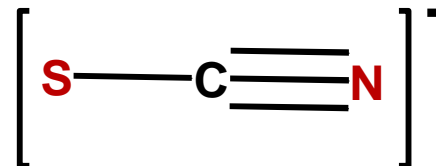
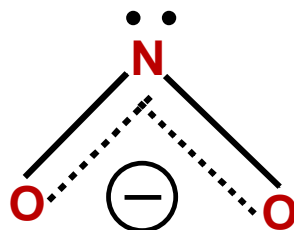
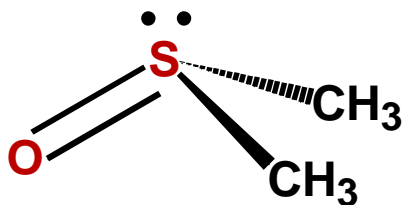


ESPERIENZA 4

PARTE A – Complessi metallici con leganti ambidentati

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

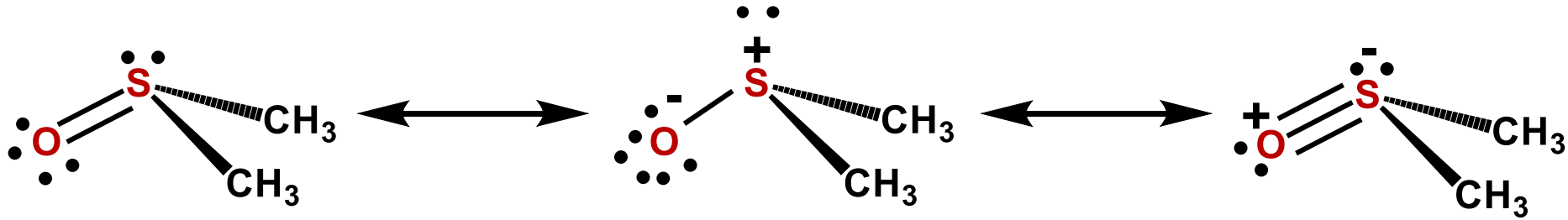


Fattori **elettronici** o **sterici** o **entrambi** indirizzano la coordinazione attraverso uno dei due atomi donatori.

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

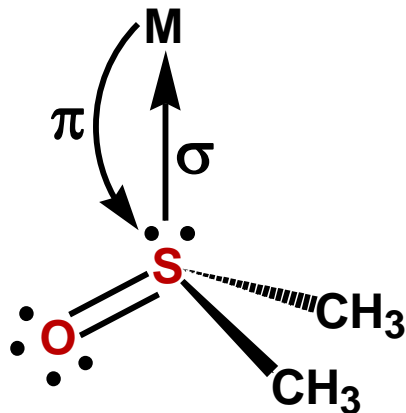


La frequenza IR (cm^{-1}) $\nu = 1/(2\pi c) \sqrt{k/\mu}$

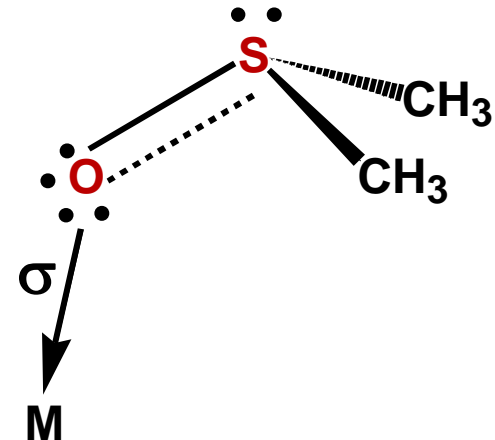
La massa ridotta μ $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

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

Coordinazione via **S**



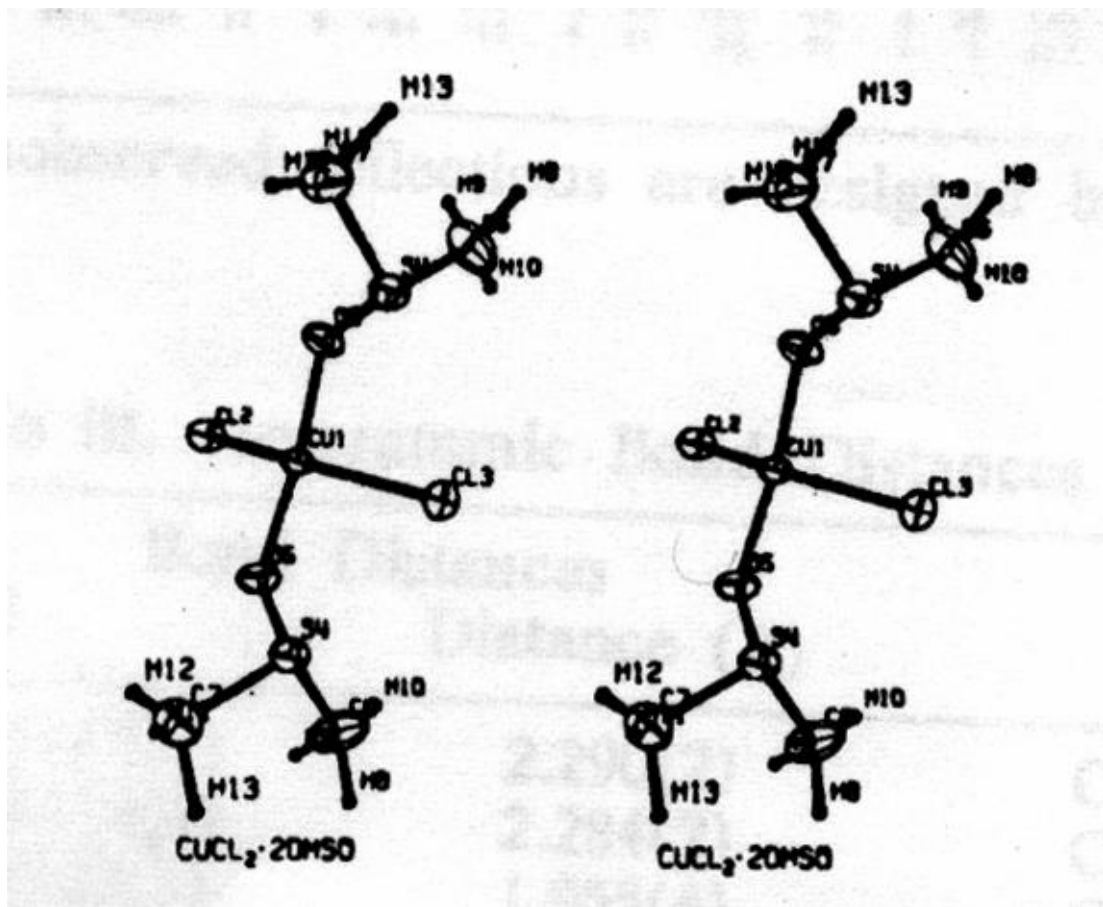
Coordinazione via **O**



Bande IR di stretching del legame S=O

	$\nu_{\text{S=O}}$ (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 $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]$



