
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FERRUCCIO APRILE, MICHAEL LEDERER, FEDERICO
MASPERO

Composizione del presunto trans-[Co dipy₂Cl₂]Cl

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.1, p. 70-74.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_1_70_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Composizione del presunto trans*-[Co *dipy*₂Cl₂]Cl.
Nota di FERRUCCIO APRILE, MICHAEL LEDERER e FEDERICO MASPERO (*), presentata (**) dal Socio V. CAGLIOTI.

Per tutti i complessi del tipo [Co(AA)₂X₂]⁺ (AA = chelante bidentato), e pertanto anche per il [Co *dipy*₂Cl₂]Cl (*dipy* = α , α' dipiridile), sono prevedibili due forme isomere, cis e trans.

In una Nota, Jaeger e van Dijk [1] affermano di aver sintetizzato entrambi questi isomeri contemporaneamente, usando un metodo di sintesi simile a quello usato per la preparazione del trans-[Co *en*₂Cl₂]Cl. I due isomeri vengono successivamente separati, per estrazione con alcool assoluto dell'isomero cis dalla miscela.

Servendosi del presunto isomero trans, così ottenuto quale prodotto di partenza, recentemente alcuni Autori hanno sintetizzato una serie di complessi analoghi [2], [3]. Inoltre altri Autori accennano alle reazioni di idrolisi del presunto trans-[Co *dipy*₂Cl₂]Cl [4], [5], riscontrando una estrema labilità di esso.

Nel tentativo di usare entrambi gli isomeri suddetti come sostanze di partenza per ulteriori sintesi [6], abbiamo potuto constatare che il violeo-sale preparato secondo Jaeger e van Dijk presenta effettivamente le caratteristiche di un isomero cis, mentre il presunto praseo-sale non è certamente il corrispondente isomero trans.

Abbiamo più volte ripetuto la sintesi di Jaeger e van Dijk, separando i presunti isomeri con i criteri suggeriti dagli Autori. I risultati analitici sono i seguenti:

	% Co	% C	% H	% N	% Cl
Calcolato per: [Co <i>dipy</i> ₂ Cl ₂]Cl · 2 H ₂ O	11,48	46,76	3,89	10,90	20,70
Trovato per il violeo-sale	11,56	47,84	4,55	10,32	21,06
Trovato per il presunto praseo-sale.	14,95	—	—	—	—
Trovato per il presunto praseo-sale.	15,50	45,12	3,21	11,58	26,45

Jaeger e van Dijk riportano rispettivamente:

Violeo-sale	% Co trovato 11,48;	% N trov. 10,88;	% Cl trov. 20,72;
Praseo-sale	% Co trovato 12,72;	% N trov. 9,30;	% Cl trov. 20,68.

Si può constatare che i dati analitici relativi al violeo-sale sono in buon accordo con le percentuali calcolate; le analisi relative al presunto trans

(*) Lavoro eseguito presso il Centro di Chimica dei Composti di Coordinazione e il Laboratorio di Cromatografia del C.N.R. e Istituto di Chimica generale dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta dell'11 gennaio 1964.

sono invece senz'altro insoddisfacenti. Gli Autori citati [1] attribuiscono a generiche impurezze lo scarso accordo tra le percentuali calcolate e quelle trovate, affermando tuttavia che la maggior parte di questa polvere verde è senz'altro da considerarsi costituita dall'isomero *trans*. Ulteriori controlli analitici da noi eseguiti sul praseo-sale di Jaeger e van Dijk mediante cromatografia su carta (miscela butanolo-HCl-H₂O 50:25:25), danno luogo a una serie di macchie ben distinte. In base al colore delle macchie e in base ai valori di R_f è stato possibile identificare con certezza la presenza di tre specie chimiche, vale a dire il *cis* [Co *dipy*₂Cl₂]⁺, [Co *dipy*₃]⁺³ e il Co(II).

Valori tipici di R_f sono riportati qui sotto in Tabella I.

TABELLA I.

Valori di R_f per complessi cobalti-dipiridilici.

Carta Whatmann N. 3 MM.

