

# Corso di Laurea in Scienze Chimiche

## Chimica dei composti di coordinazione – Modulo B

### III Esercitazione

#### Sintesi e Caratterizzazione di Nitratobis(trifenilfosfina)rame(I), [Cu(NO<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### Scopo dell'Esercitazione

L'esercitazione prevede la sintesi del complesso di rame in basso stato di ossidazione [Cu(NO<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. La sfera di coordinazione del metallo è costituita da due molecole di trifenilfosfina e da uno ione nitrato. Quest'ultimo, come la maggior parte degli ossoanioni, può dar luogo a vari tipi di coordinazione (monodentata, bidentata, a ponte e così via) o addirittura non coordinare affatto, consentendo la formazione di una coppia ionica. Scopo dell'esercitazione sarà quello di prevedere, attraverso la spettroscopia IR e misure di conducibilità, quale tipo di coordinazione si realizza allo stato solido e in due diversi solventi.

#### Procedura Sintetica<sup>1</sup>



In un pallone ad un collo da 100 mL vengono introdotti trifenilfosfina (3.5 g, 13.5 mmoli), una barretta magnetica e 35 mL di metanolo. Il pallone è immerso in un bagno ad acqua alla temperatura di circa 50°C. Alla sospensione risultante, sotto agitazione magnetica, si aggiunge Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.82 g, 3.3 mmoli) solido in piccole porzioni. Man mano che si aggiunge il composto di rame alla miscela di reazione, si osserva la dissoluzione di tutti i componenti, dando luogo ad una soluzione incolore-giallina. Verso la fine dell'aggiunta, il prodotto di reazione precipita sotto forma di solido bianco. Terminata l'aggiunta di Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, si inserisce nel collo del pallone un refrigerante a bolle nel quale viene fatta circolare acqua. La temperatura del bagno è portata a 80°C in modo da portare la sospensione a riflusso. Dopo 15 minuti il pallone di reazione è raffreddato a temperatura ambiente. Il precipitato è separato per filtrazione su buchner di porcellana

sotto vuoto. Il prodotto è lavato con etanolo (2 x 10 mL), etere etilico (2 x 10 mL) ed asciugato sotto vuoto (resa: 2.1 g, 86%).

## Caratterizzazione del Prodotto

### *Misura di conducibilità*

0.016 g (0.025 mmol) di complesso vengono sciolti in un matraccio da 25 mL con dimetilformammide, dando luogo ad una soluzione  $10^{-3}$  M. La soluzione è trasferita in un adatta provetta e se ne misura la conducibilità. Al valore ottenuto va sottratto quello del solvente. In dimetilformammide, per composti con rapporto catione-anione 1:1,  $\Lambda_M = 65-90 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}$ , essendo  $\Lambda_M = k(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})\cdot\text{C}(\text{M})^{-1}\cdot 10^{-3}$ .

L'operazione viene ripetuta usando 1,2-dicloroetano, in cui, per composti con rapporto catione-anione 1:1,  $\Lambda_M = \text{ca. } 20 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mole}^{-1}$ , essendo  $\Lambda_M = k(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})\cdot\text{C}(\text{M})^{-1}\cdot 10^{-3}$ .

### *Spettro infrarosso*

Lo spettro infrarosso è registrato sospendendo il campione in esaclorobutadiene. Bande di stretching NO (circa  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) e di stretching  $\text{NO}_2$ , simmetrico ( $1290-1253 \text{ cm}^{-1}$ ) e antisimmetrico ( $1531-1481 \text{ cm}^{-1}$ ), dovrebbero consentire di prevedere il tipo di coordinazione che si realizza nel complesso.<sup>2</sup>

## Riferimenti

1. H.J. Gysling, G. J. Kubas, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 92.
2. C.C. Addison, B.M. Gatehouse, *J. Chem. Soc.*, (1960) 613.
3. A. B. P. Levere, . Mantovanain, D B. S. Ramaswa *Can. J. Chem.* 49, (1971) 1958.

## Relazione sull'Esperienza Svolta

- Descrivere l'esperienza effettuata, esplicitando le formule di struttura delle specie incontrate.
- Descrivere quali sono i possibili modi di coordinazione dello ione nitrato.
- Proporre struttura e geometria del complesso  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)]$  allo stato solido, in soluzione di dicloroetano e in soluzione di dimetilformammide, giustificando tali proposte.

### Dotazione posto di lavoro

- 1 adattatore conico per filtrazione  $\Phi$  45/25 mm.
- 1 ancoretta magnetica da 2 cm.
- 1 cristallizzatore di vetro forma bassa da 500 mL.
- 1 bottiglia a spruzzetta in polietilene da 250 mL.
- 1 imbuto di porcellana Buchner  $\Phi$  6 cm.
- 1 matraccio di vetro codato da vuoto da 250 mL.
- 2 matracci tarati da 25 mL con tappo (C).
- 2 morsetti doppi metallici per pinza e sostegno.
- 2 pinze metalliche a gambo libero a branche rotonde apertura massima 40 mm.
- 1 refrigerante a 4 bolle con smeriglio 29/32 M e cono smeriglio 14/23 F.
- 2 tubi di gomma rossa per acqua 9x13 mm da 60 cm.
- 1 termometro da bagno 0-200°C.

### Prodotti chimici e materiale vario

Alcol etilico	20 mL
Alcol metilico	35 mL
1,2-dicloroetano	25 mL
Dimetilformammide	25 mL
Esaclorobutadiene	poche gocce
Etere etilico	20 mL
Rame(II) nitrato triidrato	0.82 g
Trifenilfosfina	3.5 g
Vasellina olio	300 mL
Carta da filtro (pacchetto da 100 filtri) $\Phi$ 70 mm	2
Gommini in lattice	4
Grasso al silicone	
Elastici	
Navicelle di plastica per pesata 44x44 mm	3
Navicelle in plastica 80x80 mm	3
Pipette pasteur da 23 cm	4
Supporto in polietilene per IR	(C)

### Strumenti ed apparecchiature usate

- Bilancia tecnica digitale.
- Conduttimetro.
- Elevatore d'acciaio 40x40 cm.
- Piastra agitante e riscaldante.
- Pompa a membrana.
- Sostegno metallico con asta  $\Phi$  13 mm.
- Spettrometro IR.

(C) Consegnato al momento dell'esercitazione.