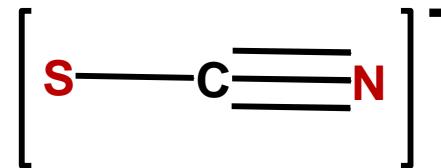
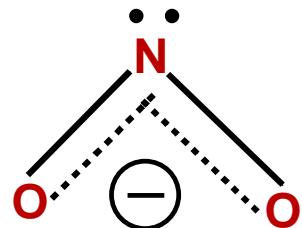
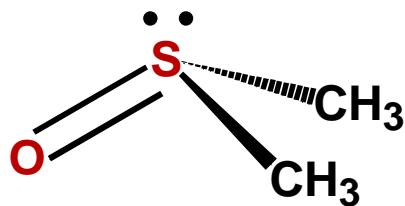


ESPERIENZA 4

PARTE A – Complessi metallici con leganti ambidentati

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

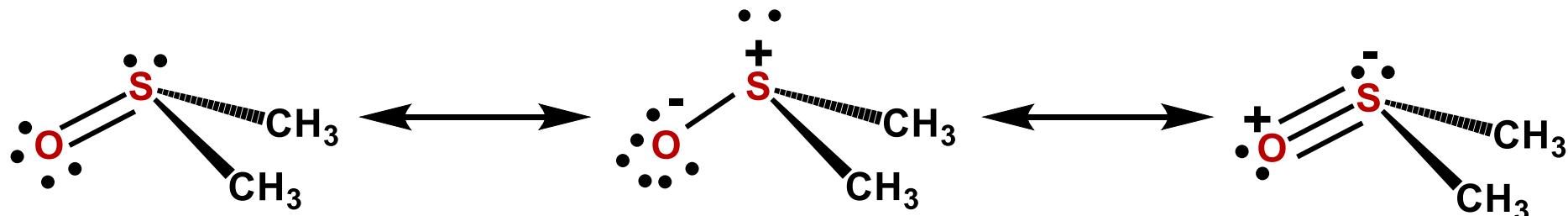


Fattori elettronici o sterici o entrambi indirizzano la coordinazione attraverso uno dei due atomi donatori.

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 ^1H NMR in soluzione sono diagnostiche per riconoscere il modo di legame dei leganti ambidentati.

Il dimetilsolfossido

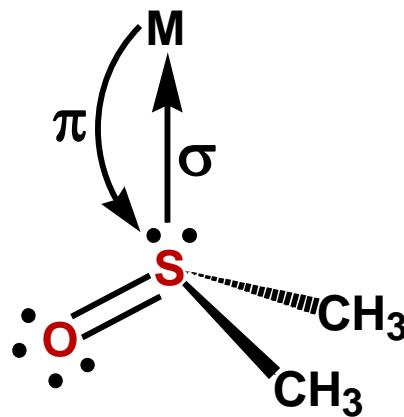


La frequenza IR (cm^{-1}) $\nu = 1/(2\pi c) \sqrt{k/\mu}$

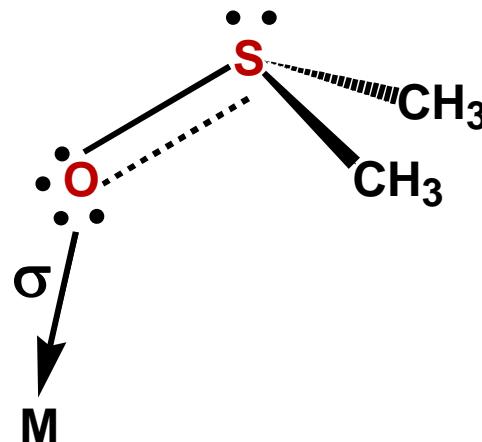
La massa ridotta μ $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

