

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

---

**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

***CLUSTER CARBONILICI***

***ETEROMETALLICI DI RODIO:***

***SINTESI DI NUOVE SPECIE MOLECOLARI E***

***STUDIO DELLA LORO REATTIVITÀ***

**Tesi di laurea sperimentale**

CANDIDATO:

***Marco Ermini***

RELATORE:

***Prof.ssa Cristina Femoni***

CORRELATORE:

***Dott. Iacopo Ciabatti***

**III Sessione**

---

**Anno Accademico 2012-2013**

*Alla mia  
famiglia*

# ABSTRACT

Durante il mio periodo di Tesi ho lavorato nel campo dei cluster eterometallici di Rh stabilizzati da leganti carbonilici. Inizialmente mi sono occupato della reazione di idrogenazione del cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  e della specie insatura  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ , che ho sintetizzato per la prima volta con reattore a microonde. Ho poi testato il prodotto  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4-}$  come catalizzatore nella reazione di idrogenazione di stirene ad etilbenzene. Le prove hanno evidenziato la sua scarsa attività catalitica, anzi il catalizzatore si è rivelato instabile sia in atmosfera di  $\text{H}_2$ , dove si trasforma in  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ , che di  $\text{CO}/\text{H}_2$ , dove genera una specie ancora non ben caratterizzata. Nella seconda parte del mio progetto ho cercato di sintetizzare nuovi cluster carbonilici Rh-Bi. Dopo alcune prove sono riuscito ad isolare e caratterizzare il nuovo cluster icosaedrico  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ . Ne ho poi studiato la reattività trattandolo con  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  e irraggiandolo con le microonde. Dalla prima reazione ho ottenuto due nuove specie molecolari cioè il dimero  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$ , in cui due unità icosaedriche sono legate insieme da uno ione  $\text{Bi}^+$ , e  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , in cui sono presenti legami incipienti intermolecolari Bi-Bi. Nelle altre due prove sono stati identificati nuovi prodotti non ancora identificati ma tuttora in fase di studio.

The topic of my Thesis was focused on hetero-metallic carbonyl Rh clusters stabilized by carbonyl ligands. First of all I worked on the hydrogenation of the  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  and  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  cluster compounds, then I tested their reaction product, an allegedly  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4-}$ , as catalyst in the hydrogenation of styrene to ethylbenzene. It is worth mentioning that I prepared the unsaturated  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  species by using microwave radiation on the parent compound for the first time. The results of the catalytic tests carried out under both  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2/\text{CO}$  atmosphere proved the scarce activity of the cluster in the target reaction and its instability in the experimental conditions: the supposed catalyst transforms into  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  under  $\text{H}_2$  and into an unknown species under  $\text{H}_2/\text{CO}$ . In the second part of my thesis I attempted the synthesis of new rhodium carbonyl clusters containing bismuth. I succeeded in isolating and characterizing three new species namely the icosahedral  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , the dimeric  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$ , where two icosahedral fragments are joint by a bridging  $\text{Bi}^+$ , and  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , which presents interesting incipient intermolecular Bi-Bi bonds. The latter two clusters are obtained by treating the former with  $\text{BiCl}_3$  under  $\text{CO}$ .

# SOMMARIO

*pag.*

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
<b>2. STATO DELL'ARTE</b>	<b>5</b>
<b>3. SCOPO DEL LAVORO</b>	<b>11</b>
<b>4. RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>13</b>
<b>4.1 Studio della reazione di idrogenazione di</b> <b>[Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27</sub>]<sup>4-</sup></b>	<b>13</b>
<b>4.1.1 Sintesi di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27</sub>][NEt<sub>4</sub>]<sub>4</sub></b>	<b>13</b>
<b>4.1.2 Sintesi di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>25</sub>][NEt<sub>4</sub>]<sub>4</sub> con reattore a microonde</b>	<b>14</b>
<b>4.1.3 Reazione di idrogenazione di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27</sub>][NEt<sub>4</sub>]<sub>4</sub></b> e di [Rh <sub>12</sub> Sn(CO) <sub>25</sub> ][NEt <sub>4</sub> ] <sub>4</sub>	<b>15</b>
<b>4.1.4 Prove catalitiche</b>	<b>18</b>
<b>4.1.4.1 Prova catalitica di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27/25-x</sub>H<sub>y</sub>]<sup>4-</sup> in</b> atmosfera di H <sub>2</sub>	<b>20</b>
<b>4.1.4.2 Prova catalitica di [Rh<sub>14</sub>(CO)<sub>25</sub>]<sup>4-</sup> in</b> atmosfera di H <sub>2</sub>	<b>23</b>
<b>4.1.4.3 Prova catalitica di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27-x</sub>H<sub>y</sub>]<sup>4-</sup> in</b> atmosfera di CO/H <sub>2</sub>	<b>23</b>
<b>4.2 Sintesi e caratterizzazione di nuovi cluster</b> <b>carbonilici Rh-Bi</b>	<b>27</b>
<b>4.2.1 Sintesi di [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup></b>	<b>27</b>
<b>4.2.2 Caratterizzazione spettroscopica di [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup></b>	<b>30</b>
<b>4.2.3 Caratterizzazione strutturale di</b> [Rh <sub>12</sub> Bi(CO) <sub>27</sub> ][NMe <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	<b>32</b>
<b>4.2.4 Prova di reattività di [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup> con le microonde</b>	<b>35</b>

4.2.5	Prova di reattività di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ con HCl	37
4.2.6	Prova di reattività di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ con $\text{BiCl}_3$ in atmosfera di CO	38
4.2.7	Caratterizzazione spettroscopica di $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$	40
4.2.8	Caratterizzazione strutturale di $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_4[\text{NEt}_4] \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	42
4.2.9	Caratterizzazione spettroscopica di $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$	45
4.2.10	Caratterizzazione strutturale di $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	46
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>53</b>
<b>6.</b>	<b>PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>55</b>
6.1.	Premessa	55
6.2.	Sintesi di $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	56
6.3.	Sintesi di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$	57
6.4.	Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$	59
6.5	Reazione di idrogenazione di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$	60
6.6.	Reazione di idrogenazione di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}][\text{NEt}_4]_4$	61
6.7.	Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$	62
6.8.	Sintesi di $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$ e $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$	61
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>62</b>

# 1. INTRODUZIONE

Nel campo della chimica inorganica il termine cluster classifica quei composti contenenti un gruppo finito di atomi metallici che sono interamente, o comunque in misura prevalente, tenuti insieme da legami diretti metallo-metallo. <sup>[1]</sup>

La maggior parte dei cluster noti in letteratura è costituita da un cuore metallico protetto da un guscio di molecole leganti, che ne impedisce la coalescenza. Il guscio esterno interagisce fortemente con il nucleo metallico e influenza enormemente le proprietà chimiche e fisiche del cluster.

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

In linea di principio sono molte le molecole leganti in grado di stabilizzare un cluster; una delle più importanti, soprattutto per la parte centrale e finale degli elementi del blocco *d* della tavola periodica, per ragioni derivanti da una combinazione di fattori sterici ed elettronici, è il monossido di carbonio. Il CO ha la possibilità di donare una coppia di elettroni agli orbitali vuoti del metallo tramite interazione  $\sigma$ , comportandosi da base di Lewis, e allo stesso tempo ha orbitali vuoti di antilegame per accettare densità elettronica dal metallo attraverso legami  $\pi$  (retrodonazione), agendo da acido di Lewis. Dal momento che, gli elettroni di valenza degli atomi metallici si sommano a quelli messi a disposizione dai leganti e alle eventuali cariche per una data geometria del cluster in modo tale da riempire gli orbitali molecolari di valenza di quest'ultimo (Cluster Valence Molecular Orbitals, CVMO) e raggiungere quindi il numero necessario di elettroni di valenza (Cluster Valence Electrons, CVE), occorre che un numero sufficiente di leganti si coordini al cuore metallico. Questo può avvenire facilmente con un legante piccolo e con poco ingombro sterico, come il CO, il quale può legarsi al metallo in posizione terminale, a ponte doppio o a ponte triplo. Grazie alla sinergia tra legame  $\sigma$  e retro donazione  $\pi$  il monossido di carbonio è un legante molto forte, infatti si trova alla fine della serie spettrochimica. Di conseguenza reazioni di sostituzione con leganti diversi non sono sempre favorite.

In generale, a parità di geometria dello scheletro metallico, i cluster obbediscono a

regole di conteggio elettronico <sup>[2]</sup> per cui presentano lo stesso numero di CVE, indipendentemente dal tipo di metallo, numero di leganti carbonilici e carica del cluster. Sono però ormai noti diversi cluster carbonilici che non seguono rigorosamente le regole di conteggio elettronico, soprattutto quelli ad alta nuclearità (numero di atomi metallici superiore a circa 10-12). <sup>[3]</sup>

La scoperta di nuovi cluster carbonilici con più di uno stadio redox e lo studio con metodi teorici di calcolo (per es. EHMO, Extended Huckel Molecular Orbital) hanno mostrato come l'esistenza contemporanea di almeno due dei seguenti fattori determini il manifestarsi di tale attività:

- Presenza di un orbitale molecolare non legante o leggermente antilegante all'interno del gap HOMO-LUMO, capace di accettare o cedere elettroni senza destabilizzare il cluster.
- Guscio compatto di leganti per evitare la condensazione del cluster allo stato ossidato.
- Presenza, in posizione interstiziale o superficiale, di uno o più atomi di elementi di post-transizione per rafforzare il nocciolo metallico, evitandone la decomposizione allo stato ridotto.

Negli ultimi anni si è posta l'attenzione su un altro fattore determinante, ovvero la progressiva scomparsa del gap HOMO-LUMO.

Questo processo è particolarmente evidente soprattutto in cluster ad alta nuclearità quando il numero delle interazioni M-M supera quelle M-CO, e il rapporto tra atomi del cuore metallico e atomi metallici della superficie gradualmente aumenta. Infatti passando da cluster a nuclearità 2-20 a quelli con nuclearità 20-40, i  $\Delta E$  tra coppie redox consecutive variano da 1-1,5 V a 0,20-0,30 V.

Concludendo, a seguito della scomparsa del gap HOMO-LUMO, sarà legittimo attendersi la stabilità di specie chimiche anche con elettroni spaiati e cluster, oltre a proprietà di multivalenza sempre più spiccate.

## 2. STATO DELL'ARTE

Nel mio progetto mi sono occupato di cluster carbonilici di rodio. I cluster carbonilici omonucleari di rodio sono studiati da molti decenni e in letteratura gli esempi, sia a bassa nuclearità <sup>[4]</sup> (fino a circa sei atomi di metallo) che a media ed alta nuclearità sono numerosissimi. Il rodio permette di ottenere specie molecolari omometalliche ad alta nuclearità, come ad esempio il cluster  $[\text{Rh}_{33}(\text{CO})_{47}]^{5-}$  <sup>[5]</sup> (che a tutt'oggi rappresenta il massimo record), grazie all'alta energia del legame Rh-Rh. Ciò non si verifica, ad esempio, con il nichel, dove il legame Ni-Ni è più debole del legame Ni-CO; il cluster preferisce infatti massimizzare quest'ultimo e di conseguenza la specie omometallica a più alta nuclearità è  $[\text{H}_{4-n}\text{Ni}_{12}(\text{CO})_{21}]^{n-}$  (con  $n = 4, 3, 2$ ). Se con il nichel si vogliono raggiungere valori di nuclearità più alti è necessario inserire atomi interstiziali, primo fra tutti il carbonio, che grazie alla stabilità del legame Ni-C consente di rafforzare il cuore metallico. Il cluster carburico omolettico di Ni a più alta nuclearità è  $[\text{Ni}_{38}\text{C}_6(\text{CO})_{42}]^{5-}$ , <sup>[6]</sup> con leganti anche diversi dal CO si ha invece la specie  $[\text{H}_{7-n}\text{Ni}_{42+y}\text{C}_8(\text{CO})_{44+y}(\text{CdX})]^{n-}$  ( $n = 6, 7$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $y = 0, 1$ ). <sup>[7]</sup>

Per quanto riguarda i cluster di rodio invece, esistono, come dicevamo, numerose specie omometalliche, ma sono noti anche esempi di composti ad alta nuclearità bimetallici <sup>[8]</sup>, carburici <sup>[9]</sup>, nitrucci <sup>[10]</sup> e in numero decisamente inferiore, con eteroatomi quali P <sup>[11]</sup>, As <sup>[12]</sup>, Sn <sup>[13]</sup> e Sb <sup>[14]</sup>. Nel caso dei cluster eterometallici Rh-Sn il composto principale, la cui sintesi è già ben nota, riproducibile e ad alta resa, è  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ . Questo cluster si ottiene facendo reagire una soluzione del cluster preformato  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  <sup>[15]</sup> in acetonitrile con  $\text{SnCl}_2$  in rapporto 4:3. La sua struttura molecolare, illustrata in Figura 2.1.a e 2.1.b, consiste in un icosaedro formato dai dodici atomi di Rh centrato dall'atomo di Sn, che conferisce alla struttura ulteriore stabilità. I ventisette leganti carbonilici saturano la sfera di coordinazione del rodio. La specie è carica negativamente e la struttura cristallina è completata da quattro ioni tetraetilammonio  $[\text{NEt}_4]^+$  e da due molecole di acetonitrile, utilizzato come solvente di cristallizzazione.



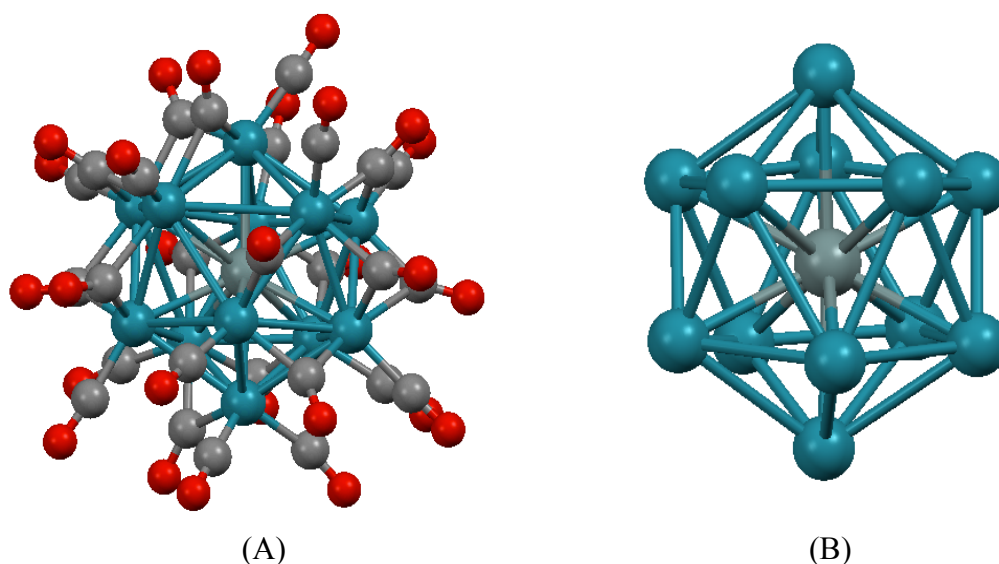
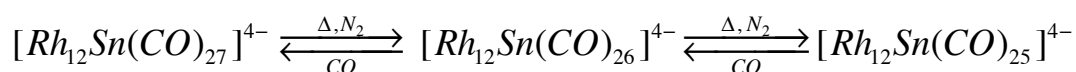


Fig. 2.1 (A) Struttura molecolare di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$ , (B) scheletro metallico di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$ .

Questo cluster obbedisce alle regole del conteggio elettronico previste da Wade-Mingos, <sup>[16]</sup> in analogia con i borani, in quanto possiede 170 CVE. Tuttavia è stato sperimentalmente dimostrato che è possibile rimuovere dal cluster fino a due leganti CO per via termica (circa 80°C), ottenendo le specie isostrutturali ma elettronicamente insature  $[Rh_{12}Sn(CO)_{26}]^{4+}$  e  $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$ . <sup>[17]</sup>



L'esistenza di queste due nuove specie ha dimostrato per la prima volta che cluster carbonilici icosaedrici possono essere stabili anche con un numero di elettroni inferiore a quello atteso: infatti le specie insature  $[Rh_{12}Sn(CO)_{26}]^{4+}$  e  $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$  posseggono 168 e 166 elettroni, rispettivamente, contro i 170 CVE previsti per una geometria icosaedrica.

In Figura 2.2 è riportata la struttura molecolare di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$ . Come si può notare lo scheletro metallico è identico a quello del cluster coordinativamente saturo, a cambiare è unicamente la distribuzione dei leganti carbonilici. Più precisamente in  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$  ci sono tredici leganti terminali e quattordici a ponte doppio, mentre  $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$  possiede quattordici carbonili terminali e undici a ponte doppio. Per quanto riguarda invece  $[Rh_{12}Sn(CO)_{26}]^{4+}$ , questo presenta dodici leganti CO terminali e quattordici a ponte doppio.

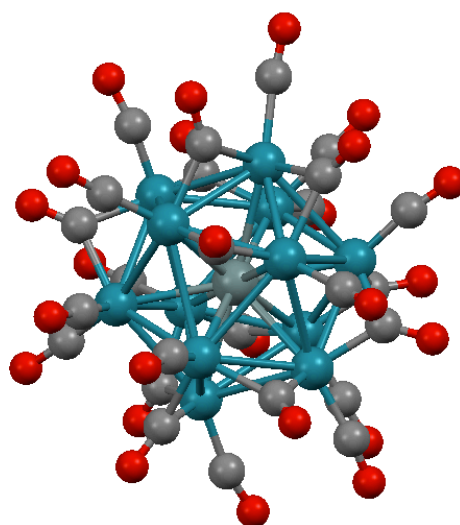


Fig. 2.2 Struttura molecolare di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$ .

Il diverso numero di leganti carbonilici si riflette anche in un differente spettro IR: le frequenze di stiramento dei CO si abbassano passando da  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$  a  $[Rh_{12}Sn(CO)_{26}]^{4+}$  e a  $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$ , come mostrato in Figura 2.3, in quanto la stessa carica negativa viene “smaltita” attraverso la retrodonazione  $\pi$  su un numero inferiore di leganti.

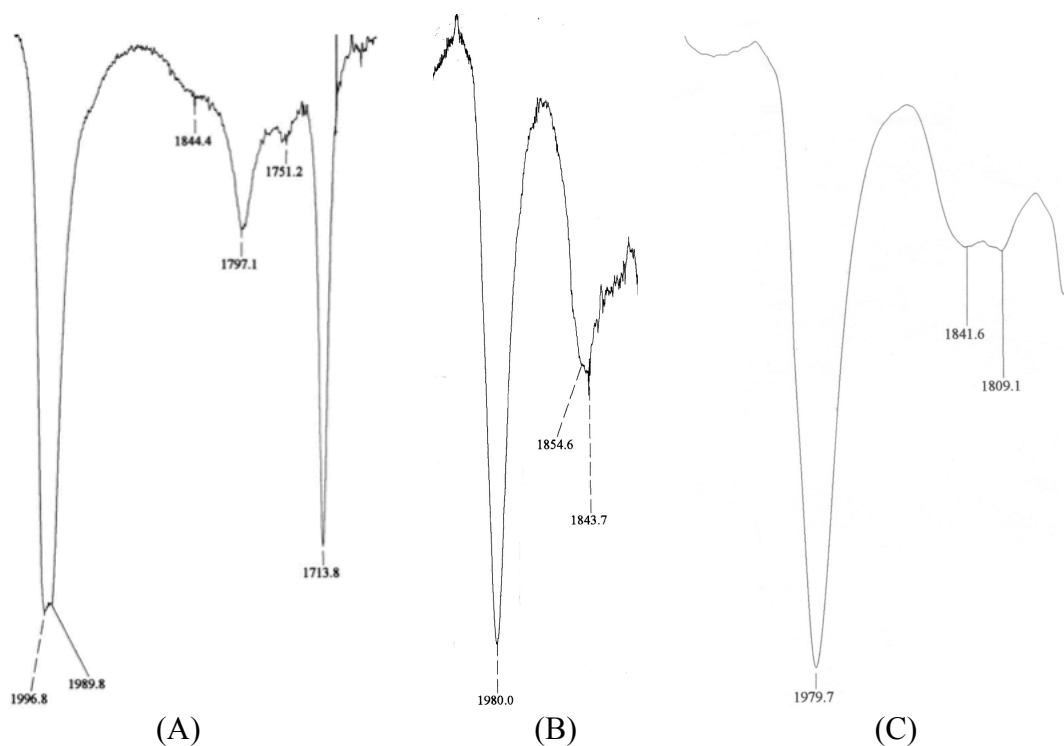
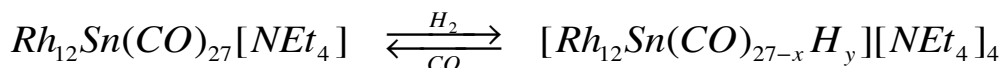


Fig. 2.3. Spettri IR di: (A)  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$ , (B)  $[Rh_{12}Sn(CO)_{26}]^{4+}$  e (C)  $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$  in  $CH_3CN$ .

