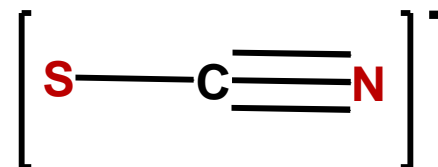
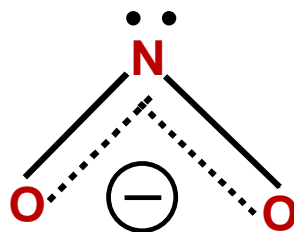
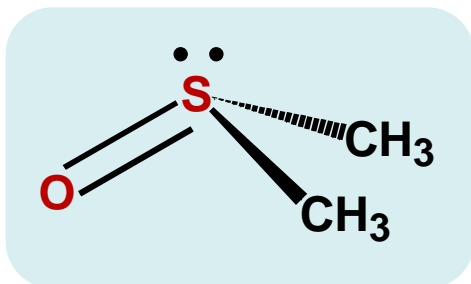


ESPERIENZA 4

PARTE A - Sintesi di complessi di metalli di transizione con **leganti ambidentati**: il dimetil solfossido

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

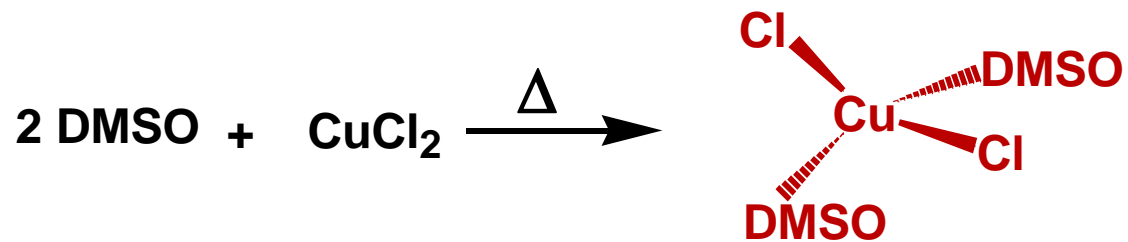


Fattori **elettronici** o **sterici** o **entrambi** indirizzano la coordinazione attraverso uno dei due atomi donatori.

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

Spettroscopia **IR** allo stato **solido** è diagnostica per riconoscere il modo di legame dei leganti ambidentati.

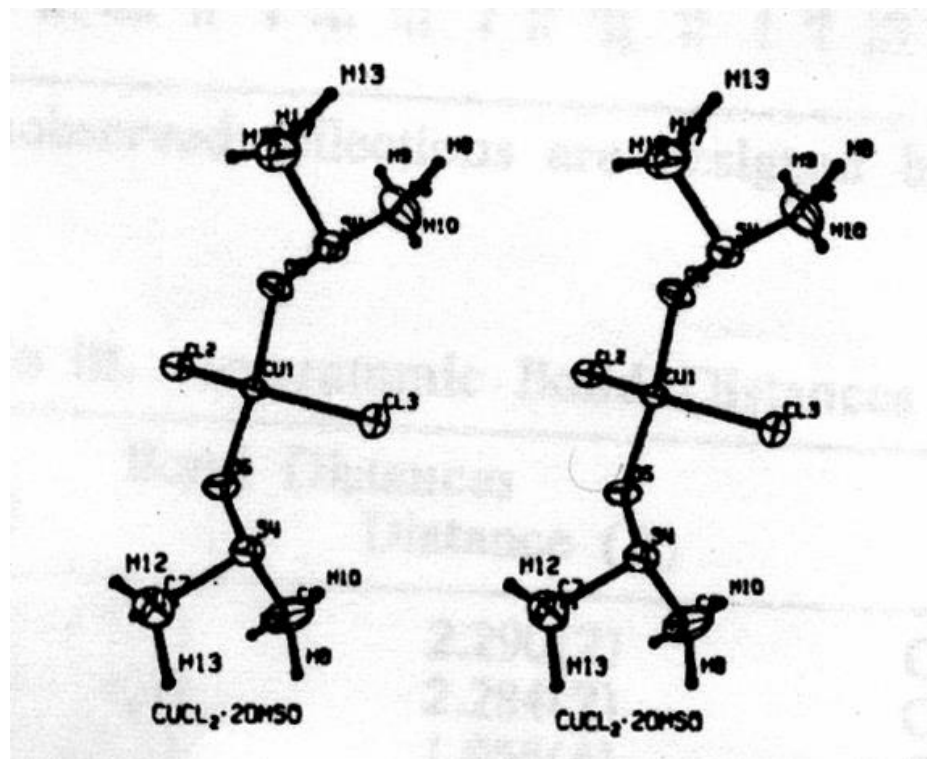
Sintesi di $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]$



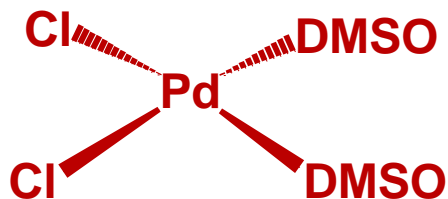
Geometria a sella, d^9

paramagnetico

Spettroscopia IR (ATR)