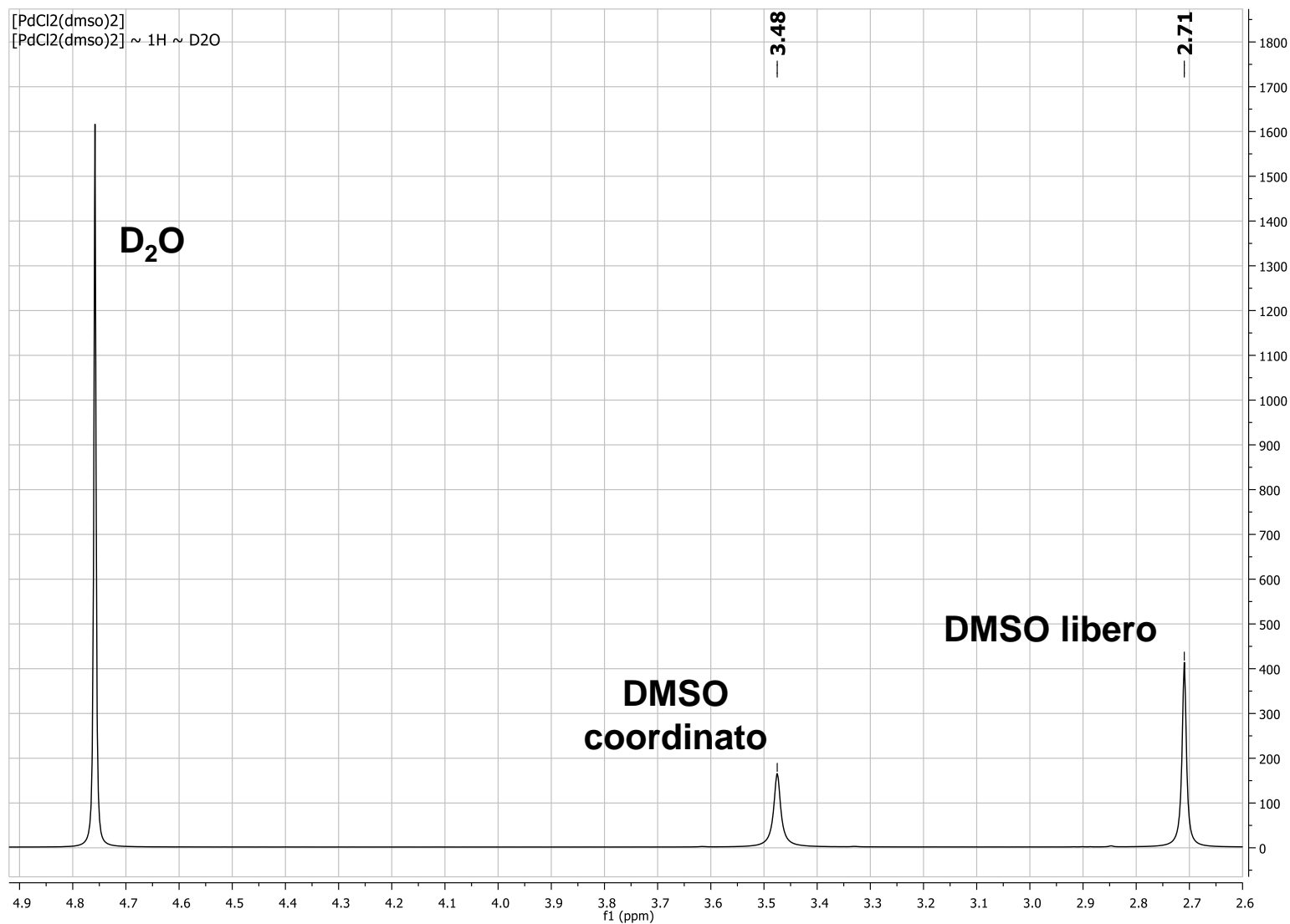
Geometria a sella, d^9

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

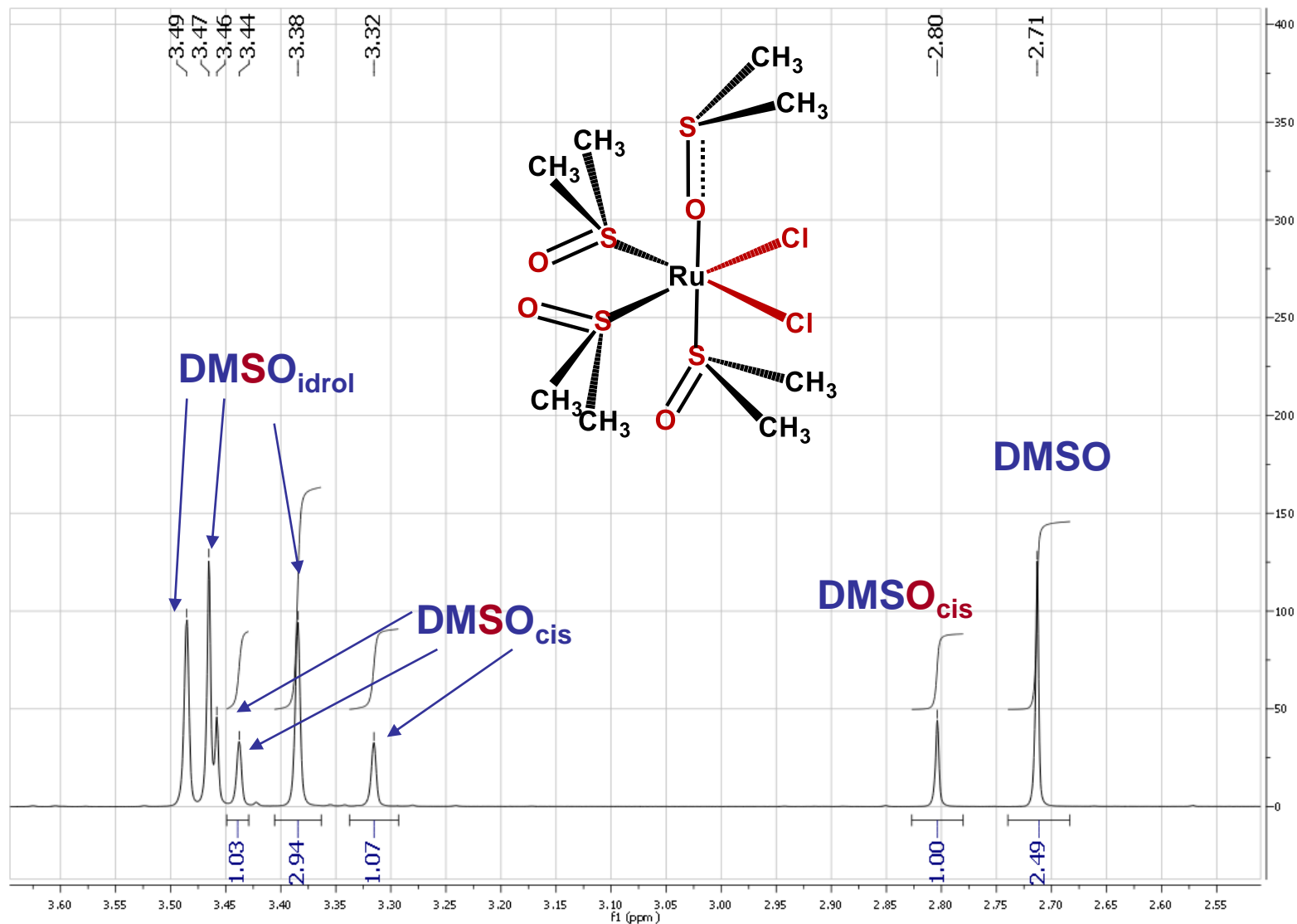
Spettro ^1H NMR in D_2O , a t.a. di **DMSO**