L'esistenza dei cluster isostrutturali ma non isoelettronici  $[Rh_{12}Sn(CO)_{26}]^{4+}$  e  $[Rh_{12}Sn(CO)_{25}]^{4+}$  ha portato ad effettuare studi sulla possibilità di sostituire parzialmente i leganti CO del cluster  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$  con idrogeno. <sup>[18]</sup>



La reazione di idrogenazione, riportata sopra, è perfettamente reversibile e permette di ottenere specie idruriche confermate da analisi IR, ESI-MS (Electrospray Ionization Mass Spectrometry) e H NMR.

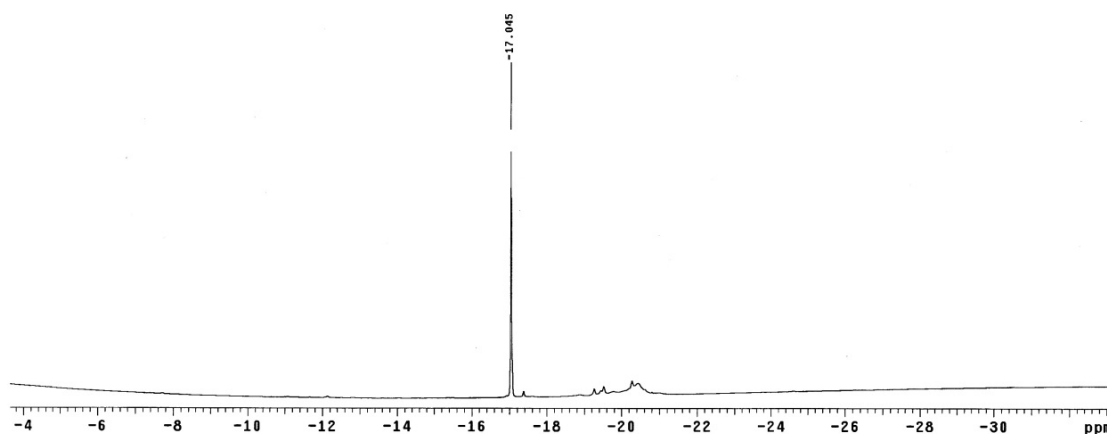


Fig.2.4 Spettro H NMR in  $CD_3CN$  campione dopo 48 ore di idrogenazione.

L'analisi  $^1H$  NMR è stata effettuata con un Varian Inova 600 MHz. Lo spettro è mostrato in Figura 2.4 e il picco a circa  $-17$  ppm conferma l'esistenza di una specie idrurica.

Lo spettro ESI-MS, illustrato in Figura 2.5, relativo ad un campione di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$  sottoposto a idrogenazione per 48 ore, presenta vari picchi:

1144 m/z attribuibile allo ione  $\{[H_6Rh_{12}Sn(CO)_{27}][NEt_4] CH_3CN\}^{2-}$ , che perde fino a 3 CO (m/z 1130, 1116, 1102);

1051 m/z attribuibile allo ione  $\{[H_2Rh_{12}Sn(CO)_{22}][NEt_4]\}^{2-}$  con perdita di un legante carbonilico (1037 m/z);

985 m/z  $[H_2Rh_{12}Sn(CO)_{22}]^{2-}$  che perde fino a 3 CO (m/z 971, 957, 944).

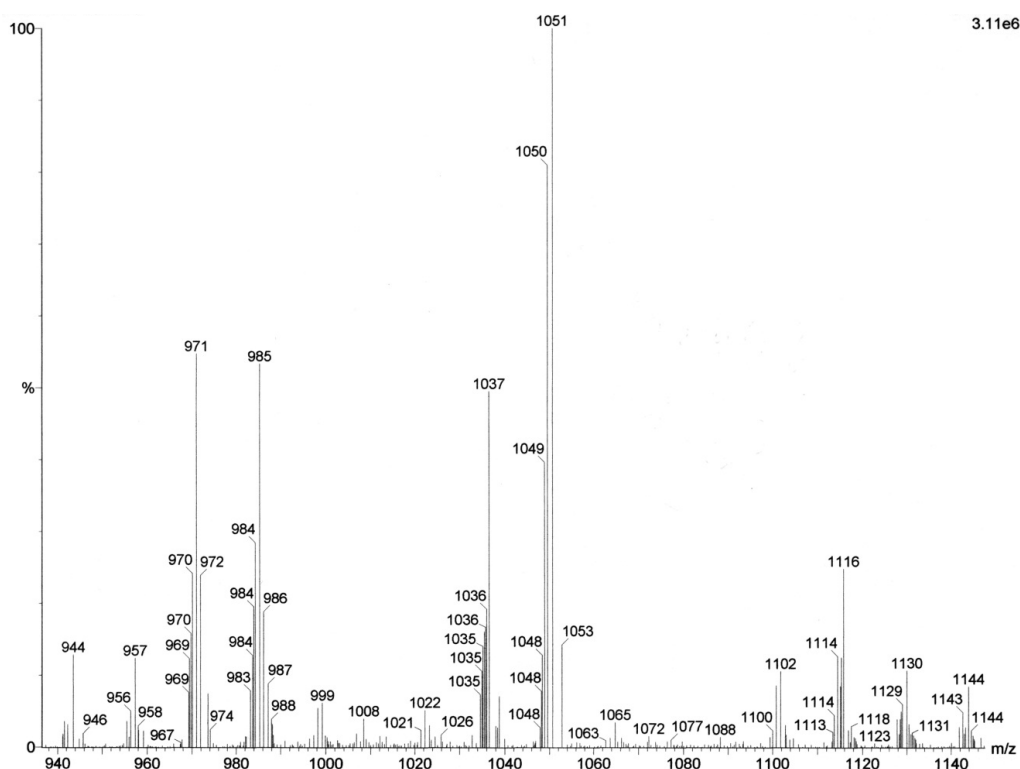


Fig.2.5 Spettro di ESI-MS in  $CH_3CN$  del campione dopo 48 ore di idrogenazione.

Attraverso spettroscopia IR (spettri riportati in Figura 6.5, parte Sperimentale), si nota come la reazione di idrogenazione sia molto complessa in quanto le specie che si possono osservare sono numerose e non facilmente riproducibili. A tutt'oggi sono state cristallizzate due specie, ma i tentativi di caratterizzazione tramite diffrattometria a raggi X hanno evidenziato unicamente il mantenimento dello scheletro icosaedrico senza fornire ulteriori informazioni sulla sfera di coordinazione.

Nel caso di cluster eterometallici Rh-Sb, il composto principale la cui sintesi è già ben nota e con rese del 66% è  $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$ .<sup>[14]</sup> Questo cluster si ottiene facendo reagire una soluzione di  $Rh(CO)_2(acac)$  con trifenilantimonio e benzoato di cesio, in una miscela di tetraetilen glicole/etere di metilico, sotto atmosfera di  $H_2/CO$  (1:1) a circa 400 atm per tre ore a 160 °C. La struttura molecolare è uguale a quella di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4-}$  in quanto consiste in un icosaedro distorto di dodici atomi di Rh centrato dall'atomo di Sb. Anche il numero dei leganti carbonilici è identico, mentre la carica è più bassa di un'unità per compensare l'aumentato numero di elettroni passando da Sn a Sb. In entrambi i casi si tratta infatti di cluster isoelettronici con 170 CVE.

Per quanto riguarda la geometria icosaedrica, in generale nel caso di cluster eterometallici sono stati osservati sperimentalmente tre possibili tipi di coordinazione. Il primo, riportato in Figura 2.6.(a), mostra come una gabbia icosaedrica composta

unicamente da 12 atomi metallici possa ospitare al suo interno l'eteroatomo. Questa è la struttura dei cluster di Rh-Sn e Rh-Sb sopra citati, ma sono note anche le specie  $[\text{Ni}_{12}\text{E}(\text{CO})_{22}]^{2-}$  (E = Ge, Sn).<sup>[19]</sup> Il secondo tipo, riportato in Figura 2.6.(b), invece mostra come la struttura icosaedrica, questa volta non centrata, sia in realtà composta da 10 atomi metallici a formare un antiprisma pentagonale con gli eteroatomi nelle posizioni apicali; un esempio è rappresentato dalla classe di composti  $[\text{Ni}_{10}(\mu_5\text{-ER})_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$  (E = P, As, Bi, Sb; R = sostituenti alchilici o arilici).<sup>[20]</sup> Infine in Figura 2.6.(c) è riportata una struttura analoga alla precedente ma nella quale la cavità icosaedrica è centrata da un atomo metallico dello stesso tipo di quello che forma l'antiprisma pentagonale; un esempio è rappresentato dalle specie  $[\text{Ni}_{10}(\mu_6\text{-E})_2(\mu_{12}\text{-Ni})(\text{CO})_{18}]^{n-}$  (E = Sb, Bi; n = 2, 3, 4).<sup>[21]</sup>

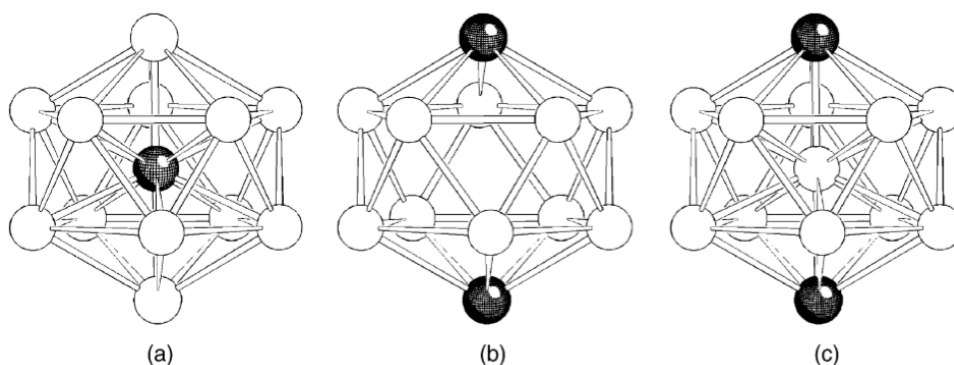


Fig. 2.6 Rappresentazione strutture icosaedriche.

### 3. SCOPO DEL LAVORO

Alla luce di quanto descritto nei punti sopra elencati e dai risultati raggiunti in precedenti studi, lo scopo del mio lavoro è stato duplice. Da un lato era necessario approfondire ed investigare a fondo la reazione di idrogenazione del cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4+}$ , estendendola anche alle due specie insature ( $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4+}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4+}$ ). Una volta verificata la possibilità di coordinare idrogeno, avrei potuto utilizzare queste nuove specie come possibili catalizzatori in reazioni di idrogenazione. Di questo mi sono occupato nella prima parte del mio periodo di tesi.

Nella seconda parte del mio lavoro, invece, mi sono concentrato sulla sintesi e caratterizzazione di nuovi cluster carbonilici eterometallici di rodio. Dopo un attento studio dei dati presenti in letteratura ho deciso di investigare la possibilità di coordinare a cluster di rodio un elemento come il bismuto, analogo a Sn e Sb e già utilizzato in passato in cluster di nichel. <sup>[21]</sup> Ho cercato quindi di mettere a punto una procedura che portasse alla sintesi, all'isolamento ed alla caratterizzazione di nuove specie carboniliche Rh-Bi.



# 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

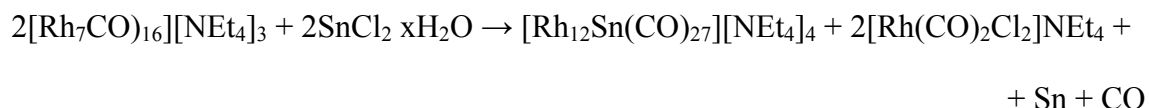
## 4.1 Studio della reazione di idrogenazione di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$

Come già accennato nella sezione precedente, il primo obiettivo della mia tesi ha riguardato la re-investigazione della reazione di idrogenazione del cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  e la sua estensione alle specie coordinativamente insature  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ . Questo per provare ad isolare eventuali specie idrogenate e tentarne la successiva caratterizzazione.

Prima di iniziare lo studio è stato necessario sintetizzare i precursori del mio cluster di partenza; per primo  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  e poi  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  seguendo le procedure riportate in letteratura ed illustrate nella parte sperimentale.

### 4.1.1 Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$

Ho preparato il cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$  seguendo la sintesi riportata in letteratura. <sup>[13]</sup> Questa consiste nel fare avvenire una reazione di ossidoriduzione tra un cluster preformato di rodio, cioè  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  come sale di  $[\text{NEt}_4]^+$ , che fornisce non solo il metallo ma anche il legante carbonilico, e il sale idrato  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in rapporto molare 4:3. Durante la reazione, che avviene in soluzione di  $\text{CH}_3\text{CN}$  sotto flusso di  $\text{N}_2$  per 96 ore, gli atomi di Rh si ossidano passando dallo stato di ossidazione formale  $-3/7$  a  $-4/12$ , mentre lo ione  $\text{Sn}^{2+}$  si riduce formalmente a  $\text{Sn}(0)$ .



L'andamento della reazione è facilmente controllabile tramite spettroscopia IR e alla fine i picchi caratteristici del cluster  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  vengono sostituiti da quelli della



specie  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4+}$ .

La miscela di reazione viene asciugata sotto vuoto e sono necessari diversi lavaggi per separare il cluster desiderato dai sottoprodotti. In particolare è molto importante quello con THF per eliminare  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]\text{NEt}_4$ , la cui presenza è confermata dallo spettro IR ( $\nu_{\text{CO}}$  2067 (s), 1999 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ). Dopo il lavaggio con THF il cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$  viene facilmente estratto dal solido di reazione sciogliendolo in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

## 4.1.2 Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}][\text{NEt}_4]_4$ con reattore a microonde

Nei precedenti lavori, come ho già detto, era stata constatata l'esistenza di un equilibrio tra il cluster di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4+}$  e le due forme isostrutturali ma non isoelettroniche  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4+}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4+}$ , ottenute dal congenere saturo per rimozione di uno o due leganti carbonilici, rispettivamente, attraverso termolisi. Così ho deciso di ripetere la reazione utilizzando però le microonde, mai provate prima.

Per questo motivo sono state necessarie varie prove, durante le quali ho variato e migliorato i parametri operativi come potenza delle microonde, tempo e modalità di raggiungimento e tenuta della temperatura di riflusso. Per quanto riguarda quest'ultimo punto è opportuno descrivere il metodo utilizzato, che è il Solid Phase Synthesis (SPS).

Il metodo SPS consiste nell'impostare un valore di temperatura massima raggiungibile ed un  $\Delta T$  di tolleranza. Quando il sistema raggiunge la T massima impostata lo strumento si arresta e va in stand-by. Quando la temperatura scende oltre il valore di  $\Delta T$  lo strumento ricomincia a fornire potenza per raggiungere nuovamente la T impostata. Se quest'ultima è uguale alla temperatura di riflusso della miscela di reazione, allora il reattore lavora in maniera discontinua poiché la potenza viene continuamente interrotta. Se si vuole lavorare in modalità continua occorre quindi impostare una T maggiore della temperatura di riflusso.

Da notare che la  $T_{\text{eb}}$  di  $\text{CH}_3\text{CN}$  puro è pari a  $81,6^\circ\text{C}$ , mentre quella della miscela di reazione è superiore e aumenta al progredire della reazione.

La procedura generale che ho seguito per tutte le reazioni è la seguente: in uno

schlenk di vetro sotto N<sub>2</sub> ho preparato una soluzione di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27</sub>][NEt<sub>4</sub>]<sub>4</sub> in acetonitrile (20 cm<sup>3</sup>). Dopo aver aggiunto un'ancoretta magnetica ho inserito lo schlenk nel reattore a microonde, montato il refrigerante e mantenuto tutto il sistema sotto un leggero flusso di N<sub>2</sub>. A questo punto ho impostato i parametri operativi: metodo, tempo, temperatura e potenza. Si riportano nella Tabella 4.1.2 le condizioni operative ai vari intervalli.

TEMPERATURA (C°) metodo SPS	POTENZA (W)	TEMPO (min)
70	50	30
80	45	30
90	40	30

*Tabella 4.1.2 parametri operativi per le reazioni con microonde.*

Per controllare l'andamento della reazione ad ogni intervallo ho registrato gli spettri IR della soluzione, così è stato possibile capire quando i picchi caratteristici del prodotto di partenza lasciavano il posto a quelli caratteristici di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>25</sub>]<sup>4+</sup> e [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>26</sub>]<sup>4+</sup>.

Purtroppo non mi è stato possibile controllare la reazione al punto da potermi fermare all'intermedio [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>26</sub>]<sup>4+</sup> e ho ottenuto unicamente [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>25</sub>]<sup>4+</sup>, di conseguenza ho condotto le reazioni di idrogenazione solo quest'ultimo. Da notare che anche con il metodo di sintesi classico riportato in letteratura è estremamente difficile riuscire ad isolare unicamente [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>26</sub>]<sup>4+</sup>.

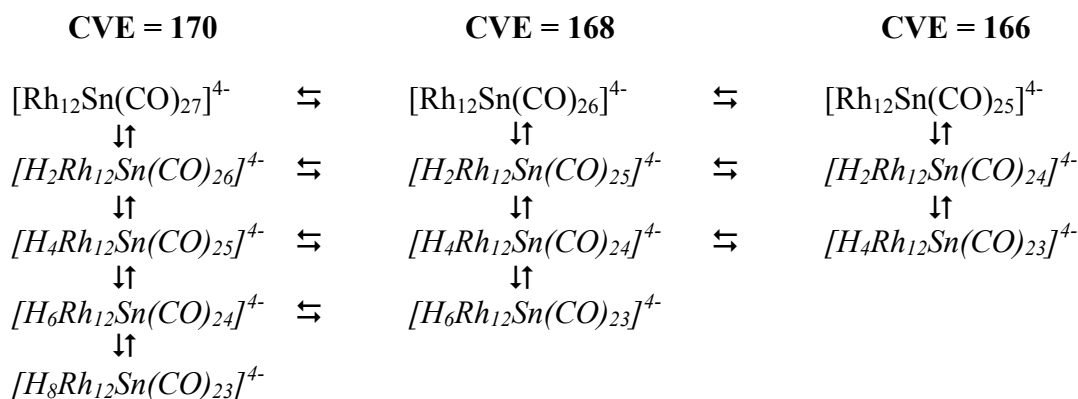
### 4.1.3 Reazione di idrogenazione di

#### **[Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27</sub>][NEt<sub>4</sub>]<sub>4</sub> e di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>25</sub>][NEt<sub>4</sub>]<sub>4</sub>**

Inizialmente ho condotto la reazione di idrogenazione su un campione di [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27</sub>][NEt<sub>4</sub>]<sub>4</sub> non cristallino. Così ho sciolto il solido in 15 cm<sup>3</sup> di CH<sub>3</sub>CN e ho posto il tutto in atmosfera di H<sub>2</sub>, dopo avere preventivamente fatto il vuoto nello schlenk.

