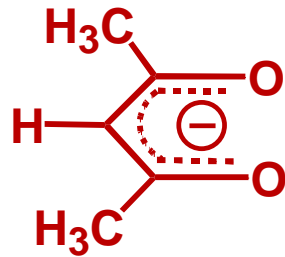
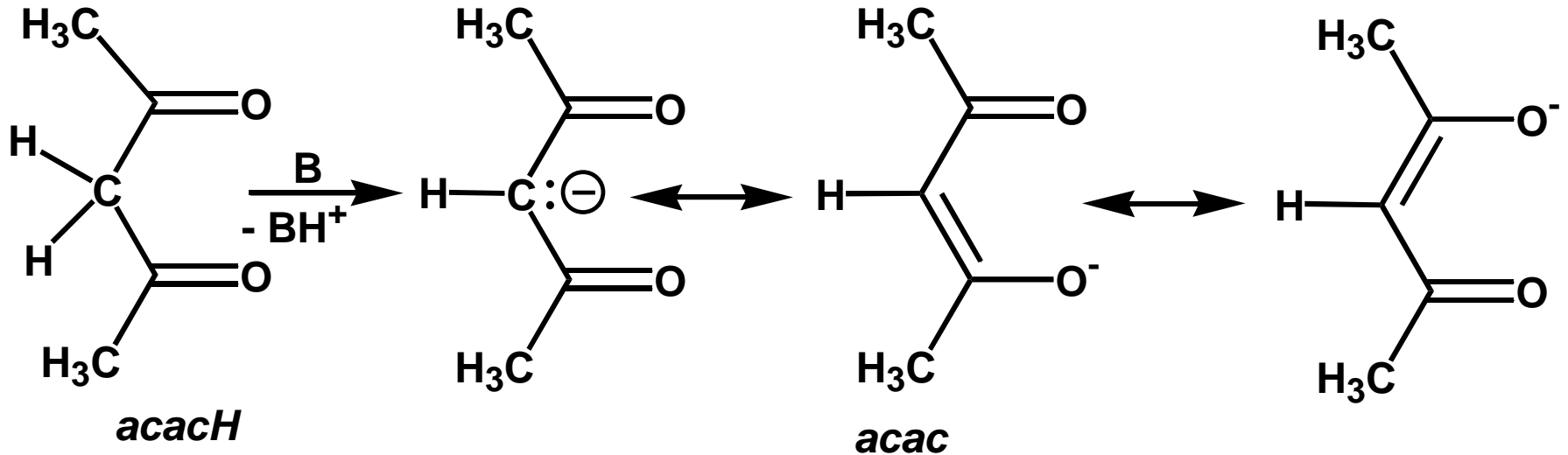


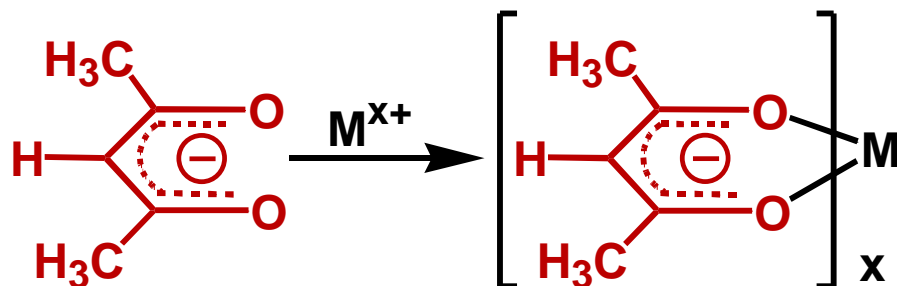
ESPERIENZA 1

Sintesi di acetilacetonato complessi di metalli di transizione della prima serie

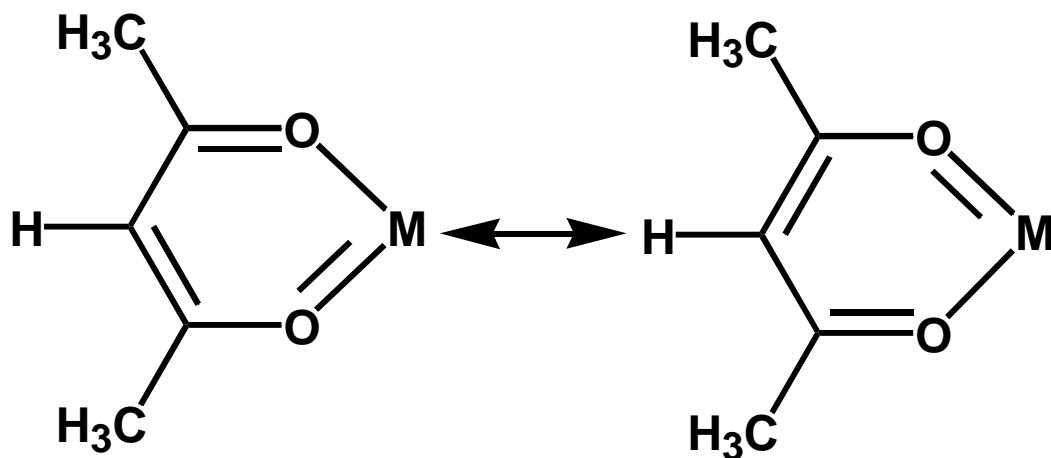
Il comportamento acido/base del 2,4-pentandione



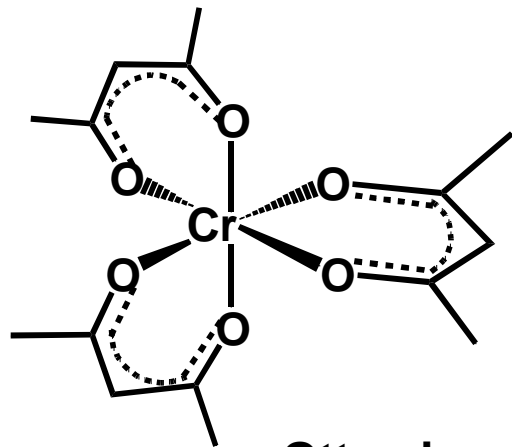
La **coordinazione** dello ione acetilacetonato ai metalli di transizione