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

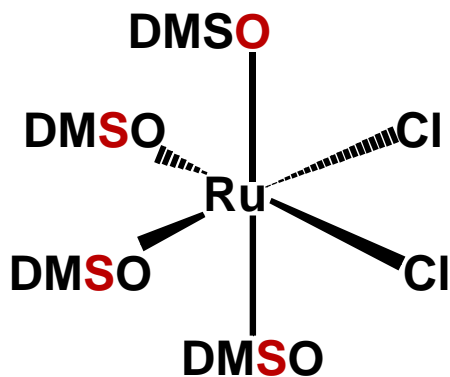


Spettro ^1H NMR in D_2O , a t.a. di $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$



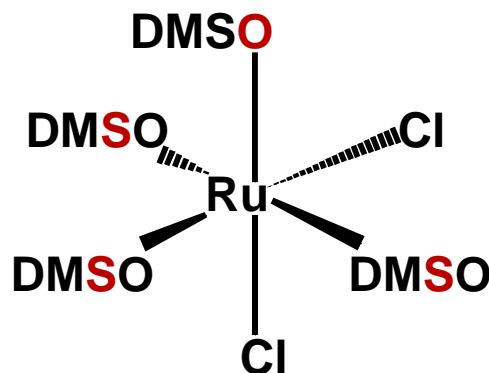
Considerazioni sullo spettro ^1H NMR in D_2O , a t.a. di $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$

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



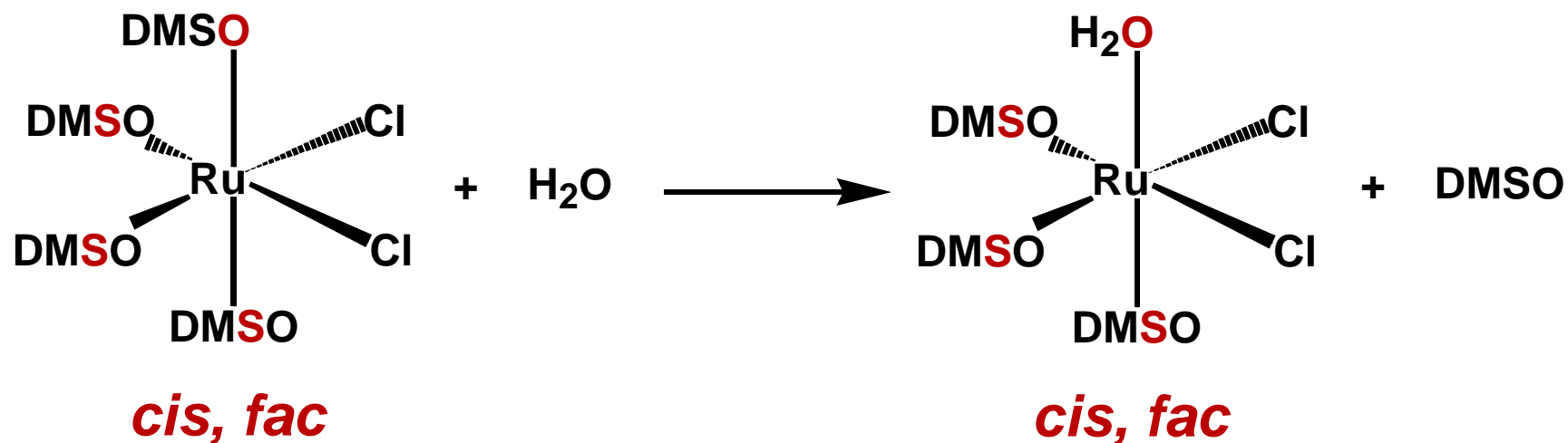
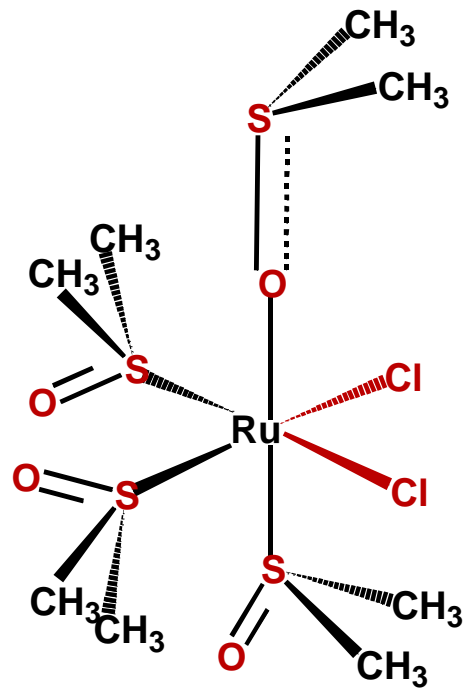
cis, fac

1:1:1:1



cis, mer

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



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**;

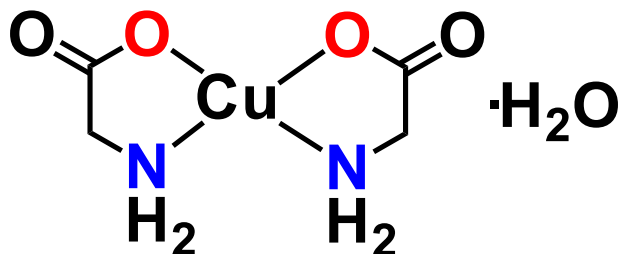
[PdCl₂(DMSO)₂]: il Pd²⁺ è uno ione **SOFT**;
il **DMSO** si coordina attraverso l'atomo di **zolfo** che è una base **SOFT**;

