

Qüestió addicional 2. Pràctica 3. Acetat de crom (II)

2. Interpreteu els canvis observats en l'apartat A d'assajos de reactivitat.

Acetat de crom (II) $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$

Tub A

↓

Hi afegim 1 mL de H_2O
prèviament bullida

↓

Hi afegim H_2O_2 diluïda

↓

Hi afegim HCl conc.

↓

Escalfament amb el
bec del Bunsen

Tub B

↓

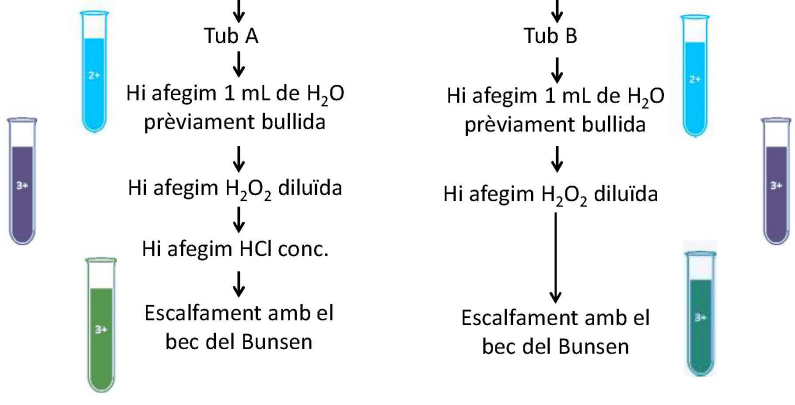
Hi afegim 1 mL de H_2O
prèviament bullida

↓

Hi afegim H_2O_2 diluïda

↓

Escalfament amb el
bec del Bunsen



Acetat de crom (II) $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2$

Tub A

↓

Hi afegim 1 mL de H_2O
prèviament bullida

↓

Hi afegim H_2O_2 diluïda

Tub B

↓

Hi afegim 1 mL de H_2O
prèviament bullida

↓


Hi afegim H_2O_2 diluïda

Els complexos de Cr(II) en dissolució lleugerament àcida s'oxiden ràpidament a l'aire. Per això, per a dissoldre l'acetat de Cr(II) usem aigua bullida, exempta d' O_2 .

En ambdós tubs, la primera reacció consisteix en la dissolució de la sal:

$$[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] + 10 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4 \text{CH}_3\text{COO}^-$$


Color blau clar



Quan hi afegim H_2O_2 té lloc l'oxidació a Cr(III):

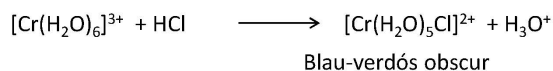
$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Color blau-gris-morat

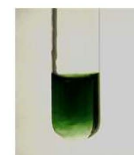
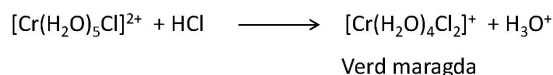


TUB A

En afegir-hi HCl concentrat, hi ha una reacció de substitució de lligand:



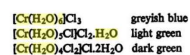
En escalfar el tub amb el bec de Bunsen:

**Replacement of the water by chloride ions**

In the presence of chloride ions (for example with chromium(III) chloride), the most commonly observed colour is green. This happens when two of the water molecules are replaced by chloride ions to give the tetraaquadichlorochromium(III) ion - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

De la pàgina:
<https://www.chemguide.co.uk/inorganic/transition/chromium.html>

Hydrate isomerism may be regarded as a special case of ionization isomerism. Isomers arise depending upon whether water is held as coordinately bound water or as water of crystallization, provided that the overall composition of the compounds is the same, e.g.



Del llibre *Practical Inorganic Chemistry: Preparations, reactions and instrumental methods*.

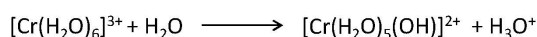
TUB B

Com que no hi hem afegit HCl concentrat, no té lloc la reacció de substitució de lligand (tub A) i el clorur no forma part de l'esfera de coordinació del metall.

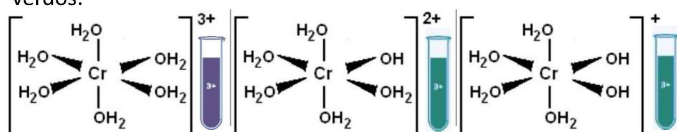
Continuem tenint una dissolució de Cr(III), amb el color blau-gris-morat.

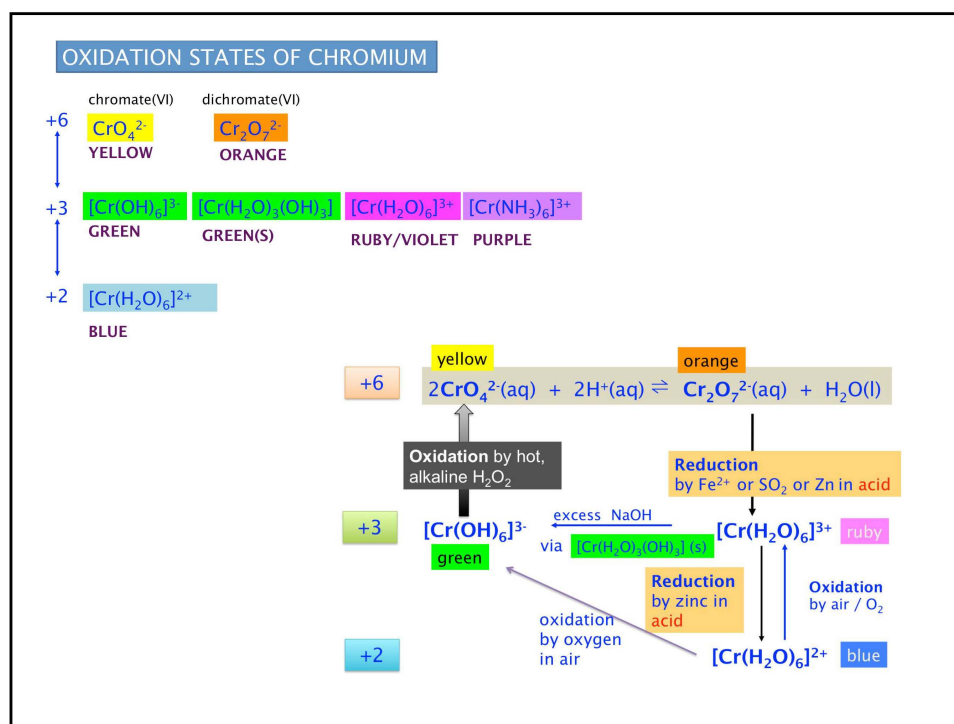


Les dissolucions de Cr(III) són lleugerament àcides a causa de la ionització de protons dels lligands d'aigua que formen part de l'esfera de coordinació. Per tant, la dissolució diluïda de l'aquocomplex de Cr(III) té una constant d'acidesa amb pKa = 4,3.



La velocitat de reacció de desprotonació dels lligands augmenta a mesura que augmenta la temperatura. Per la qual cosa, en escalfar el tub amb el bec de Bunsen, augmentem la quantitat de lligands d'aigua desprotonats i dona lloc a un color de la dissolució blau-verdós.





**Síntesi i caracterització
 dels complexos d'oxalat
 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i
 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$**

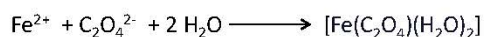
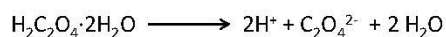
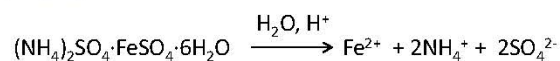
Grup D1
Prof.: M. Teresa Albelda

Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

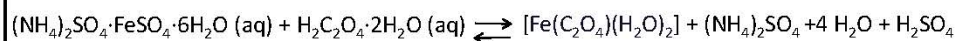
Qüestions addicionals

1. Escriviu i ajsteu les reaccions químiques que tenen lloc en els apartats A i B. Quin pot ser el producte intermediari insoluble que es forma en la síntesi del complex de Fe(III)?

Síntesi A: $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$

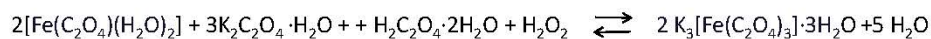


Reacció global:

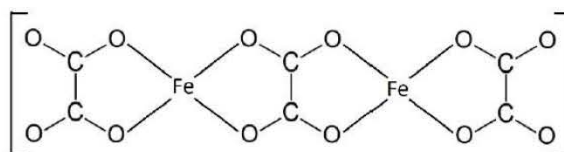


Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Síntesi B: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$

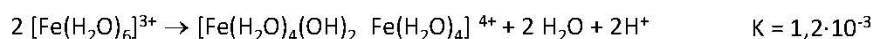
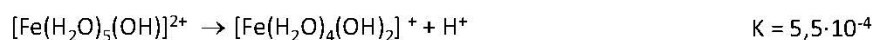


- H_2O_2 és l'oxidant necessari per transformar el Fe(II) en Fe(III)
- L'oxalat utilitzat per a formar el complex prové de tres fonts diferents: del complex de ferro, de la sal potàssica i de l'àcid oxàlic. Utilitzem àcid oxàlic perquè només amb l'oxalat no tenim prou equivalents per a formar el producte. A més, d'aquesta manera, amb la parella oxalat/àcid oxàlic es forma un tampó àcid que manté el **pH òptim** per a la síntesi i evita la precipitació de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- L'intermedi insoluble de color marró que podem observar és el $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

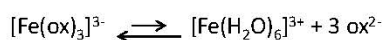


Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Quin és el **pH òptim** de la reacció?



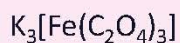
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sols existeix a $\text{pH} \approx 0$. Entre $\text{pH} = 2-3$, el grau d'avanç de la hidròlisi és molt important. A $\text{pH} = 4$ tenim $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Si sols utilitzàrem $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, el medi de reacció seria bàsic i precipitaria l'hidròxid en lloc de formar-se el complex.
- El medi tamponat gràcies a la dissolució amortidora ens permet aconseguir el màxim rendiment possible en la síntesi.



