

II Esercitazione

Sintesi e Caratterizzazione NMR di un Complesso Metallorganico: (1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentanedionato)(ciclottene)argento(I), [Ag{CH(COCF₃)₂}(C₈H₁₄)]

Scopo dell'Esercitazione

L'esercitazione consiste nella sintesi e nella caratterizzazione di un composto metallorganico.

Il complesso olefinico

(1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentanedionato)(ciclottene)argento(I)

sarà preparato secondo una procedura che non prevede precauzioni nell'evitare l'introduzione di ossigeno o acqua nell'ambiente di reazione.

Oltre al ciclottene l'intorno di coordinazione del metallo contiene un legante appartenente alla famiglia dei β -dichetonati coordinato in modo O,O'.

La struttura del complesso sarà confermata attraverso spettroscopia NMR.

Descrizione dell'esperienza

- Sintesi del complesso (1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentanedionato)(ciclottene)argento(I).
- Caratterizzazione del complesso metallorganico ottenuto mediante Risonanza Magnetica Nucleare

N.B. Tutte le reazioni dovranno essere condotte rispettando le quantità indicate, ed inoltre tutti i prelievi dovranno essere effettuati sotto cappa:

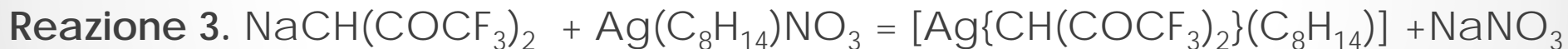
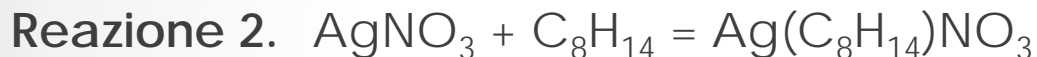
il cicloottene e l'1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentanedione sono maleodoranti.

Parte sperimentale

Sintesi del complesso

(1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentanedionato)(ciclottene)argento(I)

- Le reazioni chimiche coinvolte nella sintesi del complesso olefinico desiderato sono di seguito riportate:



Come evidenziato dalle reazioni, la procedura sintetica prevede la preparazione di due soluzioni:

- soluzione di sodio 1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentanedionato (detto anche **esafluoroacetilacetato**) **reazione 1**,
- soluzione di ciclottene-argento(I) nitrato **reazione 2**,

che unite daranno luogo al prodotto desiderato, **reazione 3**.

a. Preparazione della soluzione di sodio 1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentanedionato
(sodio esafluoroacetilacetato) (reazione1).

0.27 g (6.9 mmoli) di idrossido di sodio sono posti in un becher da 25 mL e sciolti, sotto agitazione magnetica, aggiungendo 5.0 mL di acqua. Alla soluzione ottenuta, si aggiunge, utilizzando una pipetta, 1.0 mL (1.46 g, 7.05 mmoli) di 1,1,1,5,5,5-esafluoro-2,4-pentanedione (**esafluoroacetilacetone**).

b. Preparazione della soluzione di (ciclottene)argento(I) nitrato (**reazione 2**)

1.50 g di AgNO_3 (8.7 mmoli) sono sciolti in 10 mL di acqua sotto agitazione magnetica in una beuta da 50 mL. Alla soluzione ottenuta si aggiunge 1.0 mL di ciclottene e la soluzione risultante è lasciata ad agitare vigorosamente per 10 minuti.

c. Sintesi del composto desiderato (reazione 3)

La soluzione di (ciclottene)argento(I) nitrato è quindi aggiunta alla soluzione di sodio esafluoroacetilacetato. Dopo tale aggiunta si ottiene un precipitato bianco e flocculento, che corrisponde al prodotto desiderato: (1,1,1,5,5,5-esfluoro-2,4-pentanedionato)(ciclottene) argento(I) (**reazione 3**).

Il precipitato è separato per filtrazione, lavato due volte con 10 mL di acqua distillata e asciugato sotto vuoto (resa: 1.36 g, 47%).

Il composto è poco stabile termicamente e deve essere conservato a -20 °C.

Caratterizzazione del complesso metallorganico ottenuto mediante Risonanza Magnetica Nucleare

Spettro NMR

Del complesso si dovrà eseguire lo spettro ^1H NMR a 600 MHz sciogliendo 20 mg di composto in 0.6 mL di CDCl_3 [^1H NMR $\delta = 6.10$ (2H), 5.91 (1H), 2.45 (4 H) e 1.59 (8H)].

