR. Lo spettro non ha mostrato alcuna variazione, evidenziando la stabilità del cluster in ambienti ossidanti.

Le prove di protonazione con acido tetrafluoroborico (H^+BF_4^-) e di deprotonazione

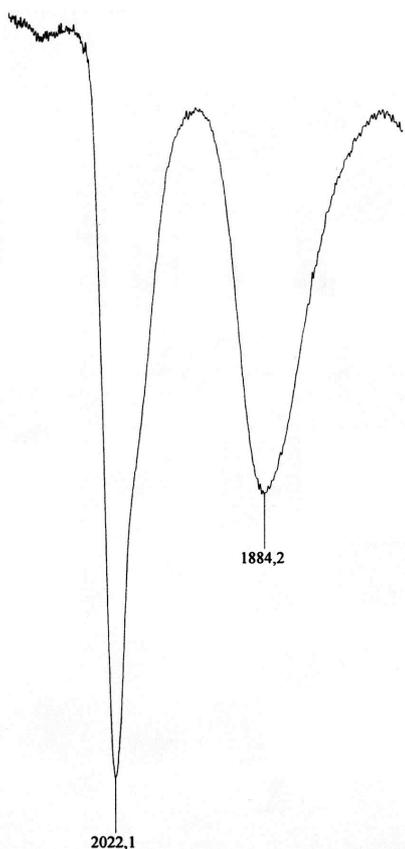
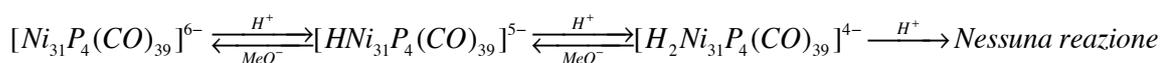


Figura 2.2.c.1: Spettro IR, ottenuto sciogliendo cristalli della specie $[H_2Ni_{31}P_4(CO)_{39}]^{4+}$ in acetonitrile. Questo cluster è stato prodotto al termine della reazione di protonazione di $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}]^{5-}$ con acido tetrafluoroborico, $H^+BF_4^-$.

con metilato di sodio ($CH_3O^-Na^+$) sono state condotte in acetonitrile sia in sequenza, per verificarne la reversibilità, che separatamente. La reversibilità delle due reazioni è stata dimostrata: aggiungendo piccole aliquote della soluzione protonante alla soluzione di cluster si osserva dallo spettro uno spostamento verso frequenze di assorbimento più alte ($\nu_{CO}(CH_3CN)$ principali: 2022s, 1884m cm^{-1}), compatibili con la formazione di una specie doppiamente idrurica tetraanionica che, per aggiunta di $CH_3O^-Na^+$, tornano inizialmente ai valori originali per poi abbassarsi ulteriormente fino a 1997s, 1855m cm^{-1} . Queste frequenze di assorbimento IR sono molto simili a quelle osservate nel caso della riduzione di $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}]^{5-}$ con sodio naftalene ($Na^+C_{10}H_8^-$) ed indicano la probabile coesistenza in soluzione delle due specie $[Ni_{31}P_4(CO)_{39}]^{6-}/[Ni_{31}P_4(CO)_{39}]^{7-}$; ciò è giustificabile considerando il potere non solo deprotonante ma anche riducente di MeO^- . Gli stessi risultati sono stati raggiunti anche durante lo svolgimento indipendente delle due prove, partendo in entrambi i casi da soluzioni di $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}]^{5-}$. Il prodotto che si è

ottenuto al termine della prova di protonazione è stato caratterizzato strutturalmente grazie all'ottenimento di cristalli per stratificazione della sua soluzione in acetone con esano, confermando la sua formulazione come $[H_2Ni_{31}P_4(CO)_{39}]^{4+}$ ($\nu_{CO}(CH_3CN)$ principali: 2022s, 1884m cm^{-1} , Figura 2.2.c.1). Una sua descrizione completa verrà fatta nel paragrafo successivo.



Reazione 2.2.c.2

Per effettuare la prova di decomposizione in atmosfera di monossido di carbonio (CO) si è prima eliminato l'azoto dall'interno dello schlenk per poi lasciare la soluzione sotto flusso continuo di CO. Si è seguito l'andamento della prova via IR, ma già dopo i primi minuti si è potuta notare la formazione di Ni(CO)₄ in grandi quantità ad indicare la decomposizione di [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻. Poiché la banda di assorbimento di Ni(CO)₄ era così intensa da coprire ogni altro segnale, per verificare l'esistenza di altri prodotti di reazione la soluzione è stata asciugata in vuoto per eliminare il nichel tetracarbonile; il residuo così ottenuto è stato estratto in acetonitrile ed analizzato sia tramite IR ($\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 2010s, 1842m cm⁻¹) sia tramite spettrometria di massa ESI-MS (Figura 2.2.c.2). Nel primo caso lo spettro ha evidenziato l'esistenza di uno o più composti con bande di assorbimento mai osservate. Lo spettro di massa ha mostrato segnali probabilmente dovuti ad una miscela di prodotti, non identificabili con specie conosciute.

Il trattamento termico di [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ è stato effettuato sotto costante flusso di N₂ tramite reattore a microonde, in acetonitrile a riflusso, e si è seguito il decorso della reazione via IR. È stato osservato un abbassamento delle frequenze di assorbimento fino a 1983vs, 1856s cm⁻¹, accompagnato da un cambiamento delle intensità relative delle bande come segno della formazione di un composto diverso non ancora identificato. Lo spettro di massa ESI-MS ha mostrato come questo prodotto sia instabile nelle condizioni di analisi in quanto non è stato possibile identificare nessun segnale caratteristico (Figura 2.2.c.2).

Le soluzioni ottenute al termine di ciascuna prova di reattività sono state sottoposte a processi di cristallizzazione tramite diffusione di un non-solvente all'interno della soluzione contenente il prodotto, ma in nessun caso (ad eccezione della prova di protonazione) è stato possibile ottenere cristalli adatti ad essere sottoposti ad analisi diffrattometrica a raggi X.

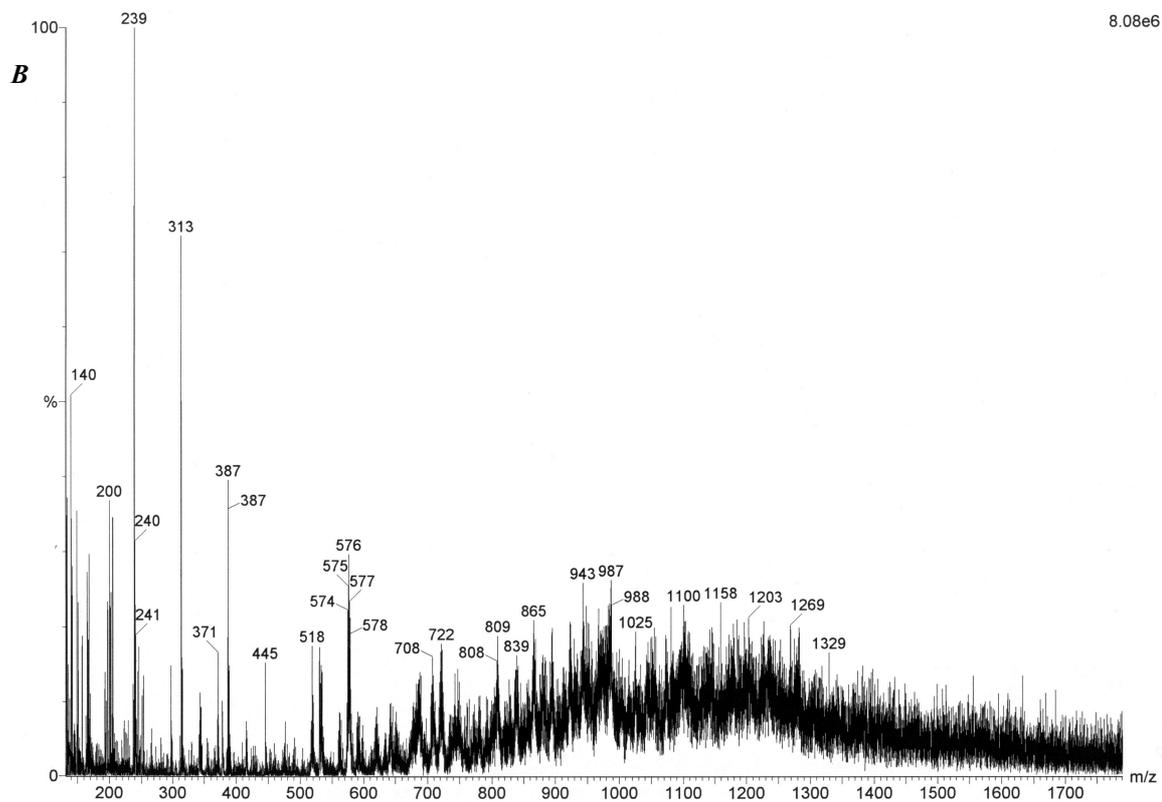
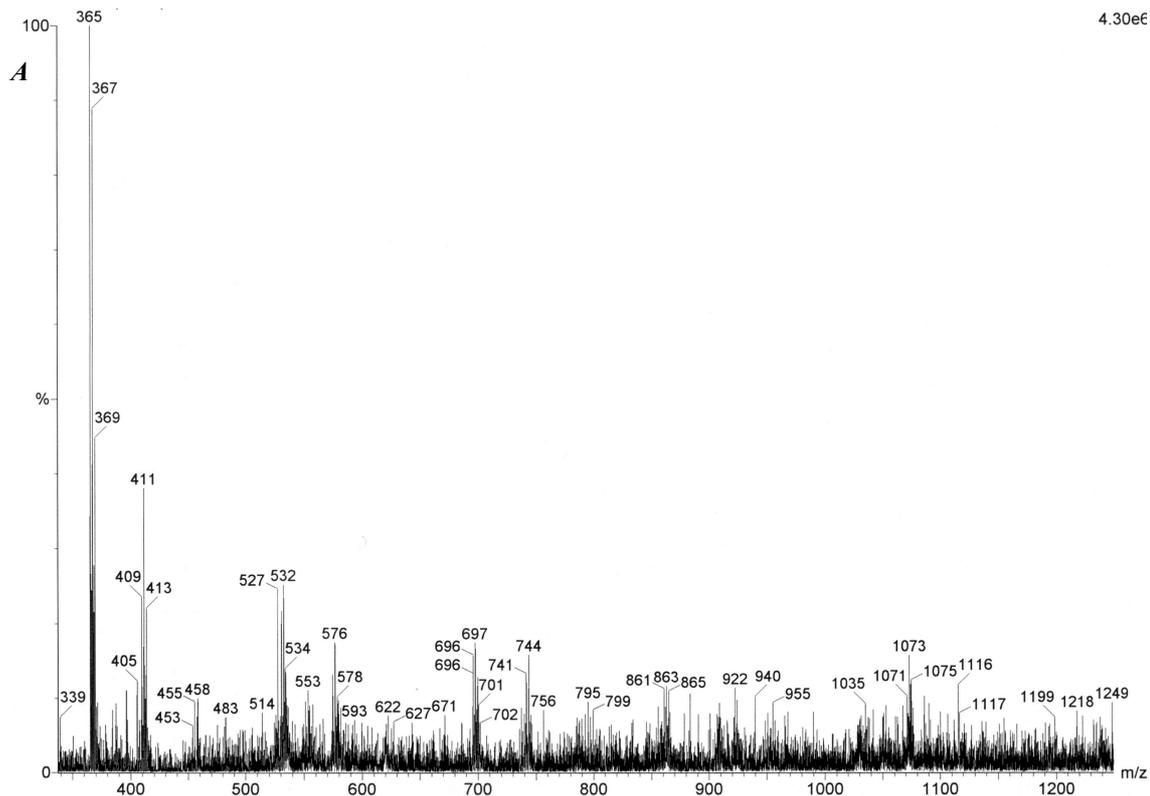


Figura 2.2.c.2: Spettri di massa ESI-MS relativi ai prodotti (A) della degradazione in atmosfera di CO e (B) del trattamento termico per la specie $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$. In entrambi i casi non è stato possibile associare una specie caratteristica ad alcun segnale.

2.2.d. $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}][\text{NEt}_4]_4$: STRUTTURA A RAGGI X

Cristalli del prodotto $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}][\text{NEt}_4]_4$, ottenuto dalla protonazione di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}][\text{NEt}_4]_5$ con H^+BF_4^- (Reazione 2.2.c.2), sono stati analizzati ai raggi X e sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale: la sua struttura molecolare, come prevedibile, risulta quasi identica a quella del suo precursore. La struttura molecolare di questo cluster (Figura 2.2.d.1; *eventuali differenze rispetto alla descrizione sono da attribuirsi al software utilizzato per ricreare le immagini a partire dai dati cristallografici*) mostra la presenza di trentanove leganti carbonilici. Sedici sono coordinati terminalmente ad un singolo atomo metallico, ventuno sono coordinati a ponte doppio lungo uno spigolo e due sono coordinati a ponte triplo su facce triangolari. Dallo spettro IR in soluzione è possibile osservare un segnale di assorbimento tipico dei leganti terminali ed uno per i carbonili a ponte.

Lo scheletro metallico presenta una geometria molto complessa analoga a quella di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$. Anche in $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$ gli atomi di fosforo sono interstiziali e disposti in quattro cavità uguali tra loro a due a due grazie alla simmetria del cluster. La prima coppia di cavità, unica differenza rispetto a $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$, presenta una geometria antiprismatica quadrata cappata ed aperta su un lato, per cui l'atomo di fosforo (P18, Figure 2.2.d.1 e 2.2.d.2) si affaccia su due facce quadrate oltre a quelle triangolari. La seconda coppia di cavità (analoga a una presente in $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$) mostra una geometria simile, con un lato dell'antiprisma aperto: ciò fa sì che l'atomo di fosforo (P17, Figure 2.2.d.1 e 2.2.d.2) all'interno si affacci anche su una faccia pentagonale che lo espone maggiormente rispetto al caso precedente. Oltre ai quattro atomi di fosforo sono presenti anche due atomi di nichel (Ni1, Figura 2.2.d.1) interstiziali, all'interno di due cavità, identiche e simmetriche, del tipo Ni_{11}P_3 a formare due sub-unità Ni_{11}P_3 ($\mu_{14}\text{Ni}$) (Figura 2.2.d.2).

Gli atomi metallici impegnati nella coordinazione con gli atomi di fosforo vanno a formare una struttura base del tipo Ni_{28}P_4 , analoga a quella vista per $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$. Anche in questo caso dei tre atomi di nichel rimanenti uno (Ni2, Figura 2.2.d.1) cappa una faccia esagonale, mentre gli altri due (Ni15, simmetrici tra loro, Figura 2.2.d.1) completano due cavità ottaedriche in un frammento Ni_5P .

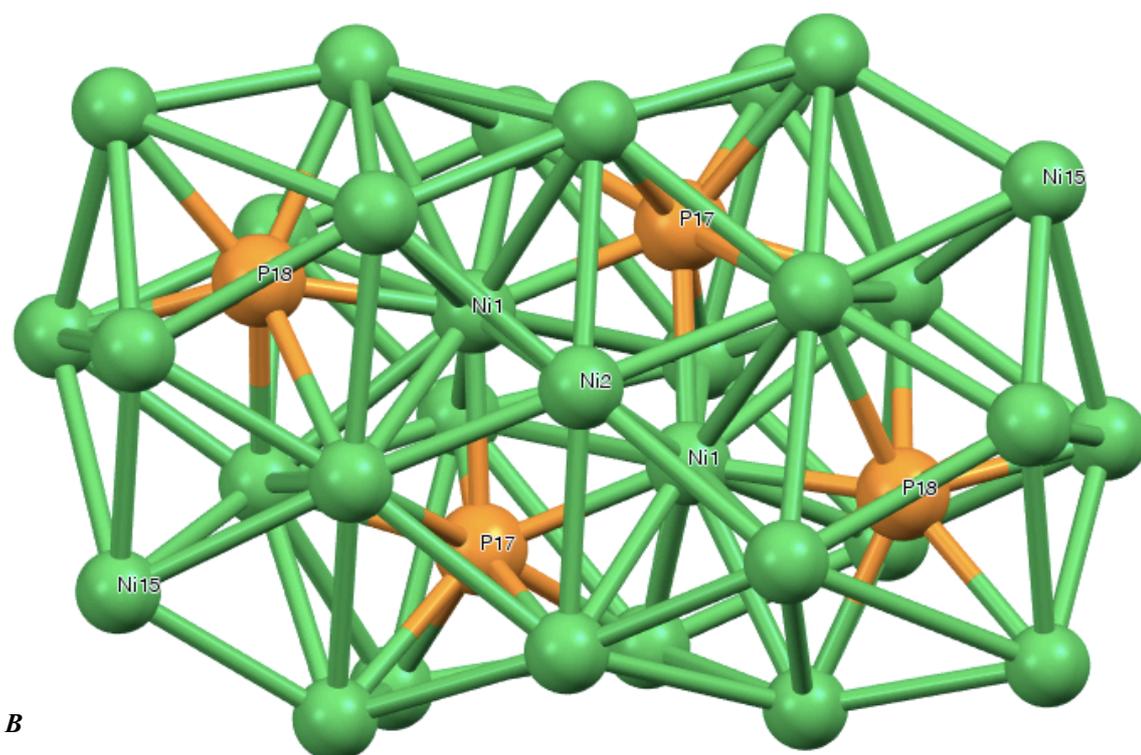
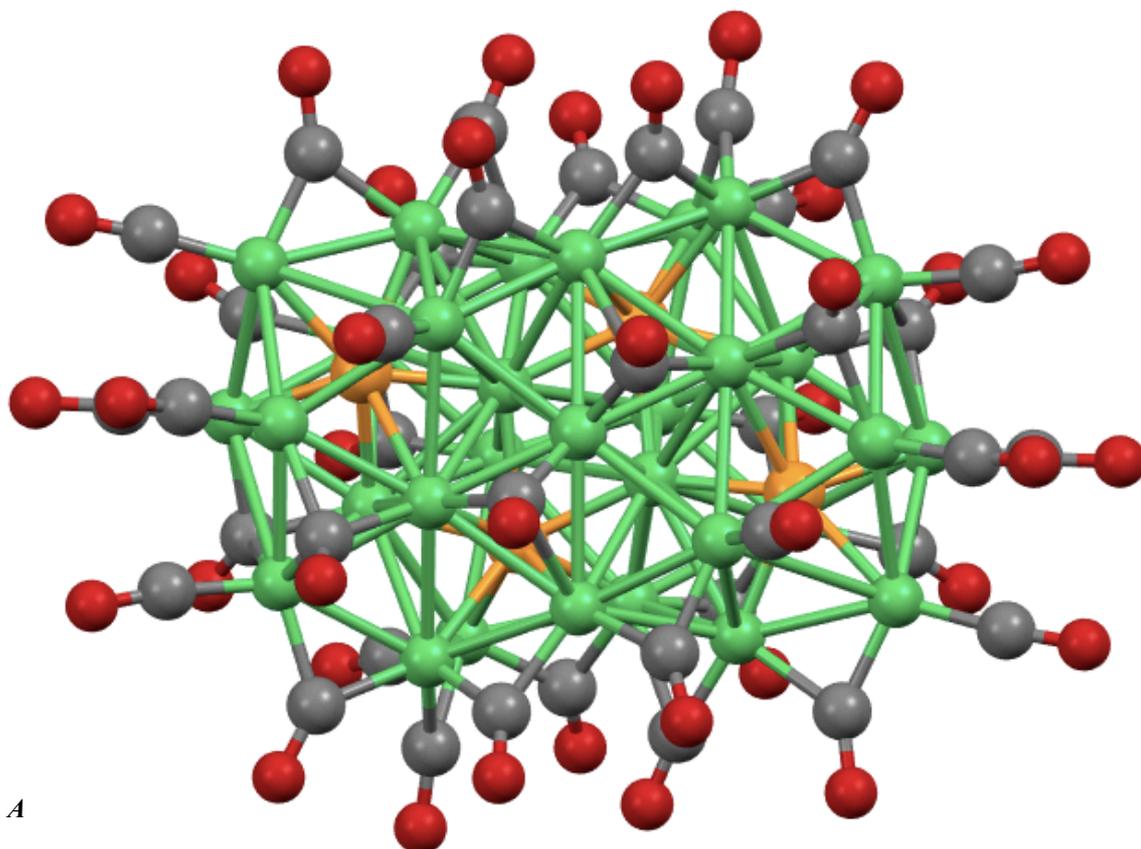


Figura 2.2.d.1: (A) Struttura molecolare del cluster $[H_2Ni_{31}P_4(CO)_{39}]^{4+}$; (B) gabbia metallica. Sono rappresentati in grigio gli atomi di carbonio, in rosso gli atomi di ossigeno, in arancione gli atomi di fosforo ed in verde gli atomi di nichel.

