

IV Esercitazione

Sintesi e Caratterizzazione IR dei Complessi Carbonilici [Mo(CO)₆] e [Mo(1,10-fenantrolina)(CO)₄]

Scopo dell'Esercitazione

Un metodo efficace per la caratterizzazione dei composti carbonilici consiste nel misurare l'assorbimento dei gruppi CO all'infrarosso. Esiste infatti una precisa relazione tra simmetria del composto e numero di bande attese nello spettro IR.

L'esercitazione consiste nel preparare il complesso [Mo(1,10-fenantrolina)(CO)₄] a partire da un altro composto carbonilico, [Mo(CO)₆]. Saranno quindi registrati gli spettri IR del precursore e del prodotto al fine di trarne informazioni sulla struttura.



Descrizione dell'esperienza

- Sintesi del complesso
[Mo(1,10-fenantrolina)(CO)₄].
- Caratterizzazione mediante spettroscopia IR

Procedura Sintetica 1.



- In un pallone ad un collo da 100 mL vengono introdotti Mo(CO)_6 (1.32 g, 5.0 mmol), 1,10-fenantrolina idrata (0.95 g, 5.0 mmol), una barretta magnetica e 50 mL di toluene.
- La sospensione è portata a riflusso con l'ausilio di un bagno ad olio alla temperatura di 120°C.
- Si osserva variazione di colore con formazione di una soluzione rossa.
- Dopo un'ora la miscela di reazione è raffreddata a temperatura ambiente. Il prodotto di reazione precipitato è raccolto per filtrazione su un filtro Buchner, lavato con toluene (10 mL) e con esano (2 x 10 mL), ed asciugato sotto vuoto.

Caratterizzazione del prodotto ottenuto mediante spettroscopia vibrazionale

Del prodotto e del suo precursore $\text{Mo}(\text{CO})_6$ saranno eseguiti gli spettri IR, nella regione $2200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, per osservare le bande di stretching dei carbonili.

Gli spettri saranno registrati in soluzione di diclorometano, a concentrazione di circa 1.2 mM , in cella di HBr.

- $\text{Mo}(\text{CO})_6$: ν 1980 cm^{-1} .
- $\text{Mo}(1,10\text{-fenantrolina})(\text{CO})_4$: ν $2014, 1905, 1877$ e 1830 cm^{-1} .

- **Riferimento**

M.P.T. Sjögren, H. Frisell, B. Åkermark, P.O. Norrby, L. Eriksson, A. Vitagliano, *Organometallics*, 16 (1997) 942.

Caratterizzazione del prodotto ottenuto mediante spettroscopia elettronica

Del complesso $[\text{Mo}(1,10\text{-fenantrolina})(\text{CO})_4]$ sarà registrato lo spettro elettronico nella regione 350 – 700 nm. Lo spettro sarà registrato in soluzione di diclorometano, a concentrazione di circa 1.2 mM, nella cella di cammino ottico 0.1 cm.

- $\text{Mo}(1,10\text{-fenantrolina})(\text{CO})_4$: ε_{467} : $5.9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Relazione sull'Esperienza Svolta

- ✓ Descrivere l'esperienza effettuata, esplicitando le formule di struttura delle specie incontrate.
- ✓ Proporre uno schema degli orbitali molecolari per il complesso ottaedrico $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ che tenga conto esclusivamente del legame σ tra il metallo centrale e i leganti.
- ✓ Descrivere l'effetto che la presenza di un contributo di π -retrodonazione nei legami Mo-CO determina sul valore della forza del campo ottaedrico Δ_o .
- ✓ Commentare il numero di bande e la posizione nello spettro vibrazionale.
- ✓ Dallo spettro elettronico nella regione del visibile, determinare il coefficiente di estinzione molare e assegnare la possibile transizione elettronica, sulla base del valore trovato.

Caratterizzazione IR

La caratterizzazione del prodotto e del reagente è effettuata attraverso spettroscopia IR. Infatti esiste una relazione tra simmetria del composto e numero di bande attese nello spettro IR.

