

Esperienza N° 5

Sintesi di complessi ottaedrici omolettici di ferro con leganti bidentati a base di 1,10-fenantrolina

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

Scopo dell'esperienza: sintesi ed isolamento di una serie di complessi di Fe(II) ottaedrici con leganti N,N'-diimminici, comprensione del ruolo del controione nel controllo della solubilità dei composti di coordinazione, studio dell'effetto elettronico dei sostituenti sul legante bidentato sul potenziale redox Fe^{III/II} attraverso misure di voltammetria ciclica e caratterizzazione ¹H NMR in soluzione

Reagenti: FeSO₄ · 7H₂O (CAS: 7782-63-0), 1,10-fenantrolina (phen) (CAS: 5144-89-8, 66-71-7), 5-cloro-1,10-fenantrolina (phen-Cl) (CAS: 4199-89-7), 5-metil-1,10-fenantrolina (phen-Me) (CAS: 3002-78-6), potassio esafluorofosfato (CAS: 17084-13-8), acetone (CAS: 67-64-1), sodio sulfato (CAS: 7757-82-6), etere etilico (CAS: 1310-73-2), acetonitrile (CAS: 75-05-8), n-tetrabutilammonio esafluorofosfato (TBAPF₆) (CAS: 3109-63-5)

Sicurezza: La 1,10-fenantrolina e i suoi derivati sono tossici per ingestione; l'acetonitrile è nocivo se ingerito, a contatto con la pelle o se inalato

Apparecchiatura: becker o beuta da 25 mL, pipetta graduata, propipetta, imbuto di Buchner con gukko, carta da filtro, beuta codata, ancoretta magnetica, agitatore e piastra riscaldante.

Sintesi del complesso Fe(II) tris-1,10-fenantrolina (Fe(phen)₃²⁺): lavorare sempre sotto cappa!
In un becher da 25 mL dotato di ancoretta magnetica, sciogliere 0.36 mmol di FeSO₄ · 7H₂O (MM = 278.01 g/mol) in 4 mL di acqua. Mantenendo la soluzione sotto agitazione, aggiungere lentamente 1.08 mmol di 1,10-fenantrolina ((MM = 198.22 g/mol; controllare se il composto è anidro oppure monoidrato!) in fase solida. Si dovrebbe notare un istantaneo passaggio di colorazione della soluzione da verde tenue a rosso intenso. La soluzione rossa viene mantenuta sotto vigorosa agitazione. Assicurarsi che tutta la 1,10-fenantrolina aggiunta sia completamente disciolta. La completa dissoluzione potrebbe richiedere 15-20 minuti. Al termine di questo tempo, se si continua ad osservare la presenza di solido bianco non disciolto, è possibile scaldare leggermente la soluzione (40°C).

Una volta ottenuta una soluzione limpida, questa viene tolta dalla piastra riscaldante e lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente. Ad essa vengono aggiunti 180 mg di KPF₆ e tale aggiunta dovrebbe causare l'immediata formazione di un precipitato di colore rosso intenso. La sospensione viene lasciata sotto agitazione per altri 15 minuti. Quindi il solido viene separato per filtrazione a pressione ridotta e lavato 2 volte con acqua (4-5 mL) e con etere etilico (7-8 mL).

Successivamente, il solido rosso sul filtro viene sciolto nuovamente in acetone (circa 15 mL) e la soluzione viene anidrificata con sodio sulfato anidro. Filtrare su carta per rimuovere l'anidrificante e lavare sul filtro con acetone. Quindi si allontana l'acetone al rotavapor, ottenendo il prodotto come un solido rosso intenso. Si tratta del complesso [Fe(phen)₃][PF₆]₂.

Sintesi di derivati del complesso Fe(N-N)₃²⁺ con sostituenti in posizione 5 e 4,7 sul legante 1,10-fenantrolina: lavorare sempre sotto cappa! Si segue la stessa procedura precedentemente descritta per il complesso Fe(phen)₃²⁺, utilizzando 0.18 mmol di FeSO₄ · 7H₂O (MM = 278.01 g/mol) e 0.54 mmol di 1,10-fenantrolina sostituita. Ciascun gruppo prepara un solo derivato sostituito.

Prima Metà laboratorio: preparazione del $[\text{Fe}(\text{Cl-phen})_3][\text{PF}_6]_2$
 5-cloro-1,10-fenantrolina (MM = 214.65 g/mol)

Seconda Metà laboratorio: preparazione del $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{-phen})_3][\text{PF}_6]_2$
 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina (MM = g/mol)

Tempo richiesto: 2 h per la sintesi

Caratterizzazione dei prodotti. Discussione degli spettri NMR (^1H , ^{13}C in CD_3CN) sia dei leganti liberi che dei complessi di Fe(II). Discussione dei voltammogrammi dei complessi di Fe(II).

Misura dei potenziali redox $\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}}$ dei 3 complessi $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ attraverso la voltammetria ciclica.

Procedura per la preparazione dei campioni.

Preparare 10 mL di una soluzione 0.1 M di TBAPF₆ (MM = 387.43 g/mol) in acetonitrile (elettrolita)

- Preparare in un vial 1 mL di una soluzione 10 mM di complesso di Fe(II) in una miscela 0.1 M di TBAPF₆ in acetonitrile

Procedura generale per le misure di voltammetria ciclica.

- Aggiungere 2 mL di soluzione elettrolitica alla cella elettrochimica e registrare il voltammogramma del bianco (scan rate = 0.1 V/s)
- Aggiungere 0.5 mL di soluzione contenente il complesso di Fe(II) alla soluzione elettrolitica e registrare il voltammogramma (scan rate = 0.1 V/s)

Suggerimenti per la relazione:

Indicare le reazioni chimiche che avvengono, le rese ottenute, commentare gli spettri NMR, e i voltammogrammi dei complessi sintetizzati.