Si è immediatamente verificato un processo esotermico, infatti dopo pochi istanti la

soluzione si è scaldata leggermente, e ho potuto confermare l'avvenuta reazione anche tramite IR. Infatti già dopo 5-7 ore di reazione i picchi relativi a  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  vengono completamente sostituiti da quelli di nuove specie. Ponendo la soluzione sotto flusso di CO, indipendentemente dai tempi di esposizione a  $\text{H}_2$ , la reazione è tornata completamente indietro a  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , dimostrando una perfetta reversibilità del sistema. La reazione di idrogenazione ha portato di fatto ad una miscela di prodotti, il cui relativo ammontare dipende dal tempo di reazione. Questo fenomeno, dovuto molto probabilmente all'instaurarsi di equilibri tra diverse specie con differente numero di leganti CO e idrurici (illustrato di seguito), era stato già ampiamente descritto in una tesi precedente.<sup>[18]</sup> Anche l'aver condotto l'idrogenazione su un campione cristallino di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , quindi sicuramente molto puro, non ha portato a risultati diversi.



Il limite di ventitré leganti carbonilici nelle reazioni di sostituzione di CO con H è stato arbitrariamente fissato poiché è noto e ben caratterizzato il cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{23}\text{X}_2]^{4-}$  (X = Cl, Br),<sup>[13]</sup> che si ottiene per reazione tra  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  e HX e che in atmosfera di CO rigenera il cluster di partenza. Non sono però note altre specie simili con un numero inferiore di leganti CO. Da notare che  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{23}\text{X}_2]^{4-}$  sarebbe isoelettronico all'ipotetico  $[\text{H}_6\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{23}]^{4-}$ .

La reazione di idrogenazione di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  ha avuto esiti migliori: indipendentemente dal tempo di reazione il prodotto è unico. Questo suggerirebbe la formazione di un' unica specie idrurica del tipo  $[\text{H}_2\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{24}]^{4-}$  che non reagisce ulteriormente dando  $[\text{H}_4\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{23}]^{4-}$  come ipotizzato in precedenza. Quindi sembrerebbe che il numero minimo di leganti carbonilici sia 24 e non 23. Purtroppo ogni tentativo di cristallizzazione non ha avuto successo, quindi non sono stato in grado di

caratterizzare questa nuova specie e confermare il numero di leganti CO. In Figura 4.1.3 ho riportato lo spettro IR di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  idrogenato.

Non ho effettuato analisi  $^1\text{H}$  NMR sul supposto  $[\text{H}_2\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{24}]^{4-}$  perché, a questo stadio, non avrebbe fornito informazioni aggiuntive ma unicamente, eventualmente, confermato la presenza di atomi idrurici nel cluster.

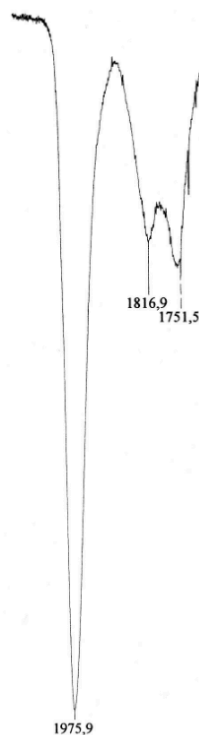
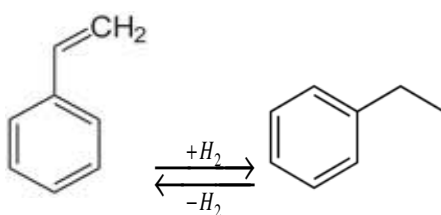


Fig. 4.1.3 Spettro IR  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  idrogenato.

Nel corso del mio lavoro ho effettuato varie reazioni di idrogenazione sia partendo da campioni amorfi di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  che da cristalli di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ ; tutti i prodotti ottenuti sono stati poi impiegati per le varie prove catalitiche.

## 4.1.4 Prove catalitiche

Avendo sperimentalmente provato che  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4+}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4+}$  assorbono  $\text{H}_2$ , ho pensato di investigare l'eventualità che le specie  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4+}$  potessero agire da catalizzatori in reazioni di idrogenazione in fase omogenea. Ho condotto l'analisi in via del tutto preliminare, quindi solamente da un punto di vista qualitativo. La reazione di riferimento adottata è stata quella di idrogenazione di stirene ad etilbenzene.



I motivi della scelta sono stati: reagente e prodotto allo stato liquido, quindi adatti ad una catalisi omogenea; l'ottenimento di un unico prodotto; caratteristiche chimico-fisiche di stirene ed etilbenzene sufficientemente diverse da poter permettere l'identificazione dei due prodotti con le comuni tecniche analitiche, nel mio caso attraverso gascromatografia.

Prima di procedere alla descrizione della reazione è importante sottolineare che la catalisi con cluster metallici ad alta nuclearità è molto rara. Questo si verifica solo in un ristretto numero di casi. <sup>[22]</sup> Il motivo risiede nella intrinseca instabilità di queste specie: durante la catalisi esse possono facilmente decomporsi dando sottoprodotti a nuclearità inferiore, i quali sono i veri responsabili del processo catalitico. Da notare che nell'idrogenazione del benzene ad opera del complesso  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$  la specie attiva, che si genera in situ, è stata trovata essere un cluster Rh  $\sim 4$ . <sup>[23]</sup> Da qui l'interesse nel provare, almeno in via preliminare e quindi puramente qualitativa, l'attività catalitica di questi cluster carbonilici idrogenati di Rh-Sn.

Ho effettuato le prove catalitiche preparando una soluzione di stirene in  $\text{CH}_3\text{CN}$  circa 0,05 M e aggiungendo una percentuale variabile (1-10% mol/mol) di catalizzatore, ovvero il nostro cluster idrogenato.

Per verificare se la reazione di idrogenazione fosse avvenuta o meno mi sono servito di un gascromatografo, che facilmente ha permesso di distinguere e quindi identificare stirene ed etilbenzene grazie ai loro diversi tipi di ritenzione. Nel mio caso, con una

colonna capillare non polare ( $l = 30$  m,  $d = 0,320$  mm, film =  $0,25$   $\mu\text{m}$ ) in acetonitrile lo stirene presenta  $t_r = 6,68$  min, mentre l'etilbenzene ha  $t_r = 5,87$  min.

Per l'analisi gascromatografica il campione deve essere depurato e privato sia dei vari metalli presenti sia del catalizzatore, per evitare che si decomponga all'aria e danneggi la colonna. Così ho costruito una micro-colonna per purificare la miscela di reazione utilizzando una pipetta Pasteur impaccata con cotone e silice. Una volta prelevata un'aliquota della miscela di reazione e poi filtrata utilizzando come eluente il solvente di reazione stesso, cioè  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ho condotto l'analisi cromatografica sul campione ottenuto. I risultati sono illustrati nel paragrafo successivo.

### 4.1.4.1 Prova catalitica di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4-}$ in atmosfera di $\text{H}_2$

Inizialmente ho condotto la prova di catalisi semplicemente unendo una soluzione di stirene al catalizzatore, ottenuto sia partendo da  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}][\text{NEt}_4]_4$  che da  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$  e lasciandoli reagire sotto flusso di  $\text{H}_2$  per vari periodi di tempo. La quantità di catalizzatore utilizzata è stata 1-2-3-5-10% (mol/mol). I campioni per la cromatografia sono stati preparati sempre seguendo la procedura riportata nel punto 4.1.4. Il cromatogramma di fine reazione, riportato in Figura 4.1.4.1.a, mostra la presenza di due picchi, uno poco intenso relativo allo stirene e uno molto più intenso relativo all'etilbenzene, indice della possibile proprietà catalitica del cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25}][\text{NEt}_4]_4$  idrogenato.

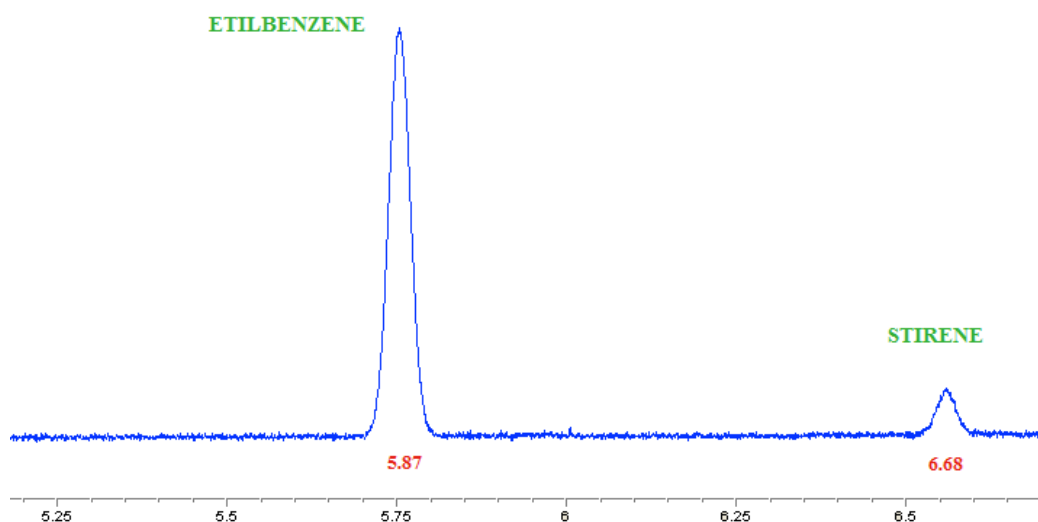


Fig. 4.1.4.1.a Cromatogramma prima prova catalitica.

Per verificare la stabilità del catalizzatore a fine reazione ho anche registrato lo spettro IR (riportato in Figura 4.1.4.1.b).



*Fig. 4.1.4.1.b Spettro IR del campione dopo la prova catalitica.*

Purtroppo dallo spettro si nota che la specie  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4-}$  è scomparsa, lasciando il posto ad una con  $\nu_{\text{CO}}$  1963,2(s) e 1809,4(m)  $\text{cm}^{-1}$ . Come si temeva il cluster si è decomposto durante la reazione di idrogenazione trasformandosi in una specie differente. Dall'analisi dello spettro IR e di massa ESI-MS, riportato in Figura 4.1.4.1.c, sono riuscito ad identificare questo prodotto come  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ , già noto in letteratura.

Come si può notare lo spettro ESI-MS mostra un picco a 1201 m/z, attribuibile a  $\{[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}][\text{NEt}_4]_2\}^{2-}$ , che progressivamente perde prima due unità  $[\text{NEt}_4]$ , dando origine ai picchi 1135 e 1070 m/z, e successivamente un legante carbonilico (1056 m/z).



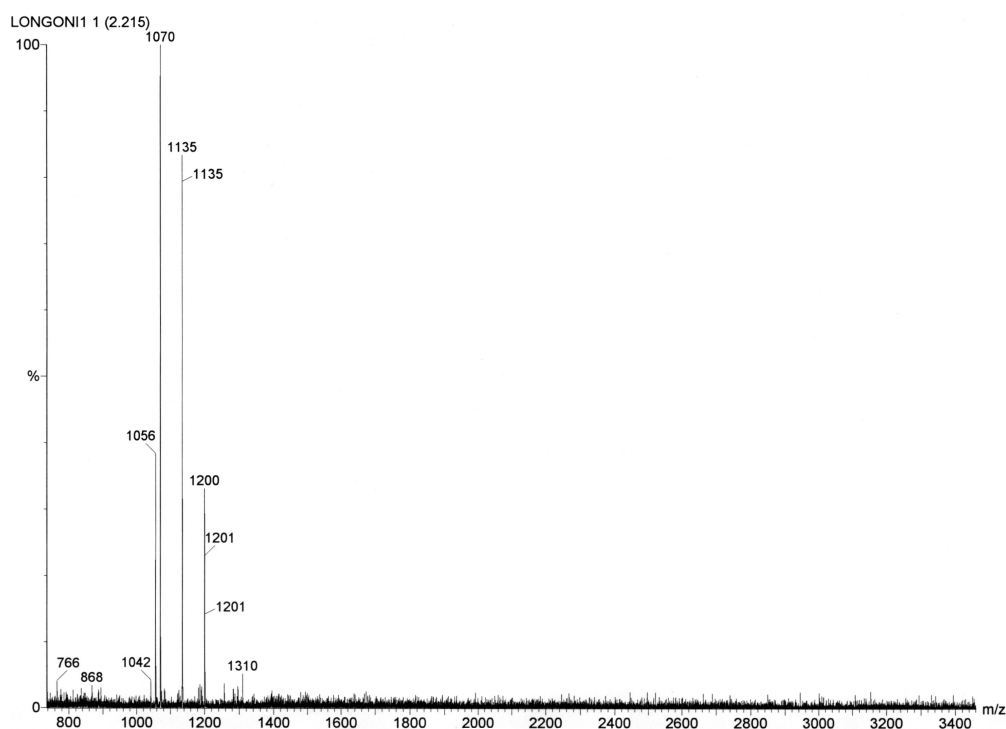


Fig.4.1.4.1.c Spettro ESI-MS di  $[Rh_{14}(CO)_{25}][NET_4]_4$  in  $CH_3CN$ .

Alla luce di questi risultati non è più stato possibile affermare che la specie  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27/25-x}H_y]^{4-}$  fosse con sicurezza attiva in catalisi. L'idrogenazione dello stirene sarebbe potuta essere catalizzata da  $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$ , generatosi dal cluster di partenza nelle condizioni di reazione, oppure da entrambi i composti. Quindi come prima cosa ho ripetuto la reazione di idrogenazione utilizzando il cluster omometallico come catalizzatore.

#### 4.1.4.2 Prova catalitica di $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$ in atmosfera di $H_2$

Ho ripetuto la reazione di idrogenazione di stirene ad etilbenzene utilizzando come catalizzatore il cluster  $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}$ , sciogliendo dei cristalli per essere ancora più sicuro della sua purezza. Ho seguito la reazione secondo la medesima procedura, controllandone l'andamento tramite spettri IR e GC.

Il primo campione, preparato con 10% di catalizzatore ha mostrato alla GC, dopo soli

dieci minuti di reazione, un picco unico a  $t = 5,8$  min relativo all'etilbenzene. Lo spettro IR a sua volta ha evidenziato la stabilità di  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4+}$  nelle condizioni di reazione. Per testare la sua attività catalitica ho deciso di aggiungere altre porzioni di stirene alla soluzione, verificando ogni volta tramite GC se l'idrogenazione fosse completa o meno. Ogni prova a fine reazione ha rivelato unicamente la presenza di etilbenzene. Questo risultato ha confermato la proprietà catalitica del cluster  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4+}$ . Rimaneva da verificare se anche la specie idrogenata  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27-x}\text{H}_y]^{4+}$  potesse a sua volta essere attiva in catalisi. Questa, come già visto, non è stabile nelle condizioni di reazione finora utilizzate. Un possibile motivo può essere dovuto al fatto che la progressiva perdita di idrogeno durante la reazione dia luogo a specie coordinativamente insature, instabili, che con perdita di Sn condensano per dare  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4+}$ . Al fine di provare questa teoria ho cambiato le condizioni di reazione svolgendola in atmosfera di  $\text{CO}/\text{H}_2$ , questo con la speranza che la presenza di carbonile potesse evitare la formazione di cluster coordinativamente troppo insaturi.

#### **4.1.4.3 Prova catalitica di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27-x}\text{H}_y]^{4+}$ in atmosfera di $\text{CO}/\text{H}_2$**

Come appena accennato, per verificare l'attività catalitica di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27-x}\text{H}_y]^{4+}$  ho cercato di realizzare delle condizioni di reazione che mi permettessero di mantenere stabile il cluster, evitando che dopo aver assorbito  $\text{H}_2$  potesse condensare o frammentarsi in specie diverse da quelle di partenza. Ho pensato che la soluzione migliore fosse quella di condurre l'idrogenazione dello stirene in un'atmosfera composta in realtà da una miscela di  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , con la speranza che le eventuali specie insature formatesi potessero stabilizzarsi grazie alla coordinazione con il carbonile.

Il miscelatore che ha permesso di realizzare la combinazione dei due gas, riportato in Figura 4.1.4.3.a, è composto da una colonna di vetro graduata da  $2 \text{ dm}^3$ , con beccuccio a tre vie, collegata ad un recipiente conico tramite tubo di gomma contenente  $\text{H}_2\text{O}$ . Abbassando e alzando il recipiente conico tramite il principio dei vasi comunicanti è stato possibile, leggendo i volumi, riempire la buretta prima di  $\text{H}_2$  e poi di  $\text{CO}$ , ottenendo così una miscela circa al 37% (in volume) di  $\text{CO}$ .



Fig.4.1.4.3.a Foto Apparecchiatura per miscela CO/H<sub>2</sub>.

Anche in queste condizioni ho effettuato più prove catalitiche. Il cromatogramma, riportato in Figura 4.1.4.3.b, mostra la presenza di entrambi i picchi di stirene ed etilbenzene, testimoniando una ridotta attività catalitica rispetto alle prove condotte in atmosfera di H<sub>2</sub>. Lo spettro IR registrato a fine reazione, riportato in Figura 4.1.4.3.c, evidenzia la scomparsa di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27-x}\text{H}_y]^{4-}$  e la sua sostituzione con una specie tuttora da caratterizzare.

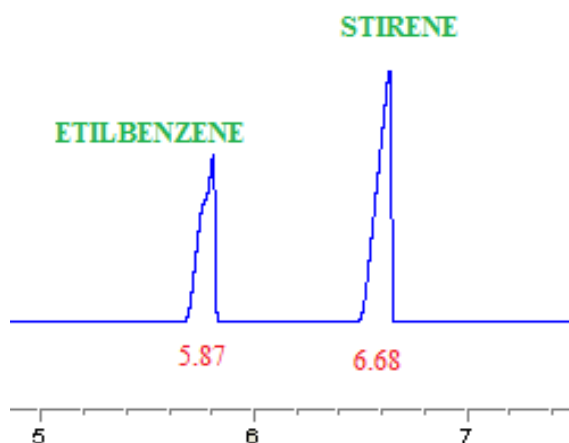


Fig. 4.1.4.3.b Cromatogramma prova catalitica di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27-x}\text{H}_y][\text{NEt}_4]_4$ .

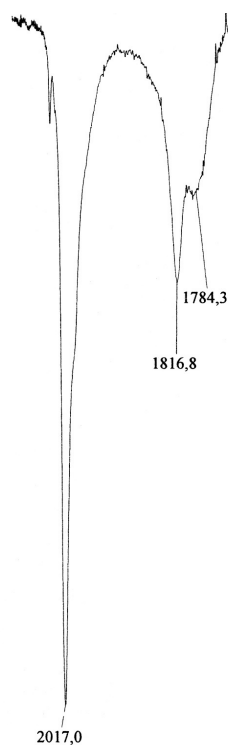


Fig. 4.1.4.3.c Spettro IR campione prova catalitica.

Alla luce di tutti questi dati sperimentali posso trarre le seguenti conclusioni:

- a)  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4-}$  non è stabile durante la reazione di idrogenazione di stirene ad etilbenzene condotta in atmosfera di  $\text{H}_2$  e si trasforma in  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ ;
- b) Il cluster  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  è attivo in catalisi e, sotto idrogeno, in soluzione di  $\text{CH}_3\text{CN}$ , converte completamente lo stirene in etilbenzene in pochi minuti;
- c)  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4-}$  non è stabile durante la reazione di idrogenazione di stirene ad etilbenzene neanche quando questa viene condotta in atmosfera di  $\text{CO}/\text{H}_2$ , e si trasforma in un nuovo prodotto, incognito.