Può essere interessante focalizzarsi soprattutto sui modi normali di stretching del CO sia nel complesso omolettico sia nel complesso , ottenuto dalla sintesi effettuata.

Esacarbonile di molibdeno (O_h)

Le specie di simmetria dei modi di stretching del CO si possono ottenere costruendo la rappresentazione riducibile del gruppo puntuale O_h (che descrive la simmetria del complesso) avente per base 6 vettori orientati lungo i legami C-O (considerando che CO è lineare questi vettori saranno orientati quindi anche sull'asse M-C-O).

I caratteri per ogni classe di operazioni del gruppo O_h si possono ottenere considerando un contributo +1 per ogni vettore non spostato da un operazione della classe, un contributo -1 per ogni vettore convertito nel suo opposto e un contributo di 0 per ogni vettore spostato.

Sulla base di ciò i caratteri della rappresentazione riducibile saranno:

| | | | | | | | | | | |
|----------------|---|--------|--------|--------|------------|---|--------|--------|-------------|-------------|
| | | | | | $3C_2$ | | | | | |
| O_h | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $(=C_4^2)$ | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ |
| Γ_{str} | 6 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 2 |

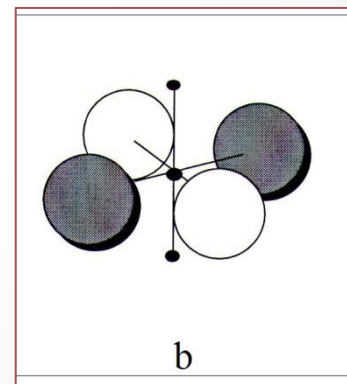
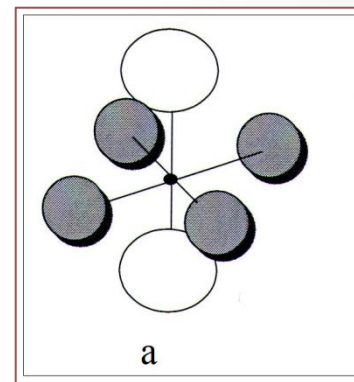
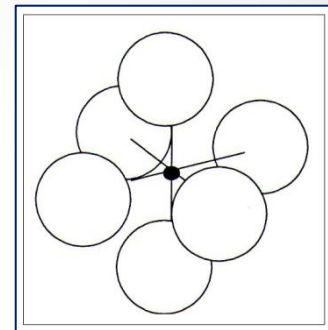
Dalla sua riduzione si ottiene:

$$\Gamma_{str} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

Modi di stretching di $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (O_h)

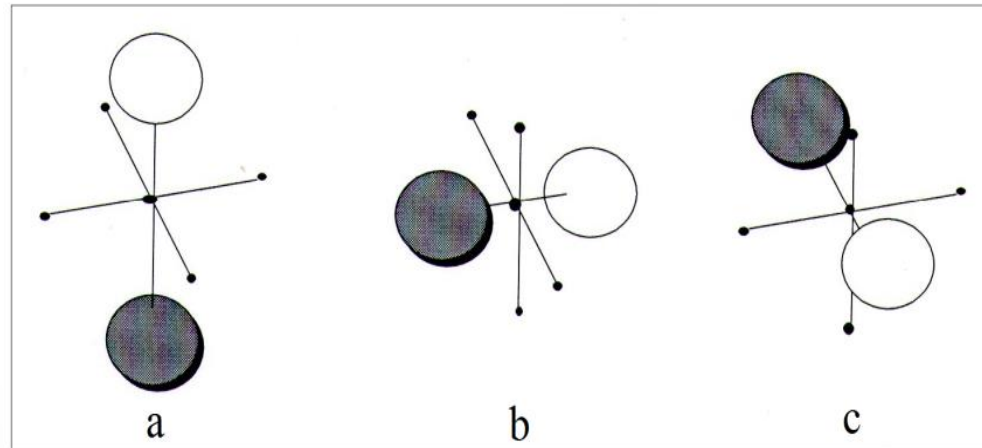
È interessante analizzare singolarmente i modi di stretching.