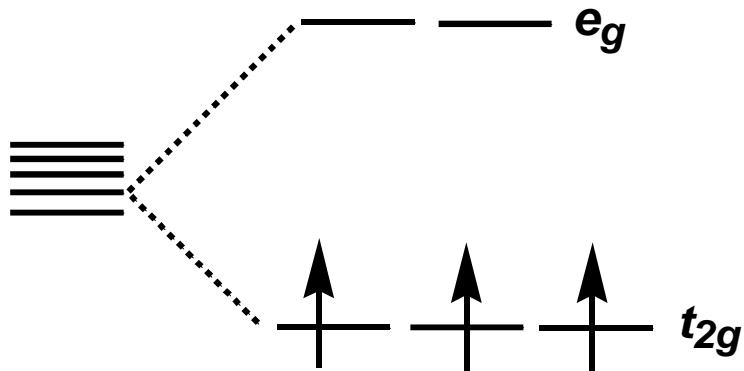
Altre **forme di risonanza** dovute alla coordinazione



Distanze di legame a due a due **uguali**: M-O, C-O, C-C



Ottaedro, d^3



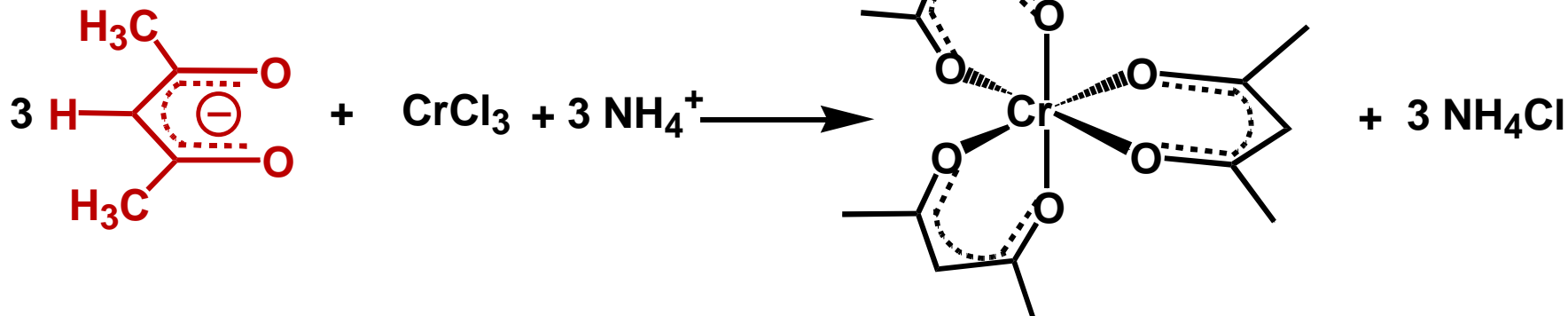
paramagnetico

Sintesi di $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$

Idrolisi dell'urea



Sintesi del complesso



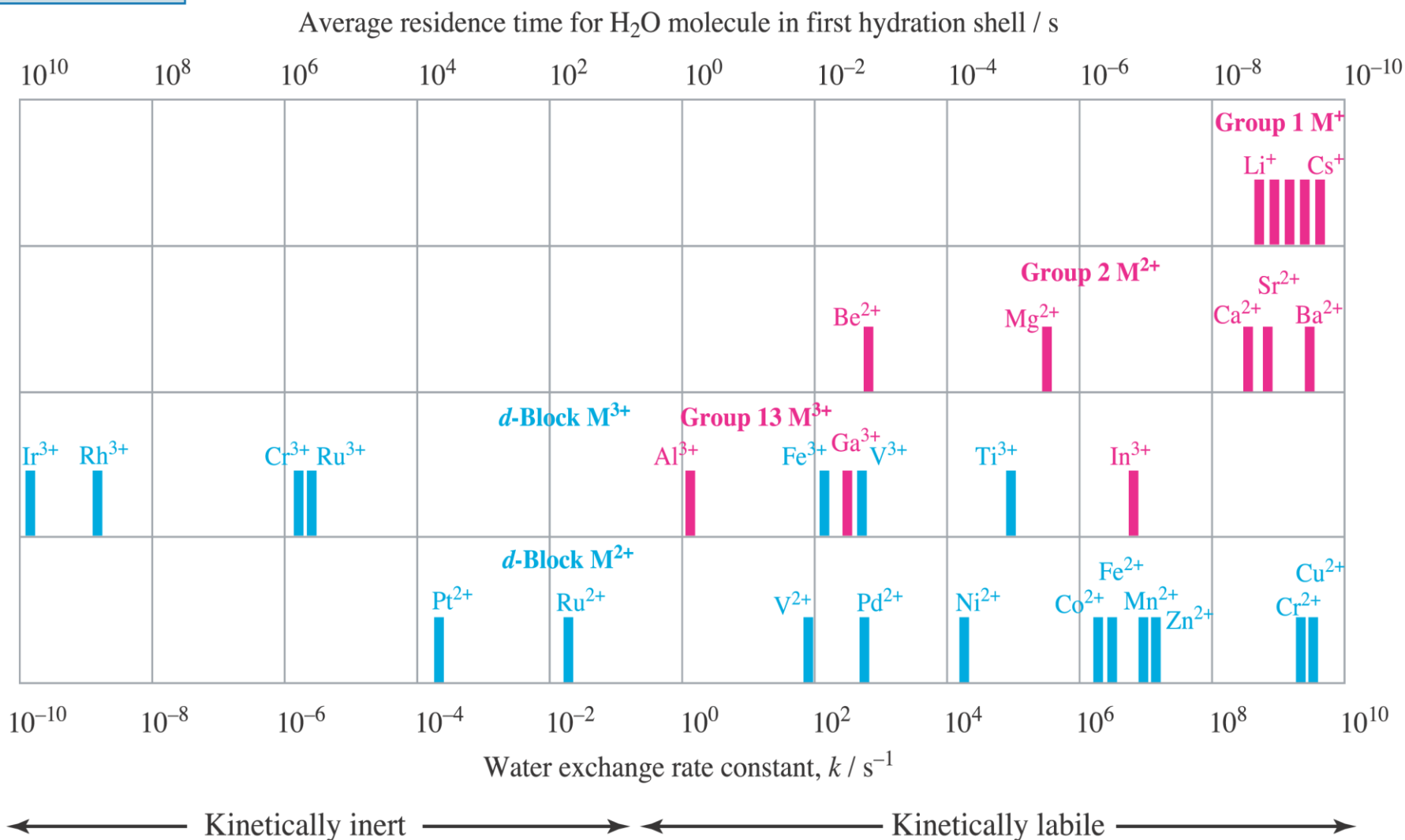
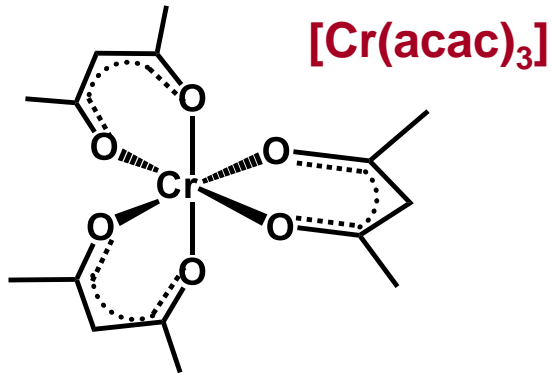