Non mi è stato possibile capire se l'attività catalitica in atmosfera di  $\text{CO}/\text{H}_2$  sia da attribuirsi a  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27-x}\text{H}_y]^{4-}$  o al suo prodotto di trasformazione. In ogni caso, essendo questa attività piuttosto ridotta, come evidenziato dall'analisi al GC, non ho ritenuto utile procedere ad un'ulteriore investigazione.

Ho pertanto deciso di concentrarmi sulla seconda parte del mio scopo di tesi, vale a dire il tentativo di sintetizzare, isolare e caratterizzare nuove specie molecolari carboniliche di Rh con altri eteroatomi.



## 4.2 Sintesi e caratterizzazione di nuovi cluster carbonilici Rh-Bi

### 4.2.1 Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$

Studiando la reattività del cluster bimetallico di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , e in generale l'esistenza di altri composti eterometallici contenenti l'unità  $\text{Rh}_{12}$ , come ad esempio  $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , ci siamo interrogati sulla possibilità di poter sintetizzare nuove specie sostituendo l'atomo interstiziale di Sn o Sb con altri elementi con caratteristiche simili. Facendo considerazioni sia sulla chimica, che sulla sicurezza (composti non tossici) e anche sulla disponibilità del laboratorio, si è deciso di concentrare l'attenzione sul bismuto.

Mentre non sono noti esempi di composti carbonilici Rh-Bi, in letteratura sono riportati diversi cluster carbonilici contenenti Bi coordinato ad altri metalli di transizione, come ad esempio  $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Bi})(\text{CO})_9(\mu_3\text{-COCH}_3)$  [24],  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-Bi})_2]$  [25],  $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Bi})$  [26],  $[\text{Co}_{14}\text{Bi}_8(\text{CO})_{20}]^{2-}$  [27],  $[\text{Ni}_x@\{\text{Bi}_6\text{Ni}_6(\text{CO})_8\}]^{4-}$  [28],  $[\text{Ni}_{10}(\mu_5\text{-Bi})_2(\text{CO})_{18}]^{2-}$ . [29]

Per quanto riguarda la strategia di sintesi di cluster Rh-Bi, ho pensato di adottare quella utilizzata per la sintesi di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$ , cioè di far reagire il cluster preformato  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  con  $\text{BiCl}_3$ . Ho effettuato varie prove nelle quali, andando a variare i rapporti stechiometrici e il tipo di catione, ho cercato di mettere a punto una procedura che portasse alla sintesi di un nuovo cluster bimetallico.

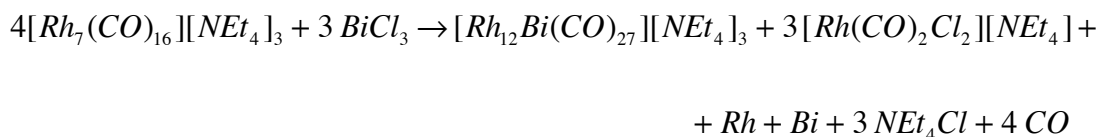
Dopo aver preparato una soluzione del sale di  $\text{BiCl}_3$  in acetonitrile, mantenendola sotto vigorosa agitazione, l'ho addizionata lentamente alla soluzione del cluster preformato di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  sciolto nel medesimo solvente. La scelta del solvente è stata dettata dal suo forte potere solubilizzante nei confronti sia del cluster di partenza che, in generale, anche di cluster a nuclearità più alta. Mantenendo sotto costante agitazione la miscela di reazione durante tutto il tempo delle aggiunte, ho controllato l'andamento della reazione via IR. Già dalle prime aggiunte di  $\text{BiCl}_3$ , il colore della soluzione è passato da verde, caratteristico del  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ , a bruno, indice della formazione di un prodotto diverso da quello di partenza.

Ho avuto la conferma dell'avanzare della reazione anche dagli spettri IR: il picco a  $1955\text{ cm}^{-1}$ , caratteristico dei carbonili terminali di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$ , si sposta a frequenze sempre crescenti fino a raggiungere  $1991\text{ cm}^{-1}$ , sinonimo della formazione di una specie più ossidata. Si nota anche la presenza di  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  ( $\nu_{\text{CO}} 2067\text{ (s)}; 1999\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$ ), prevedibile perché  $\text{Cl}^-$  ha un forte potere coordinante nei confronti di Rh e parte del cluster viene decomposto per formazione del complesso. Procedendo con ulteriori aggiunte di  $\text{BiCl}_3$  il picco a  $1991\text{ cm}^{-1}$  non cambia, l'unico effetto è l'aumento di  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ , così ho deciso di fermare la reazione lasciandola per l'intera notte sotto agitazione. Lo spettro IR registrato dopo circa 12 ore ha mostrato il medesimo picco, indice del fatto che la reazione è immediata e che non richiede ulteriore tempo; a differenza della sintesi di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$  la quale richiede quattro giorni.

Ho effettuato il work-up della reazione: ho asciugato sotto vuoto la miscela finale e abbondantemente lavato il residuo solido con acqua per eliminare eventuali alogenuri di ammonio; infine ho asciugato in vuoto il solido. Come primo solvente di estrazione ho utilizzato THF, che porta ad ottenere una soluzione di colore "rosa chiaro" attribuibile a  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ , la cui presenza è confermata dai picchi IR caratteristici. Nella prima prova di sintesi, viste le quantità ridotte di cluster di partenza, ho deciso di procedere subito con la successiva estrazione in acetonitrile, non rispettando completamente la tradizionale scala di solventi a polarità crescente normalmente utilizzata, vale a dire non effettuando prima un'estrazione in acetone. La soluzione in acetonitrile, di colore bruno, ha uno spettro IR con picchi a  $\nu_{\text{CO}} 1992,5\text{ (s)}, 1828,1\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$ .

Il tentativo di cristallizzare questo nuovo composto, per lenta diffusione di esano/etere isopropilico, non ha avuto successo. Ho pensato allora di variare il controione sostituendo  $[\text{NEt}_4]^+$  con  $[\text{NMe}_4]^+$ . Ho effettuato l'operazione di metatesi sciogliendo il cluster in DMF (dimetilformammide) e aggiungendo, a goccia a goccia sotto vigorosa agitazione, una soluzione acquosa di  $\text{NMe}_4\text{Br}$ . A fine aggiunta ho filtrato il precipitato formatosi, l'ho lavato con abbondante  $\text{H}_2\text{O}$  per eliminare il catione in eccesso e asciugato il residuo sotto vuoto. Ho iniziato le estrazioni successive con  $\text{MeOH}$ , che però di fatto non ha solubilizzato niente, poi ho continuato con THF, che ha estratto tracce del complesso  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ , infine con acetone, che ha solubilizzato tutto il solido. Attraverso lenta diffusione di esano nella soluzione è stato possibile ottenere cristalli adatti ad un'analisi ai raggi X, la quale ha permesso di caratterizzare strutturalmente il nuovo cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3$ .

Una volta isolata ed identificata questa nuova specie molecolare ho effettuato diverse prove per ottimizzarne la sintesi, renderla riproducibile e delineare il rapporto stechiometrico tra i reagenti Rh<sub>7</sub> e BiCl<sub>3</sub>, che si è rivelato essere pari a 1:0,75. La stechiometria di reazione può essere scritta come segue:



Inoltre ho cercato di ottenere cristalli di [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup> utilizzando vari cationi e procedendo con la metatesi direttamente sulla miscela finale di reazione prima del work-up. Sono riuscito ad ottenere il nuovo cluster in forma cristallina anche come sale di [NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

È opportuno menzionare che in passato il cluster preformato [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>3-</sup> era stato fatto reagire con diversi sali idrati di metalli quali Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>.<sup>[30]</sup> In tutti questi casi i prodotti di reazione erano sempre stati cluster carbonilici omometallici. La conclusione che ne era stata tratta era che i cationi con E°(M<sup>n+</sup>/M) < ca. -0.20 V non portano alla formazione di cluster etero metallici di Rh perché il loro potenziale non è sufficientemente ossidante nei confronti di quello della coppia [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>3-</sup>/[Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>2-</sup>, il cui E° vale -1.67 V vs SCE. Di conseguenza l'ottenimento di cluster omometallici in forma più ossidata del reagente di partenza era in tutti i suddetti casi dovuto all'acidità intrinseca dei sali, quindi all'azione della coppia redox H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>. Questa conclusione è stata confermata dall'ottenimento del cluster eterometallico [Rh<sub>12</sub>Sn(CO)<sub>27</sub>]<sup>4-</sup> quando [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>3-</sup> è stato fatto reagire con SnCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, il cui potenziale E°(Sn<sup>2+</sup>/Sn) è pari a -0,14 V.

Ebbene, l'ottenimento della nuova specie [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup> facendo reagire [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>3-</sup> con Bi<sup>3+</sup> conferma ancora una volta l'interpretazione sopra citata. Infatti E°(Bi<sup>3+</sup>/Bi) = 0,320 V, quindi sicuramente ossidante nei confronti della coppia [Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>3-</sup>/[Rh<sub>7</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>2-</sup>, e Bi<sup>3+</sup> si riduce formalmente a Bi(0).



## 4.2.2 Caratterizzazione spettroscopica di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$

Una volta isolato il nuovo cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  ho registrato il suo spettro IR, riportato in Figura 4.2.2.a, sciogliendone pochi cristalli in acetonitrile.

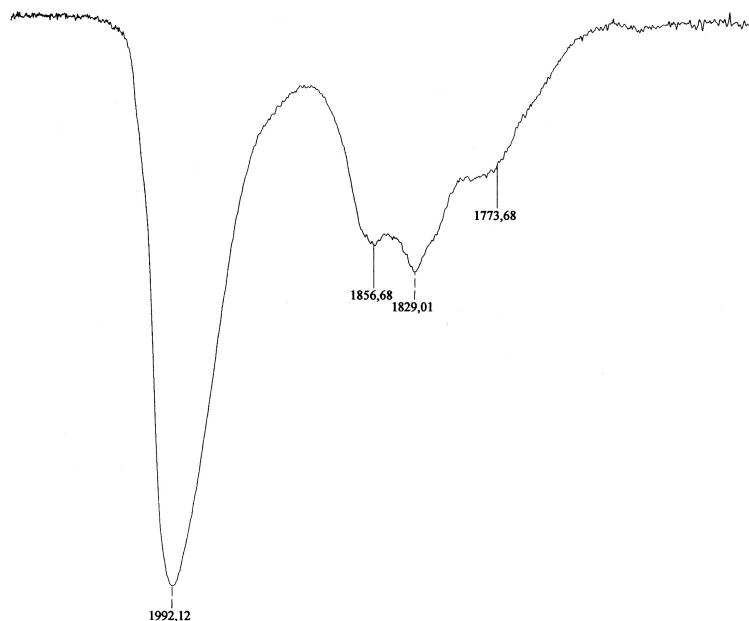


Fig.4.2.2.a Spettro IR di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Dallo spettro IR si possono attribuire i picchi a circa 1857 (m,br) e 1829 (m)  $\text{cm}^{-1}$  all'assorbimento dei carbonili a ponte, mentre il picco a frequenze più alte, 1992 (s)  $\text{cm}^{-1}$ , è attribuibile ai carbonili terminali.

Sulla stessa soluzione su cui ho fatto l'IR ho ottenuto anche lo spettro ESI-MS, che è riportato in Figura 4.2.2.b. Come si può notare il campione è molto pulito e i picchi principali sono relativi al cluster con le varie perdite dei leganti CO, con diversi rapporti massa/carica. Fanno eccezione i picchi a 219 e 509 m/z, molto probabilmente attribuibili a complessi mono- e binucleari di rodio generatisi in situ. In Tabella 4.2.2 sono riportati i principali picchi con le corrispettive assegnazioni. La progressiva perdita di legante carbonilico consente la corretta attribuzione della carica negativa dei segnali. Infatti una perdita di 28 unità m/z è attribuibile ad uno ione mononegativo, una perdita di 14 unità m/z ad un dianione e una perdita di circa 9-10 unità m/z ad un trianione.

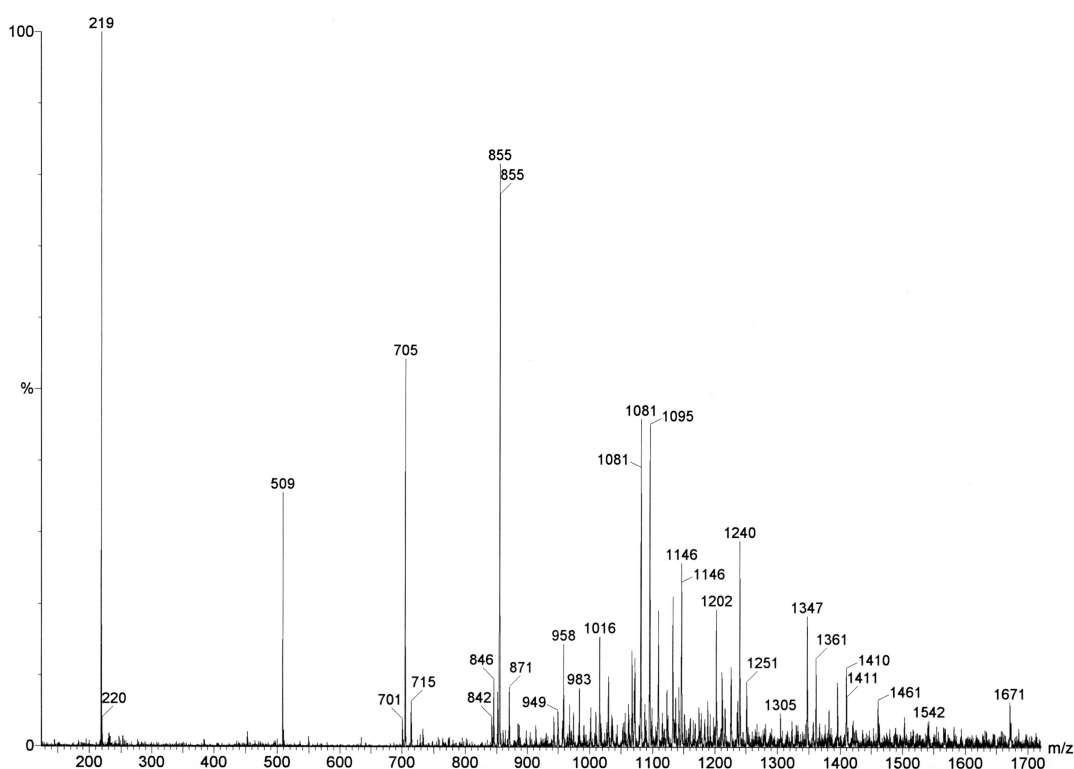


Fig.4.2.2.b Spettro ESI-MS di  $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}]^{3-}$ .

Segnale m/z	Ione corrispondente
1240	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{23}][NEt_4]_3\}^{2-}$
1123	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{24}][NEt_4]\}^{2-}$
1109	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{23}][NEt_4]\}^{2-}$
1095	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{22}][NEt_4]\}^{2-}$
1081	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{21}][NEt_4]\}^{2-}$
1067	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{20}][NEt_4]\}^{2-}$
855	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{26}][NEt_4]_3\}^{3-}$
846	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{25}][NEt_4]_3\}^{3-}$
715	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{25}]\}^{3-}$
705	$\{[Rh_{12}Bi(CO)_{24}]\}^{3-}$

Tabella 4.2.2 Interpretazione picchi ESI-MS  $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}]^{3-}$ .

Da notare che la carica iniziale del cluster, che è un trianione, non necessariamente viene mantenuta nelle condizioni sperimentali in cui si effettua l'analisi.

## 4.2.3 Caratterizzazione strutturale di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

L'analisi ai raggi X dei cristalli di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  ne ha permesso la completa caratterizzazione strutturale. La struttura molecolare, riportata in Figura 4.2.3.a (A), è simile a quella dell'omologo isoelettronico  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , infatti si tratta di una struttura icosaedrica composta da dodici atomi di rodio con al centro della cavità un atomo di Bi. La gabbia metallica (Figura 4.2.3.a (B)) è stabilizzata da ventisette leganti carbonilici, tredici leganti terminali e quattordici a ponte doppio, che completano la sfera di coordinazione del Rh. La specie è carica negativamente e la struttura cristallina è completata da tre ioni tetrametilammonio e da due molecole di solvente di cristallizzazione.

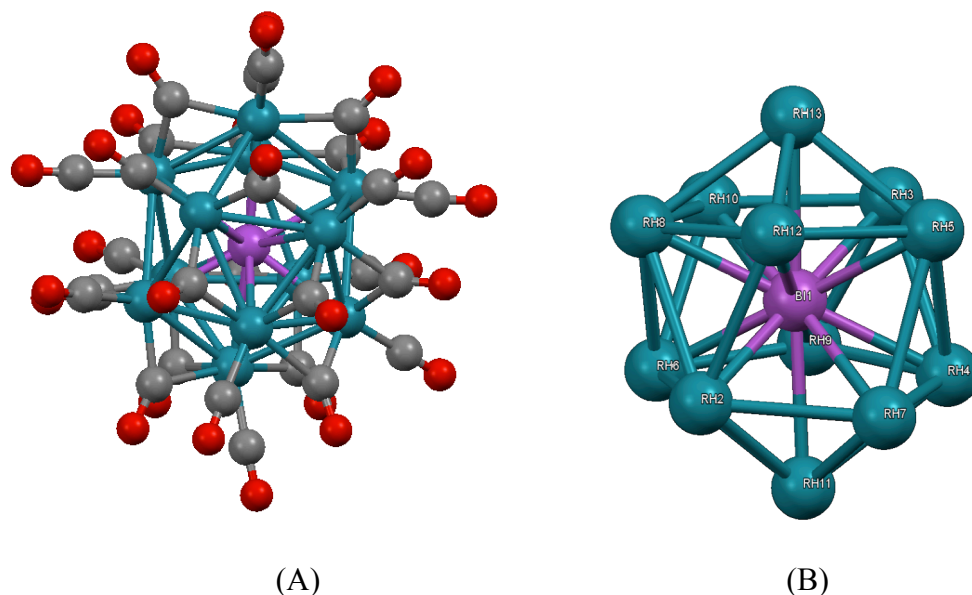


Fig. 4.2.3.a (A) Struttura molecolare e (B) scheletro metallico del cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ .

Nelle Tabelle 4.2.3.a sono indicate le distanze più significative di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , mentre in Tabella 4.2.3.b sono riportati i parametri cristallografici.

