

Coordinación de Elementos Representativos: 1,1-ditioderivados de selenio(II)

Problema

- ¿Cuál es el número de coordinación del selenio? ¿cuál es la geometría alrededor de éste según el modelo RPECV?

Material:

Parrilla de agitación magnética	1 Barra de agitación magnética
2 Matraces Erlenmeyer de 100 y 50 mL	2 vasos de precipitados de 100 mL
2 Pipetas graduadas de 5 y 1 mL	Matraz Kitasato de 100 mL
Embudo Hirsch	Papel filtro
2 Vidrios de reloj para pesar	Espátula
Vacío para filtrar	Aparato para medir ptos. de fusión

Reactivos:

Hidróxido de potasio	Ácido Clorhídrico (2N)
Metanol absoluto	Etanol absoluto
Disulfuro de carbono (CS ₂)	Dietilamina
Agua destilada	Ácido Selenoso (H ₂ SeO ₃)
n-Hexano	

Desarrollo Experimental

La mitad del grupo trabajará con el xantato y la otra con ditiocarbamato.

Síntesis de dimetilditioxantato de potasio, $K[MeOCS_2]$

En un matraz erlenmeyer de 100 mL que contiene una barra de agitación magnética coloque 0.195g de KOH y 25 mL de metanol absoluto bajo agitación y con calentamiento moderado por 5 minutos. A continuación adicione lentamente y con agitación 3.5 mmol de CS₂ y continúe agitando por 30 minutos más. Deje enfriar.

Síntesis de dietilditiocarbamatoto de sodio, $K[Et_2NCS_2]$

En un matraz erlenmeyer de 100 mL que contiene una barra de agitación magnética adicione 20 mL de etanol, 3.5 mmol de dietilamina y 3.5 mmol CS₂ mientras se agita con calentamiento moderado. Después de 5 minutos agregue a la disolución 0.195 g KOH en 8 mL de etanol. La mezcla se mantiene en agitación por 30 minutos más y entonces se deja enfriar.

Síntesis de $[Se(MeOCS_2)_2]$ y $[Se(Et_2NCS_2)_2]$

En un vaso de precipitados de 100 mL disuelva 0.225 g de H₂SeO₃ en la mínima cantidad de agua posible y adicione aproximadamente 2 mL de HCl 2N. A esta disolución agregue una de las disoluciones de la sal del ligante que dejo enfriando, K[MeOCS₂] ó K[MeOCS₂]. Agite por algunos minutos y filtre, lave con un poco de agua y n-hexano. De ser necesario, recristalice de etanol caliente. Si no obtiene un sólidos manejable, trasvase la suspensión formada a otro vaso de precipitados y deje reposar. Al aceite chicloso que queda en el fondo del primer vaso debe agregar n-hexano y agitar con la espátula hasta que obtenga un sólido manejable que pueda filtrar. Vuelva a trasvasar la suspensión para recuperara más producto y continúe. Debe secar perfectamente al vacío su producto.

Obtenga el punto de fusión, rendimiento y espectro de IR de los derivados de selenio obtenidos.

Tiempo aproximado: 2 horas

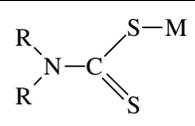
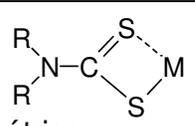
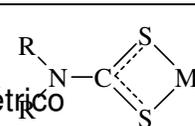
Questionario

1. Plantee la reacción efectuada para la obtención de los 1,1-ditioligantes empleados y sus correspondientes sales.
2. El H_2SeO_3 se reduce fácilmente en medio ácido. Plantee las reacciones para la obtención del complejo de selenio a partir del ácido selenoso y la sal del ditiolato.
3. Organice los datos obtenidos en la tablas siguiente.

Compuesto	p.f. ($^{\circ}\text{C}$)	Rendimiento	Color
$[\text{Se}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$			
$[\text{Se}(\text{MeOCS}_2)_2]$			

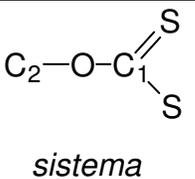
4. De acuerdo con el espectro de IR explique que forma de quelatación presenta el dietilditiocarbamato de selenio (monodentado, bidentado simétrico o bidentado asimétrico). Utilice el cuadro anexo para saber el tipo de coordinación de los ditiocarbamatos a través de su espectro IR.

Compuesto	$\nu(\text{CN})$ en cm^{-1}	$\nu(\text{CS})$ en cm^{-1}
$[\text{Se}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$		

Vibración	Banda
$\nu(\text{CN})$	Intervalo de 1400 a 1500 cm^{-1} : <u>una banda</u> de intensidad muy fuerte
$\nu(\text{CS})$ 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}
$\nu(\text{CS})$ 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}
$\nu(\text{CS})$ para bidentado simétrico 	Intervalo de 1030 a 975 cm^{-1} : <u>una sola banda</u> de intensidad media

5. Basado en el modo de quelatación del dietilditiocarbamato ¿qué número de coordinación tiene el átomo de selenio en $[\text{Se}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]$?
6. Existen cuatro bandas características para los compuestos que contienen ditiocarbamatos, su localización se encuentra en el cuadro anexo. Analice el espectro IR para el complejo $[\text{Se}(\text{MeOCS}_2)_2]$

Compuesto	Banda I (cm^{-1})	Banda II (cm^{-1})	Banda III (cm^{-1})	Banda IV (cm^{-1})
$[\text{Se}(\text{MeOCS}_2)_2]$				

 <p><i>sistema</i></p>	Banda I (cm ⁻¹)	Banda II (cm ⁻¹)	Banda III (cm ⁻¹)	Banda IV (cm ⁻¹)
	~1250	~1100	~1020	~520

7. Investigue porque no es posible saber como se coordinan los xantatos a través de un análisis semejante al se hace para los ditiocarbamato.
8. Sí supone que ambos ligantes se coordinaran al selenio de manera semejante: a) ¿qué número de coordinación presentaría el selenio en ambos compuestos, b) ¿A qué tipo de sistema MX_nL_m corresponden (M = átomo central, X= átomo donador y L= par(es) electrónico(s) libre(s)? c) ¿qué geometría deberían tener de acuerdo con la teoría de repulsión de los pares electrónicos en la capa de valencia (TRPECV)?

Bibliografía

- ❖ Ligantes: S. Lippard (Editor), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 11 (D. Coucovanis) John Wiley, London, 1970, p. 233-238 y 257-260.
- ❖ IR xantatos: (a) S. Lippard (editor), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 26 (D. Coucovanis), John Wiley, London, 1976, p. 427; (b) U. Agarwala, Lakshmi, P. B. Rau, *Inorg. Chim. Acta* 2:3 (1968) 337.
- ❖ IR ditiocarbamatos: (a) F. Bonati, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 257; (b) D. A. Brown, K. Williams, *Spectrochimica Acta*, 32A (1976) 137, (c) S. Lippard (editor), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 26 (D. Coucovanis) John Wiley, London (1976) p. 424.
- ❖ Selenio divalente: (a) V. García-Montalvo, G. Canseco-Melchor, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares; *Acta Chem. Scand.* 53 (1999) 100-102. (b) N J Brondm, S Esperas, S Husebye, *Acta Chem. Scand.* A29 (1975) 93-104.
- ❖ 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 otra 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 Selenio que va a obtener.
- Calcule la cantidad que necesita de los reactivos que va a utilizar (véase desarrollo experimental).
- Antecedentes e introducción: Investigue sobre las estructuras de los compuestos divalentes de selenio y el comportamiento general de los ligantes 1,1-ditiolatos (modos de coordinación).