

Anno Accademico 2021/2022

Esperienza N° 2

Isomeria di legame

A. Sintesi di complessi di cobalto nitro-nitrito

Scopo dell'esperienza: sintesi di due composti di coordinazione di Co(III) aventi lo ione nitrito come legante, loro caratterizzazione via IR e via UV-Visibile: quest'analisi permette di determinare il modo di coordinazione dello ione nitrito.

Reagenti comuni: ammoniaca, HCl

Sicurezza: NH₃ provoca ustioni.

Sintesi di [Co(NH₃)₅Cl][Cl]₂

Reagenti: CoCl₂·6H₂O, cloruro di ammonio, H₂O₂.

Sicurezza: CoCl₂·6H₂O può provocare il cancro per inalazione, è nocivo per ingestione; il perossido di idrogeno provoca ustioni; il cloruro di ammonio è nocivo per inalazione ed irritante per gli occhi.

Apparecchiatura: piastra riscaldante/agitatore, beuta con collo largo da 50 mL, pipetta graduata da 10 mL, pipetta graduata da 2 mL, propipetta, bacchetta di vetro, spatola, pipette Pasteur, cilindro graduato da 10 mL, ancoretta magnetica, imbuti Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata.

Procedura: operare sempre sotto cappa

Nella beuta provvista di ancoretta magnetica sciogliere 1.00 g di NH₄Cl in 6 mL di una soluzione di ammoniaca concentrata. Alla soluzione sotto agitazione aggiungere 2.00 g di CoCl₂·6H₂O (**pesato sulla bilancia tecnica sotto cappa utilizzando guanti e mascherina**), si otterrà una sospensione marroncina, non una soluzione. Aggiungere **lentamente, goccia a goccia**, sempre sotto agitazione 1.6 mL di H₂O₂ al 30 %. Fare attenzione che la miscela può diventare effervescente e calda, meglio coprire la beuta con un vetrino da orologio. Attendere 15 min dal termine dell'aggiunta e, quando l'effervescenza è terminata, aggiungere sempre goccia a goccia 6.0 mL di HCl concentrato. Quando si aggiunge l'HCl si ha altra effervescenza e si sviluppano dei fumi bianchi, attendere la loro scomparsa tra un'aggiunta e l'altra. Riscaldare la miscela di reazione a bagnomaria a 65-70°C circa per 20 min. Fare attenzione a non riscaldare troppo perché si potrebbe formare [CoCl₄]⁻ che viene evidenziato dalla tipica colorazione blu.

Raffreddare, quindi, la soluzione a temperatura ambiente e poi in bagno di ghiaccio per 30 min. Si dovrebbe osservare la formazione di un precipitato di colore viola.

Mentre si aspetta che la miscela di reazione si raffreddi, preparare il sistema per filtrare a pressione ridotta e preparare una soluzione di HCl 6 M (ne servirà 1 mL) da tenere in bagno di ghiaccio.

Filtrare il precipitato e lavarlo bene con al massimo 1 mL di HCl 6 M freddo. Lasciarlo ad asciugare alla pompa per circa 5 min, trasferire il solido su un vetrino da orologio e asciugarlo in stufa a 100°C per circa 1 h.

Il solido ottenuto è [Co(NH₃)₅Cl][Cl]₂. Tenerne un po' da parte per registrare lo spettro UV-Visibile (sciogliere circa 30 mg in 10 mL di acqua).

Sintesi di [Co(NH₃)₅ONO][Cl]₂

Reagenti: [Co(NH₃)₅Cl][Cl]₂, NaNO₂, ammoniaca, HCl.

Sicurezza: vedi sopra, il nitrito di sodio è un comburente, è tossico per ingestione.

Apparecchiatura: piastra riscaldante/agitatore, becker da 25 mL, pipetta graduata da 1 mL, pipetta graduata da 10 mL, propipetta, bacchetta di vetro, spatola, pipette Pasteur, cilindro graduato da 10 mL, ancoretta magnetica, imbuti Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata.

Procedura: operare sempre sotto cappa

Nel becker provvisto di ancoretta magnetica si riscaldano a bagnomaria fino a circa 80°C 8 mL di acqua, si aggiungono quindi 0.8 mL di ammoniaca concentrata e lentamente si aggiungono 500 mg del complesso $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cl}]_2$ appena sintetizzato. Filtrare a caldo, per gravità, l'eventuale ossido di cobalto che si forma, raccogliendo il filtrato in una beuta. Il filtrato ha un bel colore rosso brillante.

Far raffreddare il filtrato in un bagno di ghiaccio e, **sempre mantenendo la miscela di reazione in bagno di ghiaccio**, portare il **pH della soluzione a 5** aggiungendo HCl 2 M (dovrebbero bastare 7 - 8 gocce; misurare il pH con una cartina al tornasole, anche prima di iniziare le aggiunte).

Attenzione: non scendere ad un pH inferiore a 5.

Sotto agitazione si aggiungono quindi 500 mg di nitrito di sodio e 0.7 mL di HCl 4 M. Immediatamente si dovrebbe osservare la precipitazione del prodotto come un solido rosa salmone. La soluzione viene comunque lasciata in bagno di ghiaccio per 45 min per completare la precipitazione del solido.