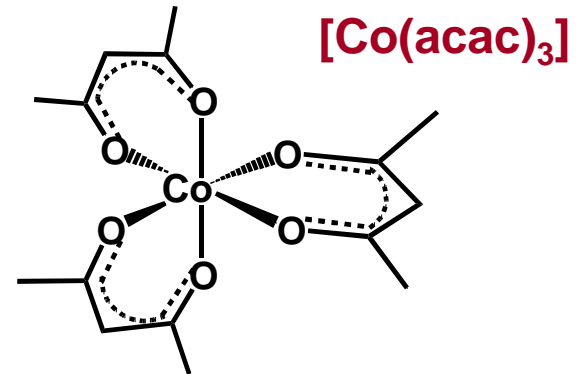
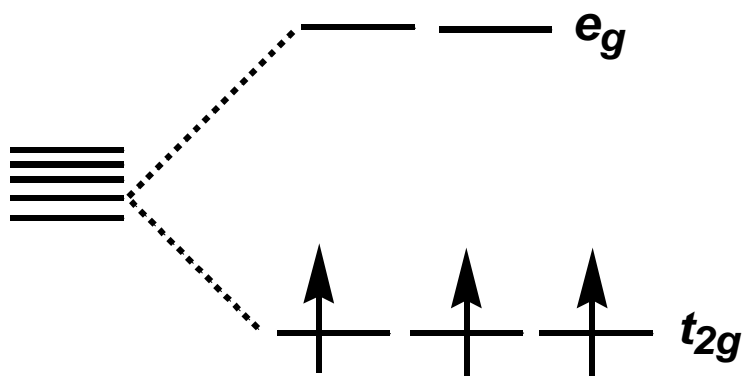
Fig. 26.1 Water exchange rate constants and average residence times for water molecules in the first coordination sphere of aquated metal ions at 298 K. Group 1, 2 and 13 metal ions are shown in pink, and *d*-block metal ions in blue. [Based on S.F. Lincoln (2005) *Helv. Chim. Acta*, vol. 88, p. 523 (Figure 1).]

Effetto Jahn-Teller

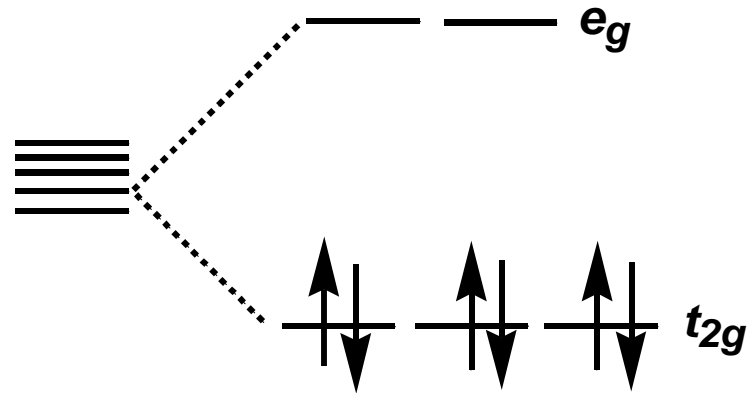
Per molecole non lineari in uno stato elettronicamente degenerato deve avvenire una distorsione per abbassare la simmetria, togliere la degenerazione e abbassare l'energia.