È opportuno filtrare la soluzione da analizzare su celite, per eliminare eventuali impurezze e/o ossido d'argento.

- **Riferimento**

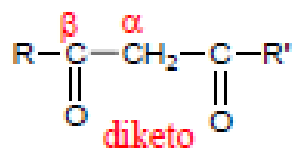
W. Partenheimer, E.H. Johnson, *Inorg. Synth.*, 14, 1973, 117.

Relazione sull'Esperienza Svolta

- Descrivere l'esperienza effettuata, esplicitando le formule di struttura delle specie incontrate.
- Descrivere il meccanismo di legame metallo-alchene.
- Attribuire le risonanze dello spettro NMR ai nuclei del composto.
- Sulla base dello spettro NMR fare una previsione del contributo relativo di σ -donazione e π -retrodonazione nel complesso sintetizzato.

Examples of Multidentate Chelating

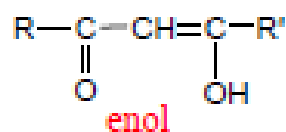
Ligands: β -diketones



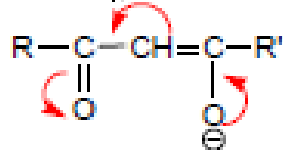
2,4-pentadione, Ketone group on β carbon
Ketone form



equimolar with another form

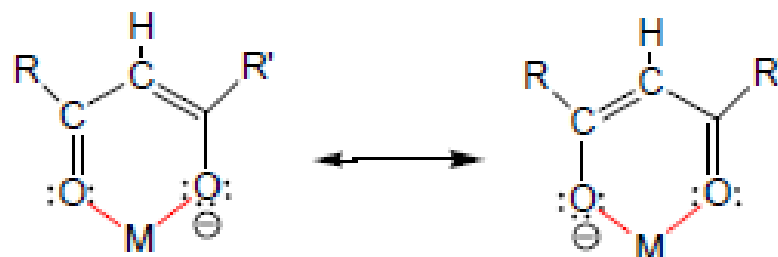


Enol form
the alcohol has an OH ending

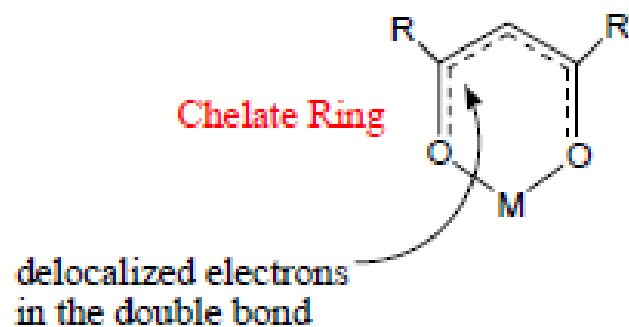


the enol form can easily dissociate, i.e.
