

Esperienza N° 4

Isomeria di legame e geometrica in complessi di rame

Sicurezza: Le schede di sicurezza di ciascun reagente impiegato nell'esperienza sono disponibili in laboratorio e devono essere consultate prima di eseguire ogni esperienza.

PARTE A. 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 (CAS: 67-68-5), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CAS: 10125-13-0), etanolo assoluto (CAS: 64-17-5).

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 (**intervallo spettrale 500 – 1400 cm^{-1}**), utilizzando l'accessorio ATR 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.

PARTE B. Sintesi di due isomeri geometrici *cis* e *trans* di un complesso di rame bis-glicinato

Testo: Microscale Inorganic Chemistry, Ed. Z. Szafran,, R. M. Pike, M. M. Singh, John Wiley & Sons, Inc., pg. 341

Scopo dell'esperienza: sintesi di due isomeri geometrici di un composto di coordinazione di Cu(II) avente due leganti glicinato bidentati; caratterizzazione degli isomeri *cis* e *trans* via spettroscopia IR, spettroscopia UV-Visibile e termogravimetria (TGA); misura sperimentale della suscettività magnetica di un complesso di Cu(II) paramagnetico attraverso la spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ (metodo di Evans).

Reagenti comuni: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CAS: 6046-93-1), glicina (CAS: 56-40-6), etere dietilico (CAS: 1310-73-2), etanolo assoluto (CAS: 64-17-5), tert-butanolo (CAS: 75-65-0).

1) Sintesi di *cis*-Bis(glicinato)rame(II) monoidrato (*cis*- $[\text{Cu}(\text{gly})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Sicurezza: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ è nocivo per ingestione ed inalazione delle polveri, ed è irritante per la pelle, va manipolato sotto cappa.

Apparecchiatura: piastra riscaldante/agitatore, beuta con collo largo da 100 mL, cristallizzatore, becher da 50 mL, pipetta graduata da 10 mL, propipetta, bacchetta di vetro, spatola, pipette Pasteur, cilindro graduato da 25 mL, ancoretta magnetica, imbuti Buchner con gukko, carta da filtro, beuta codata, termometro.

Procedura: operare sempre sotto cappa

Mettere a scaldare a bagnomaria alla temperatura di 70 °C rispettivamente 15 mL di acqua deionizzata in una beuta da 100 mL (soluzione A, con ancoretta magnetica) e 10 mL di etanolo assoluto in un becher da 25 mL (soluzione B). Alla soluzione A vengono aggiunte 5 mmol di $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e la soluzione viene lasciata sotto agitazione fino a completa dissoluzione del $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A questo punto, la soluzione B viene aggiunta alla soluzione A e la miscela viene mantenuta sotto agitazione a 70 °C. Nel frattempo, in un altro becher da 25 mL (soluzione C), 10 mmol di glicina vengono sciolte in 10 mL di acqua deionizzata a 70 °C e la soluzione C viene **lentamente aggiunta goccia a goccia** alla soluzione A sotto agitazione.

Una volta completata l'aggiunta, la miscela viene rimossa dalla piastra riscaldante e immersa in un bagno d'acqua a temperatura ambiente. Una volta raggiunta la temperatura del bagno d'acqua, la miscela viene raffreddata in bagno di ghiaccio. A questo punto, si dovrebbe osservare la precipitazione dell'isomero *cis*- $[\text{Cu}(\text{gly})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ di colore blu. Nel caso non si osservi la formazione di nessun precipitato, si possono aggiungere alcuni mL (5-10 mL) di etanolo assoluto freddo (0 °C). Mentre si aspetta che la miscela di reazione si raffreddi, preparare il sistema per filtrare a pressione ridotta. Filtrare il precipitato e lavarlo bene con etanolo freddo ed etere dietilico. I cristalli vengono lasciati asciugare sul filtro per circa 30 minuti. N.B. Conservare il filtrato della miscela di reazione

Tempo richiesto: 1.5 h.