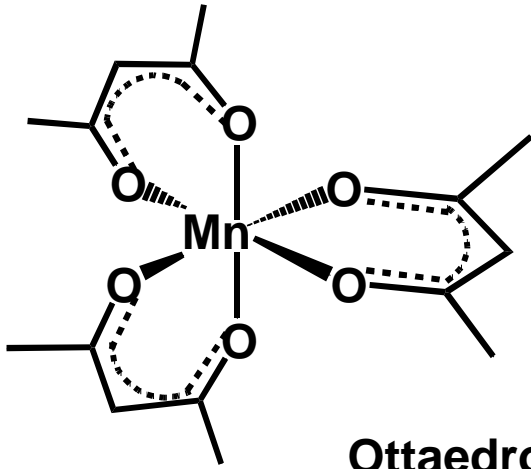
Ottaedro, d^3



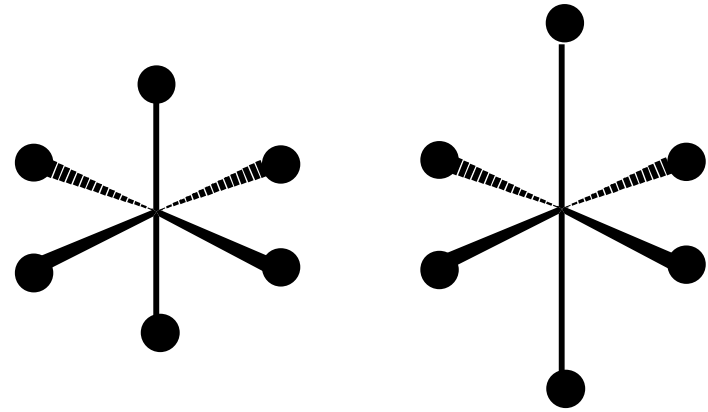
Ottaedro, d^6



NO effetto Jahn-Teller



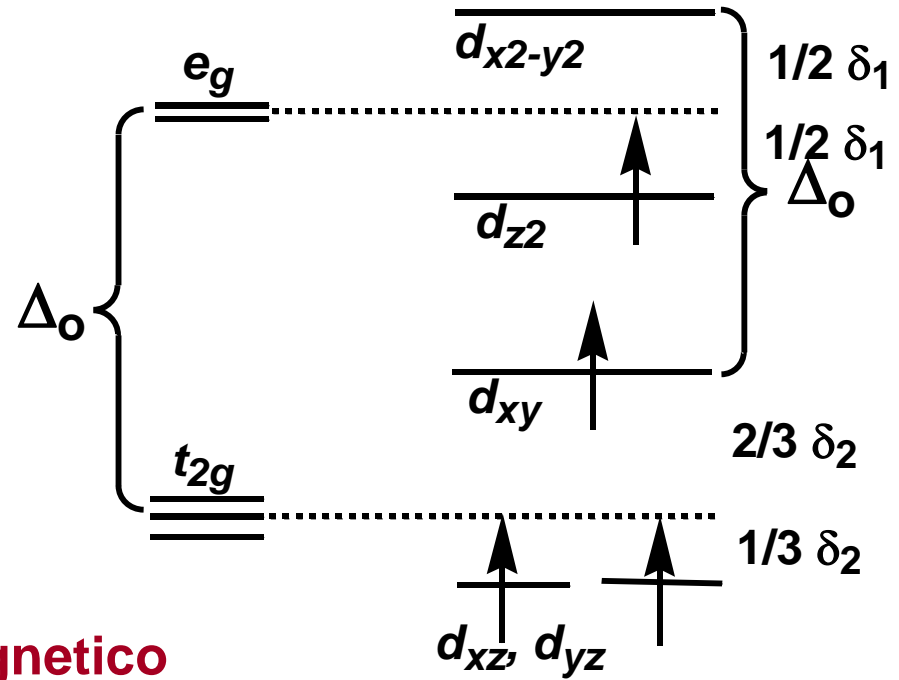
Ottaedro, d^4



Distorsioni per effetto Jahn-Teller:

Allungamento: 2 Mn-O 2.12 Å;
4 Mn-O 1.93 Å;

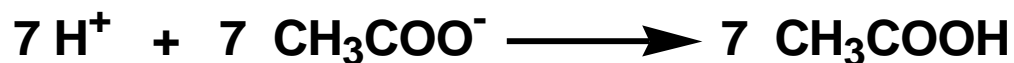
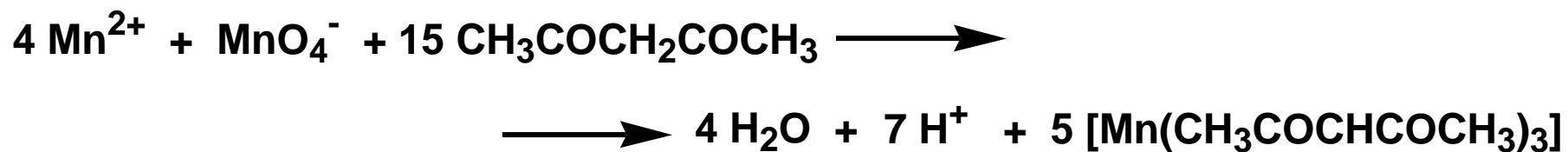
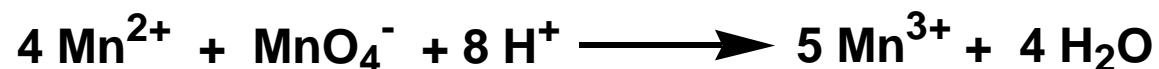
Compressione: 2 Mn-O 1.95 Å;
4 Mn-O 2.00 Å.

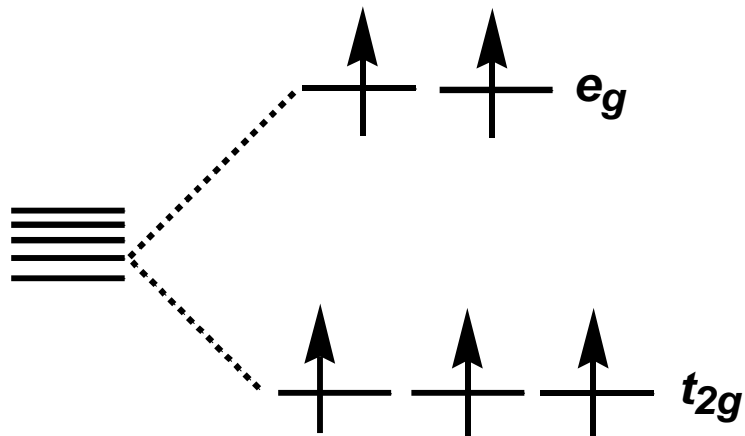
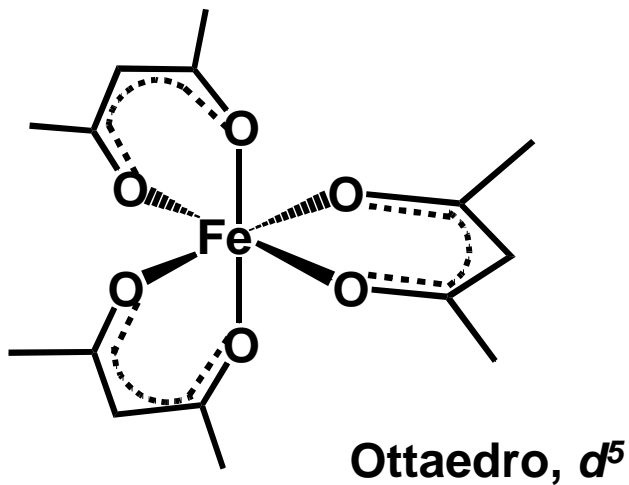


paramagnetico

Sintesi di $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$

Sintesi del complesso

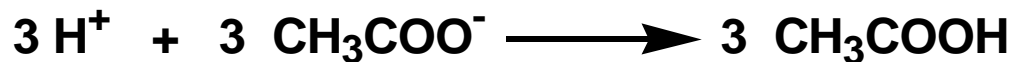




paramagnetico

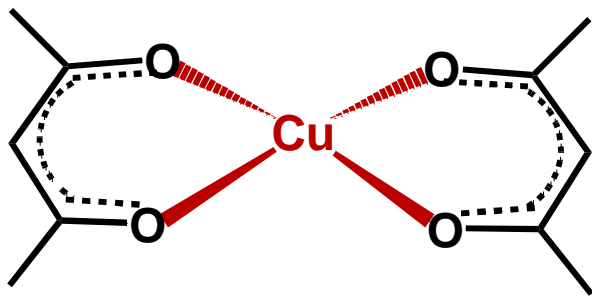
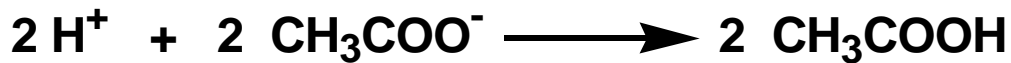
Sintesi di $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$