lose a H

- β -Diketones - bidentate ligands
- e.g. $R = \text{CH}_3$ Acetylacetonone



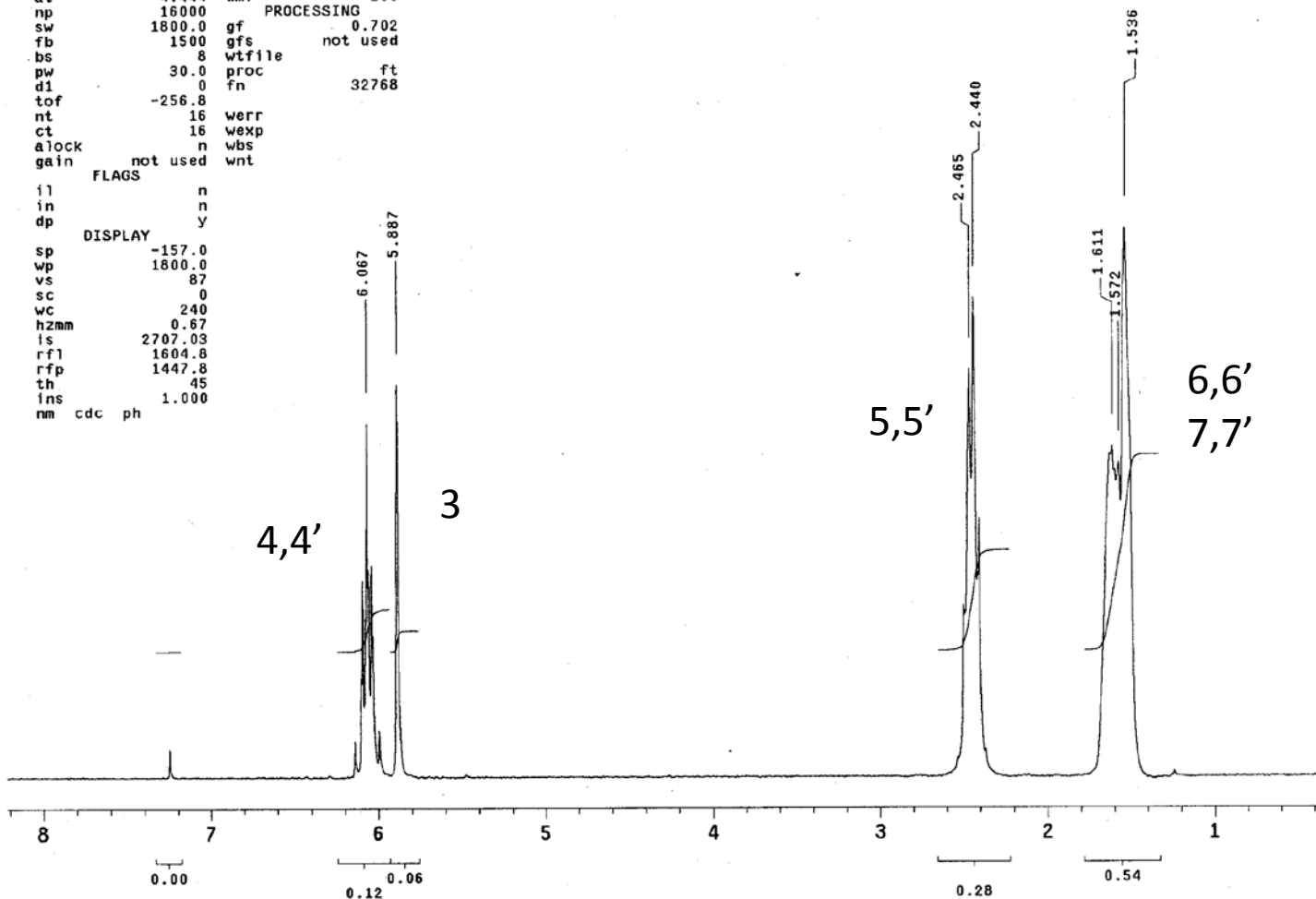
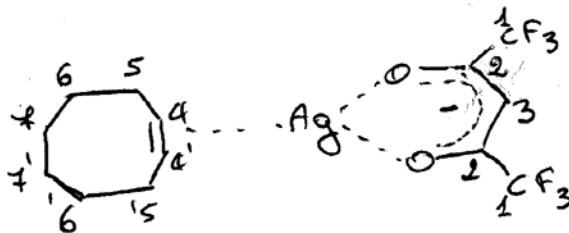
where $R = \text{CH}_3$
acetylacetonone



STANDARD 1H OBSERVE

exp2 std1h

SAMPLE		DEC. & VT	
date	Nov 24 2010	dfrq	199.976
solvent	CDC13	dn	H1
file	exp	dhp	1.0
ACQUISITION		dof	0
sfrq	199.976	dm	nnn
tn	H1	dmm	c
at	4.444	dmf	200
np	16000	PROCESSING	
sw	1800.0	gf	0.702
fb	1500	gfs	not used
bs	8	wfile	
pw	30.0	proc	ft
d1	0	fn	32768
tof	-256.8		
nt	16	werr	
ct	16	wexp	
alock	n	wbs	
gain	not used	wnt	
FLAGS			
il	n		
in	n		
dp	y		
DISPLAY			
sp	-157.0		
wp	1800.0		
vs	87		
sc	0		
wc	240		
hzmm	0.67		
is	2707.03		
rfl	1604.8		
rfp	1447.8		
th	45		
ins	1.000		
nm	cdc ph		



Spettro ^{13}C
del complesso

ppm
177.842
177.516
177.194

119.960
119.897
119.872
119.825
118.917
116.050

101.446

87.718

77.239
76.921
76.604

29.662
29.633
29.609
29.589
29.565
26.679
26.654
26.632
26.607
25.697
25.674
25.651
25.607

1,2

4,4'

