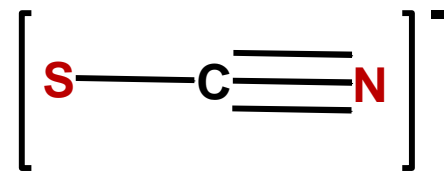
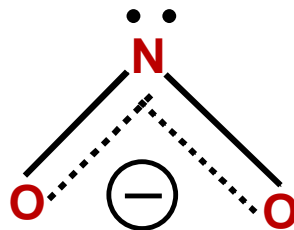
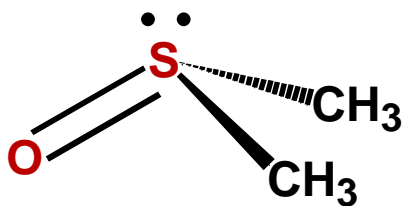


## ESPERIENZA 2

Sintesi di complessi di metalli di transizione con dimetil solfossido e con lo ione nitrito: esempi di **leganti ambidentati**

Def.: si definiscono **ambidentati** quei leganti che presentano **due atomi potenzialmente donatori**.

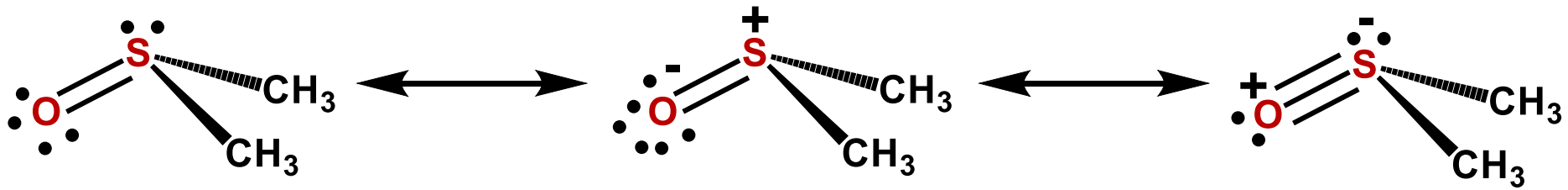


Fattori **elettronici** o **sterici** o **entrambi** indirizzano la coordinazione attraverso uno dei due atomi donatori.

Si possono fare delle previsioni sull'atomo donatore utilizzando la teoria **HARD and SOFT, ACIDS and BASES**.

Spettroscopia **IR** allo stato **solido**, **UV-Vis.** ed **<sup>1</sup>H NMR** in **soluzione** sono diagnostiche per riconoscere il modo di legame dei leganti ambidentati.

## Il dimetil solfossido

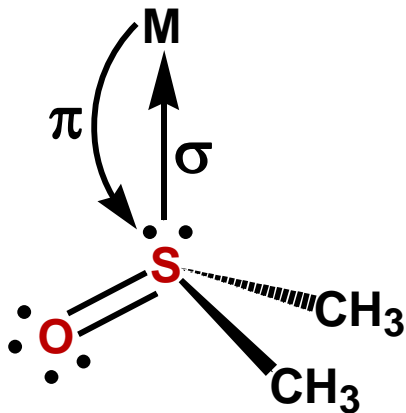


La frequenza IR ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu = 1/(2\pi c) \sqrt{k/\mu}$

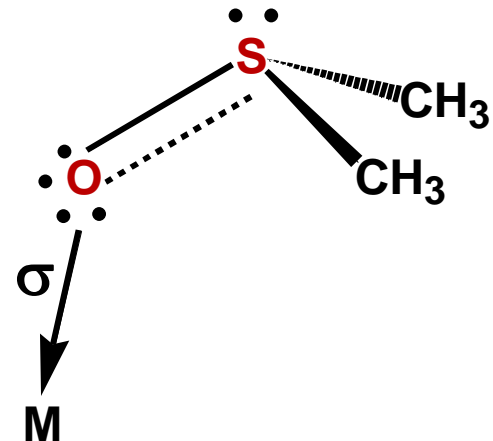
La massa ridotta  $\mu$   $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

