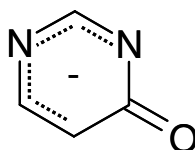


Esperienza di Laboratorio 1

Preparazione e Caratterizzazione di Composti di Coordinazione di Co(II)

1. Introduzione

Lo scopo di questo gruppo integrato di esperimenti sono la preparazione e lo studio di tre polimeri di coordinazione di cobalto(II) contenenti il legante organico anionico pirimidin-4-olato (4-pymo nel seguito; Schema 1).



Schema 1: legante organico anionico pirimidin-4-olato (4-pymo).

Per ogni specie preparata, si dovranno condurre esperimenti e misurazioni atti a ottenere informazioni in merito a formula minima e molecolare, stabilità termica, struttura molecolare e cristallina.

2. Cautele

Si raccomanda di indossare sempre guanti e occhiali. In particolare:

- I sali di cobalto(II) e le loro soluzioni sono irritanti e sospetti carcinogeni. Indossare guanti e occhiali per maneggiarli. Evitarne ingestione e inalazione.
- Il legante 4-idrossipirimidinolo è irritante e pericoloso se ingerito, inalato o posto in contatto con la pelle. Indossare guanti e occhiali per maneggiarlo. Evitarne ingestione e inalazione.
- L'etanolo può reagire vigorosamente con agenti ossidanti ed è infiammabile.
- L'acido nitrico concentrato è corrosivo ed è un agente ossidante forte. Lavorare sotto cappa aspirante e indossare guanti e occhiali nel maneggiarlo. Evitarne ingestione e inalazione.
- Le soluzioni acquose di ammoniaca sono corrosive e irritanti. Lavorare sotto cappa aspirante e indossare guanti e occhiali nel maneggiarle. Evitarne ingestione e inalazione.
- L'idrossido di sodio è corrosivo e deve essere maneggiato con cautela, indossando guanti e occhiali. Evitarne ingestione e inalazione.
- L'acido cloridrico è corrosivo e irritante. Lavorare sotto cappa aspirante e indossare guanti e occhiali nel maneggiarlo. Evitarne ingestione e inalazione.
- Non sono necessarie cautele speciali nei confronti di EDTA e muresside, oltre a quelle normalmente adottate in un laboratorio chimico.

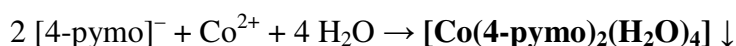
3. Primo giorno: preparazione e caratterizzazione parziale dei composti di coordinazione

3.1. Sintesi del composto di coordinazione [Co(4-pymo)₂(H₂O)₄] (1a)

Lavorando a banco singolo, si preparino le soluzioni dei reagenti come descritto nel seguito, pesando i reagenti solidi su bilancia analitica, nel rispetto della stechiometria della reazione:

1. Soluzione 1: Sciogliere NaOH (160 mg, 4 mmol) in acqua distillata (40 mL). Aggiungere e sciogliere il legante 4-idrossipirimidinolo (384 mg, 4 mmol).
2. Soluzione 2: Sciogliere Co(CH₃COO)₂·4H₂O (498 mg, 2 mmol) oppure Co(NO₃)₂·6H₂O (582 mg, 2 mmol) in acqua distillata (40 mL). I gruppi a numero pari adottino l'acetato, i gruppi a numero dispari lavorino con il nitrato.

Aggiungere la soluzione 1 alla soluzione 2 goccia a goccia, lungo un arco di tempo di *ca.* 30 minuti. Mescolare la sospensione risultante per altri 30 minuti. Si assiste alla precipitazione di una polvere policristallina di colore rosa, prodotto della reazione:



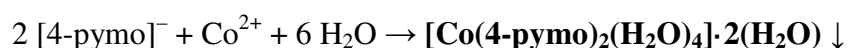
Filtrare il precipitato in vuoto mediante un imbuto Hirsch. Lavare il precipitato filtrato con etanolo ed etere dietilico e seccarlo in stufa a 60 °C per 30 minuti. **Q1: Calcolare la resa di reazione.**

3.2. Sintesi del composto di coordinazione [Co(4-pymo)₂(H₂O)₄]·2(H₂O) (1b).

Lavorando a banco singolo, si preparino le soluzioni dei reagenti come descritto nel seguito, pesando i reagenti solidi su bilancia analitica, nel rispetto della stechiometria della reazione:

1. Soluzione 1: Sciogliere NaOH (160 mg, 4 mmol) in acqua distillata (40 mL).
2. Soluzione 2: Preparare una soluzione acquosa (40 mL) contenente Co(NO₃)₂·6H₂O (582 mg, 2 mmol) e il legante 4-idrossipirimidinolo (384 mg, 4 mmol).