Caratterizzazione dei prodotti. Il solido ottenuto è *cis*- $[\text{Cu}(\text{gly})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tenerne un po' da parte per registrare gli spettri UV-Visibile (1×10^{-2} M in acqua deionizzata) e ATR (**intervallo spettrale 400 – 4000 cm^{-1}**), il profilo di TGA (ca. 5 mg) e per effettuare la misura sperimentale della suscettività magnetica attraverso la spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ (metodo di Evans, ca. 30 mg).

Preparazione del campione per la spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ (metodo di Evans): Pesare una quantità compresa tra 0.05 e 0.1 mmol di *cis*- $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e scioglierla in circa 4 mL di una soluzione di D_2O contenente 1% di tert-butanolo (t-BuOH). **Appuntarsi la massa esatta di campione pesato e il volume esatto di soluzione all'1% di t-BuOH in D_2O usata.** Aggiungere

circa 600 μL di soluzione in un tubo NMR e successivamente inserire nel tubo un capillare sigillato contenente una soluzione 1% di tert-butanolo (t-BuOH) in D_2O (già preparato).

2) Sintesi di *trans*-Bis(glicinato)rame(II) (*trans*-[Cu(gly)₂])

Apparecchiatura: piastra riscaldante/agitatore, pallone a un collo da 25 mL, pipetta graduata da 5-10 mL, propipetta, bacchetta di vetro, spatola, pipette Pasteur, cilindro graduato da 10 mL, ancoretta magnetica, imbuto Buchner con gukko, carta da filtro, beuta codata, vetrino da orologio.

Procedura A: operare sempre sotto cappa

Una piccola quantità di *cis*-[Cu(gly)₂] $\cdot\text{H}_2\text{O}$ (circa 100 mg) viene collocato su un vetrino di orologio, il quale viene lasciato in stufa a 180 °C per 15 minuti. Successivamente, il campione viene rimosso dalla stufa e si dovrebbe osservare un cambio di colore del solido da blu a blu scuro-viola, corrispondente alla formazione dell'isomero *trans*-[Cu(gly)₂]. **NON scaldare ad una temperatura superiore ai 200°C.**

Tempo richiesto: 0.5 h.

Caratterizzazione dei prodotti. Il solido viene caratterizzato attraverso spettroscopia UV-Visibile (1×10^{-2} M in acqua deionizzata), ATR (**intervallo spettrale 400 – 4000 cm^{-1}**) e TGA (*ca.* 5 mg).

Procedura B: operare sempre sotto cappa

Circa 250 mg di *cis*-[Cu(gly)₂] $\cdot\text{H}_2\text{O}$ vengono posti in un pallone ad un collo da 25 mL (dotato di ancoretta magnetica) insieme a circa 5 mL del filtrato della miscela di reazione dello step precedente (in alternativa, si può utilizzare una miscela 1:1 acqua : etanolo). Alla miscela vengono aggiunti 170 mg di glicina. La miscela viene scaldata a riflusso sotto agitazione per circa 1 ora. Durante questo intervallo di tempo, preparare il sistema per filtrare a pressione ridotta. Si dovrebbe osservare un cambiamento nel colore della soluzione da blu intenso a blu scuro-viola. Una volta osservato il cambiamento di colore, la miscela viene rapidamente rimossa dalla piastra riscaldante e filtrata mentre calda su carta da filtro alla pompa. N.B. Utilizzare le apposite pinze per filtrare a caldo.

Tempo richiesto: 1.5 h.

Caratterizzazione dei prodotti. Il solido viene caratterizzato attraverso spettroscopia UV-Visibile (1×10^{-2} M in acqua deionizzata) e ATR (**intervallo spettrale 400 – 4000 cm^{-1}**).

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. In particolare, commentare il processo di isomerizzazione *cis-trans* e la caratterizzazione dei due isomeri attraverso spettroscopie UV-Visibile e ATR, e termogravimetria (TGA). Commentare infine il valore di suscettività magnetica ottenuto sperimentalmente attraverso la spettroscopia ¹H-NMR (metodo di Evans).