La costante di forza  $k$  è correlata con l'ordine di legame

Coordinazione via **S**



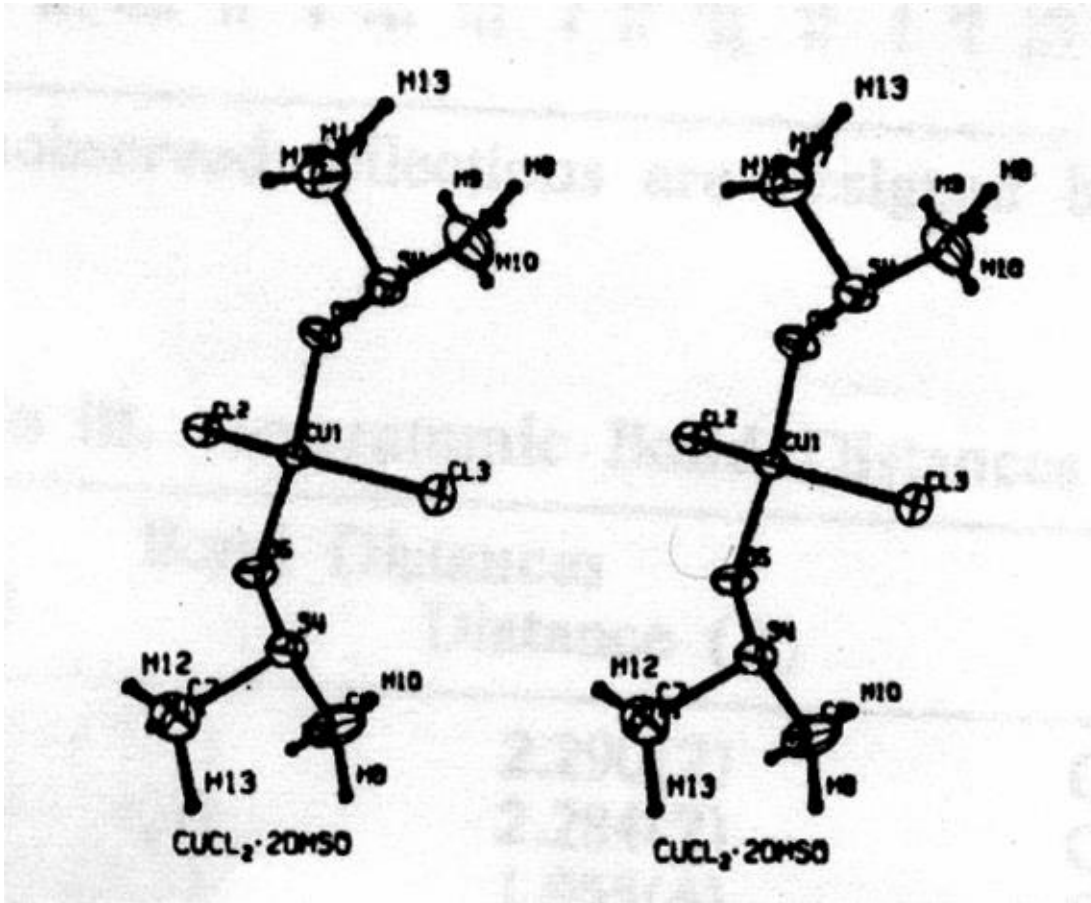
Coordinazione via **O**



## Bande IR di stretching del legame S=O

	$\nu_{\text{S=O}}$ (cm <sup>-1</sup> )	
DMSO	1020	
[CuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ]	918	DMSO O-legato
<i>cis</i> -[PdCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ]	1114	DMSO S-legato
<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>4</sub> ]	1122, 1110, 1095 921	DMSO S-legati DMSO O-legato