Aggiungere la soluzione 1 alla soluzione 2 goccia a goccia, lungo un arco di tempo di *ca.* 30 minuti, mantenendo il contenitore di reazione in un bagno di ghiaccio. Mescolare la sospensione risultante per altri 30 minuti. Si assiste alla precipitazione di una polvere policristallina di colore pesca, prodotto della reazione:



Filtrare il precipitato in vuoto mediante un imbuto Hirsch. Lavare il precipitato filtrato con etere dietilico e seccarlo in stufa a 60 °C per 30 minuti. **Q2: Calcolare la resa di reazione.**

3.3. Analisi elementare dei composti 1a e 1b

L'analisi elementare è una tecnica che determina la percentuale in massa degli elementi presenti in un composto. Il tipo più diffuso di analisi elementare, utilizzato per caratterizzare composti contenenti molecole organiche, fornisce le percentuali in massa di carbonio, idrogeno e azoto. Durante la misurazione, una quantità nota della specie da esaminare viene bruciata in presenza di ossigeno puro. I prodotti di combustione (CO_2 , H_2O , N_2) vengono trasportati da un flusso di gas inerte (elio) e separati in sezioni dello strumento contenenti sostanze assorbenti specifiche per i tre gas. I gas così separati passano attraverso un detector a conducibilità termica, che emette un segnale proporzionale alla quantità di ogni gas (*i.e.* alla concentrazione di carbonio, idrogeno e ossigeno nel campione).

L'analisi elementare di un composto consente di determinarne la formula minima, ovvero l'insieme di numeri interi x , y , z più piccoli che definiscono il rapporto molare $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ tra gli elementi carbonio, idrogeno e azoto nel composto in esame.

Q3: Calcolare le percentuali teoriche in massa di carbonio, idrogeno e azoto nei composti 1a e 1b e confrontarle con i valori sperimentali forniti in tabella:

Elemento	Analisi elementare per 1a	Analisi elementare per 1b
C, %	29.28	26.00
H, %	4.55	4.92
N, %	16.52	14.54

Q4: Calcolare inoltre le percentuali teoriche in massa di carbonio, idrogeno e azoto nel composto 2, di formula molecolare $[\text{Co}(\text{4-pymo})_2]$, che verrà isolato nel seguito.

3.4. Determinazione della quantità di acqua e della stabilità termica dei composti 1a e 1b

3.4.1. Determinazione del contenuto in acqua per disidratazione

Lavorando a banco singolo, scaldare un crogiolo di porcellana per un'ora in un forno termostato a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Lasciarlo raffreddare all'interno di un essiccatore. Pesarlo su bilancia analitica. Pesare su bilancia analitica, nel crogiolo, *ca.* 200 mg di composto **1a** oppure **1b**. Introdurre il crogiolo in un cristallizzatore e disporre quest'ultimo per un'ora in un forno termostato a $130\text{ }^\circ\text{C}$. Raffreddare il crogiolo in un essiccatore e pesarlo nuovamente. Ripetere riscaldamento, raffreddamento e pesata sino a ottenere una massa costante: si è isolato il composto di coordinazione **2**, $[\text{Co}(\text{4-pymo})_2]$, di colore viola. Raggiungere un valore costante di massa può richiedere diversi cicli di riscaldamento, raffreddamento e pesata, ovvero può estendersi su più di una giornata, anche se tipicamente bastano

due cicli. L'esperimento può essere dunque diluito su più giorni e svolto in parallelo ad altre attività. Se è necessario sfruttare più giorni, conservare crogiolo e campione in un essiccatore.

Q6: Quando la massa non varia ulteriormente, calcolare il contenuto in acqua del campione in termini di percentuale in massa.

3.4.2. Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica utilizzata per ottenere informazioni sulla composizione chimica, sulla percentuale in massa di componenti volatili e sulla stabilità termica di un composto, seguendone le perdite in massa in funzione della temperatura. *Per esempio, perdite in massa nell'intervallo di temperatura di estremi 50 °C - 110 °C circa sono tipicamente da attribuirsi a evoluzione di acqua contenuta nel composto (legata o solo clatrata).* L'esperimento viene condotto tipicamente in aria o in atmosfera inerte (elio, argo o azoto), scaldando il campione lungo una rampa lineare di temperatura. La temperatura massima viene scelta in modo che la(le) specie residua(e) sia(no) stabile(i), indice del fatto che le reazioni chimiche stimolate dalla temperatura sono concluse. La massa è monitorata in funzione della temperatura e i dati acquisiti vengono normalmente rappresentati in un grafico che riporta la percentuale di perdita in massa in funzione della temperatura.

