

Tris(dialquilditiocarbamatos) de Bismuto(III).

Problema

- ¿Cuál es el modo de coordinación de los ligantes frente al Bismuto(III) (monodentado, bidentado simétrico o bidentado asimétrico)?
- ¿Cuál es el número de coordinación del metal central?

Material:

Matraz bola de dos bocas de 25 o 50 mL, juntas 14/35.

Tres puntas para pipeta automática*

Pipeta automática de 100 a 1000 μ L

1 juntas con llave 14/35

1 Tapón esmerilado

Refrigerante 14/35.

Vidrio de reloj para pesar

Embudo Hirsch

Papel filtro

Tubo de ensaye

Soporte Universal

Mechero*

Parrilla de agitación magnética

Línea de vacío*

Aparato para medir puntos de fusión*

* *material por grupo*

Barra de agitación magnética

Pipeta graduada de 10 mL

1 tapón reversible

2 Kitasatos de 50 mL

Mangueras

Espátula

Embudo par filtración rápida

Vaso de precipitados 50 mL

Pinzas para tubo de ensaye

Pinza de tres dedos

canastilla de calentamiento

reóstato

Vacío para filtrar *

Grasa para juntas*

Reactivos:

Cloruro de bismuto(III) (BiCl_3)

Dietilamina

Piperidina

n-Hexano

Disulfuro de carbono

Tetracloruro de carbono (+ Na_2SO_4)

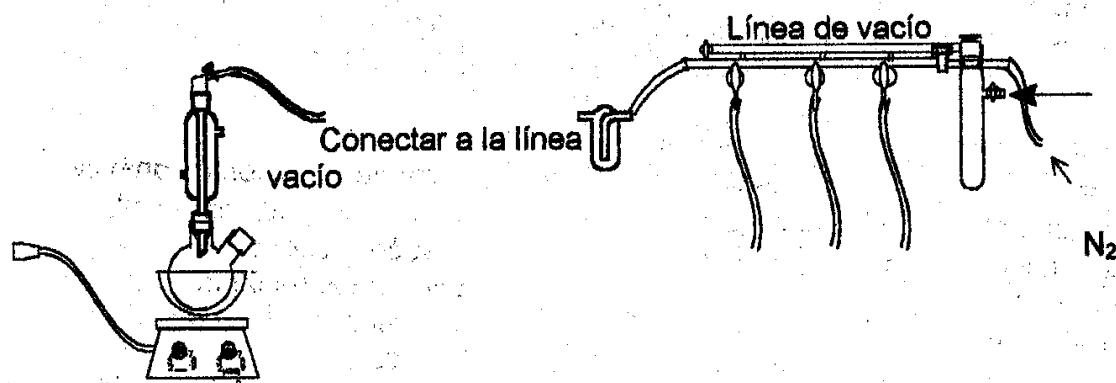
Diclorometano

Hielo

Desarrollo Experimental

Antes de comenzar el experimento adicione sulfato de sodio al tetracloruro de carbono y sumerja el disulfuro de carbono y las aminas a utilizar en un baño de hielo.

Monte el equipo según el diagrama. Evacue y llene el sistema con atmósfera de nitrógeno. A continuación, pese 0.25 g de BiCl_3 (8×10^{-4} mol) y agréguelo al sistema a través de la segunda boca del matraz, siempre a contracorriente de nitrógeno. Adicione 10 mL de CCl_4 y 144 μ L de CS_2 (24×10^{-4} mol) por la misma boca y tape el matraz para comenzar a agitar. Enseguida adicione la amina que debe utilizar (48×10^{-4} mol) por la misma boca (A cada equipo se le asignará una de las dos aminas propuestas). Al terminar la adición, la mezcla en agitación se lleva a reflujo durante 40 minutos o hasta que todo el BiCl_3 haya reaccionado. Observe los cambios de color y aspecto. Terminado este tiempo, la mezcla se enfría y no se necesita más la línea de vacío. El precipitado obtenido se filtra. Si no se ha formado un precipitado tendrá que reducir el volumen de disolvente en un rotavapor.



Recristalización: El precipitado obtenido se disuelve en un poco de CH_2Cl_2 caliente, se filtra y se vuelve a precipitar reduciendo la cantidad de CH_2Cl_2 o con ayuda de la adición de n-hexano. Entonces el producto se filtra, se lava con abundante agua y con n-hexano al final. Se seca al vacío o en la estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Pese el producto y obtenga el espectro de IR del compuesto obtenido. Obtenga el punto de fusión

Coloque una fracción del compuesto en un tubo de ensaye y acerque el tubo a la flama del mechero de manera intermitente hasta que se observe algún cambio, enfríe el tubo y observe. Anote todas sus observaciones. Debe informar los resultado obtenidos con ambas aminas.

