

## NHT – 4052-15- Química de Coordenação

### Experimento (parte A e B): Preparação e Resolução de Isômeros Ópticos e Polarimetria

#### Objetivos

Preparar e resolver isômeros ópticos do composto de coordenação  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$

Medir o ângulo de rotação da luz polarizada de compostos opticamente ativos através de um polarímetro. Calcular o ângulo específico de rotação e verificar a pureza óptica de enantiômeros de compostos de coordenação.

#### Procedimento

##### Preparação do complexo

*A primeira parte do procedimento será feita pelos técnicos de laboratório.* Trabalhando na capela, coloque 6 mL de água em um kitassato e 6 mL de etilenodiamina (**Cuidado corrosivo: evite contato com a pele ou inalar vapores**). Resfrie a solução em banho de gelo e adicione 2,5 mL de ácido clorídrico concentrado. Acrescente 7,0 g (25 mmol) de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**ATENÇÃO: Conferir se o  $\text{CoSO}_4$  utilizado é hepta hidratado e confira a quantidade em mols ANTES de iniciar o experimento**) dissolvido em 30 mL de água. Junte 1 g de carvão ativo e adapte a rolha perfurada com tubo de vidro na boca do kitassato. Com o auxílio de uma bomba de vácuo, borbulhe ar vigorosamente por 150 min, no mínimo. (**Você receberá esta mistura, e continuará os procedimentos a partir deste ponto**)

Transfira o conteúdo para um erlenmeyer, lavando-o com a menor quantidade possível de água. Ajuste o pH da solução em torno de 7, verificando com papel indicador e adicionando gotas de HCl 1M ou de etilenodiamina (conforme necessário). Leve a solução para um banho-maria (80 °C) aquecendo-a durante 15 min. Depois deixe resfriar a temperatura ambiente e filtre a solução, usando papel de filtro, para remover o carvão ativo. Lave o papel no funil com apenas 5 mL de água, acrescentando essa lavagem ao filtrado.

Ao filtrado da síntese adicione o (+)tartarato de bário\*, aqueça a mistura em banho-maria sob intensa agitação, durante cerca de 10 min. Filtre o precipitado formado e lave com pequena quantidade de água (10 mL). Concentre a solução em cápsula de porcelana ou em uma cuba de vidro, utilizando um banho-maria (80°C), evaporando até um volume aproximado de 25 mL (medidos anteriormente no recipiente utilizado) quando é observado o início da cristalização. **Deixe em repouso até a próxima aula.**

\* síntese do (+)tartarato de bário: Dissolver 3,8g de ácido (+) tartárico (CAS 87-69-4) em 5 mL de água destilada, sob agitação constante com um bastão de vidro. Acrescentar 4,3 g de hidróxido de bário para formar uma pasta branca.

## Resolução de isômeros ópticos – PARTE B

Colete os cristais alaranjados de  $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}(+)\text{tart}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por filtração em funil de placa porosa e deixe-os secar por sucção e arraste em fluxo de ar (Evite a lavagem nesta etapa, para não diminuir drasticamente o rendimento). Guarde a solução filtrada (**Filtrado I**). Triture e dissolva os cristais obtidos em cerca de 8-10 mL de água e acrescente 3 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado (na Capela). Acrescente, sob agitação, uma solução contendo 5,6 g de KI em 4 mL de água. Separe o produto sólido,  $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ , através de filtração em funil de placa porosa e lave com uma solução  $[\text{KI}] = 2 \text{ mol L}^{-1}$  gelada. Finalmente, lave o produto com 5 mL de etanol e depois com 5 mL de acetona. Deixe secar ao ar, espalhando sobre vidro de relógio, porém ao abrigo da Luz.