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

Coordinazione via **S**



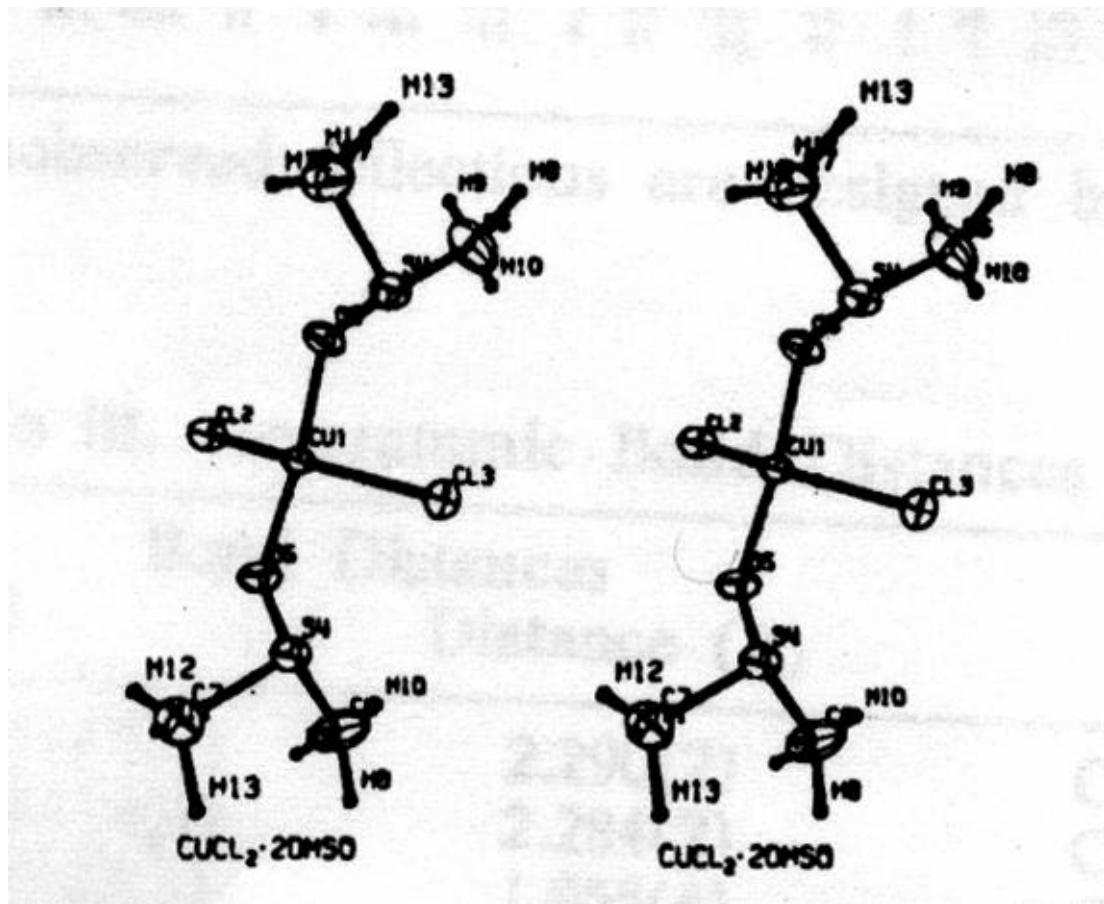
Coordinazione via **O**



Bande IR di stretching del legame S=O

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