In Figura 1 sono raccolti i risultati delle analisi termogravimetriche condotte sui composti **1a** e **1b**. Commentare tali risultati e utilizzarli per ottenere le seguenti informazioni:

Q7: Dalle perdite in massa osservate nei due casi a ca. 100 °C, calcolare il numero di molecole di acqua per formula minima.

Q8: Spiegare per quale ragione, nel caso del composto 1a, l'evoluzione dell'acqua avviene a una temperatura di poco superiore a 100 °C, mentre nel caso di 1b avviene a una temperatura leggermente inferiore a 100 °C.

Q9: Valutare a quale temperatura si verifica il processo di decomposizione di 1a e 1b.

Q10: Dalla massa residua a ca. 600 °C, stimare la natura del residuo della combustione di 1a e di 1b, ipotizzando che abbia formula Co_xO_y .

3.4.3. Calorimetria a scansione differenziale

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica analitica che fornisce la quantità di energia (calore) assorbita o rilasciata da un campione in funzione della temperatura, mediante la misurazione dell'energia necessaria a mantenere il campione alla stessa temperatura di una sostanza inerte usata come riferimento, quando campione e riferimento sono soggetti alla stessa rampa di riscaldamento. Quando un campione è oggetto di una trasformazione fisica (indotta, in questo caso,

dall'aumento di temperatura), rilascia o richiede calore, in ragione del fatto che la trasformazione sia esotermica o endotermica. Per mantenere il campione alla stessa temperatura del riferimento, tale rilascio o richiesta di calore devono essere bilanciati da un flusso di calore *ad hoc* sul campione. Per esempio, la fusione di un solido, processo endotermico, richiede che venga fornito più calore al campione rispetto al riferimento, affinché la sua temperatura aumenti con la stessa velocità di quella del riferimento. Il *surplus* di calore fornito al campione è l'entalpia del processo di fusione. Analogamente, quando ha luogo un processo esotermico, come una transizione solido → solido, per aumentare la temperatura del campione alla stessa velocità di quella del riferimento è necessario fornire meno calore al campione rispetto al riferimento. La differenza tra le quantità di calore fornite a campione e riferimento è l'entalpia della transizione solido → solido.

Il flusso di calore è monitorato in funzione della temperatura e i dati acquisiti vengono normalmente rappresentati in un grafico che riporta il flusso di calore in funzione della temperatura. Un picco rappresenta l'evidenza di una trasformazione; l'area sottesa dal picco è l'entalpia di tale trasformazione.

Accoppiare TGA e DSC consente di attribuire a ogni trasformazione fisica con perdita di massa la sua variazione di entalpia. Inoltre, combinare le informazioni sulla perdita in massa con il fatto che la trasformazione in esame sia esotermica o endotermica consente di effettuare ipotesi sul tipo di trasformazione.

In Figura 2 sono raccolti i risultati delle calorimetrie a scansione differenziale condotte sui composti **1a** e **1b**. Commentare tali risultati e utilizzarli per ottenere le seguenti informazioni:

Q11: Calcolare l'entalpia di disidratazione (ΔH , kJ/mol) per 1a e 1b, utilizzando l'area sottesa dal picco pertinente, secondo la relazione

$$\Delta H \text{ (kJ/mol)} = \text{Area (J/g)} \times \text{massa molare (g/mol)} / 1000$$

È un processo esotermico o endotermico? Motivare la risposta.

Q12: Con la formula di cui sopra, calcolare l'entalpia (ΔH , kJ/mol) corrispondente alla trasformazione solido → solido di cui sono oggetto sia 1a, sia 1b. È un processo esotermico o endotermico? Motivare la risposta.

