



EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA INORGÁNICA

JOSÉ M^a LÓPEZ DE LUZURIAGA FERNÁNDEZ

JESÚS RUBÉN BERENGUER MARÍN

Práctica 1

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE DOS ISOMEROS DE ENLACE

El ligando nitrito (NO_2^-) puede coordinarse a un ión de un metal de transición por el átomo de nitrógeno (M- NO_2), para dar los nitro-complejos, o bien por uno de los átomos de oxígeno (M-ONO), en cuyo caso se obtienen los nitrito-derivados. El objeto de esta práctica consiste en preparar los dos isómeros: cloruro de nitro- y nitrito-pentaaminocobalto(III) y realizar el estudio de sus espectros infrarrojo y visible/ultravioleta.

Además, la realización de los espectros visible/ultravioleta permite al alumno observar, de manera experimental, el diferente desdoblamiento de campo cristalino a que dan lugar, no sólo ligandos distintos, sino también un mismo ligando (nitrito) en función de su modo de coordinación.

Síntesis de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

En un vaso de 250 ml se disuelven 17.2 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 15 ml de agua, en caliente. Se enfría la disolución en un baño de hielo y se añade una suspensión de 25 g de NH_4Cl en 60 ml de amoníaco concentrado. A continuación se añaden 30 ml de H_2O_2 de 20 % en vol., la mitad de una sola vez y el resto en pequeñas fracciones a la vez que se agita la disolución. Cuando se ha completado la oxidación, se neutraliza con ácido clorhídrico concentrado, se añaden 12.5 ml más del mismo ácido y se calienta la disolución a ebullición durante un cuarto de hora. Se añaden 90 ml de una disolución 1M de ácido clorhídrico y, de nuevo, se calienta a ebullición durante media hora. Al enfriar en un baño de hielo aparece un precipitado de color púrpura que se separa por filtración. Si fuera necesaria su recrystalización, se disuelve la muestra calentando en 250 ml de una disolución acuosa de amoníaco 1M. Una vez filtrada la disolución en caliente, se neutraliza con ácido clorhídrico 2M y se calienta a ebullición durante un cuarto de hora. Al enfriar la disolución se obtiene el producto deseado como cristales de color púrpura que se filtran y se lavan con etanol.

Síntesis de $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Se disuelven 8 g del compuesto anterior en 130 ml de agua caliente, y se añaden 24 ml de amoníaco concentrado y se filtra la disolución en caliente para eliminar el óxido de cobalto que se haya podido formar. Se neutraliza con ácido clorhídrico 2 M. A continuación, se añaden 8 g de NaNO_2 y 8 ml de ácido clorhídrico 6 M y se deja en reposo una hora enfriando en baño de hielo. Se filtran los cristales de color rojo-salmón y se lavan con pequeñas fracciones de agua a 0° y alcohol. Estos cristales se transforman lentamente a temperatura ambiente en el isómero nitro.

Síntesis de $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Se disuelven 4 g de $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ en 40 ml de agua caliente a la que se han añadido unas pocas gotas de amoníaco concentrado y mientras se va enfriando la disolución se añaden 40 ml de ácido clorhídrico concentrado. Al enfriar la disolución con baño de hielo se separan cristales de color pardo-amarillento del isómero nitro, que se filtran y lavan con pequeñas fracciones de etanol. Si la transformación de los isómeros nitrito en nitro no hubiera sido completa (se aprecia en infrarrojo) se pueden repetir estas operaciones, o bien se calienta en la estufa a 150° durante una hora.

Espectros infrarrojo

Medir, a partir de muestras recién preparadas, los espectros infrarrojos entre 4000 y 200 cm^{-1} de los tres compuestos. Repetir el espectro del derivado de nitrito al cabo de 1, 4 y 16 días, anotando los cambios que experimentan las bandas debidas a estos ligandos.

Espectros visible/ultravioleta

Los espectros de todos los compuestos deben ser registrados utilizando disoluciones acuosas de concentración aproximadamente 0.02 M . Registrar el espectro del derivado de nitrito recién preparado y transcurridos 16 días de su preparación.

Cuestiones

- 1) Pesos de los cristales y rendimiento obtenido en cada preparación.
- 2) Escriba y ajuste las reacciones que tienen lugar en cada una de las preparaciones.
- 3) De acuerdo con las propiedades de simetría de los ligandos nitro (NO_2) y nitrito (ONO), calcular el número de modos normales que son activos en infrarrojo.
- 4) Asigne los diferentes modos normales de vibración a las bandas que aparecen en los dos isómeros.

Práctica 2

PREPARACION Y SEPARACION DE DOS ENANTIOMEROS DEL COMPLEJO CLORURO DE TRIS(ETILENODIAMINA)COBALTO(III)

Se pretende sintetizar y separar dos isómeros ópticos e identificarlos mediante espectroscopía infrarroja y visible-ultravioleta, así como mediante medidas de conductividad. Además, se realizarán medidas de rotación específica con un polarímetro para estudiar su diferente comportamiento frente al plano de luz polarizada.