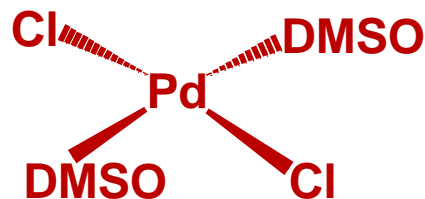


Studio di $[\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2]$

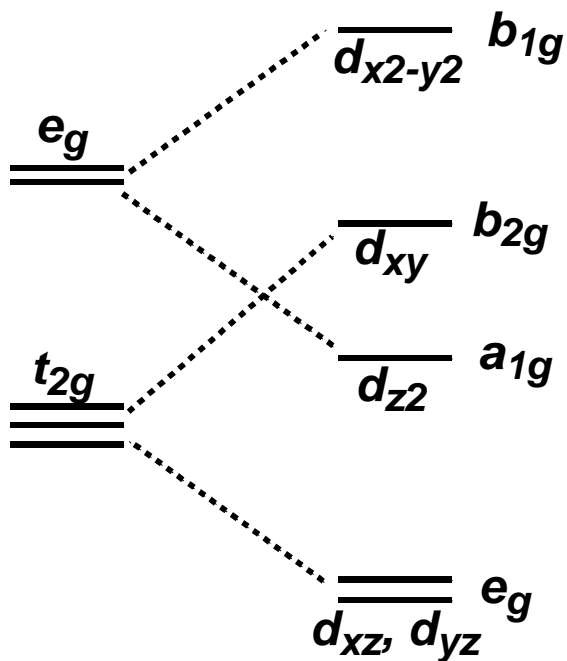


cis

o



trans

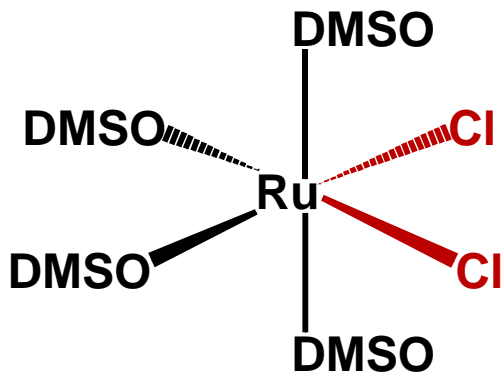


Planare quadrato d^8

diamagnetico

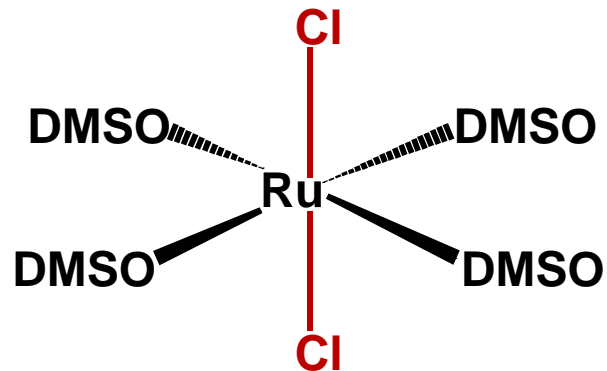
Spettroscopia IR (ATR), $^1\text{H-NMR}$

Studio di $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$

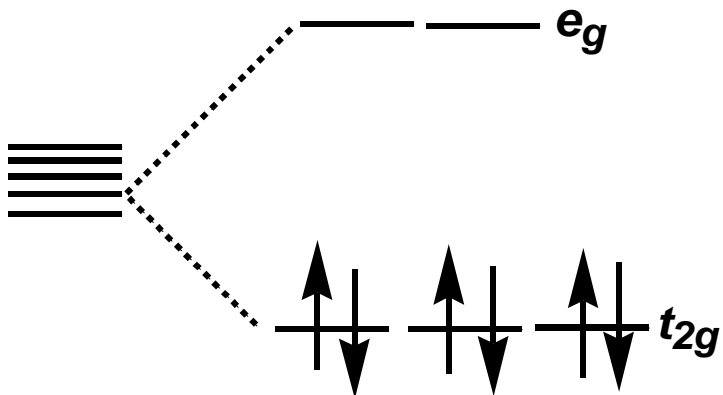


cis

o



trans



Ottetraedro, d^6 , basso spin

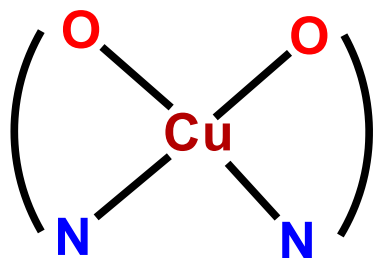
diamagnetico

Spettroscopia IR (ATR), $^1\text{H-NMR}$

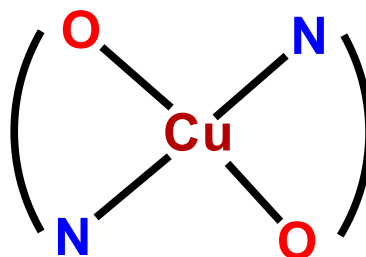
ESPERIENZA 4

PARTE B - Sintesi di due isomeri geometrici *cis* e *trans* di un complesso di rame bis-glicinato

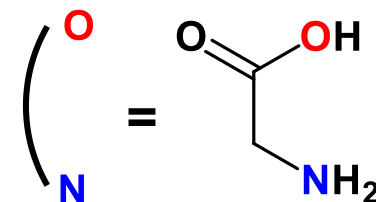
ISOMERIA GEOMETRICA



Isomero *cis*



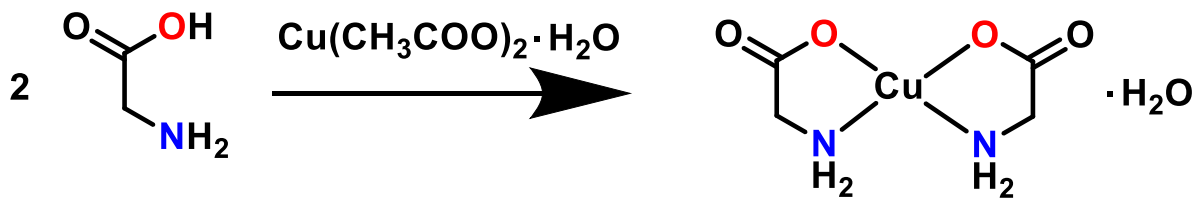
Isomero *trans*



d^9 Cu(II)