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



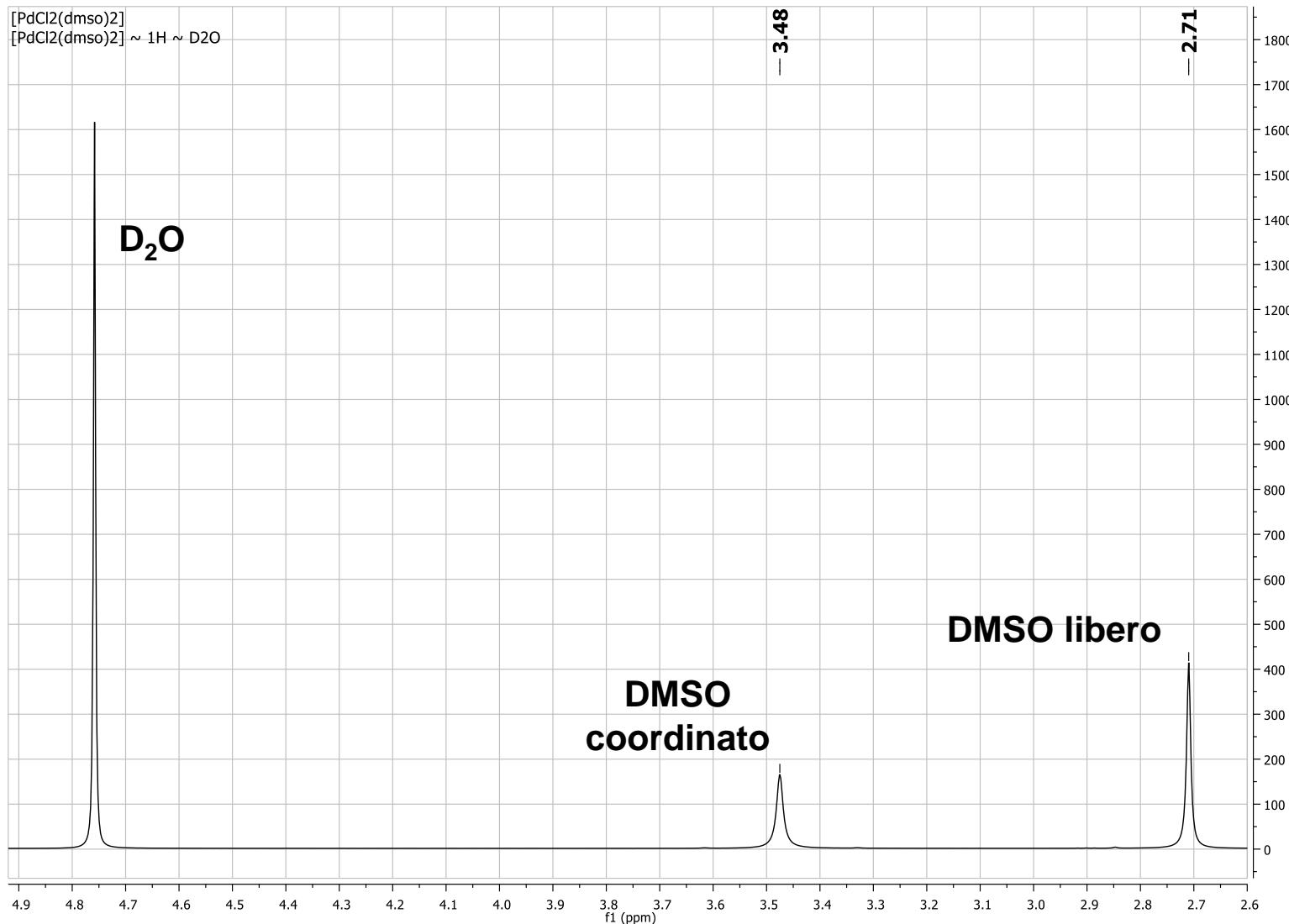
Geometria a sella, d^9

Angolo di legame
 $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$ 146°

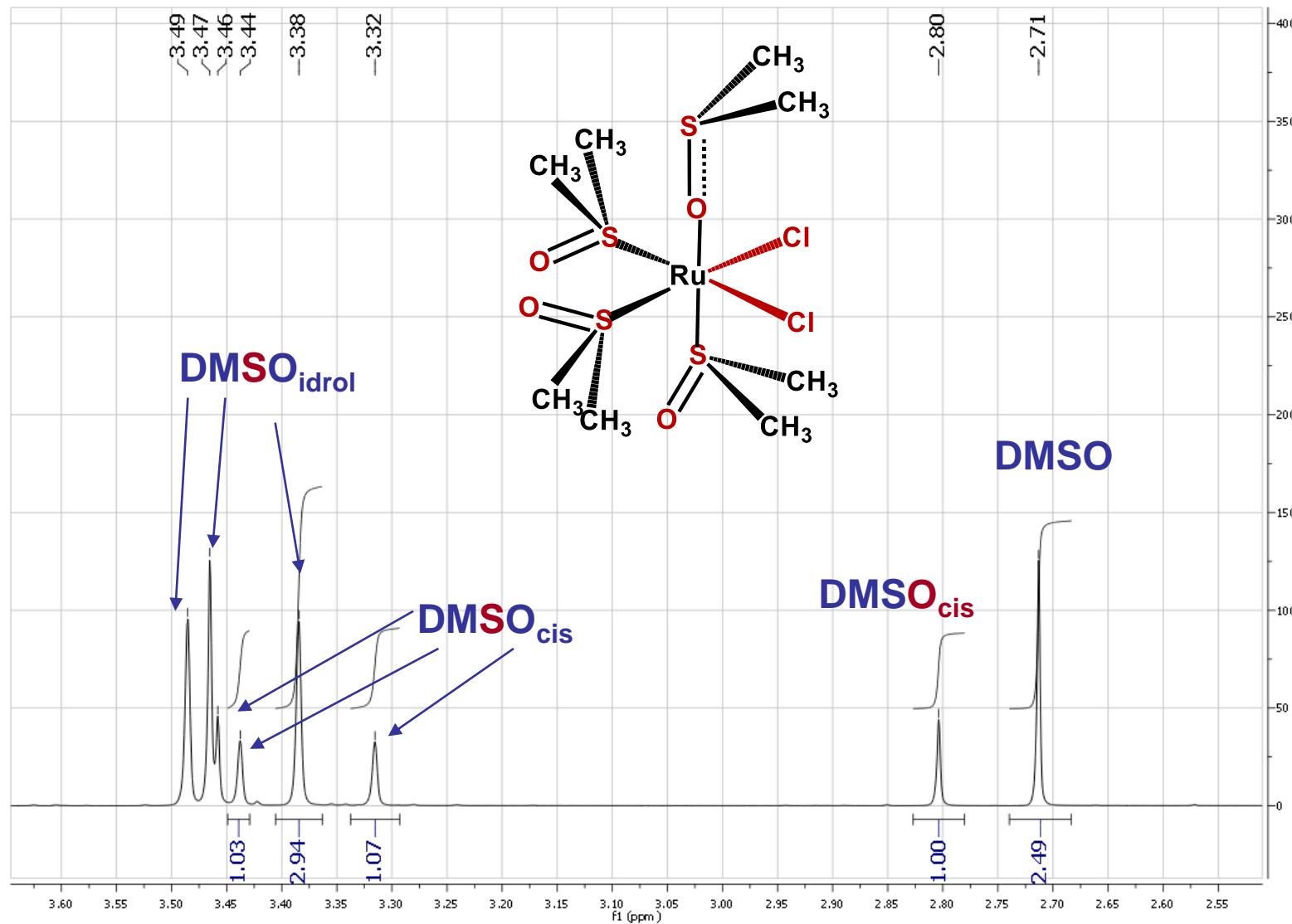
Spettro ^1H NMR in D_2O , a t.a. di DMSO