Atomi	Distanze (Å)
Bi(1)-Rh(2)	2.7412(12)
Bi(1)-Rh(3)	2.7567(12)
Bi(1)-Rh(4)	2.7608(12)
Bi(1)-Rh(5)	2.7435(12)
Bi(1)-Rh(6)	2.7567(12)
Bi(1)-Rh(7)	2.9833(12)

Atomi	Distanze (Å)
Bi(1)-Rh(8)	2.7610(12)
Bi(1)-Rh(9)	2.9706(12)
Bi(1)-Rh(10)	2.9864(12)
Bi(1)-Rh(11)	2.9701(12)
Bi(1)-Rh(12)	2.9764(12)
Bi(1)-Rh(13)	2.9500(12)

Atomi	Distanze (Å)
Rh(2)-Rh(11)	2.8904(15)
Rh(2)-Rh(7)	2.8931(15)
Rh(2)-Rh(8)	3.0597(15)
Rh(2)-Rh(6)	3.0605(15)
Rh(2)-Rh(12)	3.0869(16)
Rh(3)-Rh(9)	2.8853(16)
Rh(3)-Rh(10)	2.8998(16)
Rh(3)-Rh(4)	3.0522(16)
Rh(3)-Rh(13)	3.0937(16)
Rh(3)-Rh(5)	3.1027(15)
Rh(4)-Rh(7)	2.8797(15)
Rh(4)-Rh(11)	2.9016(16)
Rh(4)-Rh(5)	3.0633(16)
Rh(4)-Rh(9)	3.0950(15)

Atomi	Distanze (Å)
Rh(5)-Rh(13)	2.8877(16)
Rh(5)-Rh(12)	2.8904(16)
Rh(5)-Rh(7)	3.0842(16)
Rh(6)-Rh(10)	2.8910(15)
Rh(6)-Rh(9)	2.9011(16)
Rh(6)-Rh(8)	3.0432(16)
Rh(6)-Rh(11)	3.0966(15)
Rh(7)-Rh(11)	2.8013(15)
Rh(8)-Rh(12)	2.8801(15)
Rh(8)-Rh(13)	2.9093(17)
Rh(8)-Rh(10)	3.1239(15)
Rh(9)-Rh(10)	2.8074(15)
Rh(12)-Rh(13)	2.8043(15)

Tabella 4.2.3.a Principali distanze atomiche del cluster  $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}][NMe_4]_3$

La distanza media Bi-Rh è 2,8631 Å, con un minimo di 2,7412(12) fino ad un massimo di 2,9864(12) Å, in analogia con le distanze Rh-Sb e Rh-Sn nei congeneri  $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$  e  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4-}$ . Per quanto riguarda le distanze Rh-Rh, queste vanno da 2,8043(12) a 3,1239(12) Å, con una media di 2,9661 Å, a testimonianza che la gabbia icosaedrica è leggermente distorta.

Formula Empirica	C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> BiN <sub>3</sub> O <sub>29</sub> Rh <sub>12</sub>
<i>F</i> <sub>w</sub>	2538,76
<i>T</i> , K	296(2)
$\lambda$ , Å	0,71073
Sistema cristallino	Monoclinio
Gruppo spaziale	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12.5792(7)
<i>b</i> , Å	22.5805(12)
<i>c</i> , Å	24.8173(13)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	104.4950(10)
$\gamma$ , °	90
Volume di cella, Å <sup>3</sup>	6824.8(6)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>c</sub> , g cm <sup>-3</sup>	2.471
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	5.464
Dimensioni cristallo, mm	0.25 x 0.12 x 0.10
Riflessi raccolti/indipend.	65094 / 12008 [R(int) = 0.1754]
Indici R finali [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0535, wR <sub>2</sub> = 0.0705
Indici R (tutti i dati)	R <sub>1</sub> = 0.1505, wR <sub>2</sub> = 0.0957

Tabella 4.2.3.b Parametri cristallografici di  $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}][NMe_4]_3 \cdot 2(CH_3)_2CO$

In analogia ai congeneri  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , anche  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  presenta 170 CVE:  $12(\text{Rh}) \times 9 + 5(\text{Bi}) + 2(\text{CO}) \times 27 + 3(e^-)$ . Calcoli di tipo EHMO effettuati sulle coordinate cristallografiche di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  hanno evidenziato un netto gap HOMO-LUMO (Figura 4.2.3.b), in analogia con il congenere di stagno. Questo significa che è improbabile che la specie sia in grado di ridursi, cioè di accettare ulteriori elettroni, senza decomporsi. Prove sperimentali in questo senso non sono ancora state fatte e potranno essere oggetto di studi futuri.

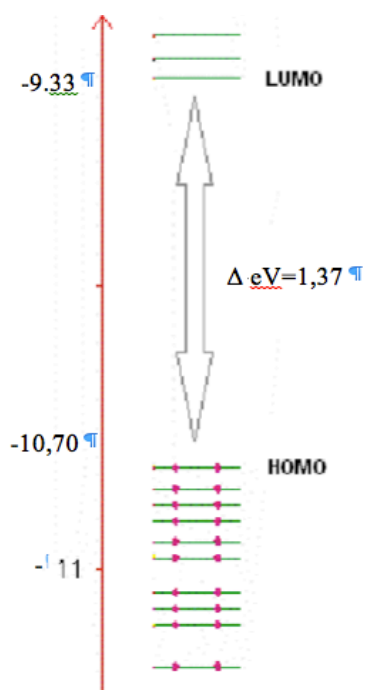


Fig.4.2.3.b Gap HOMO-LUMO di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  in eV.

## 4.2.4 Prova di reattività di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ con le microonde.

Analogamente alle prove effettuate sul cluster di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$ , ho deciso di sottoporre il mio nuovo cluster alle microonde per verificare la possibilità di isolare specie coordinativamente insature, cioè con un minor numero di leganti carbonilici.

Partendo da una soluzione di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  in acetone, dopo aver montato il refrigerante e azionato il flusso di  $\text{N}_2$ , ho impostato diversi parametri caratteristici del reattore a microonde, che ho riportato in Tabella 4.2.4.

	I	II	III	IV	V
Metodo	SPS	SPS	SPS	SPS	SPS
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	75	80	85	90	90
Tempo (min.)	35	40	60	40	40
Potenza (W)	50	50	60	60	60

Tabella 4.2.4 Parametri operativi utilizzati nella reazione con le microonde.

Per controllare l'andamento della reazione ho registrato spettri IR ad ogni passaggio. Nell'ultimo i picchi caratteristici di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  ( $\nu_{\text{CO}}$  1993,6 (s); 1864,1 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ) sono stati completamente sostituiti da quelli riportati in Figura 4.2.4.a.

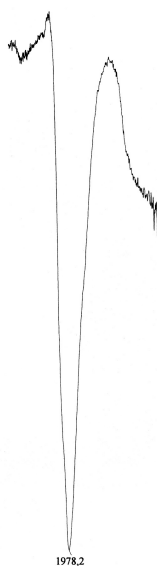


Fig.4.2.4.a Spettro IR prodotto di reazione con le microonde.

L'abbassamento delle frequenze di assorbimento è in linea con una specie coordinativamente insatura. Direttamente dalla soluzione in acetone, per sua lenta diffusione in esano, sono riuscito ad ottenere piccoli cristalli che però, date le dimensioni, ma soprattutto la scarsa proprietà di diffrazione, non hanno permesso al momento di determinarne la struttura molecolare ai raggi X. Altri tentativi di cristallizzazione sono in corso.

Per verificare se il prodotto ottenuto potesse essere del tipo  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27-x}]^{3-}$ , in analogia a quanto succede per il cluster Rh-Sn, ho prelevato una piccola aliquota della soluzione e l'ho posta in atmosfera di CO in un altro schlenk, in cui avevo preventivamente fatto il vuoto. Lo spettro IR registrato dopo pochi minuti, riportato in Figura 4.2.4.b, ha evidenziato la sola presenza del cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , dimostrando la perfetta reversibilità della reazione. Alla luce di questo risultato si può concludere che il prodotto di reazione con le microonde è presumibilmente una specie coordinativamente insatura, cioè con un numero di leganti carbonilici inferiore, del tipo  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27-x}]^{3-}$  e che una volta sotto atmosfera di CO è in grado di completare nuovamente la sua coordinazione ritornando al composto iniziale.

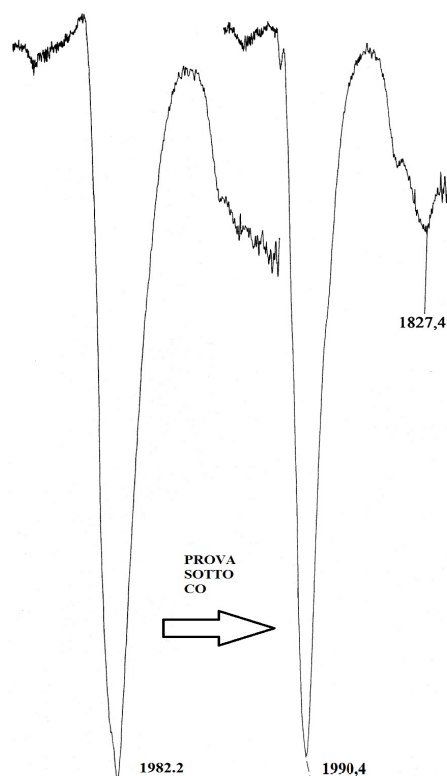
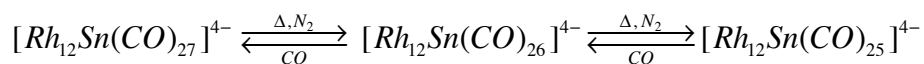


Fig.4.2.4.b Spettro IR in atmosfera di CO

Come già accennato, questo comportamento è riconducibile all'equilibrio del cluster icosaedrico Rh-Sn visto in precedenza:



#### 4.2.5 Prova di reattività di $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}]^{3-}$ con HCl

Un'altra prova di reattività a cui ho voluto sottoporre il nuovo cluster è stato il trattamento con una soluzione diluita di HCl. Una reazione analoga condotta con HX sul cluster  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4-}$  aveva portato alla formazione ed all'isolamento di nuove specie, cioè  $[Rh_{12}Sn(CO)_{23}X_2]^{4-}$  ( $X = Cl, Br$ ), <sup>[13]</sup> in cui la gabbia icosaedrica si era aperta su un lato per permettere la coordinazione a ponte degli alogenuri. Vista la similitudine dei congeneri  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4-}$  e  $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}]^{3-}$  ho quindi voluto estendere anche a quest'ultimo la reattività provata sul primo.

Ad una soluzione di  $[Rh_{12}Bi(CO)_{27}]^{3-}$  in acetone, sotto vigorosa agitazione e flusso di  $N_2$ , ho aggiunto a goccia a goccia una soluzione di HCl diluito nello stesso solvente. Le aggiunte sono state molto piccole, circa  $0,5 \text{ cm}^3$ , e dopo ciascuna ho registrato gli spettri IR per controllare l'andamento della reazione.

Una volta raggiunta la stabilità del picco ho deciso di fermare la reazione e procedere con il work-up. La reazione non è molto selettiva, come dimostrato dall'IR che presenta molti picchi sovrapposti. Per cercare di separare i diversi prodotti ho prima lavato il solido di reazione con etanolo e THF, per estrarre la specie  $[Rh(CO)_2Cl_2]^-$ . Ho asciugato il residuo in vuoto ed estratto prima in acetone, solvente nel quale non si è solubilizzato nulla, poi in  $CH_3CN$ . Lo spettro IR, riportato in Figura 4.2.5, è di un composto non noto; ho provato quindi a cristallizzare il prodotto per lenta diffusione di etere isopropilico attraverso un sottile strato di esano. Purtroppo ad oggi non sono stati ottenuti cristalli adatti alla determinazione della struttura molecolare attraverso diffrazione a raggi X.

Un tentativo, che sicuramente sarebbe opportuno fare, è quello di ripetere la reazione effettuando la metatesi del catione del cluster di partenza, in modo tale da cercare di ottenere dei cristalli analizzabili al diffrattometro.



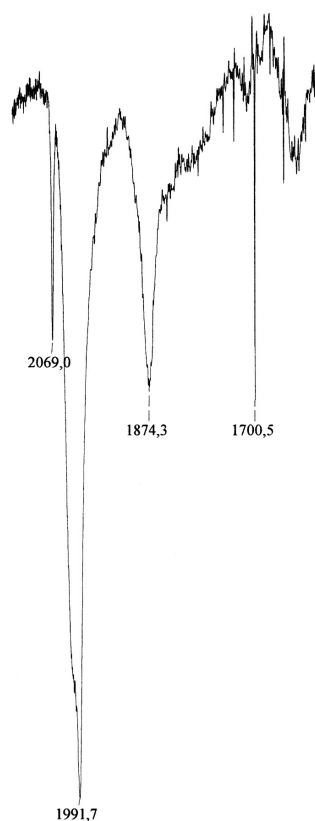


Fig.4.2.5 Spettro IR in CH<sub>3</sub>CN.

## 4.2.6 Prova di reattività di [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup> con BiCl<sub>3</sub> in atmosfera di CO

In questa prova ho voluto testare la reattività e il comportamento del cluster di [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup> con l'aggiunta di un eccesso di BiCl<sub>3</sub>, in atmosfera di CO.

Partendo da una soluzione del cluster preformato [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>][NEt<sub>4</sub>]<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>CN ho preparato una seconda soluzione di BiCl<sub>3</sub> in 8-10 cm<sup>3</sup> del medesimo solvente, in quantità tale da avere un rapporto stechiometrico Rh<sub>12</sub>:BiCl<sub>3</sub> circa 1:1. A questo punto, mantenendo le due soluzioni in costante agitazione, ho addizionato la seconda alla prima a goccia a goccia e dopo ogni cm<sup>3</sup> ho registrato uno spettro IR. Fin dalle prime aggiunte si nota un cambiamento ma ad un certo punto la reazione non prosegue più e la specie finale presenta uno spettro IR con picchi a ν<sub>CO</sub> a 2008,9(s), 1828,7(m) cm<sup>-1</sup>.

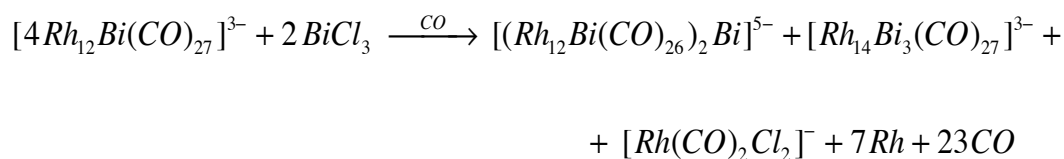
Visto che il cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  aveva fornito cristalli di migliore qualità come sale di  $[\text{NMe}_4]^+$ , prima di procedere con il work-up della reazione ho deciso di fare la metatesi tra lo ione  $[\text{NEt}_4]^+$  con lo ione  $[\text{NMe}_4]^+$ . Dopo aver asciugato la soluzione in vuoto ho sciolto il residuo in  $10 \text{ cm}^3$  di DMF e precipitato il cluster con una soluzione acquosa di  $\text{NMe}_4\text{Br}$ . A questo punto, dopo aver filtrato la sospensione e asciugato il residuo, ho effettuato il work-up lavando preventivamente in EtOH, poi ho iniziato le estrazioni partendo da THF, ottenendo una soluzione colorata prevalentemente composta da  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ . Tuttavia questa estrazione non è stata molto selettiva in quanto, oltre a sciogliere il rodio-carbonil-cloruro, ha solubilizzato anche parte del prodotto, segno che le due specie presentano (come sali di  $[\text{NMe}_4]^+$ ) solubilità abbastanza simile.

Allora ho deciso sospendere l'estrazione in THF e continuare in acetone. Questa soluzione, per lenta diffusione in esano, ha dato origine a cristalli adatti ad una caratterizzazione strutturale ai raggi X, che hanno identificato il prodotto come  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_4[\text{NEt}_4] \cdot 4[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ . Essendo un dimero derivante da due frammenti trianionici ma con una carica totale negativa pari a -5, si può attribuire stato di ossidazione +1 all'atomo di bismuto a ponte, che ha quindi subito una riduzione durante la reazione ed ha agito da ossidante nei confronti di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ . Questo stato di ossidazione per il bismuto è raro ed in letteratura è stato ottenuto per riduzione di  $\text{BiCl}_3$  con idrogeno in sali fusi. <sup>[31]</sup>

Da notare che il cluster  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$  ha cristallizzato con due controioni diversi, cioè sia  $[\text{NMe}_4]^+$  che  $[\text{NEt}_4]^+$ . Questo è sicuramente dovuto alla non completa metatesi eseguita durante la procedura di sintesi (riportata nel punto 4.2.6).

Anche l'ultima estrazione in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , per lenta diffusione in esano ed etere diisopropilico, ha permesso di isolare cristalli di una nuova specie che si è poi rivelata essere  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ .

Alla luce dei risultati ottenuti, una possibile stechiometria di reazione può essere scritta come segue:



## 4.2.7 Caratterizzazione spettroscopica di $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$

Partendo dai cristalli di  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_4[\text{NEt}_4] \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , ne ho sciolta una piccola quantità in  $\text{CH}_3\text{CN}$  e ho registrato sia lo spettro IR (riportato in Figura 4.2.7.a) che ESI-MS (riportato in Figura 4.2.7.b).

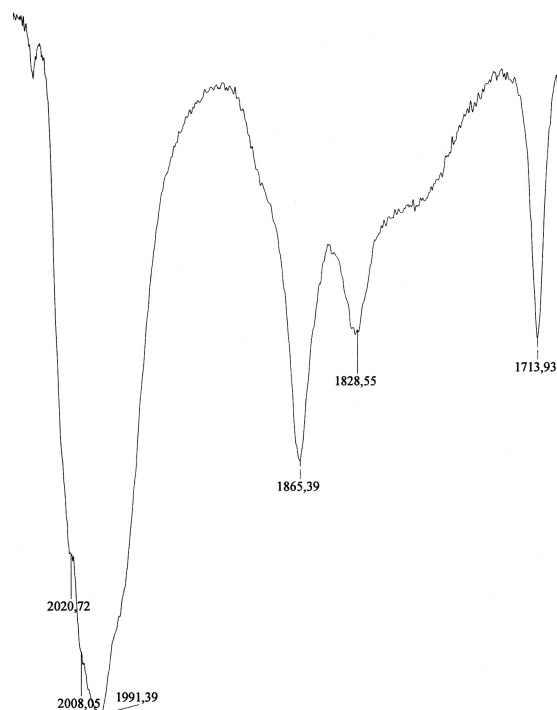


Fig.4.2.7.a Spettro IR cristalli di  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_4[\text{NEt}_4] \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Dall'analisi dello spettro ESI-MS del cluster si può dedurre come questo non sia stabile nelle condizioni di analisi ma frammenti facilmente, liberando da una parte il monomero e dall'altra il monomero coordinato allo ione  $\text{Bi}^+$ . Infatti non è presente nessuno picco riconducibile allo ione molecolare. In tabella 4.2.7 ho riportato le attribuzioni ai diversi segnali  $m/z$ .