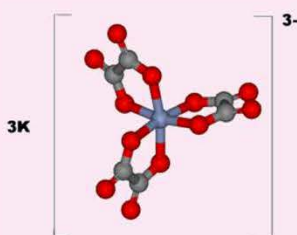
Equilibri desplaçat cap a l'esquerra, la concentració de Fe^{3+} i ox^{2-} en dissolució és mínima.

Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

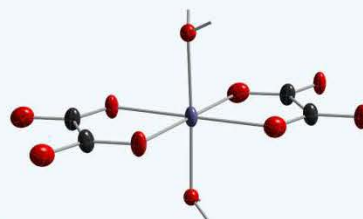
2. Justifiqueu la diferent solubilitat en aigua dels dos complexos sintetitzats.



És soluble en aigua,
és un complex catió-anió



És insoluble en aigua,
és un compost neutre



Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

3. Interpreteu els mesuraments efectuats en l'apartat C



- Per al càlcul de les molècules d'aigua d'hidratació, el que fem és calfar el producte de manera que la pèrdua de massa es deurà a l'evaporació de l'aigua d'hidratació. Pesem 1.002 g de la sal potàssica en un vidre de 34.71g. Inicialment el conjunt pesa 35.712 g. El pes, després d'haver escalfat, s'estabilitza en 35.569 g.

- Calculem els mols d'aigua d'hidratació:

$$m(\text{vidre}+\text{producte})_{\text{inicial}} - m(\text{vidre}+\text{producte})_{\text{final}} = 35.712 - 35.569 = 0.143 \text{ g}$$

$$0.143 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{18.01528 \text{ g}} = 0.0079377 \text{ mols } \text{H}_2\text{O}$$

- Calculem els mols de la sal potàssica anhidra:

$$m(\text{producte anhidre}) = 35.712 - 34.71 = 0.859 \text{ g}$$

$$0.859 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{373.145 \text{ g}} = 0.002302 \text{ mols}$$

Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

- Dividint els mols d'aigua entre els de producte que tenim, obtenim les molècules d'aigua d'hidratació que té el complex:

$$\frac{0.0079377}{0.002302} = 3.4 \cong 3 \text{ molècules d'aigua}$$

Per tant, la fórmula molecular del complex és: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- Per a la mesura de la conductància, calculem primerament la massa que hem de pesar del producte per preparar 50 mL d'una dissolució 10^{-3}M :

$$10^{-3}\text{M} \times 0,05\text{L} \times 491,24271 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0.025 \text{ g}$$

Pesem exactament aquesta quantitat i en mesurar la conductància obtenim un valor de

$\Lambda = 429 \mu\text{S}/\text{cm}$ a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Calculem ara la conductància molar:

$$\Lambda_M = 10^3 \times \frac{\Lambda}{M} = \frac{\text{S}/\text{cm}}{\text{mol}/\text{L}} = \frac{\text{S}/\text{cm}}{\text{mol}/1000\text{cm}^3} = \frac{\text{S} \cdot 1000 \text{ cm}^3}{\text{cm} \cdot \text{mol}} = \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

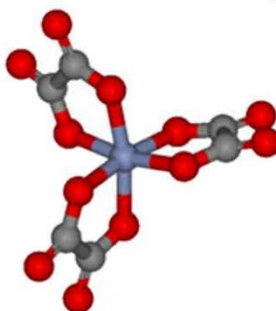
$$1\text{L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3$$

Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

$$\Lambda_M = 10^3 \times \frac{\Lambda}{M} = \frac{\text{S}/\text{cm}}{\text{mol}/\text{L}} = \frac{\text{S}/\text{cm}}{\text{mol}/1000\text{cm}^3} = \frac{\text{S} \cdot 1000 \text{ cm}^3}{\text{cm} \cdot \text{mol}} = \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

$$\Lambda_M = 10^3 \times \frac{429 \cdot 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}}{10^{-3} \text{ mol}/\text{L}} = 429 \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}} = 429 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aquest valor, una vegada consultada la taula dels intervals de conductivitat molar, pertany a un electròlit de tipus 3:1, que correspon a l'estructura proposada per al complex que conté un metall i tres lligands:

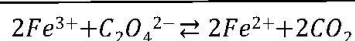
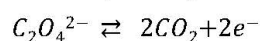
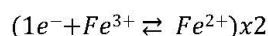


Complexos d'oxalat [$Fe(C_2O_4)(H_2O)_2$] i $K_3Fe(C_2O_4)_3$]

4. Què li passa a l'anió tris(oxalat)ferrat(III) quan s'exposa a la llum?
Escriuiu una reacció química que ho expliqueu.

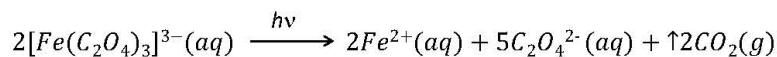
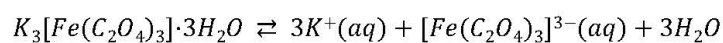


- Després de l'exposició a la llum UV, es forma un precipitat i observem l'aparició de bombolles en la dissolució.
- La llum UV provoca una reacció redox intramolecular. Es produeix la reducció fotoquímica del Fe(III) a Fe(II), l'oxalat s'oxida a diòxid de carboni.

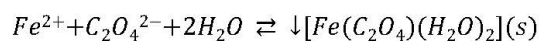


Complexos d'oxalat [$Fe(C_2O_4)(H_2O)_2$] i $K_3Fe(C_2O_4)_3$]

- El complex $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, que és iònic, és soluble en aigua i experimenta la reacció següent:



- Així, el Fe^{2+} es combina amb l'ió oxalat i l'aigua i dona lloc al complex de Fe(II) mitjançant la reacció de la síntesi A, i com que aquest és neutre, no és soluble en aigua i precipita:



Complexos d'oxalat [$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$] i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$



- En l'assaig següent també es pot comprovar la reacció redox intramolecular que té lloc en exposar una dissolució de tris(oxalat)ferrat(III) de potassi a la llum.
 - En dissolem una petita quantitat en dos tubs d'assaig. Recobrim un dels tubs d'alumini i el mantenim en la foscor; l'altre l'exposem a la llum.
- Després hi afegim una gota de dissolució de fenantrolina a cadascun dels tubs. El tub que s'exposa a la llum adquireix una coloració roja en afegir-li la fenantrolina, i en canvi, l'altre tub, només s'enfosqueix una mica. La reacció que ha tingut lloc en el tub exposat a la llum és la mateixa que en l'assaig anterior. El Fe(III) s'ha reduït a Fe(II), i reacciona amb la fenantrolina, ja que és un reactiu per a identificar l'estat d'oxidació +2 del ferro (assaig positiu).

Complexos d'oxalat [$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$] i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

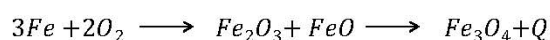
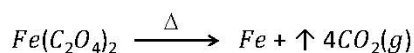
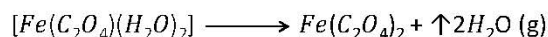
5. Escriviu i ajusteu la reacció química corresponent a la descomposició tèrmica de l'oxalat de ferro (II). Quins són els productes de la descomposició? Què li passa al residu de la descomposició quan es posa en contacte amb l'aire? Justifiqueu-ho.



En començar a escalfar-se, observem que el sòlid groc es torna marró, cada vegada més obscur. En contacte amb l'aire, observem unes quantes espurnes i, en apropar-li un imant, veiem que s'hi sent atret.

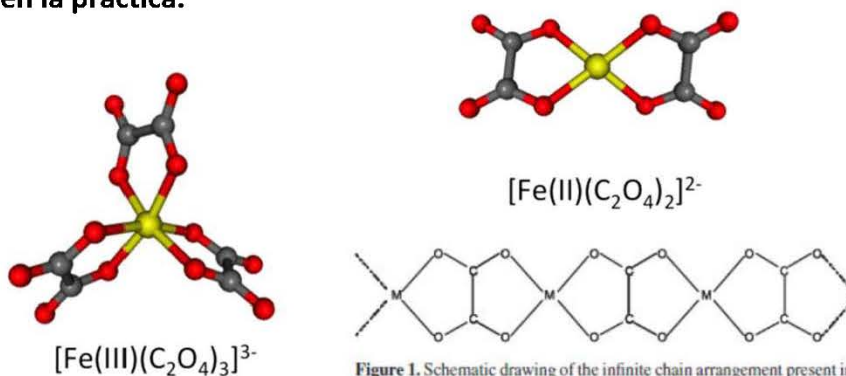
Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

En escalfar-se, el compost perd l'aigua de l'estructura. Si es continua escalfant, hi té lloc una reacció redox en què el Fe(II) es redueix a Fe(0) i l'oxalat s'oxida a diòxid de carboni. En entrar el Fe metàl·lic en contacte amb l'O₂ de l'aire, es forma l'òxid de Fe(II) i òxid de Fe(III). Aquests dos òxids es combinen i donen lloc al Fe₃O₄ a través d'una reacció exotèrmica, per això observem espurnes. La seqüència de reaccions és la següent:



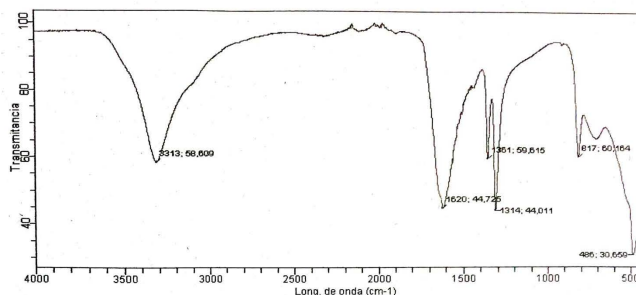
Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

6. En vista dels espectres IR registrats, quina conclusió es pot extraure de les formes de coordinació del lligand oxalat en els dos complexos de ferro aïllats? Proposeu estructures possibles per als dos compostos tenint en compte el conjunt de resultats obtinguts en la pràctica.



Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

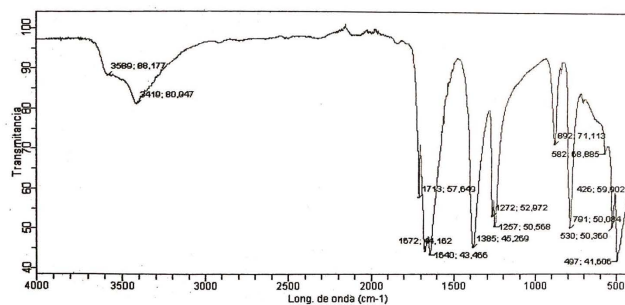
Espectre IR $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$



- 3.311 cm^{-1} : vibració de tensió (*stretching*) O-H (H_2O).
- 1.620, 1.361 i 1.314 cm^{-1} : vibració de tensió C-O.
- 817 cm^{-1} : vibració de flexió (*bending*) O-C-O i vibració de tensió C-C.
- 486 cm^{-1} : vibració de tensió Fe-O.

Complexos d'oxalat $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Espectre IR $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$



- 1.713, 1.672 i 1.640 cm^{-1} : vibració de tensió del carbonil C=O.
- 1.385 cm^{-1} : vibració de tensió C-O i vibració de tensió C-C.
- 1.272, 1.257 i 892 cm^{-1} : vibració de tensió C-O i vibració de flexió O-C=O.
- 791 cm^{-1} : vibració de flexió O-C=O i vibració de tensió Fe-O.
- 530 cm^{-1} : vibració de tensió Fe-O.
- 497 cm^{-1} : deformació de l'anell de flexió O-C=O .

Complexos d'oxalat [Fe(C₂O₄)(H₂O)₂] i K₃Fe(C₂O₄)₃]**Càlculs addicionals**

- Càlcul de la susceptibilitat magnètica

$$\chi_g = \frac{C \cdot L \cdot (R - R_0)}{10^9 \cdot m}$$

- L és la longitud de la mostra en centímetres.
- m és la massa de la mostra en grams.
- R és la lectura de l'indicador digital quan s'hi ha introduït el tub amb la mostra.
- R_0 és la lectura de l'indicador digital quan s'hi ha introduït el tub buit.
- C és la constant de calibratge (característica de cada balança).

$$C = 1.019/R_{ref} = 1.1259$$

Complexos d'oxalat [Fe(C₂O₄)(H₂O)₂] i K₃Fe(C₂O₄)₃]



**Absorció
d'oxigen per un
complex de Co(II)**

**Grup D1
Prof.: M. Teresa Albelda**

Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)

Qüestions addicionals

1. Calculeu el rendiment de la síntesi del H₂salen

Primer hem de veure quin és el reactiu limitant:

Aldehid salicílic $\rightarrow \rho = \frac{m}{V} = 1.164 \quad m = 1.164 \times 1.6 = 1.8624 \text{ g}$

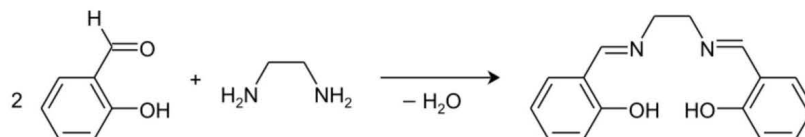
$$1.8624 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{122.12 \text{ g}} = 0,01525 \text{ mols d'aldehid salicílic}$$

Etilendiamina $\rightarrow \rho = \frac{m}{V} = 0.895 \quad m = 0.895 \times 0.5 = 0.4475 \text{ g}$

$$0.4475 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{60 \text{ g}} = 0,007458 \text{ mols d'etilendiamina}$$

- Segons la relació estequiomètrica, 1 mol d'etilendiamina reacciona amb 2 mols d'aldehid salicílic. 0,0075 mols d'etilendiamina requereixen 0,015 mols d'aldehid salicílic, que segons el que hem calculat, ocorre en un petit excés. Per tant, l'etilendiamina és el reactiu limitant.

Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)



$$0.007458 \text{ mol etilendiamina} \times \frac{1 \text{ mol } H_2\text{salen}}{1 \text{ mol etilendiamina}} \times \frac{268.31 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2\text{salen}} = 2.0011 \text{ g } H_2\text{salen}$$

$$(\%) \text{ Rendiment} = \frac{\text{massa real}}{\text{massa teòrica}} \times 100 = \frac{1.53 \text{ g}}{2.011 \text{ g}} \times 100 = 76\%$$



Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)

2. Calculeu el rendiment de la síntesi del [Co(salen)]



Primer esbrinem quin és el reactiu limitant:

$$H_2\text{salen} \quad \longrightarrow \quad 1.17 \text{ g } H_2\text{salen} \times \frac{1 \text{ mol } H_2\text{salen}}{268.31 \text{ g}} = 0.0044 \text{ mols } H_2\text{salen}$$

$$\text{Acetat de cobalt} \quad \longrightarrow \quad 1.09 \text{ g } \text{Co(OAc)}_2 \cdot 4H_2O \times \frac{1 \text{ mol } \text{Co(OAc)}_2}{248.93 \text{ g}} = 0.0044 \text{ mols } \text{Co(OAc)}_2$$

Per tant, ambdós reactius estan en relació estequiomètrica

Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)

$$0.0044 \text{ mol Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol [Co(salen)]}}{1 \text{ mol Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \times \frac{325.24 \text{ g}}{1 \text{ mol [Co(salen)]}} = 1.431 \text{ g [Co(salen)]}$$

$$\text{(\% Rendiment)} = \frac{\text{massa real}}{\text{massa teòrica}} \times 100 = \frac{1.27 \text{ g}}{1.431 \text{ g}} \times 100 = 88.8 \% = 89\%$$



Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)

3. Determineu el nombre de mols de O₂ absorbits per mol de [Co(salen)] en presència de DMSO. Quina és la relació Co:O₂?



$$V_1 = 7,0 \text{ mL}$$

$$V_2 = 3,2 \text{ mL}$$

$$V_{\text{O}_2} = V_1 - V_2 = 7,0 - 3,2 = 3,8 \text{ mL}$$



<https://www.jove.com/science-education/10430/synthesis-of-an-oxygen-carrying-cobalt-ii-complex>

Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)

- De primer, calculem els mols d'oxigen absorbits:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad n = \frac{1 \text{ atm} \times 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \times 294 \text{ K}} = \frac{3.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{24.108} = 0.000158 \text{ mol } O_2$$

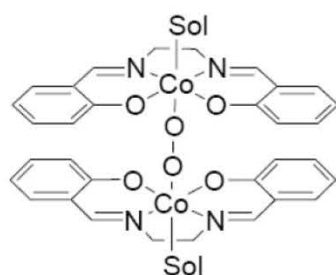
- Ara calculem els mols de [Co(salen)]:

$$0.1 \text{ g [Co(salen)]} \times \frac{1 \text{ mol [Co(salen)]}}{325.24 \text{ g}} = 0.000308 \text{ mol [Co(salen)]}$$

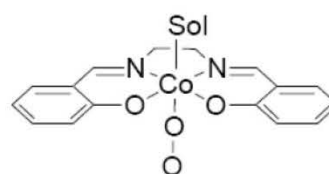
- Per acabar, calculem la relació de mols per a establir la relació Co:O₂:

$$\frac{n_{Co}}{n_{O_2}} = \frac{0.000308}{0.000158} = 1.95 \sim 2$$

Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)



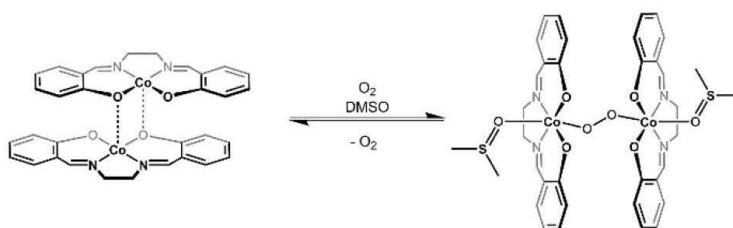
2:1 structure



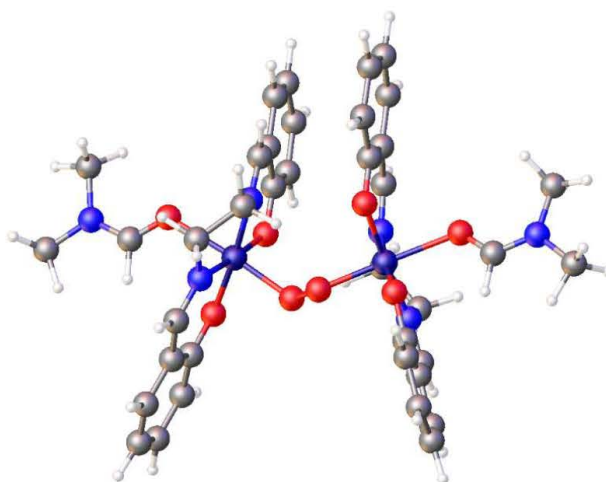
1:1 structure

Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)

4. D'acord amb el resultat anterior, escriviu la reacció d'obtenció de l'adducte format pel [Co(salen)], el DMSO i l'oxigen. Dibuixeu i escriviu l'estructura d'aquest adducte. Quin és l'estat d'oxidació del cobalt i de l'oxigen en l'adducte?



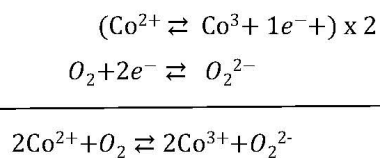
Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)



Estructura de $[\text{Co}(\text{salen})(\text{dmf})]_2\text{O}_2$

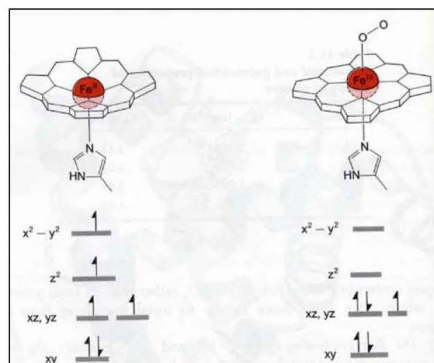
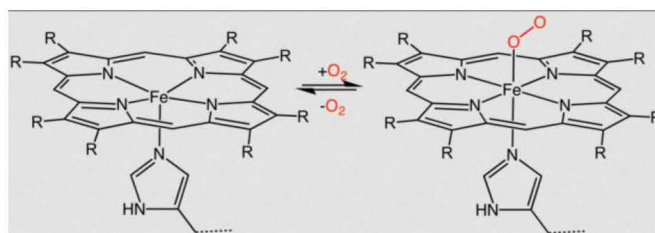
Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)

- [Co(salen)], salcomina, és un àcid de Lewis i un reductor.
- L'addició d'oxigen pot considerar-se una addició oxidativa.
- Per tant, considerem que ocorre la reacció redox següent:



En l'adducte format, cada àtom de cobalt té un estat d'oxidació +3 i cada oxigen de la molècula pont és un oxigen de tipus peròxid amb estat d'oxidació -1.