Sintesi del complesso

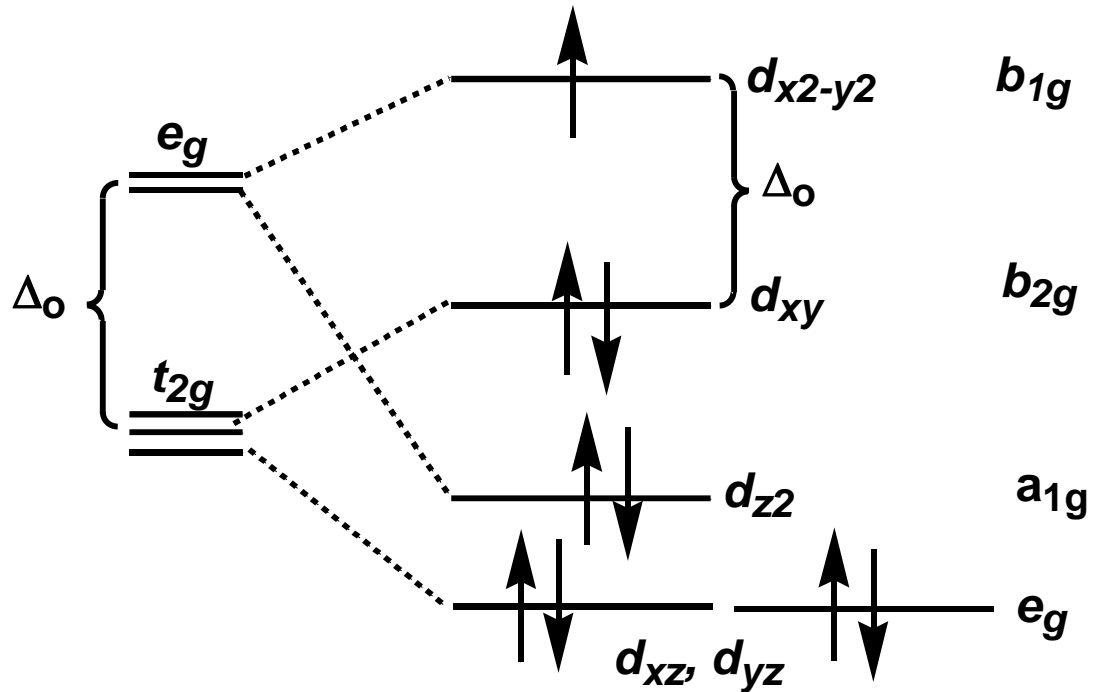


Sintesi di $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

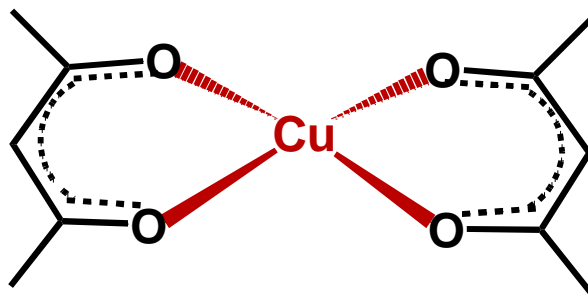
Sintesi del complesso



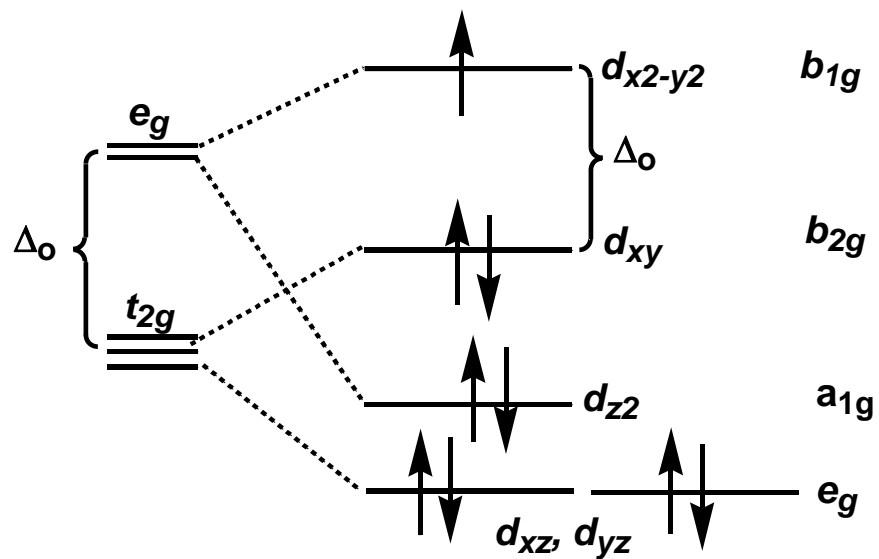
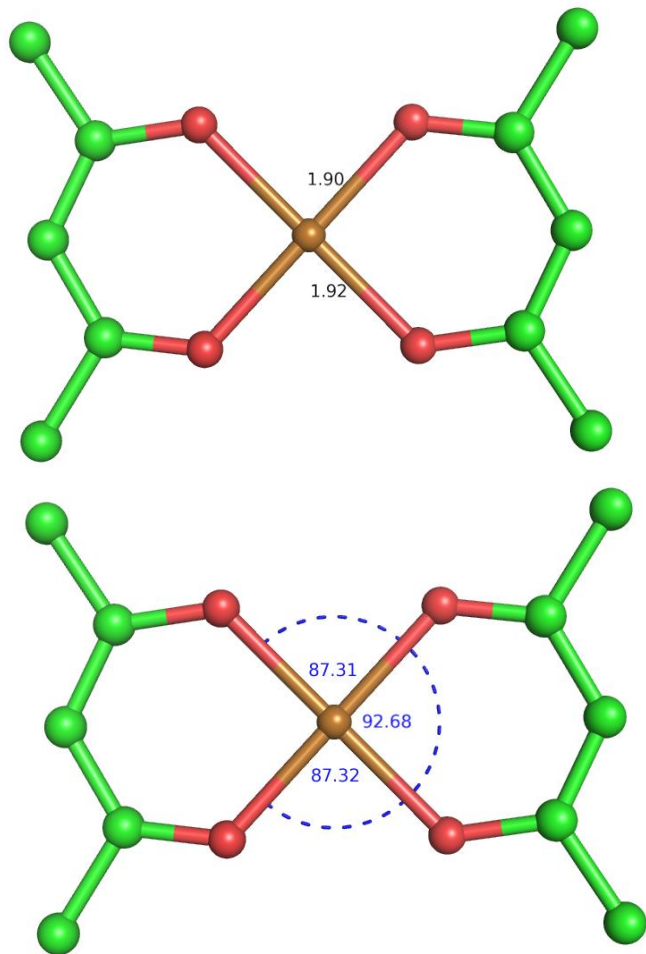
planare quadrato, d^9