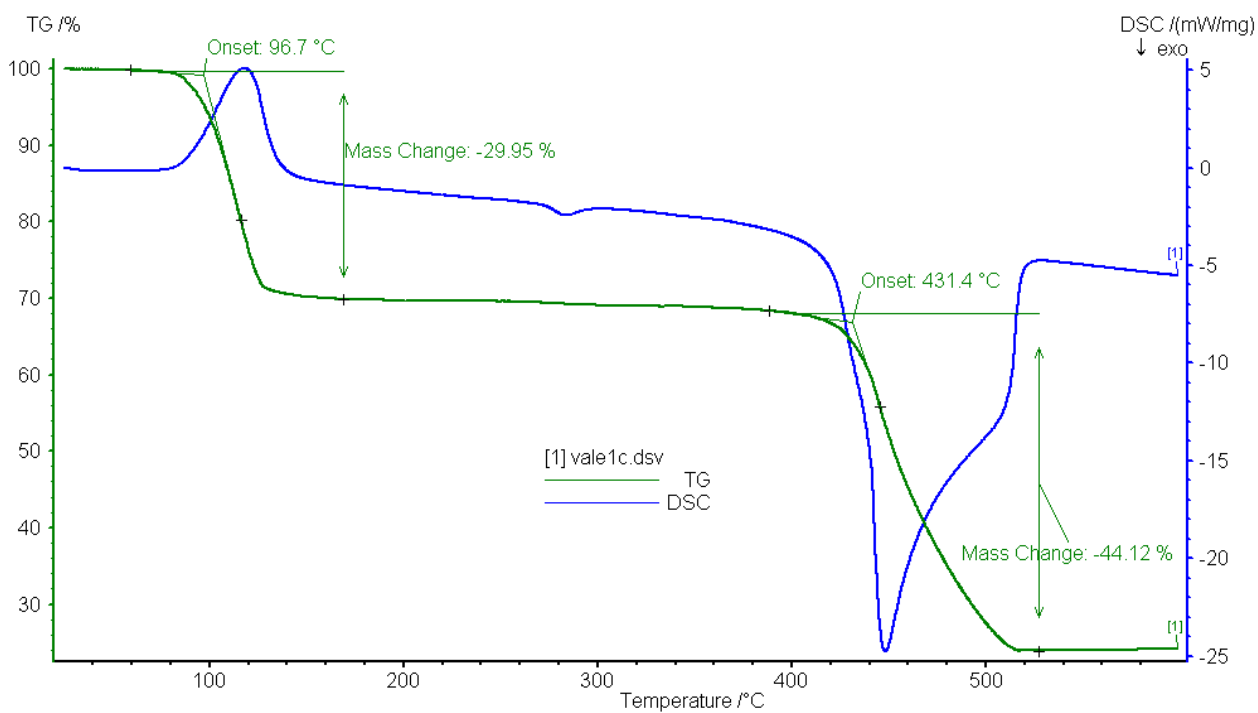
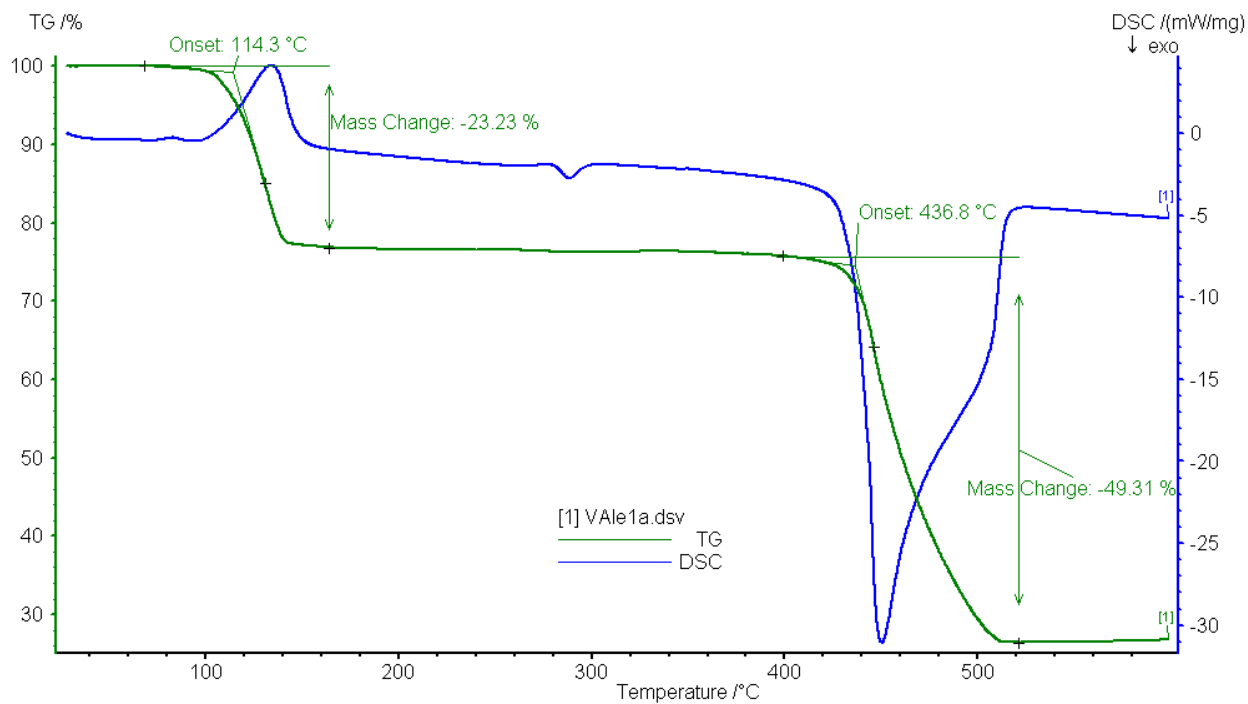


Figura 1: Traccia verde: risultato grafico dell'analisi termogravimetrica condotta sui campioni **1a** (in alto) e **1b** (in basso).