Preparación de *l*-tartrato de bario.

Se preparan sendas disoluciones de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (12.2 g) y de ácido *l*-tartárico (7.5 g) en la mínima cantidad de agua. Se calientan estas dos disoluciones a 90°C , se mezclan y se añade la base (etilenodiamina) hasta que la disolución sea neutra. Enfríar, filtrar y lavar el precipitado con agua caliente.

Preparación de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl} \cdot l\text{-tartrato} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y de $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl} \cdot l\text{-tartrato} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Separación del primero.

Se disuelve 11.5 ml de etilenodiamina (o la cantidad equivalente del hidrato) en 25 ml de agua. Se enfría la disolución en hielo y se añaden 10 ml de ácido clorhídrico 10 N, 14 g de sulfato de cobalto(II) heptahidrato, disueltos en 25 ml de agua fría, y 2 g de carbón activo. Se pasa una corriente rápida de aire a través de la disolución durante 4 horas y, a continuación, se ajusta el pH de la disolución entre 7.0-7.5, utilizando ácido clorhídrico diluído o etilenodiamina, según sea el caso. Se calienta la disolución sobre un baño de vapor durante 15 minutos, se enfría y se filtra el carbón. Lavar el carbón con 10 ml de agua y añadir los líquidos de lavado al filtrado anterior, que contiene sulfato cloruro de tris(etilenodiamina)cobalto(III).

Se añade a esta disolución *l*-tartrato bórico y se calienta la mezcla en baño de vapor con agitación constante durante hora y media filtrando, a continuación, el sulfato bórico precipitado. Lavar el precipitado con un poco de agua caliente y añadir los líquidos de lavado al filtrado rojo. Evaporar la disolución resultante hasta aproximadamente 30 ml y dejarla reposar durante la noche, precipitando (+)*l*-tartratocloruro de tris(etilenodiamina)cobalto(III) pentahidrato en forma de cristales rojos. Filtrar y guardar el filtrado, que contiene el isómero (-)*l*. Lavar los cristales con una mezcla etanol/agua (1/1) y recrystalizar en agua caliente (15 ml), enfriando con hielo. Lavar los cristales con una mezcla etanol/agua (1/1) y después con etanol absoluto.

Preparación de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se disuelve el (+)*l*-tartrato cloruro de tris(etilenodiamina)cobalto(III) pentahidrato en 15 ml de agua caliente y se añaden 0.25 ml de amoníaco concentrado. Añadir, posteriormente y con fuerte agitación, una disolución de 17 g de yoduro sódico en 8 ml

de agua caliente. Enfriar en hielo, filtrar y lavar con una disolución fría de ioduro sódico, etanol y acetona. El producto obtenido es el (+)ioduro de tris(etilendiamina)cobalto(III) monohidrato.

Preparación de $[-]\text{Co}(\text{en})_3\text{I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

El isómero (-)ioduro de tris(etilendiamina)cobalto(III) monohidrato se prepara de manera similar al isómero (+), anteriormente descrito, a partir del filtrado anterior que contiene el (-)-*l*-tartrato cloruro de tris(etilendiamina)cobalto(III) pentahidrato. Puede recristalizarse disolviéndolo en 40 ml de agua a 50°C. Filtrar, añadir 5 g de ioduro sódico al filtrado caliente y dejar que cristalice. Filtrar nuevamente y lavar el producto con etanol y acetona.

NOTA : ¡No hierva las disoluciones del isómero (-) ya que se produce la racemización!

Caracterización estructural

Medir el espectro infrarrojo entre 4000 y 200 cm^{-1} asignando las bandas correspondientes al ligando etilendiamina.

Los espectros visible-ultravioleta, las medidas de rotación específica (ambos en concentración 0.02 M) y las medidas de conductividad de los enantiómeros sintetizados se realizarán en disolución acuosa.

Cuestiones

- 1) Comente y discuta todas las reacciones, anotando los rendimientos obtenidos.
- 2) Discuta la existencia de isómeros ópticos en complejos octaédricos que contienen sólo ligandos monodentados.
- 3) Comente los datos obtenidos en las medidas con el polarímetro.
- 4) ¿Qué valor ha obtenido de conductividad equivalente?
- 5) Ateniéndose a la posición relativa del cloruro y del grupo etilendiamina en la serie espectroquímica, ¿puede sacar alguna conclusión acerca de las diferencias de los espectros visible-ultravioleta obtenidos para los enantiómeros sintetizados en esta práctica y los que se obtendrían para los derivados *cis* y *trans*-cloruro de diclorobis(etilendiamina)cobalto(III)?

Práctica 3

PREPARACION DE ACETATO DE COBRE(II)

Se pretende sintetizar este complejo de cobre que, además, nos servirá como producto de partida en la práctica siguiente.