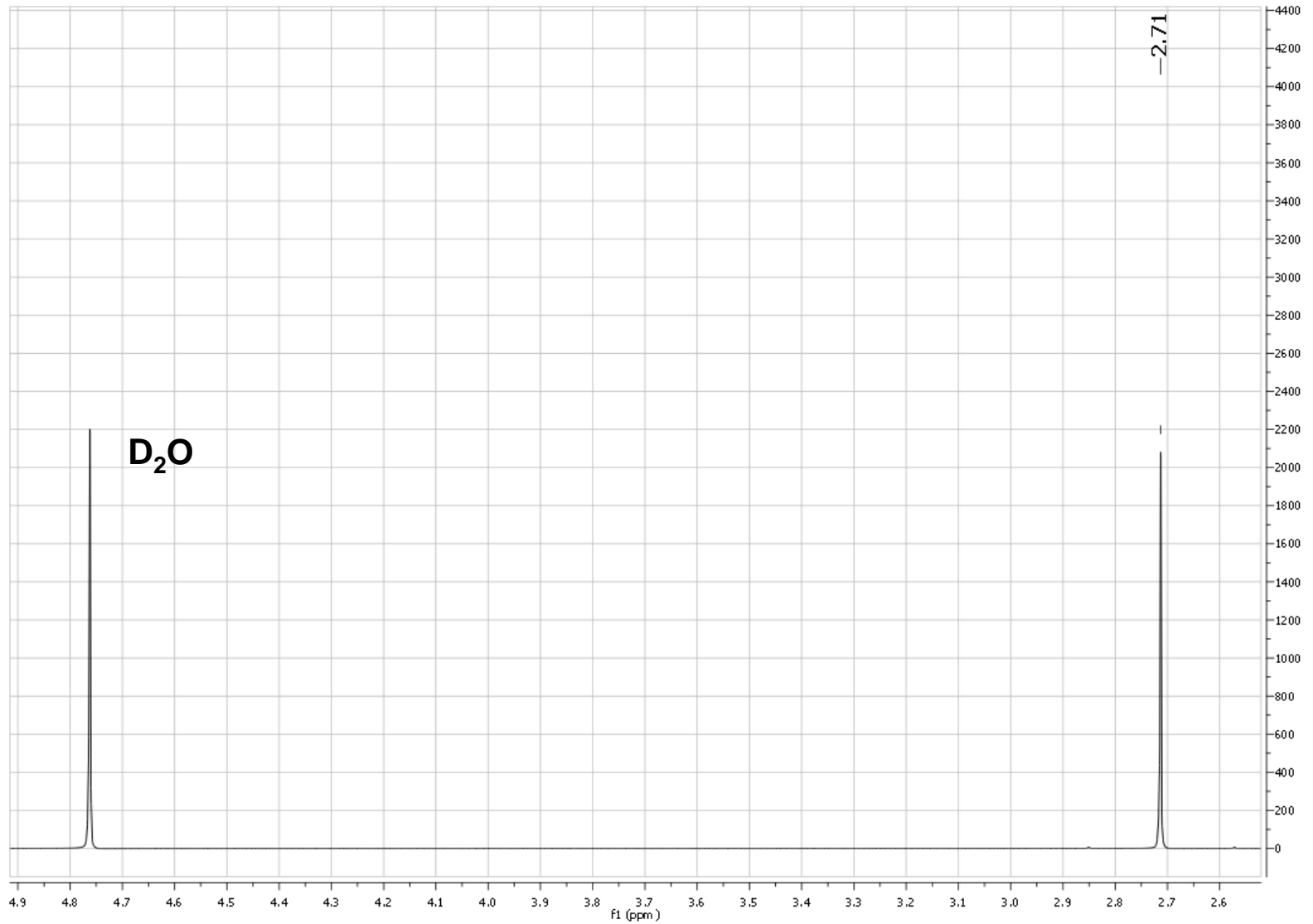
# Struttura ai Raggi X di $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]$