Spettro ^1H NMR in D_2O , a t.a. di $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2]$

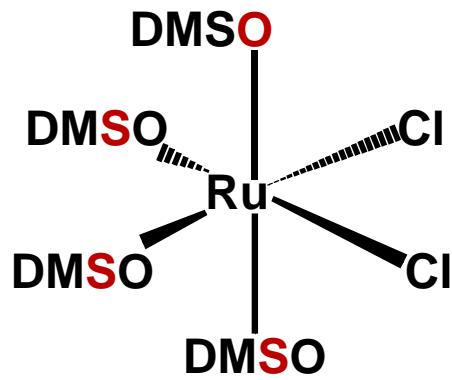


Spettro ^1H NMR in D_2O , a t.a. di $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$



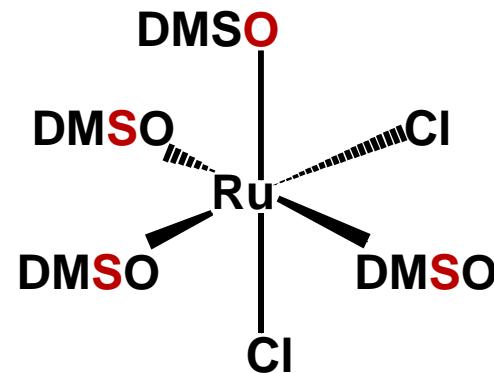
Considerazioni sullo spettro ^1H NMR in D_2O , a t.a. di $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$

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



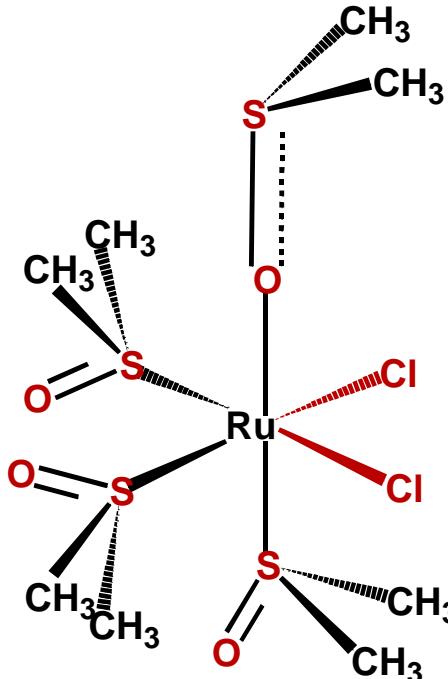
cis, fac

1:1:1:1

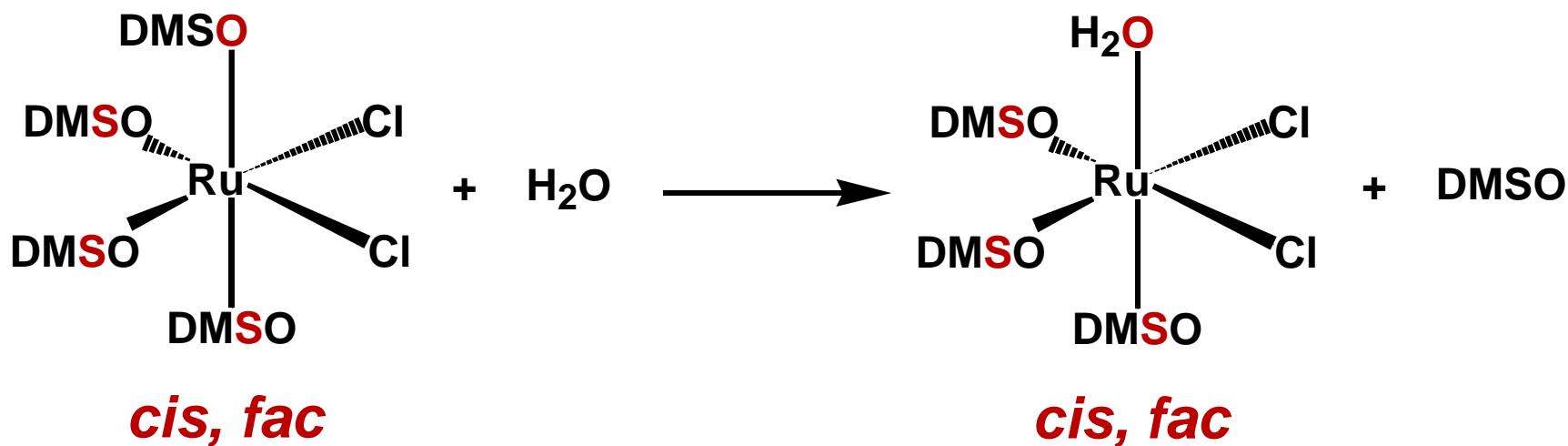


cis, mer

Conclusioni su [Ru(Cl)₂(DMSO)₄]



cis, fac-[RuCl₂(DMSO-S)₃(DMSO-O)]



Conclusioni

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

[CuCl₂(DMSO)₂]: il Cu²⁺ è uno ione **HARD;**
il DMSO si coordina attraverso l'atomo di ossigeno che è una base **HARD;**