Absorció d'oxigen per un complex de Co(II)



PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI



Grup D1
Prof.: M. Teresa Albelda

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

El propòsit d'aquesta pràctica és efectuar la reacció d'acetilació del ferroccè utilitzant un catalitzador. Com que la reacció no és completa, la mescla de reacció s'ha de purificar mitjançant cromatografia de columna. L'oxidació del ferroccè dona lloc al catió ferroccini.

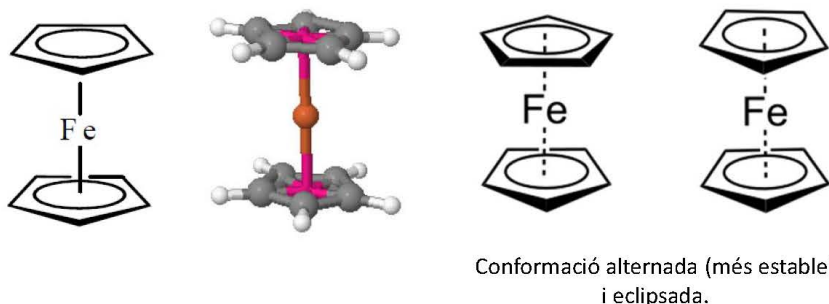
Objectius

1. Efectuar la reacció de síntesi d'acetilferrocè.
2. Usar la cromatografia de capa prima per al seguiment de la reacció.
3. Purificar l'acetilferrocè mitjançant cromatografia de columna.
4. Efectuar l'oxidació del ferroccè a catió ferroccini.

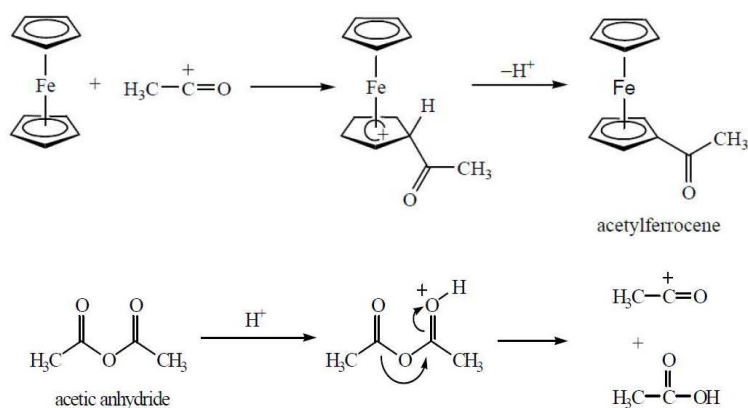
PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI

Introducció

L'estructura del compost organometàl·lic ferrocè està composta per dos anells plans de cinc membres de tipus sandvitx amb l'àtom de ferro al mig. Cada anell conté sis electrons deslocalitzats de tipus pi i amb una càrrega formal -1, mentre que el ferro es troba en estat d'oxidació +2. Amb una estructura plana i els sis electrons pi deslocalitzats en cada anell, el ferrocè és aromàtic i té propietats molt semblants al benzè i els derivats.

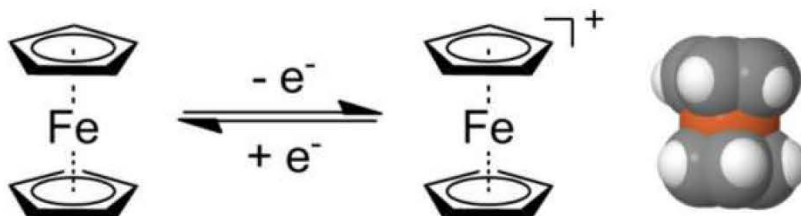


PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI



Per tant, el ferrocè no reacciona amb la majoria de reactius que sí que ho fan amb els alquens, és a dir, les reaccions pròpies del ciclopentadiè. En canvi, hi ha una reacció especial per als compostos aromàtics que sí que ocorre amb el ferrocè: la reacció d'acilació de Friedel i Crafts. L'acilació de Friedel i Crafts és un exemple de reacció de substitució aromàtica electrofílica. Aquesta reacció té lloc mitjançant el catió acil.

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI



Ferrocè
Color groc-taronja
 d^6 , Fe^{2+} , $18e^-$
Funcionalització
amb electròfils no
oxidants
Diamagnètic

Ferricini
Color blau-violaci
 d^5 , Fe^{3+} , $17e^-$
Pot aïllar-se com a sal
 BF_4^- , PF_6^-
Pot reaccionar amb nucleòfils
Paramagnètic

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI

Ferrocè



Ferricini

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

Procediment experimental

Síntesi d'acetilferrocè
 $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)$
 (En vitrina)



0,45 g de ferrocè
 + 9 mL d'anhidrid acètic

+ 6 gotes d'àcid fosfòric.

Cal controlar el transcurs de
 la reacció mitjançant
 cromatografia de capa prima
 (hexà: acetat d'etil 10:1) a
 temps 0, 25 i 45 minuts

Escalfem la mescla 45 min en bany d'aigua
 a 60°C-70°C (amb sonda).

Aboquem la mescla sobre 20 g de gel.

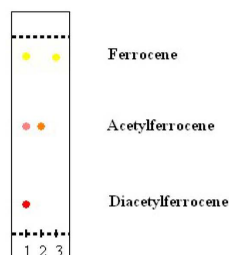
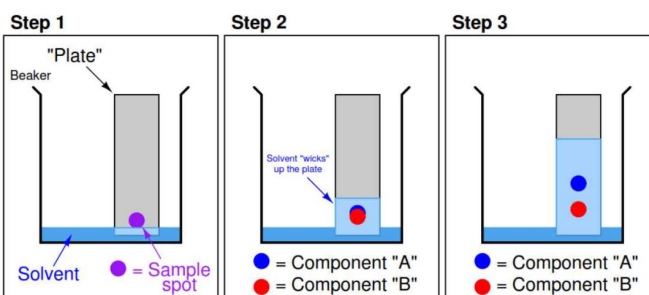
Neutralització amb NaOH 6M (aprox 15 mL)
 i NaHCO₃ en petites porcions.

Extracció amb (5 mL de cloroform) x 3.

Evaporació a sequedat.

https://www.youtube.com/watch?v=jks_lxQsqog

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

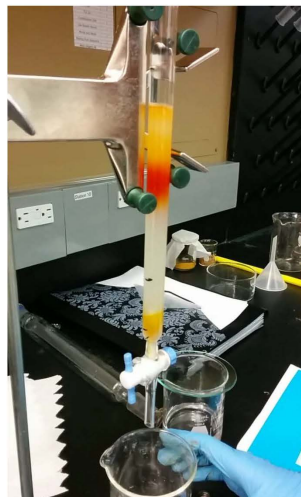


PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

Purificació d'acetilferrocè

(En vitrina)

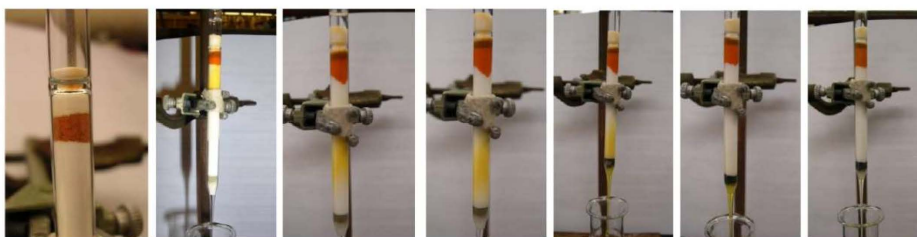
- Purificació del producte brut obtingut en l'aparat anterior mitjançant cromatografia de columna de gel de sílice utilitzant com a eluent una mescla d'hexà: acetat d'etil 10:1.
- Podem carregar la columna de dues maneres diferents que es mostren en el vídeo següent: https://www.youtube.com/watch?v=IXn0Mfp_gII
- Per tal de situar la mescla que volem separar, usem una pipeta de Pasteur. Vegeu el vídeo següent: <https://www.youtube.com/watch?v=LVOkvLPp1gA>
- En aquestes condicions, el ferrocè s'elueix en primer lloc i l'acetilferrocè ho fa més lentament, en segona posició.
- Recollim les fraccions dels dos compostos i fem que s'evaporen a sequedat usant el rotavapor.
- Pesada i càlcul del rendiment.