Para isolar o outro isômero, acrescente 3 gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado (na Capela) ao **Filtrado I**. Aqueça a solução a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  e acrescente, sob agitação, 9 g de KI. Resfrie em banho de gelo e colete o precipitado ainda impuro, por filtração em funil de placa porosa e lave-o com a solução  $[\text{KI}] = 2 \text{ mol L}^{-1}$  fria. Triture o precipitado e transfira-o para um béquer com 17 mL de água a  $50^\circ\text{C}$ , sob agitação. Aqueça então o funil vazio, passando um pouco de água quente (**ATENÇÃO: retire a água do kitassato rapidamente antes de iniciar a filtração**) e imediatamente filtre a mistura enquanto quente, separando a mistura racêmica não dissolvida. Lave o sólido (mistura racêmica) com 5 mL de etanol e depois com 5 mL de acetona. Acrescente 2,5 g de KI ao filtrado. Por resfriamento em banho de gelo, o produto  $(-)[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  deverá cristalizar. Separe o segundo isômero resolvido, filtrando-o em funil de placa porosa. Lave com 5 mL de etanol e depois com 5 mL de acetona. Deixe secar ao ar, espalhando sobre vidro de relógio, ao abrigo da luz. **Determine o rendimento de cada isômero.**

## Polarimetria

Prepare uma solução do composto iodeto de  $(+)\text{tris}(\text{etilenodiamina})\text{cobalto(III)}$ , dissolvendo 0,5 g (pesados em balança analítica) em água, num balão volumétrico de 50 mL. Atenção esta dissolução é relativamente lenta.

Determine o ângulo de rotação do plano da luz polarizada, através de um polarímetro, utilizando uma cela de 20,0 cm e lâmpada de sódio. Fazer pelo menos duas medidas, renovando sempre o conteúdo da cela ao efetuar a medida.

Com os dados obtidos, calcule o valor do ângulo específico de rotação para este isômero na temperatura em que foi feita a medida. Repita o mesmo procedimento para o outro isômero.

Usando os valores do ângulo específico de rotação para os enantiômeros usados, encontrados na literatura, determine a pureza óptica de cada isômero.

## Bibliografia

1. G.S. Girolami, T.B. Rauchfuss, R.J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A laboratory manual*, University Science Books. 1998.
2. C D. Mickey, *J. Chem. Educ.*, 57(6) 442 (1980) - atividade óptica.
3. G W Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill, 1969, 3a. ed., p 224 - polarimetria e dispersão óptica rotatória
4. R.S. Drago, *Physical Methods for Chemists*. 2a.ed., 1992. p.137 - dicroísmo circular.

**Orientação para o relatório completo** (Esses itens devem ser utilizados como orientação para serem discutidos no relatório, ou seja, **não** devem ser respondidos na forma de pergunta-resposta.)

1. Descreva as etapas realizadas pelo grupo neste experimento.
2. Comente o método usado na separação dos isômeros, **justificando** a necessidade de se observar os volumes, na etapa de evaporação ou de recristalização.
3. Qual o propósito da etapa em que se borbulha ar em presença de carvão ativo?
4. Na purificação dos dois isômeros (+) e (-), os compostos são lavados com uma solução de  $[KI] = 2 \text{ mol L}^{-1}$ . Qual a finalidade dessa adição?
5. Forneça os rendimentos obtidos e os cálculos efetuados.
6. Como seria possível obter maior rendimento de um só isômero óptico?
7. Qual o requisito, do ponto de vista de simetria, para um composto ser opticamente ativo?
8. Qual o significado de quiralidade? Que são formas enantiômeras? O que vem a ser configuração absoluta para um dado composto?
9. O que se entende por diastereoisômeros?
10. O uso de isomeria óptica pode auxiliar na proposição da estereoquímica (planar ou tetraédrica) de um complexo metálico com número de coordenação 4, contendo dois ligantes glicinato? Verifique os grupos de ponto para as estruturas propostas.
11. Qual a dependência de  $[\alpha]_{\lambda}$  com o comprimento de onda ( $\lambda$ )?
12. Explique a razão de se oxidar o Co(II) para Co(III) durante o procedimento.