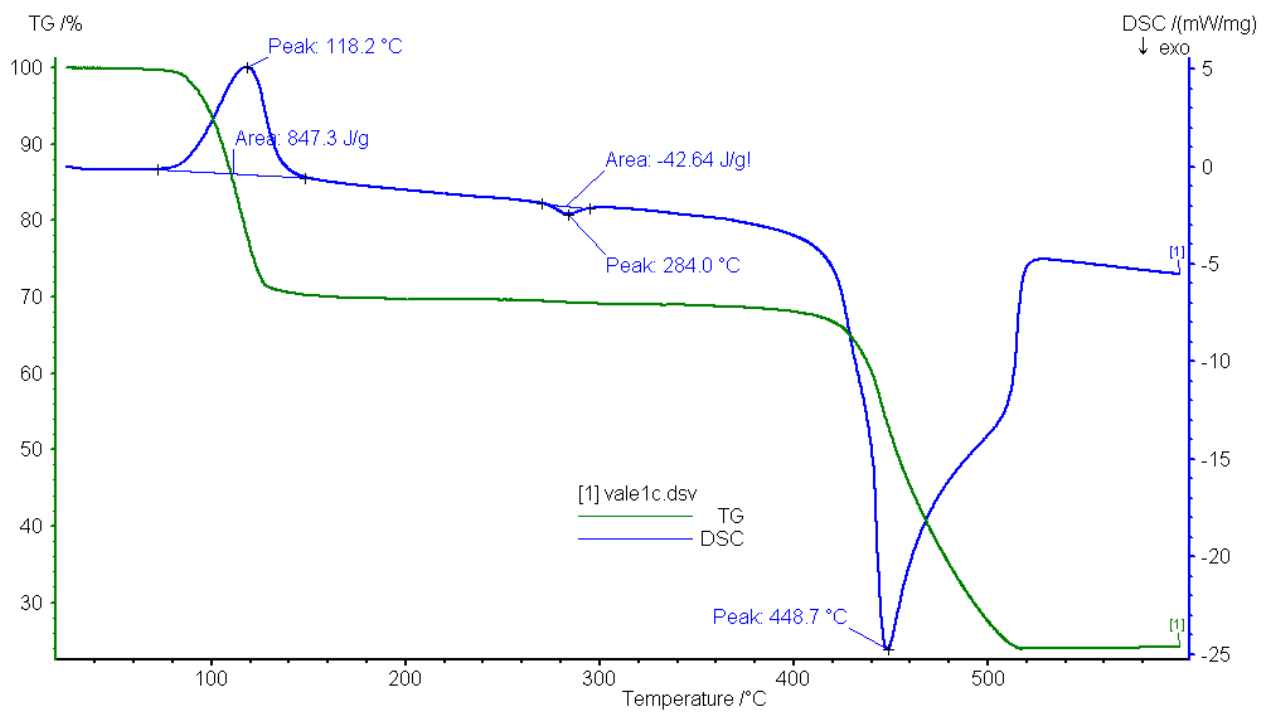
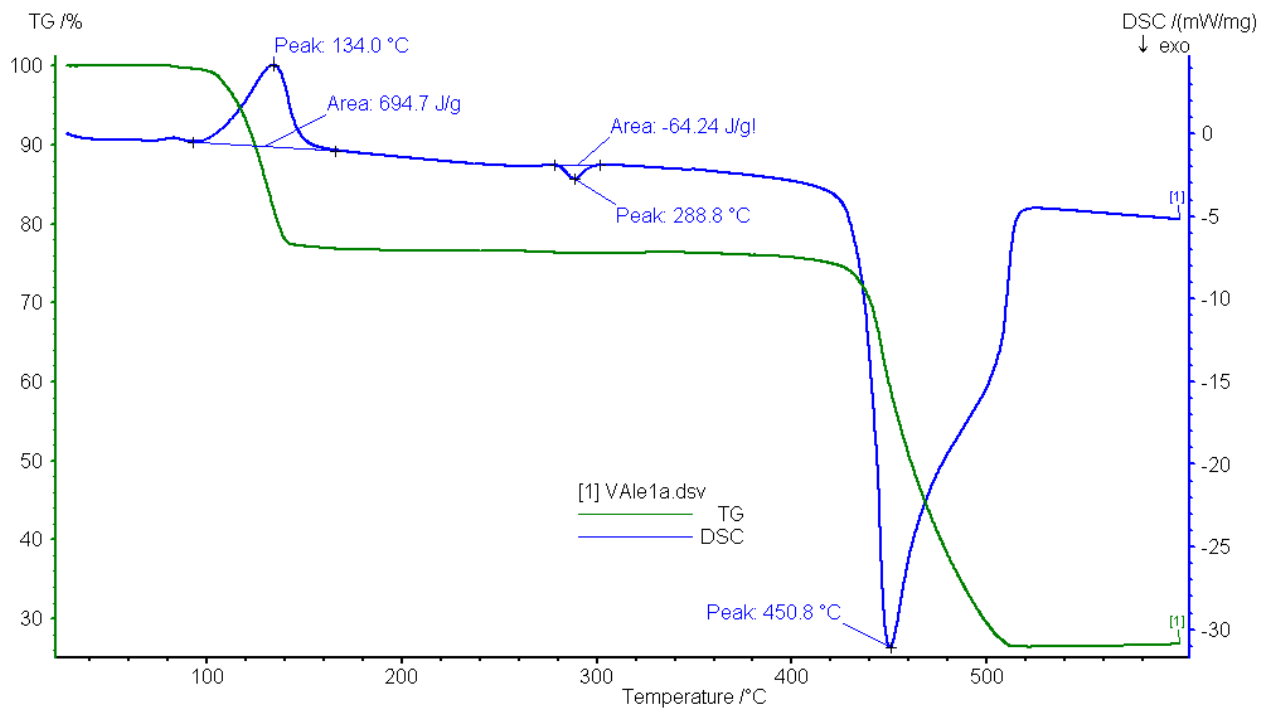