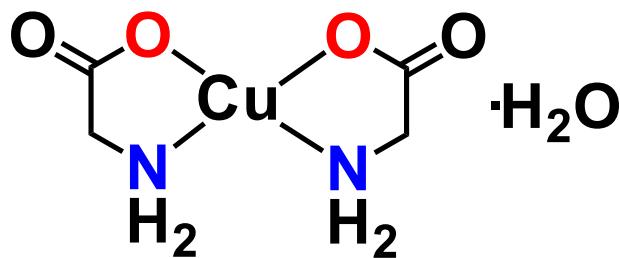
[PdCl₂(DMSO)₂]: il Pd²⁺ è uno ione **SOFT;**
il DMSO si coordina attraverso l'atomo di **zolfo che è una base **SOFT**;**

[RuCl₂(DMSO)₄]: il Ru²⁺ è uno ione **BORDERLINE;**
alcune molecole di DMSO si coordinano attraverso l'atomo di **ossigeno altre attraverso l'atomo di **zolfo**.**

ESPERIENZA 4

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

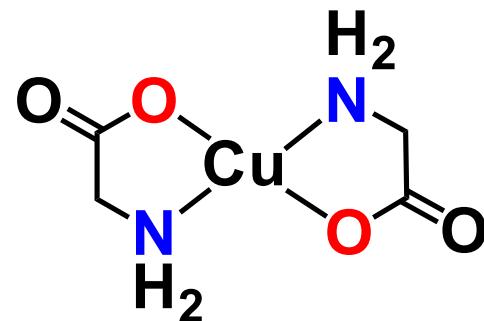
ISOMERIA GEOMETRICA



Isomero **cis**

Prodotto **cinetico**

Solido blu



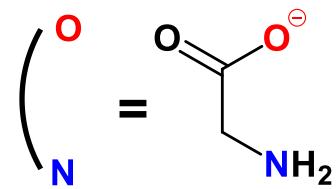
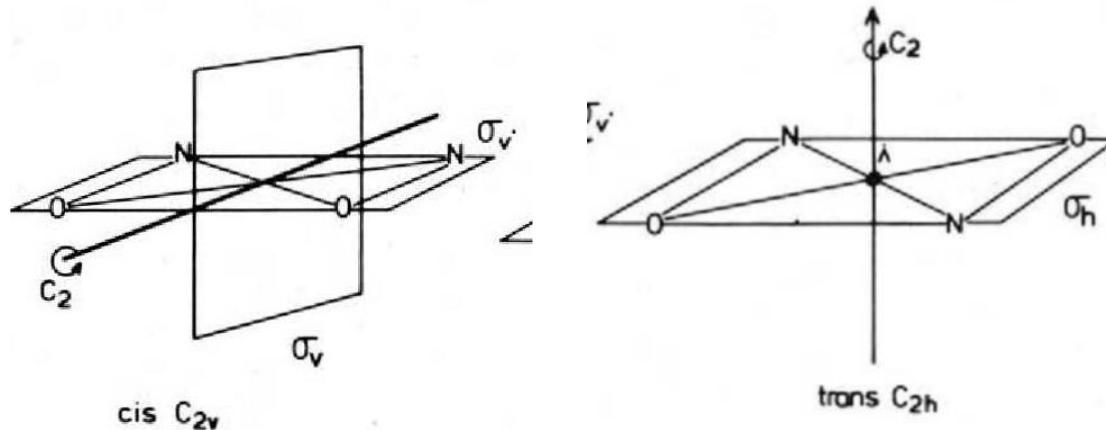
Isomero **trans**

Prodotto **termodinamico**

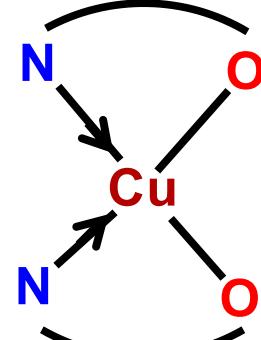
Solido blu scuro-viola

UV-Vis (H₂O): $\lambda_{\max} \approx 628$ nm

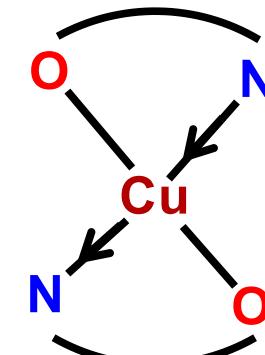
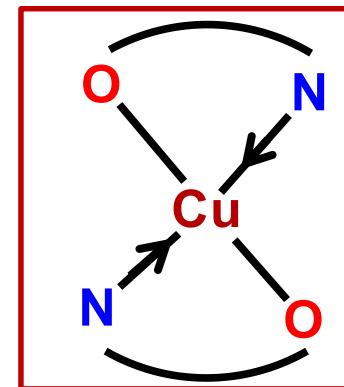
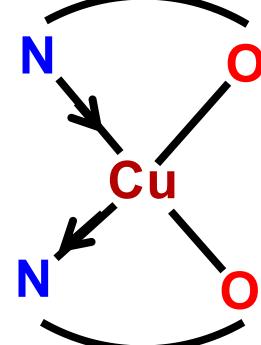
Spettroscopia IR



