

Esperienza N° 6

Sintesi di complessi di Ni(II) con basi di Schiff: un esempio di una sintesi templata

Testo: *Inorganic Experiments*, Ed. D. Woolins, Wiley-VCH, Second Edition, pg. 160

Scopo dell'esperienza: sintesi ed isolamento di una base di Schiff e del corrispondente complesso di Ni(II) e sintesi templata di una base di Schiff e del suo complesso di Ni(II), caratterizzazione via ^1H NMR in soluzione di CDCl_3 .

Sintesi di una base di Schiff da 1,3-diaminopropano e pirrol-2-aldeide e del suo complesso di Ni(II)

Reagenti: pirrol-2-aldeide, 1,3-diaminopropano, etanolo, etere etilico, $\text{Ni}(\text{acetato})_2$, diclorometano, sodio solfato anidro, etere di petrolio 80 – 100 °C, sodio carbonato.

Sicurezza: la pirrol-2-aldeide è irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle; l'1,3-diaminopropano è tossico a contatto con la pelle, nocivo per ingestione, provoca gravi ustioni, il $\text{Ni}(\text{acetato})_2$ può provocare il cancro, nocivo per ingestione: **va manipolato sotto cappa**.

Apparecchiatura: pallone da 50 mL, pipetta graduata da 1 mL, refrigerante a bolle, propipetta, imbuto di Buchner con gukko, carta da filtro, beuta codata, ancoretta magnetica, isomantello o drysin, agitatore.

Procedura per la sintesi del legante: **lavorare sotto cappa!** Sciogliere, in un pallone da 50 mL 0.95 g ($1.00 \cdot 10^{-3}$ mol) di pirrol-2-aldeide in 5 mL di etanolo. Con una pipetta graduata da 1 mL aggiungere alla soluzione 0.40 mL di 1,3-diaminopropano ($4.72 \cdot 10^{-3}$ mol) ed agitare. Collegare il pallone al refrigerante e riscaldare a riflusso per 3 – 4 minuti. Una volta a riflusso il colore della soluzione inizialmente giallo pallido diventa via via più intenso. Lasciare riposare in un bagno di ghiaccio per 2 h. La miscela può o solidificare o rimanere liquida.

Nel caso in cui per raffreddamento si abbia la precipitazione del prodotto solido (avviene dopo circa 1 h), questo viene filtrato alla pompa, lavato con pochi millilitri di etere dietilico ed asciugato sotto vuoto. Il solido è di colore bianco, le acque madri sono di colore giallo.

Nel caso in cui per raffreddamento non si formi alcun solido, si gratta sul fondo del pallone con una bacchetta di vetro per indurre la formazione dei primi cristalli. Se anche in questo modo non si avesse la precipitazione del prodotto come solido, si concentra la soluzione al rotavapor fino ad incipiente precipitazione del prodotto, si raffredda quindi in bagno di ghiaccio per completare la precipitazione. Quindi il solido viene separato per filtrazione a pressione ridotta e lavato con etere etilico.

Tempo richiesto: 3 h.

Procedura per la sintesi del complesso di Ni(II): in un pallone da 50 mL sciogliere 0.15 g (..... mol) del legante appena sintetizzato in 4 mL di etanolo caldo. Aggiungere lentamente una soluzione di g $\text{Ni}(\text{acetato})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (..... mol; Ni : lig = 1 : 1.1; **Nota: calcolate la quantità corretta di $\text{Ni}(\text{acetato})_2$ da pesare sulla base delle molecole di idratazione indicate sull'etichetta del barattolo contenente il composto; il sale di nichel va pesato sotto cappa, usando guanti e mascherina**) in 4 mL di acqua ottenendo la precipitazione del prodotto come un solido di color rosso mattone. Aggiungere quindi una soluzione di sodio carbonato (0.06 g) in acqua (1.5 mL) ed agitare la miscela per 20 minuti. Quindi filtrare il solido a pressione ridotta e lavarlo con pochi millilitri di una miscela 1 : 1 etanolo/acqua.

Sciogliere nuovamente il solido rosso in diclorometano (circa 12 mL) e anidrificare la soluzione con sodio solfato anidro. Filtrare su carta per rimuovere l'anidrificante e lavare sul filtro con

diclorometano. Aggiungere 6 mL di etere di petrolio 80 – 100 °C ed allontanare il diclorometano al rotavapor, **senza scaldare**. Man mano che si allontana il diclorometano, il prodotto precipita come un solido rosso, che viene filtrato alla pompa ed asciugato sotto vuoto.