3

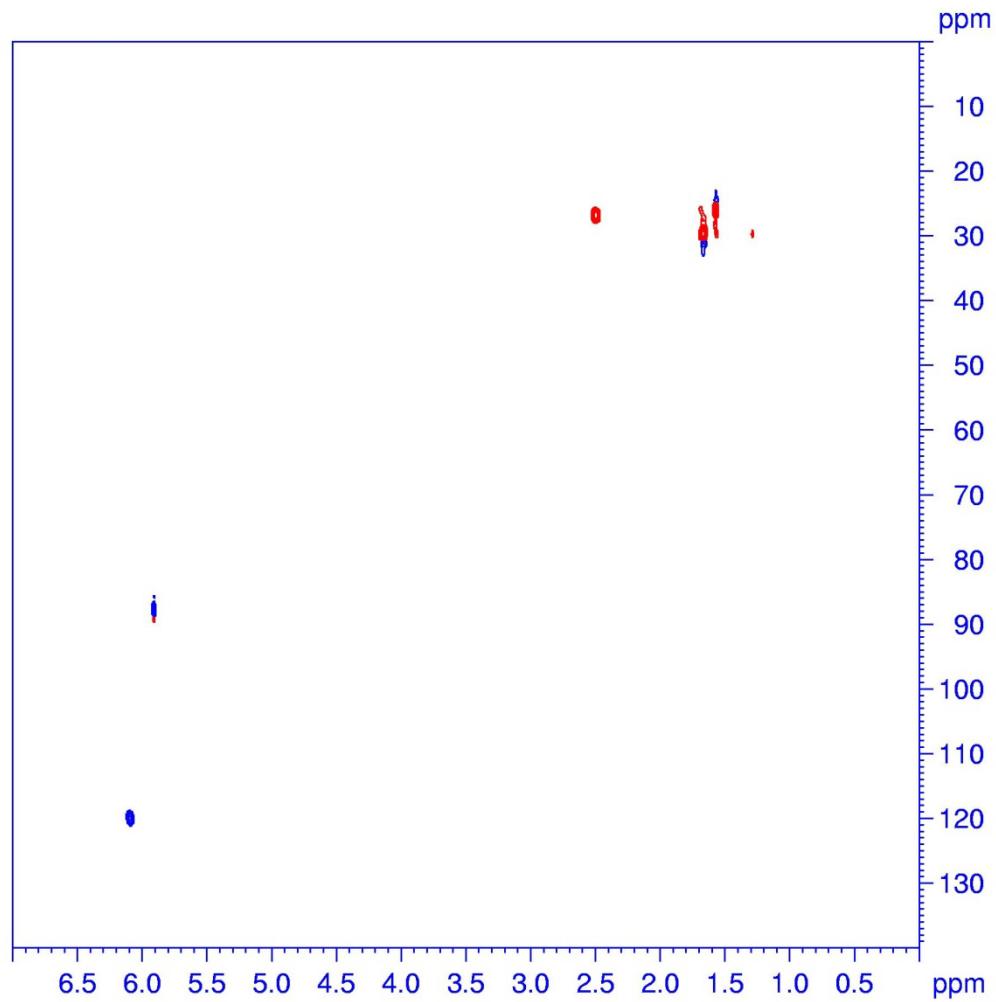
5,5'

6,6'
7,7'