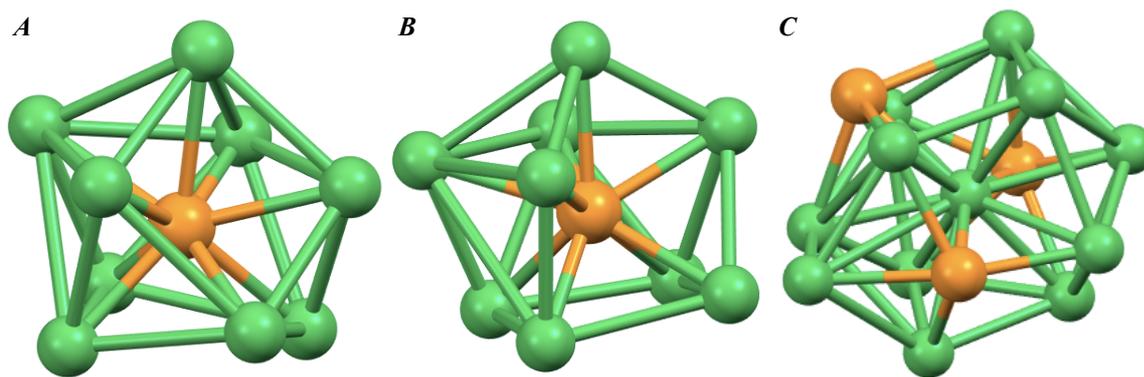


Figura 2.2.d.2: (A) Cavità dalla geometria antiprismatica quadrata cappata, aperta lateralmente a dare una faccia quadrata; (B) cavità antiprismatica quadrata, aperta lateralmente a dare una faccia pentagonale. (C) Sub-unità $Ni_{11}P_3(\mu_{14}Ni)$. Gli atomi di fosforo sono rappresentati in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Distanze di Legame (Å)					
Ni-Ni media	2,6±0,1	Ni-P17 media	2,3±0,1	Ni-P18 media	2,3±0,1
Ni-Ni massima	2,961(5)	Ni-P17 massima	2,556(4)	Ni-P18 massima	2,437(4)
Ni-Ni minima	2,381(5)	Ni-P17 minima	2,168(5)	Ni-P18 minima	2,145(5)

Tabella 2.2.d.1: Alcuni valori relativi alle distanze di legame per $[H_2Ni_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_4$ cristallizzato da acetone/esano.

Le considerazioni fatte riguardo la possibile disposizione degli atomi di idrogeno per il cluster $[H_2Ni_{31}P_4(CO)_{39}]^{5-}$ sono analoghe a quelle fatte nei confronti di $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}]^{5-}$. Anche in questo caso sono presenti sia quattro cavità ottaedriche del tipo Ni_5P , sia due facce pentagonali sulla superficie del cluster; ciò potrebbe permettere rispettivamente la disposizione interstiziale o, più probabilmente, la coordinazione superficiale dei due atomi di idrogeno. La presenza di due sole facce di questo tipo sulla superficie dello scheletro metallico potrebbe inoltre giustificare il fatto che la reazione di protonazione di $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}]^{5-}$ non proceda oltre a $[H_2Ni_{31}P_4(CO)_{39}]^{4-}$ (Reazione 2.2.c.2): le restanti facce infatti sono triangolari, troppo piccole per permettere la

coordinazione di un atomo di idrogeno.

Un'analisi dettagliata volta al confronto delle distanze di legame Ni-Ni e Ni-P delle cavità ottaedriche Ni₅P e delle facce pentagonali per avere maggiori indicazioni sulla coordinazione degli idruri non ha portato a risultati determinanti. Confrontando questi valori per i due cluster, nel caso in cui una coppia di cavità ottaedriche o le facce pentagonali fossero risultate più espanse per [H₂Ni₁₃P₄(CO)₃₉]⁴⁻ rispetto a [HNi₁₃P₄(CO)₃₉]⁵⁻ ciò avrebbe potuto confermare rispettivamente la posizione interstiziale o superficiale degli atomi di idrogeno. Sperimentalmente si è invece osservato come le distanze Ni-Ni e Ni-P in analisi siano pressoché uguali, se non leggermente superiori per il prodotto pentanegativo. Questo risultato purtroppo non è esaustivo poiché potrebbe essere attribuibile al solo aumento di carica negativa sul cluster metallico. Detto ciò, l'ipotesi più probabile resta quella che prevede l'atomo di idrogeno coordinato alla superficie del cluster attraverso le sue due facce pentagonali, per i motivi sopra citati.

2.3.[Ni₁₁P(CO)₁₈][NEt₄]₃: SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E REATTIVITÀ

2.3.a.[Ni₁₁P(CO)₁₈][NEt₄]₃: SINTESI

Durante lo svolgimento delle reazioni che hanno portato alla sintesi del cluster precedentemente descritto, [HNi₁₃P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅, si è potuto notare in alcune occasioni la presenza contemporanea all'interno della stessa soluzione di una seconda specie, che una volta isolata è stata caratterizzata ai raggi X si è rivelata essere [Ni₁₁P(CO)₁₈][NEt₄]₃. Sciogliendone alcuni cristalli in acetonitrile per ottenerne uno spettro IR di riferimento ($\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 1981s, 1847m cm⁻¹), non si è però riusciti ad individuarne la presenza in nessuno dei diversi passaggi sintetici o di separazione dei prodotti. Questo è imputabile in parte alla parziale sovrapposizione delle

bande del cluster in questione sia con quelle del precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ sia con quelle di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$, in parte alla sua bassa concentrazione.

Cercando di aumentare la selettività della reazione nei confronti di questo prodotto a più bassa nuclearità, si è scelto allora di ripeterla variando i rapporti stechiometrici tra i reagenti. Dopo varie prove, la reazione tra il precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ come sale di tetraetilammonio e PCl_3 con la quale si è riusciti a raggiungere lo scopo è stata condotta in THF fino ad un rapporto stechiometrico pari a 1:0,8 rispettivamente. Il valore è lontano dal rapporto teorico 1:0,5 basato sulla Reazione 2.3.a.1:



Reazione 2.3.a.1

Ciò è giustificabile considerando che $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$ non è l'unico prodotto della reazione: la presenza di altri cluster prodotti all'interno della miscela di reazione va quindi a diminuire l'effettivo rapporto nichel-fosforo e spiega l'elevata quantità di tricloruro di fosforo utilizzata rispetto quella teoricamente necessaria.

Le aliquote della soluzione di PCl_3 in THF sono state aggiunte lentamente e sotto agitazione alla soluzione madre di $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$. Giunti al termine della reazione la miscela finale è stata seccata in vuoto, lavata con acqua e asciugata in vuoto nuovamente, per poi poter procedere alle estrazioni con i diversi solventi. Estruendo il solido in THF è stato verificato via IR come non fossero rimaste quantità significative né di $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ non reagito né di $[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$, che si forma per idrolisi del primo, ed estraendo in acetone è stato possibile isolare il prodotto della reazione identificato poi come $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}][\text{NEt}_4]_3$ ($\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 1981s, 1847m cm^{-1}). Lo spettro IR dell'ultima estrazione del solido residuo in CH_3CN ha mostrato segnali relativi a specie ancora incognite sulla cui natura sono in corso accertamenti.

Una buona quantità di cristalli di $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}][\text{NEt}_4]_3$ è stata ottenuta per lenta diffusione di esano all'interno della soluzione concentrata del nuovo cluster eteroatomico in acetone. Ciò ha permesso una sua caratterizzazione strutturale grazie ad un'analisi di diffrazione a raggi X su cristallo singolo, e di ottenerne come riferimento uno spettro

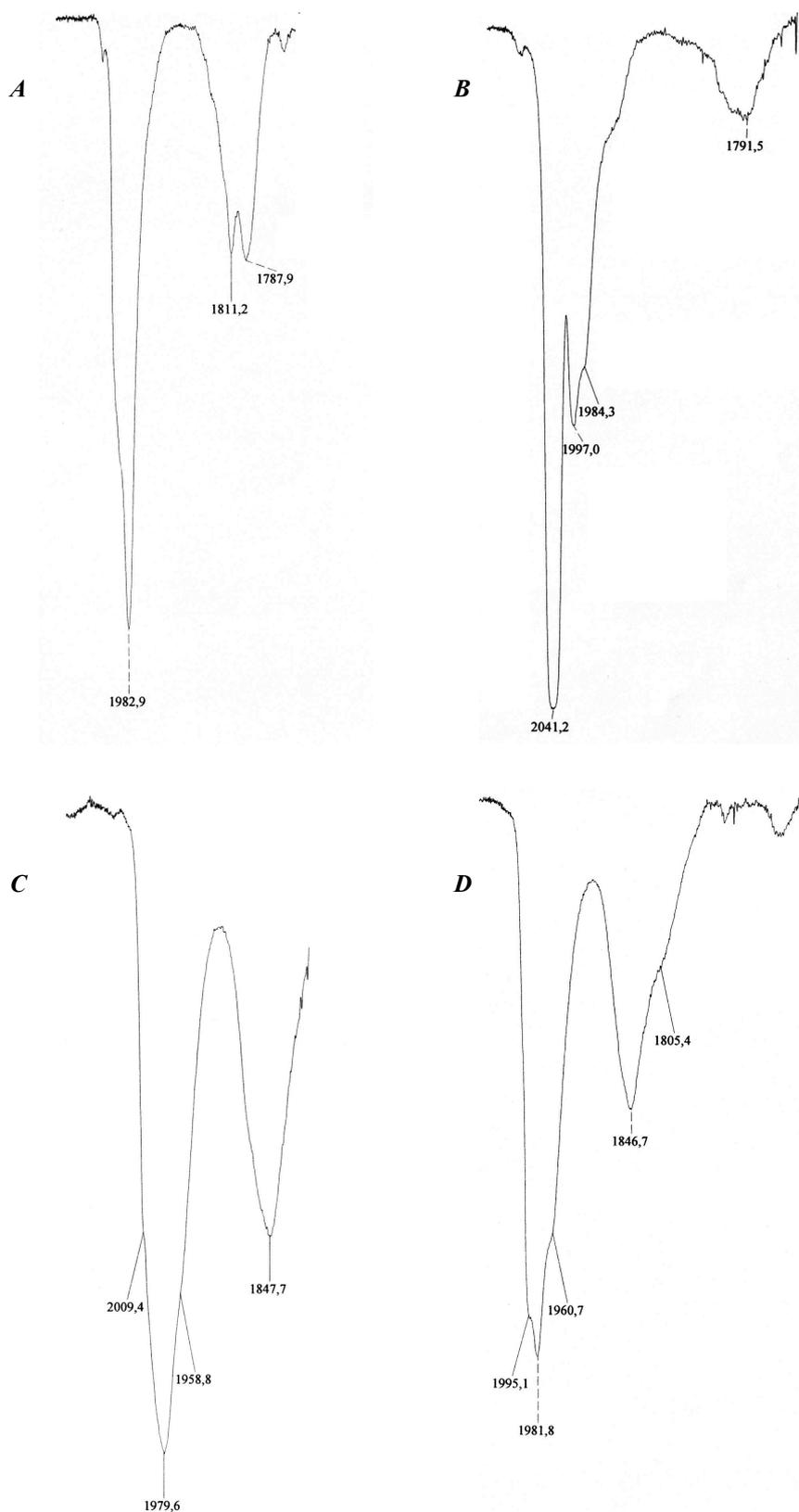


Figura 2.3.a.1: Spettri IR relativi alla specie $[Ni_{11}P(CO)_{18}]^{3-}$ ed alla sua sintesi. (A) Spettro della soluzione madre di $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ in THF, (B) spettro della miscela di reazione in THF una volta terminate le aggiunte di PCl_3 , (C) spettro della soluzione estratta in acetone, (D) spettro di riferimento ottenuto sciogliendo cristalli di $[Ni_{11}P(CO)_{18}]^{3-}$ in acetonitrile.

IR (Figura 2.3.a.1) ed uno di massa ESI-MS (Figura 2.3.b.2).

Questa via di sintesi, benché apparentemente semplice, è risultata purtroppo difficilmente riproducibile. Diversi tentativi sono stati eseguiti al fine di sintetizzare maggiori quantità di $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$ puro per poter effettuare prove di reattività; in nessun caso si è riusciti né ad ottenerne sufficienti quantità senza che fossero presenti in soluzione anche altri prodotti della reazione, né a purificarlo. Per giustificare questo comportamento si è supposto allora che il cluster in questione fosse un intermedio della reazione che porta a $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ e che fosse stato “fortunatamente” isolato grazie all’aggiunta particolarmente lenta del PCl_3 alla soluzione madre. Questa ipotesi è anche avallata dal fatto che cristalli di questa specie sono stati trovati diverse volte in soluzioni di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$; non è a tutt’oggi chiaro come sia possibile che il rapporto stechiometrico usato per ottenere questo cluster sia maggiore (in termini di quantità relative di fosforo) rispetto a quello con cui è stato ottenuto il suo analogo più ossidato, e per spiegare questo fenomeno sono ancora in corso studi di approfondimento.

2.3.b. $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}][\text{NEt}_4]_3$: CARATTERIZZAZIONE

Cristalli di $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}][\text{NEt}_4]_3$ sono stati analizzati ai raggi X, permettendo così di caratterizzarlo strutturalmente. La struttura molecolare di questo cluster (Figura 2.3.b.1) mostra la presenza di diciotto leganti carbonilici. Otto sono coordinati terminalmente ad un singolo atomo metallico, mentre dieci sono coordinati a ponte doppio lungo uno spigolo. Lo scheletro metallico metallico presenta una geometria semplice, complice la bassa nuclearità del cluster.

In $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$ l’atomo di fosforo (P12, Figura 2.3.b.1) è interstiziale e disposto in una cavità composta da dieci atomi di nichel. Questa cavità mostra una geometria prismatica con una base quadrata ed una base pentagonale cappata. Una delle facce triangolari è cappata dall’ultimo atomo di nichel (Ni7, Figura 2.3.b.1), che è quindi l’unico non coordinato all’atomo di fosforo: in questo cluster non sono presenti atomi metallici interstiziali.

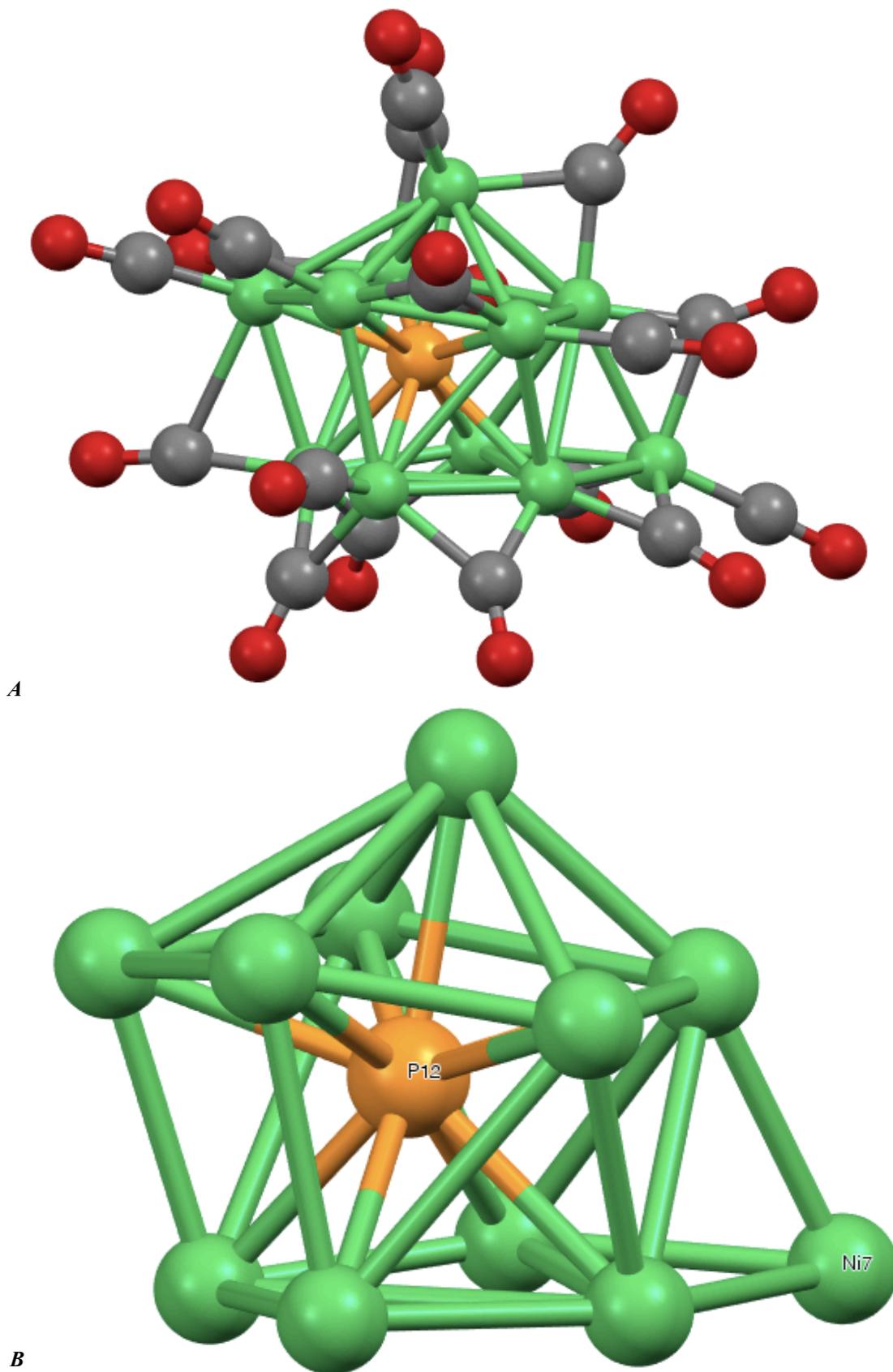


Figura 2.3.b.1: (A) Struttura molecolare del cluster $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$; (B) scheletro metallico. Sono rappresentati in grigio gli atomi di carbonio, in rosso gli atomi di ossigeno, in arancione gli atomi di fosforo ed in verde gli atomi di nichel.

