

Esperienza N° 4

Sintesi e caratterizzazione di $[\text{VO}(\text{acac})_2]$: l'effetto solvatocromico

Testo: *Integrated approach to coordination chemistry*, Ed. R. A. Marusak, K. Doan, S. D. Cumings, Wiley, pg. 215

Scopo dell'esperienza: sintesi di $\text{VO}(\text{acac})_2$, caratterizzazione e studio dell'effetto solvatocromico, via UV-Visibile e IR.

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

Reagenti: V_2O_5 , perossido di idrogeno 35 % (v/v), dimetilsolfossido, acetonitrile, diclorometano, metanolo

Sicurezza: il V_2O_5 tossico per inalazione ed ingestione; provoca gravi lesioni oculari; irritante per le vie respiratorie; il perossido di idrogeno provoca ustioni; la piridina è tossica, evitare il contatto con la pelle, va maneggiata esclusivamente sotto cappa.

Apparecchiatura: beuta da 100 o da 50 mL, ancoretta magnetica, piastra riscaldante/agitatore, cilindro graduato, bagnomaria, imbuto di Hirsch con guko, carta da filtro, beuta codata.

Procedura: **operare sempre sotto cappa**

in una beuta da 100 o 50 mL munita di ancoretta magnetica si mescolano 3.0 mL di perossido di idrogeno con 5.0 mL di acqua. Lentamente, in circa 10 – 15 minuti, si aggiungono 0.50 g di V_2O_5 mantenendo il sistema in agitazione, a temperatura ambiente. Man mano che si procede con l'aggiunta si passa da una sospensione iniziale gialla ad una sospensione rossa per ottenere una soluzione rossa. **Durante l'aggiunta la sospensione si scalda, fare attenzione!**

Dopo aver atteso 15 minuti dal termine dell'aggiunta, si mette la beuta in un bagno di ghiaccio e si raffredda per circa 5 minuti. Si aggiungono quindi goccia a goccia, in un tempo di 15 minuti, 5.0 mL di 2,4-pentandione (utilizzare una pipetta Pasteur nuova), **mantenendo la soluzione sempre in agitazione e aggiungendo ghiaccio al bagno man mano che si scioglie**. Si ottiene una sospensione rossa.

Sempre goccia a goccia, in agitazione, si aggiungono altri 1 - 2 mL di perossido di idrogeno fino a che si inizia a formare un precipitato blu. Al termine di questa aggiunta se la sospensione è rimasta rossa, non preoccuparsi e proseguire. Lasciare che la sospensione, sempre in agitazione, raggiunga temperatura ambiente. A questo punto **si deve osservare** che la sospensione inizia a cambiare colore da rosso a blu scuro.

Riscaldare la sospensione blu scuro a bagnomaria per circa 30 minuti per completare la precipitazione. Durante il riscaldamento il solido della sospensione diventa di colore blu/azzurro, far scendere dalle pareti eventuale solido rosso (o blu) depositato con acqua (**attenzione a non diluire troppo**) o con la miscela di reazione (meglio).

Se non si forma alcun precipitato lasciare a riposo a t.a. fino al giorno dopo. Durante questo tempo si dovrebbe avere la precipitazione completa del complesso.

Filtrare la sospensione alla pompa e lavare il solido con acqua fredda. Asciugare il solido sotto vuoto.

Tempo richiesto: 2.0 h.

Analisi UV-Visibile del $[\text{VO}(\text{acac})_2]$: effetto solvatocromico.- preparare 10 mL di soluzioni 10 mM di $\text{VO}(\text{acac})_2$ (... mol, ... g) nei seguenti solventi: metanolo, diclorometano, acetonitrile e dimetilsolfossido. Registrare gli spettri UV-Visibile (**intervallo spettrale 920 – 320 nm**). Prendere nota dei colori di ciascuna soluzione e dei valori di lunghezza d'onda della seconda banda di assorbimento nello spettro. Si devono usare **cuvette in quarzo**. Ogni volta che si cambia solvente si deve rifare la linea di base.

Analisi IR del [VO(acac)₂]: effetto solvatocromico.- delle soluzioni preparate per registrare gli spettri UV-Vis, tranne che di quella in diclorometano, si prelevi una goccia e si registri lo spettro IR (**intervallo spettrale 500 – 1200 cm⁻¹**) utilizzando l'accessorio ATIR con punta di diamante: **FARE MOLTA ATTENZIONE A NON ROMPERLO (COSTO 4500 €).**

Suggerimenti per la relazione:

Indicare le reazioni chimiche che avvengono, le rese ottenute, commentare gli spettri UV-Visibile e IR registrati e correlare le variazioni osservate con la capacità coordinante del solvente usato per la registrazione degli spettri.