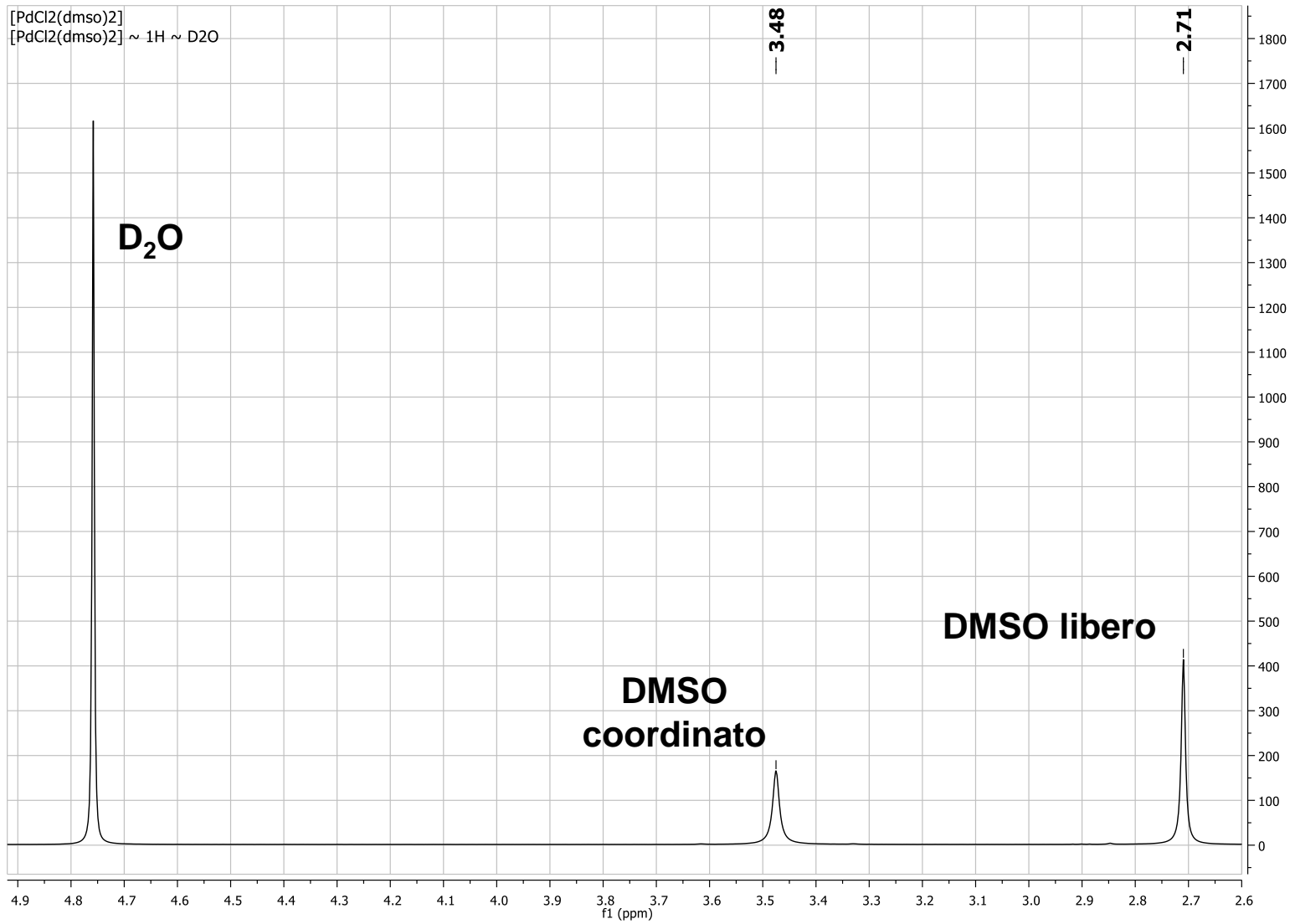
Geometria a sella,  $d^9$

Angolo di legame  
**Cl-Cu-Cl 146°**

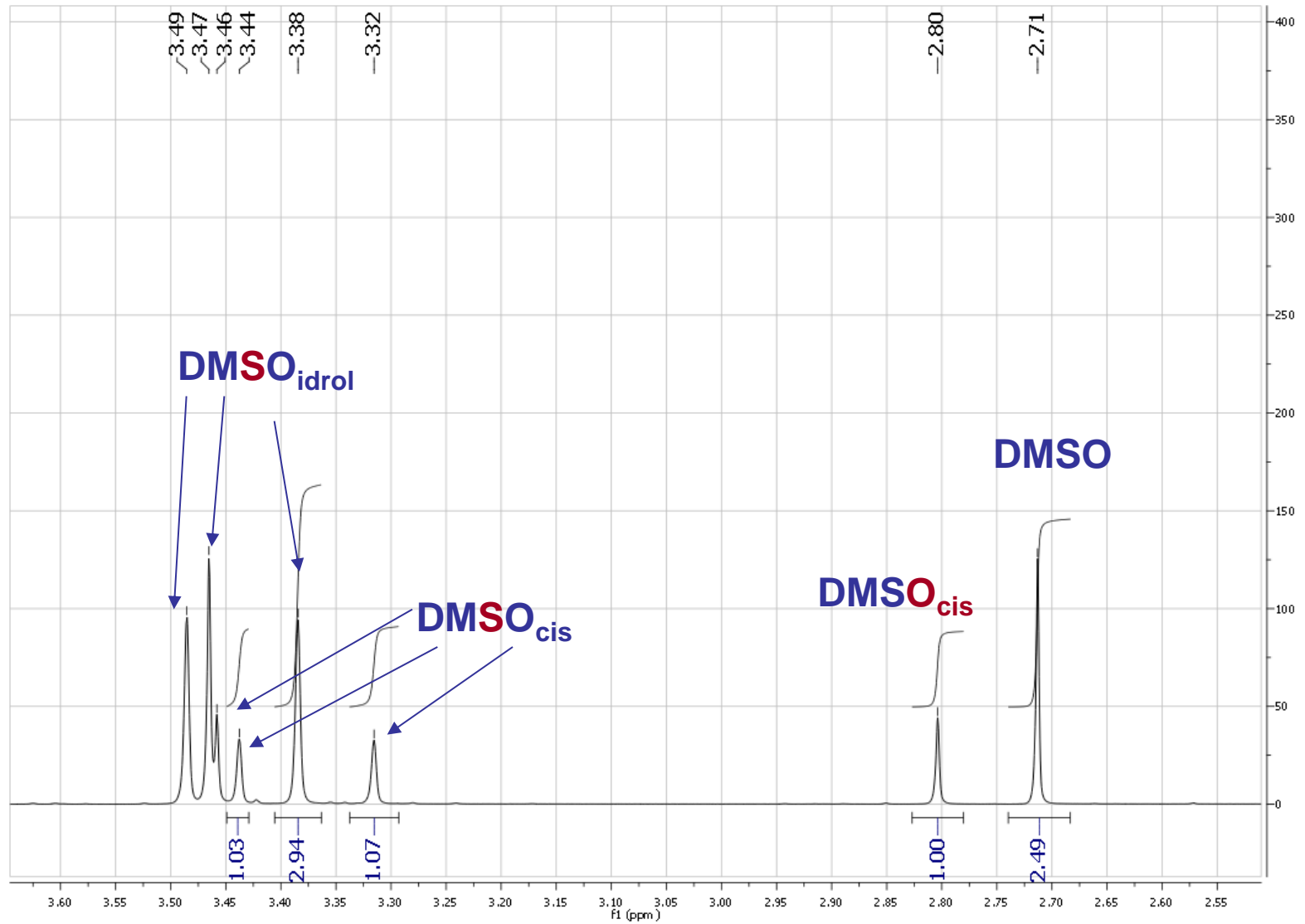
# Spettro $^1\text{H}$ NMR in $\text{D}_2\text{O}$ , a t.a. di **DMSO**



# Spettro $^1\text{H}$ NMR in $\text{D}_2\text{O}$ , a t.a. di $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2]$

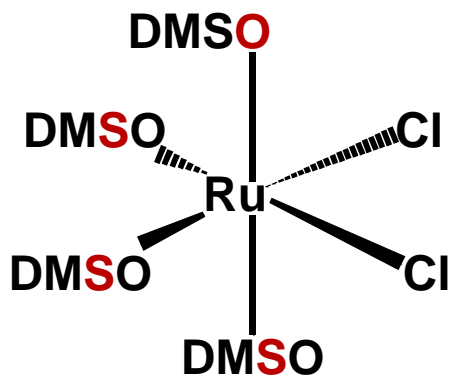


# Spettro $^1\text{H}$ NMR in $\text{D}_2\text{O}$ , a t.a. di $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$



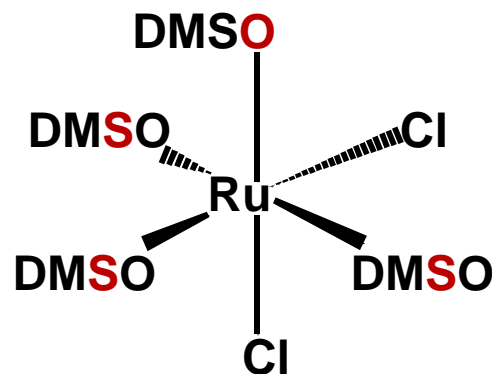
# Considerazioni sullo spettro $^1\text{H}$ NMR in $\text{D}_2\text{O}$ , a t.a. di $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$