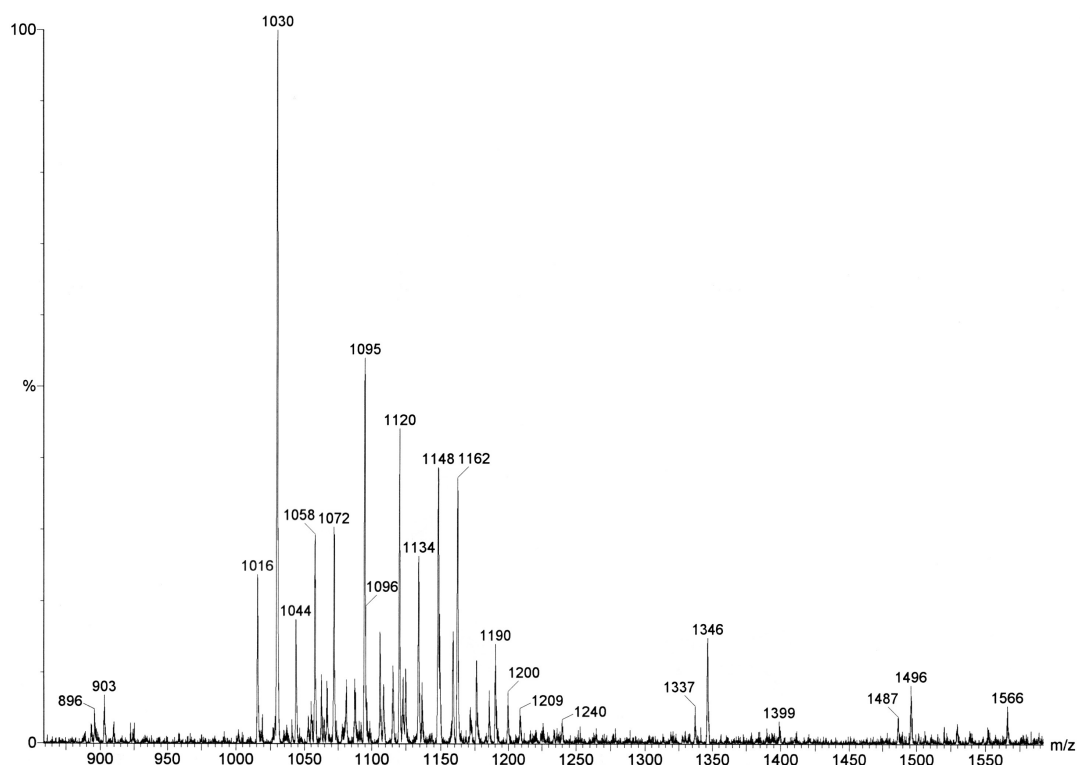
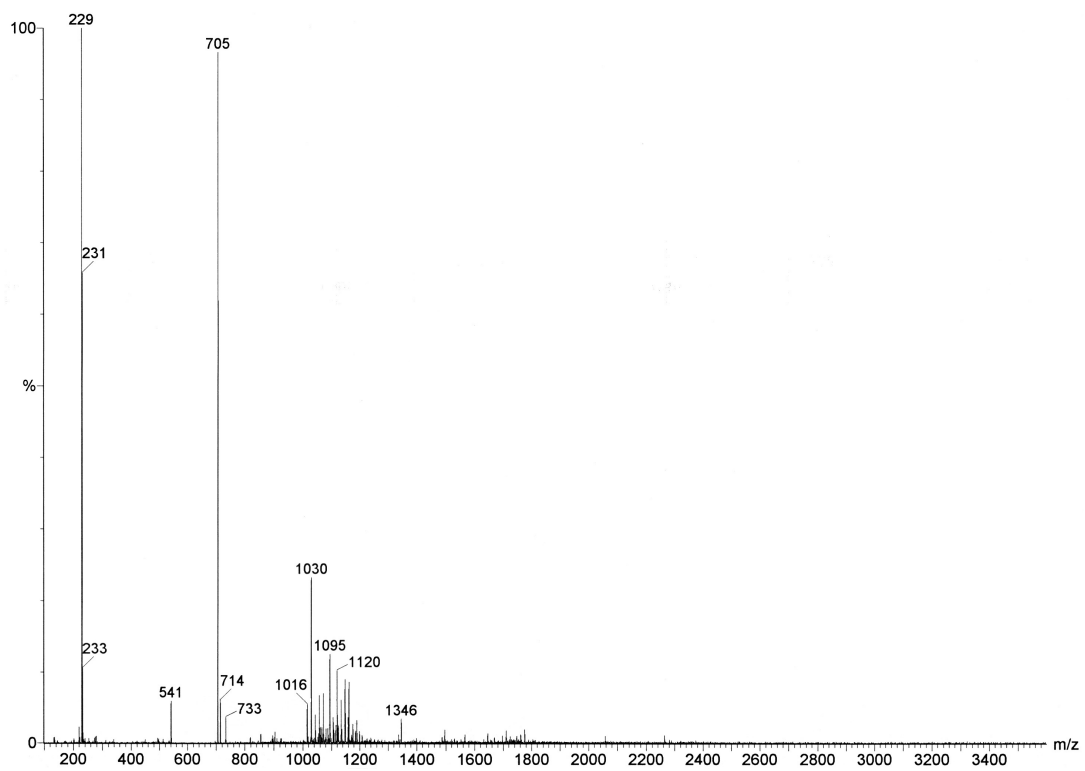


Fig. 4.2.7.b Spettri ESI-MS di  $[(Rh_{12}Bi(CO)_{26})_2Bi][NMe_4]_4[NEt_4] \cdot 4(CH_3)_2CO$  in  $CH_3CN$ .

Segnale (m/z)	Ione corrispondente
1190	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26}]\text{Bi}\}^{2-}$
1176	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{25}]\text{Bi}\}^{2-}$
1162	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{24}]\text{Bi}\}^{2-}$
1148	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{23}]\text{Bi}\}^{2-}$
1137	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{25}]\text{NEt}_4\}^{2-}$
1134	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{22}]\text{Bi}\}^{2-}$
1120	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{21}]\text{Bi}\}^{2-}$
1106	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{20}]\text{Bi}\}^{2-}$
1095	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{22}]\text{NEt}_4\}^{2-}$
1072	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{25}]^{2-}$
1058	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{24}]^{2-}$
1044	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{23}]^{2-}$
1030	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{22}]^{2-}$
1016	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{21}]^{2-}$
733	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$
714	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{25}]^{3-}$
705	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{24}]^{3-}$
229	$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Cl})_2]^-$

Tabella 4.2.7 Interpretazione picchi ESI-MS di  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_4[\text{NEt}_4]$ .

## 4.2.8 Caratterizzazione strutturale di

### $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_4[\text{NEt}_4] \cdot 4[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$

La struttura molecolare, determinata tramite diffrattometria a raggi X e riportata in Figura 4.2.8.a, è composta da un dimero formato da due unità icosaedriche  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26}]$  unite tra loro da uno ione  $\text{Bi}^+$ . Ogni unità, avendo coordinato un atomo di Bi sulla superficie, ha perso un legante carbonilico rispetto al cluster di partenza passando così da ventisette a ventisei CO, dei quali dodici terminali e quattordici a ponte doppio. La specie è carica negativamente e, come precedentemente spiegato, è completata da quattro ioni tetrametilammonio e uno ione tetraetilammonio. In cella è presente anche acetone, utilizzato come solvente di cristallizzazione, per la precisione

quattro molecole di solvente per ogni dimero.

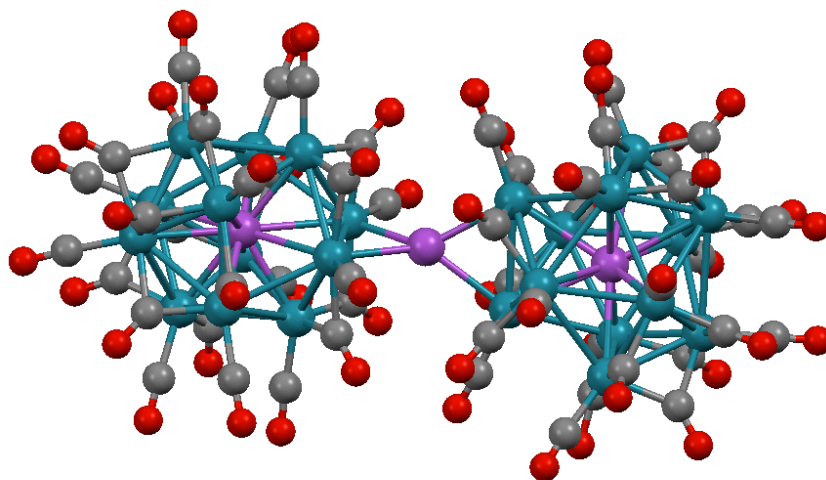


Fig. 4.2.8.a Struttura molecolare di  $[(Rh_{12}Bi(CO)_{26})_2Bi]^{5-}$ .

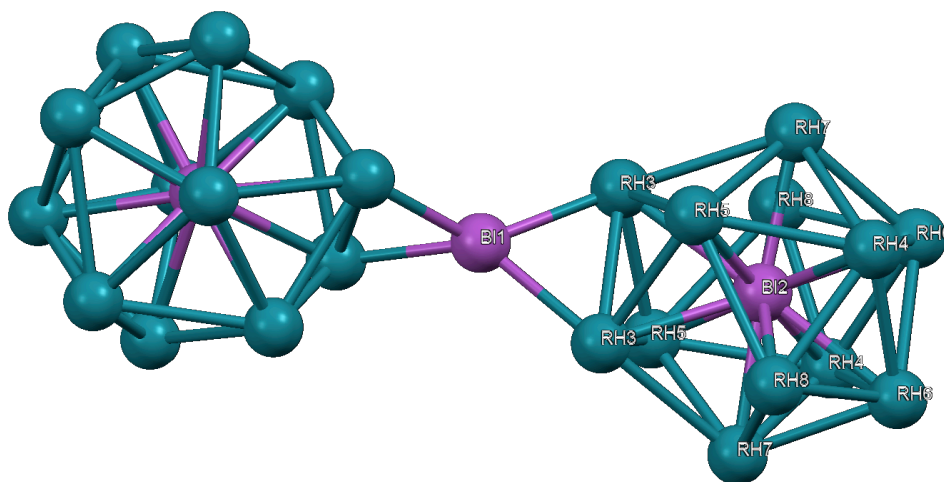


Fig. 4.2.8.b Scheletro metallico di  $[(Rh_{12}Bi(CO)_{26})_2Bi]^{5-}$ .

Come si può notare dallo scheletro metallico i due icosaedri legati tra loro attraverso il  $Bi^+$  non sono tra loro eclissati ma sfalsati di circa  $90^\circ$  l'uno rispetto all'altro, per minimizzare l'ingombro sterico dato dai leganti carbonilici.

La struttura allo stato solido ha un'alta simmetria e questo è confermato anche dai dati cristallografici. I parametri indipendenti, dai quali si risale a tutta la molecola attraverso le operazioni di simmetria definite dal gruppo spaziale, sono infatti rappresentati dalle coordinate atomiche di solo metà di un monomero.

Per quanto riguarda le distanze di legame Bi-Rh, quelle con il bismuto coordinato alla superficie metallica (Bi(3)) sono pari a 2,6681(11) Å, considerevolmente più corte delle Rh-Bi con il bismuto al centro della gabbia icosaedrica, la cui media vale 2,8515 Å. Questa differenza è probabilmente spiegabile con il parziale contributo ionico nel legame tra le unità monomeriche anioniche e lo ione Bi<sup>+</sup>, oltre ad una minore delocalizzazione delle interazioni stesse.

Per quanto riguarda la gabbia icosaedrica, rispetto alla distanza media di legame Rh-Bi nel monomero [Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup> qui si ha una leggera contrazione, in linea con la minore carica negativa media per unità icosaedrica (-5/2 contro -3 del secondo). Le distanze di legame Rh-Rh coprono un range piuttosto ampio perché vanno da 2,8045(19) a 3,187(4) Å, con una media di 2,9841 Å, confermando la distorsione della gabbia metallica vista anche per il monomero trianionico.

In Tabella 4.2.8.a sono riportate le principali distanze di legame del cluster [(Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>26</sub>)<sub>2</sub>Bi][NMe<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[NEt<sub>4</sub>]·4(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO.

Atomi	Distanze (Å)
Bi(1)-Rh(3)	2.6681(11)
Bi(1)-Rh(3)	2.6681(11)
Bi(1)-Rh(3)	2.6681(11)
Bi(1)-Rh(3)	2.6681(11)
Bi(2)-Rh(3)	2.9690(13)
Bi(2)-Rh(3)	2.9690(13)
Bi(2)-Rh(4)	2.7821(13)
Bi(2)-Rh(4)	2.7821(13)

Atomi	Distanze (Å)
Bi(2)-Rh(5)	2.7269(12)
Bi(2)-Rh(5)	2.7270(12)
Bi(2)-Rh(6)	2.9353(15)
Bi(2)-Rh(6)	2.9354(15)
Bi(2)-Rh(7)	2.7309(13)
Bi(2)-Rh(7)	2.7309(13)
Bi(2)-Rh(8)	2.9648(13)
Bi(2)-Rh(8)	2.9649(13)

Atomi	Distanze (Å)
Rh(3)-Rh(5)	2.8937(16)
Rh(3)-Rh(5)#3	2.9121(16)
Rh(3)-Rh(3)#3	2.965(2)
Rh(3)-Rh(7)	3.0964(17)
Rh(4)-Rh(6)	2.849(2)
Rh(4)-Rh(8)#3	2.8682(19)
Rh(4)-Rh(7)	3.034(2)
Rh(4)-Rh(5)#3	3.0395(16)
Rh(4)-Rh(6)#3	3.1039(19)
Rh(5)-Rh(3)#3	2.9121(16)
Rh(5)-Rh(7)#3	3.0247(17)

Atomi	Distanze (Å)
Rh(5)-Rh(4)#3	3.0395(16)
Rh(5)-Rh(8)	3.1590(18)
Rh(6)-Rh(8)#3	2.8045(19)
Rh(6)-Rh(7)#3	2.8997(19)
Rh(6)-Rh(4)#3	3.1039(19)
Rh(6)-Rh(6)#3	3.187(4)
Rh(7)-Rh(8)	2.8673(19)
Rh(7)-Rh(6)#3	2.8997(19)
Rh(7)-Rh(5)#3	3.0247(17)
Rh(8)-Rh(6)#3	2.8045(19)
Rh(8)-Rh(4)#3	2.8682(19)

Tabella 4.2.8.a Distanze di legame atomiche in [(Rh<sub>12</sub>Bi(CO)<sub>26</sub>)<sub>2</sub>Bi][NMe<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[NEt<sub>4</sub>]·4(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

I dati cristallografici di  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_4[\text{NEt}_4]\cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  sono indicati in Tabella 4.2.8.b.

Formula Empirica	$\text{C}_{88}\text{H}_{92}\text{Bi}_3\text{N}_5\text{O}_{56}\text{Rh}_{24}$
$F_w$	4573,6
$T$ , K	77(2)
$\lambda$ , Å	0,71073
Sistema cristallino	Tetragonale
Gruppo spaziale	$P-4n2$
$a$ , Å	17.4735(13)
$b$ , Å	17.4735(13)
$c$ , Å	22.3715(17)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	90
$\gamma$ , °	90
Volume di cella, Å <sup>3</sup>	6830.5(9)
$Z$	2
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	4,370
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	13,409
Dimensioni cristallo, mm	0,20 x 0,15 x 0,12
Riflessi raccolti/indipend.	62829 / 6016 [R(int) = 0.0643]
Indici R finali [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1312
Indici R (tutti i dati)	R1 = 0.0673, wR2 = 0.1437

Tabella 4.2.8.b Dati cristallografici di  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_4[\text{NEt}_4]\cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

## 4.2.9 Caratterizzazione spettroscopica di

### $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$

Una volta isolato il nuovo cluster  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3\cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  ho registrato il suo spettro IR, riportato in Figura 4.2.9.a, sciogliendone pochi cristalli in acetonitrile, in modo tale da avere uno spettro di riferimento. Sullo stesso campione ho effettuato anche un'analisi ESI-MS.



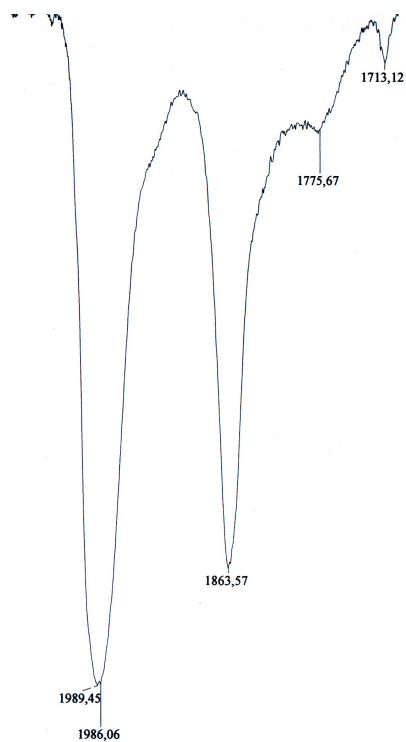


Fig.4.2.9.a Spettro IR di  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}][NMe_4]_3$  in  $CH_3CN$ .

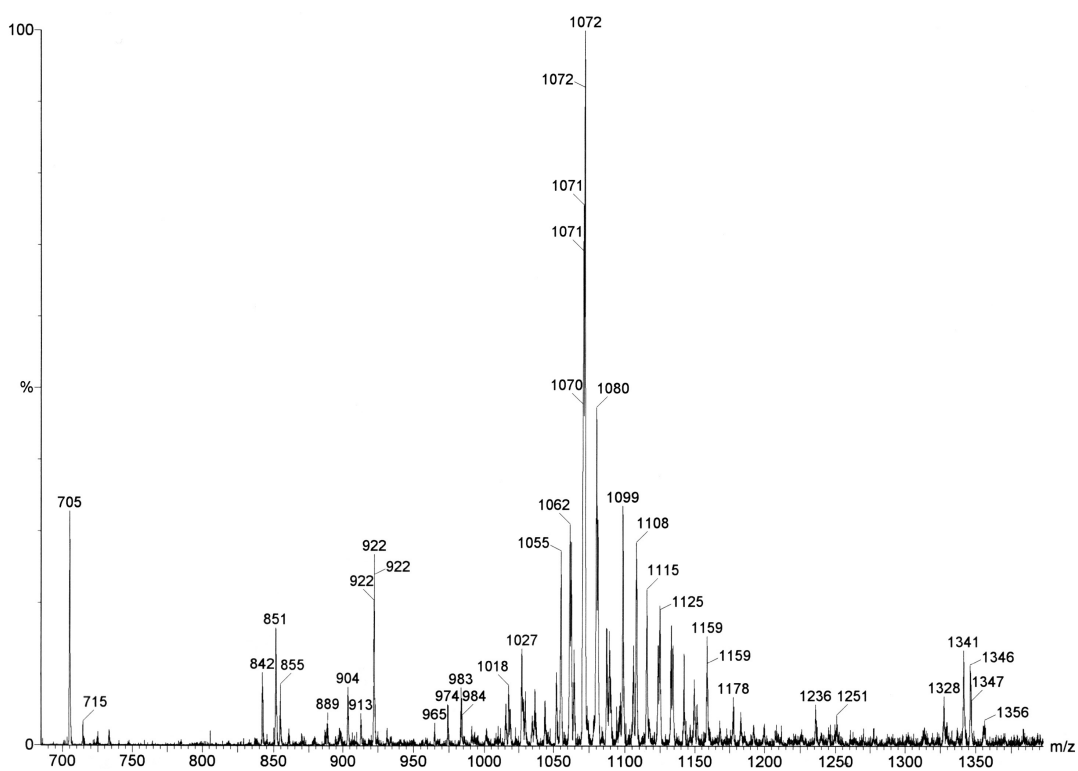


Fig. 4.2.9.b Spettro ESI-MS cristalli di  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}][NMe_4]_3$ .

Come si può notare dallo spettro ESI-MS, riportato in Figura 4.2.9.b, e dalla Tabella

4.2.9 di attribuzione dei diversi segnali m/z, sono molti gli ioni che si possono identificare e che si sono formati per frammentazione della specie molecolare originale.

Segnale (m/z)	Anione corrispondente
1566	$\{[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_2[\text{NMe}_4]\}^{2-}$
1356	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{25}]\text{Bi}\}^{2-}$
1108	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26}]\text{BiCl}_3\}^{3-}$
1080	$\{[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{21}][\text{NEt}_4]_3\}^{2-}$
1072	$\{[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_3\}^{3-}$
1062	$\{[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{26}][\text{NEt}_4]_3\}^{3-}$
1055	$\{[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{25}][\text{NEt}_4]_3\}^{3-}$
922	$[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{25}]^{3-}$
904	$[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{23}]^{3-}$
851	$[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_2(\text{CO})_{25}]^{3-}$
842	$[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_2(\text{CO})_{24}]^{3-}$
715	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{25}]^{3-}$
705	$[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{24}]^{3-}$

Tabella 4.2.9 Interpretazione picchi ESI-MS  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3$ .

## 4.2.10 Caratterizzazione strutturale di

### $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$

La struttura molecolare di  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ , determinata tramite diffrazione a raggi X, è riportata in Figura 4.2.10.a. La geometria dello scheletro metallico è composta da un cuore icosaedrico di Rh centrato da un atomo di Bi, bicappato lateralmente da due frammenti Bi-Rh. Il cluster è stabilizzato da ventisette leganti carbonilici, di cui dodici terminali e quindici a ponte doppio. La struttura non è simmetrica, anzi l'unità indipendente della cella unitaria è costituita da ben due interi cluster  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$  (v. Figura 4.2.10.b).

