

Complessi con eteri corona

(dal libro "Il luna park della chimica", Herbert W. Roesky, Klaus Möckel, Zanichelli, 1998)

L'ambra è una resina con particolari inclusioni.

Nelle sue *Metamorfosi*, il poeta romano Ovidio (43 a.C.-17 d.C.) narra le gesta di Fetonte, figlio di Elios, il dio del sole. Elios, cedendo alle insistenze del figlio, gli permise di condurre il carro del sole. Fetonte, per mancanza di esperienza, perse il controllo dei destrieri e si avvicinò troppo alla terra incendiandola. Giove pose fine alla corsa impazzita, scaraventando Fetonte giù dal carro con un fulmine e gettandolo nel fiume Eridano. Le sorelle di Fetonte, le Eliadi, piansero il loro fratello, furono trasformate in pioppi e le loro lacrime divennero ambra.

L'ambra non è una sostanza omogenea, bensì una miscela di resine. Essa ha origine per la maggior parte nel Terziario, un periodo della storia geologica della Terra che iniziò 65 milioni di anni fa e si concluse 2 milioni di anni fa. La resina attirava insetti e piante, oggi i paleontologi hanno la rara possibilità di studiare forme di vita (del passato) nel loro aspetto naturale. Nell'ambra sono state scoperte circa mille specie di insetti¹.

Attenzione!

Cromati e dicromati sono estremamente tossici e possono essere carcinogeni. Indossare i guanti di protezione!

Strumenti:

Dieci provette grandi con tappo, spatola, guanti e occhiali protettivi.

Reagenti chimici

- etere [18]-crown-6
- triclorometano
- permanganato di potassio
- dicromato di potassio e ammonio
- cromato di sodio e potassio

¹ A. Bachofen-Echt, *Der Bernstein und seine Einschlüsse*, Springer-Verlag, Vienna, 1949

Procedimento

Si prendono 5 provette e in ciascuna si mettono 0,03 g di uno dei sali colorati, finemente polverizzati, e 10 ml di triclorometano; nelle altre 5 provette si uniscono agli stessi miscugli alcune gocce di una soluzione alcolica di etere [18]-crown-6. Dopo aver agitato energicamente, nelle prime 5 provette non si osserva alcun cambiamento, cioè il triclorometano resta incolore. Aggiungendo l'etere corona nelle provette 6-10 si ottiene quanto segue: in presenza di KMnO_4 il triclorometano si colora intensamente di rosso violaceo; in presenza di $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ diventa giallo-arancione molto pallido; con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, arancione intenso; con Na_2CrO_4 giallino e in presenza di K_2MnO_4 si colora nettamente di verde: Dopo breve riscaldamento, nel caso del dicromato di ammonio la colorazione diventa un po' più intensa.

Spiegazione

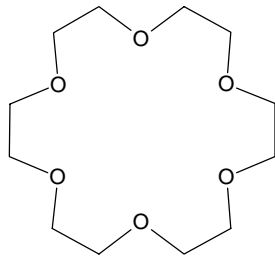
La proprietà più importante e quasi unica nel suo genere dei poliesteri macrociclici, gli "eteri corona", è la loro tendenza a formare complessi con sali alcalini. Siffatti complessi vengono tenuti assieme da forze Coulombiane che si instaurano tra il catione e le estremità negative dei dipoli C-O.

La stabilità di questi complessi, che molto spesso presentano una stereochimica 1:1 tra ione alcalino e leganti ciclici, dipende, inoltre, dalla densità di carica del catione e – come si dimostra in questo esperimento – dalla capacità di solvatazione del solvente. Modificando l'etere corona, cioè sostituendo i cicli con radicali fenilici o variando il numero di atomi di ossigeno (quindi di ponti ossigeno), si può preparare tutta una serie di complessi etere corona (si veda la figura). negli esempi scelti, l'intensa colorazione propria dei complessi dei sali di potassio manifesta nel triclorometano la notevole stabilità. In genere, gli ioni K^+ sembrano occupare una posizione preferenziale nell'ambito degli ioni con una sola carica positiva.

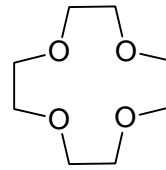
Grazie al lavoro pionieristico di C. J. Pederson (1967), i complessi degli eteri corona divennero fondamentali²³.

² C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 7017

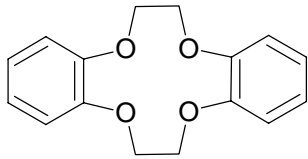
³ C. J. Pederson, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem*, 1972, 84, 16



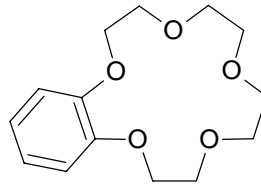
18-Crown-6



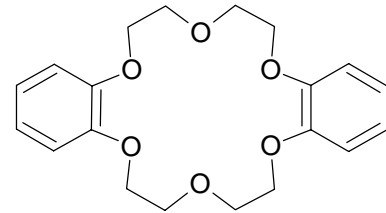
12-Crown-4



12-Crown-4



15-Crown-5



18-Crown-6

Smaltimento e trattamento

Le soluzioni di triclorometano vengono versate nel contenitore per solventi organici contenenti alogeni, le piccole quantità di sali insolubili vengono invece messe nel contenitore di stoccaggio per sostanze inorganiche tossiche.