- ✓ **modo con simmetria A_{1g}** (respiro della molecola): è caratterizzato dal fatto che tutti gli atomi si avvicinano o allontanano contemporaneamente in fase, quindi non si ha una variazione del momento di dipolo della molecola, e non sarà attivo all'IR
- ✓ **modi degeneri con simmetria E_g** : uno (a) è caratterizzato dallo stretching di 4 leganti sullo stesso piano in fase tra loro ma in antifase con lo stretching degli altri due leganti assiali; l'altro (b) è caratterizzato dallo stretching di 2 leganti trans in fase tra loro ma in antifase con lo stretching degli altri 2 leganti sullo stesso piano, mentre i due leganti assiali sono considerati fermi. Questi due modi vibrazionali non determinano variazione del momento dipolare perché sono caratterizzati da stretching nella stessa direzione ma in verso opposto, e quindi non danno luogo a bande IR.



Modi di stretching di $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (O_h)

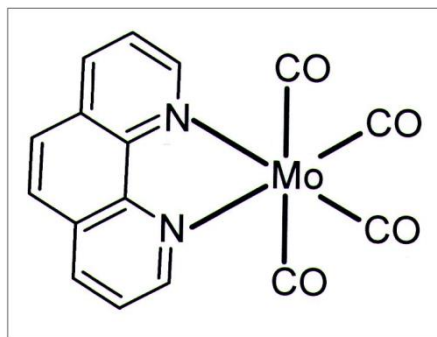
- ✓ **modi degeneri con simmetria T_{1u}** : uno è caratterizzato da 4 leganti fermi su un piano e i 2 leganti assiali che si muovono in antifase fig. 5a); gli altri due (b e c) differiscono da questo per lo scambio dei leganti che sono fermi e di quelli che si muovono in antifase. Questi modi sono attivi all'IR perché determinano variazione del momento dipolare della molecola, ed essendo degeneri danno luogo ad un'unica banda di assorbimento.



In conclusione, per $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ si osserverà solo una banda nello spettro IR.

Modi di stretching di $[\text{Mo}(1,10\text{-fenantrolina})(\text{CO})_4]$ (C_{2v})

Passando al complesso $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_4]$, si ha una perdita di simmetria a causa della presenza del legante bidentato fenantrolina. La simmetria del complesso è descritto dal gruppo di simmetria C_{2v} .



Le specie di simmetria dei modi di stretching del CO si possono ottenere costruendo la rappresentazione riducibile del gruppo puntuale C_{2v} (che descrive la simmetria del complesso) avente per base 4 vettori orientati lungo i legami C-O.

Costruendo la rappresentazione riducibile come prima illustrato, si ottiene la seguente rappresentazione riducibile:

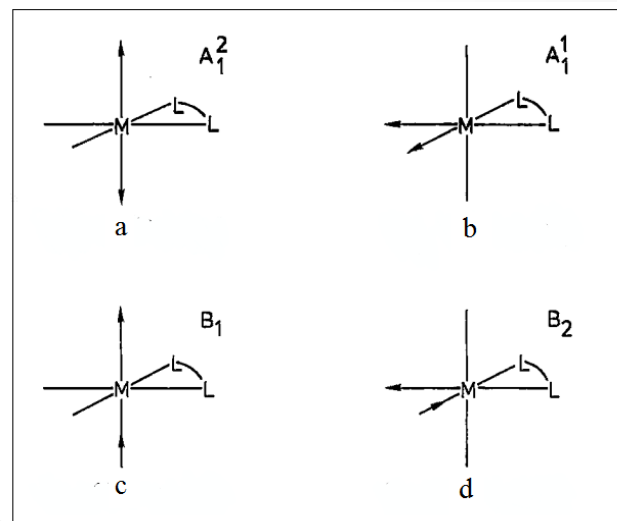
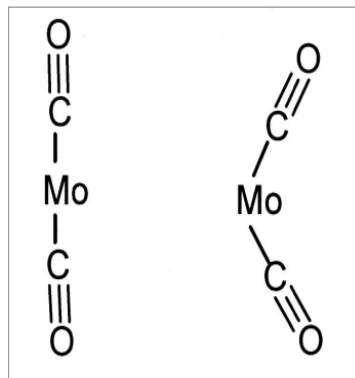
| C_{2v} | E | C_2 | σ_v | σ_v' |
|-----------------------|---|-------|------------|-------------|
| Γ_{str} | 4 | 0 | 2 | 2 |