Distanze di Legame (Å)			
Ni-Ni media	2,6±0,2	Ni-P12 media	2,35±0,04
Ni-Ni massima	2,991(2)	Ni-P12 massima	2,440(3)
Ni-Ni minima	2,384(2)	Ni-P12 minima	2,313(4)

Tabella 2.3.b.1: Alcuni valori relativi alle distanze di legame per $[Ni_{11}P(CO)_{18}][NEt_4]_3$ cristallizzato da acetone/esano.

Cristalli del prodotto $[Ni_{11}P(CO)_{18}][NEt_4]_3$ sciolti in acetonitrile sono stati analizzati tramite spettrometria di massa ESI-MS (Figura 2.3.b.2); oltre ad identificare i picchi relativi alla specie in analisi è stato individuato anche quello relativo al suo prodotto di frammentazione per perdita del frammento Ni(CO) non coordinato all'atomo di fosforo. Anche in questo caso per attribuire la specie corretta a ciascun segnale si è ricorso all'analisi della perdita dei carbonili, ed è stato possibile risalire ai frammenti che hanno originato il segnale noto il rapporto massa/carica (m/z) (Tabella 2.3.b.2).

Valore di picco (m/z)	Specie assegnata
765	$\{[Ni_{11}P(CO)_{18}] \cdot [NEt_4]_2 \cdot [CH_3CN]_2\}^{2-}$
751	$\{[Ni_{11}P(CO)_{17}] \cdot [NEt_4]_2 \cdot [CH_3CN]_2\}^{2-}$
736	$\{[Ni_{11}P(CO)_{16}] \cdot [NEt_4]_2 \cdot [CH_3CN]_2\}^{2-}$
720	$\{[Ni_{11}P(CO)_{18}] \cdot [NEt_4]_2\}^{2-}$
707	$\{[Ni_{11}P(CO)_{17}] \cdot [NEt_4]_2\}^{2-}$
530	$\{[Ni_{10}P(CO)_{16}]\}^{2-}$

Tabella 2.3.b.2: Valori dei picchi caratteristici e specie cui sono stati associati durante l'interpretazione dello spettro di massa ESI-MS della specie $[Ni_{11}P(CO)_{18}][NEt_4]_3$.

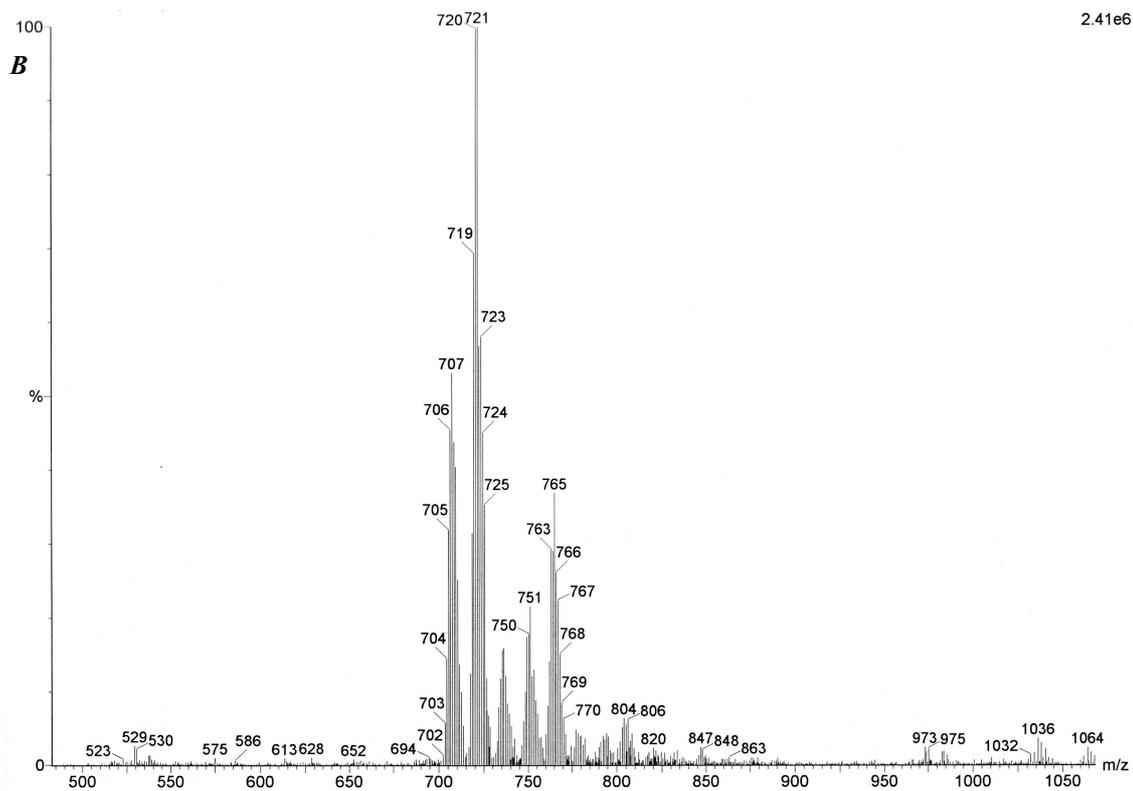
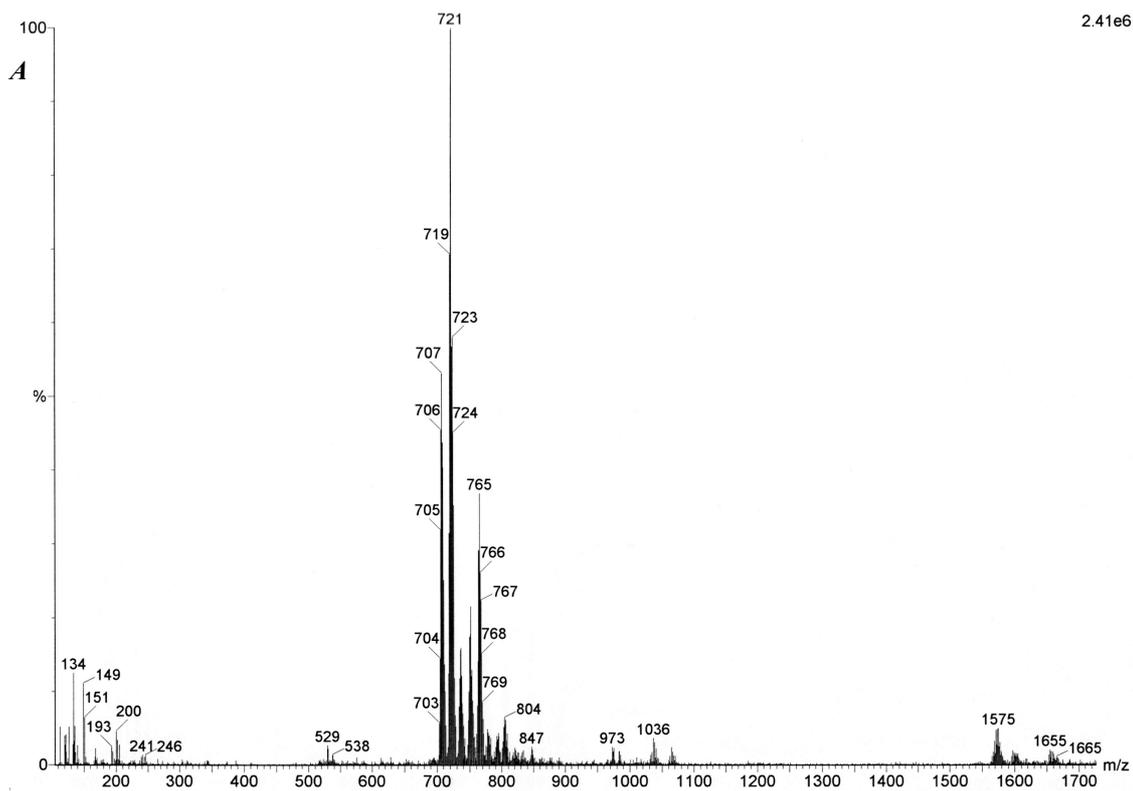
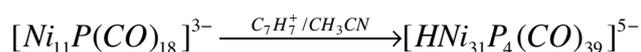


Figura 2.3.b.2: (A) spettro di massa ESI-MS relativo alla specie $[Ni_{11}P(CO)_{18}][NEt_4]_3$, (B) ne è un ingrandimento. I valori dei picchi caratteristici sono elencati in Tabella 2.3.b.2.

2.3.c. [Ni₁₁P(CO)₁₈][NEt₄]₃: REATTIVITÀ

Al fine di verificare l'ipotesi precedentemente illustrata, che prevede [Ni₁₁P(CO)₁₈]³⁻ come intermedio di reazione rispetto a [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻, considerando che il PCl₃ è un ossidante nei confronti dei cluster si è scelto di effettuare una prova di reattività studiandone l'ossidazione in acetonitrile ad opera di tropilio tetrafluorato (C₇H₇⁺BF₄⁻). Il risultato finale della reazione conferma l'ipotesi: seguendo il decorso della reazione via IR si osserva la graduale scomparsa dei segnali caratteristici del cluster di partenza a favore della formazione di una nuova coppia di segnali, propri appunto della specie [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻:



Reazione 2.3.c.1

Non è stato possibile effettuare altre prove di reattività su [Ni₁₁P(CO)₁₈]³⁻ dato che purtroppo non ne era disponibile una quantità sufficiente e non è stato possibile sintetizzarne altro. L'unica prova effettuata è comunque di grande rilevanza in quanto collega chiaramente i due prodotti mostrati finora tra loro e conferma il meccanismo di reazione proposto per la sintesi di [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ (Reazioni 2.2.a.1).

2.4. REATTIVITÀ DI [Ni₆(CO)₁₂]²⁻ CON POCl₃

Visti i successi ottenuti nel corso dell'analisi della reattività di [Ni₆(CO)₁₂]²⁻ in presenza di tricloruro di fosforo, si è pensato di procedere all'analisi della reattività dello stesso cluster con POCl₃, ossicloruro di fosforo. Dato che con l'utilizzo di PCl₃ si era già riusciti a isolare un cluster nella forma più ossidata possibile (è stato infatti precedentemente illustrato come [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ sia stabile in presenza di agenti ossidanti, al contrario dell'intermedio di reazione [Ni₁₁P(CO)₁₈]³⁻) si è scelto di utilizzare

un reattivo più ossidante per un'ulteriore serie di reazioni, cercando di ottenere altri prodotti, diversi.

Il catione organico scelto per bilanciare la carica negativa dei cluster precursori e dei nuovi cluster prodotti è stato tetraetilammonio ($[\text{NEt}_4]^+$), per gli stessi motivi che ne avevano imposto l'utilizzo nella serie di reazioni precedenti: è in grado di conferire buona solubilità al reagente ed ha facilitato la precipitazione di prodotti cristallini per lenta diffusione di non-solvente nelle soluzioni contenenti i prodotti. La scelta del solvente non è stata invece univoca: per le stesse ragioni precedentemente elencate il campo è stato ristretto a tetraidrofurano (THF) ed acetonitrile (CH_3CN); in questo caso però si è scelto di proseguire con entrambi nel corso delle diverse prove. Tutte le reazioni tra $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$ e POCl_3 sono state svolte aggiungendo piccole quantità della soluzione diluita contenente l'ossicloruro di fosforo all'interno della soluzione concentrata del cluster precursore, ed il loro andamento è stato seguito via IR.

Per le reazioni svolte in THF è stato possibile osservare la scomparsa dei segnali caratteristici del cluster di partenza ($\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$ principali: 1980s, 1810m, 1790m cm^{-1}) ma non la formazione di segnali attribuibili ai prodotti: anche in questo caso il generarsi di nuove specie è stato confermato dalla presenza di precipitati bruni all'interno della soluzione, fatto giustificato vista lo scarso potere di solubilizzazione del THF. Durante le reazioni svolte in acetonitrile, invece, è stato possibile seguirne l'andamento in maniera completa: così come il reagente $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ anche i diversi prodotti formati si sono dimostrati molto più solubili in questo solvente. Gli spettri IR registrati a mano a mano hanno mostrato contemporaneamente alla scomparsa dei segnali tipici del precursore la formazione di nuovi picchi a diverse frequenze.

Questo tipo di reazione è stata ripetuta varie volte in entrambi i solventi; una volta verificata tramite IR la scomparsa del cluster precursore sono state terminate le aggiunte all'interno della soluzione madre e le miscele di reazione sono state portate a secco in vuoto per eliminare $\text{Ni}(\text{CO})_4$, lavate con acqua per eliminare l'eccesso di catione e portate di nuovo a secchezza in vuoto. Infine si sono separati i diversi prodotti presenti tramite estrazioni successive in solventi via via più polari. Sia per le reazioni in THF che per le reazioni in CH_3CN la prima estrazione del residuo solido ha mostrato la presenza di tracce di $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ non reagito e di sottoprodotto $[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$, mentre le

estrazioni successive hanno mostrato spettri IR diversi tra loro a seconda del solvente utilizzato nel corso della reazione. Per quel che riguarda i prodotti isolati grazie alle estrazioni in acetone ed acetonitrile al termine delle reazioni in THF, è stato possibile osservare via IR la presenza di $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$, $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$, $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ e $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{6-}$ (seppur in minime quantità) in miscela sia tra loro sia con altri prodotti ancora incogniti, di $[\text{H}_2\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{21}]^{2-}$ e di $[\text{HNi}_{12}(\text{CO})_{21}]^{3-}$.¹ Per quel che riguarda invece i prodotti isolati durante le estrazioni in acetone ed acetonitrile al termine delle reazioni in acetonitrile, si sono osservate nella maggior parte dei casi frequenze di assorbimento IR nuove, accompagnate raramente da $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ e $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$ (sia separati sia in miscela tra loro). Proprio per questo motivo le prove svolte in acetonitrile sono state più numerose di quelle svolte in THF, in quanto mostravano maggiori potenzialità.

Anche in questo caso purtroppo non tutte le nuove specie formatesi nel corso delle reazioni hanno dato origine a precipitati cristallini, per lenta diffusione di non-solvente all'interno della soluzione contenente il nuovo cluster. Tra i vari nuovi prodotti isolati e individuati via IR soltanto uno ha dato origine alla formazione di cristalli tali da essere analizzati e caratterizzati con successo tramite analisi di diffrazione a raggi X: $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) ($\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 2004s, 1873m cm^{-1}) (Tabella 2.4.1).

Rapporto $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}:\text{POCl}_3$	Solvente		Prodotto ottenuto e caratterizzato
	di reazione	di estrazione	
1:0,80	CH_3CN	acetone	$[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$)

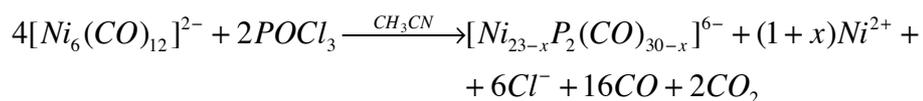
Tabella 2.4.1: Rapporti stechiometrici tra i reagenti, solvente di reazione e solvente di estrazione relativi al prodotto strutturalmente caratterizzato con successo.

¹ G. Longoni, B. T. Heaton, P. Chini; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1537

2.5. $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}][\text{NEt}_4]_6$ (x=0, 1): SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E REATTIVITÀ

2.5.a. $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}][\text{NEt}_4]_6$ (x=0, 1): SINTESI

La sintesi di $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ (x=0, 1) è stata realizzata in acetonitrile tramite la reazione tra il cluster precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ e POCl_3 con un rapporto stechiometrico dei reagenti variabile da 1:0,80 a 1:0,85. In prima analisi questo valore appare lontano da quello teorico (1:0,5) calcolabile dalla reazione:



Reazione 2.5.a.1

Ciò può essere giustificato considerando che questo cluster non è l'unico prodotto nel corso della reazione: la presenza di altre specie all'interno della miscela va quindi ad alterare l'effettivo rapporto nichel-fosforo.

Le aggiunte della soluzione diluita di POCl_3 alla soluzione madre del cluster precursore sono state effettuate nell'arco di dieci minuti fino alla scomparsa dei segnali caratteristici del reagente. Seguendo la reazione via IR (Figura 2.5.a.1) è stato possibile osservare la scomparsa dei segnali alle frequenze principali di $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ a 1980s, 1810m, 1790m cm^{-1} , accompagnata dalla comparsa non solo del segnale caratteristico di nichel tetracarbonile a 2041 cm^{-1} ma anche di segnali ad altre frequenze. Una volta giunta al termine la reazione, la soluzione è stata tirata a secco in vuoto, il residuo solido è stato lavato abbondantemente con acqua e poi asciugato in vuoto. L'estrazione in THF è risultata molto diluita e tramite spettro IR non è stato possibile caratterizzarne il contenuto; l'estrazione in acetone ha invece permesso di isolare una specie nuova,

caratterizzata in seguito come la miscela $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) grazie ad un'analisi a raggi X. L'estrazione in acetonitrile sembra contenere un prodotto analogo alla coppia estratta in acetone, ma ancora non si è riusciti ad ottenere sufficienti informazioni a riguardo.

Come già accennato, dalla soluzione in acetone per lenta diffusione di esano è stato possibile ottenere cristalli adatti ad un'analisi ai raggi X. Questa analisi in realtà ha evidenziato la presenza di una miscela equimolare, all'interno della stessa cella unitaria, dei due cluster $[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{30}]^{6-}$ e $[\text{Ni}_{22}\text{P}_2(\text{CO})_{29}]^{6-}$: questi due prodotti differiscono unicamente per un frammento apicale $\text{Ni}(\text{CO})$ e non è stato possibile separarli, né in soluzione né in stato solido. Sciogliendo una piccola quantità di cristalli in acetonitrile è stato registrato uno spettro IR di riferimento ($\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 2004s, 1873ms cm^{-1} , Figura 2.5.a.1) che in termini di frequenze è quasi esattamente sovrapponibile a quello relativo a $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{6-}$ (Figura 2.2.a.1); l'unica differenza consiste nel fatto che nel caso di $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) la banda relativa ai ponti è molto più intensa rispetto a quella del cluster a nuclearità più elevata. Il nuovo prodotto $[\text{Ni}_{22}\text{P}_2(\text{CO})_{29}]^{6-}$ è formalmente il dimero del cluster descritto in precedenza, $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^3-$, ma quest'ipotesi non è ancora stata confermata: studi più approfonditi sulla reattività di questa specie sono in attesa di essere effettuati.

Nonostante questo prodotto abbia dimostrato scarsa tendenza a cristallizzare, probabilmente a causa dalla compresenza 1:1 di due specie molto simili dal punto di vista strutturale, la reazione che porta alla sua sintesi è riproducibile e ripetendola diverse volte si è sempre riuscito ad ottenere $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) tramite estrazione in acetone come prodotto maggioritario della reazione.