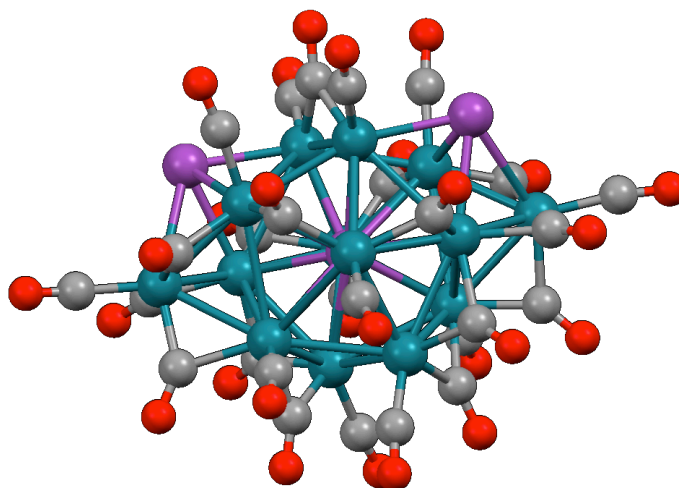


Fig. 4.2.10.a Struttura molecolare di  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}]^{3-}$

La peculiarità di questo composto allo stato solido è costituita da un legame incipiente Bi-Bi intermolecolare, più specificatamente tra Bi(3) e Bi(22), che distano  $3,591(2) \text{ \AA}$ . Come distanza di legame è piuttosto lunga, in letteratura i valori più ricorrenti sono di circa  $3,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ,<sup>[27]</sup> ma è significativamente inferiore a quella di Van der Waals che è di poco superiore a  $4 \text{ \AA}$ . Il motivo dell'allungamento della distanza di legame Bi-Bi risiede probabilmente nell'ingombro sterico dei leganti carbonilici attorno a ciascuno di questi due atomi, che non ne permettono un ulteriore avvicinamento. Gli atomi di ossigeno in prossimità di Bi(3) e Bi(22) sono, infatti, già a distanze interatomiche di Van der Waals, quindi alle minime consentite. La seconda distanza intermolecolare Bi(2)-Bi(28) è pari a  $3,774 \text{ \AA}$ . Considerando entrambe le distanze Bi-Bi come rappresentative di deboli interazioni metalliche, il cluster  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}]^{3-}$  forma allo stato solido catene infinite lungo l'asse *c*, come illustrato in Figura 4.2.10.c.

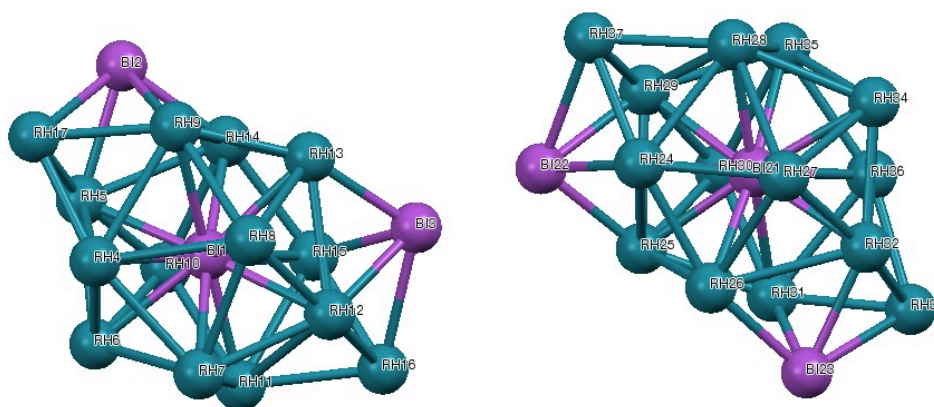


Fig. 4.2.10.b Scheletro metallico delle due molecole indipendenti di  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}]^{3-}$

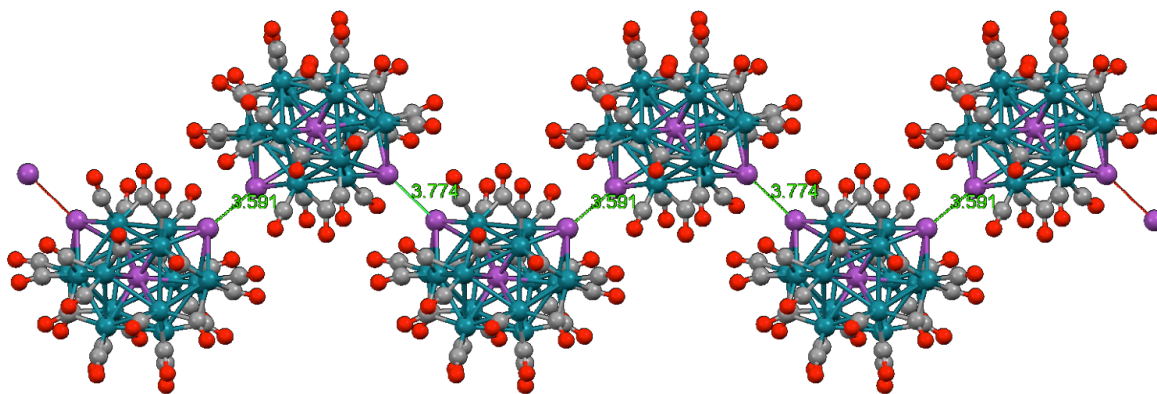


Fig. 4.2.10.c Impaccamento cristallino del cluster  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}]^{3-}$  lungo l'asse  $c$ .

In Tabella 4.2.10.a sono riportate le principali distanze interatomiche nella struttura di  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}][NMe_4]_3 \cdot 3CH_3CN$  per entrambi gli anioni indipendenti.

Atomi	Distanze (Å)
Bi(1)-Rh(14)	2.781(3)
Bi(1)-Rh(13)	2.812(4)
Bi(1)-Rh(7)	2.830(3)
Bi(1)-Rh(12)	2.833(3)
Bi(1)-Rh(6)	2.844(4)
Bi(1)-Rh(5)	2.849(3)
Bi(1)-Rh(4)	2.863(3)
Bi(1)-Rh(11)	2.868(4)
Bi(1)-Rh(8)	2.895(3)
Bi(1)-Rh(10)	2.899(4)
Bi(1)-Rh(9)	2.976(3)

Atomi	Distanze (Å)
Bi(1)-Rh(15)	3.009(4)
Bi(2)-Rh(14)	2.657(3)
Bi(2)-Rh(5)	2.744(4)
Bi(2)-Rh(9)	2.769(4)
Bi(2)-Rh(17)	2.965(4)
Bi(3)-Rh(13)	2.656(3)
Bi(3)-Rh(12)	2.740(3)
Bi(3)-Rh(15)	2.774(4)
Bi(3)-Rh(16)	2.972(4)
Bi(3)-Bi(22)	3.591(2)

Atomi	Distanze (Å)
Rh(4)-Rh(17)	2.778(5)
Rh(4)-Rh(6)	2.876(4)
Rh(4)-Rh(7)	2.998(5)
Rh(4)-Rh(9)	3.077(5)
Rh(4)-Rh(5)	3.093(4)
Rh(4)-Rh(8)	3.177(5)
Rh(5)-Rh(17)	2.693(5)
Rh(5)-Rh(10)	2.757(5)
Rh(5)-Rh(6)	2.859(5)
Rh(5)-Rh(14)	3.110(5)
Rh(6)-Rh(7)	2.997(4)
Rh(6)-Rh(11)	2.999(5)
Rh(6)-Rh(10)	3.028(5)
Rh(7)-Rh(12)	2.857(5)
Rh(7)-Rh(11)	2.872(4)
Rh(7)-Rh(8)	3.022(5)

Atomi	Distanze (Å)
Rh(8)-Rh(12)	2.754(4)
Rh(8)-Rh(9)	2.938(4)
Rh(8)-Rh(13)	2.941(4)
Rh(9)-Rh(17)	2.770(5)
Rh(9)-Rh(13)	2.827(4)
Rh(10)-Rh(15)	2.936(5)
Rh(10)-Rh(14)	2.949(5)
Rh(10)-Rh(11)	3.165(5)
Rh(11)-Rh(16)	2.798(5)
Rh(11)-Rh(15)	3.088(5)
Rh(11)-Rh(12)	3.090(4)
Rh(12)-Rh(16)	2.689(4)
Rh(12)-Rh(13)	3.117(4)
Rh(13)-Rh(14)	2.780(4)
Rh(14)-Rh(15)	2.852(4)
Rh(15)-Rh(16)	2.763(5)

Atomi	Distanze (Å)
Bi(21)-Rh(25)	2.774(4)
Bi(21)-Rh(26)	2.814(3)
Bi(21)-Rh(28)	2.832(3)
Bi(21)-Rh(34)	2.835(3)
Bi(21)-Rh(32)	2.840(3)
Bi(21)-Rh(36)	2.841(3)
Bi(21)-Rh(35)	2.851(3)
Bi(21)-Rh(29)	2.859(3)
Bi(21)-Rh(27)	2.898(3)
Bi(21)-Rh(30)	2.898(3)

Atomi	Distanze (Å)
Bi(21)-Rh(31)	2.989(4)
Bi(21)-Rh(24)	2.998(3)
Bi(22)-Rh(25)	2.646(3)
Bi(22)-Rh(29)	2.756(4)
Bi(22)-Rh(24)	2.772(3)
Bi(22)-Rh(37)	2.957(4)
Bi(23)-Rh(26)	2.658(3)
Bi(23)-Rh(32)	2.752(4)
Bi(23)-Rh(31)	2.782(4)
Bi(23)-Rh(33)	2.925(4)

Atomi	Distanze (Å)
Rh(24)-Rh(37)	2.776(4)
Rh(24)-Rh(26)	2.847(4)
Rh(24)-Rh(27)	2.932(4)
Rh(24)-Rh(28)	3.037(5)
Rh(25)-Rh(26)	2.785(4)
Rh(25)-Rh(31)	2.843(4)
Rh(25)-Rh(30)	2.932(5)
Rh(25)-Rh(29)	3.102(5)
Rh(26)-Rh(27)	2.946(5)
Rh(26)-Rh(32)	3.139(4)
Rh(27)-Rh(32)	2.762(4)
Rh(27)-Rh(34)	3.037(4)
Rh(27)-Rh(28)	3.153(4)
Rh(28)-Rh(37)	2.788(5)
Rh(28)-Rh(35)	2.863(4)
Rh(28)-Rh(34)	3.002(4)

Atomi	Distanze (Å)
Rh(28)-Rh(29)	3.054(4)
Rh(29)-Rh(37)	2.677(4)
Rh(29)-Rh(30)	2.762(4)
Rh(29)-Rh(35)	2.862(5)
Rh(30)-Rh(31)	2.902(5)
Rh(30)-Rh(35)	3.043(5)
Rh(30)-Rh(36)	3.171(5)
Rh(31)-Rh(33)	2.758(5)
Rh(31)-Rh(36)	3.055(5)
Rh(32)-Rh(33)	2.677(4)
Rh(32)-Rh(34)	2.851(4)
Rh(32)-Rh(36)	3.071(4)
Rh(33)-Rh(36)	2.777(4)
Rh(34)-Rh(36)	2.859(4)
Rh(34)-Rh(35)	2.992(4)
Rh(35)-Rh(36)	3.008(4)

Tabella 4.2.10.a Distanze atomiche di legame in  $[Rh_{14}Bi_3(CO)_{27}][NMe_4]_3 \cdot 3CH_3CN$ .

La distanza media di legame Bi-Rh nella gabbia icosaedrica è pari a 2,872 Å per il primo anione e 2,869 Å per il secondo, molto simili alle analoghe distanze viste in precedenza. Leggermente più corte sono invece le distanze medie di legame Rh-Bi periferiche: 2,784 e 2,786 Å per Bi(2)-Rh e Bi(3)-Rh, rispettivamente, nel primo anione, 2,783 e 2,779 Å per Bi(22)-Rh e Bi(23)-Rh, rispettivamente, nel secondo. In ogni caso, queste distanze di legame sono considerevolmente più lunghe di quella tra gli atomi di rodio delle gabbie icosaedriche nel dimero  $[(Rh_{12}Bi(CO)_{26})_2Bi]^{5-}$  e lo ione  $Bi^+$  a ponte tra le due. Il motivo, come già accennato, è molto probabilmente da ricercarsi nella più forte interazione metallica con carattere anche parzialmente ionico tra lo ione  $Bi^+$  e i frammenti icosaedrici carichi negativamente.

Per quanto riguarda i legami Rh-Rh, questi sono lunghi in media 2,927 e 2,921 Å nel primo e nel secondo anione, rispettivamente, significativamente più corti delle

interazioni Rh-Rh viste nei cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  e  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$ , evidenziando una struttura generalmente più compatta.

In Tabella 4.2.10.b sono riportati i dati cristallografici di  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ .

Formula Empirica	$\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{Bi}_3\text{N}_6\text{O}_{27}\text{Rh}_{14}$
$F_w$	3169.55
$T$ , K	77(2)
$\lambda$ , Å	0.71073
Sistema cristallino	Ortorombico
Gruppo spaziale	$Pna2_1$
$a$ , Å	38.119(5)
$b$ , Å	16.966(2)
$c$ , Å	22.150(3)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	90
$\gamma$ , °	90
Volume di cella, Å <sup>3</sup>	14325(3)
$Z$	8
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	2.939
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	10.544
Dimensioni cristallo, mm	20 x 15 x 12
Riflessi raccolti/indipend.	133634 / 25205 [R(int) = 0.2696]
Indici R finali [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0768, wR2 = 0.1239
Indici R (tutti i dati)	R1 = 0.2095, wR2 = 0.1698

Tabella 4.2.10.b Dati cristallografici di  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ .



## 5. CONCLUSIONI

Per quanto riguarda la prima parte del mio lavoro di tesi, come prima cosa posso dire di essere riuscito ad ottenere le specie insature  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$  e  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  utilizzando una nuova procedura mai usata fino ad oggi, cioè utilizzando le microonde. Va però fatto notare che anche con questa procedura, così come in quella classica, l'isolamento dell'intermedio  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{26}]^{4-}$  rimane un punto critico.

In seconda istanza l'investigazione della reazione di idrogenazione del cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  mi ha permesso di ottenere un'unica nuova specie, probabilmente del tipo  $[\text{H}_2\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{24}]^{4-}$ , caratterizzata spettroscopicamente via IR. Saranno necessari ulteriori studi per una sua caratterizzazione completa, anche strutturale.

Infine ho utilizzato la nuova specie idrogenata, insieme a quelle derivanti dal congenero  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$ , come catalizzatori nella reazione di idrogenazione di stirene ad etilbenzene. Le prove catalitiche mi hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

a)  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4-}$  non è stabile durante la reazione di idrogenazione di stirene ad etilbenzene condotta in atmosfera di  $\text{H}_2$  e si trasforma in  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ ;

b) Il cluster  $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$  è attivo in catalisi e, sotto  $\text{H}_2$ , in soluzione di  $\text{CH}_3\text{CN}$ , converte completamente lo stirene in etilbenzene in pochi minuti;

c)  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27/25-x}\text{H}_y]^{4-}$  non è stabile durante la reazione di idrogenazione di stirene ad etilbenzene neanche quando questa viene condotta in atmosfera di  $\text{CO}/\text{H}_2$ , e si trasforma in un nuovo prodotto, incognito;

d) Al momento non mi è stato possibile capire se l'attività catalitica in atmosfera di  $\text{CO}/\text{H}_2$  sia da attribuirsi a  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27-x}\text{H}_y]^{4-}$  o al suo prodotto di trasformazione. In ogni caso questa attività è piuttosto ridotta.

Per quanto riguarda invece la seconda parte del mio lavoro, come prima cosa sono riuscito a sintetizzare e caratterizzare, sia spettroscopicamente che strutturalmente, tre nuovi cluster carbonilici eterometallici di Rh-Bi.

Il primo,  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , l'ho ottenuto seguendo la procedura di sintesi dell'analogo  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^{4-}$  cioè a partire dal cluster preformato  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$  con  $\text{BiCl}_3$ . Sono



riuscito a mettere a punto una sintesi riproducibile che permette di isolare anche in forma cristallina il nuovo cluster sia come sale di  $[\text{NMe}_4]^+$  che di  $[\text{NEt}_4]^+$ . Con questo nuovo cluster si amplia la famiglia di cluster bimetallici icosaedrici già presenti in letteratura.

Avendo a disposizione buone quantità di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  ne ho studiato la reattività chimica sottoponendolo a diverse reazioni. In una di queste, cioè nella reazione con  $\text{BiCl}_3$  in atmosfera di  $\text{CO}$ , sono riuscito ad isolare e caratterizzare sia spettroscopicamente che strutturalmente le altre due nuove specie molecolari, cioè  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$  e  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$ .

La prima è un dimero costituito da due unità icosaedriche  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2]$  legate insieme da un Bi in stato di ossidazione +1, esempio molto raro in letteratura almeno nella chimica molecolare. La seconda specie è costituita da un cuore icosaedrico  $\text{Rh}_{12}\text{Bi}$  sulla cui superficie, oltre ai leganti carbonilici, sono coordinati due frammenti  $\text{RhBi}$ . La peculiarità di questo sistema è l'incipiente legame Bi-Bi intermolecolare che si instaura tra gli atomi di Bi esterni di ciascun cluster.

Ho eseguito anche altre due prove di reattività sul cluster  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ , per esempio quella con le microonde e quella con  $\text{HCl}$ . Entrambe hanno portato a individuare tramite spettroscopia IR due nuove specie, che purtroppo non sono riuscito a caratterizzare strutturalmente. Queste due reazioni sicuramente possono rappresentare un punto di partenza per lavori futuri che vedono coinvolti cluster eterometallici di Rh e la loro reattività.

# 6. PARTE SPERIMENTALE

## 6.1. Premessa

Data l'instabilità all'aria di tutti i cluster carbonilici utilizzati e sintetizzati, dove non diversamente specificato, ho condotto le reazioni utilizzando la tecnica Schlenk in atmosfera inerte di N<sub>2</sub>. I solventi impiegati sono stati anidrificati secondo le classiche procedure e degasati o distillati prima dell'uso.

Gli spettri IR sono stati registrati con un interferometro FT-IR Perkin Elmer SpectrumOne con risoluzione di 1 cm<sup>-1</sup>, utilizzando celle a CaF<sub>2</sub> dello spessore di 1 mm.

Per le reazioni con microonde è stato utilizzato il reattore CEM Discover System, monomodale, alla frequenza di 2450 MHz.

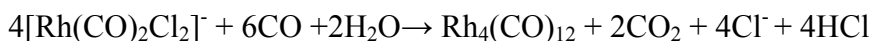
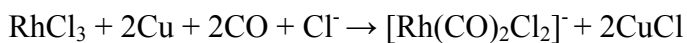
Gli spettri ESI-MS sono stati registrati con lo strumento Waters Micromass ZQ 4000. Le condizioni strumentali utilizzate sono le seguenti: voltaggio del capillare della sonda ES 2,56 kV, potenziale di cono 10 V, flusso di gas spray (N<sub>2</sub>) 250 L h<sup>-1</sup>, flusso gas in controcorrente assente,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

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

Infine per le prove cromatografiche è stato utilizzato un Gas Cromatografo Agilent Technologies 7890° GC System con montata una colonna non polare (30m, 0.320mm, 0.25μm).