ppm 160 140 120 100 80 60 40 20



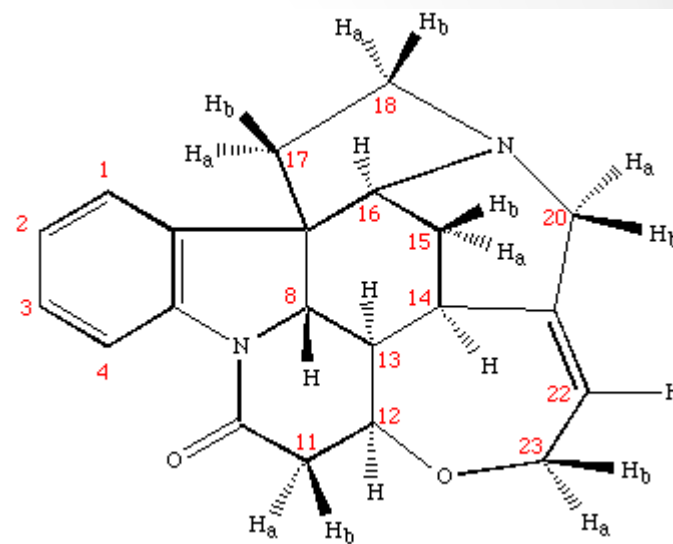
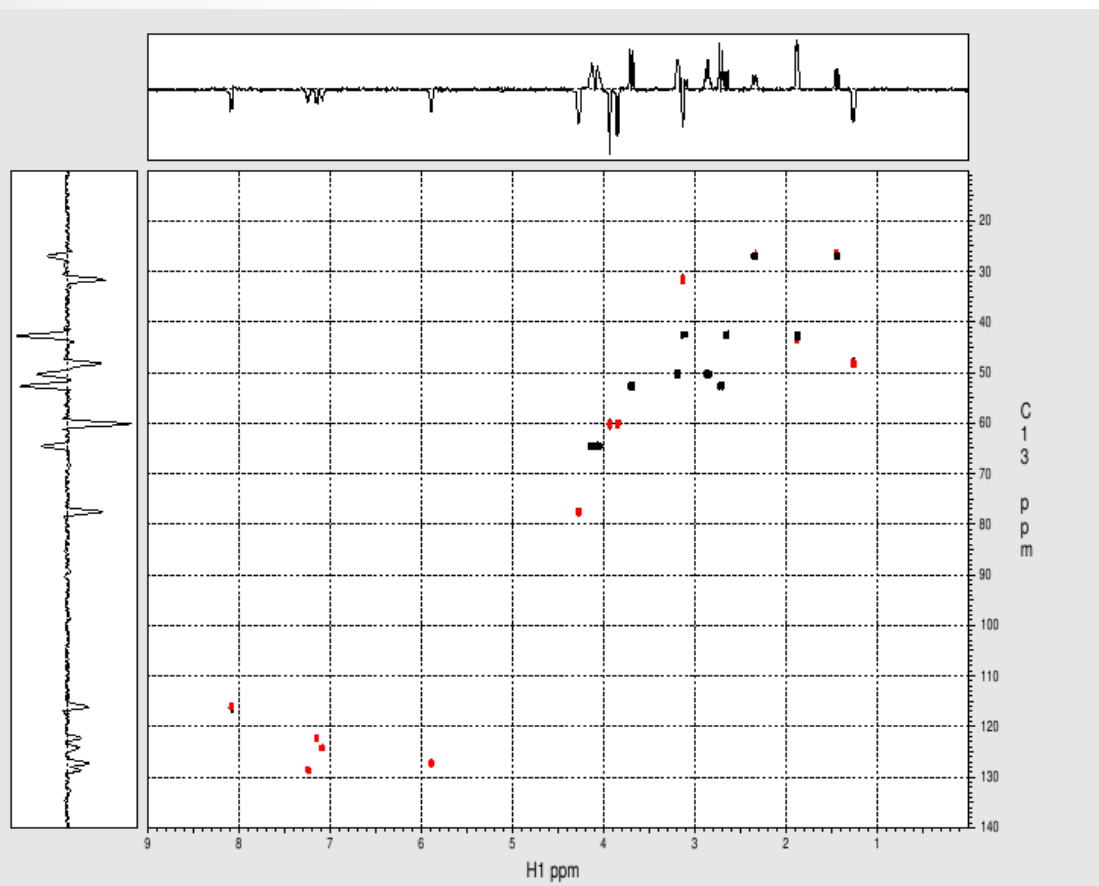
Complesso Ag(I)ciclotene hsqc 13C (CDCl3)