Dalla sua riduzione si ottiene:

$$\Gamma_{\text{str}} = 2A_1 + B_1 + B_2$$

Modi di stretching di $[\text{Mo}(1,10\text{-fenantrolina})(\text{CO})_4]$ (C_{2v})

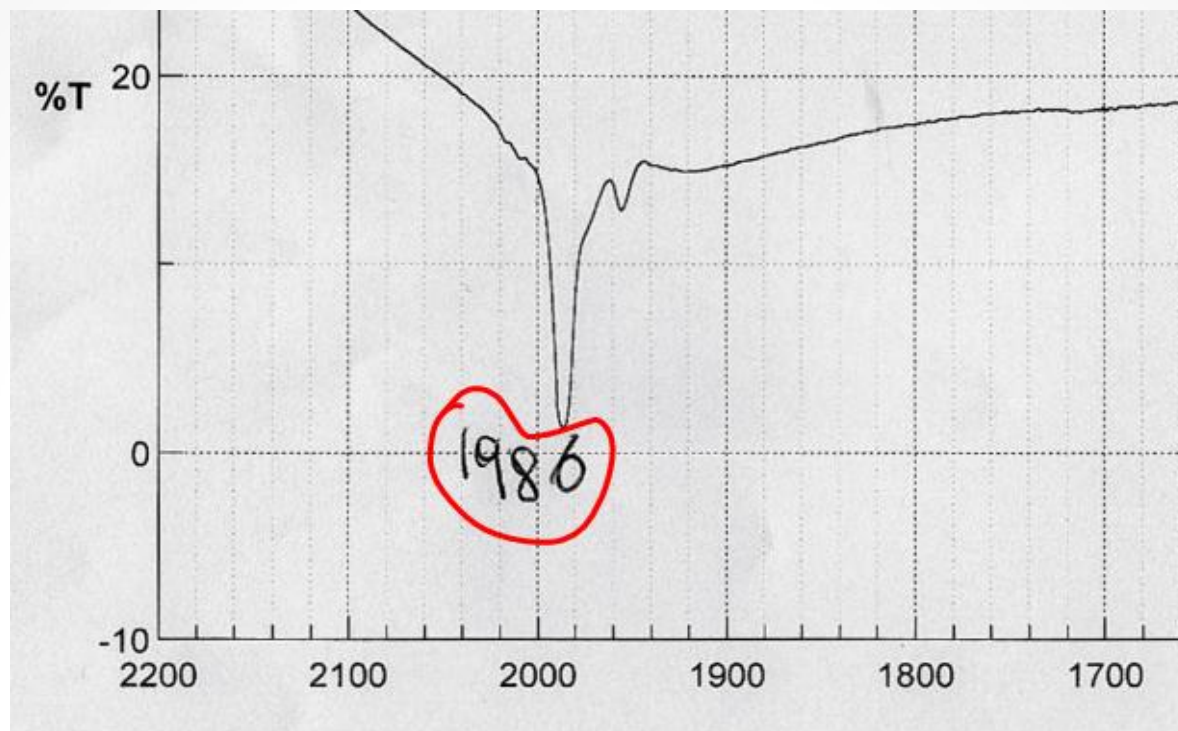
Conviene distinguere i 4 carbonili in 2 gruppi di simmetria, assiale ed equatoriale



- I due carbonili assiali possono dare uno stretching simmetrico (con simmetria A_1 fig. a) ed uno stretching asimmetrico (con simmetria B_1 , fig. c), dove entrambi determinano una variazioni del momento dipolare, e conseguentemente danno luogo a due bande nello spettro IR.
- Anche per quanto riguarda i due carbonili equatoriali è possibile avere sia stretching simmetrico (simmetria A_1 fig. b) che antisimmetrico (simmetria B_2 , fig. d), entrambi attivi all'IR.