v_s



v_{as}



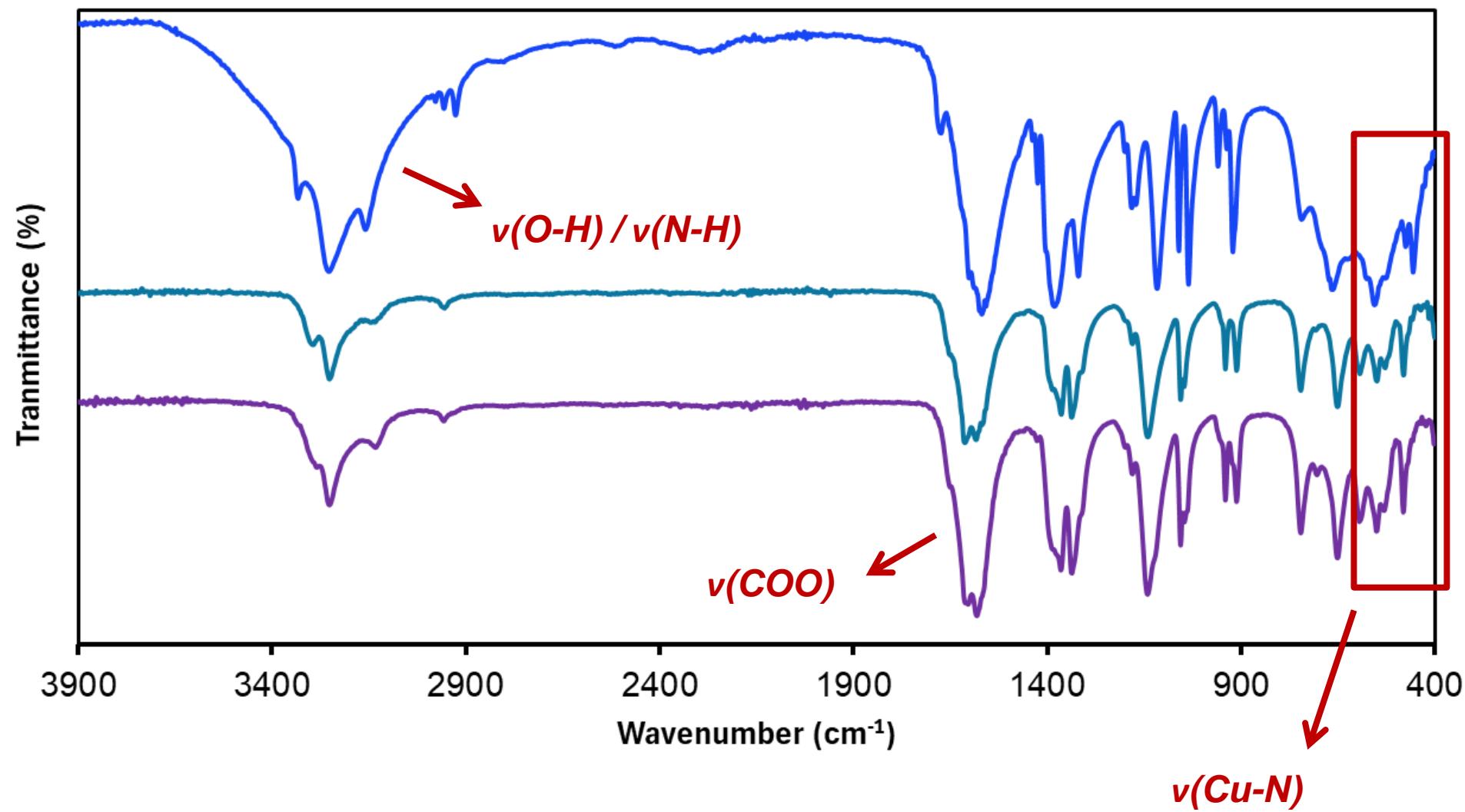
IR non-attivo

Spettroscopia IR

cis-[Cu(gly)₂]⁺·H₂O

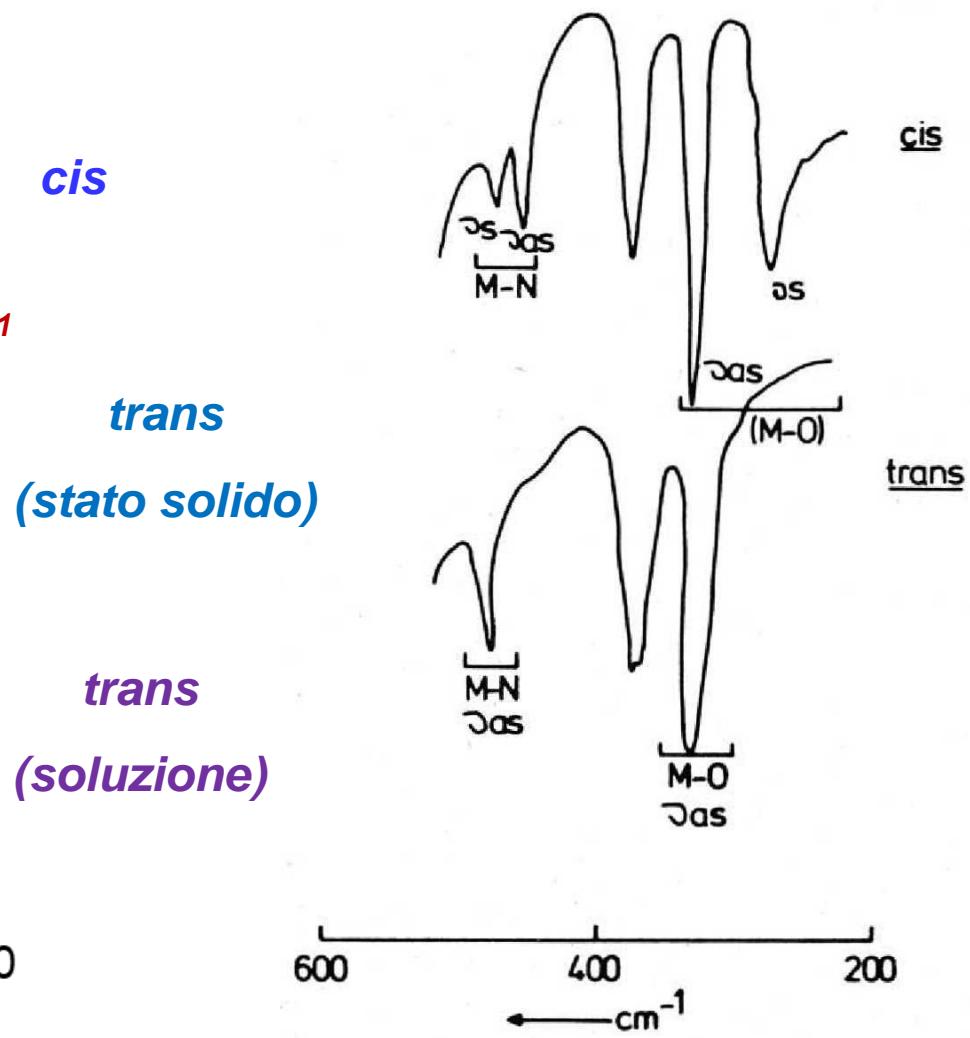
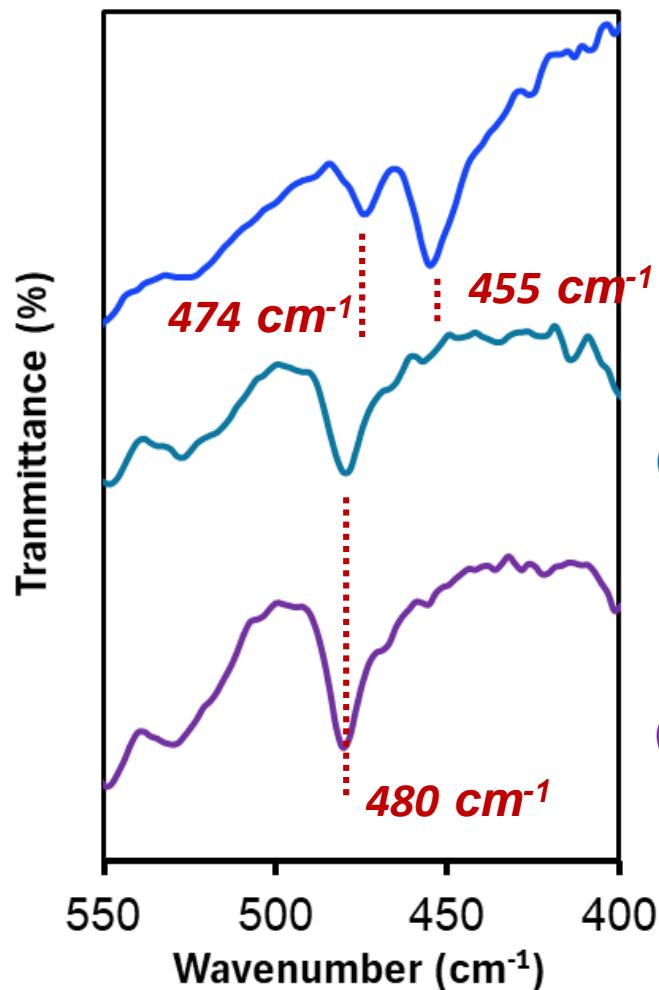
trans-[Cu(gly)₂]
(isomerizzazione allo
stato solido)