paramagnetico

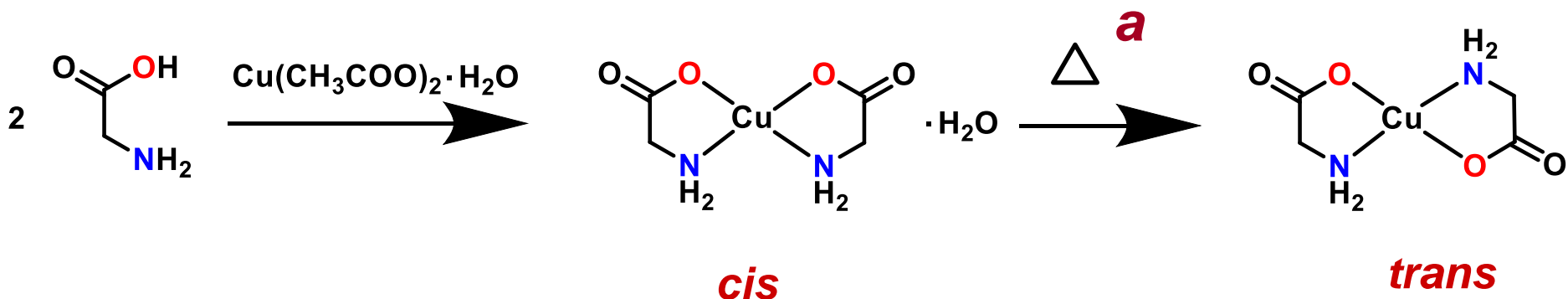
Tecniche di caratterizzazione utilizzate nell'esperienza:
spettroscopia UV-Vis, spettroscopia IR (ATR), termogravimetria (TGA) e spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ paramagnetica



cis

1° step (cis isomer)

- reaction at 70°C (steam bath)
- Ethanol/water mixture
- Precipitation/filtration of the cis isomer

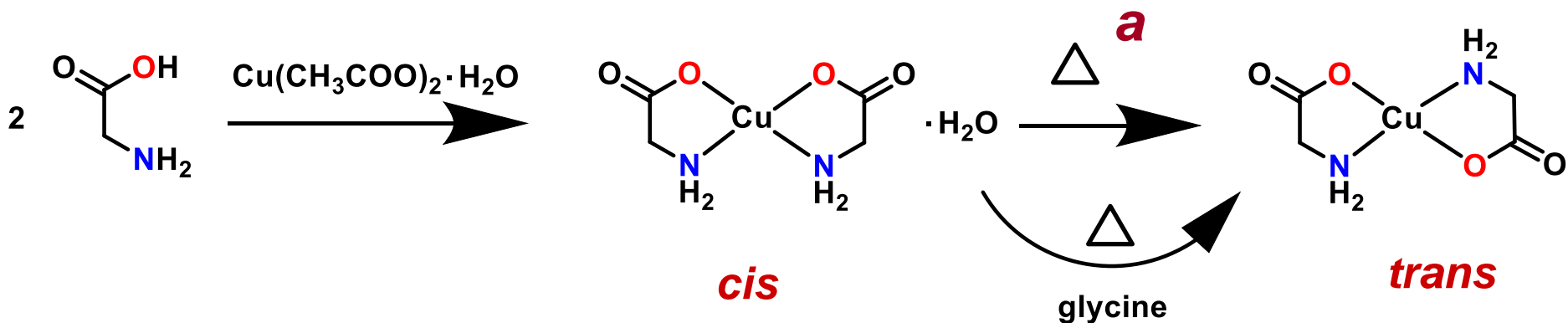


1° step (cis isomer)

- reaction at 70°C (steam bath)
- Ethanol/water mixture
- Precipitation/filtration of the cis isomer

2° step (trans isomer)

a. solid-state isomerization (180°C)



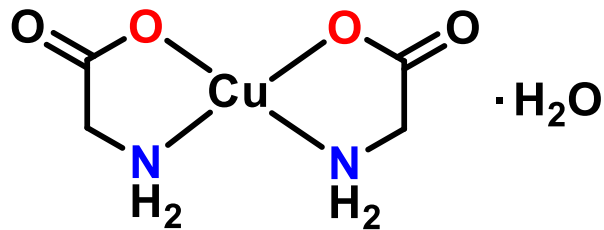
1° step (cis isomer)

- reaction at 70°C (steam bath)
- Ethanol/water mixture
- Precipitation/filtration of the cis isomer

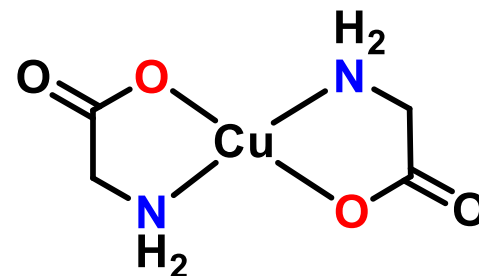
2° step (trans isomer)

a. solid-state isomerization (180°C)

b. Isomerization in solution (1 h reflux)