1. tutti i singoletti cadono a frequenze più alte, cioè a campi più bassi del singoletto del DMSO libero, per cui sono dovuti a DMSO legato;
2. 3 molecole di DMSO S-legate e 1 molecola di DMSO O-legata



*cis, fac*

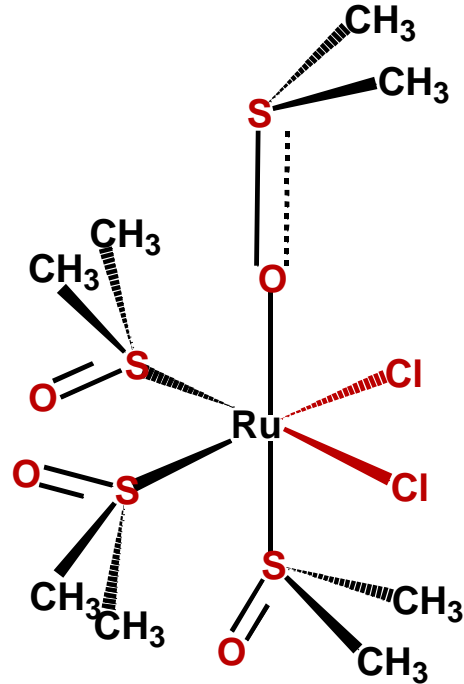
1:1:1:1



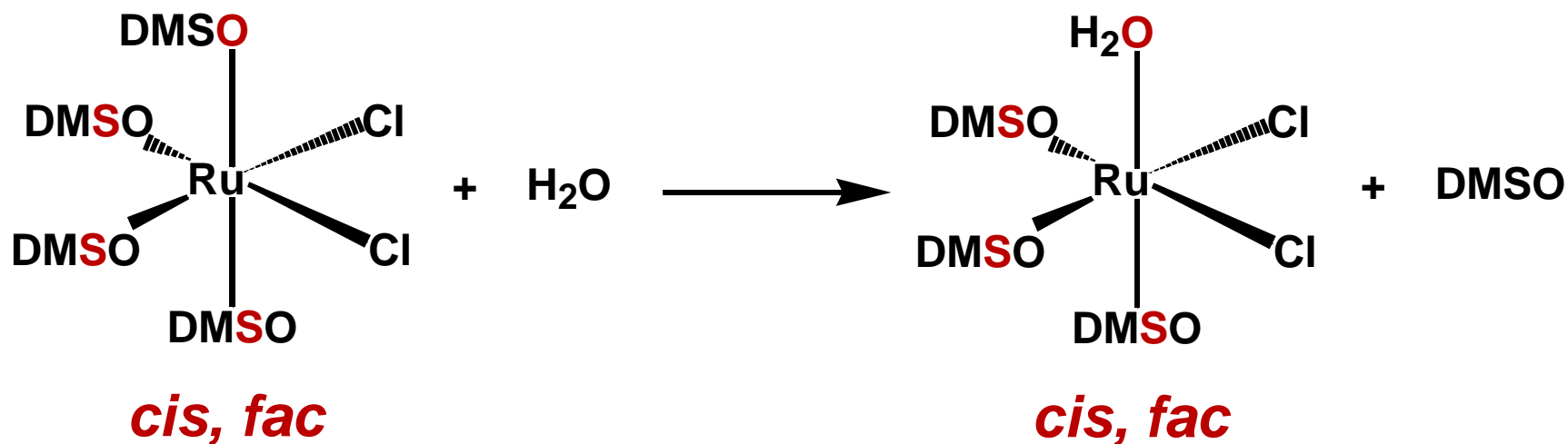
*cis, mer*



Conclusioni su  
 $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$



$\text{cis, fac-}[\text{RuCl}_2(\text{DMSO-S})_3(\text{DMSO-O})]$



## Conclusioni

**Correlazioni dei risultati sperimentali con la teoria HARD and SOFT, ACIDS and BASES:**

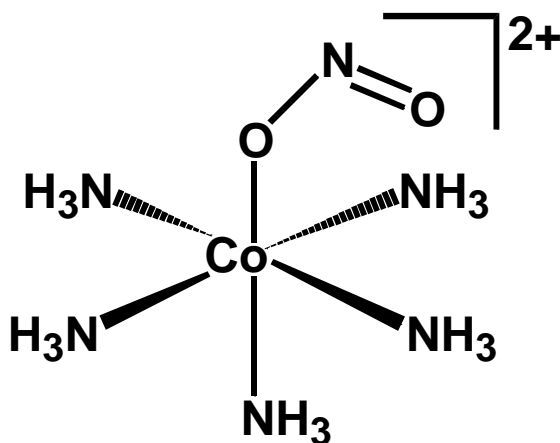
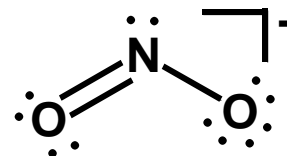
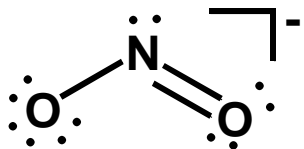
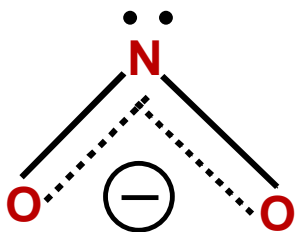
**[CuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]:** il Cu<sup>2+</sup> è uno ione **HARD**;  
il **DMSO** si coordina attraverso l'atomo di **ossigeno** che è una base **HARD**;