Se comprobará el modo de coordinación del grupo acetato por espectroscopía infrarroja, así como sus propiedades magnéticas mediante la medida de su susceptibilidad magnética.

Síntesis de acetato de cobre(II) monohidrato

En un matraz de 100 ml, equipado con un núcleo de agitación magnética, se disuelven 2.5 g de $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua. Se agita la mezcla y se calienta a 40-50°C en un baño de agua para ayudar a su disolución.

Usando un cuentagotas, se añade amoníaco concentrado a la disolución caliente hasta que el color azul pálido inicial cambie a azul intenso. Durante la adición se observará la aparición de un precipitado que posteriormente se redisuelve.

Se añaden 800 mg de lentejas de NaOH a la disolución obtenida y se agita la mezcla durante 20 minutos a 55-65°C en baño de agua, observándose la aparición de un precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se filtra el sólido obtenido y se lava con tres porciones de 20 ml de agua caliente.

Se transfiere el sólido a un vaso de precipitados de 100 ml y se disuelve en la mínima cantidad de ácido acético al 10%. Al calentar la disolución en la vitrina sobre una placa calefactora, casi hasta sequedad, se observa la aparición de unos cristales azul oscuro, que se separan por filtración en placa una vez enfriada la mezcla. El producto se seca por succión.

¡CUIDADO! : El acetato de cobre(II) monohidrato es tóxico por inhalación, ingestión oral o absorción directa por la piel.

Espectro infrarrojo

Medir el espectro infrarrojo entre 4000 y 200 cm^{-1} del compuesto obtenido asignando las bandas debidas a los grupos acetato.

Susceptibilidad magnética

Medir el valor de la susceptibilidad magnética utilizando el método de Evans y la balanza de susceptibilidades.

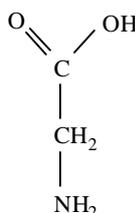
Cuestiones

- 1) Escriba todas las reacciones que tienen lugar.
- 2) ¿Qué tipo de coordinación presentan los ligandos acetato en el complejo?
- 3) ¿Cuál es la estructura del derivado obtenido?
- 4) Compare el valor de la susceptibilidad magnética obtenida con el que aparece en la bibliografía. Razone este valor.
- 5) ¿Se puede determinar la existencia de un enlace metal-metal por otra vía distinta de la medida del momento magnético?

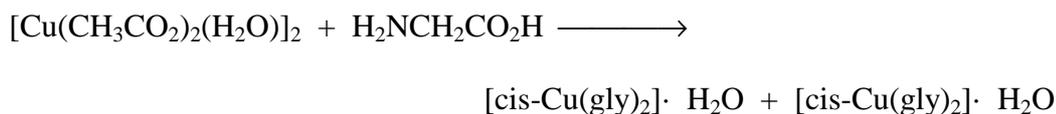
Práctica 4

PREPARACION DE *CIS* y *TRANS*-BIS(GLICINATO)COBRE (II).

Al igual que la acetilacetona, el aminoácido glicina puede disociarse para formar el anión glicinato (gly), que se puede coordinar a una gran variedad de centros metálicos.

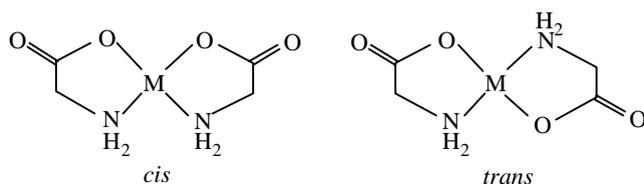


La mayor diferencia entre los aniones acetilacetona y glicinato consiste en que este último, al no ser simétrico, puede dar lugar a isómeros estructurales dependiendo de la orientación relativa con la que se coordine.



El objetivo de esta experiencia es la preparación de los dos isómeros geométricos *cis* y *trans* bis(glicinato)cobre(II), y su identificación mediante la comparación de sus frecuencias de vibración de tensión $\nu(\text{Cu-N})$ y $\nu(\text{Cu-O})$ por espectroscopía IR.

Así, la reacción directa entre acetato de cobre monohidrato (Práctica 3) y glicina da lugar a una mezcla en equilibrio de ambos isómeros geométricos.



El isómero *cis* precipita mucho más rápidamente que el *trans*, desplazando el equilibrio hacia la formación de este isómero *cis*, que es el único que se obtiene. Dicho isómero, cinéticamente más favorecido se convierte en el *trans* (que es el favorecido termodinámicamente) simplemente por calentamiento a 180°C durante 15 minutos.

Síntesis de *cis*-bis(glicinato)cobre(II).

Sobre una disolución de 500 mg de acetato de cobre(II) monohidrato en 7.5 ml de agua caliente se añaden 5 ml de etanol del 95% caliente, manteniéndose la temperatura de la disolución a 70°C.