2.5.b. $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}][\text{NEt}_4]_6$ ($x=0, 1$): CARATTERIZZAZIONE

L'analisi ai raggi X di cristalli di $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) ne ha permesso la caratterizzazione strutturale. Verrà di seguito descritta la struttura di $[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{30}]^{6-}$; l'analogo $[\text{Ni}_{22}\text{P}_2(\text{CO})_{29}]^{6-}$ differisce solamente per un frammento apicale $\text{Ni}(\text{CO})$ (Ni_{23} ,

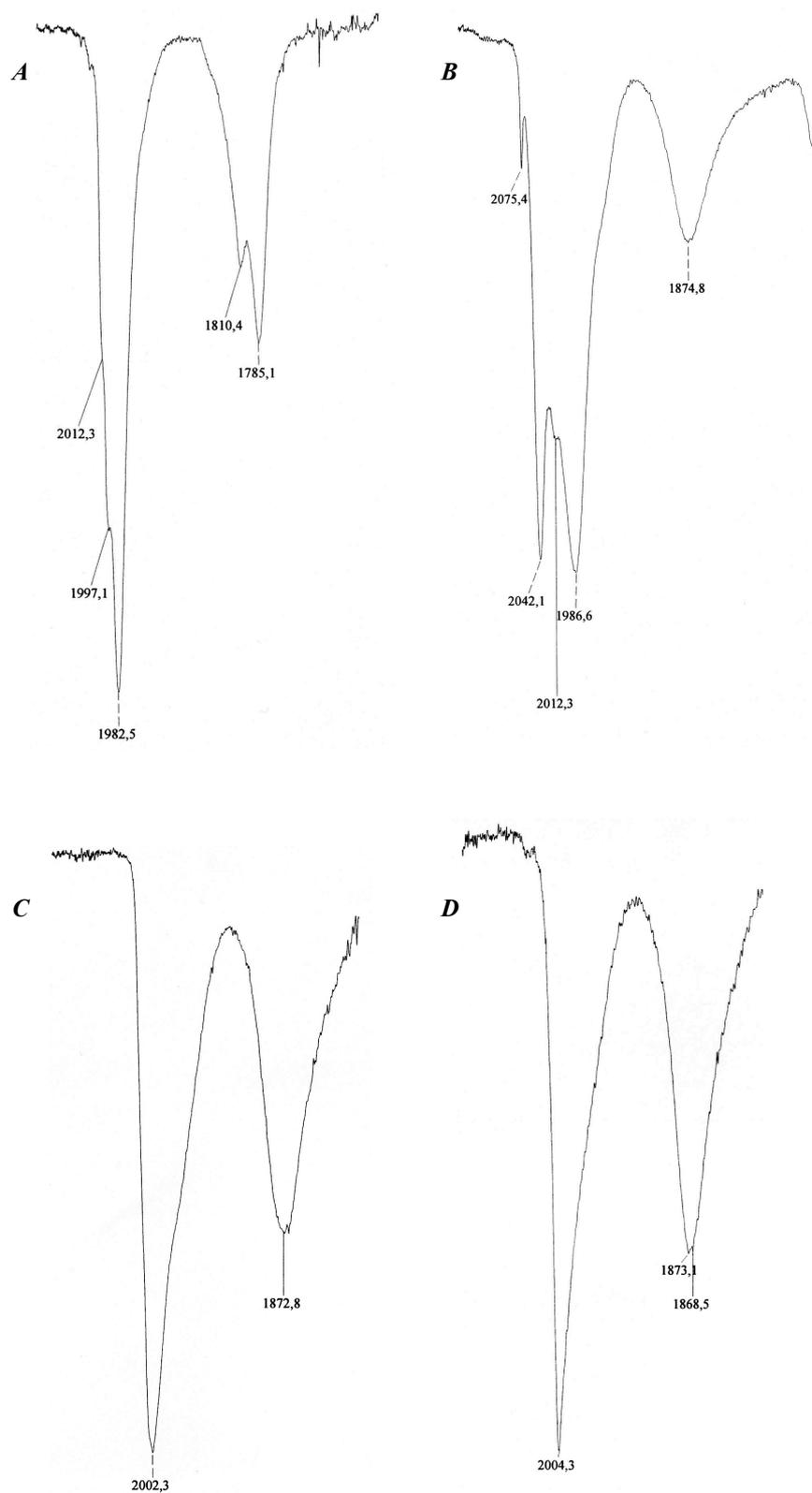


Figura 2.5.a.1: Spettri IR relativi alla specie $[Ni_{23-x}P_2(CO)_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) ed alla sua sintesi. (A) Spettro della soluzione madre di $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ in acetonitrile, (B) spettro corrispondente alla miscela di reazione in acetonitrile una volta terminate le aggiunte di $POCl_3$, (C) spettro della soluzione estratta in acetone, (D) spettro di riferimento ottenuto sciogliendo cristalli di $[Ni_{23-x}P_2(CO)_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) in acetonitrile.

Figura 2.5.b.1), e quindi le osservazioni relative allo scheletro metallico sono ugualmente valide. La struttura molecolare di questo cluster (Figura 2.5.b.1; *eventuali differenze rispetto alla descrizione sono da attribuirsi al software utilizzato per ricreare le immagini a partire dai dati cristallografici*) mostra la presenza di trenta leganti carbonilici. Sette sono coordinati terminalmente ad un singolo atomo metallico (sei per $[\text{Ni}_{22}\text{P}_2(\text{CO})_{29}]^{6-}$), ventuno sono coordinati a ponte doppio lungo uno spigolo e due sono coordinati a ponte triplo su facce triangolari. Dallo spettro IR in soluzione è possibile osservare il segnale di assorbimento tipico dei leganti terminali, ma non è stato possibile osservare due segnali distinti per i diversi carbonili a ponte.

Lo scheletro metallico di $[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{30}]^{6-}$ presenta una geometria relativamente semplice, risultante dalla connessione di due cavità prismatiche simili tra loro, al cui interno sono alloggiati gli atomi di fosforo interstiziali. La prima presenta una geometria prismatica con una base quadrata ed una base pentagonale cappata, che fa sì che l'atomo di fosforo (P1, Figure 2.5.b.1 e 2.5.b.2) sia completamente racchiuso al suo interno: questa cavità, il cui numero di coordinazione è pari a dieci, è la stessa riscontrata in $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$. La seconda cavità, mostrando apparentemente la stessa geometria di base, è in realtà antiprismatica quadrata cappata, aperta su un lato: ciò fa sì che l'atomo di fosforo con numero di coordinazione pari a nove (P2, Figure 2.5.b.1 e 2.5.b.2) sia esposto su una seconda faccia quadrata laterale. Questa faccia è comunque rivolta verso l'interno del cluster per cui anche in questo caso l'atomo di fosforo è completamente interstiziale. Oltre ai due atomi di fosforo è presente anche un atomo di nichel completamente interstiziale (Ni1, Figura 2.5.b.1), alloggiato all'interno di una cavità Ni_{12}P_2 : si ha una sub-unità del tipo $\text{Ni}_{12}\text{P}_2(\mu_{14}\text{Ni})$. Questa presenta lo stesso numero di coordinazione già visto nel caso degli atomi metallici interstiziali per le specie $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ e $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$, che formano in quel caso le sub-unità $\text{Ni}_{11}\text{P}_3(\mu_{14}\text{Ni})$ (Figure 2.2.b.2 e 2.2.d.2).

Considerando soltanto gli atomi che sono impegnati nelle cavità che racchiudono gli atomi di fosforo si ottiene una struttura base del tipo Ni_{18}P_2 , non riconducibile a geometrie particolari; i restanti cinque atomi di nichel (Ni5, Ni7, Ni9, Ni13, Ni23, Figura 2.5.b.1) cappano delle facce triangolari sulla superficie del cluster formando delle cavità tetraedriche e non coordinano gli atomi di P.

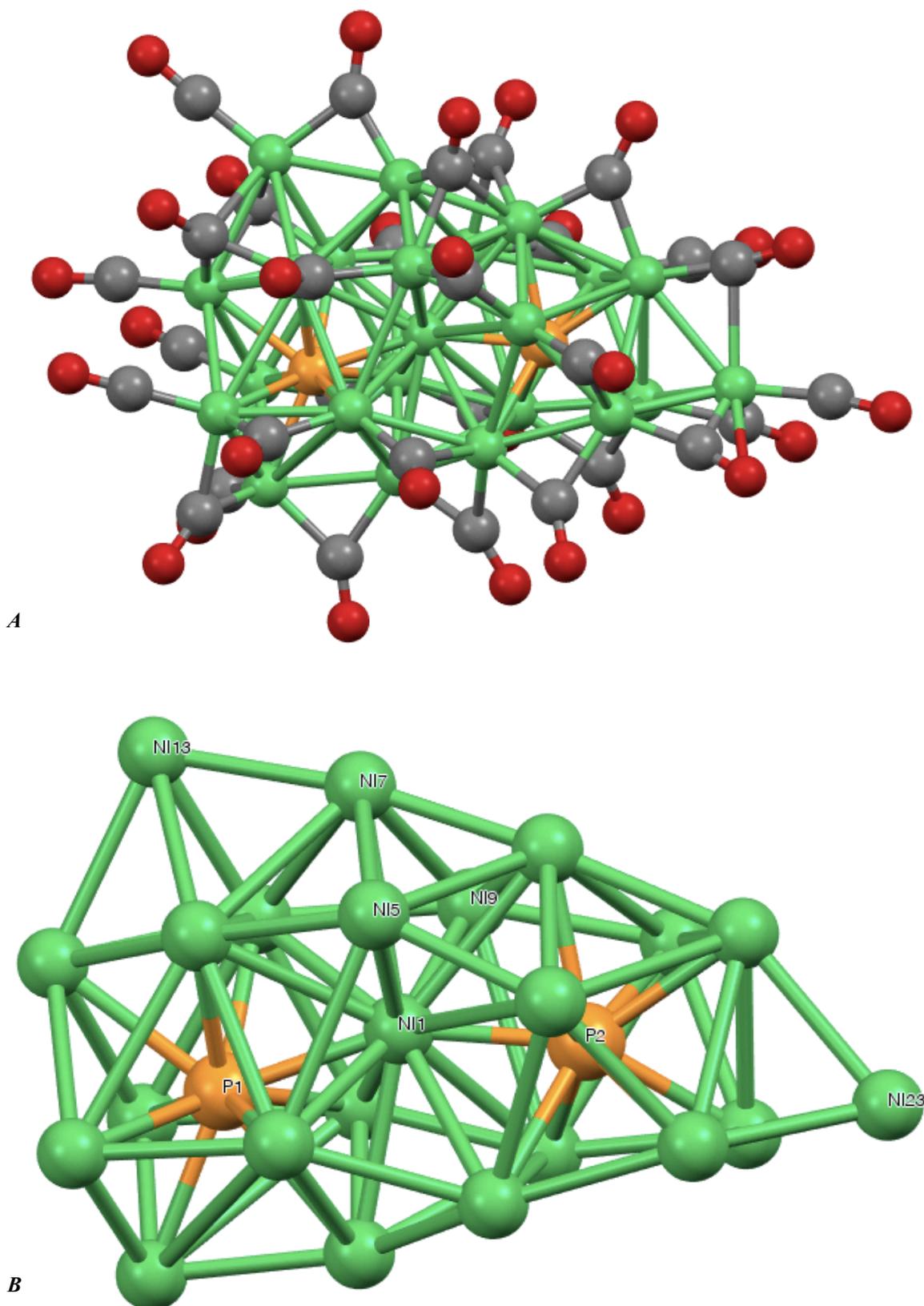


Figura 2.5.b.1: (A) Struttura molecolare del cluster $[Ni_{23}P_2(CO)_{30}]^{6-}$; (B) scheletro metallico. L'atomo di nichel apicale più a destra, Ni23, è quello mancante in $[Ni_{22}P_2(CO)_{29}]^{6-}$. Sono mostrati in grigio gli atomi di carbonio, in rosso gli atomi di ossigeno, in arancione gli atomi di fosforo ed in verde gli atomi di nichel.

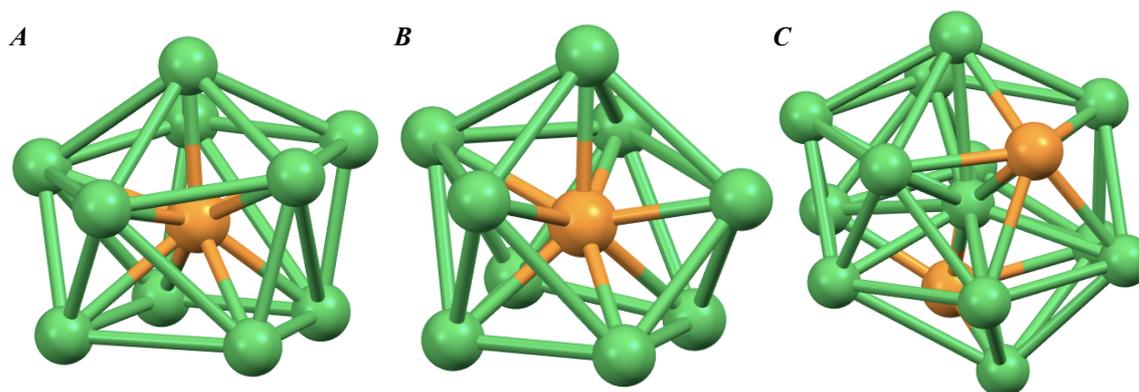


Figura 2.5.b.2: (A) Cavità prismatica con una base quadrata (in basso) e una base pentagonale cappata (in alto); (B) cavità antiprismatica quadrata cappata aperta lateralmente su una faccia quadrata. (C) Sub-unità $Ni_{12}P_2(\mu_{14}Ni)$. Gli atomi di fosforo sono rappresentati in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Distanze di Legame (Å)					
Ni-Ni media	2,6±0,1	Ni-P1 media	2,36±0,08	Ni-P2 media	2,31±0,09
Ni-Ni massima	2,90(2)	Ni-P1 massima	2,47(3)	Ni-P2 massima	2,45(4)
Ni-Ni minima	2,31(2)	Ni-P1 minima	2,19(3)	Ni-P2 minima	2,16(3)

Tabella 2.5.b.1: Alcuni valori relativi alle distanze di legame per $[Ni_{23-x}P_2(CO)_{30-x}][NEt_4]_6$ ($x=0, 1$) cristallizzato da acetone/esano.

Cristalli del prodotto $[Ni_{23-x}P_2(CO)_{30-x}][NEt_4]_6$ sono stati analizzati tramite spettrometria di massa ESI-MS (Figura 2.5.b.3): oltre ad identificare i picchi relativi alla specie in analisi ne sono stati individuati anche alcuni corrispondenti a suoi prodotti di frammentazione. Il processo di attribuzione dei segnali è stato in questo caso più complesso rispetto ai precedenti: il gran numero di segnali presenti, dovuti alla fragilità intrinseca del cluster analizzato, ha reso difficile attribuire in maniera univoca ad ogni segnale una specie caratteristica (Tabella 2.5.b.2).

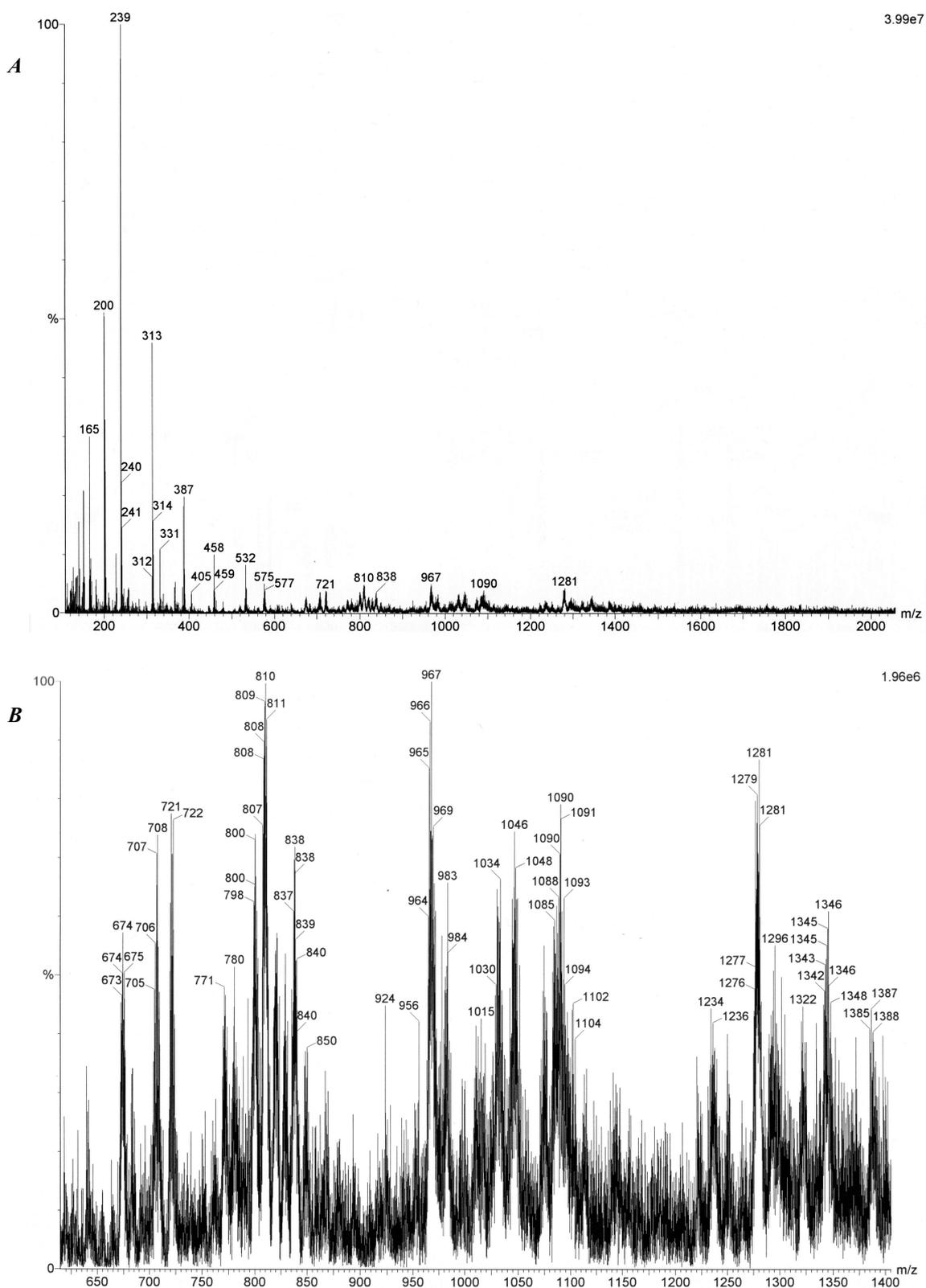


Figura 2.5.b.3: (A) Spettro di massa ESI-MS relativo alla specie $[Ni_{23-x}P_2(CO)_{30-x}][NEt_4]_6$ ($x=0, 1$), (B) ne è un ingrandimento. I valori dei picchi caratteristici sono elencati in tabella nella pagina seguente. Si può notare come questo cluster sia particolarmente instabile e dia origine a numerosi prodotti di frammentazione a più bassa nuclearità. Si nota anche la presenza della specie $[Ni_{11}P(CO)_{18}][NEt_4]_3$, di cui il cluster $[Ni_{22}P_2(CO)_{29}]^{6-}$ è formalmente dimero.