cis



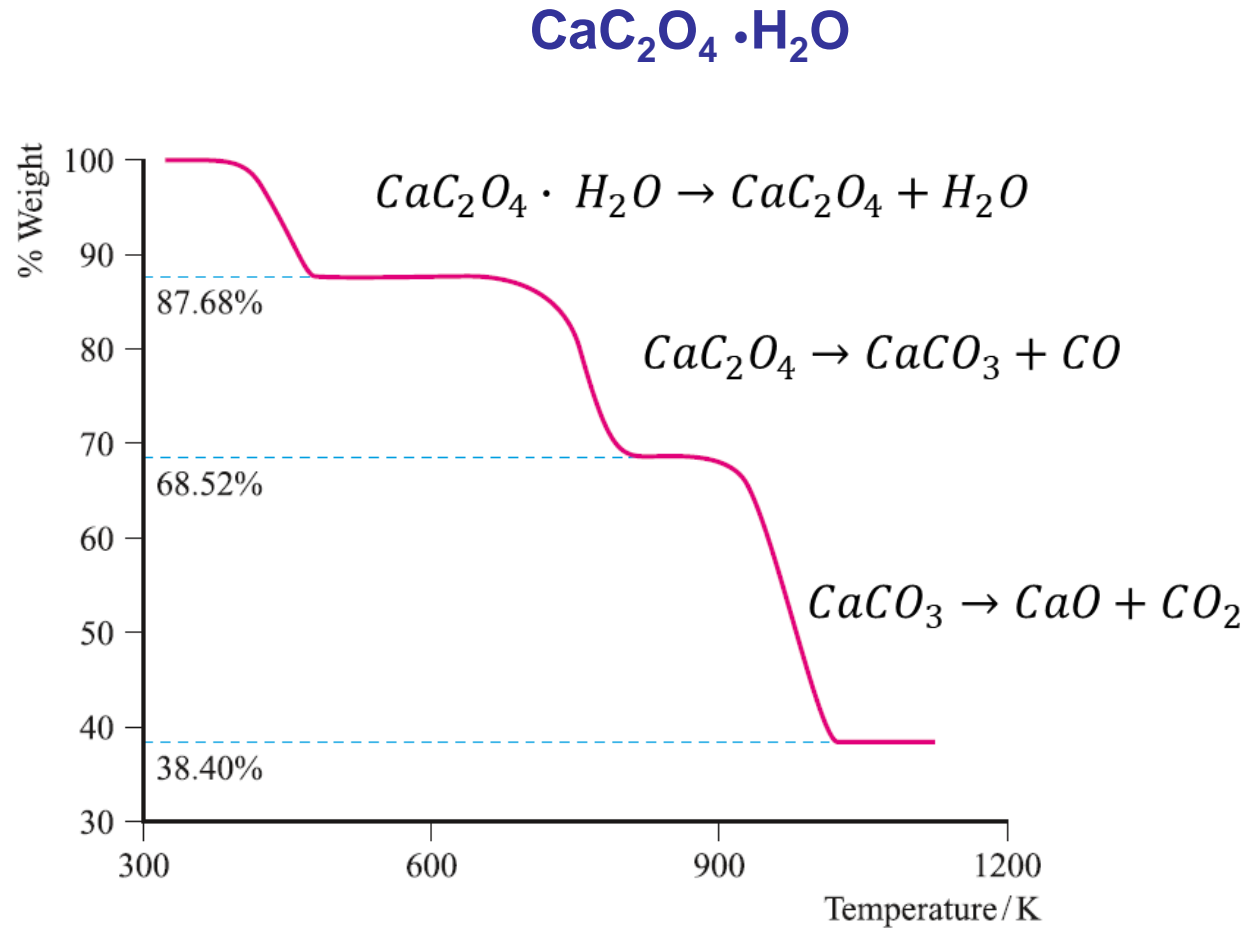
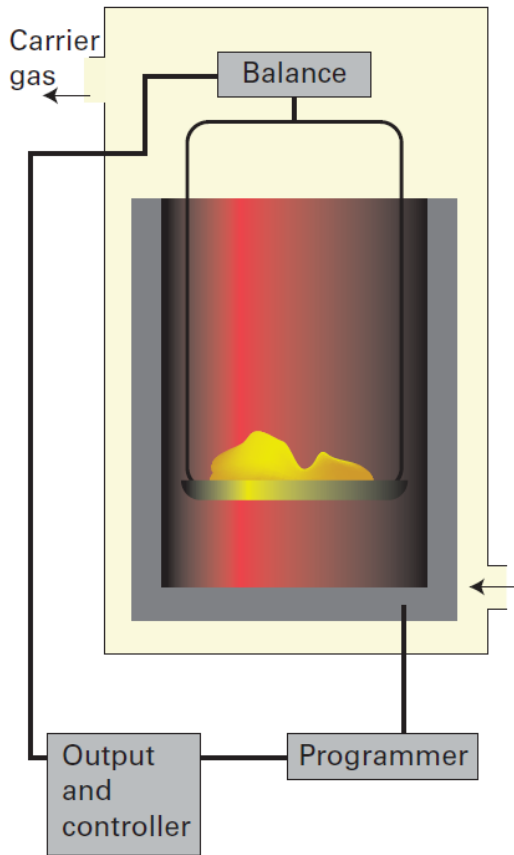
trans

- **UV-Vis** spectroscopy
- **ATR spectroscopy** (spectral range 400 – 4000 cm⁻¹)

M-N stretches for Cu amino acid complexes
occur in the region **400-500 cm⁻¹**

- **Thermogravimetry (TGA)** (thermal stability, hydration)
- **Paramagnetic ¹H-NMR** spectroscopy to determine magnetic susceptibility (Evans' method)

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS



MAGNETIC SUSCEPTIBILITY

Spin-only approximation

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}$$

$$S = \frac{n}{2}$$

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}$$

Number of unpaired electrons

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_m T}$$

Effective magnetic moment
[μ_B]