trans-[Cu(gly)₂]
(isomerizzazione in
soluzione)

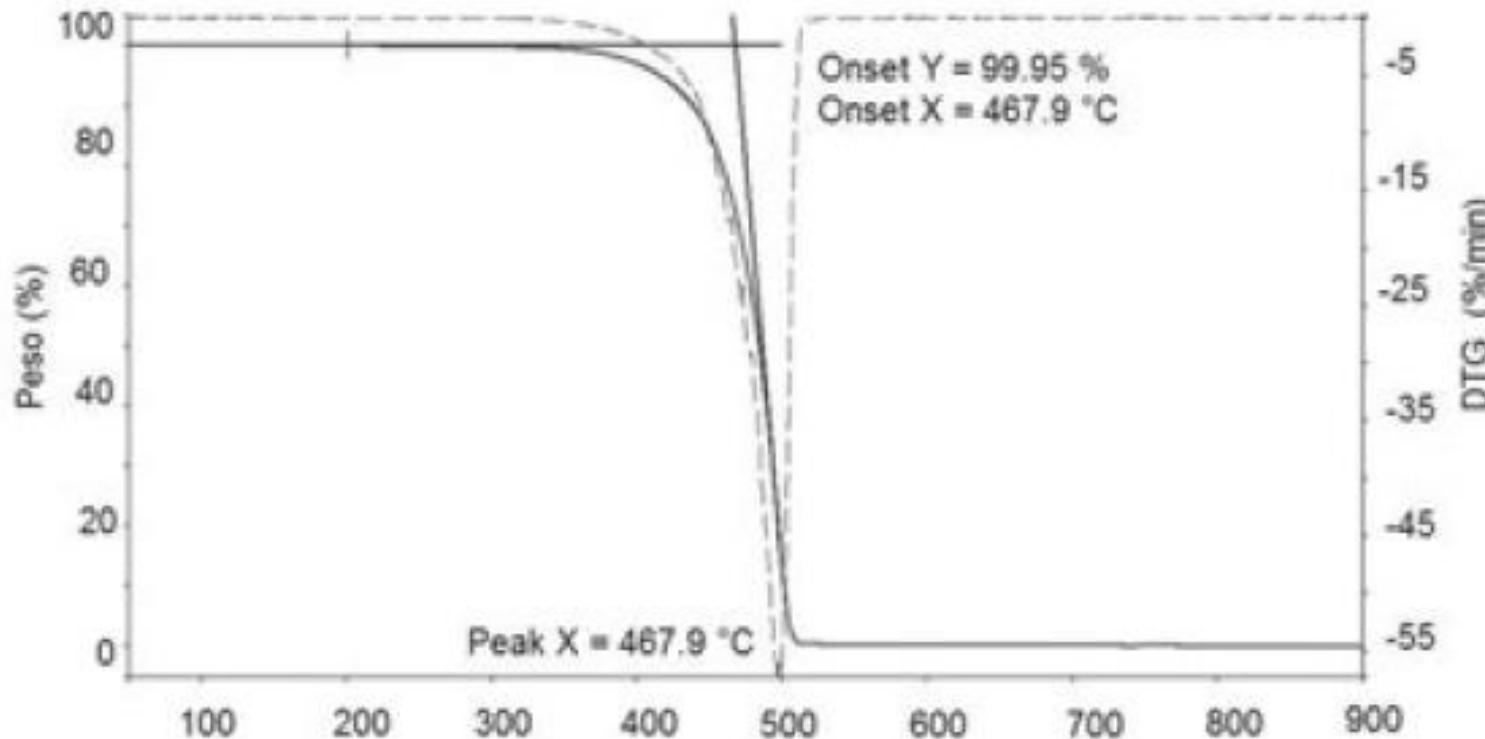


Spettroscopia IR

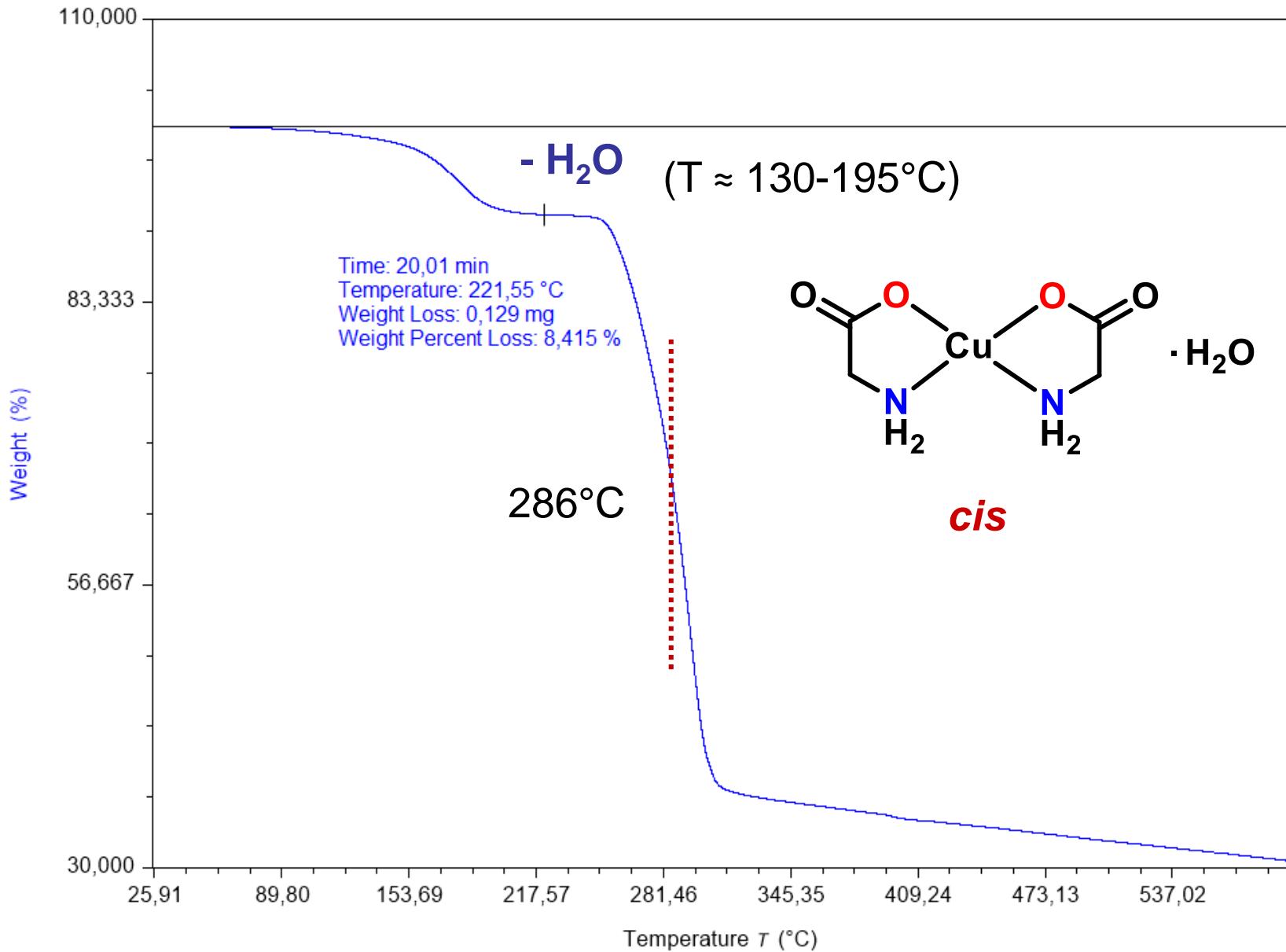
$\nu(Cu-N)$: regione 500-400 cm⁻¹



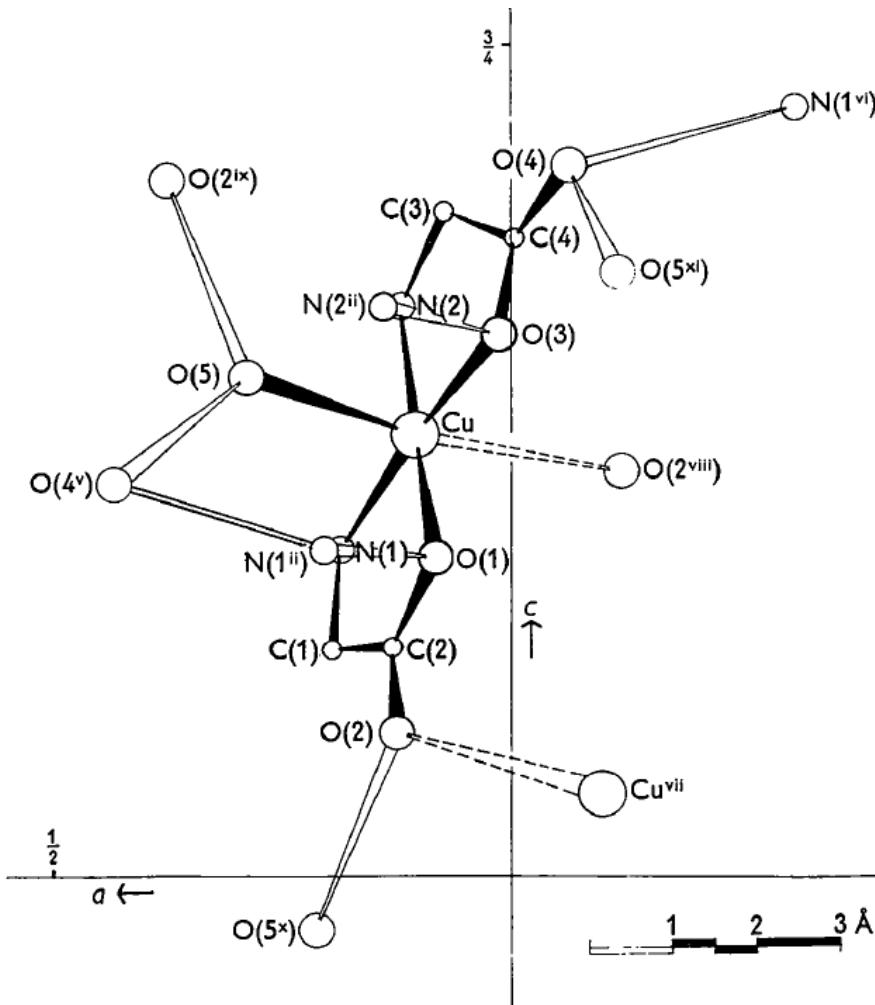
Un esempio di termogramma (TG)



Termogravimetria (TGA)



Struttura del complesso **cis**-[Cu(gly)₂]·H₂O



Geometria quadrato-planare leggermente distorta dei due leganti glicina attorno a Cu(II)

Deboli interazioni assiali di Cu(II) con due atomi di O (H₂O e carbossilato) conducono a una geometria ottaedrica fortemente distorta