Valore di picco (m/z)	Specie assegnata
1277	$\{[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{30}] \cdot [\text{NEt}_4]_2 \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]\}^{2-}$
1103	$\{[\text{Ni}_{22}\text{P}_2(\text{CO})_{29}] \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]\}^{2-}$
1089	$\{[\text{Ni}_{22}\text{P}_2(\text{CO})_{28}] \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]\}^{2-}$
1047	$\{[\text{Ni}_{22}\text{P}_2(\text{CO})_{25}] \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]\}^{2-}$
1033	$\{[\text{Ni}_{22}\text{P}_2(\text{CO})_{24}] \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]\}^{2-}$
838	$\{[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{30}] \cdot [\text{NEt}_4]_2\}^{3-}$
829	$\{[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{29}] \cdot [\text{NEt}_4]_2\}^{3-}$
819	$\{[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{28}] \cdot [\text{NEt}_4]_2\}^{3-}$
810	$\{[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{27}] \cdot [\text{NEt}_4]_2\}^{3-}$
800	$\{[\text{Ni}_{23}\text{P}_2(\text{CO})_{26}] \cdot [\text{NEt}_4]_2\}^{3-}$
*720	* $\{[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}] \cdot [\text{NEt}_4]_2\}^{2-}$
*707	* $\{[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{17}] \cdot [\text{NEt}_4]_2\}^{2-}$
*575	* $\{[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{17}]\}^{2-}$
*532	* $\{[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{16}]\}^{2-}$
*314	* $\{[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]\}^{2-}$
*200	* $\{[\text{Ni}_3(\text{CO})_8]\}^{2-}$

Tabella 2.5.b.2: Valori dei picchi caratteristici e specie cui sono stati associati durante l'interpretazione dello spettro di massa ESI-MS delle specie $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}][\text{NEt}_4]_6$ ($x=0, 1$). I picchi assegnati a prodotti di frammentazione a più bassa nuclearità sono contrassegnati dal segno ().*

2.5.c. $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}][\text{NEt}_4]_6$ ($x=0, 1$): REATTIVITÀ

Su questo nuovo cluster sono state effettuate, per mancanza di tempo, solo due prove di reattività (Tabella 2.5.c.1) partendo da soluzioni di $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) identificate via IR.

Prova di reattività	Reagente/Solvente		Frequenze IR dei prodotti (cm ⁻¹)
Ossidazione	[Ni _{23-x} P ₂ (CO) _{30-x}] ⁶⁺ (x=0, 1)	C ₇ H ₇ ⁺ BF ₄ ⁻ /CH ₃ CN	2024s, 1876m
Riduzione		CH ₃ O ⁻ Na ⁺ /CH ₃ CN	1985s, 1848m

Tabella 2.5.c.1: Prove di reattività cui è stato sottoposto [Ni_{23-x}P₂(CO)_{30-x}][NEt₄]₆ (x=0, 1) e frequenze IR dei prodotti formati.

La prova di ossidazione, condotta in acetonitrile tramite aggiunte di una soluzione molto diluita di tropilio tetrafluorato (C₇H₇⁺BF₄⁻) alla soluzione madre di [Ni_{23-x}P₂(CO)_{30-x}]⁶⁺ (x=0, 1), è stata seguita via IR e ha mostrato un innalzamento delle frequenze fino ad un massimo di 2024s, 1876m cm⁻¹. Questo nuovo prodotto, che potrebbe probabilmente essere formulato come [Ni_{23-x}P₂(CO)_{30-x}]⁵⁺, non è stato ancora caratterizzato.

La prova di riduzione è stata condotta in acetonitrile, aggiungendo piccole quantità di una soluzione diluita di metilato di sodio (CH₃O⁻Na⁺) alla soluzione madre. Nonostante da IR si fosse osservato un abbassamento dei segnali (da 2004s, 1873m cm⁻¹ fino a 1985s, 1848m cm⁻¹) ad indicare l'effettivo avanzamento della reazione, con il tempo la forma ridotta si è riossidata a dare il prodotto di partenza, come confermato dallo spettro IR registrato dopo ventiquattro ore.

2.6.CONCLUSIONI

Giunti al termine di questo mio lavoro si può innanzitutto intuire quanto il sistema chimico in analisi, Ni-P, sia estremamente complesso. Per quel che riguarda le reazioni tra il precursore [Ni₆(CO)₁₂]²⁻ con pniciogeni (sia PCl₃ sia POCl₃) è stato mostrato infatti quanto sia ampia, anche in condizioni operative molto simili, la gamma di prodotti ottenibili. Ricordando inoltre che non sempre grazie a spettroscopia IR è possibile individuare la presenza di specie diverse in soluzione (soprattutto se presenti in basse

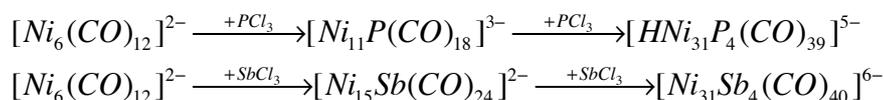
concentrazioni o con bande di assorbimento sovrapposte ad altre più intense) risulta chiaro quanto ancora ci sia da approfondire in futuro per comprendere a pieno la reattività di questi sistemi.

Dei numerosi nuovi prodotti eterometallici individuati $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}]^{3-}$, $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$), $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ e $[\text{H}_2\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$ sono stati isolati e caratterizzati grazie ad analisi di spettroscopia IR, diffrazione a raggi X su cristallo singolo, spettroscopia di massa ESI-MS e, laddove possibile, spettroscopia ^1H NMR e ^{31}P NMR. Questi, a tutt'oggi, sono i primi esempi noti di cluster carbonilici di nichel e fosforo completamente inorganico. Oltre a rappresentare il primo passo in direzione di una chimica per la maggior parte ancora sconosciuta, due dei nuovi cluster hanno mostrato una reattività molto interessante. $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ ($x=0, 1$) dal punto di vista delle proprietà redox e $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ dal punto di vista delle proprietà sia redox sia acido/base risultano molto promettenti, e queste loro caratteristiche in futuro dovranno essere approfondite tramite studi elettrochimici.

Questi nuovi cluster carbonilici vanno a completare la serie di prodotti eteroatomici Ni-E (E=P, As, Sb, Bi), e presentano con essi sia differenze sia somiglianze. La discrepanza maggiore che si può notare tra le specie Ni-E note in letteratura (illustrate nell'introduzione) e quelle presentate in questo lavoro è sicuramente l'assenza, in questi nuovi cluster, di geometrie icosaedriche. Questo fenomeno è in realtà giustificabile considerando le ridotte dimensioni dell'atomo di fosforo; icosaedri metallici (o altre cavità con NC=12) centrati dall'eteroatomo andrebbero a formare degli alloggiamenti troppo ampi per permettere interazioni efficaci Ni-P, ed analogamente strutture icosaedriche del tipo Ni_{10}P_2 necessiterebbero di una stabilizzazione più efficiente di quella fornita dai soli leganti carbonilici. Finora gli atomi di fosforo sono sempre risultati interstiziali, hanno mostrato numeri di coordinazione pari a nove e dieci ed in tutti i casi sono disposti in cavità dalle geometrie simili tra loro. Per gli atomi di P con NC=9 si ha una struttura base antiprismatica quadrata cappata, che in alcuni casi può essere distorta ed aperta su un lato. Per gli atomi di P con NC=10 la geometria base delle cavità è prismatica, con una base quadrata ed una base pentagonale cappata; anche questa struttura può essere distorta ed aprirsi lateralmente. È molto interessante notare come la

prima delle due geometrie illustrate sia molto simile a quella riportata nel caso della fase binaria Ni₅P₂: in questo caso il fosforo è alloggiato in tre diversi tipi di cavità (NC=6, 8, 10) delle quali una in particolare presenta appunto una geometria antiprismatica quadrata bicappata su facce opposte (NC=10).¹ Questo tipo di coordinazione è in realtà comune per il fosforo, anche con altri metalli: nella specie [Ru₈P(CO)₂₂]⁻, ad esempio, esso è situato all'interno di una cavità antiprismatica quadrata (NC=8).² Inoltre, anche in [Rh₉P(CO)₂₁]²⁻ e [Rh₁₀P(CO)₂₂]³⁻ il fosforo è alloggiato in cavità antiprismatiche quadrate, rispettivamente cappata³ e bicappata.⁴ È interessante notare che, nel caso di questi cluster di rutenio e rodio, le cavità sono meno distorte rispetto a quelle di nichel: ciò è imputabile alle maggiori dimensioni degli atomi del secondo periodo di transizione, che consentono di mantenere una geometria più regolare per racchiudere l'atomo di P.

Ci sono però anche delle somiglianze tra i cluster Ni-P ed i Ni-E; in particolare, come è possibile notare osservando il seguente schema di reazione (non bilanciato), con quelli Ni-Sb:



Reazioni 2.6.1

Nei due esempi mostrati si può vedere come lo stesso precursore metallo-carbonilico porti, tramite reazioni analoghe di ossidazione ad opera di ECl₃ (E=P, Sb), alla formazione prima di un cluster a nuclearità intermedia e poi di un prodotto a più elevata nuclearità. La coppia [Ni₁₁P(CO)₁₈]³⁻ e [Ni₁₅Sb(CO)₂₄]²⁻ non presenta caratteristiche in comune che vadano oltre allo schema di reazione mostrato, mentre per le specie [HNi₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ e [Ni₃₁Sb₄(CO)₄₀]⁶⁻ i punti di incontro sono diversi. Innanzitutto, come già illustrato, questi due cluster carbonilici si formano dall'ossidazione di un loro

¹ S. Oryshchyn, V. Babizhetskyy, O. Zhak, S. Stoyko, R. Guérin, A. Simon; *Intermetallics*, **2011**, *19*, 1041-1046

² M. D. Randles, A. C. Willis, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey; *Acta Cryst.*, **2006**, *E62*, m2350-m2351

³ J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, R. C. Schoening; *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 129-136

⁴ J. L. Vidal, W. E. Walker, R. C. Schoening; *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 238-242

analogo a più bassa nuclearità; inoltre le loro formule molecolari risultano pressoché identiche anche se non isoelettroniche. Andando però ad osservare le strutture dei rispettivi scheletri metallici (Figura 2.6.1), si può notare come la stessa formula possa dare origine a conformazioni strutturali molto diverse tra loro.

In $[\text{Ni}_{31}\text{Sb}_4(\text{CO})_{40}]^{6-}$ i quattro eteroatomi sono in posizione semi-interstiziale e risultano esposti sulla superficie dello scheletro metallico; al contrario, in $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ i quattro atomi di fosforo sono racchiusi all'interno della struttura di atomi di nichel (anche se due di essi sono più esposti attraverso una faccia pentagonale, Figura 2.2.b.2).

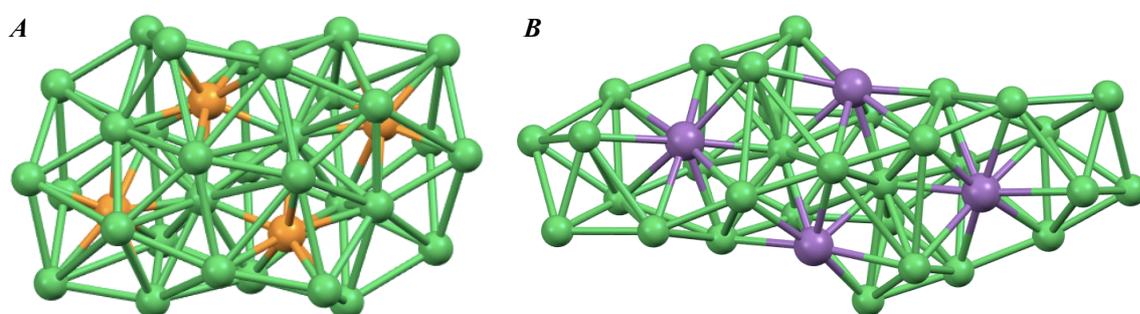


Figura 2.6.1: (A) scheletro metallico di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$; (B) scheletro metallico di $[\text{Ni}_{31}\text{Sb}_4(\text{CO})_{40}]^{6-}$. Sono rappresentati in arancione gli atomi di fosforo, in verde gli atomi di nichel ed in viola gli atomi di antimonio.

Osservando le strutture di $[\text{Ni}_{31}\text{Sb}_4(\text{CO})_{40}]^{6-}$ e di $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{5-}$ è però possibile individuare un interessante punto in comune: in entrambe infatti sono presenti due atomi interstiziali di nichel, i quali sono racchiusi in due cavità uguali del tipo $\text{Ni}_{11}\text{Sb}_3$ e Ni_{11}P_3 . Queste sub-unità a formula $\text{Ni}_{11}\text{E}_3(\mu_{14}\text{Ni})$ ($\text{E}=\text{P}, \text{Sb}$) (Figura 2.6.2) sono simili non solo nominalmente ma anche dal punto di vista geometrico: la struttura base è antiprismatica esagonale bicappata, anche se nel caso del fosforo risulta fortemente distorta probabilmente a causa delle sue ridotte dimensioni atomiche.

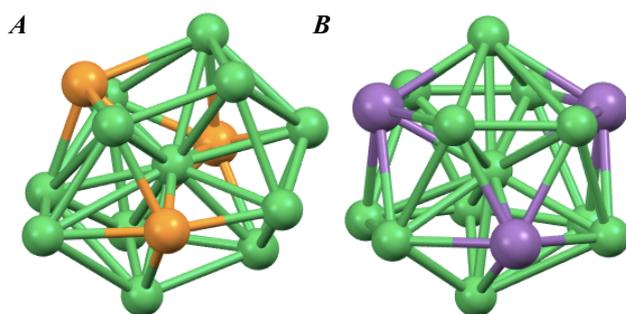


Figura 2.6.2: Cavità prismatiche esagonali bicappate al cui interno sono situati gli atomi di nichel interstiziali. (A) Sub-unità $Ni_{11}P_3(\mu_{14}Ni)$, fortemente distorta; (B) sub-unità $Ni_{11}Sb_3(\mu_{14}Ni)$. Sono rappresentati in arancione gli atomi di fosforo, in verde gli atomi di nichel ed in viola gli atomi di antimonio.

Per quel che riguarda il futuro di questi nuovi cluster Ni-P, come già accennato sarà necessario procedere ad approfondirne le proprietà redox con analisi elettrochimiche, da effettuarsi sia su $[Ni_{23-x}P_2(CO)_{30}]^{6-}$ ($x=0, 1$) sia su $[HNi_{131}P_4(CO)_{39}]^{5-}$ (compresi i suoi derivati $[Ni_{131}P_4(CO)_{39}]^{6-}$ e $[H_2Ni_{131}P_4(CO)_{39}]^{4-}$).

Inoltre, si potrebbe valutare un loro possibile utilizzo come precursori per fasi binarie Ni-P a stechiometria nota. Viste le notevoli caratteristiche e proprietà di queste ultime (illustrate nell'introduzione) la degradazione controllata di questi nuovi cluster eteroatomici potrebbe rappresentare una via sintetica verso rapporti stechiometrici mirati più efficiente rispetto a quella attuale. A tutt'oggi infatti la sintesi tramite reazione fra specie contenenti il metallo come $M(0)$ e fosforo bianco¹ o rosso² porta alla formazione di miscele di fasi binarie di nichel e fosforo. Trovare vie di sintesi più selettive ed effettuabili in blande condizioni è certamente uno dei punti fondamentali per poter diffondere l'uso di queste fasi come catalizzatori.

¹ S. Carenco, I. Resa, X. LeGoff, P. LeFloch, N. Mézailles; *Chem. Commun.*, **2008**, 2568-2570 // S. Carenco, M. Demange, J. Shi, C. Boissière, C. Sanchez, P. Le Floch, N. Mézailles; *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5578-5580

² S. Oryshchyn, V. Babizhetskyy, O. Zhak, S. Stoyko, R. Guérin, A. Simon; *Intermetallics*, **2011**, 19, 1041-1046

3.PARTE SPERIMENTALE

Tutte le reazioni sono state condotte impiegando la tecnica Schlenk, in atmosfera inerte d'azoto. Tutti i solventi utilizzati sono stati degasati prima dell'uso, così come tutte le soluzioni di sali preparate. Il tetraidrofurano (THF) è stato anidrificato per distillazione con sodio benzofenone ($\text{Na}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}^-$).

Gli spettri IR sono stati registrati con un interferometro FT-IR Perkin-Elmer SpectrumOne, in celle di fluorite (CaF_2) dallo spessore pari a 1 mm, con una sensibilità pari a 1 cm^{-1} .

Gli spettri di massa ESI-MS sono stati registrati con uno strumento Waters ZQ-4000 con una risoluzione pari a 1000.

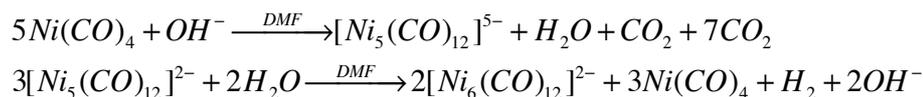
Lo spettro ^1H NMR è stato registrato con uno strumento Varian 600 MHz.

Lo spettro ^{31}P NMR è stato registrato con uno strumento Varian 400 MHz.

Le prove di trattamento termico sono state effettuate a pressione atmosferica con uno strumento CEM Discover.

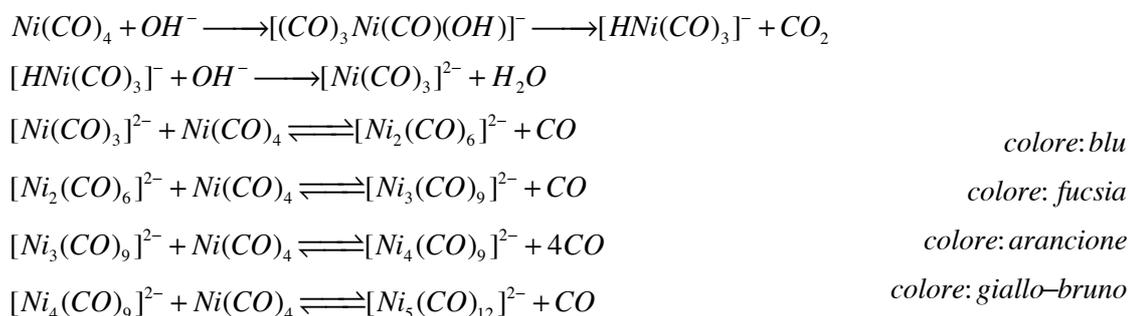
3.1.SINTESI DI $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$

Per la sintesi di questo composto si ricorre alla riduzione del precursore $\text{Ni}(\text{CO})_4$ con soda, tramite le seguenti reazioni:



Reazioni 3.1.1

In realtà la riduzione che porta a $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ non avviene in un unico stadio, bensì attraverso una serie di reazioni successive:



Reazioni 3.1.2

Si prepara una soluzione di circa 20 mL di $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (PM=171 g/mol, $\rho=1,319$ g/mL) in 100 mL di DMF all'interno di un pallone a due colli da 500 mL dotato di criostato termostato a -25 °C, e si aggiungono alla soluzione circa 10 g di NaOH (PM=40 g/mol). La miscela di reazione resta sotto agitazione per otto ore e durante l'avanzamento della reazione si possono osservare le colorazioni caratteristiche dei diversi intermedi: si passa infatti dal blu, al fucsia ed infine al giallo-bruno che indica il termine della reazione e la formazione di $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$.

