

Proyectos para el Laboratorio de Química de Coordinación

2016-1

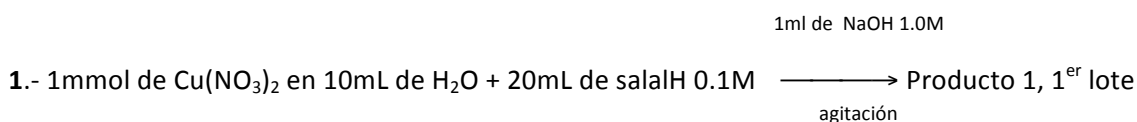
- 1.- Complejos de Cobre con en y salal
- 2.- Estabilidad relativa Glicina + Ni, Cu, Zn
- 3.- Síntesis y comparación estructural de de $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ni}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$
- 4.- Síntesis y caracterización de dos complejos análogos con Níquel trifenil fosfina.
- 5.- Obtención y caracterización de dos compuestos análogos de Ni^{2+} con dos distintas fenantrolinas.
- 6.- Síntesis de un compuesto macrocíclico de Ni(II)
- 7.- Compuestos de Co con etilendiamina (Tris y el de ACL)
- 8.- Compuestos luminiscentes de Cu(I)
- 9.- Compuestos de Cu y Ni y Zn con o- fenilen diamina
- 10.- $\text{Mn}(\text{acac})_3$ se hace a partir de KMnO_4 y acacH

1.- Tres Complejos de Cobre con etilendiamina y salicilaldehido

Se van a preparar DOS LOTES del compuesto 1

Lo primero que hay que hacer es preparar 50mL una disolución 0.1M de salicilaldehido de la siguiente manera: Medir la cantidad necesaria del reactivo, y disolverla en 10mL de etanol, Agitar bien y agregar poco a poco y con agitación, agua hasta aforar a 50mL.

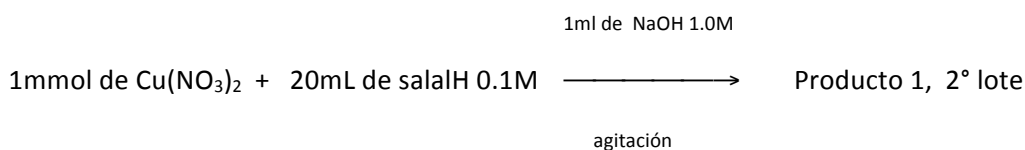
También es necesario prepara 5mL de una disolución 1M de etilendiamina en agua.



Deja reposar unos minutos y filtrar el pp. Lavar con acetona; esto ayuda a que el pp se seque.

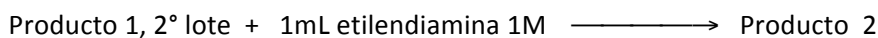
Anota tus observaciones.

1bis.- Es conveniente realizar esta reacción en un vaso de pp de 100 ó 150mL.



2.- En el mismo vaso de pp en el que se encuentra el segundo lote del compuesto **1**, añade aproximadamente 40mL de etanol con agitación y calentamiento hasta que precipitado (casi) se disuelva por completo.

Añade la etilendiamina gota a gota con agitación y calentamiento leve. Se observará un cambio de color en la disolución. Déjalo reposar en el refrigerador hasta la formación de cristales.



Anota tus observaciones.



Añade la etilendiamina poco a poco para observar los cambios de color; toma nota. Concentra en la parrilla hasta aproximadamente la cuarta parte del volumen y añade 5-10mL de etanol. Filtra los cristales.

Anota tus observaciones.

2.- Estabilidad relativa Glicina + Ni, Cu, Zn

Prepara las siguientes disoluciones:

Co²⁺ 10⁻¹ M 10mL

Ni²⁺ 10⁻¹ M 10mL

Cu²⁺ 10⁻¹ M 10mL

Glicina 10⁻² M 500mL

NaOH 10⁻¹ M (pedirle a JGP)

Titular pH métricamente. con NaOH 0.1M Graficar e interpretar

Glicina 0.01 M con NaOH 0.1M (10mL)

100mL

Glicina 0.01M + Co²⁺ 0.1M con NaOH 0.1M sacar el espectro UV a la equiv

100mL 5mL CONSERVAR 10mL DE MUESTRA valorada (A)