paramagnetico



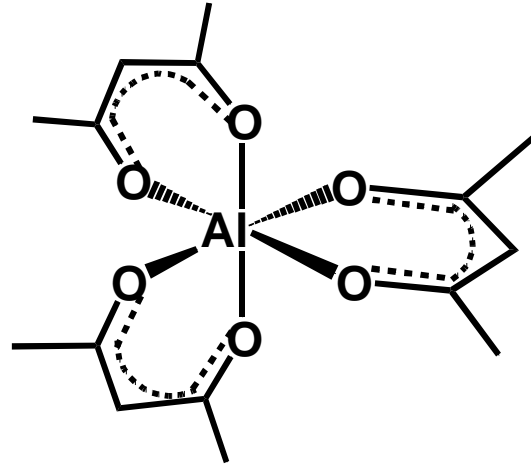
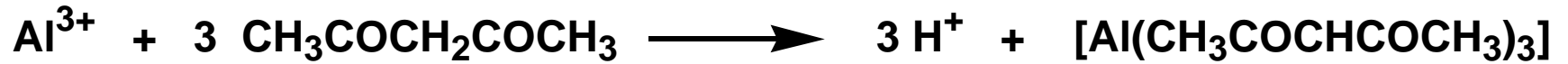
planare quadrato, d^9



paramagnetico

Sintesi di $[Al(acac)_3]$

Sintesi del complesso



ottaedro, **no elettroni d**

diamagnetico

ESPERIENZA 1

Cromatografia su strato sottile degli acetilacetonato complessi

Complesso	Colore	r_F
$[\text{Cr}(\text{acac})_3]$
$[\text{Mn}(\text{acac})_3]$
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$
$[\text{Al}(\text{acac})_3]$

ESPERIENZA 2

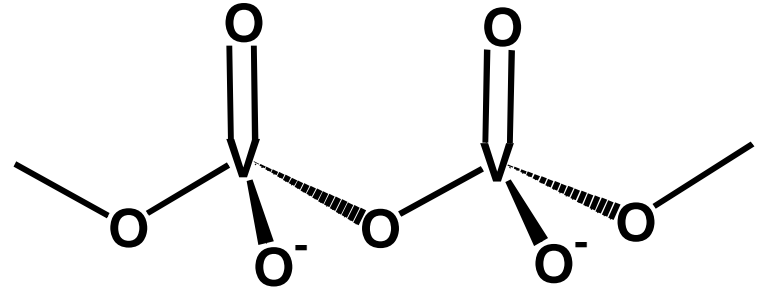
SINTESI e CARATTERIZZAZIONE di $[\text{VO}(\text{acac})_2]$

Gli stati di ossidazione più comuni per il vanadio sono **+5, +4, +3, +2**

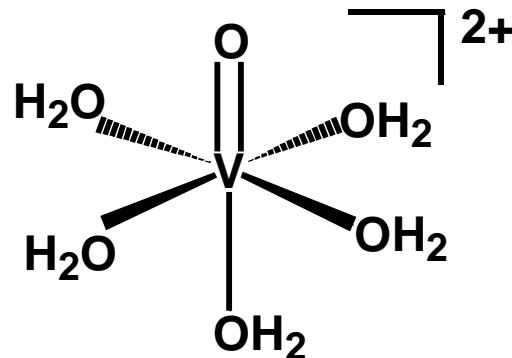
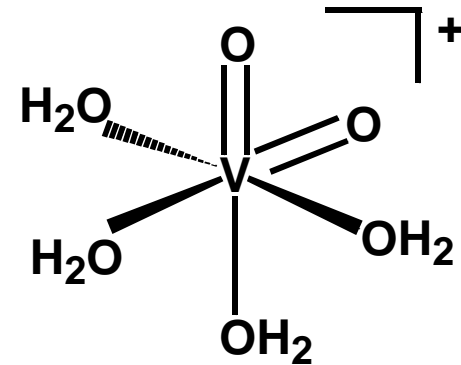
V^{5+}

Il V^{5+} è **anfotero**.

In ambiente **basico** ha carattere **non metallico**,
ione metavanadato VO_3^- .



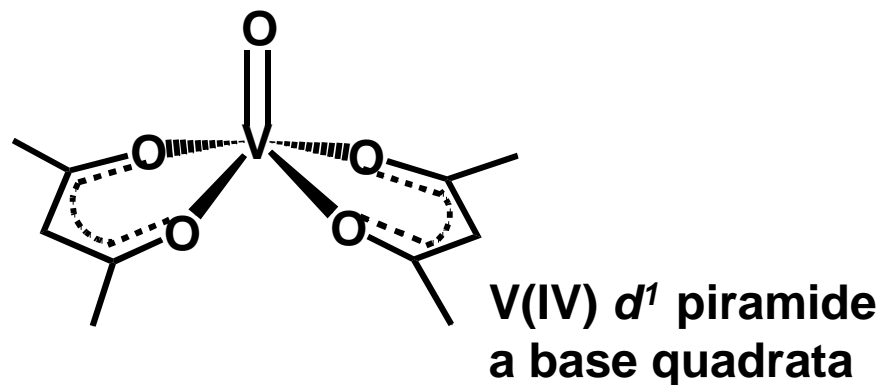
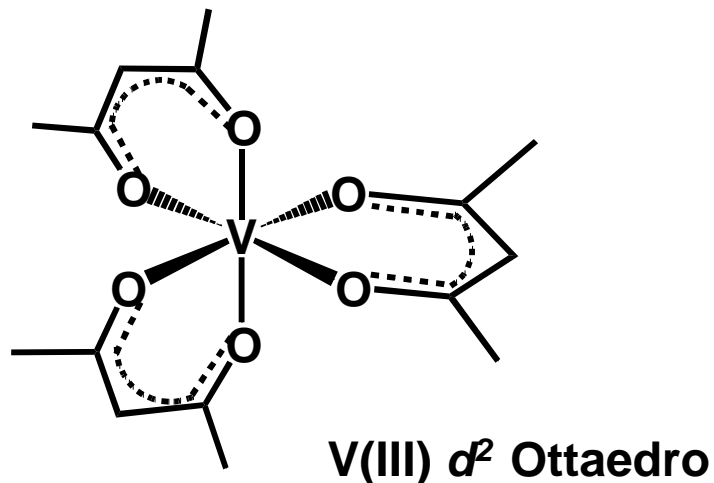
In ambiente **acido** ha
carattere **metallico**, ione
vanadile.



