

# Synthèse et dédoublement d'un complexe de nickel chiral

**Biblio :** Girard p.118

**Montages :** MC1, MC2

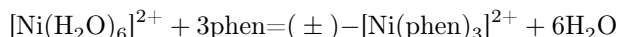
## 1 Produits :

- Chlorure de nickel (II) hexahydrate
- orthophénantroline
- (+)-tartroantimoiniate de potassium
- Hexafluorophosphate d'ammonium
- Acide éthanoïque 96%
- Hydroxyde de sodium 0,1 M
- Acétone

## 2 Mode opératoire :

### Synthèse du mélange racémique $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$

- Dans un elenmeyer de 100mL contenat 8mL d'eau, introduire 0,360 g de chlorure de nickel hexahydrate  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,514 mmol) et 0,900 g d'orthophénantroline (4,54 mmol) sous agitation.
- La solution initialement turquoise devient violet puis rose, couleur du complexe  $(\pm)-[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  :



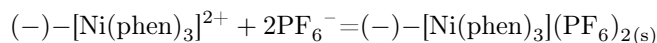
### Séparer en deux la solution de complexe

#### Précipitation diastéréosélective

- Dans un bécher de 25mL d'eau, introduire 0,690 g de tartre stibié optique ment pur (+) ( $1,03 \times 10^{-4}$  mol) sous agitation jusqu'à dissolution complète.
- En préparer une deuxième pour le montage
- Ajouter cette solution à la solution de complexe précédemment préparée puis refroidir à 5 °C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Les eaux mères restent colorées et un précipité rose pâle apparaît. Seul l'énantiomère  $(+)-[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  précipite avec l'agent dédoublant selon la réaction :  
 $(+)-[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+} + (+)-[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\text{Sb}_2]^{2-} = (+)-[\text{Ni}(\text{phen})_3]-(+)-[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\text{Sb}_2]_{(s)}$
- Filtrer sur fritté n°3 et rincer le précipité avec un peu de filtrat. Le filtrat contient la paire d'ions diastéréoisomères  $(-)-[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}(+)-[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\text{Sb}_2]^{2-}$ .

#### Précipitation de l'énantiomère (-)

- Dans un erlenmeyer de 25 mL contenant 10mL d'eau, dissoudre 2g d'hexafluorophosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ( $12,26 \times 10^{-3}$  mol).
- Ajouter goutte à goutte cette solution au filtrat contenant les ions  $(-)-[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}(+)-[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\text{Sb}_2]^{2-}$ . Un précipité rose pâle se forme. Arrêter l'ajout de la solution d'hexafluorophosphate d'ammonium dès que les eaux mères deviennent incolore (V 1mL). La formation du précipité se fait selon la réaction :



- Filtrer sur fritté n° 3 et rincer le précipité avec un peu d'eau glacée.
- Recueillir le solide, le sécher à l'étuve puis le peser (produit(-)).

**Elimination de l'agent dédoublant et précipitation de l'énantiomère (+)**

- Introduire dans un bécher de 25mL le précipité  $(+)-[\text{Ni}(\text{phen})_3]-(+)-[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\text{Sb}_2]_{(s)}$  puis ajouter 8mL de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M. Tiédir. Le précipité est presque entièrement dissous.
- Filtrer sur fritté n°3.
- Sous la hotte, ajouter de l'acide éthanoïque au filtrat jusqu'à pH = 5. On observe une précipitation de l'agent dédoublant protoné neutre. Les eaux mères sont toujours rouges. S'il y a un précipité, filtrer sur fritté n°3.
- Ajouter goutte-à-goutte au filtrat, de la solution d'hexafluorophosphate d'ammonium jusqu'à ce que les eaux mères deviennent incolores (V 1mL). Un précipité rose pâle se forme selon la réaction :  
$$(+)-[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+} + 2\text{PF}_6^- = (+)-[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2_{(s)}$$
- Filtrer sur fritté n°3. Rincer le précipité avec un peu d'eau glacée.
- Recueillir le solide, le sécher à l'étuve puis le peser (produit (+)).

**Mesure des pouvoirs rotatoires**

- Ecraser dans un mortier environ 100 mg de produit (-).
- Peser avec précision environ 50 mg de ce composé (-), transvaser le dans une fiole jaugée de 20 mL et compléter avec de l'acétone.
- Mesurer le pouvoir rotatoire de la solution à l'aide d'un polarimètre en utilisant une cuve de 1 dm. Le blanc aura été effectué auparavant avec de l'acétone.
- Conserver les solutions.
- Recommencer les mêmes opérations avec le produit (+).

Valeur théorique :  $[\alpha]_D^{15} = 1313^\circ \text{g}^{-1} \text{cm}^3 \text{dm}^{-1}$ . On en déduit la pureté optique  $p_o$  :  $\frac{[\alpha]_{exp}}{[\alpha]_{tabul}} = \frac{[\alpha]_{exp}}{1313}$  et l'excès énantiomérique  $ee$  :  $ee = p_o + \left(\frac{100-p_o}{2}\right)$