Glicina 0.01M + Ni²⁺ 0.1M con NaOH 0.1M sacar el espectro UV a la equiv

100mL 5mL CONSERVAR 10mL DE MUESTRA valorada (B)

Glicina 0.01M + Cu²⁺ 0.1M con NaOH 0.1M sacar el espectro UV a la equiv

100mL 5mL CONSERVAR 10mL DE MUESTRA valorada (C)

Realizar las siguientes mezclas y obtener los espectros de las soluciones resultantes

5mL de A + 0.5mL de Ni²⁺ 0.1M

5mL de A + 0.5mL de Cu²⁺

5mL de B + 0.5mL de Co²⁺

5mL de B + 0.5mL de Cu²⁺

5mL de C + 0.5mL de Co²⁺

5mL de C + 0.5mL de Ni²⁺

3.- Síntesis y comparación estructural de $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ni}(\text{P}\phi_3)_2\text{Cl}_2$

Problema:

Asignar la geometría (e isomería, en el caso) los dos compuestos a preparar

Primera parte: Obtención de los compuestos:

Material y reactivos.

- 2 matraces Erlenmeyer de 25 o 50 mL -parrilla, magneto
- 2 probetas de 25mL -pipeta pasteur
- kitasato, hirsch, papel, manguera, bomba -pipeta volum. de 5mL y propipeta
- trifenil fosfina - PdCl_2 0.0125M en EtOH
- NiCl_2 0.1M en EtOH -espátula
- balanza- -viales y etiquetas
- isopropanol
- piseta con etanol para enjuagar

Obtención del Compuesto 1.- $\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$

Colocar .262g (1mmol) de trifenilfosfina en un matraz Erlenmeyer de 50mL y añadir 10mL de isopropanol. Llevar a ebullición ligera en una parrilla con agitación magnética.

Añadir *gota a gota* 5mL de la disolución de NiCl_2 0.1M a la de $\text{P}\phi_3$ con una pipeta Pasteur; el producto precipita de inmediato. Déjese enfriar a temperatura ambiente y fíltrese. Tomar nota del color del producto.

Obtención del compuesto 2.- $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{P}\phi_3)_2$

Colocar .131g (0.5mmol) de trifenilfosfina en un matraz Erlenmeyer de 50mL y añadir de 5 a 10mL de isopropanol. Llevar a ebullición ligera en una parrilla con agitación magnética.

Añadir *gota a gota* 20mL de la disolución de PdCl_2 0.0125M a la de $\text{P}\phi_3$ con una pipeta Pasteur; el producto precipita de inmediato. Déjese enfriar a temperatura ambiente y fíltrese. Tomar nota del color del producto.

Coloca cada muestra en un vial identificando el producto y el número de equipo y entrégalas a la maestra para guardarlas en un desecador.

4.- Síntesis y caracterización de dos complejos análogos con Níquel trifenil fosfina.

a) Preparación de un compuesto de Ni(II) con trifenil fosfina y cloruros.

- Colocar (2mmol) de trifenilfosfina en un matraz Erlenmeyer de 50mL y añadir 10mL de isopropanol. Llevar a ebullición ligera en una parrilla con agitación magnética.

A la disolución anterior, añadir *gota a gota* con una pipeta Pasteur, una disolución de 1mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en 10mL de etanol;

Agitar la mezcla durante unos minutos hasta que se observe la precipitación del producto. Déjese enfriar a temperatura ambiente y fíltrese, lavando con éter etílico. Tomar nota del color del producto. Una vez seco, pesar y calcular el rendimiento.

c) Preparación de un compuesto de Ni(II) con trifenil fosfina y ticianatos.

Disuelva 0.35g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 10mL de etanol en una bola para reflujo.

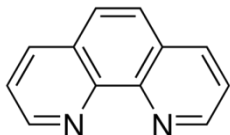
Añada 0.15 g de tiocianato de sodio (molido en un mortero si es necesario). Ponga esta mezcla a reflujo por 20 minutos.

Mientras tanto prepare una disolución de 0.525g de trifenil fosfina en 10mL de isopropanol.