SOLVENTE	cis-dicloro bis-dipiridile Co(III)	tris-dipiridile Co(III)	Co(II)
Butanolo HCl 5 N (1:1)	0,77	0,38	0,36
Butanolo HCl 7 N (1:1)	0,75	0,52	0,35
Butanolo HCl 9 N (1:1)	0,77	0,62	0,59
Butanolo HCl 5 N (2:1)	0,68	0,11	0,20
Butanolo HCl 5 N (3:1)	0,48	0,03	0,13
Butanolo HCl 7 N (2:1)	0,70	0,17	0,23
Butanolo HCl 9 N (2:1)	0,67	0,18	0,38

Altri valori di R_f per alcuni complessi Co(III) in Butanolo-HCl 5 N (2:1):

[Co <i>en</i> ₃] ⁺³	0,34
[Co(NH ₃) ₆] ⁺³	0,16
<i>cis</i> [Co <i>en</i> ₂ Cl ₂] ⁺	0,27
<i>trans</i> [Co <i>en</i> ₂ Cl ₂] ⁺	0,26

Con la miscela usata (butanolo-HCl-H₂O 50:25:25), oltre a potersi identificare con certezza le tre specie suddette, si notano anche altre macchie sul cromatogramma, più tardi identificate come prodotti di idrolisi di *cis* [Co *dipy*₂Cl₂]⁺. Le soluzioni della sostanza verde in HCl conc. sono di colore verde-bleu. Facendo passare queste soluzioni su colonna di resina a scambio ionico (Dowex-I, SB-2, forma Cl⁻) ed eluendo con HCl conc. si ottiene come prima frazione una soluzione viola, mentre resta fissata sulla colonna una

sostanza di colore verde-bleu. Tale sostanza può essere eluita con l'uso di HCl 4 N, e prendono così origine soluzioni le quali, man mano che la diluizione dell'acido cresce, assumono il colore rosa.

Tale comportamento è tipico dell'equilibrio:



Infatti, aumentando la concentrazione di HCl nella seconda frazione, questa assume il colore bleu.



Fig. 1. - Spettro di assorbimento in HCl conc. de: (a) la seconda frazione eluita; (b) la prima frazione eluita; (c) la soluzione prima del passaggio su resina.

Gli spettri di assorbimento delle due soluzioni separate (fig. 1) sono tipici delle specie $[\text{Co} \text{dipy}_2\text{Cl}_2]^+$ (fig. 1 b) e $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ (fig. 1 a) [7], [8], [9], [10]. Dalla conoscenza dei valori dei coefficienti di estinzione si è calcolato

che il rapporto in cui si trovano i due ioni nella miscela è di circa 2 : 1. Lo spettro in HCl conc. del presunto praseo-sale (fig. 1 c) mostra che esso può considerarsi come combinazione degli spettri relativi a cis $[\text{Co dipy}_2\text{Cl}_2]^+$ e $[\text{CoCl}_4]^{-2}$.

Inoltre la somiglianza dello spettro in HCl conc. del presunto praseo-sale (fig. 1 c) con lo spettro di riflettanza di tale sostanza allo stato solido (fig. 2) dà ragione del colore verde e spiega quindi la causa della non esatta attribuzione a questa sostanza della formula $\text{trans}[\text{Co dipy}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ da parte di Jaeger e van Dijk, dimostrando la presenza in essa degli ioni cis

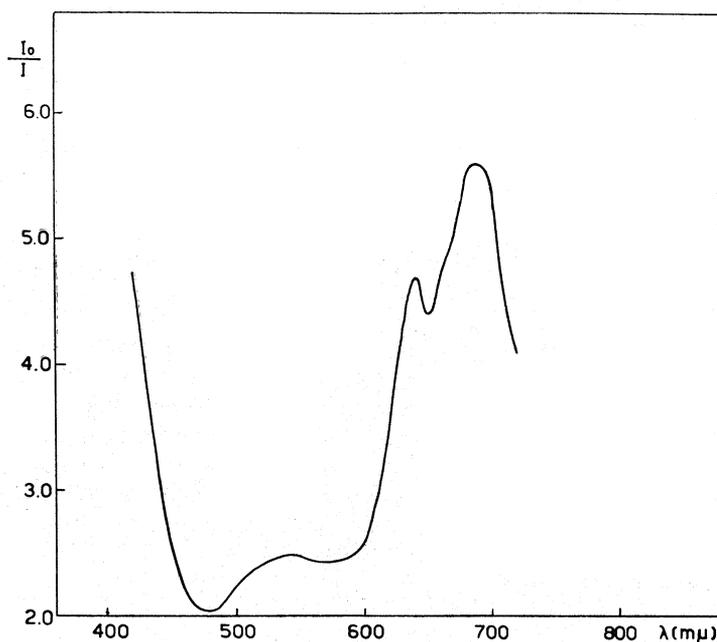


Fig. 2. - Spettro di riflettanza della sostanza verde solida, eseguito usando MgO come bianco.

$[\text{Co dipy}_2\text{Cl}_2]^+$ e $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ come principali costituenti. Le differenze fra lo spettro in fig. 1 c e in fig. 2 rientrano nel campo delle variazioni standard che si hanno fra gli spettri di assorbimento in soluzione e di riflettanza allo stato solido per uno stesso composto.

