

Esperienza Jolly

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 templata di una base di Schiff e del suo complesso di Ni(II), caratterizzazione via ^1H NMR in soluzione di CDCl_3 .

Sintesi templata 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, Ni(acetato) $_2$, diclorometano, sodio solfato anidro, etere di petrolio 80 – 100 °C, sodio idrossido.

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 Ni(acetato) $_2$ può provocare il cancro, nocivo per ingestione: **va manipolato sotto cappa**.

Apparecchiatura: pallone a due (o tre) colli da 50 (o 100) mL, imbuto gocciolatore (attenzione alle dimensioni dei giunti smerigliati), 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, raccordi per filtrare per palloni con cono 29/32.

Procedura: **lavorare sotto cappa!** In un pallone a due (o tre) colli da 50 (o 100) mL, equipaggiato con refrigerante ed imbuto gocciolatore, introdurre 30 mL di una miscela 1 : 1 (v/v) etanolo/acqua, assieme con la pirrol-2-aldeide (0.48 g, $5.00 \cdot 10^{-3}$ mol), Ni(acetato) $_2$ (**0.625 g**, $2.50 \cdot 10^{-3}$ 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 2 mL di una soluzione acquosa di NaOH 10 % m/v (si osserva immediatamente la precipitazione di idrossido di Ni(II)). Sciogliere 0.2 mL (0.175 g, $2.36 \cdot 10^{-3}$ mol) di 1,3-diaminopropano in 10 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 1,3-diaminopropano la sospensione diventa via via più gialla e quindi più scura. Se il ricadere non è molto forte il prodotto precipita come solido rosso anche a caldo. Aggiungere altri 5 mL di acqua e lasciar raffreddare a t.a.. Si osserva la formazione del prodotto come un solido rosso, 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 20 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 5 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.