Il solido viene filtrato alla pompa, lavato due volte con etanolo freddo e una volta con etere dietilico. Viene quindi asciugato alla pompa per qualche minuto. Il solido asciutto viene trasferito in un porta campioni e conservato in congelatore.

Lo stesso giorno o il giorno dopo si preleva una porzione del solido per registrarne lo spettro UV-Visibile in acqua (fare una soluzione circa $5 \cdot 10^{-3}$ M; **intervallo spettrale 800 – 320 nm**) e lo spettro IR allo stato solido (**intervallo spettrale 500 – 1600 cm^{-1}**), utilizzando l'accessorio ATIR con punta di diamante: **FARE MOLTA ATTENZIONE A NON ROMPERLO (COSTO 4500 €).**

Sintesi di $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{Cl}]_2$

Reagenti: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}][\text{Cl}]_2$, ammoniaca concentrata, HCl concentrato.

Sicurezza: vedi sopra

Apparecchiatura: piastra riscaldante/agitatore, becker da 25 mL, pipetta graduata da 5.0 mL, propipetta, bacchetta di vetro, spatola, pipette Pasteur, cilindro graduato da 5.0 mL, ancoretta magnetica, imbuti Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata.

Procedura: operare sempre sotto cappa

Nel becker provvisto di ancoretta magnetica si sciolgono 500 mg di $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}][\text{Cl}]_2$ in 5 mL di acqua; successivamente si aggiungono alcune gocce di ammoniaca concentrata. Si scalda la soluzione per favorire l'isomerizzazione evidenziata dal cambiamento del colore a giallo/marrone. La soluzione non va surriscaldata, perché altrimenti il complesso si decompone. Si raffredda la soluzione e si aggiungono 5 mL di HCl concentrato. Il prodotto precipita come solido di colore ocre che viene filtrato alla pompa e lavato con etanolo. Il solido viene asciugato prima alla pompa, e poi sottovuoto.

Del solido ottenuto si registrano lo spettro UV-Visibile in acqua (fare una soluzione circa $5 \cdot 10^{-3}$ M; **intervallo spettrale 800 – 320 nm**), lo spettro IR allo stato solido (**intervallo spettrale 500 – 1600 cm^{-1}**), utilizzando l'accessorio ATIR con punta di diamante: **FARE MOLTA ATTENZIONE A NON ROMPERLO (COSTO 4500 €).**

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: assegnare le bande di stretching del legame N=O e determinare se lo ione nitrito è coordinato via N o via O. Commentare gli spettri UV-Visibile.

B. Sintesi di un complesso di rame con dimetil solfossido (DMSO) e confronto del modo di coordinazione del DMSO rispetto a un complesso di rutenio e a un complesso di palladio

Testo: Microscale Inorganic Chemistry, Ed. Z. Szafran,, R. M. Pike, M. M. Singh, John Wiley & Sons, Inc., pg. 218

Scopo dell'esperienza: sintesi di un composto di coordinazione di Cu(II) avente il dimetil solfossido (DMSO) come legante, caratterizzazione via IR del complesso sintetizzato e dei derivati di Ru(II) e di Pd(II): quest'analisi permette di determinare il modo di coordinazione del DMSO; dei derivati di Ru(II) e di Pd(II) si discuterà anche lo spettro ^1H NMR.

Sintesi di $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]$

Reagenti: dimetil solfossido, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, etanolo assoluto.

Sicurezza: CuCl_2 è nocivo per ingestione ed inalazione delle polveri, il dimetil solfossido è nocivo per ingestione, inalazione e assorbimento attraverso la pelle, va manipolato sotto cappa.

Apparecchiatura: piastra riscaldante/agitatore, beuta da 50 mL, pipetta graduata da 1 mL, propipetta, cilindro graduato da 10 mL, ancoretta magnetica, imbuti Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata, bacchetta di vetro, spatola.

Procedura: operare sempre sotto cappa

Nella beuta provvista di ancoretta magnetica introdurre 600 mg di $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 4 mL di etanolo e lasciare in agitazione fino a che tutto il complesso di rame si è sciolto. Alla soluzione verde così ottenuta aggiungere lentamente 1.0 mL di DMSO: si ha immediatamente la formazione del prodotto, che è un solido verde chiaro. Lasciare la miscela in agitazione per 15 minuti, quindi filtrare su imbuto di Hirsch, lavare due volte con 2 mL di etanolo, asciugare sotto vuoto.

Tempo richiesto: 0.5 h.

Caratterizzazione dei prodotti.- I tre composti di coordinazione, $[\text{CuCl}_2(\text{DMSO})_2]$ sintetizzato, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ e $[\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2]$ già presenti in laboratorio, vengono caratterizzati per via spettroscopica. Di tutti e tre si registra lo spettro IR allo stato solido e lo si confronta con quello del DMSO libero solido (**intervallo spettrale 500 – 1400 cm^{-1}**), utilizzando l'accessorio ATIR con punta di diamante: **FARE MOLTA ATTENZIONE A NON ROMPERLO (COSTO 4500 €)**.. Dei derivati di Ru(II) e di Pd(II) si discutono gli spettri ^1H NMR registrati in D_2O .

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: assegnare le bande di stretching del legame S=O e determinare se il DMSO è coordinato via S o via O. Commentare gli spettri NMR.