Nota: è necessario l'etere di petrolio 80 – 100 °C perché abbassa la solubilità del composto in diclorometano, non va bene l'etere di petrolio 40 – 60°C, perché questo evapora con il diclorometano.

Caratterizzazione dei prodotti.- Discussione degli spettri ^1H NMR e COSY in CDCl_3 sia del legante libero che del complesso di Ni(II).

Sintesi templata di una base di Schiff da 1,2-diaminopropano e pirrol-2-aldeide e del suo complesso di Ni(II)

Reagenti: pirrol-2-aldeide, 1,2-diaminopropano, etanolo, Ni(acetato)₂, diclorometano, sodio solfato anidro, etere di petrolio 80 – 100 °C, sodio idrossido.

Sicurezza: l'1,2-diaminopropano è nocivo per ingestione e a contatto con la pelle, provoca gravi ustioni; per gli altri composti vedere le note per le sintesi precedenti.

Apparecchiatura: pallone a due colli da 100 mL, pipetta graduata da 1 mL, refrigerante a bolle, propipetta, imbuto di Buchner con gukko, carta da filtro, beuta codata, ancoretta magnetica, drysin, piastra riscaldante/agitatore, imbuto gocciolatore, raccordi per filtrare per palloni con cono 29/32.

Procedura: lavorare sotto cappa! In un pallone a due (o tre) colli da 100 mL, equipaggiato con refrigerante ed imbuto gocciolatore, introdurre 50 mL di una miscela 1 : 1 (v/v) etanolo/acqua, assieme con la pirrol-2-aldeide (0.95 g, $1.00 \cdot 10^{-2}$ mol), Ni(acetato)₂ (**1.25 g**, $5.02 \cdot 10^{-3}$ mol, **Nota: calcolate la quantità corretta di Ni(acetato)₂ da pesare sulla base delle molecole di idratazione indicate sull'etichetta del barattolo contenente il composto; il sale di nichel va pesato sotto cappa, usando guanti e mascherina**), e un'ancoretta magnetica. Riscaldare la miscela per sciogliere il Ni(acetato)₂ (si ottiene una soluzione limpida di colore verde brillante) ed aggiungere 4 mL di una soluzione acquosa di NaOH 10 % m/v (si osserva immediatamente la precipitazione di idrossido di Ni(II)). Sciogliere 0.4 ml (0.35 g, $4.72 \cdot 10^{-3}$ mol) di 1,2-diaminopropano in 20 mL di acqua e attraverso l'imbuto gocciolatore aggiungere questa soluzione goccia a goccia, in un intervallo di tempo di 20 minuti, alla sospensione a riflusso di idrossido di Ni(II) e aldeide. Man mano che si aggiunge la soluzione di 1,2-diaminopropano la sospensione diventa via via più gialla e quindi più scura. Se il ricadere non è molto forte il prodotto precipita come solido arancio anche a caldo. Aggiungere altri 10 mL di acqua e lasciar raffreddare a t.a.. Si osserva la formazione del prodotto come un solido arancione, che viene separato per filtrazione a pressione ridotta su imbuto di Buchner e lavato con una miscela 1:1 etanolo/acqua.

Il solido viene disciolto direttamente sul filtro in 40 mL di diclorometano, raccogliendo il filtrato in un pallone o in una beuta da 100 mL. La soluzione così ottenuta viene anidrificata con sodio solfato anidro. Filtrare su carta per rimuovere l'anidrificante e lavare sul filtro con diclorometano. Aggiungere 10 mL di etere di petrolio 80 – 100 °C ed allontanare il diclorometano al rotavapor, **senza scaldare**. Man mano che si allontana il diclorometano, il prodotto precipita come un solido arancione, che viene filtrato alla pompa ed asciugato sotto vuoto.

Nota: è necessario l'etere di petrolio 80 – 100 °C perché abbassa la solubilità del composto in diclorometano, non va bene l'etere di petrolio 40 – 60°C, perché questo evapora con il diclorometano.

Caratterizzazione dei prodotti.- Discussione degli spettri ^1H NMR e COSY in CDCl_3 del complesso di Ni(II).

Suggerimenti per la relazione:

Indicare le reazioni chimiche che avvengono, le rese ottenute, commentare gli spettri NMR.