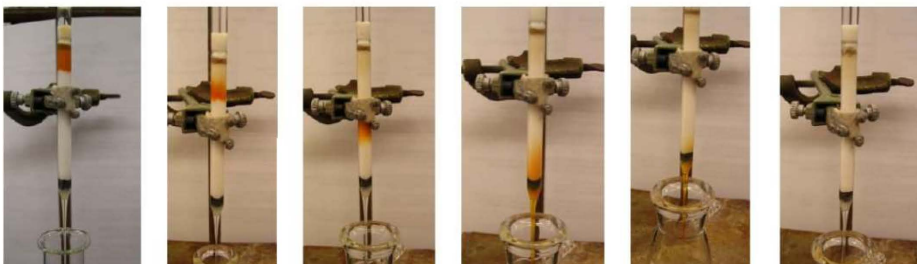
PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

Elució del ferrocè

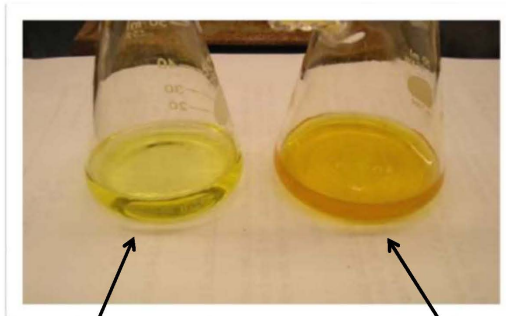
<https://www.youtube.com/watch?v=IENVkIBIW4>



Elució de l'acetilferrocè



PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI



Ferrocè en hexà

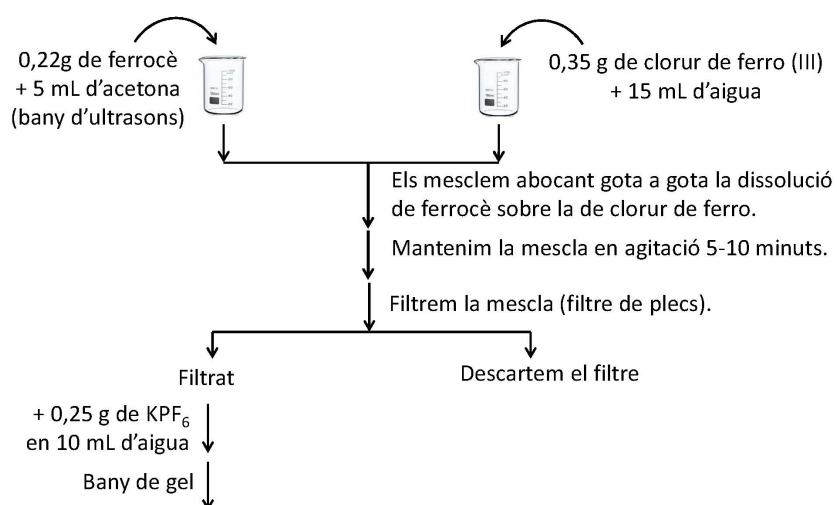
Acetilferrocè en hexà: acetat d'etil (10:1)

- Evaporació del disolvent en el rotavapor.
<https://www.youtube.com/watch?v=ag1wXNZkm1w>

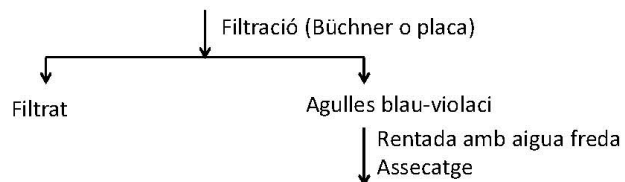


PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

Síntesi d'hexafluorofosfat de ferroceni



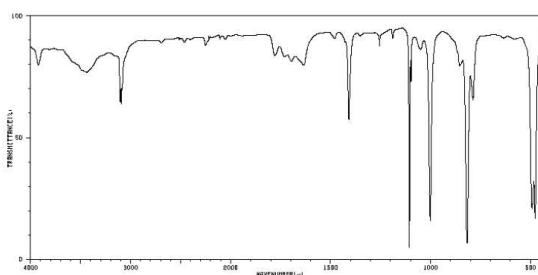
PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI



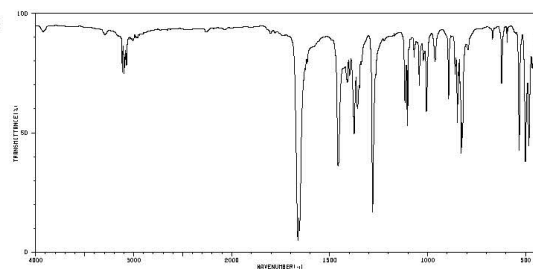
PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

Espectres IR

Espectre IR del ferrocè

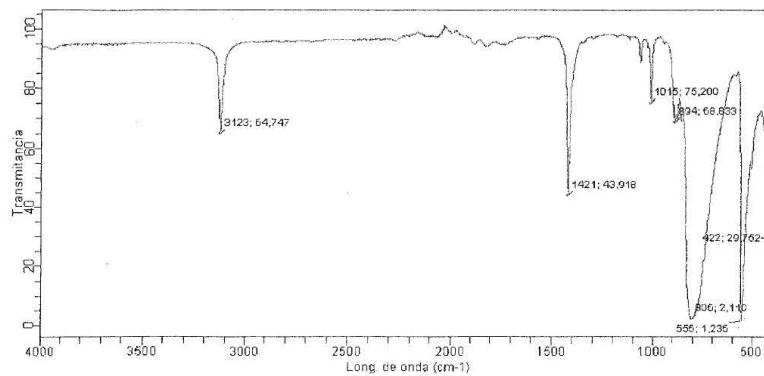


Espectre IR de l'acetilferrocè



PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

Espectre IR de l'hexafluorofosfat de ferricini



PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

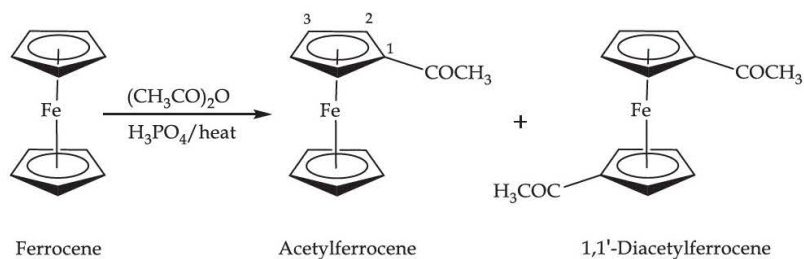


Grup DI
Prof.: M. Teresa Albelda

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

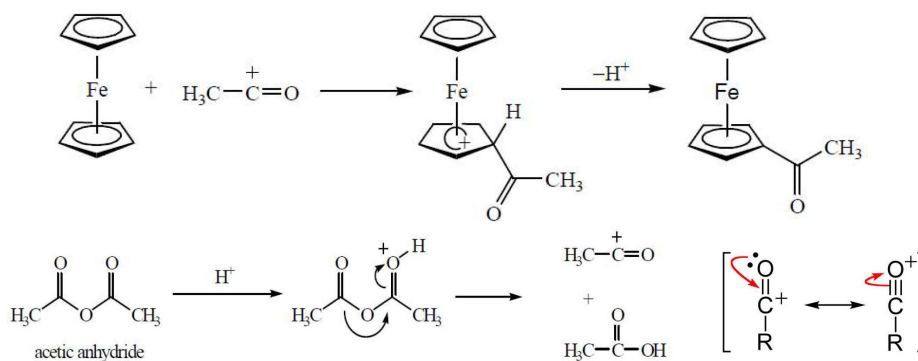
Qüestions addicionals

1. Escriviu l'equació de la reacció de l'acetilferrocè



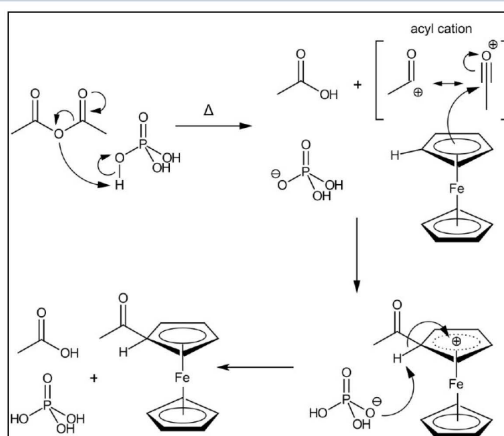
En aquesta reacció, el ferrocè reacciona amb l'anhídrid acètic i usa àcid fosfòric com a catalitzador. El producte obtingut funcionalitza un dels anells del ferrocè amb un grup acetil, però també pot obtenir-se el producte diacetilat, és a dir, el producte que conté dos grups acetil, un en cadascun dels anells.

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI



Aquesta reacció és una **reacció de Friedel i Crafts**. Es tracta de **reaccions** de substitució electrofílica aromàtica en les quals en un compost aromàtic un dels àtoms d'hidrogen és substituït per un grup alquil o acil. L'ió acil es forma mitjançant la reacció de l'anhídrid acètic amb l'àcid fosfòric.

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI



1. El primer pas de la reacció és la formació de l'electròfil. L'àcid fosfòric protona l'oxigen de l'anhídrid acètic i dona lloc a una espècie molt més reactiva (l'ió acil) i àcid acètic.

2. D'altra banda, el ferrocè conté dos anells aromàtics molt estables. No obstant això, quan l'escalfem, l'anell superior pot desplaçar-se i fer que els electrons estiguen més localitzats i la molècula de ferrocè actue com a nucleòfil. El ferrocè reacciona amb l'ió acil i forma un intermediari.

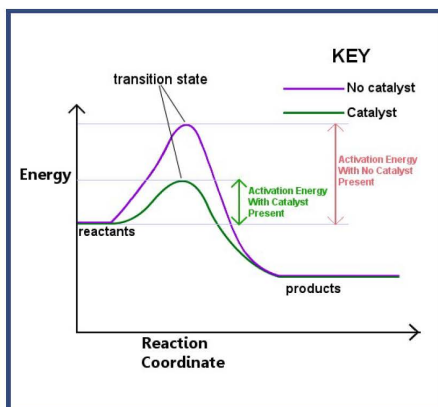
3. L'últim pas de la reacció consisteix en el restabliment de l'aromaticitat i la recuperació del catalitzador. La reacció es troba desplaçada cap a la formació de producte a causa de l'alta estabilitat que aporta l'aromaticitat.

4. Hi afegim NaOH al final de la reacció per tal de convertir l'excés d'anhídrid acètic i l'àcid acètic produït estequiomètricament durant el procés en acetat de sodi. També per a neutralitzar l'àcid fosfòric que hem fet servir de catalitzador.

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

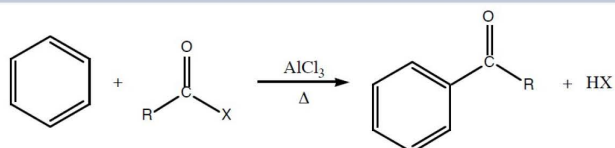
2. Quin és el paper que té el catalitzador? Proposeu una equació que ho mostre.

El paper del catalitzador sempre consisteix a augmentar la velocitat de reacció perquè disminueix l'energia d'activació.