**[PdCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]:** il Pd<sup>2+</sup> è uno ione **SOFT**;  
il **DMSO** si coordina attraverso l'atomo di **zolfo** che è una base **SOFT**;

**[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>]:** il Ru<sup>2+</sup> è uno ione **BORDERLINE**;  
alcune molecole di **DMSO** si coordinano attraverso l'atomo di **ossigeno** altre attraverso l'atomo di **zolfo**.

## ESPERIENZA 2

## Lo ione nitrito



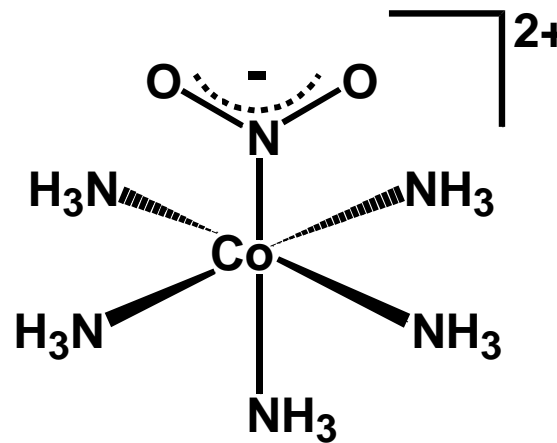
**nitrito**

Coordinazione via **O**

**IR**

$$\nu_{\text{N-O}} = 1065 \text{ cm}^{-1}$$
$$1460 \text{ cm}^{-1}$$

**UV-Vis.**  $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$



**nitro**

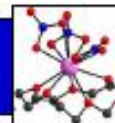
Coordinazione via **N**

$$\nu_{\text{N-O}} = 1420 \text{ cm}^{-1}$$

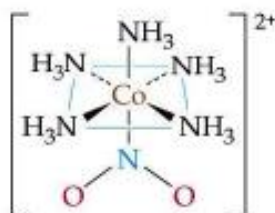
$\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$