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

Si ottiene dalla reazione:



In un pallone a due colli da  $2 \text{ dm}^3$  si sciolgono 5 g di  $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Rh al 43,16 % in peso) in  $1 \text{ dm}^3$  di acqua. Dopo aver degasato la soluzione e averla posta in atmosfera di CO si aggiungono 4,20 g di polvere di Cu e 4 g di NaCl, entrambi in eccesso rispetto alle quantità stechiometriche. La reazione ha inizio e deve essere mantenuta sotto costante e vigorosa agitazione, in pressione di CO, per almeno 12 ore. Trascorso questo tempo si aggiungono  $10 \text{ cm}^3$  di una soluzione 1 M di citrato-bisodico per tamponare il pH a circa 4. La reazione deve procedere per altre 24 ore ininterrottamente, compresa la notte. Una volta conclusa, si filtra la miscela di reazione, si lava  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  ottenuto con 3 aliquote da  $50 \text{ cm}^3$  di acqua, si asciuga sotto vuoto e infine si estrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Una volta asciugato il prodotto si presenta di colore rosso-arancione e viene conservato in atmosfera di CO. Le rese in Rh sono comprese tra 86 e 99%. Il suo spettro IR registrato in n-esano è riportato in Figura 6.2.a.

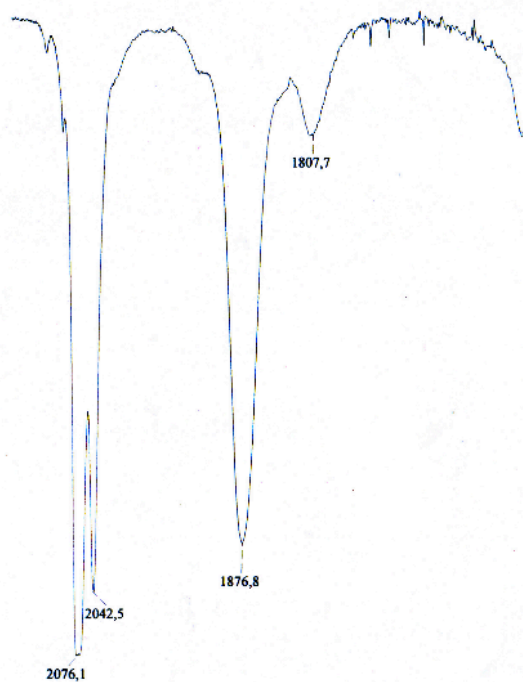


Fig. 6.2.a Spettro IR di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  in n-esano.

La struttura di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ , mostrata in Figura 6.2.b, è costituita da un tetraedro di atomi di Rh stabilizzato da 12 leganti CO. Per cluster di queste dimensioni si può notare come la regola dei diciotto elettroni sia ancora rispettata.

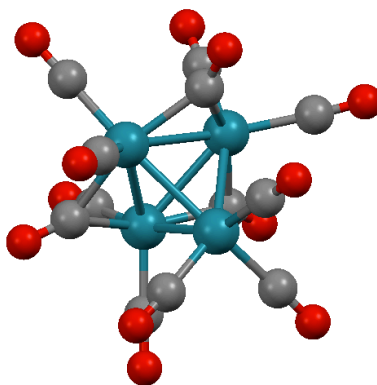


Figura 6.2.b Struttura molecolare di  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$

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

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



In uno Schlenk contenente 20 cm<sup>3</sup> di MeOH, saturo di CO, si è aggiunto  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$  che rimane in sospensione. Si è addizionato KOH in rapporti stechiometrici OH<sup>-</sup>:Rh<sub>4</sub> pari a 30 a 1, sotto vigorosa agitazione. Trascorse 24 h, si è filtrata la soluzione verde scuro e si è precipitato il cluster per aggiunta del catione desiderato (TEA<sup>+</sup>, TPA<sup>+</sup>, TBA<sup>+</sup>, TMBA<sup>+</sup>, ecc.) sciolto in H<sub>2</sub>O. Si è filtrato nuovamente e asciugato sotto vuoto.

Il composto si presenta come polvere di un intenso color verde scuro, e come sale di tetraalchilammonio risulta solubile in tutti i solventi in uso. Viene conservato in solido in atmosfera di CO. Il suo spettro IR registrato in CH<sub>3</sub>CN è illustrato in Figura 6.3.a

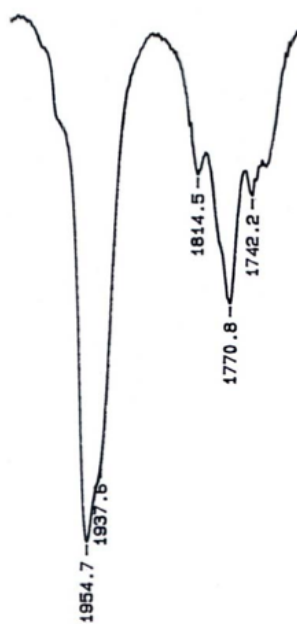


Fig. 6.3.a Spettro IR di  $[Rh_7(CO)_{16}]^{3+}$  in acetonitrile.

La sua struttura molecolare, illustrata in Figura 6.3.b, è costituita da un frammento ottaedrico  $Rh_6$  cappato su una faccia da un settimo atomo di rodio.

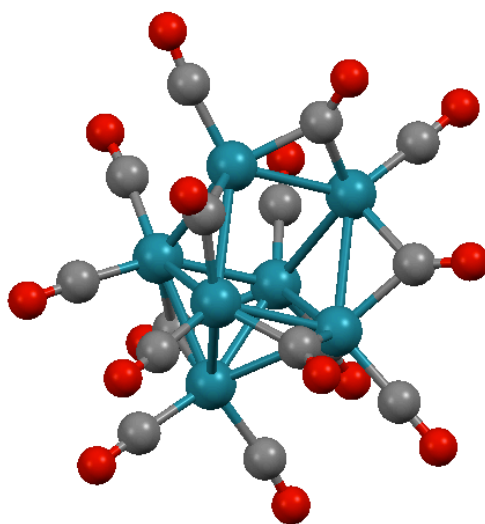
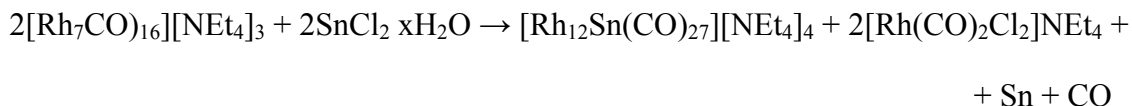


Fig. 6.3.b Spettro IR di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}]^{4+}$  in acetonitrile.

## 6.4. Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$

Si ottiene dalla reazione:



A una soluzione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  si è aggiunta una soluzione di  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disciolto nello stesso solvente, a goccia a goccia sotto vigorosa agitazione e flusso di azoto, in rapporti stechiometrici  $\text{Rh}_7:\text{Sn}$  pari a 4:3. Dopo 4 giorni di costante agitazione la soluzione marrone si è filtrata e lavata con acqua, etanolo, THF e metanolo (per eliminare  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]\text{NEt}_4$ ), quindi  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$  è stato estratto con acetone. Nel caso il cluster venga sintetizzato con un catione differente, come tetrabutylammonio, che provoca una diversa solubilità del sale, l'estrazione finale viene effettuata con  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Il suo spettro IR registrato in acetonitrile è riportato in Figura 6.4.

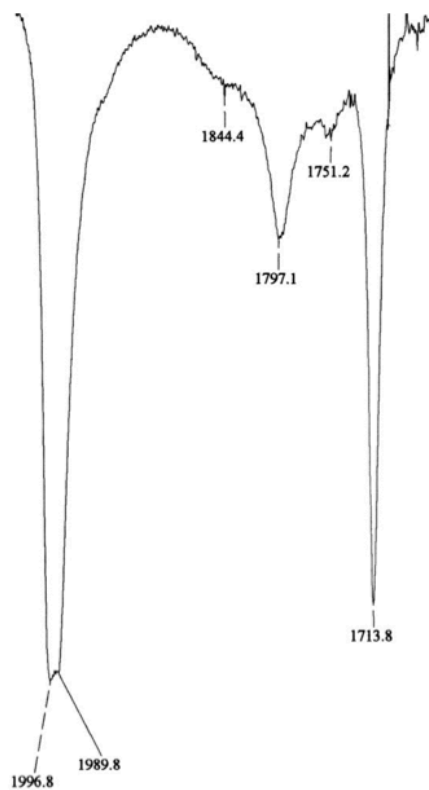
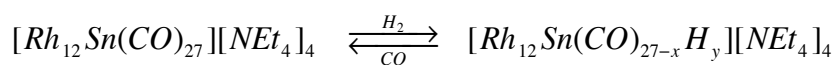


Fig. 6.4 Spettro IR di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}]^+$  in acetonitrile.

## 6.5. Reazione di idrogenazione di $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}][NEt_4]_4$

La reazione di idrogenazione può essere scritta come:



Una soluzione di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}][NEt_4]_4$  in acetonitrile viene posta sotto flusso di  $H_2$  e sotto vigorosa agitazione. Per tempi diversi di reazione si ottengono prodotti diversi (come si vede dalla Figura 6.5), difficilmente riproducibili. Questo molto probabilmente perché la reazione porta a differenti specie in equilibrio tra loro. La miscela di reazione viene cristallizzata tal quale per lenta diffusione con etere diisopropilico preceduto da un piccolo strato di esano.

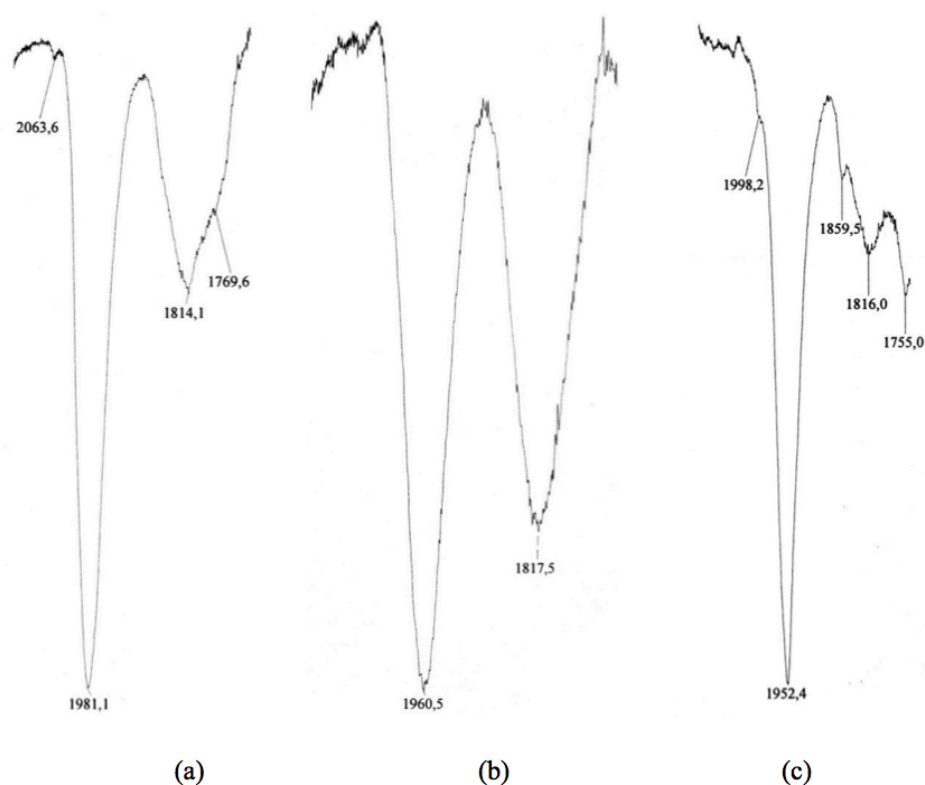


Fig. 6.5 Spettro IR di  $[Rh_{12}Sn(CO)_{27}][NEt_4]_4$  in acetonitrile sotto  $H_2$  dopo: (a) 7; (b) 24; (48) ore.

## 6.6. Reazione di idrogenazione di $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}][\text{NEt}_4]_4$

Una volta ottenuta una soluzione di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}][\text{NEt}_4]_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  dalla degradazione termica di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$ , si pone sotto flusso di  $\text{H}_2$  e vigorosa agitazione. Come mostrato in Figura 6.6, dopo circa 1.5 ore di flusso di idrogeno, viene raggiunto sempre il medesimo prodotto; a differenza dell'idrogenazione di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{27}][\text{NEt}_4]_4$  la quale porta a una miscela di prodotti in equilibrio.

Si procede alla cristallizzazione per lenta diffusione della soluzione con esano e etere diisopropilico.

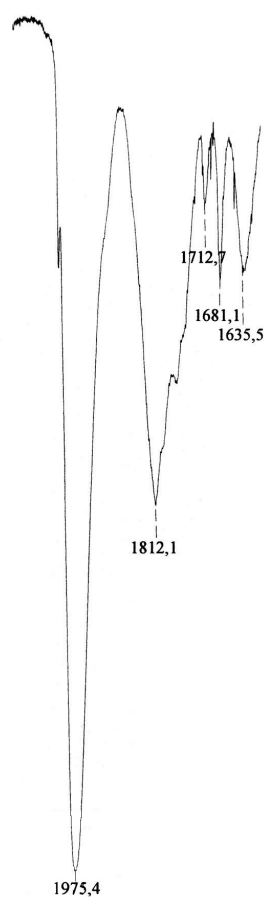
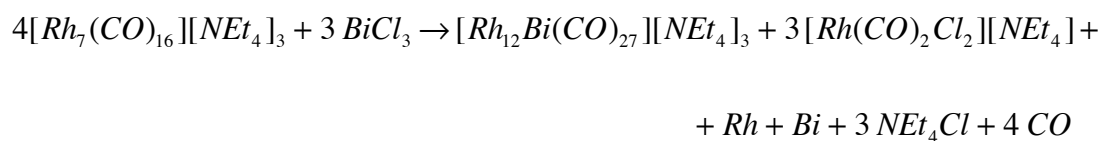


Fig. 6.6 Spettro IR di  $[\text{Rh}_{12}\text{Sn}(\text{CO})_{25}][\text{NEt}_4]_4$  in acetonitrile sotto  $\text{H}_2$ .



## 6.7. Sintesi di $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$

La reazione di sintesi è:



A una soluzione di  $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}][\text{NEt}_4]_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  si è aggiunta una soluzione di  $\text{BiCl}_3$  disciolta nello stesso solvente, sotto vigorosa agitazione e flusso di azoto in rapporti stechiometrici  $\text{Rh}_7:\text{Bi}$  1:1. Si segue il decorso della reazione via IR e una volta raggiunte le frequenze caratteristiche del prodotto si filtra e dopo aver seccato in vuoto si procede con le estrazioni successive con diversi solventi: acqua, etanolo, THF e si estrae il prodotto in acetone e/o acetonitrile, in base alla solubilità del catione. In Figura 6.7 è riportato lo spettro IR in acetone.

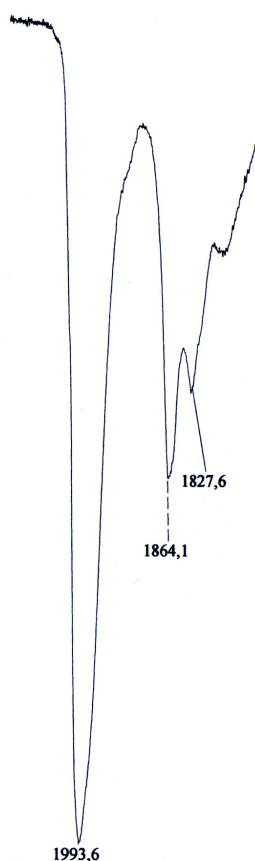


Fig. 6.7 Spettro IR di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3$  in acetone.

## 6.8. Sintesi di $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}]^{5-}$ e $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}]^{3-}$

Ad una soluzione di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dopo averla degasata e messa in atmosfera di CO, si aggiunge a goccia a goccia e sotto vigorosa agitazione una soluzione di  $\text{BiCl}_3$ . Tale soluzione è preparata sciogliendo il sale  $\text{BiCl}_3$  in 8-10  $\text{cm}^3$  di acetonitrile, in quantità tale da avere un rapporto stechiometrico  $\text{Rh}_{12} : \text{BiCl}_3$  circa 1:1.

La reazione viene controllata costantemente tramite spettroscopia IR e le aggiunte vengono cessate quando i picchi caratteristici di  $[\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  vengono sostituiti da quelli del nuovo prodotto ( $\nu_{\text{CO}}$  2008,9(s), 1828,7(m)  $\text{cm}^{-1}$ ). Terminata la reazione la soluzione viene tirata a secco in vuoto e successivamente si procede con le estrazioni con vari solventi.

Il lavaggio in THF permette di estrarre il cluster  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  ma anche parte del prodotto che si estrae successivamente in acetone. Con acetone viene estratto il cluster di  $[(\text{Rh}_{12}\text{Bi}(\text{CO})_{26})_2\text{Bi}][\text{NMe}_4]_5$ , mentre in acetonitrile si ottiene  $[\text{Rh}_{14}\text{Bi}_3(\text{CO})_{27}][\text{NMe}_4]_3$ .



# BIBLIOGRAFIA

---

- [1] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 416.
- [2] B. K. Teo, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1251.
- [3] G. Longoni, C. Femoni, M. C. Iapalucci, and P. Zanello, Metal Clusters in Chemistry, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby Eds., Wiley-VCH, Vol.2, 1999, 1137-1158.
- [4] P. Chini, S. Martinengo, G. Giordano, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, 102, 330.
- [5] D. S. Dolzhenkov, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, C. Femoni, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11214-11216.
- [6] F. Calderoni, F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2225-2226.
- [7] A. Bernardi, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, S. Fedi, P. Zanello, *Europ. Journ. Inorg. Chem.* **2010**, 4831 - 4842.
- [8] D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 321-328.
- [9] A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Bernasconi, L. Noziglia, V. G. Albano, M. Monari, C. Castellari, *Organomet.* **2000**, 19, 5149
- [10] Fumagalli, S. Martinengo, G. Bernasconi, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1450.
- [11] Jose L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, R. C. Schoening *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 129-136; J. L. Vidal, W. E. Walker, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 238.
- [12] J. L. Vidal, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 243.
- [13] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, B. T. Heaton, J. A. Iggo, *Dalton Trans.* **2007**, 35, 3914-3923.
- [14] J. L. Vidal, J. M. Troup, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 351-363.
- [15] S. Martinengo, P. Chini, *Gazz. Chimica Italiana* **1972**, 102, 344.
- [16] J.-F. Halet, D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 87; K.

- 
- Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [17] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, B. T. Heaton, J. A. Iggo, P. Zanello, S. Fedi, M. V. Garland, C. Li, *Dalton Trans.* **2009**, 2217.
- [18] Silvia Ali, "Studio della reattività di cluster carbonilici icosaedrici di Rh-Sn", Tesi Triennale, Marzo **2013**.
- [19] B. T. Heaton, G. Longoni et al., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, *12*, 786.
- [20] P. D. Mlynek, L. F. Dahl, *Organometallics* **1997**, *16*, 1655-1667.
- [21] V. G. Albano, F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593*, 325-334; V. G. Albano, F. Demartin, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 497-502.
- [22] R. D. Adams, F. A. Cotton in "Catalysis by Di- and Polynuclear metal cluster complexes, Wiley-VCH Ed., 1998.
- [23] E. Bayram, J. C. Linehan, J. L. Fulton, J. A. S. Roberts, N. K. Szymczak, T. D. Smurthwaite, S. Ozkar, M. Balasubramanian, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18889-18902.
- [24] K. H. Whitmire, I. Craig, B. Lagrone, A. L. Rheingo, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2472-2474.
- [25] C. M. Hay, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. J. Whitton *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2091-2097.
- [26] H. G. Ang, C. M. Hay, B. F.G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. J. Whitton, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, C5-C11.
- [27] B. Zouchoune, F. Ogliaro, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. R. Eveland, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 865-875.
- [28] J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7885-7893.
- [29] P. D. Mlynek, L. F. Dahl *Organometallics* **1997**, *16*, 1655-1667.
- [30] D. Collini, F. Fabrizi De Biani, S. Fedi, C. Femoni, F. Kaswalder, M. C. Iapalucci, G. Longoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7971-7981.
- [31] N. J. Bjerrum, C. R. Boston, G. P. Smith, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1162-1172.