

Anno Accademico 2017/2018

Esperienza N° 5

### Isomeria geometrica e isomeria ottica

**Testo: Microscale Inorganic Chemistry, Z. Szafran, pg. 239 + Integrated approach to coordination chemistry, Ed. R. A. Marusak, K. Doan, S. D. Cumings, Wiley, pg. 193**

*Scopo dell'esperienza:* sintetizzare gli isomeri *cis*- e *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>][Cl]. L'isomero *cis* è un composto chirale che viene ottenuto come miscela racema, che viene separata nei due enantiomeri per reazione con un anione chirale, enantiomericamente puro, il (+)-antimonil tartrato.

#### Sintesi di *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Cl]

*Reagenti:* CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, etilendiammina, acido cloridrico concentrato, metanolo, etere etilico

*Sicurezza:* il CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O può provocare il cancro per inalazione, è nocivo per ingestione; l'etilendiammina è un liquido nocivo per ingestione, inalazione ed assorbimento attraverso la pelle ed ha un odore irritante: manipolarlo sotto cappa.

*Apparecchiatura:* agitatore/piastra riscaldante, provetta codata, pipetta Pasteur lunga, vetro da orologio, becker per bagnomaria, pipetta graduata da 5 mL, propipetta, imbuto di Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata.

*Procedura: lavorare sotto cappa!* Per prima cosa iniziare a riscaldare il bagnomaria a 90 – 95°C. In una provetta codata provvista di ingresso per l'aria (che consiste in un tappo di gomma forato con una pipetta pasteur lunga) introdurre 1.20 g di CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 11.5 mL di acqua e 0.4 mL di etilendiammina. Fissare con una pinza la provetta nel bagnomaria e connettere il braccio laterale con una pompa ad acqua provvista di polmone: aprire l'acqua della pompa e regolare il rubinetto in modo che ci sia un flusso di aria lento e costante all'interno della soluzione; scaldare a 90 – 95 °C per 1 h, avendo cura di aggiungere di tanto in tanto dell'acqua alla soluzione viola, attraverso l'inlet di aria, in modo da evitare che il volume dell'acqua si dimezzi. Passata 1 h staccare il sistema dalla pompa e rimuoverlo dal bagnomaria; lasciar raffreddare la soluzione a 50 – 60 °C, quindi tramite l'inlet dell'aria aggiungere lentamente con una pipetta 2.5 mL di HCl concentrato. Agitare a mano per alcuni minuti, quindi immergere nuovamente nel bagnomaria caldo, connettere alla pompa ad acqua e regolare il flusso d'aria attraverso la soluzione. Lasciare che la soluzione si concentri fino a che si vedrà la formazione dei cristalli verdi del prodotto. Staccare il sistema dalla pompa da vuoto, togliere dal bagnomaria e mettere in un bagno di ghiaccio a raffreddare. Aggiungere **con attenzione** 1mL di etere etilico per completare la precipitazione del prodotto.

Filtrare i cristalli alla pompa, lavare con metanolo e poi con etere etilico: i cristalli verdi così ottenuti sono il sale [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Cl]·HCl. Mettere il prodotto su un vetrino da orologio e porre in stufa a 110 °C per un notte: a questa temperatura si dovrebbe perdere HCl e si ottiene il prodotto desiderato color verde scuro.

*Tempo richiesto:* 2.5 h.

#### Sintesi di *rac-cis*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Cl]

*Reagenti:* *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Cl]

*Sicurezza:* vedi sintesi dell'isomero *trans*

*Apparecchiatura:* agitatore/piastra riscaldante, beuta da 50 mL, becker per bagnomaria, imbuto di Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata.

*Procedura:* 250 mg di *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][Cl] vengono sciolti in 3 mL di acqua in un becker da 10 mL. Si aggiunge una soluzione di NaHCO<sub>3</sub> (preparata sciogliendo 100 mg di sale acido in 3 mL di acqua). Il pH è corretto se quando si riscalda si osserva effervescenza. La soluzione risultante viene

lasciata a riposo a temperatura ambiente per 10 minuti. La soluzione viene riscaldata in bagno ad olio fino a secchezza ottenendo un solido vetroso di colore viola scuro, facendo attenzione a che NON schizzi troppo. Durante il riscaldamento il colore della soluzione dovrebbe diventare prima blu e poi viola. Lasciare raffreddare il solido a temperatura ambiente e pesarlo e conservarlo per lo stadio successivo.

*Tempo richiesto:* 45 min.

**Caratterizzazione dei prodotti.**- Discussione degli spettri  $^1\text{H}$  NMR dei due isomeri in  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Separazione dei due enantiomeri del  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Cl}]$ .**

*Reagenti:*  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Cl}]$ , (+)-antimonil tartrato di potassio

*Sicurezza:* vedi sintesi dell'isomero *trans*; il (+)-antimonil tartrato di potassio è nocivo per ingestione, inalazione e assorbimento attraverso la pelle.

*Apparecchiatura:* agitatore/piastra riscaldante, beuta da 10 mL, becker da 10 mL, becker per bagnomaria, imbuto di Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata.

*Procedura:* nella beuta da 10 mL sciogliere 167 mg di (+)-antimonil tartrato di potassio in 2 mL di acqua. Mettere nella beuta un'ancoretta magnetica e mettere il tutto nel bagnomaria e scaldare.

145 mg di  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{Cl}]$  vengono sciolti in 4 mL di acqua. La soluzione viola che si ottiene viene aggiunta a caldo con la pipetta Pasteur alla soluzione contenuta nella beuta. La soluzione risultante viene riscaldata a bagnomaria a 70 – 80 °C per 45 minuti, osservando la formazione di un solido viola pallido. Il sistema viene raffreddato prima a t.a. e poi in bagno di ghiaccio; viene quindi filtrato alla pompa, lavato due volte con 1 mL di acqua fredda ed asciugato sotto vuoto.

Il composto che si isola è il sale diastereoisomerico del  $\Delta$ -  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2][\text{antimonil tartrato}]$ .

*Suggerimenti per la relazione:*

Indicare le reazioni chimiche che avvengono, le rese ottenute, commentare gli spettri NMR.