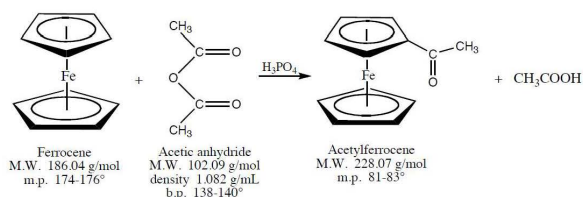


1. En aquest cas, el paper del catalitzador consisteix a protonar l'anhidrid acètic per a generar l'ió acil, l'electròfil de la reacció.
2. L'ió acil és un electròfil feble, ja que l'estructura ressonant amb la càrrega positiva sobre l'àtom de carboni és la minoritària. Per la qual cosa, sols reaccionarà amb sistemes aromàtics que presenten una elevada densitat electrònica. Rarament s'observa diacilació en el mateix anell.
3. D'altra banda, l'àcid fosfòric restableix l'aromaticitat del producte final desprotonant l'anell de ferrocè.

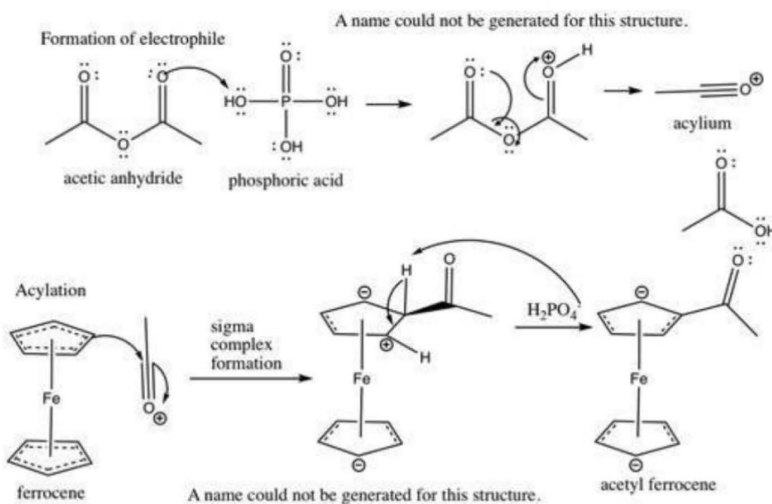
PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI



Aquesta seria l'equació general per a una acilació de Friedel i Crafts en què s'empra com a catalitzador un àcid de Lewis (AlCl_3). Perquè la reacció tinga lloc, cal que l'anell aromàtic siga molt ric en electrons i no posseïska grups electroatracients. En el cas del ferrocè, com que els dos anells de tipus ciclopentadienil presenten una gran densitat electrònica, aquest metal·locè és molt reactiu amb agents electrofílics, molt més encara que el mateix benzè, i això indica que té els electrons molt més disponibles. Per tant, mentre que l'acilació de Friedel i Crafts del benzè ocorre mitjançant l'ús de AlCl_3 com a catalitzador, el ferrocè pot ser acilat amb anhidrid acètic usant àcid fosfòric com a catalitzador en condicions més suaus.



PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

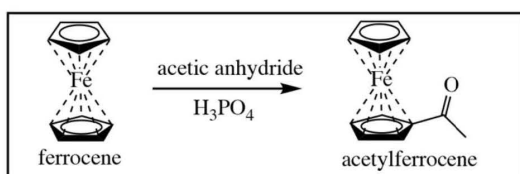


PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

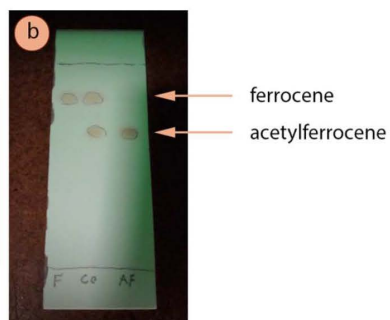
3. Quin compost s'elueix primer, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)]$ o $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$? Per què?

El compost que s'elueix en primer lloc és el menys polar de tots dos, és a dir, el ferrocè, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$. La funcionalització d'un dels anells amb un grup acetil serveix per a augmentar la polaritat de l'acetilferrocè, ja que aquest posseeix un grup carbonil que quedarà més retingut amb la fase estacionària que també és polar.

a



b



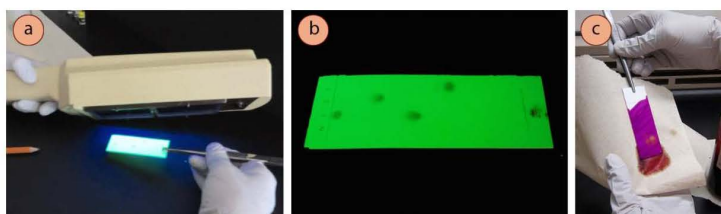
PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI

4. Com es pot establir la situació dels compostos eluïts en una placa cromatogràfica si són incoloros? Quins mètodes es poden aplicar per a detectar l'elució de compostos incoloros d'una columna cromatogràfica?

En el cas de la separació del ferroccè i acetilferrocè, la situació dels compostos, tant en la placa cromatogràfica com en la columna, es pot diferenciar gràcies a la distinta coloració que té cadascun. El ferroccè té color groc i l'acetilferrocè color taronja.

No obstant això, podem diferenciar la situació dels compostos en les plaques cromatogràfiques o columnes encara que no presenten coloració.

Alguns d'ells poden visualitzar-se amb la llum ultraviolada (la majoria de compostos aromàtics) o bé es poden emprar agents reveladors.



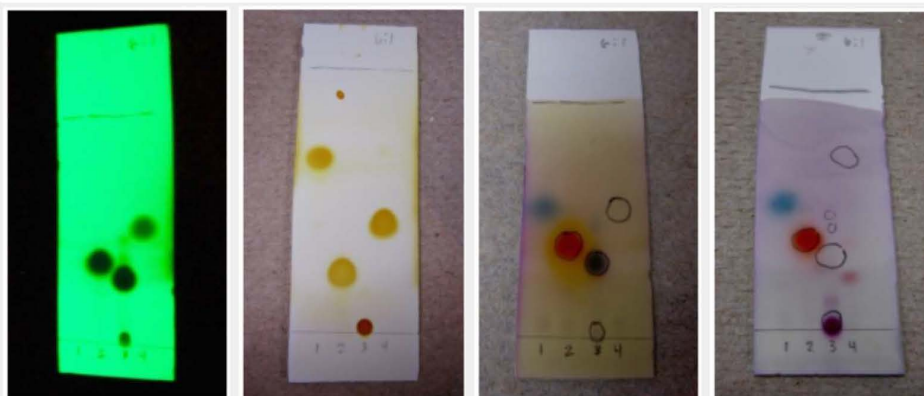
PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI

Llum ultraviolada
Aromàtics i
sistemes conjugats

Iodur
Reacciona
amb aromàtics

p-anisaldehyd
Aldehids,
cetones i alcohols

Vainil·lina
Aldehids,
cetones i alcohols



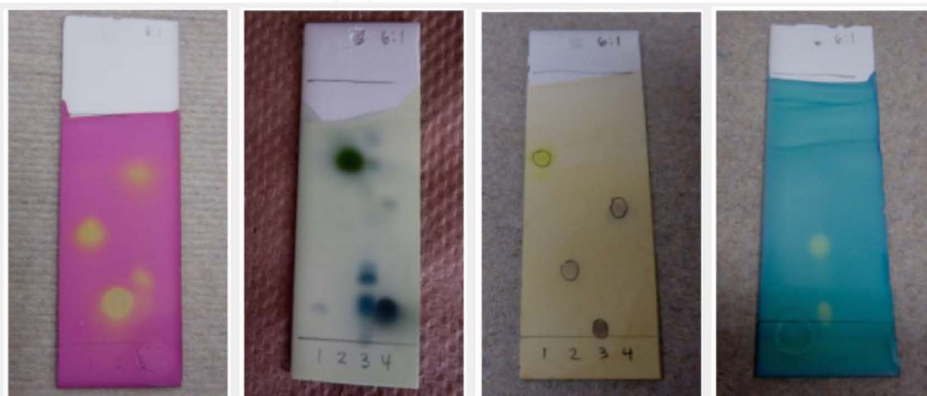
**PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI**

Permanganat
Alquens, alquins
i grups que poden
oxidar-se (aldehids i
alcohols)

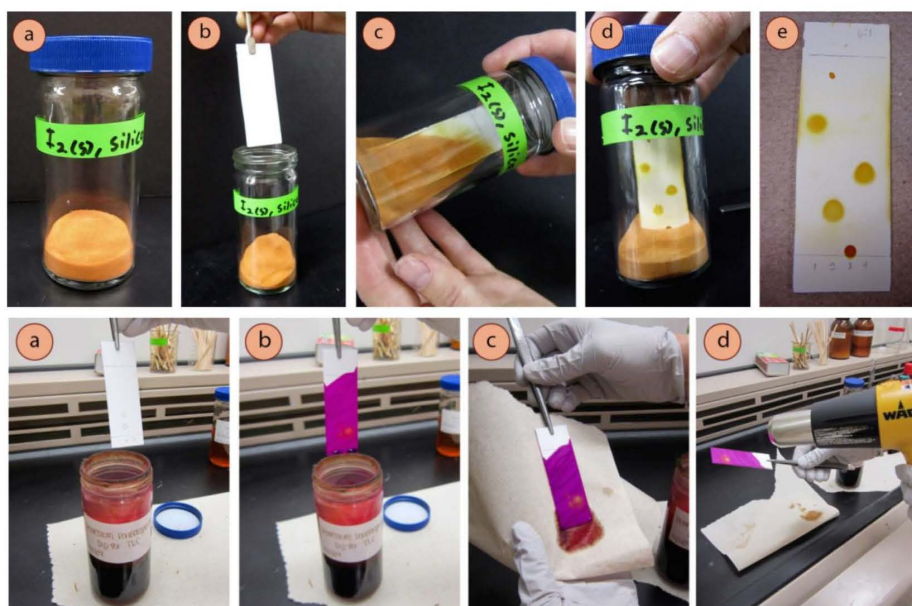
Àcid fosfomolibdic
Alcohols, fenols,
alquens i compostos
carbonílics