Dopodiché, una volta verificato che non ci sia più alcun flusso di gas (che si sviluppa nel corso della reazione), si procede con l'idrolisi aggiungendo circa 200 mL di acqua e lasciando la miscela di reazione sotto agitazione per altre dodici ore.

Terminata la reazione di idrolisi si effettua lo scambio di catione, passando da Na⁺ a tetraetilammonio ([NEt₄]⁺): questo avviene per aggiunta di una soluzione acquosa satura del catione organico alla miscela di reazione fino a completa precipitazione del prodotto di reazione. Quest'ultimo è poi filtrato, lavato abbondantemente con acqua per eliminare l'eccesso di catione, asciugato in vuoto ed infine estratto in acetone.

Caratteristiche

Il cluster con questo controione è solubile in THF, metanolo, acetone ed in solventi più polari; in soluzione appare di un caratteristico colore rosso, detto rosso-cherry. Viste le dimensioni del catione i solventi migliori sono comunque acetone ed acetonitrile.

$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 1980s, 1810m, 1790m cm⁻¹;

3.2.SINTESI DI [Ni₁₁P(CO)₁₈][NEt₄]₃

Per la sintesi di questo composto si ricorre all'ossidazione ad opera di PCl₃ anidro del precursore [Ni₆(CO)₁₂][NEt₄]₂ in THF:



Reazione 3.2.1

In realtà si suppone che la reazione di ossidazione non si fermi, bensì proceda fino alla formazione del cluster [HNi₁₃P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅: per questo la reazione presenta diverse difficoltà tra le quali scarsa riproducibilità.

Si sciolgono 3,42 g di [Ni₆(CO)₁₂][NEt₄]₂ (PM=950 g/mol) in circa 50 mL di THF in

modo da ottenere una soluzione abbastanza concentrata. Parallelamente, si prepara una soluzione diluita di PCl_3 anidro in THF; calcolando un rapporto stechiometrico dei reagenti pari a 1:1 si prelevano 0,30 mL di PCl_3 ($\text{PM}=137 \text{ g/mol}$, $\rho =1,574 \text{ g/mL}$) che vengono diluiti in 15 mL di solvente. Si procede poi all'aggiunta della soluzione di PCl_3 a quella di $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$, a goccia a goccia, seguendo il decorso della reazione via IR fino a raggiungere un rapporto stechiometrico tra $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$ e PCl_3 pari a 1:0,8.

Si tira a secco la soluzione contenente il prodotto di reazione per eliminare $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sottoprodotto della reazione, la si lava abbondantemente con H_2O per eliminare l'eccesso di catione e si tira a secco nuovamente. Il solido residuo è lavato con THF per eliminare eventuali tracce di reagente ed infine il prodotto $[\text{Ni}_{11}\text{P}(\text{CO})_{18}][\text{NEt}_4]_3$ è estratto in acetone.

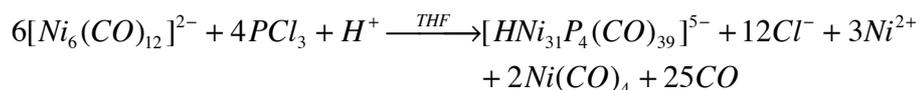
Caratteristiche

Il cluster con questo controione è ben solubile in acetone ed in solventi più polari, quali acetonitrile e DMF, mentre è insolubile in THF e poco solubile in metanolo. Le soluzioni di questo cluster sono di colore bruno.

$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 1981s, 1847m cm^{-1} ;

3.3.SINTESI DI $[\text{HNi}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}][\text{NEt}_4]_5$

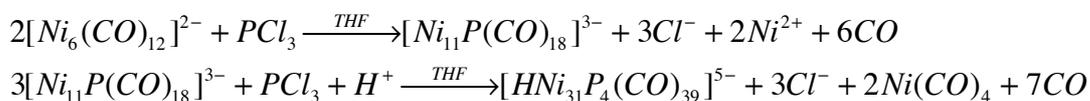
Per la sintesi di questo composto si ricorre all'ossidazione ad opera di PCl_3 anidro del precursore $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$ in THF:



Reazione 3.3.1

In realtà si suppone che la reazione di ossidazione non porti direttamente a

[HNi₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅, bensì che prima si formi il cluster [Ni₁₁P(CO)₁₈][NEt₄]₃ il quale a sua volta reagendo con PCl₃ vada a formare il suo omologo a più elevata nuclearità:



Reazioni 3.3.2

Si sciolgono 2,24 g di [Ni₆(CO)₁₂][NEt₄]₂ (PM=950 g/mol) in circa 50 mL di THF in modo da ottenerne una soluzione concentrata. Parallelamente, si prepara una soluzione diluita di PCl₃ anidro in THF; calcolando un rapporto stechiometrico dei reagenti pari a 1:1 si prelevano 0,21 mL di PCl₃ (PM=137 g/mol, ρ =1,574 g/mL) che vengono diluiti in 20 mL di solvente. Si procede poi all'aggiunta della soluzione di PCl₃ a quella di [Ni₆(CO)₁₂][NEt₄]₂, a goccia a goccia, seguendo il decorso della reazione via IR fino a raggiungere un rapporto stechiometrico tra [Ni₆(CO)₁₂][NEt₄]₂ e PCl₃ pari a 1:0,65.

La soluzione contenente il prodotto di reazione è poi tirata a secco per eliminare Ni(CO)₄, lavata abbondantemente con H₂O per eliminare l'eccesso di catione e tirata a secco nuovamente. Si lava il solido residuo con THF per eliminare eventuali tracce di reagente o altri sottoprodotti ed infine il cluster [HNi₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅ è estratto in acetone.

Caratteristiche

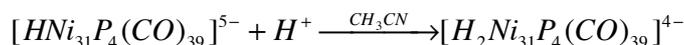
Il cluster con questo controione è solubile in acetone ed in solventi più polari, quali acetonitrile e DMF, ed in soluzione è di colore bruno.

$\nu_{CO}(CH_3CN)$ principali: 2013s, 1870m cm⁻¹;

3.4.SINTESI DI [H₂Ni₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₄

Per la sintesi di questo composto si ricorre alla protonazione del precursore

[H₂Ni₃₁P₄(CO)₃₉][NEt₄]₅ in acetonitrile:



Reazione 3.4.1

Si prepara una soluzione di acido tetrafluoroborico (H⁺BF₄⁻) molto diluita (1:20 V/V) e la si aggiunge alla soluzione madre di [H₂Ni₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻ a goccia a goccia, seguendo il decorso della reazione via IR. Una volta raggiunte le frequenze caratteristiche del prodotto si cessano le aggiunte.

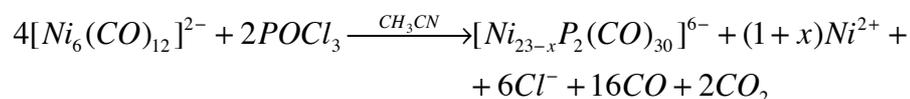
Caratteristiche

Il cluster con questo controione è solubile in acetone ed in solventi più polari, quali acetonitrile e DMF, ed in soluzione è di colore bruno.

$\nu_{CO}(CH_3CN)$ principali: 2022s, 1884m cm⁻¹;

3.5.SINTESI DI [Ni_{23-x}P₂(CO)_{30-x}][NEt₄]₆ (x=0, 1)

La sintesi di questo composto prevede l'ossidazione ad opera di POCl₃ del precursore [Ni₆(CO)₁₂][NEt₄]₂ in acetonitrile:



Reazione 3.5.1

Si sciolgono 2,39 g di [Ni₆(CO)₁₂][NEt₄]₂ (PM=950 g/mol) in circa 50 mL di CH₃CN in modo da ottenerne una soluzione abbastanza concentrata. Si prepara inoltre una soluzione diluita di POCl₃ in CH₃CN; calcolando un rapporto stechiometrico dei reagenti pari a 1:1 si si prelevano 0,23 mL di POCl₃ (PM=153 g/mol, ρ =1,675 g/mL) che sono

diluiti in 15 mL di solvente. Si procede all'aggiunta della soluzione di POCl_3 a quella di $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$, a goccia a goccia, seguendo il decorso della reazione via IR fino a raggiungere un rapporto stechiometrico tra $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}][\text{NEt}_4]_2$ e POCl_3 pari a 1:0,85.

La soluzione contenente il prodotto di reazione viene tirata a secco per eliminare nichel tetracarbonile, si lava il residuo con H_2O per eliminare l'eccesso di catione e si tira a secco nuovamente. Il solido residuo viene lavato con THF per eliminare eventuali tracce di reagente ed infine il prodotto $[\text{Ni}_{12-2x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}][\text{NEt}_4]_6$ ($x=0, 1$) si estrae in acetone.

Caratteristiche

Il cluster con questo controione è solubile in acetone ed in solventi più polari, quali acetonitrile e DMF, mentre è insolubile in THF e metanolo. Le soluzioni di questo cluster sono di colore bruno.

$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_3\text{CN})$ principali: 2004s, 1873m cm^{-1} ;

4.APPENDICE

4.1.[Ni₁₁P(CO)₁₈]³⁻: DATI CRISTALLOGRAFICI

Compound	[NEt ₄] ₃ [Ni ₁₁ P(CO) ₁₈]
Fw	1637.55
T (K)	76(2)
λ (Å)	0.71073
Crystal system	Ortorhombic
Space group	Pna2 ₁
a (Å)	25.313(2)
b (Å)	12.8319(11)
c (Å)	16.8153(15)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Cell Volume (Å³)	5461.8(8)
Z	4
D_c (g/cm³)	1.991
μ (mm⁻¹)	3.802
F(000)	3272
Crystal size (mm)	/
θ limits (deg)	1.61 to 25.00
Index ranges	-30<=h<=30, -15<=k<=15, -19<=l<=19
Reflections collected	50423
Independent reflections	9617 [R(int)=0.1371]
Completeness to θ = 25.00°	100.0 %
Data / restraints / parameters	9617 / 1 / 676
Goodness on fit on F²	0.903
R₁ (I > 2σ(I))	0.0574
wR₂ (all data)	0.1615
Largest diff. peak and hole (e Å⁻³)	0.753 and -0.730

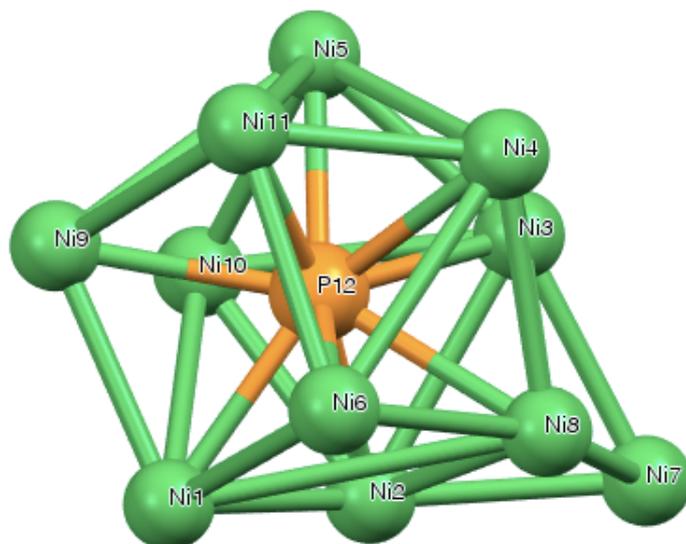


Figura 4.1.1: Scheletro metallico del cluster $[Ni_{11}P(CO)_{18}][NEt_4]_3$. L'atomo di fosforo è rappresentato in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Tabella 4.1.1: Dati strutturali relativi ai legami Ni-Ni e Ni-P per il cluster $[Ni_{11}P(CO)_{18}][NEt_4]_3$ cristallizzato da acetone/esano.

Ni(1)-Ni(2)	2,412(2)
Ni(1)-Ni(6)	2,506(2)
Ni(1)-Ni(9)	2,540(2)
Ni(2)-Ni(7)	2,468(2)
Ni(2)-Ni(8)	2,599(2)
Ni(2)-Ni(10)	2,632(2)
Ni(2)-Ni(3)	2,704(2)
Ni(3)-Ni(5)	2,464(2)
Ni(3)-Ni(7)	2,490(2)
Ni(3)-Ni(4)	2,624(2)
Ni(3)-Ni(8)	2,657(2)
Ni(3)-Ni(10)	2,946(2)

Ni(4)-Ni(11)	2,384(2)
Ni(4)-Ni(8)	2,573(2)
Ni(4)-Ni(5)	2,805(2)
Ni(4)-Ni(6)	2,898(2)
Ni(5)-Ni(10)	2,483(2)
Ni(5)-Ni(11)	2,780(2)
Ni(5)-Ni(9)	2,991(2)
Ni(6)-Ni(8)	2,405(2)
Ni(6)-Ni(11)	2,668(2)
Ni(7)-Ni(8)	2,452(2)
Ni(9)-Ni(10)	2,425(2)
Ni(9)-Ni(11)	2,629(3)

Ni(1)-P(12)	2,330(3)
Ni(2)-P(12)	2,373(4)
Ni(3)-P(12)	2,320(4)
Ni(4)-P(12)	2,334(4)
Ni(5)-P(12)	2,324(3)
Ni(6)-P(12)	2,313(4)
Ni(8)-P(12)	2,440(3)
Ni(9)-P(12)	2,373(4)
Ni(10)-P(12)	2,385(4)
Ni(11)-P(12)	2,318(4)

4.2. $[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]^{6-}$ (x=0, 1): DATI CRISTALLOGRAFICI

Compound	$[\text{NEt}_4]_6[\text{Ni}_{23-x}\text{P}_2(\text{CO})_{30-x}]$ (x=0, 1)
Fw	258.913
T (K)	76(2)
λ (Å)	0.71073
Crystal system	Ortorhombic
Space group	Pna2 ₁
a (Å)	31.274(8)
b (Å)	24.562(6)
c (Å)	15.752(4)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Cell Volume (Å³)	12100(5)
Z	4
D_c (g/cm³)	1.421
μ (mm⁻¹)	3.556
F(000)	5128
Crystal size (mm)	0.18 x 0.12 x 0.10
θ limits (deg)	1.30 to 25.00
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -29 ≤ k ≤ 29, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	109711
Independent reflections	21314 [R(int)=0.0809]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	1.000%
Data / restraints / parameters	21314 / 199 / 1028
Goodness on fit on F²	1.069
R₁ (I > 2σ(I))	0.0924
wR₂ (all data)	2.541
Largest diff. peak and hole (e Å⁻³)	1.302 and -1.276

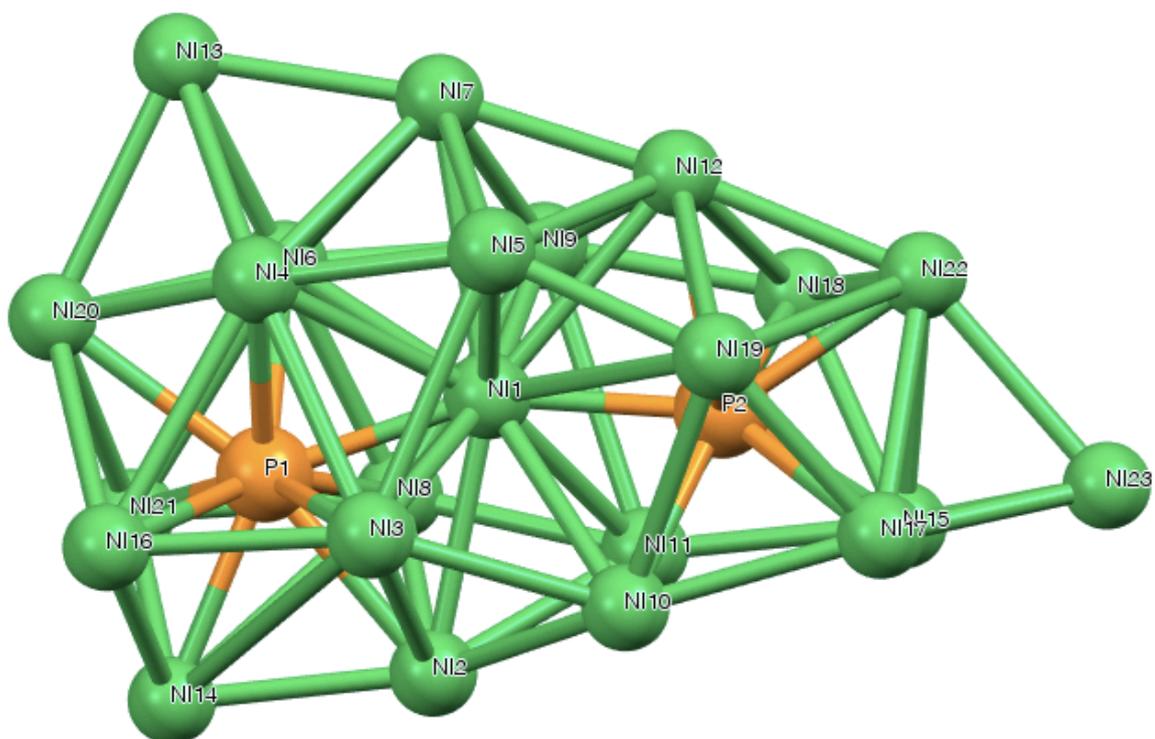


Figura 4.2.1: Scheletro metallico del cluster $[Ni_{23-x}P_2(CO)_{30-x}][NEt_4]_6$ ($x=0, 1$). Gli atomi di fosforo sono rappresentati in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Tabella 4.2.1: Dati strutturali relativi ai legami Ni-Ni e Ni-P per il cluster $[Ni_{23-x}P_2(CO)_{30-x}][NEt_4]_6$ ($x=0, 1$) cristallizzato da acetone/esano.