Molar magnetic susceptibility
[$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]

$$1\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.27 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

can be **experimentally determined**

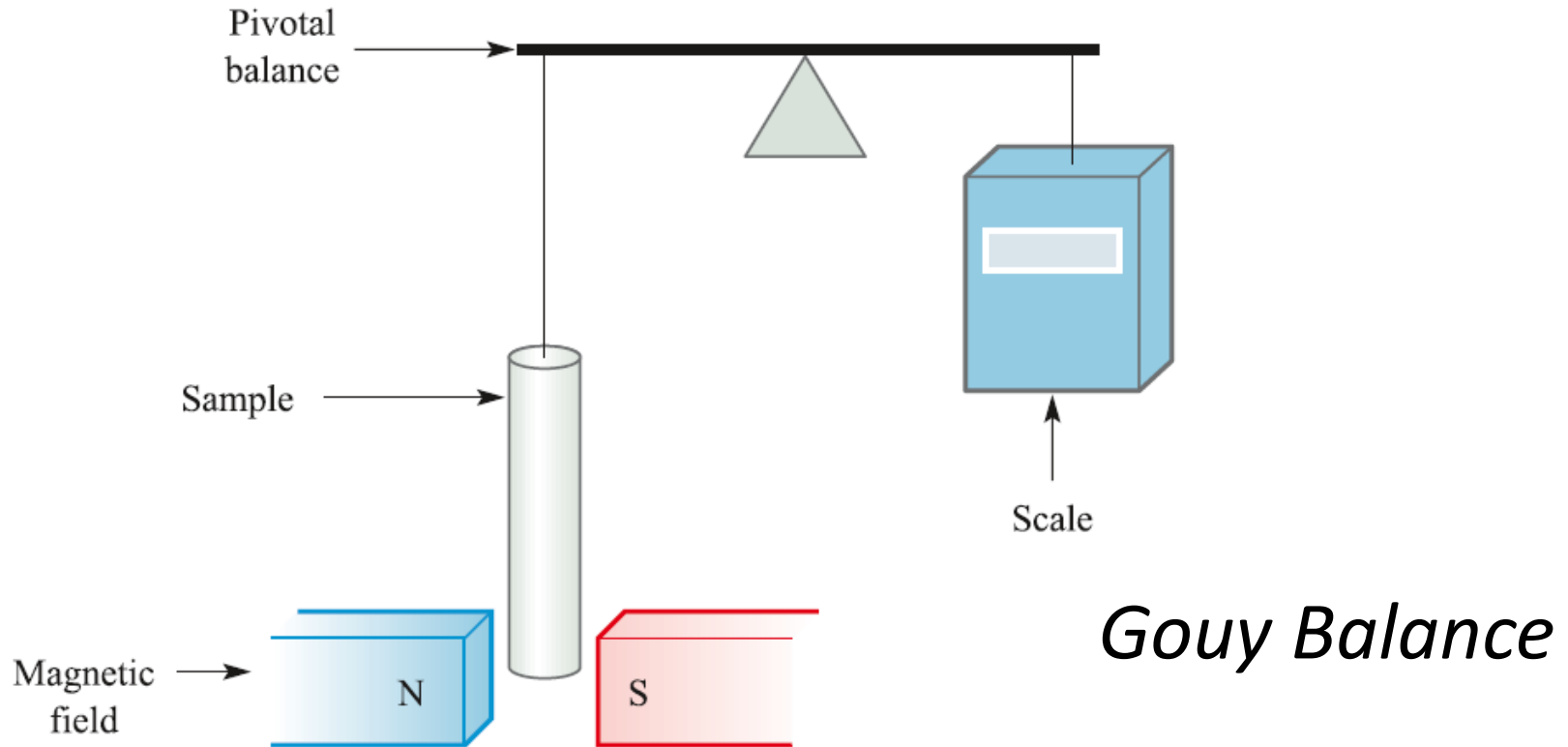
First-row transition metal complexes

Metal ion	d^n configuration	S	$\mu_{\text{eff}}(\text{spin-only}) / \mu_{\text{B}}$	Observed values of $\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$
Sc ³⁺ , Ti ⁴⁺	d^0	0	0	0
Ti ³⁺	d^1	$\frac{1}{2}$	1.73	1.7–1.8
V ³⁺	d^2	1	2.83	2.8–3.1
V ²⁺ , Cr ³⁺	d^3	$\frac{3}{2}$	3.87	3.7–3.9
Cr ²⁺ , Mn ³⁺	d^4	2	4.90	4.8–4.9
Mn ²⁺ , Fe ³⁺	d^5	$\frac{5}{2}$	5.92	5.7–6.0
Fe ²⁺ , Co ³⁺	d^6	2	4.90	5.0–5.6
Co ²⁺	d^7	$\frac{3}{2}$	3.87	4.3–5.2
Ni ²⁺	d^8	1	2.83	2.9–3.9
Cu ²⁺	d^9	$\frac{1}{2}$	1.73	1.9–2.1
Zn ²⁺	d^{10}	0	0	0

Unpaired electrons? High or Low spin?

Es. $\mu_{\text{eff}} = 4.75 \mu_{\text{B}}$ at RT for $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ Cr(II) high or low spin?

Experimental determination of the magnetic susceptibility



Other methods: Faraday balance, Superconducting QUantum Interference Device (SQUID)

Spettroscopia NMR di Sostanze paramagnetiche

Le sostanze paramagnetiche sono caratterizzate dalla presenza di **uno o più elettroni spaiati**.