[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

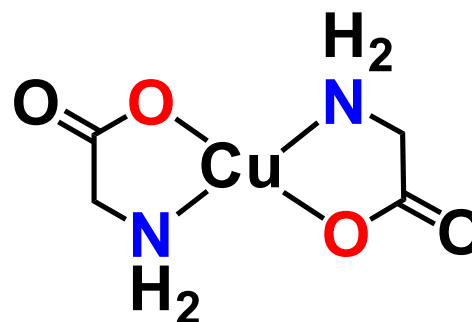
ISOMERIA GEOMETRICA



Isomero **cis**

Prodotto **cinetico**

Solido **blu**



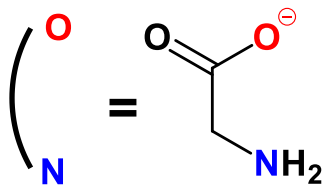
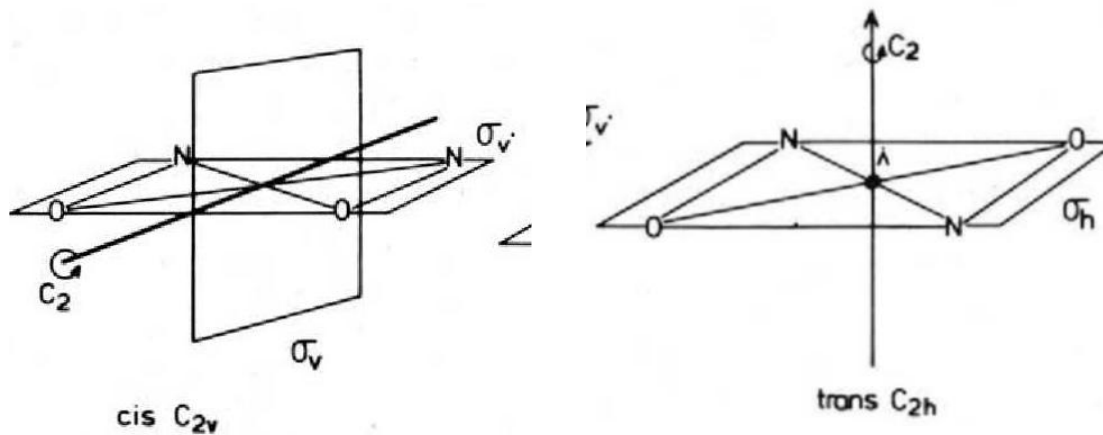
Isomero **trans**

Prodotto **termodinamico**

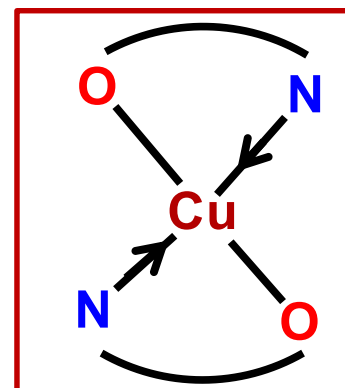
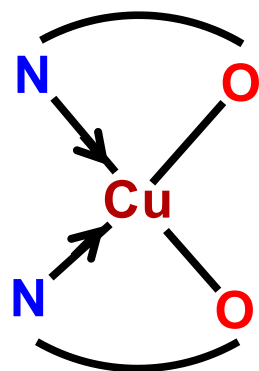
Solido **blu scuro-viola**

UV-Vis (H_2O): $\lambda_{\text{max}} \approx 628 \text{ nm}$

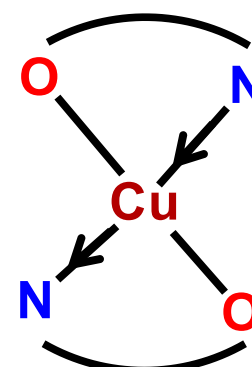
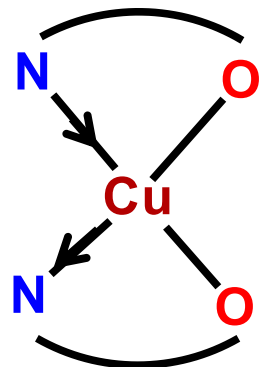
Spettroscopia IR