Tiempo aproximado: 3 h.

Cuestionario

1. Plantee la reacción general efectuada.
2. ¿Por qué necesita el doble de amina que de disulfuro de carbono?
3. Organice los datos en la siguiente tabla.

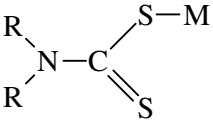
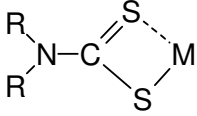
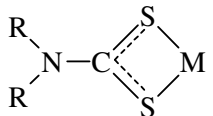
| Compuesto | Amina utilizada | p.f. ($^\circ\text{C}$) | Rendimiento | Observaciones |
|--|-----------------|---------------------------|-------------|---------------|
| $[\text{Bi}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ | | | | |
| $[\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCS}_2)_3]$ | | | | |

4. Organice los datos del IR en la siguiente tabla, ayúdese con el cuadro anexo.

| Compuesto | $\nu(\text{CN})$ en cm^{-1} | $\nu(\text{CS})$ en cm^{-1} |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $[\text{Bi}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3]$ | | |
| $[\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCS}_2)_3]$ | | |

Anexo*

| Vibración | Banda |
|-----------|---|
| | Intervalo de 1400 a 1500 cm^{-1} : una banda |

| ν (CN) | de intensidad muy fuerte |
|--|--|
| ν (CS) para monodentado  | Intervalo de 1030 a 975 cm^{-1} : <u>dos bandas</u> de intensidad media, separadas por <u>más</u> de 25 cm^{-1} |
| ν (CS) para bidentado asimétrico  | Intervalo de 1030 a 975 cm^{-1} : <u>dos bandas</u> de intensidad media separadas por <u>menos</u> de 25 cm^{-1} |
| ν (CS) para bidentado simétrico  | Intervalo de 1030 a 975 cm^{-1} : <u>una sola</u> <u>bandas</u> de intensidad media |

* F. Bonati, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 257.
 D. A. Brown, K. Williams, *Spectrochimica Acta*, 32A (1976) 137.

- ¿ De acuerdo a las bandas de IR que observa y la comparación con el cuadro anexo, cuál es la forma de coordinación de los ligantes (monodentado o bidentado simétrico/asimétrico) frente al Bismuto(III)?
- Basado en el modo de quelatación del ligante (mono- o bidentado), ¿qué número de coordinación tiene el átomo de bismuto en los compuestos obtenidos?
- Proponga la o las posibles geometrías para los complejos que ha obtenido si el par libre del Bi(III) fuese estereoquímicamente activo (de acuerdo con TRPELCV). ¿A qué tipo de sistema MX_nL_m corresponden (M = átomo central, X= átomo donador y L= par(es) electrónico(s) libre(s))?
- ¿Qué entiende usted por un compuesto termocrómico después de observar lo que pasa con los complejos de Bi cuando los calienta a la flama?

Bibliografía

- ❖ S. Lippard (Editor), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 11, D. Coucovanis, Londres, John Wiley, 1970, p. 233-235, 240, y 252-257.
- ❖ Hojas de seguridad HSM (MSDS): Se recomienda buscar el número de producto (sigma-aldrich) o el CAS para facilitar la búsqueda en páginas web como <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html> que proporciona hojas de seguridad en español de sus productos. Una vez encontrado el reactivo debe ir a la página de este pulsando el número aldrich del mismo y en esta página en el costado derecho podrá encontrar la MSDS que busca. Para realizar búsquedas en otras páginas es recomendable buscar primero el número CAS y con este la MSDS para facilitar su búsqueda. Algunas páginas que puede consultar son: <http://www.gfschemicals.com/> (ir a Search); <http://www.mallbaker.com/Default.asp> (seleccionar México e ir a msds en Quick links); <http://www2.hazard.com/msds/index.php>; <http://www.msds.com/>;

<http://www.chemexper.com/> (buscar compuesto y después msds);
<http://www.msdsonline.com/> (ir a msds search arriba a la derecha).

Trabajo Previo

- Busque la Hoja de Seguridad del Material (HSM, en inglés MSDS) de reactivos, disolventes y productos (o la información equivalente). Escriba y Estudie cada uno de los apartados para: los peligros, primeros auxilios, acciones por incendios, liberación accidental, manipulación y almacenamiento, protección personal, información toxicológica, información ecológicas, y consideraciones relativas a la eliminación de cada una de las sustancias.
- Investigue el punto de fusión de los compuestos de Bi que va a obtener.
- Calcule la cantidad que necesita de cada una de las aminas propuestas (véase el desarrollo experimental).
- Antecedentes e introducción: Investigue sobre el comportamiento general de los ligantes 1,1-ditioalatos (modos de coordinación).