En otro matraz aparte se prepara una disolución de 375 mg de glicina en 5 ml de agua caliente. Esta disolución se añade gota a gota (pipeta Pasteur) sobre la anterior

disolución de acetato de cobre(II) agitando vigorosamente. Una vez realizada la adición, se para la agitación y se deja que la disolución se enfríe a temperatura ambiente. Finalmente se completa la precipitación enfriando en un baño de hielo y el producto así obtenido se filtra, se lava con 5 ml de etanol frío (0°C) y se seca por succión.

Síntesis de *trans*-bis(glicinato)cobre(II).

Se colocan ~35 mg del isómero *cis* obtenido en el primer apartado en un matraz y se calienta a una temperatura aproximada de 220°C utilizando un baño de aceite hasta la observación del cambio de color de la muestra. A continuación, se saca la muestra del baño y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Precaución : Utilice una muestra de *cis*-bis(glicinato)cobre(II) perfectamente seco.

Espectro infrarrojo

Realice el espectro infrarrojo de ambos isómeros entre 4000 y 200 cm^{-1} e identifique las vibraciones de tensión Cu—N y Cu—O.

Cuestiones

- 1) Asigne el grupo puntual al que pertenecen las moléculas de cada uno de los dos isómeros considerando solamente el entorno de coordinación del átomo de cobre.
- 2) ¿A qué energía aparecen las vibraciones de tensión Cu—N y Cu—O en cada uno de los isómeros? Realice un estudio vibracional para deducir el número de bandas de este tipo que han de observarse en IR para ambos isómeros. Comente lo que observa en los espectros.
- 3) ¿Por qué el espectro de IR del compuesto *trans* es mucho más simple que el observado para el isómero *cis*, especialmente en la zona entre 800 — 1200 cm^{-1} ?
- 4) Cuando un grupo carboxilato actúa como ligando monodentado, la separación de las frecuencias de tensión simétrica y asimétrica C=O aumenta al compararlas con las del anión libre. ¿Porqué?

Práctica 5

PREPARACION DE HIDRUROTETRAQUIS(TRIFENILFOSFITO)COBALTO(I)

Se pretende la síntesis de un derivado de cobalto(I) con un ligando hidruro mediante el empleo de técnicas de vacío y atmósfera inerte. El compuesto se caracterizará mediante espectroscopías IR y de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; utilizando, además, esta última para llevar a cabo la determinación estructural del complejo.

Preparación de $[\text{CoH}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4]$.

Se añaden 3.87 g de $\text{P}(\text{OPh})_3$ a una disolución de 0.73 g de nitrato de cobalto(II) hexahidrato en 20 ml de etanol absoluto desoxigenado, preparada bajo atmósfera de N_2 . Sobre esta mezcla se añade, gota a gota, durante 10 minutos (con agitación vigorosa) una disolución anhidra de 0.25 g de NaBH_4 en 8 ml de etanol absoluto desoxigenado (preparada en caliente y enfriada rápidamente a temperatura ambiente). En este punto se observa la decoloración de la disolución violeta rojiza de $\text{Co}(\text{II})$ y la aparición de un precipitado blanco-amarillento. Se agita la mezcla durante 10 minutos y se filtra bajo atmósfera de N_2 , lavando el sólido obtenido con tres porciones de 10 ml de etanol absoluto y secándolo a vacío.

Este producto se recristaliza disolviéndolo en la mínima cantidad posible de diclorometano, filtrando la fracción insoluble y precipitándolo por adición de metanol gota a gota.

El derivado $[\text{CoH}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4]$ se obtiene en forma de escamas hexagonales de color amarillo pálido que no se alteran aparentemente al aire. Es soluble en C_6H_6 , CHCl_3 y CH_2Cl_2 y prácticamente insoluble en hidrocarburos alifáticos.

Espectro infrarrojo

Medir el espectro infrarrojo entre 4000 y 200 cm^{-1} asignando las bandas correspondientes a los ligandos presentes en el complejo.

Espectros de RMN

Realizar los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ con la ayuda del profesor.

Cuestiones

- 1) Escriba todas las reacciones que tienen lugar en este proceso.
- 2) ¿Cuál es la estructura del derivado obtenido?
- 3) Calcular el rendimiento de la reacción.
- 4) Explique los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Práctica 6

PREPARACION DE FERROCENO Y FERRICINIO

Se pretende la síntesis de un compuesto organometálico de hierro, así como de uno de sus derivados cuya preparación se realizará usando técnicas de trabajo en atmósfera inerte. El ferroceno fue el primer compuesto organometálico de tipo sandwich que se caracterizó estructuralmente, lo que supuso un gran impulso para la teoría de Orbitales Moleculares.

Se comprobará el modo de coordinación del ligando ciclopentadienilo por espectroscopía infrarroja y por espectroscopía de RMN de ^1H .