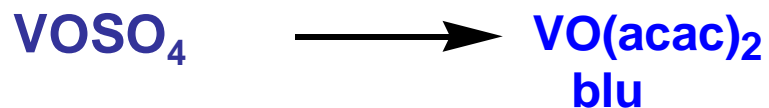
Il V^{4+} è **anfotero**.

In ambiente **acido**
ha carattere
metallico.

SINTESI e CARATTERIZZAZIONE di $[\text{VO}(\text{acac})_2]$



Sintesi di $[\text{VO}(\text{acac})_2]$:



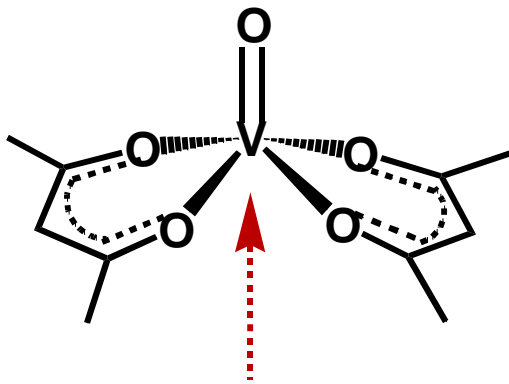
Na_2CO_3 usato come base per deprotonare acacH

L'EFFETTO SOLVATOCROMICO

E' un fenomeno per cui un composto di coordinazione sciolto in **solventi diversi dà colori diversi**.

I solventi che si comportano da **Base di Lewis** si coordinano al centro metallico.

Si studia con la **spettroscopia UV-Vis**. Le bande di interesse sono **bande d-d**, la cui lunghezza d'onda cambia cambiando il solvente.



**Base di
Lewis**

Base di Lewis:

Dimetil solfossido (DMSO)

Metanolo (MeOH)

Diclorometano (DCM)

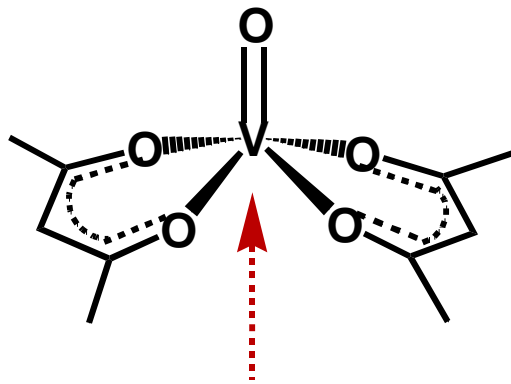
Acetonitrile (ACN)

L'EFFETTO SOLVATOCROMICO

E' un fenomeno per cui un composto di coordinazione sciolto in **solventi diversi** dà **colori diversi**.

I solventi che si comportano da **Base di Lewis** si coordinano al centro metallico.

Si studia con la **spettroscopia UV-Vis**. Le bande di interesse sono **bande d-d**, la cui lunghezza d'onda cambia cambiando il solvente.



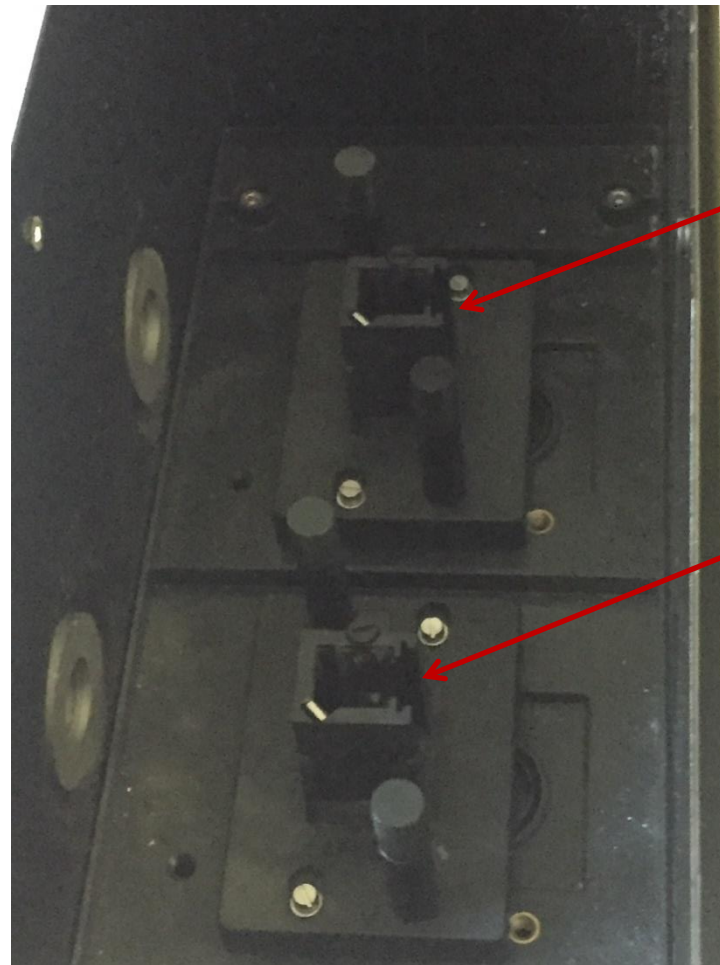
**Base di
Lewis**

Per le misure spettrofotometriche si devono usare le **celle in quarzo**, molto costose.

