

Anno Accademico 2021/2022

Esperienza N° 3

Determinazione del Δo in complessi di Cr(III)

Testo: Microscale Inorganic Chemistry, Ed. Z. Szafran,, R. M. Pike, M. M. Singh, John Wiley & Sons, Inc., pg. 248

Scopo dell'esperienza: studiare gli spettri elettronici di alcuni complessi di Cr(III): $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{NO}_3]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (= $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cl}]_3$; i primi due sono commercialmente disponibili, il terzo è stato sintetizzato nell'esperienza 1, l'ultimo verrà sintetizzato in questa esperienza.

Per ogni complesso verrà determinato il Δo e con i dati ottenuti verrà costruita la serie spettrochimica dei leganti.

Sicurezza: i composti di cromo sono considerati tossici per ingestione o inalazione.

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

Reagenti: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, etilenediammina, zinco granulare, metanolo, etere etilico.

Sicurezza: l'etilendiammina è un liquido nocivo per ingestione, inalazione e assorbimento attraverso la pelle, ed ha un odore irritante, va manipolato sotto cappa.

Apparecchiatura: drysin, agitatore, pallone a **due colli** da 25 mL, refrigerante con coni 14/23, imbuto gocciolatore, pipetta graduata da 2 mL, propipetta, cilindro graduato da 10 mL, ancorretta magnetica, imbuti Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata, bacchetta di vetro, spatola.

Procedura: **operare sempre sotto cappa**

Nota: per questa sintesi è importante l'ordine di aggiunta dei reagenti: 1. Si scioglie il $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in metanolo a caldo; 2. Alla soluzione verde così ottenuta si aggiunge lo zinco metallico; 3. Appena si osserva una variazione di colore si aggiunge l'etilendiammina tutta in una volta, togliendo il pallone di reazione dal bagnomaria.

Nel pallone da 25 mL si scioglie 1.00 g di $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3.75 \cdot 10^{-3}$ mol) in 3 mL di metanolo, a caldo; alla soluzione verde così ottenuta si aggiungono 376 mg di zinco granulare (prima va trattato velocemente con HCl 4 M per sciogliere l'eventuale strato di ZnO, lavare **molto bene** con acqua e poi usarlo per la reazione), e il tutto viene riscaldato **a riflusso** con drysin per qualche minuto. Si toglie dal bagno a caldo, e dal collo laterale si aggiungono in un'unica volta 3.8 mL ($5.62 \cdot 10^{-2}$ mol) di etilendiammina. Terminata l'aggiunta, si riscalda a riflusso, con un **ricadere energetico**, per 1 h. Durante questo tempo tenere sempre **sotto controllo** la miscela di reazione, facendo attenzione che il volume della stessa non diminuisca. Quindi si raffredda a temperatura ambiente, si filtra, si elimina lo zinco non reagito con le pinzette. Il solido giallo ottenuto viene lavato parecchie volte con una soluzione al 10 % di etilendiammina in metanolo, fino a che **il filtrato è incolore**. Infine si lava con etere dietilico e si asciuga sotto vuoto.

Tempo richiesto: 1.5 h per la sintesi e 1.5 h per la registrazione degli spettri.

Caratterizzazione dei prodotti.- Per ciascuno dei 4 complessi preparare una soluzione di opportuna concentrazione (ϵ tra 10 e 100 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$): il solvente impiegato è l'acqua, tranne che per il $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, per il quale si usa il toluene (usare per questa soluzione delle celle in **quarzo**). Per ciascuno dei complessi si otterranno due bande di assorbimento: determinare la lunghezza d'onda dell'assorbimento a più bassa energia. Trasformare la lunghezza d'onda (espressa in nm) in unità di frequenza (cm^{-1}).

Suggerimenti per la relazione:

Per il 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. Costruire una tabella in cui per ogni complesso si riporti il valore di lunghezza d'onda della banda di interesse e il Δ_o sia in cm^{-1} che in kJ mol^{-1} ($1 \text{ cm}^{-1} = 0.01196 \text{ kJ mol}^{-1}$). Riportare la scala della serie spettrochimica dei leganti utilizzati.

Valori di concentrazione molare consigliati e di ϵ (indicativi):

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.00 \cdot 10^{-2} \text{M}$	$\epsilon = 20 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{NO}_3]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3.00 \cdot 10^{-2} \text{M}$	$\epsilon = 15 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cl}]_3$	$1.00 \cdot 10^{-2} \text{M}$	$\epsilon = 80 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{acac})_3]$	$2.00 \cdot 10^{-3} \text{M}$	$\epsilon = 70 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$