Clorur de ferro(III)
Fenols

Verd de bromocresol
Compostos àcids

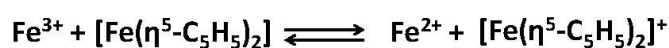
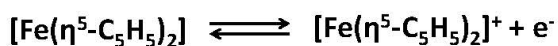
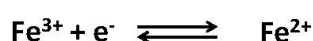
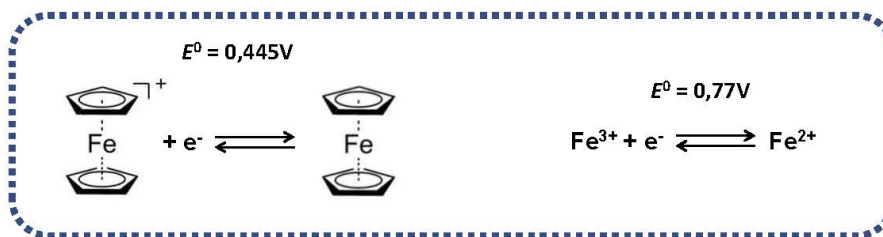


**PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI**



PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI

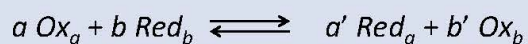
5. Escriviu l'equació de la reacció d'obtenció del ferricini.



$$E^0 = E_{ox} - E_{red} = 0,77 - 0,445 = 0,325 \text{ V}$$

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI

6. Calculeu-ne la constant d'equilibri. Es produirà quantitativament?



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$\Delta G < 0$ procés espontani

$$Q = \frac{[\text{Red}_a]^{a'} [\text{Ox}_b]^{b'}}{[\text{Ox}_a]^a [\text{Red}_b]^b}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

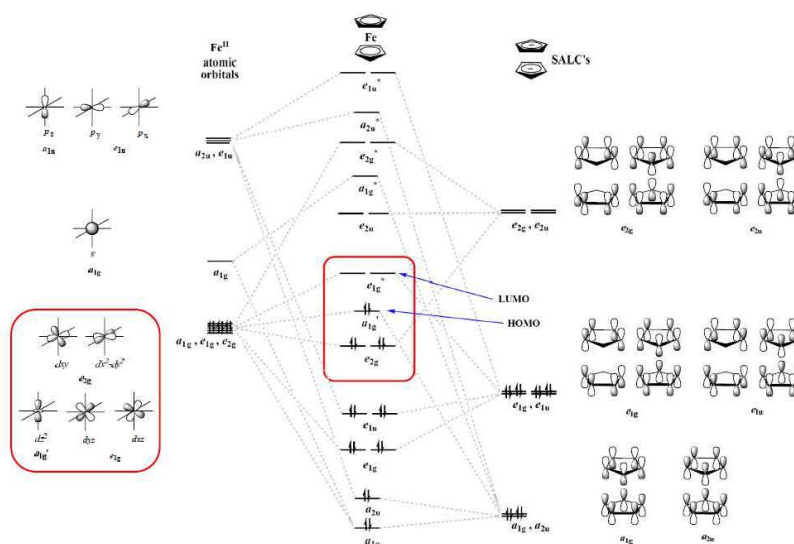
Equació de Nernst

En l'equilibri, $E = 0$ i $Q = K_{eq} \rightarrow \ln K_{eq} = \frac{v F E^0}{RT} \rightarrow \log K = \frac{n E^0}{0,059}$

$$K = 10^{5,5} < 10^7 \rightarrow \text{No és quantitativa}$$

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI

7. Com és la configuració electrònica dels dos complexos?

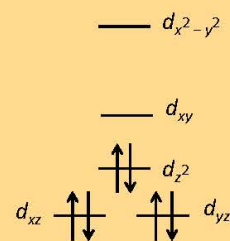


PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ.
SÍNTESI DEL FERRICINI

Ferrocè → geometria planoquadrada de baix espín

Fe²⁺, d⁶

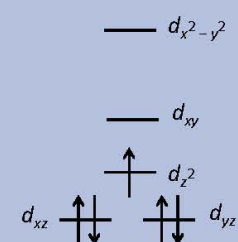
Diamagnètic



Ferricini → Geometria planoquadrada de baix espín

Fe³⁺, d⁵

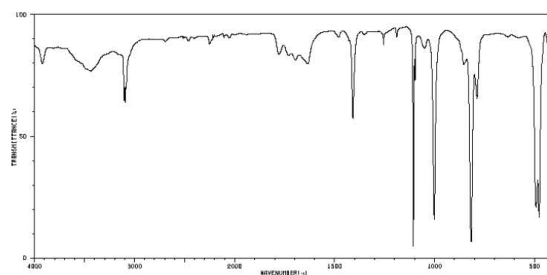
Paramagnètic, 1e⁻ desaparellat



PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

Informació addicional

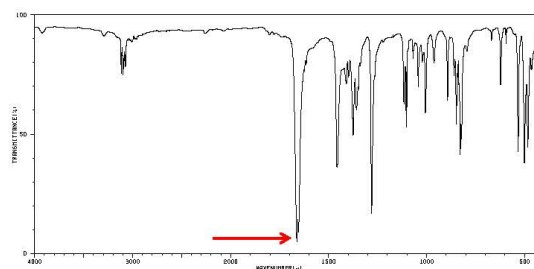
Espectre IR del ferrocè



- 3.000 cm^{-1} : vibració de tensió (*stretching*) C-H
- 1.500 cm^{-1} : vibració de tensió C=C
- 1.120 cm^{-1} : Moviment d'asimetria dels anells
- 1.005 cm^{-1} : vibració de flexió (*bending*) C-H (en el pla)
- 1.061 cm^{-1} : vibració simètrica de tensió N-O
- 475 cm^{-1} : vibració de tensió Fe-C
- 811 cm^{-1} : vibració de flexió C-H (fora del pla)

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

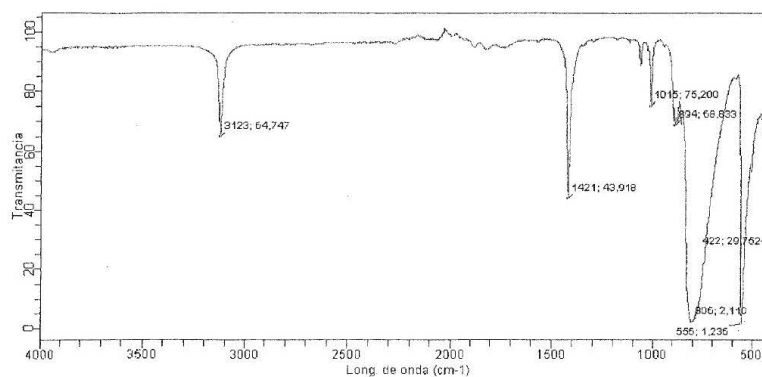
Espectre IR de l'acetilferrocè



- 3.100 cm^{-1} : vibració de tensió C-H
- 1.660 cm^{-1} : vibració de tensió C=O
- 1.457 i 1.378 cm^{-1} : moviment de rotació -CH₃
- 1.102 cm^{-1} : moviment d'asimetria dels anells
- 822 cm^{-1} : vibració de flexió C-H (fora del pla)
- 500 cm^{-1} : vibració de tensió Fe-C

PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

Espectre IR de l'hexafluorofosfat de ferricini



PREPARACIÓ I PURIFICACIÓ D'ACETILFERROCÈ. SÍNTESI DEL FERRICINI

- 3.123 cm⁻¹: vibració de tensió C-H
- 1.421 cm⁻¹: vibració de tensió C=C
- 806 cm⁻¹: vibració de flexió C-H (fora del pla)
- 556 cm⁻¹: vibració de tensió Fe-C
- 422 cm⁻¹: vibració de tensió P-F

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



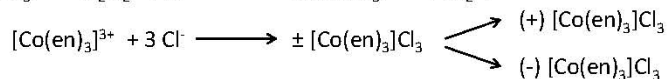
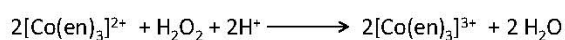
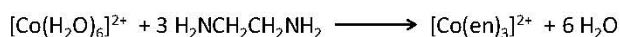
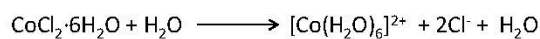
Grup D1
Prof.: M. Teresa Albelda

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Qüestions addicionals

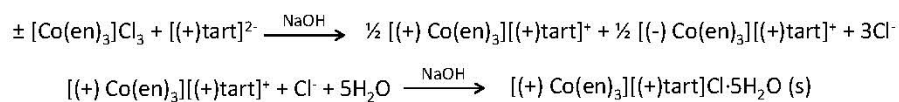
1. Escriviu i ajusteu les reaccions que tenen lloc en aquesta pràctica.

Síntesi A: $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

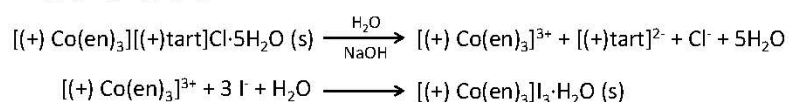


Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

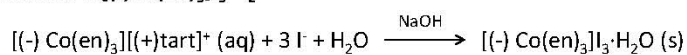
Síntesi B.2: $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Síntesi B.4: $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$



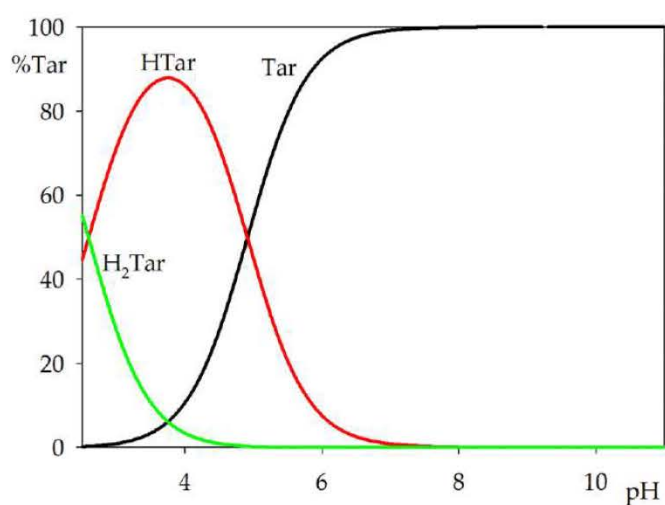
Síntesi B.4: $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$



Síntesi B.5: Racemització de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ o $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$



Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

2. Calculeu el rendiment dels productes aïllats i comenteu-ne els resultats.

Síntesi A: $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

$$9,05 \text{ g de } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{238 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3}{1 \text{ mol } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{345,5 \text{ g}}{1 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3} =$$

= 13,13 g és la massa de $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ que s'obtingria si el rendiment fora del 100%.