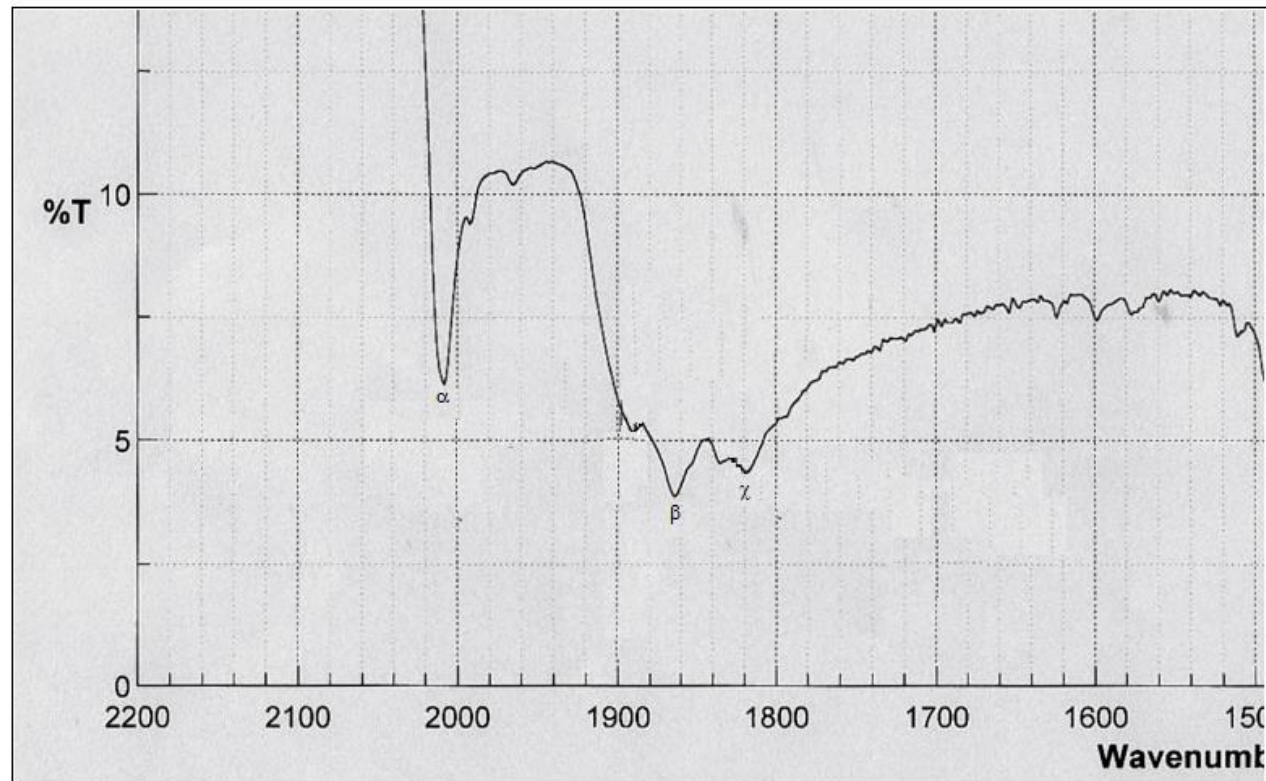
Per il complesso $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_4]$ ci saranno in totale 4 bande nello spettro IR per lo stretching dei carbonili.

Spettro IR del complesso Mo(CO)_6



Si può osservare una sola banda attribuibile allo stretching dei carbonili a $\nu = 1986 \text{ cm}^{-1}$.

Spettro IR del complesso $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CO})_4]$



Sono osservabili soltanto 3 delle 4 bande previste, perché lo stretching assiale simmetrico ha bassa intensità.

Bande osservate:

$\nu = 2008 \text{ cm}^{-1}$ relativa allo stretching asimmetrico dei CO assiali,

$\nu = 1863 \text{ cm}^{-1}$ relativa allo stretching simmetrico dei CO equatoriali,

$\nu = 1825 \text{ cm}^{-1}$ relativa allo stretching asimmetrico dei CO equatoriali.