Después de los 20 minutos de reflujo, enfríe la solución de tiocianato de níquel en baño de hielo, rascando las paredes para inducir a la cristalización del NaNO_3 . Filtre y añada la disolución filtrada a la disolución conteniendo la trifenil fosfina. Ponga a reflujo por otros 10 minutos. Enfríe la mezcla en un baño de hielo hasta que cristalice. Filtre lavando con éter etílico. Tomar nota del color del producto. Una vez seco, pesar y calcular el rendimiento.

5.- Obtención y caracterización de dos compuestos análogos de Ni²⁺ con dos distintas fenantrolinas.

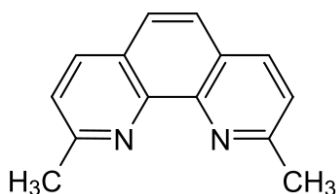
Complejo de Ni²⁺ con 1, 10 fenantrolina



Pesar 0.33 mmol de Ni(NO₃)₂·6H₂O y disolverlo en 5mL de agua.

Pesar 1.0 milimol de fenantrolina neocuproína monohidratada y disolverla en aproximadamente 30mL de etanol. Agregar la disolución del ligante a la de la sal metálica lentamente y con agitación. Agitar 10 minutos adicionales y cubrir con un vidrio de reloj o con parafilm perforado. Dejar reposando en la gaveta hasta la siguiente sesión, en que habrá que filtrar los cristales formados.

Complejo de Ni²⁺ con neocuproína



Seguir el mismo procedimiento que para el compuesto con fenantrolina, usando 0.33 mmol de Ni(NO₃)₂·6H₂O y disueltos en 5mL de agua y 1.0 milimol de neocuproína monohidratada disuelta en aproximadamente 30mL de etanol.

Agregar la disolución del ligante a la solución de la sal metálica lentamente y con agitación. Agitar por 10 minutos adicionales. Guardar en la gaveta cubierto de modo que se evite la contaminación

6.- Síntesis de un compuesto macrocíclico de Ni(II)

Preparación de compuesto intermediario (macrociclo).

Coloque 0.4 g (1.6 mmol) de $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.346g (0.320 mmol) de o-fenilendiamina en 6ml de 1-n butanol **SECO** y 0.34mL (0.33 mmol) de acacH. Póngase a reflujo intenso con agitación en un baño de ¿arena? Por 1.5 horas tomando nota de cambios en el color. Retire el matraz del reflujo y permita que llegue a una temperatura apenas tibia al tacto. Agregue 3mL de MeOH y enfríe la mezcla en una mezcla de hielo con sal por al menos 15 minutos hasta la precipitación del complejo. Filtre con un embudo Hirsch y lave con metanol (2x10mL, los lavados deben ser incoloros o verde pálido). Rendimiento típico: 35-40%

Transformación del producto en medio ácido.

Suspenda 0.10g (.28mmol) del complejo macrocíclico en etanol absoluto (3mL) en un matraz de 10mL. Burbujee **HCl gaseoso** a través de la suspensión agitando ocasionalmente.

Precaución, la mezcla se torna muy caliente. Una vez que se ha formado una copiosa cantidad de precipitado color turquesa, filtre y lave con etanol y éter. Rendimiento promedio: 95%

Identificar este último producto,

A simple and convenient method to prepare hydrogen chloride gas

Mannar R. Maurya

J. Chem. Educ., 1990, 67 (11), p 974

7.- Dos compuestos de Cobalto con etilendiamina

Compuesto 1

Disolver 1g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 20mL de agua destilada. Agregar cuidadosamente una disolución preparada con 1mL de etilendiamina y 1 mL de agua. Esto deberá hacerse en la campana, gota a gota y con agitación

Agitar y calentar por una hora. Guardar hasta la próxima sesión. Si a la siguiente sesión no ha cristalizado, añadir 2 g de KI disueltos en la mínima cantidad de agua. Filtrar e sólido.

Compuesto 2.

1g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en 3mL de HCl conc. A esta mezcla se añade una solución de 0.27g de etilendiamina en 1mL de agua gota a gota y con agitación (la reacción es muy exotérmica. La mezcla se mantiene en agitación y calentamiento suave hasta obtener una mezcla homogénea (transparente). Enfriar en hielo hasta la obtención de cristales azules.

