

Anno Accademico 2021/2022**Esperienza N° 1****Sintesi di acetilacetato complessi di metalli di transizione****Testo: Inorganic Experiments, Ed. D. Woolins, Wiley-VCH, Second Edition, pg. 149**

Scopo dell'esperienza: sintesi di alcuni composti di coordinazione di diversi metalli di transizione aventi l'acetilacetato (acac) come legante, loro riconoscimento via TLC, via spettroscopia ^1H and ^{13}C NMR di alcuni esempi rappresentativi, confronto con una miscela incognita.

Nota: sintetizzare almeno 3 complessi che comprendano il $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ e uno scelto tra $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ e $[\text{Al}(\text{acac})_3]$.

Reagenti comuni: acetilacetone (= 2,4-pentandione).

Sicurezza: l'acetilacetone è un liquido infiammabile, irritante, va manipolato sotto cappa.

Apparecchiatura comune: piastra riscaldante/agitatore, beuta da 50 mL, vetro da orologio piccolo, becker per bagnomaria, pipetta graduata da 2 mL, propipetta, cilindro graduato da 10 mL, ancoretta magnetica, imbuti Hirsch con gukko, imbuti di Büchner, carta da filtro, beuta codata, bacchetta di vetro, spatola, lastre per TLC.

Sintesi di $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$

Reagenti: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, urea, cartina indicatore universale.

Sicurezza: il $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ è nocivo per ingestione.

Procedura: operare sempre sotto cappa

Nella beuta provvista di ancoretta magnetica introdurre 250 mg di $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 8 mL di acqua, lasciare in agitazione fino a che il composto di cromo si è completamente sciolto. A questo punto aggiungere 2.00 g di urea e 1.60 mL di acetilacetone. Immergere la beuta coperta da un vetrino d'orologio in un **bagnomaria d'acqua bollente e scaldare sotto agitazione per 1 h**. Mano a mano che l'urea produce ammoniaca e la soluzione diventa basica, iniziano a formarsi dei cristalli di colore marrone scuro. Dopo 1 h a bagnomaria la soluzione viene raffreddata a temperatura ambiente, filtrata a pressione ridotta, si lava sul filtro ripetutamente con acqua e si asciuga prima sul filtro e poi alla pompa rotativa. E' un solido di colore viola.

Tempo occorrente: 2.0 h

Nota: conservare questo composto per l'esperienza 3.

Sintesi di $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$

Reagenti: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, acetato di sodio triidrato, KMnO_4 .

Sicurezza: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e KMnO_4 sono nocivi per ingestione, inalazione ed assorbimento attraverso la pelle.

Procedura: operare sempre sotto cappa

Nella beuta provvista di ancoretta magnetica introdurre 400 mg di $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.00 g di acetato di sodio triidrato e 15 mL di acqua, lasciare in agitazione fino a quando si ottiene una soluzione omogenea. Aggiungere quindi 1.60 mL di acetilacetone e, successivamente, poco per volta e sotto agitazione, aggiungere una soluzione di 80 mg di KMnO_4 in 4 mL di acqua (l'aggiunta dovrebbe essere completata in 10 minuti). Completata l'aggiunta del KMnO_4 , prelevare 1 mL della miscela di reazione e svinare con essa il becker del permanganato e rimettere nella miscela di reazione.

Nota: il permanganato è il reagente limitante, è quindi necessario che tutto il permanganato venga aggiunto alla miscela di reazione.

Lasciare sotto agitazione per altri 10 minuti, quindi aggiungere poco per volta una soluzione di 1.00 g di acetato di sodio triidrato in 4 mL di acqua. La miscela scura risultante viene riscaldata a

bagnomaria a $T = 60 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 15 minuti sotto agitazione (**non scaldare al di sopra di questa temperatura**), e successivamente raffreddata a temperatura ambiente. Il prodotto scuro viene filtrato a pressione ridotta, lavato con acqua ed asciugato prima sul filtro e poi alla pompa rotativa. E' un solido di colore marrone.

Tempo occorrente: 1.5 h

Sintesi di $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$

Reagenti: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, acetato di sodio triidrato, metanolo.

Procedura: **operare sempre sotto cappa**

Nella beuta provvista di un'ancoretta magnetica grande sciogliere 660 mg di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL di acqua; aggiungere lentamente (10 minuti in tutto) una soluzione di 0.80 mL di acetilacetone in 2.5 mL di metanolo, agitando vigorosamente. Alla risultante miscela color rosso sangue aggiungere in alcuni minuti una soluzione di 1.00 g di acetato di sodio triidrato in 3 mL di acqua: si dovrebbe osservare la precipitazione di un solido rosso cristallino. Scaldare la miscela a bagnomaria a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ per circa 15 minuti, mantenendo un'agitazione vigorosa. Raffreddare dapprima a temperatura ambiente, poi sotto acqua corrente. Filtrare a pressione ridotta, lavare con acqua ed asciugare prima sul filtro e poi alla pompa rotativa. E' un solido di colore rosso.

Tempo occorrente: 1 h

Sintesi di $[\text{Co}(\text{acac})_3]$

Reagenti: $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, perossido di idrogeno.