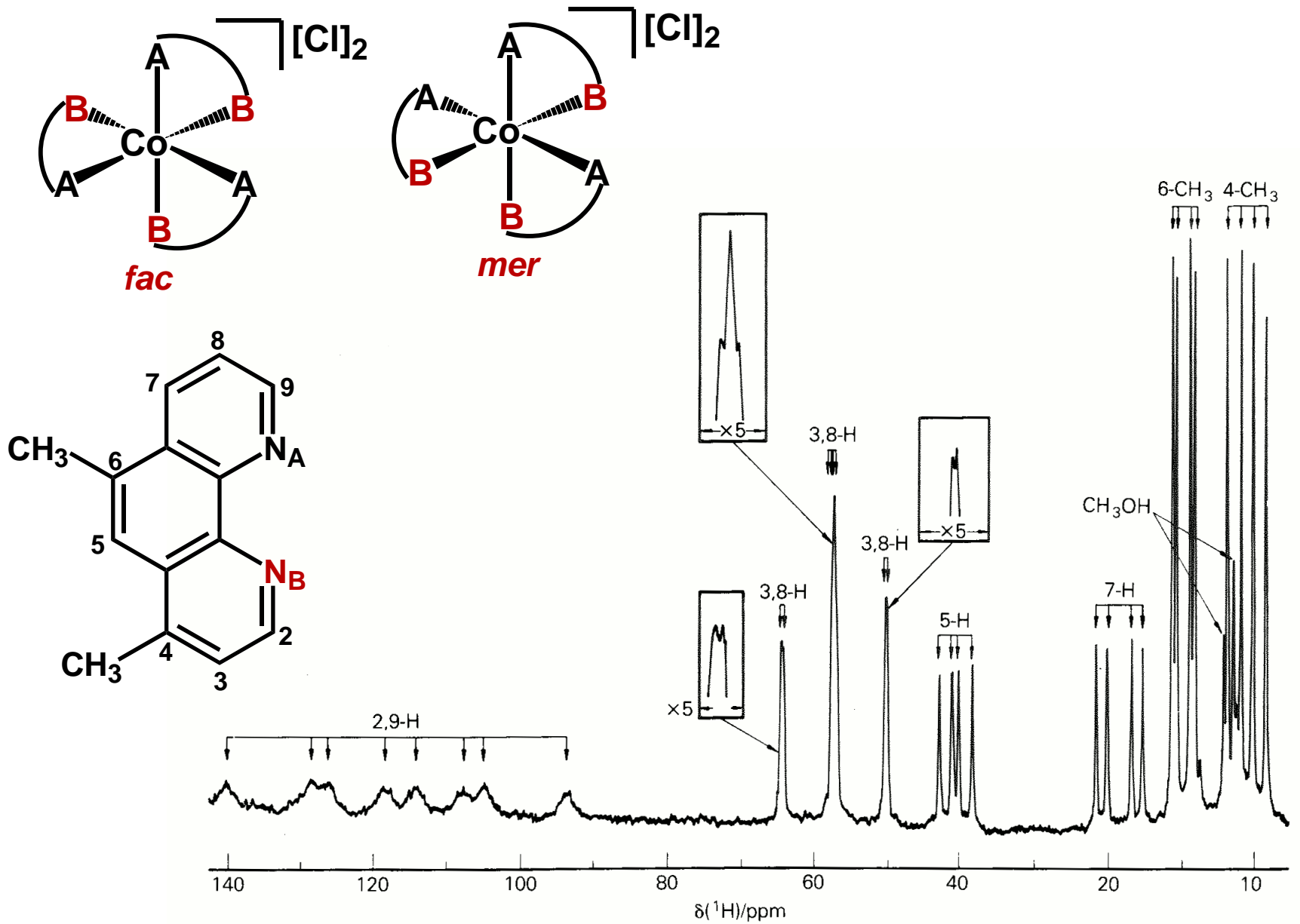
Conseguenze osservate negli spettri per la presenza di sostanze paramagnetiche in soluzione:

1. Allargamento di riga (**tempi di rilassamento BREVI**);
2. Grosse variazioni di chemical shift;
3. Entrambi i fenomeni.

Le sostanze paramagnetiche inducono delle **grandi variazioni di chemical shift**: ad es. per ^1H l'intervallo di frequenze è di **200 ppm**, per ^1H in sostanze **diamagnetiche** è di **10 ppm!!**

Questo deriva dall'interazione tra il momento magnetico dell'elettrone e il momento magnetico nucleare, è analoga all'interazione tra due momenti magnetici nucleari.

Spettro ^1H NMR di $[\text{Co}(\text{4,6-Me}_2\text{-phen})_3][\text{Cl}]_2$ in metanolo

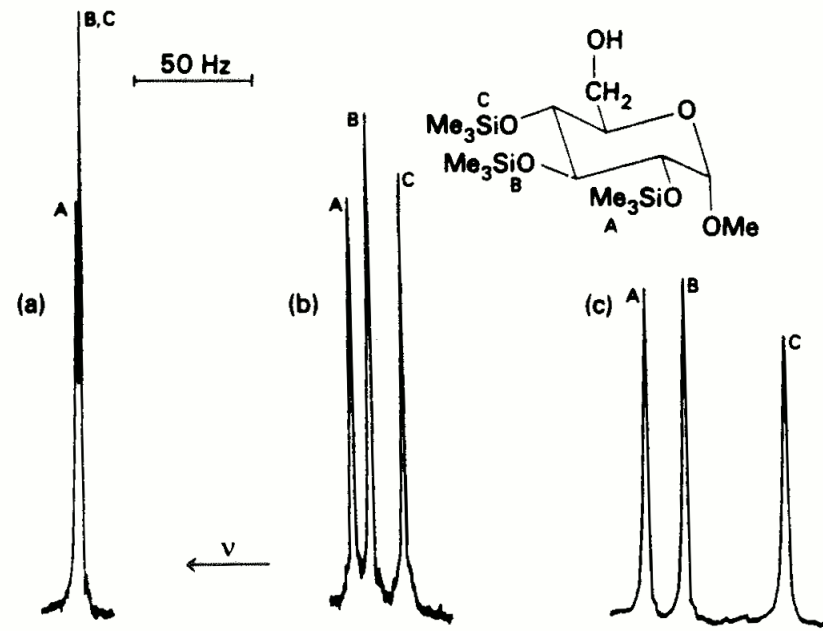


I reagenti di shift

Le sostanze paramagnetiche che danno grandi variazioni di chemical shift **senza** dare allargamento di riga vengono utilizzate per semplificare spettri NMR complessi attraverso una distribuzione dei segnali su un intervallo di frequenze più ampio.