Síntesis de Ferroceno

En un matraz de 250 ml de tres bocas se añaden 38 g de KOH, previamente triturado, y un núcleo de agitación magnética. Se conecta una llave de nitrógeno a una de las bocas; a la otra un embudo de adición con tapón en su parte superior; y a la tercera un tapón de goma. Se desgasifica el conjunto por sucesivos pasos de vacío-nitrógeno (3 veces) y se añaden 100 ml de THF desgasificado. Una vez hecho se sustituye el tapón del embudo de adición por un borboteador de parafina.

Se añaden 8 ml de ciclopentadieno recién destilado en el embudo de adición y se añade éste gota a gota sobre el matraz de reacción con agitación vigorosa.

Una vez terminada la adición se añade una disolución desoxigenada de 10 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de DMSO (dimetilsulfóxido) en el embudo de adición y, ésta, se añade posteriormente gota a gota sobre la mezcla del matraz (unos 30 minutos) también con agitación. Terminada la adición, la agitación debe continuar durante otros 30 minutos.

La mezcla resultante se vierte sobre una disolución de 135 ml de ácido clorhídrico 6M y unos 150 g de hielo picado. Se agita el barro resultante durante 15 minutos y el precipitado se filtra en placa lavándolo a continuación con cuatro porciones de agua de 25 ml cada una. El producto se seca por succión.

La purificación del sólido se realiza por sublimación en la vitrina. Para ello, el sólido seco, se coloca en el interior de un vaso de precipitados de 250 ml y se cubre con un vidrio de reloj en cuya parte superior se colocan unos trozos de hielo. Este recipiente se coloca sobre una placa calefactora calentando muy suavemente hasta que la sublimación llegue a su fin.

Síntesis de Ferricinio

Sobre 3 g de ferroceno se adicionan 50 ml de ácido sulfúrico concentrado en un vaso de precipitados y se agita durante unos minutos. La disolución se deja reposar durante media hora y al término de ésta se adicionan 500 ml de agua destilada (muy lentamente para evitar las proyecciones). La disolución azul oscura resultante se filtra en placa y a la disolución filtrada se le añaden inmediatamente 2.5 g de NH_4PF_6 . Al poco tiempo se observa la aparición de un precipitado cristalino azul que se separa por filtración en placa. Los cristales se lavan con cuatro porciones de 10 ml cada una de agua y con otras cuatro de la misma cantidad de éter dietílico. Guardar el primer filtrado para obtener una segunda fracción del producto por lenta evaporación en la taquilla.

Espectro infrarrojo

Medir el espectro infrarrojo entre 4000 y 200 cm^{-1} de ambos compuestos asignando las bandas debidas a los grupos ciclopentadienilo.

Espectro de RMN

Realizar el espectro de RMN de ^1H de ambos compuestos con ayuda del profesor, asignando las señales observadas. A la vista del espectro, ¿se puede decir algo de su estructura?

Cuestiones

- 1) Escriba todas las reacciones que tienen lugar en la síntesis de ambos compuestos.
- 2) ¿Por qué es necesario utilizar el ciclopentadieno recién destilado?
- 3) ¿Cuáles son las estructuras del ferroceno y ferricinio?
- 4) ¿Qué se observa en el espectro de RMN? Explícalo en función de la estructura.
- 5) ¿Se observa alguna variación en los espectros IR en las bandas debidas a los enlaces ciclopentadienilo-metal? ¿A qué es debido?
- 6) ¿Qué otros ligandos pueden dar lugar a compuestos tipo sandwich?

Práctica 7

PREPARACION DE DERIVADOS CON CENTROS METALICOS EN ESTADOS DE OXIDACION NO HABITUALES: CLORURO DE COBRE(I), SULFATO DE TRIS(TIOUREA)COBRE(I) Y PEROXODISULFATO DE TETRAQUIS(PIRIDINA)PLATA(II).

El objetivo de esta práctica es la síntesis de derivados con centros metálicos en estados de oxidación poco habituales. La estabilización de estos estados de oxidación se puede conseguir por formación de un compuesto insoluble o de una especie compleja.

Su caracterización se realizará por espectroscopía IR.

Preparación de cloruro de cobre(I).

El cloruro de cobre(I) se prepara por reducción de iones cobre(II) con dióxido de azufre o iones sulfito, en presencia de aniones cloruro. Los iones cobre(I) así formados reaccionan con Cl^- para formar el CuCl insoluble.

Prepare las tres disoluciones siguientes:

- (a) disuelva 3.3 g de sulfito de sodio en 20 ml de agua.
- (b) disuelva 4.3 g de cloruro de cobre(II) en 10 ml de agua.
- (c) prepare una disolución de ácido sulfuroso disolviendo 0.3 g de sulfito de sodio en 300 ml de agua y añadiendo 4 ml de ácido clorhídrico 2M.

