

Anno Accademico 2021/2022

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)₂(Cl)₂][Cl]. L'isomero *cis* è un composto chirale che viene ottenuto come miscela racemica, che viene separata nei due enantiomeri per reazione con un anione chirale, enantiomericamente puro, il (+)-antimonil tartrato.

Sintesi di *trans*-[Co(en)₂Cl₂][Cl]

Reagenti: CoCl₂·6H₂O, etilendiammina, acido cloridrico concentrato, metanolo, etere etilico

Sicurezza: il CoCl₂·6H₂O 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, provettone codato, 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 un provettone codato provvista di ingresso per l'aria (che consiste in un tappo di gomma forato con una pipetta pasteur lunga) introdurre 1.20 g di CoCl₂·6H₂O (**pesato sotto cappa con guanti e mascherina**), 11.5 mL di acqua e 0.4 mL di etilendiammina. Le aggiunte devono essere fatte di seguito senza lasciare passare del tempo tra l'una e l'altra; assicurarsi che l'ancoretta agiti molto bene la sospensione, quindi verificare l'efficacia dell'agitazione prima di aggiungere i composti nel provettone codato.

Fissare con una pinza il provettone codato 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 *trans*-[Co(en)₂Cl₂][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: 3.5 h.

Sintesi di *rac-cis*-[Co(en)₂Cl₂][Cl]

Reagenti: *trans*-[Co(en)₂Cl₂][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)₂Cl₂][Cl] vengono sciolti in 3 mL di acqua in un becker, che avrete pesato da vuoto, da 10 mL. Si aggiunge una soluzione di NaHCO₃ (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 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 ¹H NMR dei due isomeri in D₂O.

Separazione dei due enantiomeri del *cis*-[Co(en)₂Cl₂][Cl].-

Reagenti: *cis*-[Co(en)₂Cl₂][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 *cis*-[Co(en)₂Cl₂][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 Δ- *cis*-[Co(en)₂Cl₂][antimonil tartrato].

Suggerimenti per la relazione:

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