2D ^1H - ^{13}C HSQC

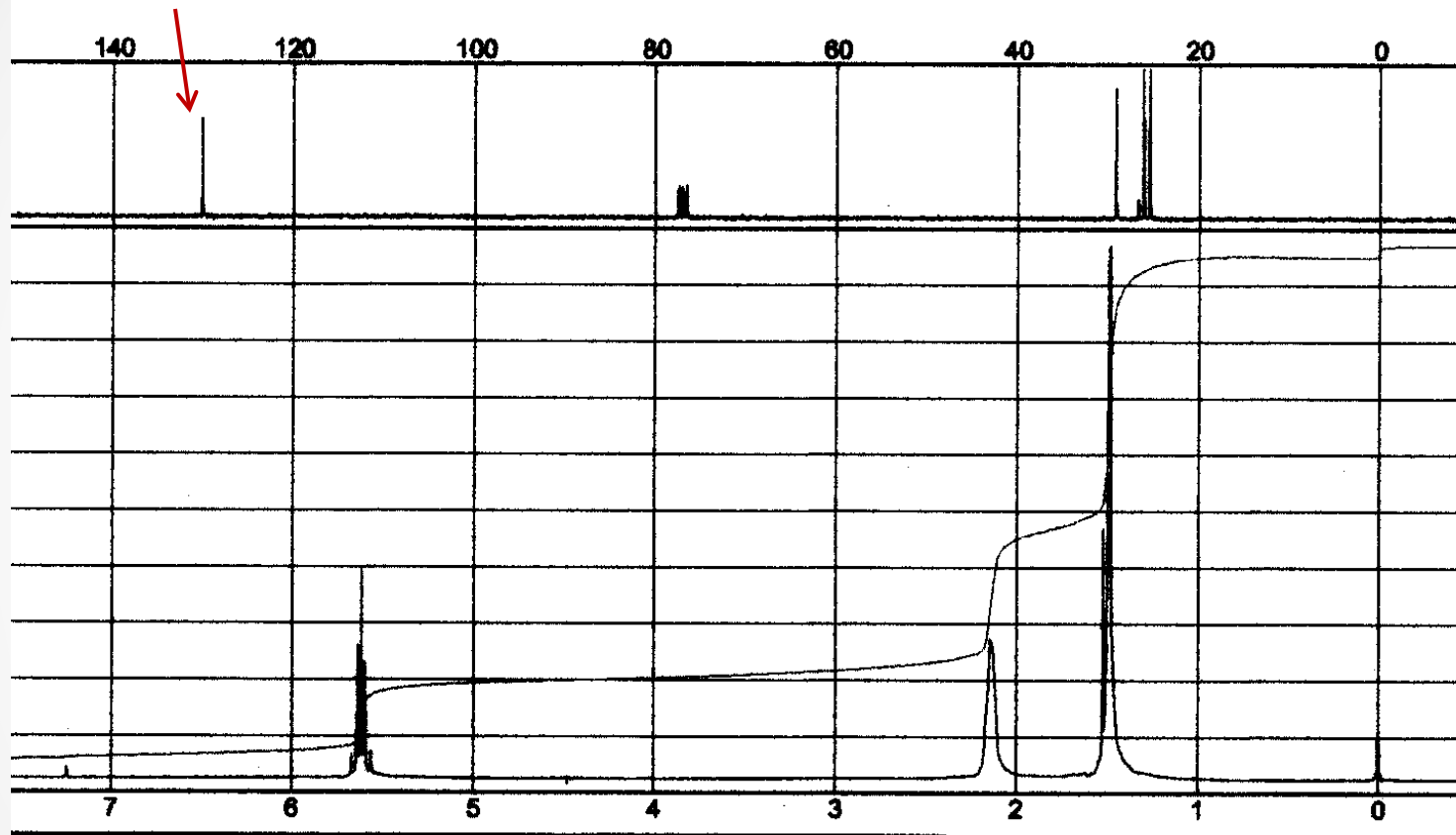
Sample: Strychnine in CDCl_3

^1H multiplicity detection turned on: positive (black) peaks - CH_2 ;
negative (red) peaks: CH/CH_3



Spettri ciclottene

$\delta_c(4,4') = 130 \text{ ppm}$



^{13}C

^1H

Nel ciclottene libero il chemical shift dei C olefinici (4,4') è 130 ppm. Nel complesso, gli stessi carboni sono *shiftati* ad alto campo (119 ppm).



Questo fenomeno indica che l'ibridazione degli atomi di carbonio olefinici presenta un maggiore carattere sp^3 rispetto a un normale legame olefinico ed è un'evidenza della presenza di retro-donazione. Tuttavia, lo shift dei δ dei carboni olefinici è modesto (circa 10 ppm). Per forti retro-donazioni si possono osservare segnali nella zona dei carboni sp^3 .

Il grado di retro-donazione è basso.

Anche lo spostamento dei δ dei protoni olefinici è molto piccolo, ancora ad indicare uno scarso contributo di retro-donazione!

Fondamenti teorici

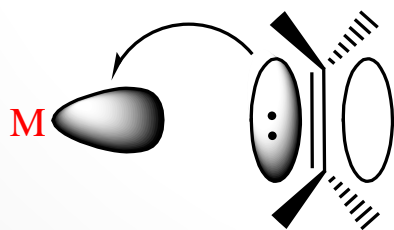
Molecole contenenti legami multipli (C=C, C=O, C=N, S=O, N=O...) possono formare con i metalli di transizione i cosiddetti complessi π .