La disolución de sulfito de sodio se añade lentamente, y con agitación constante, sobre la disolución de cloruro de cobre(II). La suspensión de cloruro de cobre(I) así formada se diluye con, aproximadamente, la mitad de la disolución de ácido sulfuroso y se deja decantar el precipitado, eliminando a continuación la mayor parte de la disolución sobrenadante. El precipitado se filtra y se lava con el resto de la disolución de ácido sulfuroso, teniendo la precaución de que el cloruro de cobre(I) permanezca siempre cubierto por la disolución de lavado. Finalmente se lava el sólido con sucesivas porciones de ácido acético glacial, alcohol etílico del 96 % y éter dietílico y se seca en la estufa.

El cloruro de cobre(I) se oxida lentamente en contacto con el aire, por lo que debe guardarse bajo atmósfera inerte.

Cuestiones.

- 1) Escribir y ajustar todas las reacciones.
- 2) Prepare 10 - 20 ml de disolución acuosa de cloruro de potasio y añádale ~0.4 g de cloruro de cobre(I). Anote lo que ocurre e interprete sus observaciones. A continuación añada unas gotas de etilendiamina. ¿Qué ocurre?
- 3) ¿De que otros modos pueden estabilizarse los cationes Cu(I) ?
- 4) Haga su espectro IR.

Preparación de sulfato de tris(tiourea)cobre(I).

Se preparan sendas disoluciones de tiourea (2.5 g) y sulfato de cobre(II) pentahidrato (2.5 g) en 15 ml de agua cada una y se enfrían, introduciéndolas en un baño de hielo unos minutos. Se añade lentamente, y con agitación constante, la disolución de sulfato de cobre(II) sobre la de tiourea y se deja reposar la mezcla. En este punto el producto de reacción puede aparecer como un sólido blanco cristalino o como un aceite. Prepare una disolución de 1g de tiourea en 10 ml de agua fría, añádala sobre la mezcla de reacción agitando vigorosamente hasta que el producto tenga aspecto pulvurulento y fíltrelo.

El sólido blanco obtenido se recristaliza disolviéndolo en una solución de tiourea (0.15 g) con unas gotas de ácido sulfúrico 1M en 30 ml de agua. La disolución debe ser calentada como máximo hasta una temperatura de 75°C para lograr la total redisolución del producto. Una vez disuelto, se enfría la disolución produciendo la precipitación de un sólido cristalino blanco que se filtra, se lava sucesivamente con 5 ml de agua fría y 5 ml de alcohol etílico del 95 % y se seca.

Pese el producto y anote el rendimiento de la reacción teniendo en cuenta que el producto se obtiene como dihidrato.

Cuestiones.

- 1) Escribir y ajustar todas las reacciones.
- 2) ¿Cuáles son los orbitales del ligando adecuados para estabilizar cobre(I) a través de interacciones de tipo π ?
- 3) Prepare una disolución de 1g de tiourea en 10 ml de ácido clorhídrico 1M, añada una pequeña cantidad de cobre en polvo y caliente suavemente. Repita el experimento sin la presencia de tiourea. Comente los resultados.
- 4) ¿Cuál es el estado de oxidación más habitual para el cobre?
- 5) ¿Cuál es la razón por la que se puede obtener esta especie en la que el metal se encuentra en un estado de oxidación poco habitual?
- 6) ¿Cuál es la estructura del producto? ¿Se trata de un polímero lineal, laminar o tridimensional? ¿Serían posibles otras opciones estructurales para esta estequiometría?
- 7) Haga su espectro IR.

Preparación de peroxodisulfato de tetraquis(piridina)plata(II).

Se prepara una disolución de 0.25 g de nitrato de plata(I) y 2.5 ml de piridina en 5 ml de agua y se añade, con agitación constante, sobre una solución de 1.25 g peroxodisulfato de amonio en 15 ml de agua. Finalizada la adición se enfría la mezcla y se filtra el precipitado obtenido, que se lava con dos porciones de 5 ml de agua fría, dos porciones de 5 ml de alcohol etílico del 96 % y se seca por succión.

Pese el producto y anote el rendimiento de la reacción.

Cuestiones.

- 1) Escribir y ajustar todas las reacciones.
- 2) Diseñe un método para determinar el poder oxidante de la plata en este compuesto y compárelo con el de Ag(I).
- 3) Haga su espectro IR.

Práctica 8

PREPARACION DE TETRACLORONIQUELATO(II) DE TETRAETILAMONIO Y CLORURO DE HEXAMINONIQUEL(II)

En esta práctica se sintetizan dos complejos con el mismo centro metálico y estado de oxidación, pero distinto índice de coordinación, uno octaédrico y otro tetraédrico. Se utilizarán técnicas de vacío y atmósfera inerte para el segundo de ellos. Se realizarán espectros infrarrojos observando la presencia o ausencia de las vibraciones halógeno-metal, así como los espectros visible-ultravioleta con el objeto de comparar el desdoblamiento provocado por el campo cristalino y el coeficiente de extinción molar para las dos geometrías. Su caracterización se completará mediante medidas de conductividad.