ν_s



ν_{as}

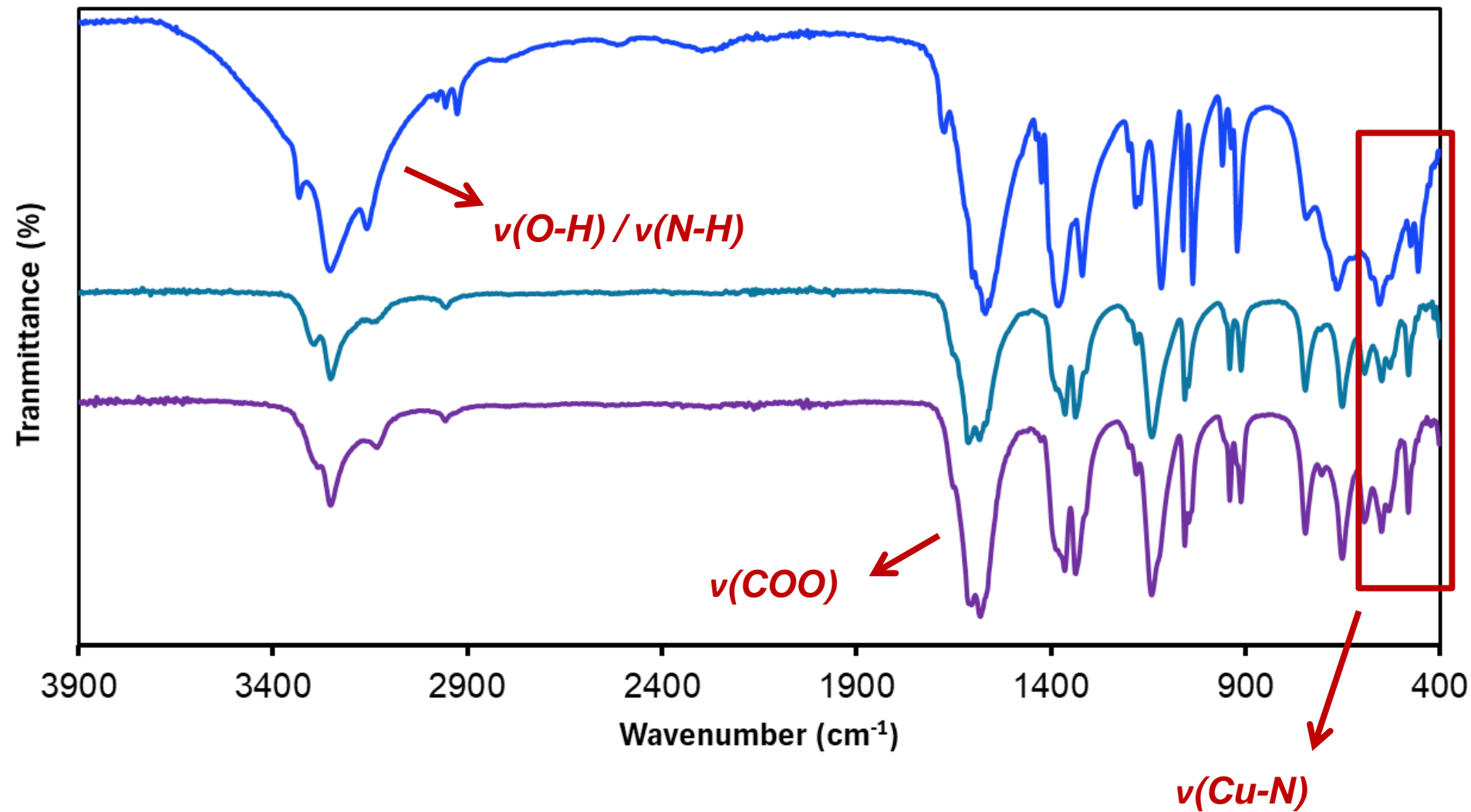


Spettroscopia IR

cis-[Cu(gly)₂] \cdot H₂O

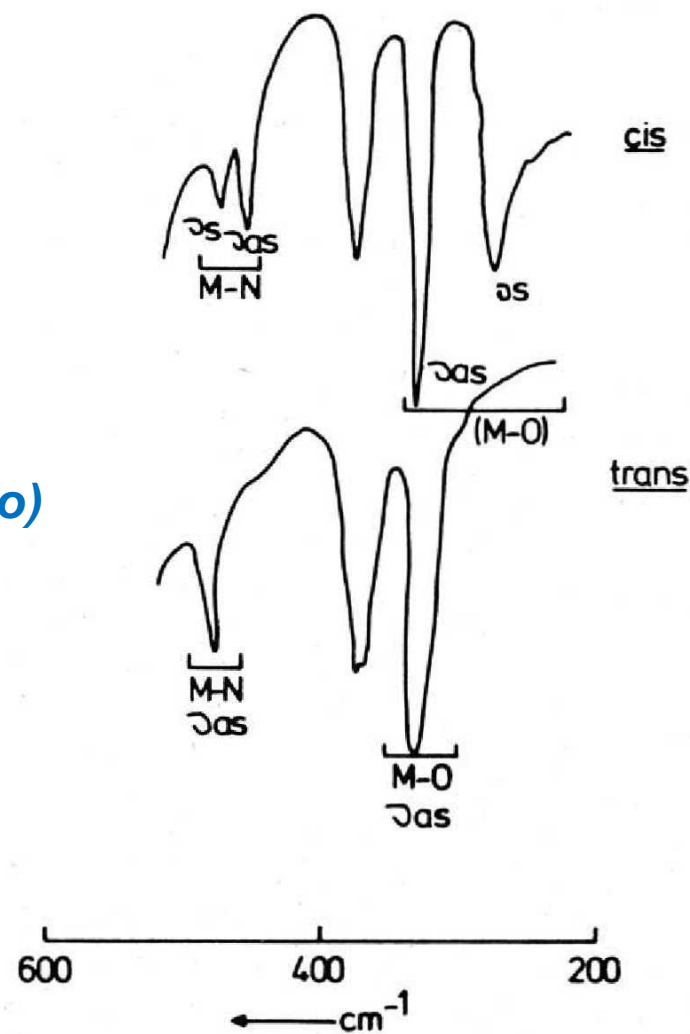
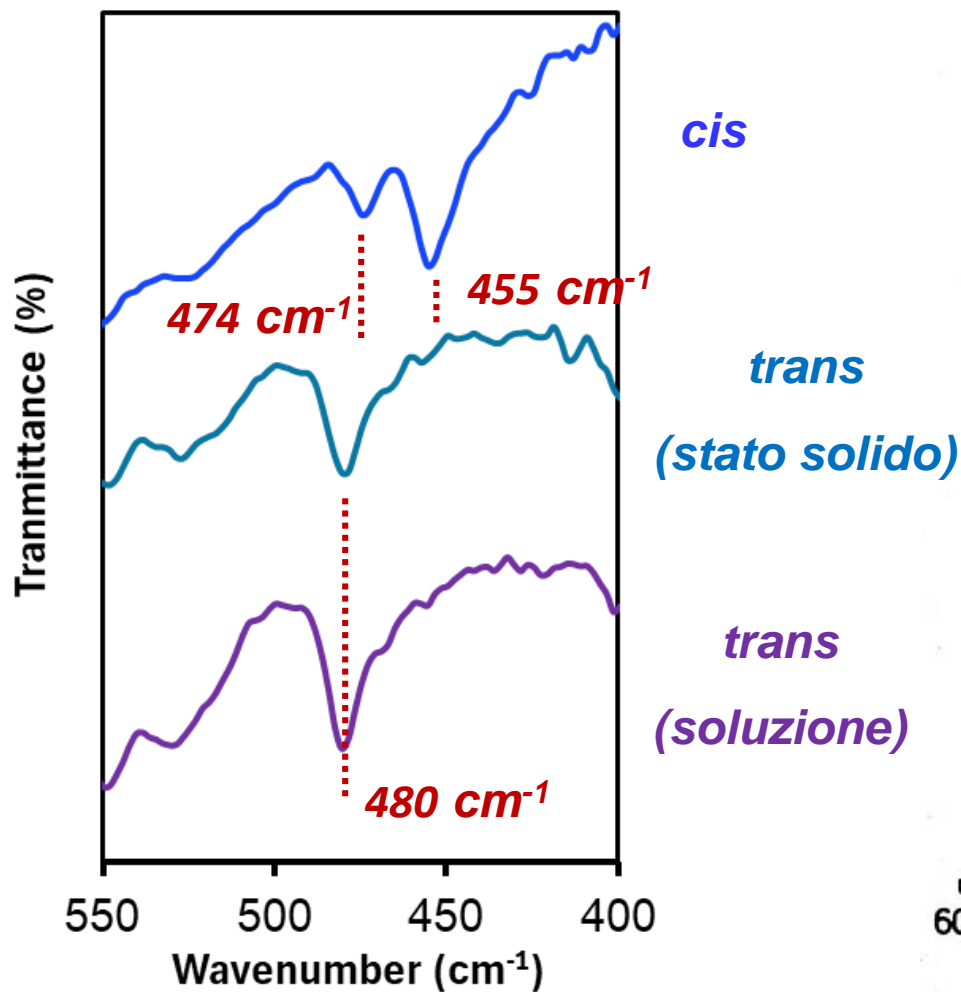
trans-[Cu(gly)₂]
(isomerizzazione allo
stato solido)