I più importanti complessi π sono quelli con molecole contenenti legami C=C.

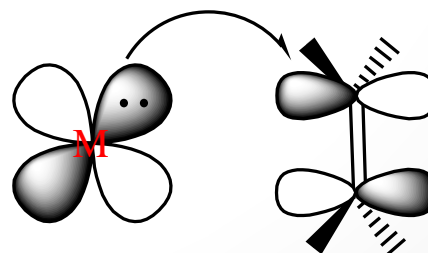
Il modo più utile per descrivere il legame è stato sviluppato da M.J.S. Dewar per i complessi rame – alchene ed esteso successivamente ad altri metalli di transizione.

Come con altri leganti π , due contributi concorrono al legame totale, e cioè:

- (a) una sovrapposizione della densità elettronica π dell'olefina con un orbitale accettore di tipo σ dell'atomo metallico;
- (b) una retro-donazione risultante dal flusso di densità elettronica dall'orbitale pieno d_{xz} del metallo ad orbitali di antilegame degli atomi di carbonio.



Donazione da orbitali π pieni all'orbitale vuoto del metallo



Retrodonazione da un orbitale pieno del metallo a orbitali π^* accettori

Complessi π

Le due componenti al legame si influenzano in modo sinergico, nel senso che l'aumento dell'una tende a fare aumentare anche l'altra.

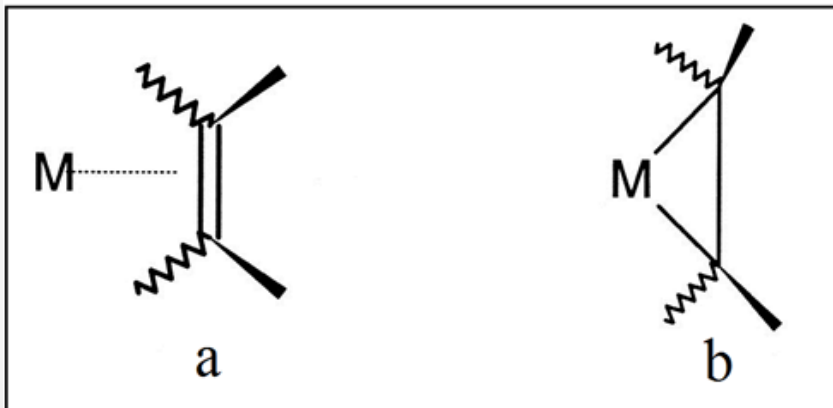
- ✓ Il passaggio di elettroni dal metallo all'orbitale π^* dell'alchene, tenderà a rendere l'olefina globalmente negativa, aumentando così la sua tendenza a donare elettroni attraverso l'orbitale p pieno;
- ✓ a sua volta il passaggio di elettroni dall'olefina al metallo tende a rendere l'alchene positivo, aumentando quindi la sua forza accettrice attraverso l'orbitale π^* .

Se da un lato questo meccanismo di formazione del legame è di natura sinergica, l'entità della retro-donazione incide sull'ordine di legame dell'olefina (si ricordi che gli elettroni posti in orbitali antileganti abbassano l'ordine di legame).

Complessi π

La coordinazione dell'olefina al centro metallico oscilla tra due situazioni estreme :

- coordinazione di tipo *sideways*, in cui la retro-donazione è minima ed è quindi pressoché inalterato l'ordine di legame dell'olefina. In questo contesto l'angolo che si instaura tra il centro metallico e la direzione del legame olefinico è circa 90° ;
- coordinazione che comporta ciclometallazione, in cui si formano dei legami tra il centro metallico e gli atomi di carbonio ex-olefinici. Questo implica la rottura del doppio legame, dovuta alla estrema retro-donazione del metallo. Gli atomi di carbonio legati al metallo cambiano l'ibridazione formale passando da sp^2 a sp^3 . Aumenta di due unità lo stato di ossidazione formale del metallo (da n a $n+2$).



Coordinazione dell'olefina
al centro metallico.

a: *sideway*

b: ciclometallazione

La situazione reale del legame può essere ritenuta un ibrido tra i due casi estremi riportati in figura ed è fortemente influenzata dalle caratteristiche del metallo e del legante.