Síntesis de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Se disuelve 1 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 3 ml de amoníaco concentrado. A esta disolución se añade una disolución amoniacal de cloruro amónico, preparada a partir de 0.8 g de cloruro amónico en 3.5 ml de amoníaco concentrado. Inmediatamente, se observa la aparición de un precipitado. Se enfría en baño de hielo la mezcla obtenida y se filtra en placa. El precipitado se lava con 5 ml de amoníaco concentrado y luego con etanol. Se seca por succión, aunque no manteniendo excesivamente el paso de aire para evitar la descomposición del producto.

Síntesis de $[\text{NEt}_4]_2[\text{NiCl}_4]$

El derivado que se obtiene en esta preparación es muy higroscópico, por lo que conviene realizar la reacción en atmósfera inerte.

En un schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se disuelven 1.19 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de etanol absoluto, previamente desoxigenado. En otro schlenk, y siguiendo el mismo procedimiento, se disuelven 1.84 g de $\text{NEt}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 5 ml de etanol absoluto. Se calientan ambas disoluciones y se mezclan bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución resultante se hierve durante un minuto y se evapora parcialmente hasta la aparición de un precipitado azul que se filtra en placa y se seca rápidamente por succión. Como en el caso anterior, tampoco se mantiene el paso de aire un tiempo excesivo.

Espectro infrarrojo

Medir el espectro infrarrojo entre 4000 y 200 cm^{-1} de ambos compuestos asignando las bandas debidas a los grupos amino y cloro. Observar la presencia y ausencia de las mismas en cada derivado.

Espectro Visible-Ultravioleta

Para obtener el espectro del primer derivado se ha de preparar la disolución con amoníaco al 10% (concentración del complejo 0.02 M).

En el segundo caso la disolución del complejo se realiza en acetonitrilo (misma concentración).

Medidas de conductividad

Las medidas se realizarán utilizando los mismos disolventes empleados para realizar los espectros visible ultravioleta en la concentración adecuada.

Cuestiones

- 1) Escriba todas las reacciones que tienen lugar en la síntesis de ambos compuestos.
- 2) ¿Qué valores de coeficiente de extinción molar ha encontrado para estos derivados?
¿Existen diferencias apreciables para las dos geometrías?
- 3) ¿Apuntan los espectros electrónicos obtenidos a una diferencia en el valor del desdoblamiento provocado por el campo cristalino en complejos octaédricos y tetraédricos?
- 4) ¿Por qué en la síntesis de ambos derivados no se debe mantener el paso de aire en el proceso de secado durante periodos prolongados de tiempo?

Práctica 9

PREPARACION DE DODECACARBONILTRIHIERRO(0)

Se pretende la síntesis de un clúster metálico de Fe(0), especie que podemos considerar intermedia entre los sólidos moleculares y los agregados metálicos. Esta síntesis se realizará mediante el empleo de técnicas de vacío y atmósfera inerte. El compuesto se caracterizará esencialmente mediante espectroscopía IR. Se realizará, así mismo, el estudio teórico mediante teoría de grupos para dilucidar las bandas de tensión C—O activas en IR y se comparará con el espectro IR del producto obtenido experimentalmente.

Preparación de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$.

En un matraz de dos bocas de 250 ml, bajo atmósfera de N_2 , se prepara una disolución de 6 g de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ comercial en 17 ml de metanol desgasificado. A continuación, se le añade otra disolución de 4.5 g de NaOH en 10 ml de agua desoxigenada. La reacción es exotérmica, por lo que se debe adaptar al matraz un refrigerante con borboteador y colocarse todo el sistema en un baño de agua. Esta mezcla se agita durante 30 minutos, transcurridos los cuales se le añaden 13 ml de una disolución saturada de NH_4Cl .

Por otra parte, es necesario preparar una pasta acuosa de MnO_2 , ya que el dióxido de manganeso comercial no puede ser empleado. Para su preparación se mezclan en un vaso de precipitados 6.7 g de KMnO_4 con 30 ml de H_2O y 10 ml de Etanol del 95 %. Esta mezcla se calienta en la vitrina con cuidado, tapando el vaso con un vidrio de reloj (es una reacción vigorosa), hasta la formación de un precipitado marrón de MnO_2 y la desaparición del color púrpura del permanganato de potasio.

Una vez preparada la suspensión de MnO_2 , se deja enfriar y se adiciona sobre la disolución de $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ previamente formada. La reacción es exotérmica y debe dejarse en agitación durante 1 ó 2 horas.

A continuación el exceso de MnO_2 se elimina mediante la adición gradual de una disolución de 4 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de H_2SO_4 2N. Finalmente, se adiciona muy lentamente 30 ml de H_2SO_4 1:1 (ATENCIÓN : Hacer en vitrina. ¡Reacción muy EXOTERMICA!) y se agita la mezcla durante 15 minutos, al cabo de los cuales se obtiene un precipitado negro verdoso de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ que se filtra y se lava sucesivamente con 40 ml de H_2SO_4 2N caliente, 20 ml de EtOH del 95 % y 15 ml de hexano.