Per la registrazione degli spettri IR si usa lo spettrometro con **ATR-IR**, con la **punta in diamante**, molto costosa.

LO SPETTROFOTOMETRO UV-VISIBILE

Strumento a doppio raggio



Il solvente

Il campione

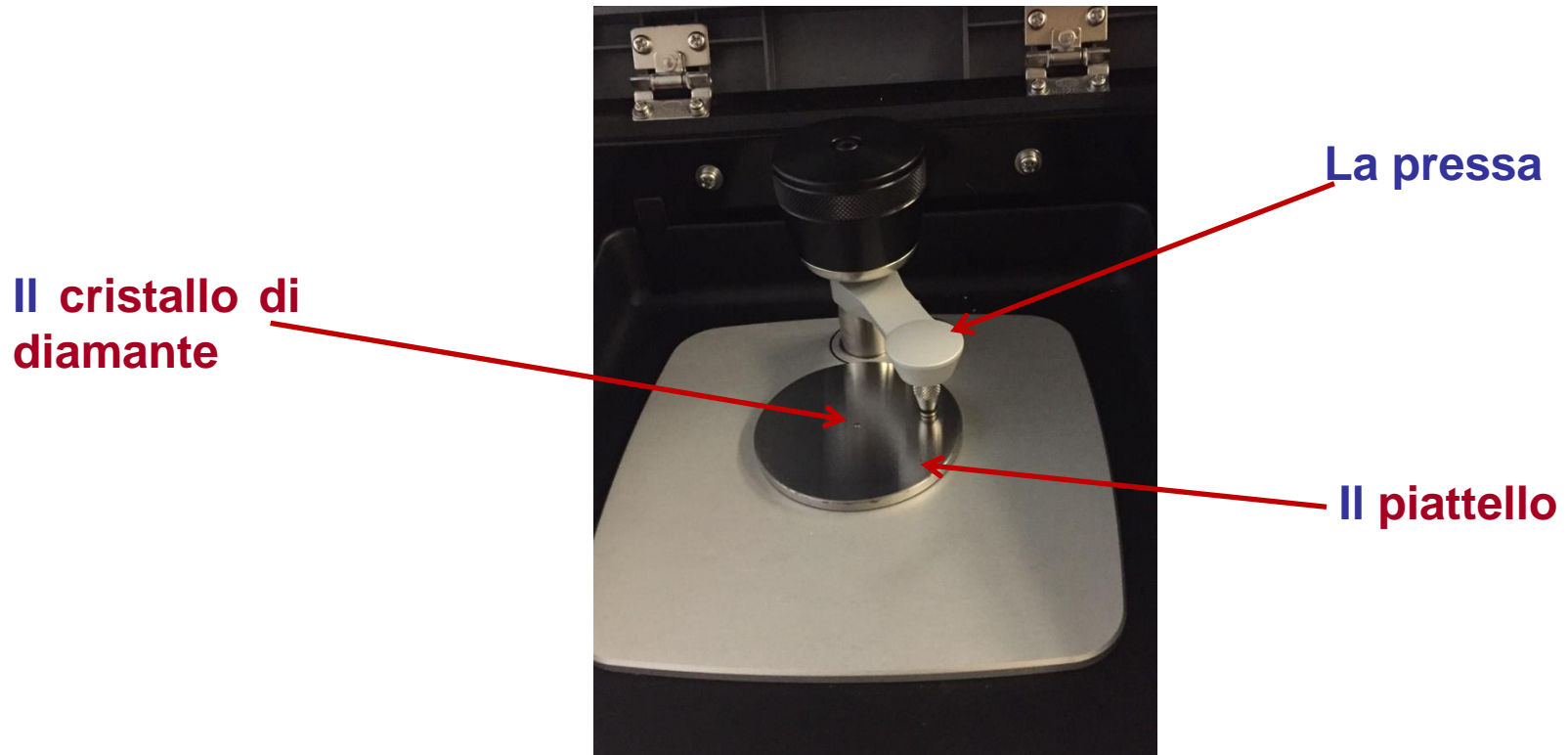
Le **cuvette**:

- ✓ maneggiate sulla **parte alta** (in plastica) o sulla parte **zigrinata** (in quarzo);
- ✓ il cammino ottico **più lungo** attraversato dalla radiazione;
- ✓ sempre la **stessa orientazione**: prendere il triangolo come riferimento.

ESECUZIONE DELL'ESPERIMENTO

- ✓ **Portare nello stanzino:**
 - i matracci con le soluzioni,
 - delle pipette Pasteur nuove,
 - un becker da 100 mL per raccogliere le soluzioni analizzate e le acque di lavaggio,
 - la spruzzetta con l'acqua distillata,
 - della carta industriale;
- ✓ **Le soluzioni nei vari solventi organici (toluene, metanolo, acetonitrile, dimetilsolfossido, etc.) vanno maneggiate sotto cappa;**
- ✓ **Maneggiare con attenzione le **cuvette in quarzo**;**
- ✓ **Registrare la **linea di base**;**
- ✓ **Registrare lo **spettro del campione**;**
- ✓ **La **cuvette**:**
 - ✓ deve essere avvinata con la vostra soluzione,
 - ✓ non ci devono essere bolle d'aria,
 - ✓ il livello della soluzione deve arrivare fino a 0.5 cm dal bordo,
 - ✓ deve essere messa nell'alloggiamento **sempre** con la **stessa orientazione**.

LO SPETTROFOTOMETRO FTIR-ATR



Il campione:

- ✓ **SOLIDO**: si macina la polvere, la si posiziona sul cristallo di diamante, la si schiaccia con la pressa;
- ✓ **LIQUIDO**: si posiziona una goccia di liquido molto piccola sul cristallo di diamante, NON la si schiaccia con la pressa; EVITARE L'UTILIZZO DI SOLVENTI CLORURATI.

ESECUZIONE DELL'ESPERIMENTO

- ✓ Portare nello stanzino:
 - Il campione solido o liquido;
 - La spatolina;
- ✓ Registrare la **linea di base**;
- ✓ Registrare lo **spettro del campione**.

Terminata la misura **PULIRE MOLTO MOLTO BENE** con una salvietta imbevuta o di acetone o di acqua:

Il **crystallo di diamante**: attenzione a non graffiarlo;

Il piattello;

La **punta della pressa**.

Tenere lo **spettrometro in monitor** per vedere quando il tutto è pulito.