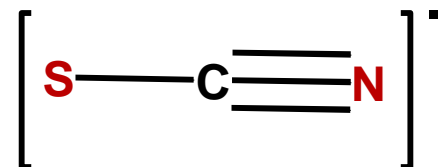
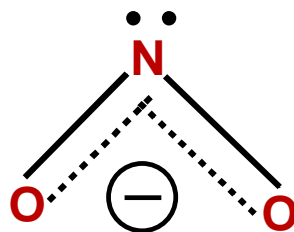
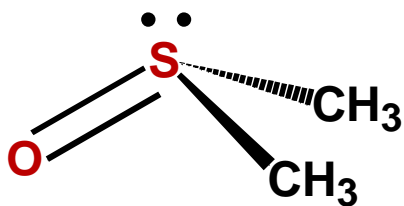


## ESPERIENZA 2

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**.

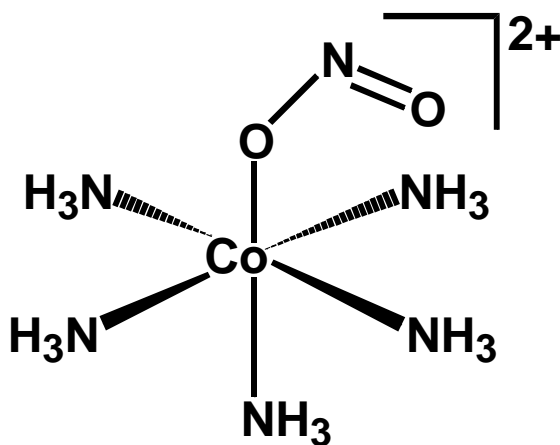
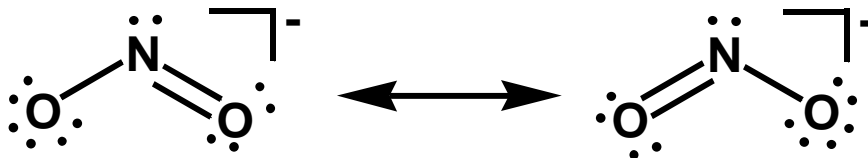
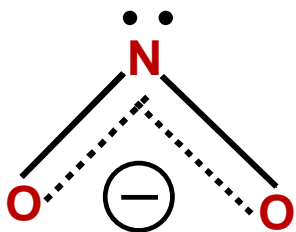


Fattori **elettronici** o **sterici** o **entrambi** indirizzano la coordinazione attraverso uno dei due atomi donatori.

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.

## Lo ione nitrito



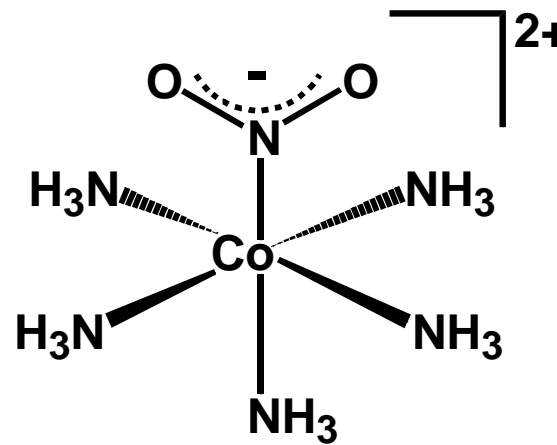
***nitrito***

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***

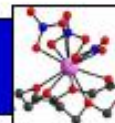
Coordinazione via **N**

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

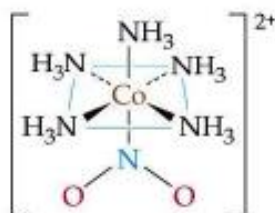
$\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$