Espectro infrarrojo

Medir el espectro infrarrojo entre 4000 y 200 cm^{-1} asignando las bandas correspondientes a los grupos CO presentes en el complejo.

Cuestiones

- 1) Comentar las reacciones que tienen lugar para la síntesis de este derivado.
- 2) ¿Cuál es la estructura del derivado obtenido?
- 3) Realiza el estudio teórico mediante teoría de grupos para dilucidar el número de bandas de tensión C—O activas en IR y compara tu resultado con el espectro IR del producto obtenido experimentalmente. ¿A qué se deben las diferencias?

Práctica 10

PREPARACION DE SILICONAS

En esta práctica se sintetizan dos organopolisiloxanos (siliconas) en los que la diferencia en el número de unidades que se repiten, produce una marcada diferencia en sus propiedades físicas y mecánicas. Se realizarán ensayos físicos para confirmar sus propiedades como materiales con amplia aplicación industrial.

Síntesis de difenilsilanodiol

En un vaso de precipitados de 100 ml preparar una mezcla de tolueno (2 ml), alcohol tert-amílico (4 ml) y agua (16 ml). Añadir a esta mezcla lentamente y con agitación una mezcla de tolueno (2 ml) y difenildiclorosilano (4 ml) manteniendo la temperatura por debajo de 25 °C durante la adición del difenildiclorosilano. Continuar la agitación durante otros 5 m y filtrar el sólido blanco así obtenido en placa, secándolo por succión. Lavar el producto con agua hasta que esté libre de ácido clorhídrico. Secar de nuevo por succión. Medir el punto de fusión del derivado obtenido.

Síntesis de octafenilciclotrisiloxano $[\text{SiPh}_2\text{O}]_4$

Sobre una disolución a reflujo de difenilsilanodiol (1 g) en etanol del 95 % (10 ml) se añaden una o dos gotas de hidróxido de sodio 4 M, precipitando en pocos minutos octafenilciclotetrasiloxano como un sólido blanco microcristalino. La mezcla se mantiene a reflujo durante diez minutos más, se enfría, se filtra y se seca por paso de aire. Medir el punto de fusión del sólido obtenido.

Espectro infrarrojo

Medir el espectro infrarrojo entre 4000 y 200 cm^{-1} de ambos compuestos asignando las bandas debidas a los grupos Si-O y Si-Ph.

Síntesis de una silicona polímera

Operando en todo momento en la vitrina, se mezclan 10 ml de éter dietílico y 5 ml de diclorodimetilsilano en un matraz de fondo redondo de 100 ml provisto de un agitador magnético. Se adapta al matraz un refrigerante y se adicionan a la mezcla por la parte superior 10 ml de agua gota a gota. Una vez terminada la adición se mantiene la agitación durante 10 minutos. Transcurrido ese tiempo, se extrae la mayor cantidad de agua posible utilizando una pipeta Pasteur, añadiéndose a continuación al matraz por la parte superior del refrigerante y gota a gota 5 ml de disolución al 10% de bicarbonato de sodio, manteniendo la agitación. Una vez que el desprendimiento gaseoso de la disolución ha parado se retira el refrigerante y se separa la mayor parte de la fase acuosa de la orgánica usando una pipeta Pasteur. Se comprueba el pH de la fase acuosa resultante, repitiendo la neutralización hasta que la fase acuosa separada no presente pH ácido. La disolución etérea resultante se seca añadiendo MgSO_4 anhidro, filtrándola posteriormente (lavando con dos porciones de 5 mLs de éter) sobre un vaso de

precipitados de 100 ml previamente tarado y se evapora hasta la obtención de un residuo aceitoso.

Determinar el peso del residuo y añadir al mismo un 5% en peso de ácido bórico, agitando constantemente con una microespátula durante 5 minutos. Calentar la mezcla a 170-180 °C hasta que se obtiene una goma de silicona. Dejar que el producto alcance la temperatura ambiente.

Extraer el material del vaso de precipitados y formar una bola con él. Observar lo que ocurre, por ejemplo, ejerciendo presión sobre el mismo o al lanzarlo sobre una superficie rígida.

Cuestiones

- 1) Escriba todas las reacciones que tienen lugar en la síntesis de los tres derivados.
- 2) ¿Qué consecuencia se puede establecer de la medida de los puntos de fusión de los dos primeros derivados?
- 3) ¿Porqué es posible hidrolizar diclorodifenilsilano mientras que diclorodifenilmetano es estable a la hidrólisis?
- 4) ¿Qué base de Lewis esperarías que fuera mejor C^{4-} o Si^{4-} ?
- 5) Compare las propiedades químicas y físicas de CO_2 y SiO_2 .
- 6) Describa el proceso por el que se preparan siliconas en la industria.