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

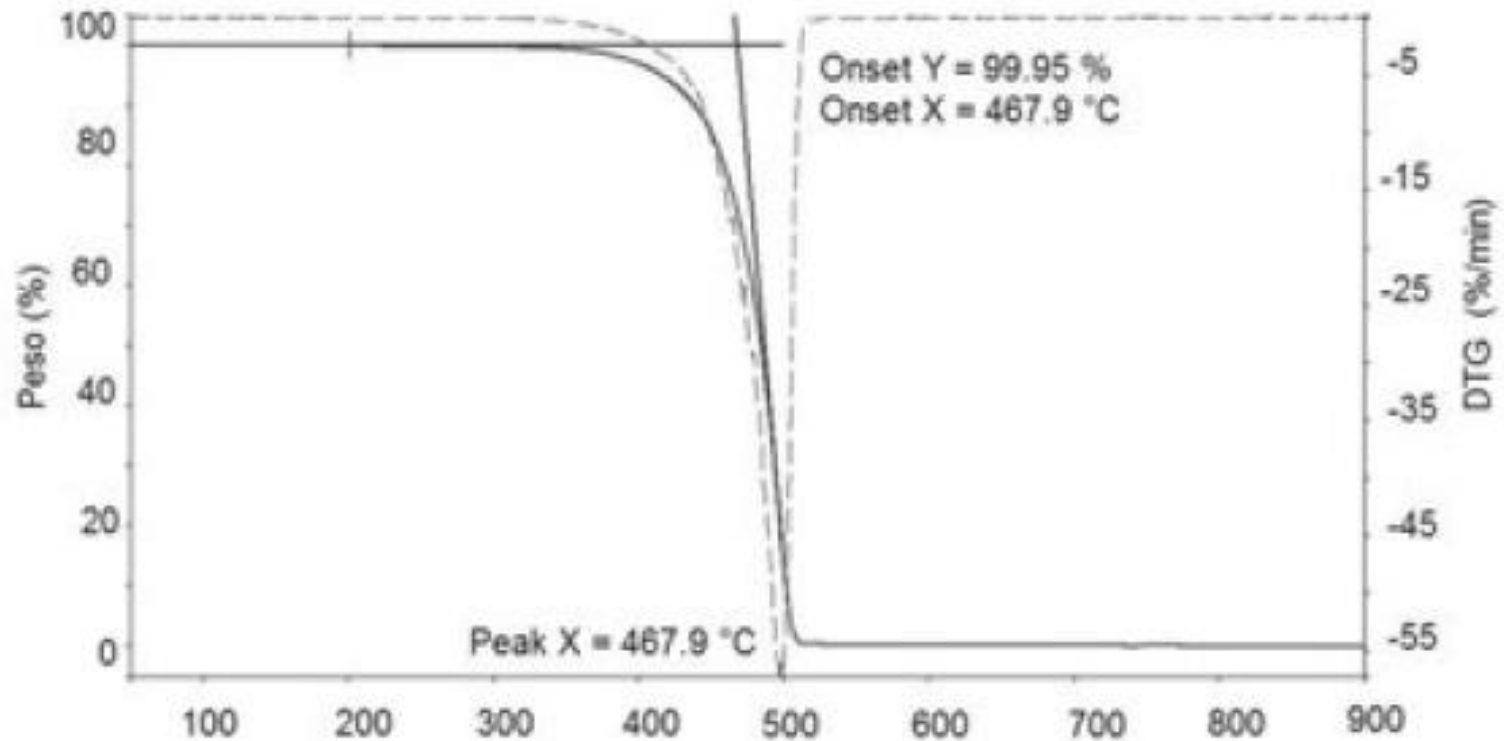


Spettroscopia IR

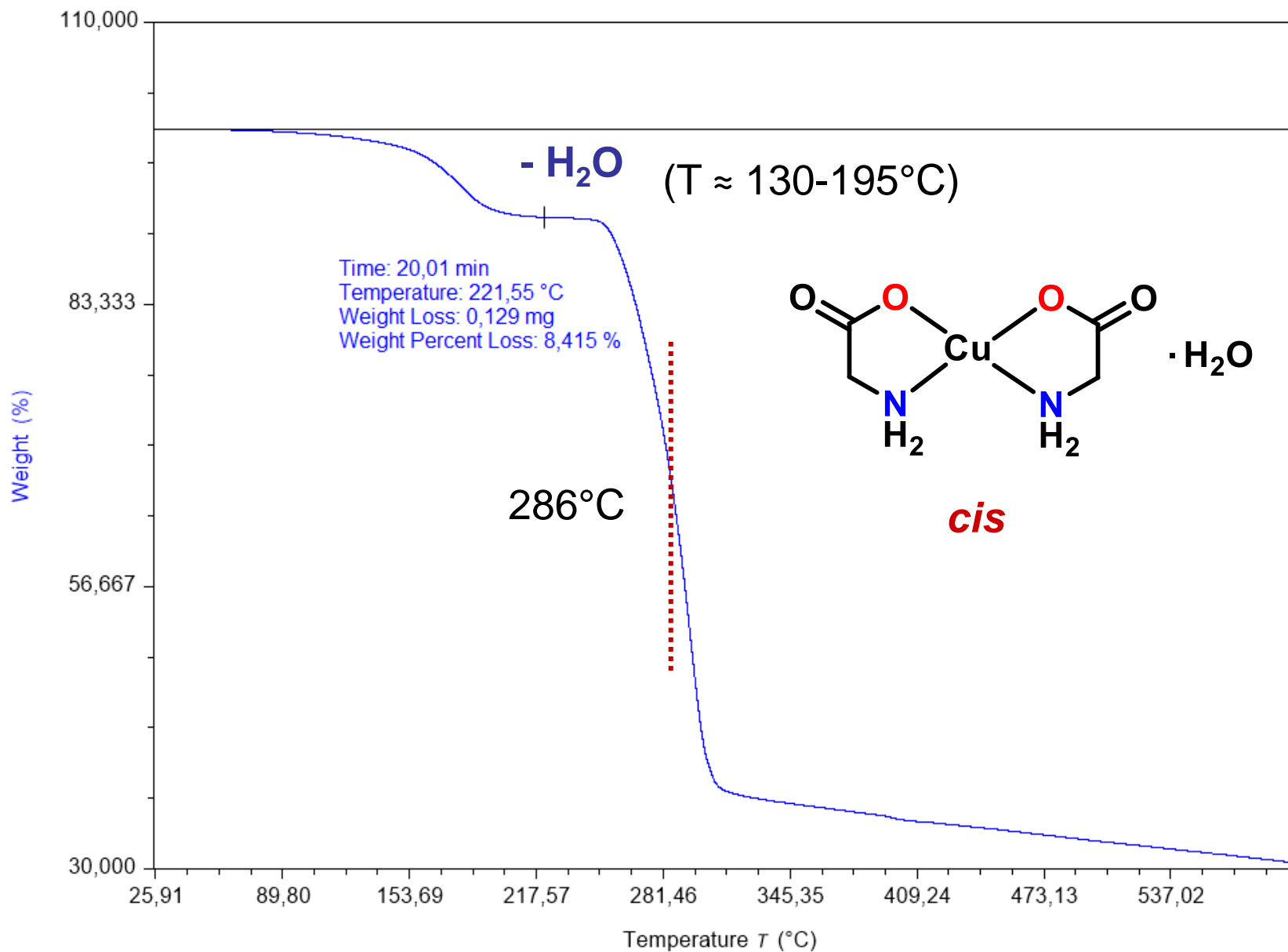
$\nu(\text{Cu-N})$: regione 500-400 cm^{-1}