Per quanto riguarda il violeo-sale, preparato secondo i criteri suggeriti da questi Autori, è importante far notare che esso stesso contiene impurezze. Riportiamo i dati analitici prima e dopo la cristallizzazione da HCl 4 N :

	% C	% H	% N	% Cl
Calcolato per: $[\text{Co dipy}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	46,76	3,89	10,90	20,70
Trovato prima della cristallizzazione	50,53	4,14	10,43	20,93
Trovato dopo la cristallizzazione	46,21	3,92	10,52	20,85
Trovato dopo la cristallizzazione	46,15	3,98	10,52	20,86

Tali impurezze alterano notevolmente la rapidità con cui tali soluzioni si idrolizzano. Studi quantitativi su questo argomento sono in corso.

La sintesi dell'isomero trans di questi complessi è pertanto da considerarsi un problema ancora aperto. Gli isomeri cis $[\text{Co dipy}_2\text{X}_2]^+$ e cis $[\text{Co phen}_2\text{X}_2]^+$ dimostrano una notevole inerzia all'isomerizzazione cis \rightarrow trans. Ciò è stato constatato per il complesso cis $[\text{Co dipy}_2(\text{OCOCH}_3)_2]^+$ [6] come anche per il cis $[\text{Co phen}_2\text{Cl}_2]^+$ [11]. Inoltre, anche usando metodi di sintesi diversi [12], [13], non si è mai ottenuto l'isomero trans per il $[\text{Co dipy}_2\text{Cl}_2]^+$. Infine, alcuni nostri esperimenti preliminari consistenti nel riscaldare in HCl e in alcool il cis $[\text{Co dipy}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ hanno mostrato una completa assenza di isomerizzazione cis \rightarrow trans, il che fa pensare che, qualora esista un equilibrio cis/trans, esso sia molto spostato verso sinistra.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. M. JAEGER, J. A. VAN DIJK, *Verschiedene Typen von Komplexsalzen des α, α' dipyridyls mit Kupfer, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Rhodium*, «Zeit. all. an. Chem.», 227, 273 (1936).
- [2] N. MATSUSATO, H. ITATANI, S. SENOH, M. MURAKAMI, JUNG WONG-KANG, *Octahedral Cobalt(III) Complexes containing organic donor molecules. - V. Infrared Spectra of the Complexes cont. etc.*, «Nippon Kagaku Zasshi», 83, 823 (1962).
- [3] N. MAKI, H. ITATANI, *Polarography of bis-bipyridyl Cobalt(III) complexes: unstable univalent cobalt complexes*, «Bull. Chem. Soc. Japan», 36, 757 (1963).
- [4] F. BASOLO, R. G. PEARSON, R. E. MEEKER, J. G. BERGMANN, *Mechanism of Substitution Reactions of Complex Ions. - IX. Contribution of inductive effects to the Rate of Acid and Base Hydrolysis of Cobalt(III) Complexes*, «J. Am. Ch. Soc.», 78, 2676 (1956).
- [5] F. BASOLO, R. E. MEEKER, R. G. PEARSON, *Mechanism of Base Hydrolysis of Cobalt(III) Complexes*, «J. In. Nucl. Chem.», 1, 341 (1955).
- [6] F. APRILE, G. ILLUMINATI, F. MASPERO, Lavoro in corso.
- [7] J. CSÁSZÁR, E. HORVATH, *Über die Absorptionsspektren von o-phenanthrolin- und α, α' dipyridyl-Metallkomplexen*, «Acta Chimica Hungarica», 24, 259 (1960).
- [8] K. YAMASAKI, *Absorptionsspektren von Metallkomplexen des 2,2' dipyridyls*, «Bull. Chem. Soc. Japan», 13, 538 (1938).
- [9] C. J. BALLHAUSEN, C. K. JØRGENSEN, *Studies of Absorption Spectra. IX. The spectra of the Cobalt(II) Complexes*, «Acta Chemica Scandinavica», 9, 397 (1955).
- [10] C. I. KATZIN, *The Absorption Spectrum of Cs_2CoCl_4 at liquid Nitrogen Temperatures*, «J. Am. Chem. Soc.», 76, 3089 (1954).
- [11] A. V. ABLOV, *1,10-phenanthroline Complexes of Cobalt(III)*, «Russian Jour. Inorg. Chem.», 6, 157 (1961).
- [12] P. SPACU, C. GHEORGHIU, M. BREZEANU, S. POPESCU, *New syntheses in the chemistry of Complex Compounds*, «Revue de Chemie» (Acad. Șt. Rep. Pop. Romini), 127 (1958).
- [13] P. SPACU, C. GHEORGHIU, M. BREZEANU, S. POPESCU, *Sinteze noi in chimia combinațiilor complexe de cobalt(III) utilizând perhidrolul ca agent oxidant*, «Analele Univ. C. I. Parhon», București - Ser. șt. nat., nr. 19 (1958).