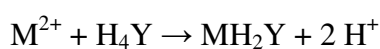
Figura 2: Traccia blu: risultato grafico della calorimetria a scansione differenziale condotta sui campioni **1a** (in alto) e **1b** (in basso).

4. Secondo giorno: caratterizzazione dei composti di coordinazione - segue

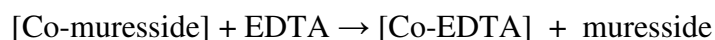
4.1. Determinazione della massa molare e della purezza dei composti 1a e 1b mediante titolazione complessometrica di Co(II)

4.1.1. Introduzione

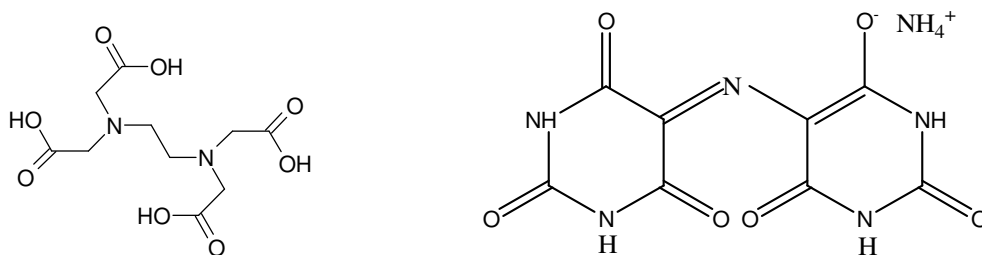
Si utilizza la titolazione complessometrica di Co(II) come metodo analitico quantitativo per la determinazione della concentrazione degli ioni Co(II) in una soluzione acquosa in cui è stata sciolta una quantità nota di campione. Da ciò, si stima la quantità di Co(II) nella massa nota di campione. L'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA, H_4Y , Schema 2) è un legante polidentato in grado di formare, in soluzione acquosa, composti di coordinazione stabili con ioni di metalli alcalini, alcalino-terrosi o di transizione. Viene usato comunemente per la loro titolazione in quanto la costante di formazione del complesso catione metallico-EDTA è molto alta, ovvero l'equilibrio della reazione è spostato decisamente verso destra. Condurre la reazione in una soluzione tampone basica sposta ulteriormente la reazione verso destra, in quanto gli ioni idronio che si formano vengono neutralizzati. Per tali ragioni, si può ritenere che la reazione di formazione del complesso catione metallico-EDTA vada a completezza, secondo l'equazione di reazione:



Per determinare quando si è raggiunto il punto di equivalenza, è necessario utilizzare un indicatore complessometrico, tipicamente un colorante organico. Nel caso di titolazioni di Co(II), l'indicatore d'elezione è la muresside (Schema 2). Questo colorante lega gli ioni Co(II) in soluzione formando un complesso colorato. L'EDTA legagli ioni Co(II) con forza maggiore della muresside e “la sposta” dal catione metallico secondo l'equazione di reazione:



Il cambiamento di colore della soluzione titolata indica che tutto il colorante è stato “spostato” dal Co(II) presente in soluzione, e che si è raggiunto il punto di equivalenza.