Ni(1)-Ni(9)	2,487(18)
Ni(1)-Ni(5)	2,504(17)
Ni(1)-Ni(3)	2,563(18)
Ni(1)-Ni(11)	2,608(19)
Ni(1)-Ni(10)	2,639(19)
Ni(1)-Ni(2)	2,641(17)
Ni(1)-Ni(8)	2,662(18)
Ni(1)-Ni(4)	2,69(2)
Ni(1)-Ni(6)	2,70(2)
Ni(1)-Ni(12)	2,72(2)
Ni(2)-Ni(10)	2,41(2)
Ni(2)-Ni(14)	2,42(2)
Ni(2)-Ni(11)	2,61(2)
Ni(2)-Ni(3)	2,638(18)
Ni(2)-Ni(8)	2,657(19)

Ni(3)-Ni(16)	2,47(2)
Ni(3)-Ni(10)	2,54(2)
Ni(3)-Ni(4)	2,688(19)
Ni(3)-Ni(5)	2,87(2)
Ni(4)-Ni(5)	2,35(2)
Ni(4)-Ni(20)	2,41(3)
Ni(4)-Ni(13)	2,64(2)
Ni(4)-Ni(7)	2,67(2)
Ni(4)-Ni(6)	2,753(19)
Ni(4)-Ni(16)	2,85(2)
Ni(5)-Ni(19)	2,31(2)
Ni(5)-Ni(7)	2,56(2)
Ni(5)-Ni(12)	2,61(2)
Ni(6)-Ni(9)	2,45(2)
Ni(6)-Ni(13)	2,50(2)

Ni(6)-Ni(20)	2,53(3)
Ni(6)-Ni(8)	2,54(2)
Ni(6)-Ni(7)	2,61(2)
Ni(6)-Ni(21)	2,79(2)
Ni(7)-Ni(12)	2,31(2)
Ni(7)-Ni(13)	2,46(2)
Ni(7)-Ni(9)	2,63(2)
Ni(8)-Ni(11)	2,43(2)
Ni(8)-Ni(21)	2,46(3)
Ni(8)-Ni(9)	2,70(2)
Ni(9)-Ni(18)	2,37(3)
Ni(9)-Ni(12)	2,66(2)
Ni(10)-Ni(17)	2,47(2)
Ni(10)-Ni(19)	2,75(2)
Ni(10)-Ni(11)	2,90(2)

Ni(11)-Ni(15)	2,47(3)
Ni(11)-Ni(18)	2,81(2)
Ni(12)-Ni(22)	2,46(3)
Ni(12)-Ni(18)	2,75(2)
Ni(12)-Ni(19)	2,76(2)
Ni(13)-Ni(20)	2,68(2)
Ni(14)-Ni(21)	2,48(2)
Ni(14)-Ni(16)	2,51(3)
Ni(15)-Ni(23)	2,52(4)
Ni(15)-Ni(18)	2,57(2)
Ni(15)-Ni(17)	2,65(3)
Ni(15)-Ni(22)	2,72(2)
Ni(16)-Ni(20)	2,80(3)

Ni(17)-Ni(23)	2,35(4)
Ni(17)-Ni(19)	2,38(3)
Ni(17)-Ni(22)	2,73(3)
Ni(18)-Ni(22)	2,66(3)
Ni(19)-Ni(22)	2,87(3)
Ni(20)-Ni(21)	2,77(3)
Ni(22)-Ni(23)	2,59(4)
Ni(1)-P(2)	2,16(3)
Ni(1)-P(1)	2,19(3)
Ni(2)-P(1)	2,42(3)
Ni(3)-P(1)	2,43(3)
Ni(4)-P(1)	2,32(3)
Ni(6)-P(1)	2,34(3)

Ni(8)-P(1)	2,47(3)
Ni(10)-P(2)	2,34(3)
Ni(11)-P(2)	2,26(3)
Ni(12)-P(2)	2,25(3)
Ni(14)-P(1)	2,28(3)
Ni(15)-P(2)	2,26(4)
Ni(16)-P(1)	2,36(3)
Ni(17)-P(2)	2,42(4)
Ni(18)-P(2)	2,45(4)
Ni(19)-P(2)	2,39(4)
Ni(20)-P(1)	2,43(3)
Ni(21)-P(1)	2,35(4)
Ni(22)-P(2)	2,25(3)

4.3.[Ni₃₁P₄(CO)₃₉]⁵⁻: DATI CRISTALLOGRAFICI

4.3.a.CRISTALLIZZAZIONE DA ACETONE

Compound	[NEt ₄] ₅ [Ni ₃₁ P ₄ (CO) ₃₉]
Fw	3635.20
T (K)	76(2)
λ (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a (Å)	26.057(3)
b (Å)	20.742(3)
c (Å)	23.666(3)
α (deg)	90
β (deg)	97.736(2)
γ (deg)	90
Cell Volume (Å³)	12674(3)
Z	4
D_c (g/cm³)	1.905
μ (mm⁻¹)	4.616
F(000)	7092
Crystal size (mm)	0.21 x 0.21 x 0.12
θ limits (deg)	1.26 to 25.00
Index ranges	-30<=h<=30, -24<=k<=24, -28<=l<=28
Reflections collected	59913
Independent reflections	11162 [R(int)=0.0672]
Completeness to θ = 25.00°	100.0 %
Data / restraints / parameters	11162 / 0 / 818
Goodness on fit on F²	1.004
R₁ (I > 2σ(I))	0.0446
wR₂ (all data)	0.1468
Largest diff. peak and hole (e Å⁻³)	1.473 and -1.035

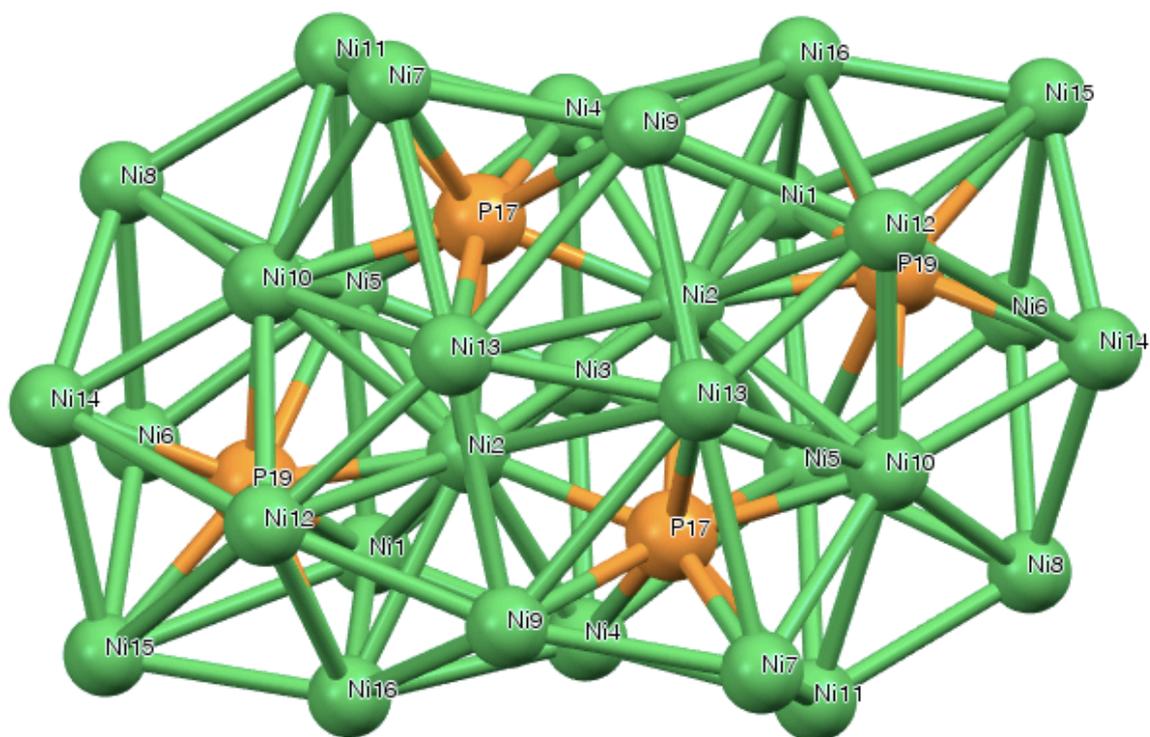


Figura 4.3.a.1: Scheletro metallico del cluster $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$. Gli atomi di fosforo sono rappresentati in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Tabella 4.3.a.1: Dati strutturali relativi ai legami Ni-Ni e Ni-P per il cluster $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$, cristallizzato da acetone/esano.

Ni(1)-Ni(16)	2.6681(12)	Ni(3)-Ni(2)#1	2.5408(12)	Ni(6)-Ni(8)	2.7942(12)
Ni(1)-Ni(2)	2.7300(11)	Ni(3)-Ni(4)	2.6661(9)	Ni(7)-Ni(10)#1	2.6699(11)
Ni(1)-Ni(3)	2.6432(9)	Ni(3)-Ni(4)#1	2.6661(9)	Ni(7)-Ni(11)	2.5376(11)
Ni(1)-Ni(4)	2.4220(11)	Ni(3)-Ni(5)	2.4157(9)	Ni(7)-Ni(13)#1	2.7532(11)
Ni(1)-Ni(5)	2.6466(11)	Ni(3)-Ni(5)#1	2.4156(9)	Ni(7)-Ni(9)	2.5068(11)
Ni(1)-Ni(6)	2.4944(12)	Ni(4)-Ni(11)	2.5198(11)	Ni(8)-Ni(10)	2.5497(11)
Ni(2)-Ni(10)	2.6635(11)	Ni(4)-Ni(16)	2.7296(12)	Ni(8)-Ni(11)#1	2.5417(12)
Ni(2)-Ni(13)	2.5608(11)	Ni(4)-Ni(5)#1	2.7512(12)	Ni(8)-Ni(14)	2.6906(13)
Ni(2)-Ni(16)	2.6559(11)	Ni(5)-Ni(10)	2.6560(12)	Ni(9)-Ni(12)	2.5483(11)
Ni(2)-Ni(2)#1	2.5384(15)	Ni(5)-Ni(11)#1	2.6800(11)	Ni(9)-Ni(13)	2.7459(11)
Ni(2)-Ni(3)	2.5408(12)	Ni(5)-Ni(4)#1	2.7511(12)	Ni(9)-Ni(13)#1	2.9249(11)
Ni(2)-Ni(4)	2.6108(11)	Ni(5)-Ni(6)	2.5672(12)	Ni(9)-Ni(16)	2.6343(11)
Ni(2)-Ni(5)	2.7033(11)	Ni(5)-Ni(8)	2.4894(12)	Ni(10)-Ni(11)#1	2.6210(11)
Ni(2)-Ni(9)	2.6154(11)	Ni(6)-Ni(14)	2.7437(13)	Ni(10)-Ni(12)	2.6634(11)
Ni(3)-Ni(1)#1	2.6432(9)	Ni(6)-Ni(15)	2.7388(13)	Ni(10)-Ni(13)	2.5689(11)

Ni(10)-Ni(14)	2.4252(12)
Ni(10)-Ni(7)#1	2.6699(11)
Ni(10)-P(17)#1	2.2063(18)
Ni(11)-Ni(10)#1	2.6210(11)
Ni(11)-Ni(5)#1	2.6801(11)
Ni(11)-Ni(8)#1	2.5416(12)
Ni(12)-Ni(13)	2.4934(11)
Ni(12)-Ni(14)	2.9437(13)
Ni(12)-Ni(16)	2.7682(12)
Ni(13)-Ni(13)#1	2.4341(15)
Ni(13)-Ni(7)#1	2.7533(11)
Ni(13)-Ni(9)#1	2.9248(11)

Ni(14)-Ni(15)	2.6286(13)
Ni(15)-Ni(16)	2.4570(12)
Ni(1)-P(19)	2.3041(19)
Ni(2)-P(19)	2.1549(18)
Ni(2)-P(17)	2.1711(18)
Ni(2)-P(17)#1	2.3152(17)
Ni(4)-P(17)	2.2978(18)
Ni(5)-P(17)#1	2.6825(18)
Ni(5)-P(19)	2.5190(19)
Ni(6)-P(19)	2.2532(18)
Ni(7)-P(17)	2.2657(17)
Ni(9)-P(17)	2.3821(18)

Ni(10)-P(19)	2.2746(18)
Ni(11)-P(17)	2.2945(18)
Ni(12)-P(19)	2.4477(18)
Ni(13)-P(17)#1	2.3825(17)
Ni(14)-P(19)	2.2144(19)
Ni(15)-P(19)	2.2065(19)
Ni(16)-P(19)	2.2991(18)
P(17)-Ni(10)#1	2.2061(18)
P(17)-Ni(13)#1	2.3825(17)
P(17)-Ni(2)#1	2.3153(17)
P(17)-Ni(5)#1	2.6826(18)

4.3.b.CRISTALLIZZAZIONE DA ACETONE

Compound	[NEt ₄] ₅ [Ni ₁₃ P ₄ (CO) ₃₉]
Fw	3518.15
T (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a (Å)	26.104(4)
b (Å)	21.179(3)
c (Å)	23.546(4)
α (deg)	90
β (deg)	98.268(2)
γ (deg)	90
Cell Volume (Å³)	12882(4)
Z	4
D_c (g/cm³)	1.814
μ (mm⁻¹)	4.846
F(000)	6896
Crystal size (mm)	/
θ limits (deg)	1.24 to 25.00
Index ranges	-31<=h<=31, -22<=k<=22, -27<=l<=27
Reflections collected	44206
Independent reflections	11298 [R(int)=0.1141]
Completeness to θ = 25.00°	99.7 %
Data / restraints / parameters	11298 / 222 / 773
Goodness on fit on F²	1.057
R₁ (I > 2σ(I))	0.0817
wR₂ (all data)	0.2336
Largest diff. peak and hole (e Å⁻³)	2.597 and -0.547

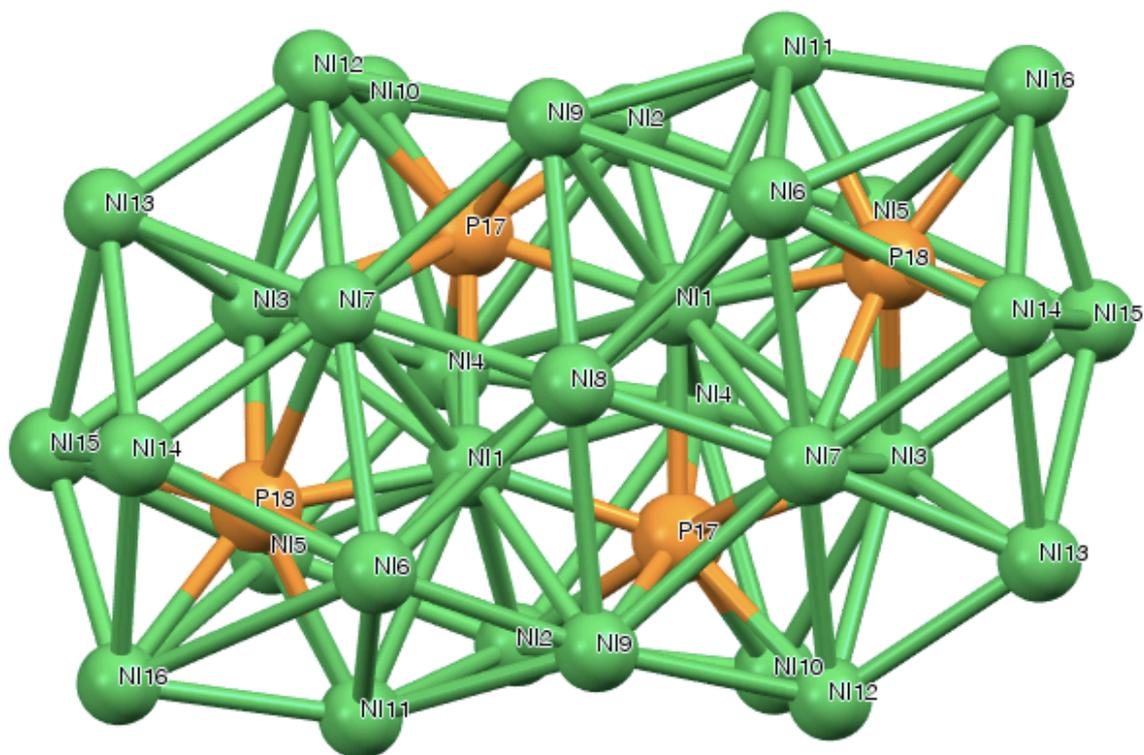


Figura 4.3.b.1: Scheletro metallico del cluster $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$. Gli atomi di fosforo sono rappresentati in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Tabella 4.3.b.1: Dati strutturali relativi ai legami Ni-Ni e Ni-P per il cluster $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$, cristallizzato da acetone/esano.

Ni(1)-Ni(8)	2,539(3)	Ni(3)-Ni(13)	2,531(3)	Ni(6)-Ni(11)	2,652(3)
Ni(1)-Ni(1)#1	2,549(4)	Ni(3)-Ni(4)	2,574(2)	Ni(6)-Ni(7)	2,690(3)
Ni(1)-Ni(4)	2,564(2)	Ni(3)-Ni(12)	2,640(3)	Ni(7)-Ni(8)	2,4123(19)
Ni(1)-Ni(2)	2,594(2)	Ni(3)-Ni(5)	2,662(3)	Ni(7)-Ni(14)	2,519(3)
Ni(1)-Ni(9)	2,624(2)	Ni(3)-Ni(10)#1	2,668(3)	Ni(7)-Ni(13)	2,529(3)
Ni(1)-Ni(11)	2,667(3)	Ni(3)-Ni(7)	2,668(3)	Ni(7)-Ni(12)	2,678(3)
Ni(1)-Ni(3)	2,692(2)	Ni(4)-Ni(4)#1	2,416(3)	Ni(7)-Ni(9)#1	2,743(3)
Ni(1)-Ni(7)	2,697(2)	Ni(4)-Ni(5)	2,528(3)	Ni(8)-Ni(7)#1	2,4123(19)
Ni(1)-Ni(5)	2,798(3)	Ni(4)-Ni(10)#1	2,767(2)	Ni(8)-Ni(1)#1	2,539(3)
Ni(2)-Ni(10)	2,505(2)	Ni(4)-Ni(2)#1	2,980(3)	Ni(8)-Ni(6)#1	2,650(2)
Ni(2)-Ni(5)	2,526(2)	Ni(5)-Ni(11)	2,748(3)	Ni(8)-Ni(9)#1	2,696(2)
Ni(2)-Ni(11)	2,649(3)	Ni(5)-Ni(15)	2,807(3)	Ni(8)-Ni(9)	2,696(2)
Ni(2)-Ni(4)	2,814(2)	Ni(6)-Ni(9)	2,467(3)	Ni(9)-Ni(12)#1	2,520(3)
Ni(2)-Ni(4)#1	2,980(3)	Ni(6)-Ni(14)	2,605(3)	Ni(9)-Ni(11)	2,686(3)
Ni(3)-Ni(15)	2,425(3)	Ni(6)-Ni(8)	2,650(2)	Ni(9)-Ni(7)#1	2,743(3)

Ni(10)-Ni(12)#1	2,532(3)
Ni(10)-Ni(3)#1	2,668(3)
Ni(10)-Ni(4)#1	2,767(2)
Ni(11)-Ni(16)	2,449(3)
Ni(12)-Ni(9)#1	2,520(3)
Ni(12)-Ni(13)	2,528(3)
Ni(12)-Ni(10)#1	2,531(3)
Ni(13)-Ni(14)	2,689(3)
Ni(13)-Ni(15)	2,813(4)
Ni(14)-Ni(16)	2,682(3)
Ni(14)-Ni(15)	2,804(3)
Ni(15)-Ni(16)	2,660(3)

Ni(1)-P(18)	2,153(4)
Ni(1)-P(17)	2,175(4)
Ni(1)-P(17)#1	2,310(4)
Ni(2)-P(17)	2,385(4)
Ni(3)-P(17)#1	2,209(4)
Ni(3)-P(18)	2,312(4)
Ni(4)-P(17)#1	2,391(4)
Ni(5)-P(18)	2,439(4)
Ni(6)-P(18)	2,322(4)
Ni(7)-P(18)	2,471(5)
Ni(7)-P(17)#1	2,629(4)
Ni(9)-P(17)	2,295(4)