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

### 3. Structure et isomérisation des complexes



nitro



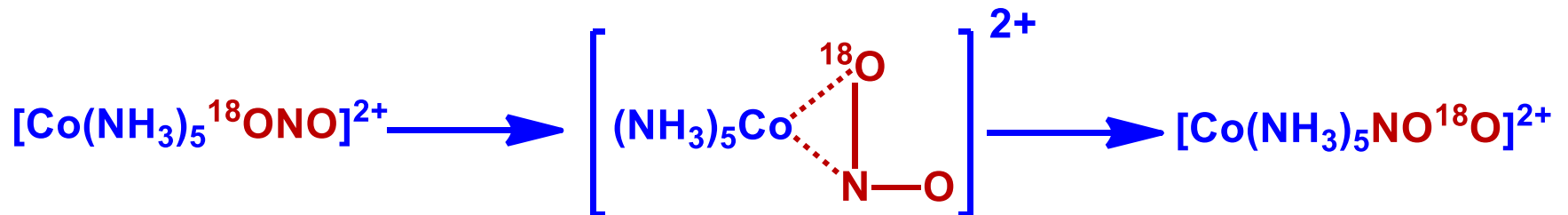
nitrito



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

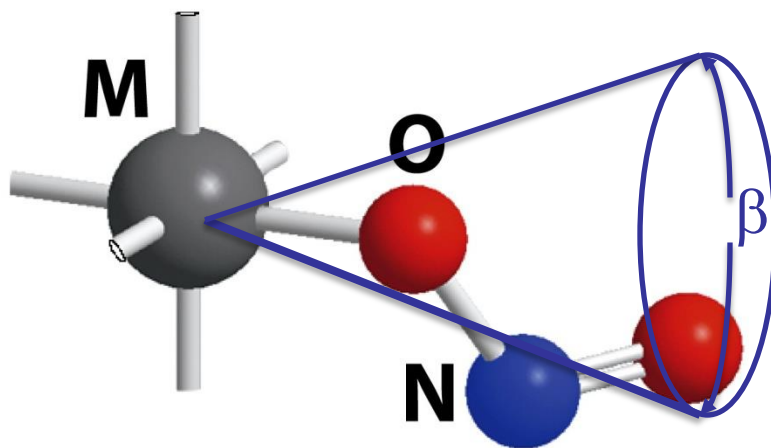
Avviene con un **MECCANISMO INTRAMOLECOLARE.**

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  $^{18}\text{O}$ .**

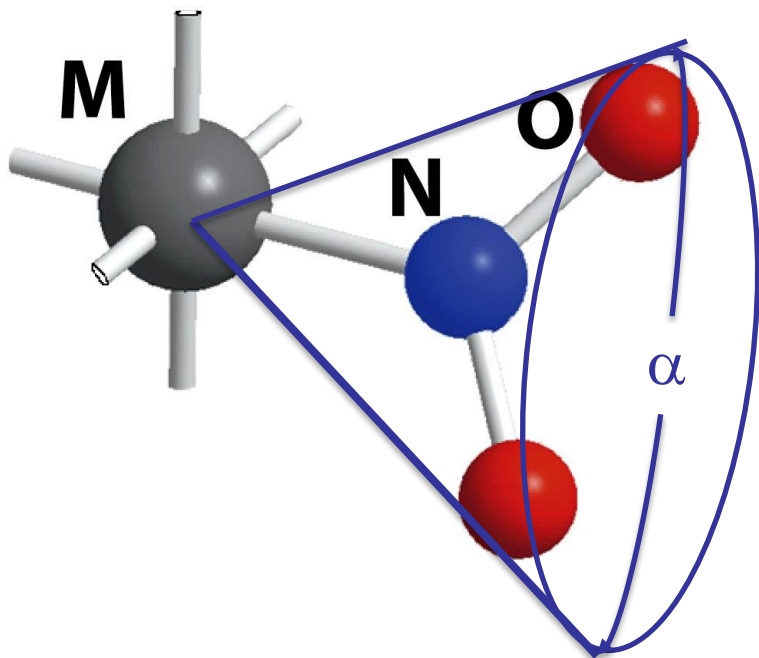


# EFFETTI STERICI

NITRITO



NITRO



$$\alpha > \beta$$