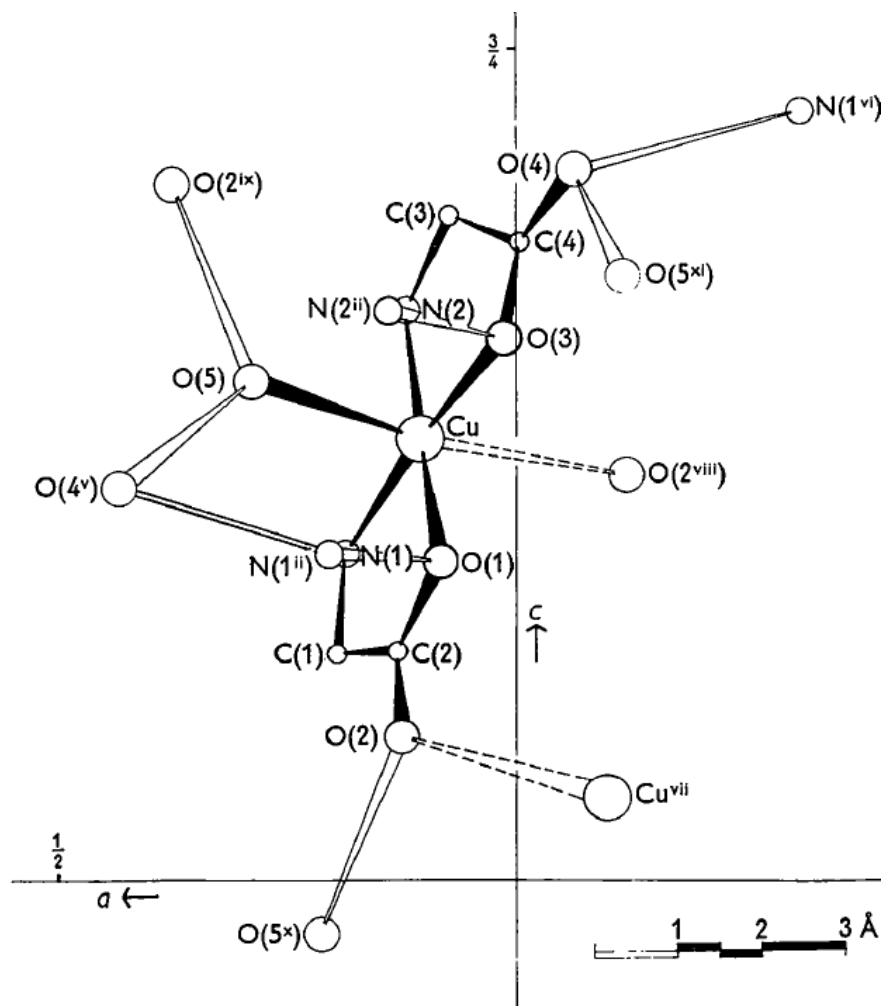
Un esempio di termogramma (TG)



Termogravimetria (TGA)



Struttura del complesso $\text{cis-[Cu(gly)}_2\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$