Serie spettrochimica:  $\underline{\text{NO}}_2^- < \underline{\text{NO}}_2^-$

### 3. Structure et isomérisation des complexes



nitro



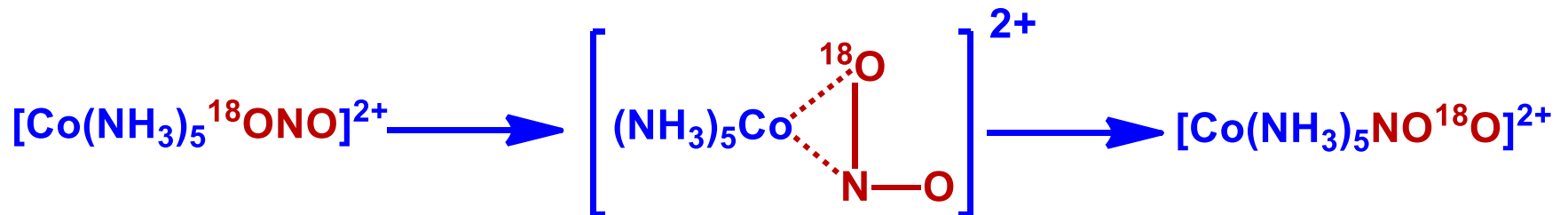
nitrito



# La reazione di **isomerizzazione nitrito/nitro**

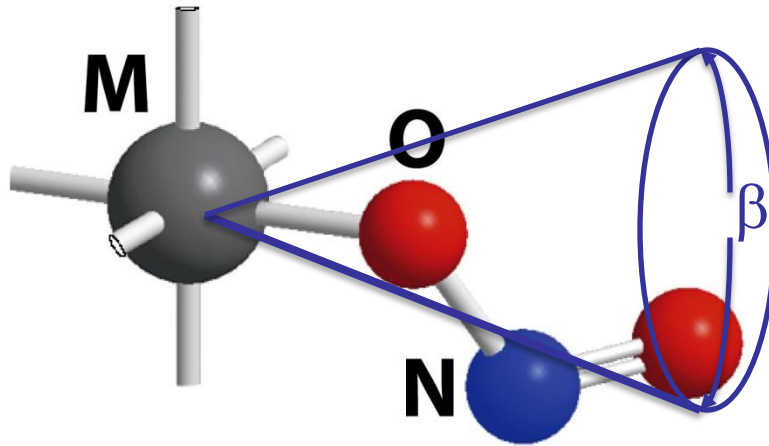
Avviene con un **MECCANISMO INTRAMOLECOLARE**.

1. Spettroscopia UV-Visibile: **cinetica del primo ordine**;
2. Sintesi del nitrito derivato con  $^{18}\text{O}$  e successiva trasformazione nel nitro derivato: **NON si ha perdita di  $^{18}\text{O}$** .

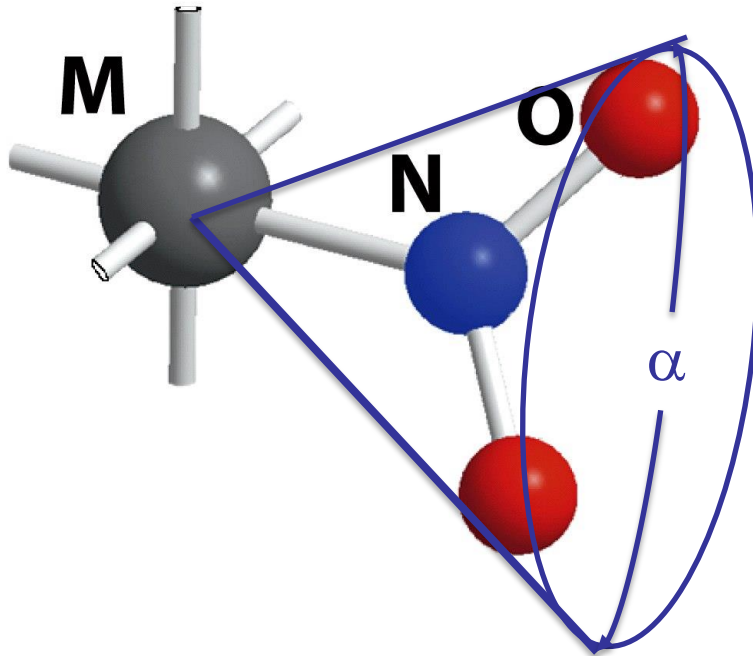


# EFFETTI STERICI

NITRITO



NITRO



$$\alpha > \beta$$