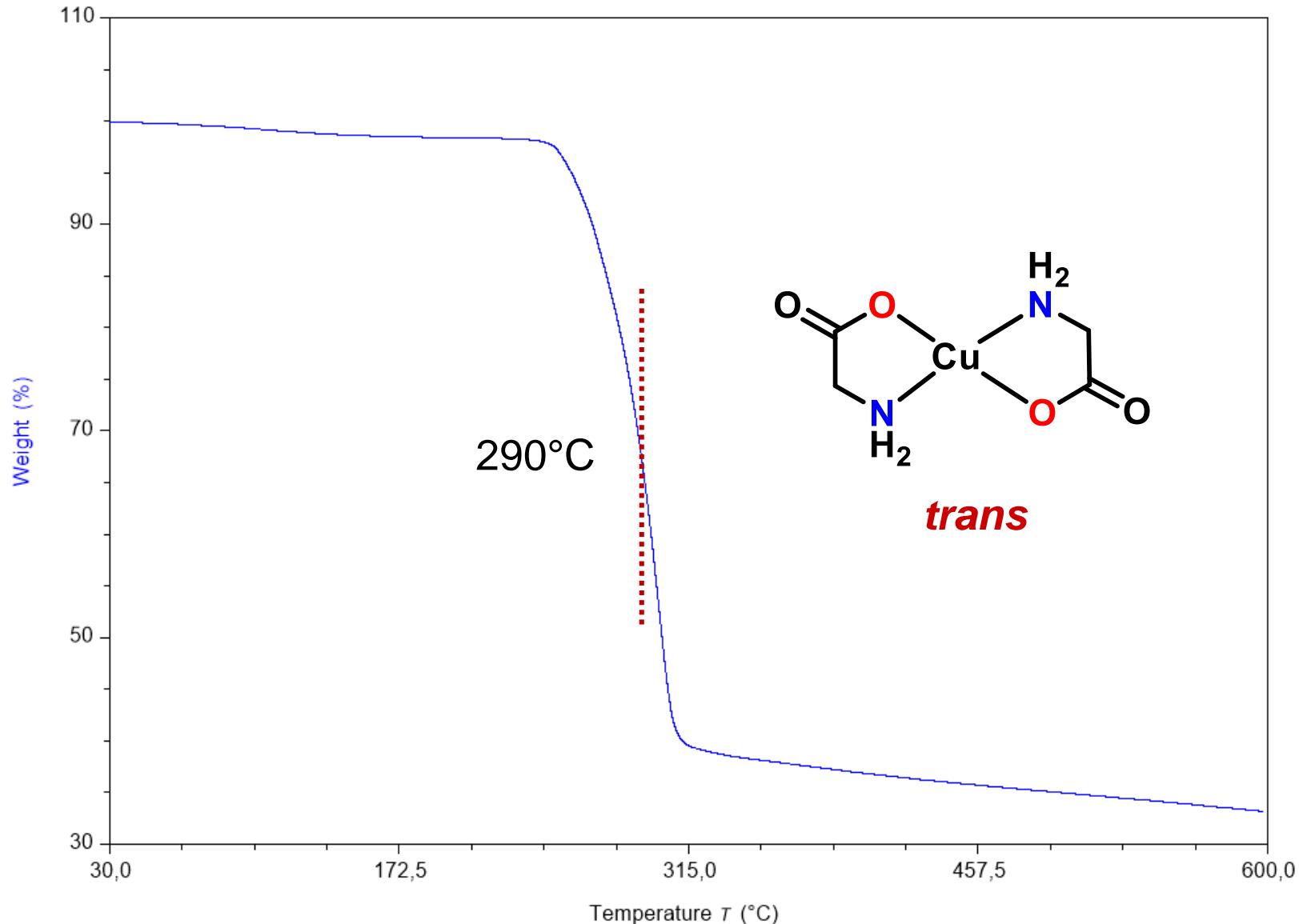
Presenza di legami a idrogeno

$$\text{Cu-O (glicina)} = 1.94\text{--}1.95 \text{ \AA}$$

$$\text{Cu-O (OH}_2\text{(ax))} = 2.40 \text{ \AA}$$

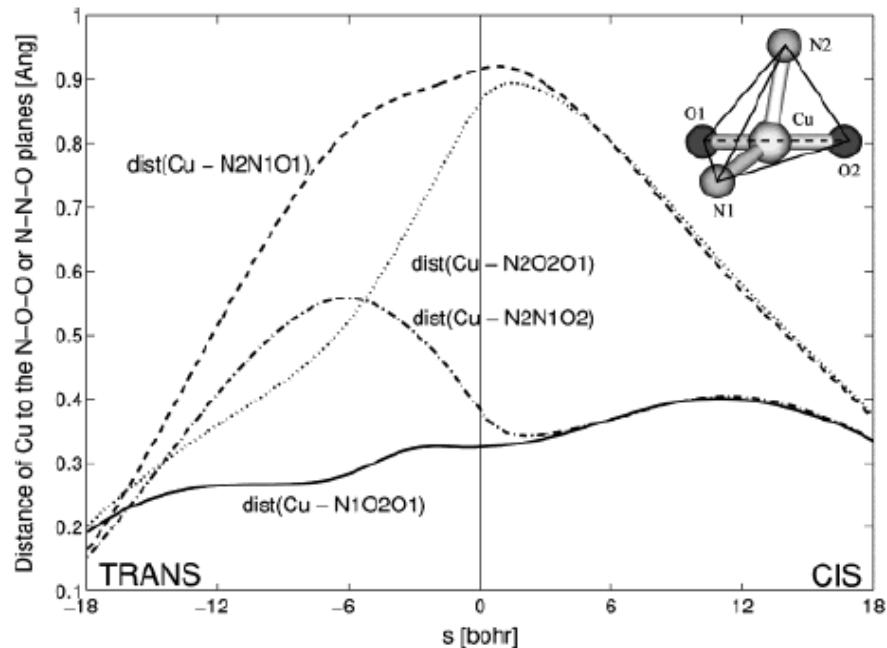
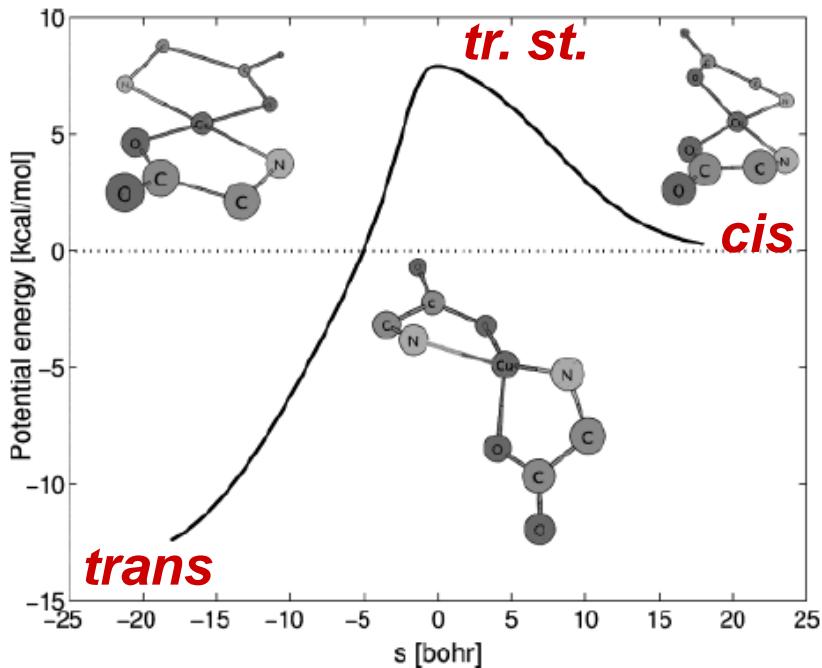
$$\text{Cu-O (COO(ax))} = 2.74 \text{ \AA}$$

Termogravimetria (TGA)



Reazione di isomerizzazione termica allo stato solido

T (isomerizzazione cis – trans) $\approx 180 – 200$ °C



Meccanismo intramolecolare ("chelate-ring twisting" vs "chelate-ring opening")

Reazione di isomerizzazione termica in soluzione

Meccanismo intermolecolare che avviene in presenza di un forte eccesso di glicina libera