Schema 2. Struttura molecolare di EDTA (sinistra) e muresside (destra).

4.1.2. Procedura sperimentale

La procedura seguente va applicata sia a **1a**, sia a **1b**, lavorando a banco singolo. Digerire (ovvero sciogliere) in HNO₃ concentrato (1 mL) 30 mg di composto, pesato su bilancia analitica. Diluire la soluzione sino a 50 mL e basificarla sino a pH 6, aggiungendo goccia a goccia ammoniacca concentrata (*ca.* 1 mL) e controllando il pH mediante cartina tornasole. Mescolare la muresside pura (10 mg) con NaCl (5 g). Aggiungere quindi alla soluzione a pH 6 una punta di spatola della miscela muresside/NaCl, sino ad ottenere una soluzione di colore giallo-arancio. Aggiungere goccia a goccia ammoniacca concentrata sino ad ottenere una soluzione di colore giallo persistente. Titolare tale soluzione con EDTA 0.01 M, mescolando continuamente, sino ad osservare un cambiamento di colore da giallo a porpora. Se durante la titolazione il pH aumenta, il colore della soluzione cambia gradualmente da giallo a giallo-arancio; in tal caso, aggiungere qualche goccia di ammoniacca concentrata sino a ripristinare il colore giallo.

Q13: Stimare la concentrazione di Co(II) nelle soluzioni di 1a e di 1b. Nota l'analisi elementare, calcolare la massa molare di 1a e 1b, confermandone in tal modo le formule molecolari proposte.

4.2. Spettroscopia IR

4.2.1. Introduzione

La spettroscopia di assorbimento nella regione dell'infrarosso (IR) sfrutta il fatto che l'assorbimento della radiazione appartenente a tale regione è associato all'energia necessaria per provocare una vibrazione, un piegamento, una rotazione di un dato legame. Quando un campione viene esposto a radiazione avente lunghezza d'onda che equivale all'energia di un modo di vibrazione, parte dell'energia della radiazione incidente viene assorbita per promuovere tale modo vibrazionale.

Uno spettrofotometro registra le frequenze a cui avviene l'assorbimento e il grado di assorbimento a ogni frequenza. Il risultato della misurazione è uno spettro della trasmittanza in funzione della frequenza.

4.2.2. Procedura sperimentale

Con l'aiuto di un assistente, ogni gruppo è tenuto ad acquisire gli spettri IR di legante, dei composti **1a** o **1b** e **2**. Anche in funzione del numero di studenti, l'acquisizione verrà distribuita tra il secondo e il terzo giorno.

Q14: Cercare di ritrovare le bande tipiche del legante negli spettri dei suoi derivati di Co(II).

Q15: Confrontare gli spettri di 1a o 1b con lo spettro di 2: quali sono le bande che, nei primi due composti, testimoniano la presenza di acqua?

5. Terzo giorno: caratterizzazione dei composti di coordinazione – segue

5.1. Determinazione della massa molare e della purezza dei composti 1a e 1b mediante spettroscopia di assorbimento UV-Vis

5.1.1. Introduzione

La spettroscopia di assorbimento nelle regioni dell'ultravioletto e del visibile (UV-Vis) è la misura dell'attenuazione della radiazione incidente sul campione dopo il suo passaggio attraverso il campione stesso, o dopo essere stata riflessa dalla superficie del campione. La lunghezza d'onda della radiazione che un composto assorbe è caratteristica della sua struttura chimica. L'assorbimento della radiazione appartenente alle regioni dell'ultravioletto e del visibile è associato all'eccitazione di elettroni a livelli energetici superiori a quelli dello stato fondamentale.

L'intensità I della radiazione trasmessa da una soluzione di un composto assorbente sciolto in un solvente trasparente è legata alla concentrazione c del composto dalla legge di Beer-Lambert:

$$A = -\text{Log}_{10} (I/I_0) = \epsilon c L$$

ove A è l'assorbanza misurata, I_0 l'intensità della radiazione incidente a una data lunghezza d'onda, I l'intensità della radiazione trasmessa, L il cammino della radiazione attraverso il campione, c la concentrazione della specie assorbente. ϵ è il coefficiente di estinzione molare, costante specifica per ogni specie e lunghezza d'onda. Questa costante è una proprietà molecolare fondamentale in un dato solvente a temperatura e pressioni date. Nel Sistema Internazionale ha unità di misura $\text{m}^2\text{mol}^{-1}$. Quando un campione viene esposto a radiazione avente lunghezza d'onda che equivale all'energia di una transizione elettronica, parte dell'energia della radiazione incidente viene assorbita per promuovere l'elettrone in un livello energetico superiore. Uno spettrometro ottico registra le lunghezze d'onda a cui avviene l'assorbimento e il grado di assorbimento ad ogni lunghezza d'onda. Il risultato della misurazione è uno spettro dell'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda.