Ni(10)-P(17)	2,285(4)
Ni(11)-P(18)	2,308(4)
Ni(12)-P(17)#1	2,302(4)
Ni(14)-P(18)	2,240(4)
Ni(15)-P(18)	2,228(4)
Ni(16)-P(18)	2,202(5)
P(17)-Ni(3)#1	2,209(4)
P(17)-Ni(12)#1	2,302(4)
P(17)-Ni(1)#1	2,310(4)
P(17)-Ni(4)#1	2,391(4)
P(17)-Ni(7)#1	2,629(4)

4.3.c.CRISTALLIZZAZIONE DA ACETONITRILE

Compound	[NEt ₄] ₅ [Ni ₁₃ P ₄ (CO) ₃₉]
Fw	3935.34
T (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a (Å)	22.714(4)
b (Å)	21.023(4)
c (Å)	26.309(5)
α (deg)	90
β (deg)	98.416(2)
γ (deg)	90
Cell Volume (Å³)	12428(4)
Z	4
D_c (g/cm³)	2.103
μ (mm⁻¹)	4.717
F(000)	7940
Crystal size (mm)	0.20 x 0.18 x 0.12
θ limits (deg)	1.25 to 24.50
Index ranges	-26<=h<=26, -24<=k<=24, -30<=l<=30
Reflections collected	112412
Independent reflections	20682 [R(int)=0.2618]
Completeness to θ = 25.00°	99.9 %
Data / restraints / parameters	20682 / 642 / 1567
Goodness on fit on F²	1.008
R₁ (I > 2σ(I))	0.1010
wR₂ (all data)	0.3513
Largest diff. peak and hole (e Å⁻³)	1.610 and -1.073

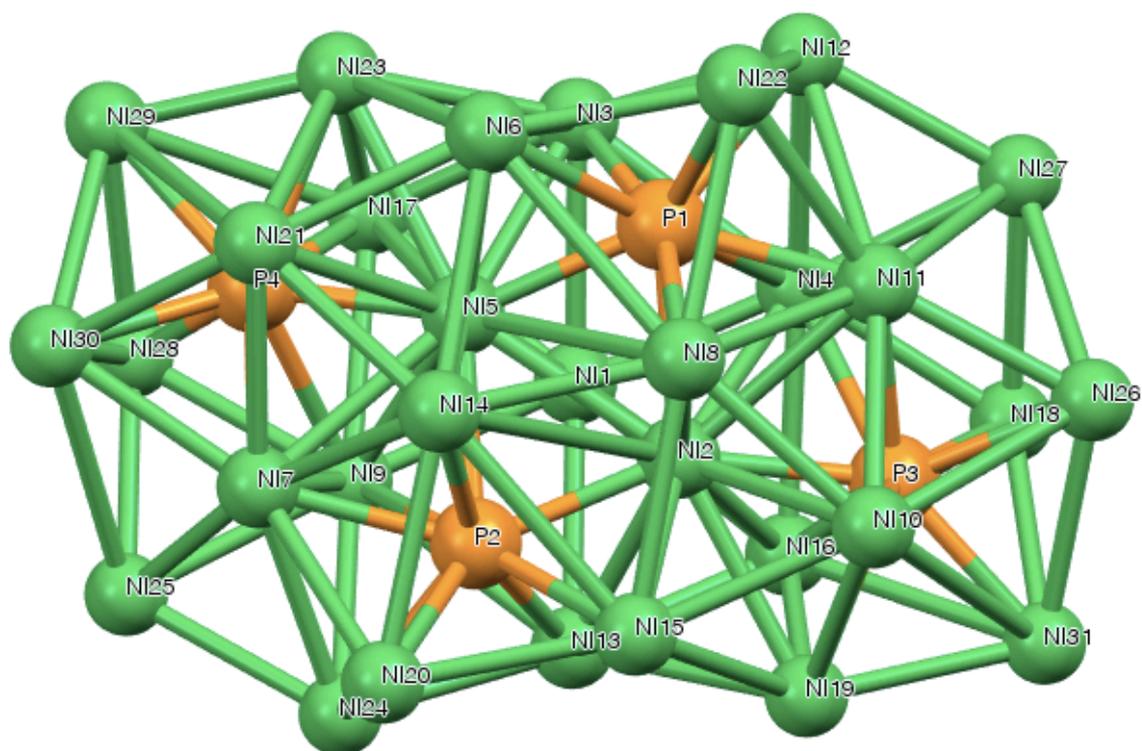


Figura 4.3.c.1: Scheletro metallico del cluster $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$. Gli atomi di fosforo sono rappresentati in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Tabella 4.3.c.1: Dati strutturali relativi ai legami Ni-Ni e Ni-P per il cluster $[HNi_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_5$, cristallizzato da aceonitrile/esano/etere isopropilico.

Ni(1)-Ni(9)	2,399(4)	Ni(2)-Ni(16)	2,749(4)	Ni(5)-Ni(9)	2,706(4)
Ni(1)-Ni(4)	2,406(4)	Ni(3)-Ni(17)	2,480(4)	Ni(5)-Ni(21)	2,743(4)
Ni(1)-Ni(5)	2,512(4)	Ni(3)-Ni(12)	2,532(4)	Ni(6)-Ni(21)	2,495(4)
Ni(1)-Ni(2)	2,534(4)	Ni(3)-Ni(5)	2,631(4)	Ni(6)-Ni(22)	2,500(4)
Ni(1)-Ni(17)	2,636(4)	Ni(3)-Ni(23)	2,631(5)	Ni(6)-Ni(23)	2,628(4)
Ni(1)-Ni(16)	2,660(4)	Ni(3)-Ni(4)	2,713(4)	Ni(6)-Ni(14)	2,821(4)
Ni(1)-Ni(3)	2,685(4)	Ni(4)-Ni(27)	2,514(5)	Ni(6)-Ni(8)	2,988(4)
Ni(1)-Ni(13)	2,692(4)	Ni(4)-Ni(18)	2,517(4)	Ni(7)-Ni(30)	2,449(4)
Ni(2)-Ni(5)	2,531(4)	Ni(4)-Ni(12)	2,654(4)	Ni(7)-Ni(25)	2,505(4)
Ni(2)-Ni(8)	2,550(4)	Ni(4)-Ni(11)	2,656(4)	Ni(7)-Ni(14)	2,603(4)
Ni(2)-Ni(15)	2,600(4)	Ni(4)-Ni(16)	2,696(4)	Ni(7)-Ni(24)	2,619(4)
Ni(2)-Ni(13)	2,600(4)	Ni(5)-Ni(6)	2,566(4)	Ni(7)-Ni(9)	2,626(4)
Ni(2)-Ni(19)	2,651(4)	Ni(5)-Ni(14)	2,569(4)	Ni(7)-Ni(21)	2,641(5)
Ni(2)-Ni(4)	2,683(4)	Ni(5)-Ni(23)	2,662(4)	Ni(7)-Ni(20)	2,659(4)
Ni(2)-Ni(11)	2,690(4)	Ni(5)-Ni(7)	2,685(4)	Ni(8)-Ni(14)	2,427(4)

Ni(8)-Ni(10)	2,499(4)
Ni(8)-Ni(11)	2,558(4)
Ni(8)-Ni(22)	2,748(4)
Ni(8)-Ni(15)	2,779(4)
Ni(9)-Ni(28)	2,514(4)
Ni(9)-Ni(25)	2,526(5)
Ni(9)-Ni(24)	2,671(5)
Ni(9)-Ni(17)	2,706(5)
Ni(9)-Ni(13)	2,744(4)
Ni(10)-Ni(15)	2,547(4)
Ni(10)-Ni(11)	2,674(4)
Ni(10)-Ni(19)	2,742(5)
Ni(10)-Ni(26)	2,964(5)
Ni(11)-Ni(26)	2,419(4)
Ni(11)-Ni(27)	2,554(5)
Ni(11)-Ni(12)	2,647(4)
Ni(11)-Ni(22)	2,683(4)
Ni(12)-Ni(27)	2,522(4)
Ni(12)-Ni(22)	2,539(4)
Ni(13)-Ni(16)	2,439(5)
Ni(13)-Ni(24)	2,526(5)
Ni(13)-Ni(19)	2,720(5)
Ni(14)-Ni(21)	2,514(4)
Ni(14)-Ni(20)	2,742(4)
Ni(14)-Ni(15)	2,931(4)
Ni(15)-Ni(20)	2,500(4)
Ni(15)-Ni(19)	2,650(4)

Ni(16)-Ni(18)	2,543(5)
Ni(16)-Ni(19)	2,673(4)
Ni(17)-Ni(23)	2,652(4)
Ni(17)-Ni(28)	2,704(5)
Ni(18)-Ni(31)	2,686(5)
Ni(18)-Ni(27)	2,698(5)
Ni(18)-Ni(26)	2,771(5)
Ni(19)-Ni(31)	2,461(5)
Ni(20)-Ni(24)	2,550(4)
Ni(21)-Ni(30)	2,627(5)
Ni(21)-Ni(23)	2,734(5)
Ni(23)-Ni(29)	2,455(4)
Ni(24)-Ni(25)	2,512(5)
Ni(25)-Ni(28)	2,600(5)
Ni(26)-Ni(31)	2,671(5)
Ni(26)-Ni(27)	2,717(5)
Ni(28)-Ni(29)	2,639(5)
Ni(28)-Ni(30)	2,854(5)
Ni(29)-Ni(30)	2,681(5)
Ni(2)-P(3)	2,148(7)
Ni(2)-P(2)	2,176(7)
Ni(2)-P(1)	2,319(7)
Ni(3)-P(1)	2,287(7)
Ni(4)-P(3)	2,489(7)
Ni(4)-P(1)	2,571(7)
Ni(5)-P(4)	2,149(7)
Ni(5)-P(1)	2,171(7)

Ni(5)-P(2)	2,297(7)
Ni(6)-P(1)	2,393(7)
Ni(7)-P(2)	2,197(7)
Ni(7)-P(4)	2,324(7)
Ni(8)-P(1)	2,393(7)
Ni(9)-P(4)	2,441(7)
Ni(9)-P(2)	2,644(7)
Ni(10)-P(3)	2,491(7)
Ni(11)-P(1)	2,208(7)
Ni(11)-P(3)	2,281(7)
Ni(13)-P(2)	2,301(7)
Ni(14)-P(2)	2,386(7)
Ni(15)-P(2)	2,359(7)
Ni(16)-P(3)	2,305(7)
Ni(17)-P(4)	2,309(8)
Ni(18)-P(3)	2,250(7)
Ni(19)-P(3)	2,311(7)
Ni(20)-P(2)	2,279(7)
Ni(21)-P(4)	2,415(7)
Ni(22)-P(1)	2,280(7)
Ni(23)-P(4)	2,283(7)
Ni(24)-P(2)	2,316(7)
Ni(26)-P(3)	2,228(7)
Ni(28)-P(4)	2,237(7)
Ni(29)-P(4)	2,202(7)
Ni(30)-P(4)	2,265(8)
Ni(31)-P(3)	2,193(7)

4.4. $[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]^{4-}$: DATI CRISTALLOGRAFICI

Compound	$[\text{NEt}_4]_4[\text{Ni}_{31}\text{P}_4(\text{CO})_{39}]$
Fw	3400.85
T (K)	76(2)
λ (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	C/2c
a (Å)	27.263(2)
b (Å)	14.6645(13)
c (Å)	28.893(3)
α (deg)	90
β (deg)	107.5130(10)
γ (deg)	90
Cell Volume (Å³)	11016.3(17)
Z	4
D_c (g/cm³)	2.051
μ (mm⁻¹)	5.280
F(000)	6704
Crystal size (mm)	0.15 x 0.12 x 0.08
θ limits (deg)	1.48 to 25.00
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 27, -17 ≤ k ≤ 17, -33 ≤ l ≤ 34
Reflections collected	35157
Independent reflections	9699 [R(int)=0.0877]
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	99.7 %
Data / restraints / parameters	9699 / 46 / 403
Goodness on fit on F²	1.414
R₁ (I > 2σ(I))	0.0933
wR₂ (all data)	0.2781
Largest diff. peak and hole (e Å⁻³)	2.418 and -1.365

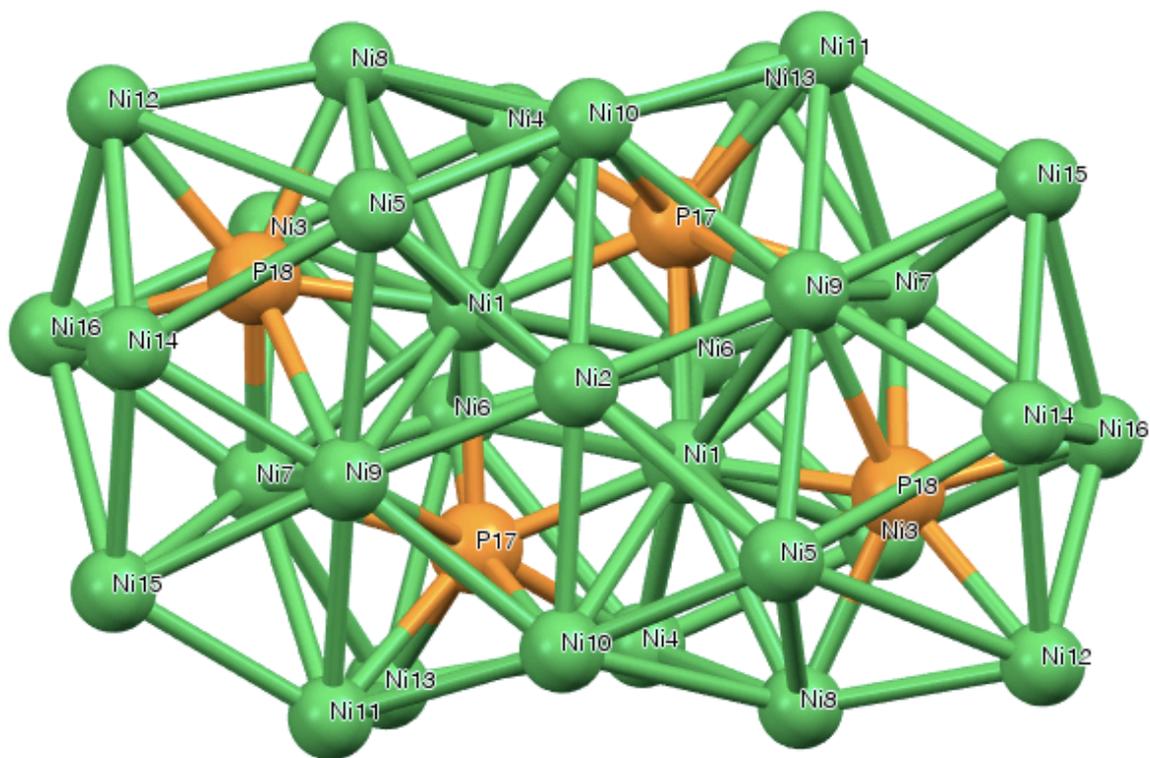


Figura 4.4.1: Scheletro metallico del cluster $[H_2Ni_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_4$. Gli atomi di fosforo sono rappresentati in arancione, gli atomi di nichel in verde.

Tabella 4.4.1: Dati strutturali relativi ai legami Ni-Ni e Ni-P per il cluster $[H_2Ni_{31}P_4(CO)_{39}][NEt_4]_4$, cristallizzato da acetone/esano.

Ni(1)-Ni(2)	2,509(3)	Ni(2)-Ni(10)	2,619(2)	Ni(6)-Ni(7)	2,580(3)
Ni(1)-Ni(1)#1	2,515(4)	Ni(3)-Ni(4)	2,500(3)	Ni(6)-Ni(13)#1	2,716(3)
Ni(1)-Ni(6)	2,545(3)	Ni(3)-Ni(6)	2,525(3)	Ni(6)-Ni(4)#1	2,896(3)
Ni(1)-Ni(4)	2,553(3)	Ni(3)-Ni(7)	2,628(3)	Ni(7)-Ni(16)	2,429(3)
Ni(1)-Ni(8)	2,618(3)	Ni(3)-Ni(16)	2,702(5)	Ni(7)-Ni(15)	2,534(3)
Ni(1)-Ni(10)	2,656(3)	Ni(3)-Ni(8)	2,760(3)	Ni(7)-Ni(9)	2,634(3)
Ni(1)-Ni(9)	2,693(3)	Ni(4)-Ni(13)	2,477(3)	Ni(7)-Ni(11)	2,648(3)
Ni(1)-Ni(7)	2,698(3)	Ni(4)-Ni(8)	2,646(3)	Ni(7)-Ni(13)#1	2,652(3)
Ni(1)-Ni(3)	2,707(3)	Ni(4)-Ni(6)	2,871(3)	Ni(8)-Ni(12)	2,469(3)
Ni(2)-Ni(9)#1	2,397(2)	Ni(4)-Ni(6)#1	2,896(3)	Ni(8)-Ni(10)	2,655(3)
Ni(2)-Ni(9)	2,397(2)	Ni(5)-Ni(10)	2,460(3)	Ni(9)-Ni(14)	2,481(3)
Ni(2)-Ni(1)#1	2,509(3)	Ni(5)-Ni(8)	2,648(3)	Ni(9)-Ni(15)	2,534(4)
Ni(2)-Ni(5)	2,6021(19)	Ni(5)-Ni(14)	2,668(4)	Ni(9)-Ni(11)	2,647(3)
Ni(2)-Ni(5)#1	2,6022(19)	Ni(5)-Ni(9)	2,686(3)	Ni(9)-Ni(10)#1	2,649(3)
Ni(2)-Ni(10)#1	2,619(2)	Ni(6)-Ni(6)#1	2,381(5)	Ni(10)-Ni(11)#1	2,536(3)

Ni(10)-Ni(9)#1	2,649(3)
Ni(11)-Ni(15)	2,499(3)
Ni(11)-Ni(13)#1	2,524(3)
Ni(11)-Ni(10)#1	2,536(3)
Ni(12)-Ni(14)	2,637(3)
Ni(12)-Ni(16)	2,679(4)
Ni(13)-Ni(11)#1	2,524(3)
Ni(13)-Ni(7)#1	2,652(3)
Ni(13)-Ni(6)#1	2,716(3)
Ni(14)-Ni(15)	2,599(4)
Ni(14)-Ni(16)	2,812(5)
Ni(15)-Ni(16)	2,961(5)

Ni(1)-P(18)	2,145(5)
Ni(1)-P(17)	2,168(5)
Ni(1)-P(17)#1	2,309(4)
Ni(3)-P(18)	2,430(5)
Ni(4)-P(17)	2,365(4)
Ni(5)-P(18)	2,334(5)
Ni(6)-P(17)#1	2,385(4)
Ni(7)-P(17)#1	2,213(4)
Ni(7)-P(18)	2,331(5)
Ni(8)-P(18)	2,273(5)
Ni(9)-P(18)	2,437(4)
Ni(9)-P(17)#1	2,550(4)

Ni(10)-P(17)	2,282(4)
Ni(11)-P(17)#1	2,290(5)
Ni(12)-P(18)	2,199(4)
Ni(13)-P(17)	2,278(5)
Ni(14)-P(18)	2,227(5)
Ni(16)-P(18)	2,218(6)
P(17)-Ni(7)#1	2,213(4)
P(17)-Ni(11)#1	2,290(5)
P(17)-Ni(1)#1	2,309(4)
P(17)-Ni(6)#1	2,385(4)
P(17)-Ni(9)#1	2,550(4)