**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

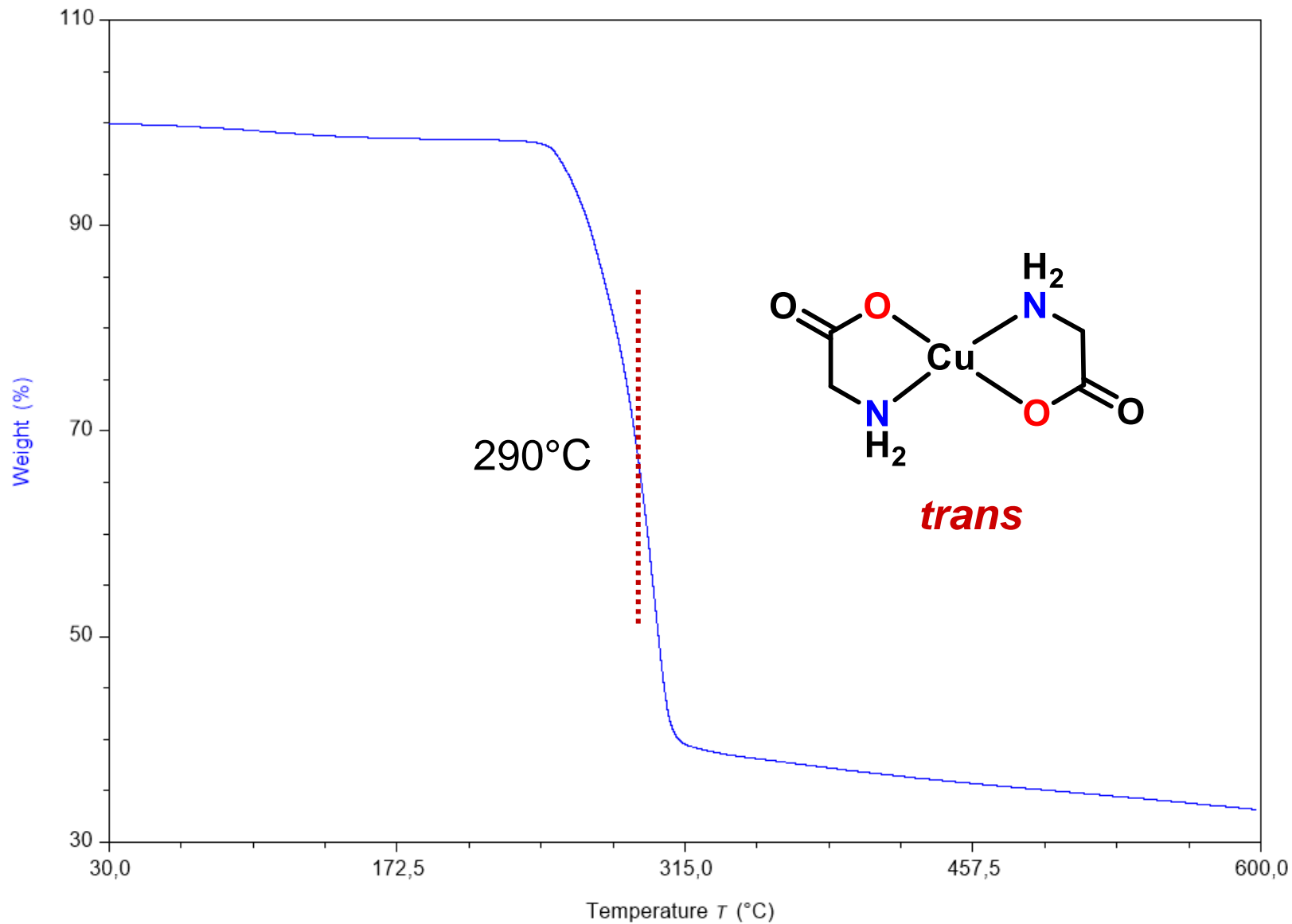
Cu–O (glicina) = 1.94-1.95 Å

Cu–O (OH₂(ax)) = 2.40 Å

Cu–O (COO(ax)) = 2.74 Å

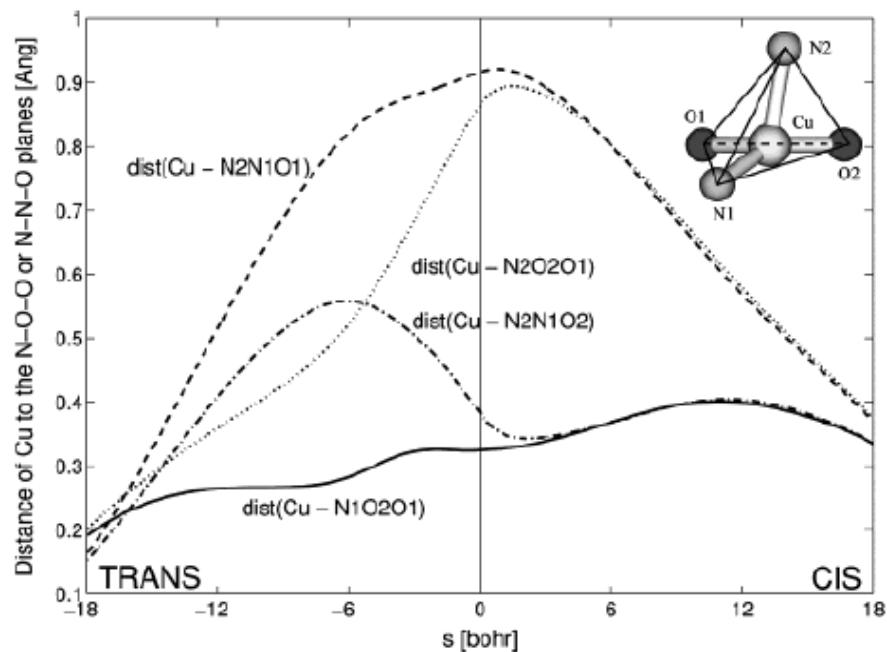
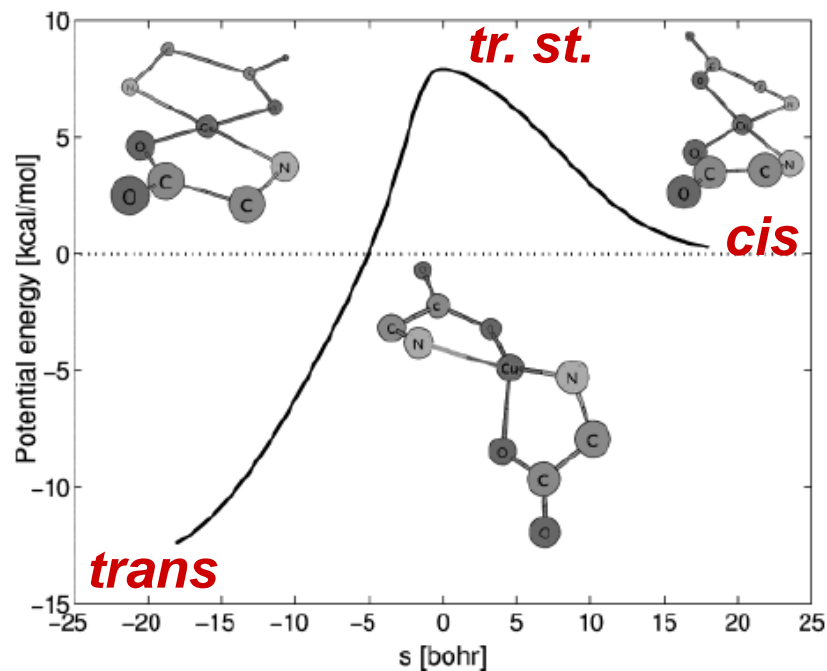
Acta Cryst. **1964**, 17, 1463

Termogravimetria (TGA)



Reazione di isomerizzazione termica allo **stato solido**

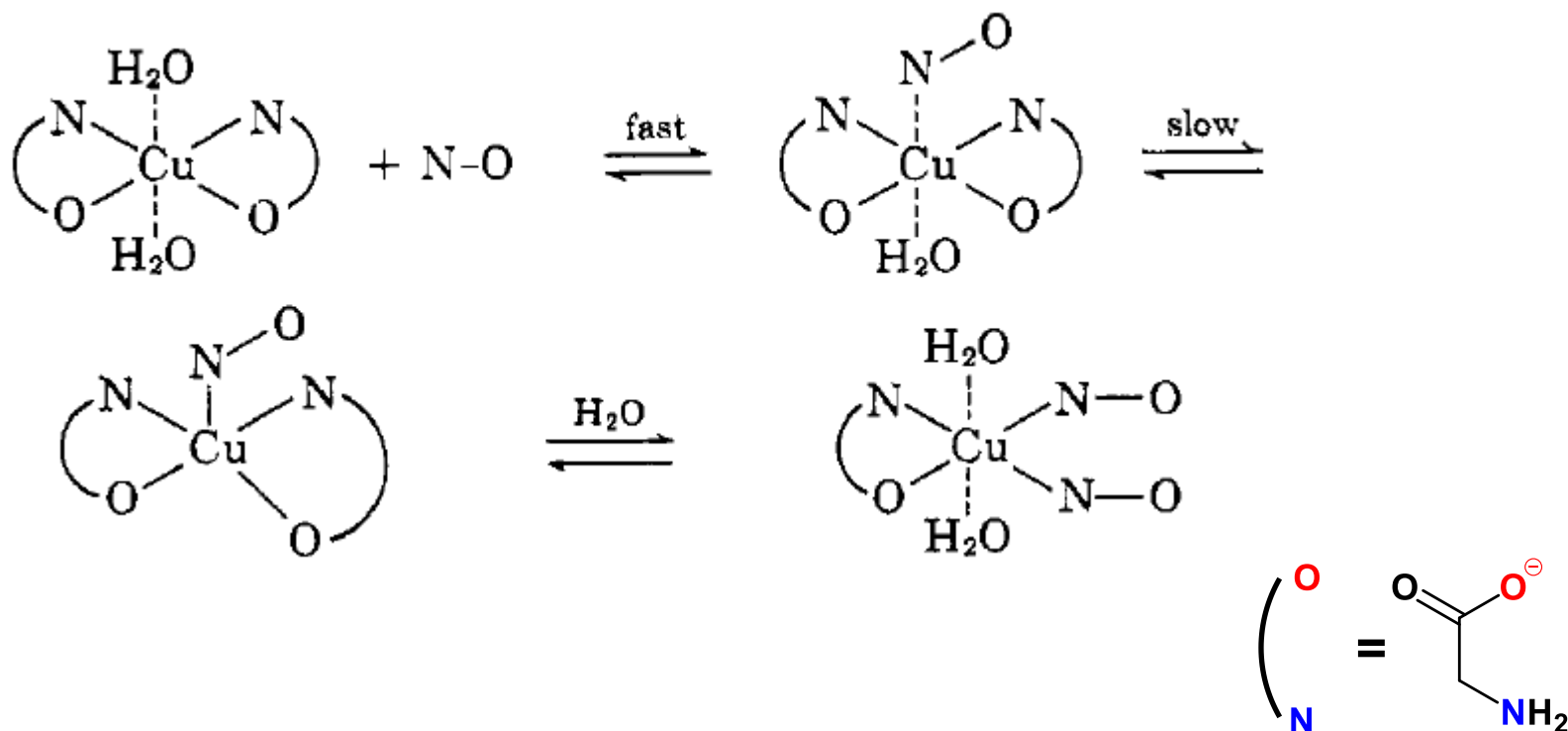
T (isomerizzazione cis – trans) $\approx 180 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$



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



Pearson, R. G.; Lanier, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 765