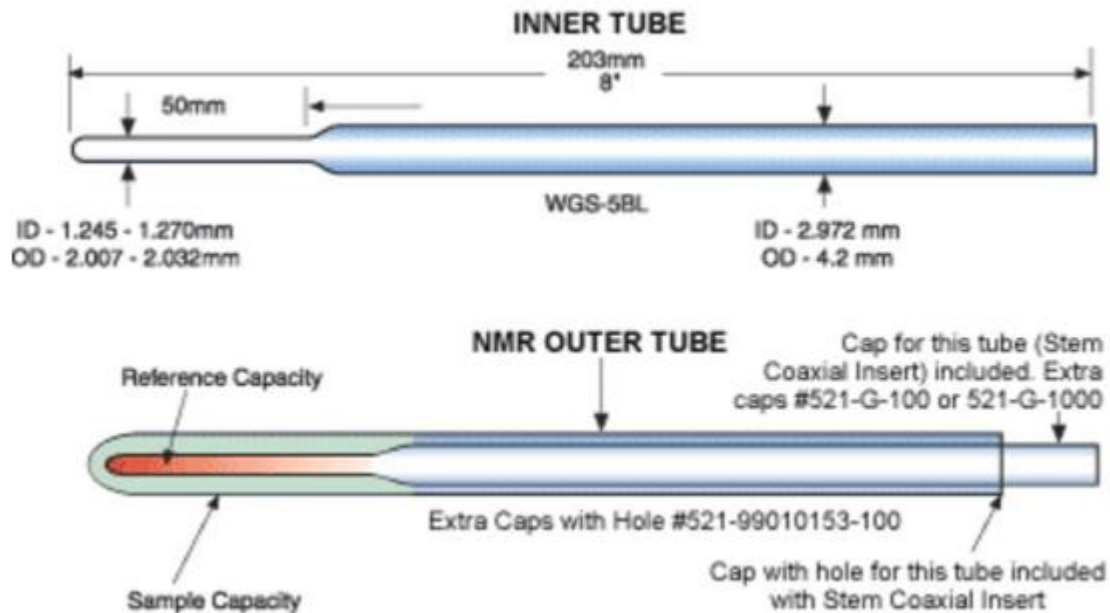
Queste sostanze si chiamano **reagenti di shift**.

Solitamente sono composti di coordinazione dei **lantanidi**, di europio o praseodimio.



Misura della suscettività magnetica - Metodo di Evans

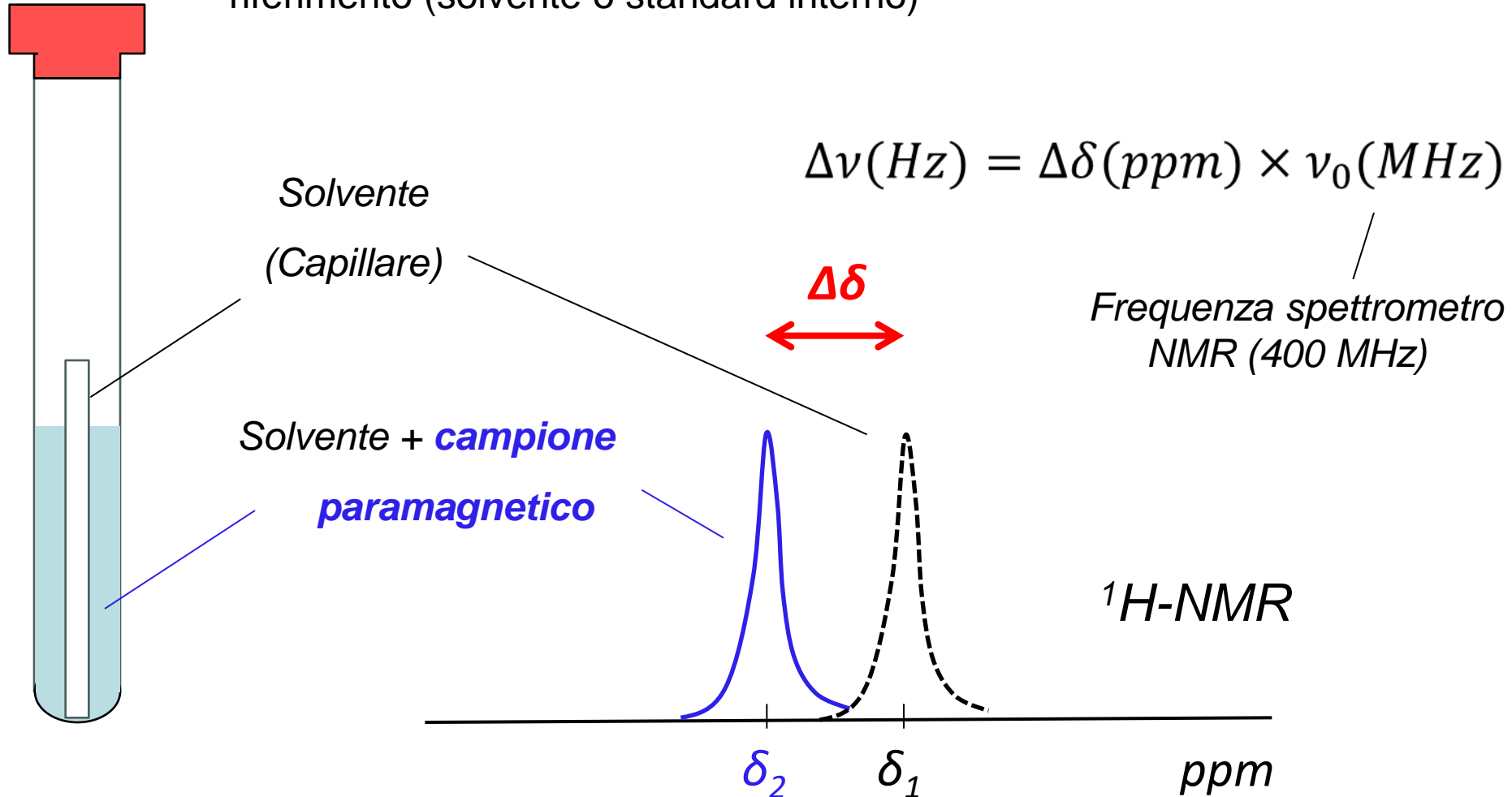
Si basa sull'effetto dovuto alla presenza di una sostanza paramagnetica in soluzione sul chemical shift di un composto di riferimento (solvente o standard interno)