Sicurezza: il perossido di idrogeno provoca ustioni; il $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ è potenzialmente cancerogeno.

Procedura: **operare sempre sotto cappa**

Nella beuta da 50 mL pesare, **sotto cappa sulla bilancia tecnica con guanti e mascherina**, 500 mg di CoCO_3 e aggiungere 4.0 mL di acetilacetone. Mantenendo la miscela sotto agitazione, riscaldarla a circa 90°C a bagnomaria; quindi aggiungere, sempre a caldo (**usare i guanti**) goccia a goccia 10 mL di soluzione di H_2O_2 al 6% (tra le aggiunte successive di H_2O_2 coprire la beuta con un vetrino da orologio, l'intera aggiunta della soluzione di H_2O_2 dovrebbe richiedere 15 minuti). Raffreddare a t.a. e successivamente in bagno di ghiaccio. Filtrare il solido verde scuro a pressione ridotta su Büchner, lasciar asciugare sul filtro per 15 min., e seccare in stufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**non lasciare in stufa per tutta la notte**). E' un solido di colore verde scuro.

Tempo occorrente: 1 h

Sintesi di $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

Reagenti: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acetato di sodio triidrato, metanolo.

Procedura: **operare sempre sotto cappa**

Nella beuta da 50 mL preparare una soluzione di 800 mg di $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL di acqua, a cui si aggiunge goccia a goccia (per un totale di 10 minuti) una soluzione di 1.0 mL di acetilacetone in 2.0 mL di metanolo, sotto costante agitazione. Alla miscela risultante aggiungere goccia a goccia (per un totale di 5 minuti) una soluzione di 1.40 g di acetato di sodio triidrato in 3 mL di acqua. Riscaldare la miscela così ottenuta a circa $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a bagnomaria per 15 minuti, sempre sotto agitazione. Raffreddare quindi a t.a., e poi in bagno di ghiaccio. Filtrare il prodotto azzurro-verde a pressione ridotta, lavare con acqua e lasciar asciugare sul filtro per 15 minuti, quindi seccare in stufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. E' un solido di colore azzurro.

Tempo occorrente: 1.5 h

Sintesi di $[\text{Al}(\text{acac})_3]$

Reagenti: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, NH_3 5 M, cartina indicatore.

Sicurezza: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ rischio di gravi lesioni oculari, NH_3 provoca ustioni ($\rho = 0.9\text{ g/mL}$).

Apparecchiatura: becker da 25 mL

Procedura: **operare sempre sotto cappa**

In un becker aggiungere 0.6 mL di acetilacetone, 8 mL di acqua e 1.6 mL della soluzione di ammoniaca 5 M. Nella beuta da 50 mL sciogliere 0.60 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ in 6 mL di acqua fredda. Quando la soluzione è quasi limpida aggiungervi, sotto agitazione, goccia a goccia la soluzione ammoniacale di acetilacetone. Completata l'aggiunta, controllare il pH e, se la soluzione dovesse essere ancora acida, aggiungere piccole porzioni di ammoniaca fino a raggiungere la neutralità. Lasciar riposare la miscela per 15 minuti. Quindi filtrare il solido beige a pressione ridotta su un imbuto di Büchner, lavarlo con acqua fredda, asciugarlo sul filtro per 10 minuti e poi alla pompa rotativa. È un solido di colore bianco.

Tempo occorrente: 45 min.

TLC degli acetilacetionato complessi.- Una miscela di acetilacetionato complessi viene identificata mediante separazione via TLC e confronto con i tempi di ritenzione dei complessi puri.

Di ciascuno dei complessi acetilacetionati si prepara una soluzione in diclorometano; a ogni studente sarà fornita una soluzione (sempre in diclorometano) contenente uno o più complessi. Sulla lastra per TLC si deposita con un capillare una piccola quantità di ogni soluzione, avendo cura di formare delle macchie piccole, preferibilmente mediante due o tre deposizioni (lasciar asciugare tra una deposizione e la successiva). Le macchie dovranno trovarsi alla stessa distanza (circa ad 1 cm) dal bordo inferiore della lastra. Introdurre la lastra così preparata nella camera di sviluppo contenente una soluzione all'1 % di metanolo in diclorometano, facendo attenzione che il livello del liquido sia al di sotto della linea delle macchie. Lasciar sviluppare la lastra fino a che il fronte del solvente ha quasi raggiunto il bordo superiore. Lasciar asciugare, associare ad ogni acetilacetionato complesso il suo tempo di ritenzione e tramite confronto di questo con le soluzioni di riferimento riconoscere i composti di coordinazione presenti nella miscela incognita.

Spettri NMR degli acetilacetionato complessi.- Si discutono gli spettri ^1H e ^{13}C NMR dei composti diamagnetici $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ e $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ e dell'acetilacetone libero. Per poter fare una assegnazione completa viene discusso lo spettro bidimensionale HC-COSY.

Suggerimenti per la relazione:

Per ogni composto sintetizzato indicare le reazioni chimiche su cui si basa la sintesi, le moli dei composti impiegati, la resa del prodotto ottenuto in grammi e la resa percentuale, la sua caratterizzazione. Presentare una tabella con i tempi di ritenzione caratteristici di ciascun complesso. Commentare gli spettri NMR.