8.- Compuestos luminiscentes de Cu(I)

- (1) En una solución de piridina (5mL) solution (5 mL) conteniendo CuNCS (0.121 g, 1.00 mmol) y PPh₃ (0.262 g, 1.00 mmol) es puesta en agitación y en calentamiento (aprox. 70 °C) por 3 h. Después se deja enfriar y evaporar el disolvente, conforme se va evaporando el disolvente aparecen cristales grandes de un color amarillo pardo. Para obtener mejores cristales y más grandes es recomendable recristalizar de una solución saturada de piridina y calentar a 80°C.
- (2) Para este experimento se usaron CuNCS (0.121 g, 1.00 mmol) PPh₃ (0.262 g, 1.00 mmol) y Phen (0.250 g, 1.23 mmol). Ésta última se dejó 20 min en la estufa ya que contiene una agua de hidratación. Al cabo de los 20 minutos se agregaron los tres sólidos en agitación y calentamiento (70°C aprox.) usando como disolvente cloroformo. La reacción se deja 1 h y se deja evaporar el disolvente.
- (3) $\text{CuSCN} + \text{PPh}_3 + 2\text{benzolipiridina}$

9.- Tres Complejos de Níquel con o-fenilendiamina y

2-hidroxiacetofenona

Se van a preparar DOS LOTES del compuesto 1

Lo primero que hay que hacer es preparar 50mL una disolución 0.1M de 2 hidroxi acetofenona (2HAF) de la siguiente manera: Medir la cantidad necesaria del reactivo, y disolverla en 10mL de etanol, Agitar bien y agregar poco a poco y con agitación, agua hasta aforar a 50mL.

1.5 mL de NaOH 1.0M

1.- 1mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ en 10mL de H_2O + 20mL de 2HAF 0.1M $\xrightarrow[\text{agitación}]{} \text{Producto 1, 1}^{\text{er}} \text{ lote}$

Deja reposar unos minutos y filtrar el pp. Lavar con acetona; esto ayuda a que el pp se seque.

Anota tus observaciones.

1bis.- Es conveniente realizar esta reacción en un vaso de pp de 100 ó 150mL.

1.5 mL de NaOH 1.0M

1mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 20mL de 2HAF 0.1M $\xrightarrow[\text{agitación}]{} \text{Producto 1, 2}^{\text{o}} \text{ lote}$

2.- En el mismo vaso de pp en el que se encuentra el segundo lote del compuesto **1**, añade aproximadamente 40mL de etanol con agitación y calentamiento hasta que precipitado (casi) se disuelva por completo.

Disuelve la fenilendiamina en aproximadamente 5-10 mL de agua caliente y añade esta disolución a la del compuesto **1**, gota a gota con agitación y calentamiento leve. Se observará un cambio de color en la disolución. Déjalo reposar en el refrigerador hasta la formación de cristales.

Producto 1, 2° lote + 1mmol de fenilendiamina $\xrightarrow{} \text{Producto 2}$

Anota tus observaciones.

3.- Ahora disuelve 4mmol de fenilendiamina en aprox 20-30mL de agua caliente. Y añádela lentamente y con agitación a una 2mmol de nitrato de níquel disuelto en aprox 10mL de agua.

2mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 4mL de etilendiamina 1M $\xrightarrow{} \text{Producto 3}$

Añade la fenilendiamina poco a poco para observar los cambios de color; toma nota. Concentra en la parrilla hasta aproximadamente la cuarta parte del volumen y añade 5-10mL de etanol. Filtra los cristales.

Anota tus observaciones.

10.- Acetilacetato de Manganeso y acetilacetato de níquel

1.- Pesar 0.5g de KMnO_4 y disolver en aprox. 50mL de agua. Aparte, disolver 2.5mL de acetilacetona en aprox. 50mL con agua. (Si no es perfectamente soluble agitar hasta formar una emulsión y usarla así)

Añadir la disolución (o emulsión) de acetilacetona a la disolución de permanganato, lentamente y con agitación continua.

Filtrar el precipitado café, lavarlo con agua fría y secarlo. Guardar en un desecador.

2.- Disolver 2milimol de acetato de níquel en aprox. 20mL de agua. Aparte, disolver 0.5mL de acetilacetona en 20mL de agua. Añadir la disolución de acetilacetona a la de acetato de níquel lentamente y con agitación. Dejar en reposo hasta la formación de un precipitado. Filtrar, lavando el precipitado con agua fría y secar con aire en el büchner y luego guardar en un desecador