Tubi NMR coassiali

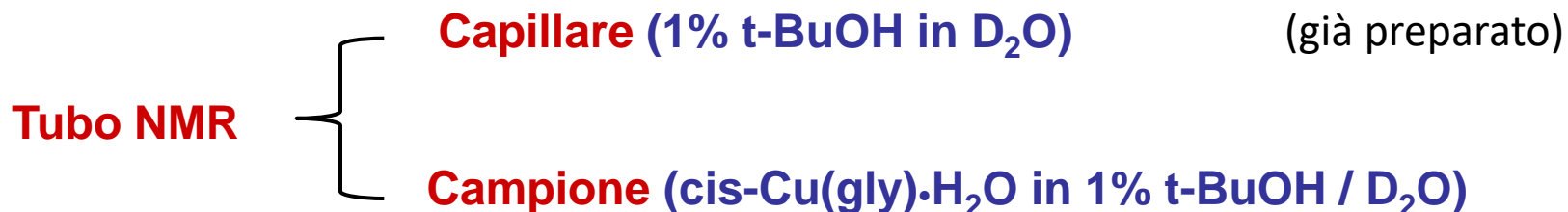
Misura della suscettività magnetica - Metodo di Evans

Si basa sull'effetto dovuto alla presenza di una sostanza paramagnetica in soluzione sul chemical shift di un composto di riferimento (solvente o standard interno)



Misura della suscettività magnetica - Metodo di Evans

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE



1. Sciogliere 0.05 - 0.1 mmol di cis-Cu(gly)₂·H₂O in ca. 4 mL di soluzione 1% t-BuOH / D₂O

Appuntarsi la **massa esatta** di campione pesato e il **volume esatto** di soluzione all'1% di t-BuOH in D₂O usata

2. Aggiungere ca. 600 µL di soluzione in un tubo NMR e successivamente il capillare contenente una soluzione 1% t-BuOH / D₂O

3. Registrare lo spettro ¹H-NMR (400 MHz)

Misura della suscettività magnetica - Metodo di Evans

1. Calcolo della suscettività magnetica molare (χ_M)

$$\chi_M [cm^3 mol^{-1}] = \frac{3 \Delta\nu}{4 \pi \cdot \nu_0} \cdot \frac{1000}{c} \quad (\text{per spettrometri NMR moderni})$$

$\Delta\nu$ = shift di frequenza (Hz) osservato nello spettro ^1H -NMR

ν_0 = radiofrequenza dello spettrometro NMR (Hz)

c = concentrazione della specie paramagnetica in soluzione (mol/L)

2. Correzione per il contributo diamagnetico alla suscettività magnetica molare

$$\chi_M = \chi_M^{para} + \chi_M^{dia} \Rightarrow \chi_M^{para} = \chi_M - \chi_M^{dia} \rightarrow \chi_M^{dia} (\text{tabulato}) = -8.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

3. Calcolo del momento magnetico effettivo (μ_{eff}) e stimare il numero di elettroni spaiati (n) sul centro metallico del complesso in studio

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_M^{para} T} \quad (T = 293 \text{ K}) \quad \mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$$

Table 6. Values of χ_{Di} for Cations

Cation	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Cation	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Cation	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
Co ²⁺	-12	N(CH ₃) ₄ ⁺	-52	Te ⁴⁺	-14
Co ³⁺	-10	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	-101	Te ⁶⁺	-12
Cr ²⁺	-15	Na ⁺	-6.8	Th ⁴⁺	-23
Cr ³⁺	-11	Nb ⁵⁺	-9	Ti ³⁺	-9
Cr ⁴⁺	-8	Nd ³⁺	-20	Ti ⁴⁺	-5
Cr ⁵⁺	-5	Ni ²⁺	-12	Tl ⁺	-35.7
Cr ⁶⁺	-3	Os ²⁺	-44	Tl ³⁺	-31
Cs ⁺	-35.0	Os ³⁺	-36	Tm ³⁺	-18
Cu ⁺	-12	Os ⁴⁺	-29	U ³⁺	-46
Cu ²⁺	-11	Os ⁶⁺	-18	U ⁴⁺	-35
Dy ³⁺	-19	Os ⁸⁺	-11	U ⁵⁺	-26
Er ³⁺	-18	p ³⁺	-4	U ⁶⁺	-19
Eu ²⁺	-22	p ⁵⁺	-1	V ²⁺	-15

Table 4. Values of χ_{Di} for Common Ligands

Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
Acac ⁻	-52	Ethylene	-15	NH ₃	-18	Pyrazine	-50
Bipy	-105	Glycinate	-37	Phen	-128	Pyridine	-49
CO	-10	H ₂ O	-13	o-PBMA	-194	Salen ²⁻	-182
C ₅ H ₅ ⁻	-65	Hyrdazine	-20	Phthalocyanine	-442	Urea	-34
En	-46.5	Malonate	-45	PPh ₃	-167		