Misurando l'assorbanza in funzione della concentrazione per soluzioni a concentrazione nota, è possibile costruire una curva di calibrazione, da cui determinare la concentrazione di una soluzione incognita. In effetti, la spettroscopia UV-Vis è usata di *routine* per la determinazione quantitativa di ioni dei metalli di transizione o di composti organici ad elevata coniugazione.

i) Le soluzioni di ioni dei metalli di transizione possono essere colorate (ovvero assorbire la luce visibile), in quanto gli elettroni d possono essere eccitati da uno stato elettronico ad un altro. *Il colore della soluzione è pesantemente influenzato dalla presenza di altre specie, come anioni o leganti.*

ii) I composti organici, specialmente se a grado elevato di coniugazione, possono assorbire radiazione elettromagnetica nelle regioni del visibile o dell'ultravioletto. Gruppi organici insaturi che assorbono in queste regioni sono detti cromofori.

iii) I complessi a trasferimento di carica assorbono nella regione dell'UV-Vis. Il colore è tipicamente così intenso che può essere utilizzato per analisi quantitative.

5.1.2. Procedura sperimentale

In questo studio viene utilizzato uno spettrofotometro UV-Vis a raggio singolo per l'analisi quantitativa del cobalto(II). È necessario preparare almeno quattro soluzioni standard a concentrazione nota di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in modo tale da costruire una curva di calibrazione, che permetterà poi di determinare la concentrazione di ioni $\text{Co}(\text{II})$ in una soluzione a concentrazione incognita. Le soluzioni standard vengono preparate a partire da una soluzione madre di nitrato di cobalto esaidrato.

a. Preparazione della soluzione madre di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – una ogni tre gruppi: si pesi su bilancia analitica $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 g, 13.7 mmol), in un matraccio da 100 mL e si porti a volume con acqua distillata (100 mL). Calcolare la concentrazione di $\text{Co}(\text{II})$ della soluzione madre.

b. Preparazione delle quattro soluzioni standard di $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – quattro per gruppo: Introdurre 2.5, 7.5, 10.0 e 12.5 mL di soluzione madre in quattro matracci da 25 mL e portare a volume con acqua distillata. Calcolare le concentrazioni di $\text{Co}(\text{II})$ delle quattro soluzioni. Aggiungere un eccesso di ioni cloruro (*ca.* 1 g di NaCl) a tutte le soluzioni standard, in modo da riprodurre, in prima approssimazione, la matrice della soluzione incognita.

c. Determinazione della curva di calibrazione: – una per gruppo. Misurare prima di tutto lo spettro di assorbimento della soluzione standard più concentrata, in modo tale da confermare λ_{max} , lunghezza d'onda della banda di assorbimento più intensa. Misurare ogni soluzione standard e rappresentare graficamente i punti (assorbanza A vs concentrazione $[\text{Co}]$) per ottenere la curva di calibrazione. La pendenza S (in L/mol) della retta $A = S \times [\text{Co}]$ verrà usata in seguito.

d. Preparazione delle soluzioni del campione: questa procedura deve essere eseguita sia per **1a**, sia per **1b**, a banco singolo. Scaldare il campione in forno a 60 °C per 30 minuti, in modo tale da eliminare l'umidità eventualmente assorbita (i composti studiati sono igroscopici). Pesare su bilancia analitica 150 mg di campione; digerirlo nella minima quantità di acido nitrico 1 M e diluire la soluzione risultante con HCl 1 M, portando a volume un matraccio da 10 mL. In questo modo, la concentrazione di $\text{Co}(\text{II})$ si trova nell'intervallo coperto dalla curva di calibrazione. Ripetere la procedura due volte per campione.

e. Analisi dei campioni: Utilizzare 3 mL di ogni soluzione di campione per effettuare le misure. Registrare lo spettro di assorbimento e prendere nota della assorbanza A_X presso λ_{max} .

Q14: Calcolare la massa molare dei due composti a partire dalla pendenza della curva di calibrazione, mediante la relazione:

$$\text{Massa molare (g/mol)} = S \text{ (cps mL / mmol)} \times \text{massa composto (mg)} / [10 \text{ (mL)} \times A_X \text{ (cps)}]$$

Q15: La massa molare calcolata è accurata? Analizzando lo spettro UV-Vis del composto 2, cercare di capire perché le soluzioni standard preparate usando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ non sono adeguate per l'analisi dei composti di coordinazione di $\text{Co}(\text{II})$ contenenti il legante 4-pymo.