Si n'hem obtingut, per exemple, 11,49 g, el rendiment és:

$$\text{Rendiment} = \frac{11,49 \text{ g}}{13,13 \text{ g}} \times 100 = 87,5\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Síntesi B.2: $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$7,2 \text{ g } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \times \frac{1 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3}{345,5 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]}{2 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3} \times \frac{514,5 \text{ g}}{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]} =$$

= 5,36 g és la massa de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que s'obtingria amb un rendiment del 100%.

Si n'hem obtingut, per exemple, 3,0 g, el rendiment és:

$$\text{Rendiment} = \frac{3,0 \text{ g}}{5,36 \text{ g}} \times 100 = 56\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Síntesi B.4: $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$2,0 \text{ g } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]}{514,5 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]} \times$$

$$\times \frac{638 \text{ g}}{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2,48 \text{ g és la massa de } [(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ que s'obtidria si el rendiment fora del 100\%.$$

Si n'hem obtingut, per exemple, 2,3 g, el rendiment és:

$$\text{Rendiment} = \frac{2,3 \text{ g}}{2,48 \text{ g}} \times 100 = 92,7\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Síntesi B.4: $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$7,2 \text{ g } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \times \frac{1 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3}{345,5 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } [(-)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]}{2 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3} \times \frac{1 \text{ mol } [(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3}{1 \text{ mol } [(-)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]}$$

$$\times \frac{638 \text{ g}}{1 \text{ mol } [(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3} = 6,64 \text{ g és la massa de } [(-)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ que s'obtidria si el rendiment fora del 100\%.$$

Si n'hem obtingut, per exemple, 3,5 g, el rendiment és:

$$\text{Rendiment} = \frac{3,5 \text{ g}}{6,64 \text{ g}} \times 100 = 52,7\%$$

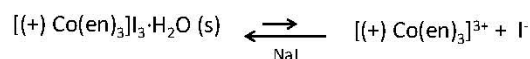
Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

3. Expliqueu el paper de la dissolució de iodur de sodi en la rentada dels enantiòmers $(+)\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $(-)\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

- L'addició de NaI dificulta la dissolució del sòlid.
- La precipitació és afavorida per l'efecte de l'ió comú.

L'afegiment d'un ió comú disminueix la solubilitat del sòlid, ja que la reacció es desplaça cap a l'esquerra a fi d'alleujar la tensió del producte en excés. Afegir un ió comú a una reacció de dissociació causa un desplaçament de l'equilibri cap a l'esquerra, cap als reactius, i provoca precipitació.

<https://study.com/academy/lesson/the-common-ion-effect-and-selective-precipitation.html>



- Elimina l'anió tartrat i forma una sal, tartrat de sodi, que és soluble en aigua.

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

4. Si $[\alpha]_D$ de l'enantiòmer $(+)\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ pur es $+89^\circ$, quin percentatge de la seua mostra és realment aquest enantiòmer? Supposeu que l'única impuresa és $(-)\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Feu el mateix per a l'altre enantiòmer. Apliqueu aquestes dades al càlcul dels rendiments obtinguts per a cada enantiòmer sintetitzat.

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

- a) El primer pas és calcular la magnitud de rotació, la rotació específica a partir de les dades obtingudes del polarímetre.

| | | | |
|--------------------|--------|-------------|--------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 0,34 g | Temperatura | 21,8°C |
| Mesures α | 1.126 | 1.140 | 1.130 |
| α (mitjana) | 1.132 | | |

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{1.132}{1 \cdot \frac{0.34}{25}} = \frac{1.132}{0.0136} = 83.23^{\circ}$$

Rotació específica corregida per a la temperatura:

$$\begin{aligned} [\alpha]_{\lambda}^{20} &= [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)] \\ &= 83.23 \cdot [1 + 0.0001 (21.8 - 20)] \\ &= 83.23 \cdot 1.00018 = 83.24^{\circ} \end{aligned}$$

b) Després calculem el percentatge de puresa òptica (X) del complex:

$$X = \frac{[\alpha]_{\lambda} \text{ mesurat}}{[\alpha]_{\lambda} \text{ estàndar}} \times 100 = \frac{83.24^{\circ}}{89^{\circ}} = 93.5\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

c) A continuació calculem el percentatge d'enantiòmer:

$$\% \text{ enantiòmer} = x + \frac{(100 - x)}{2} = 93.5 + \frac{(100 - 93.5)}{2} = 93.5 + 3.25 = 96.8 \%$$

d) Per acabar, recalculem el rendiment de la reacció:

El rendiment calculat prèviament per a la síntesi de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és del 92,7% si suposem el 100% de puresa enantiomèrica. Amb el 96,8% de puresa enantiomèrica, el rendiment de la reacció és:

$$\text{Rendiment} = 92.7 \cdot \frac{96.8}{100} = 89.7\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
 $[(-)\text{Co}(\text{en})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | | | |
|--------------------|--------|-------------|-------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 0,31 g | Temperatura | 22°C |
| α (mitjana) | -0,518 | | |

$$a) \quad [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{-0.518}{1 \cdot \frac{0.31}{25}} = -41.77^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)]$$

$$= -41.77 \cdot [1 + 0.0001 (22 - 20)] = -41.8^{\circ}$$

$$b) \quad X = \frac{[\alpha]_{\lambda} \text{ mesurat}}{[\alpha]_{\lambda} \text{ estàndar}} \times 100 = \frac{-41.8^{\circ}}{-89^{\circ}} = 47\%$$

$$c) \quad \% \text{ enantiòmer} = 47 + \frac{(100 - 47)}{2} = 47 + 26.5 = 73.5 \%$$

$$d) \quad \text{Rendiment} = 52.7 \cdot \frac{73.5}{100} = 38.7\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
 $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

| | | | |
|--------------------|--------|-------------|--------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 0,17 g | Temperatura | 21,8°C |
| α (mitjana) | 0,601 | | |

$$a) \quad [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{0.601}{1 \cdot \frac{0.17}{25}} = 88.4^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)]$$

$$= 88.4 \cdot [1 + 0.0001 (21.8 - 20)] = 88.42^{\circ}$$

$$b) \quad X = \frac{[\alpha]_{\lambda} \text{ mesurat}}{[\alpha]_{\lambda} \text{ estàndar}} \times 100 = \frac{88.42^{\circ}}{102^{\circ}} = 86.7\%$$

$$c) \quad \% \text{ enantiòmer} = 86.7 + \frac{(100 - 86.7)}{2} = 86.7 + 6.65 = 93.35 \%$$

$$d) \quad \text{Rendiment} = 56 \cdot \frac{93.35}{100} = 52.3 \%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Mescla racèmica

| | | | |
|--------------------|--------|-------------|-------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 0,22 g | Temperatura | 23°C |
| α (mitjana) | 0,078 | | |

$$a) \quad [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{0.078}{1 \cdot \frac{0.22}{25}} = 8.86^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)]$$

$$= 8.86 \cdot [1 + 0.0001 (23 - 20)] = 8.86^{\circ}$$

$$b) \quad X = \frac{[\alpha]_{\lambda} \text{ mesurat}}{[\alpha]_{\lambda} \text{ estàndar}} \times 100 = \frac{8.86^{\circ}}{89^{\circ}} = 9.96 \%$$

$$c) \quad \% \text{ enantiòmer} = 9.96 + \frac{(100 - 9.96)}{2} = 9.96 + 45.02 = 54.98 \%$$

d) S'ha obtingut un percentatge més gran (55%) de l'enantiòmer positiu en la mescla racèmica. Aquesta és la raó per la qual no s'ha obtingut $[\alpha]_D = 0$.

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Càlculs addicionals

(+) àcid tartàric

| | | | |
|--------------------|---------|-------------------|--------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 5.035 g | Temperatura | 20,6°C |
| α mesures | 2.561 | 2.560 | 2.564 |
| α (mitjana) | 2.562 | $[\alpha]^{20}_D$ | +12,4 |

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{2.562}{1 \cdot \frac{5.035}{25}} = 12.73^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)]$$

$$= 12.73 \cdot [1 + 0.0001 (20.6 - 20)]$$

$$= 12.73^{\circ}$$



Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



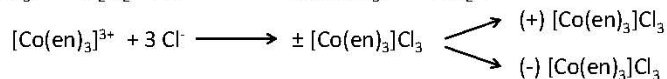
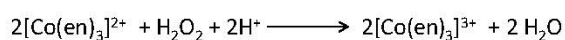
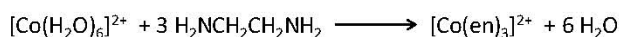
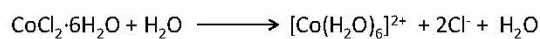
Grup D1
Prof.: M. Teresa Albelda

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Qüestions addicionals

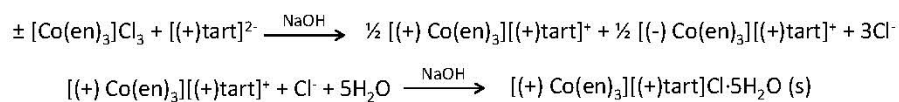
1. Escriviu i ajusteu les reaccions que tenen lloc en aquesta pràctica.

Síntesi A: $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

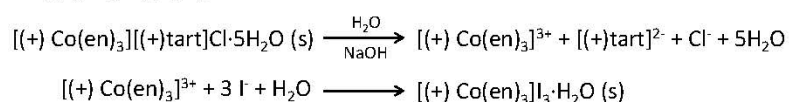


Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

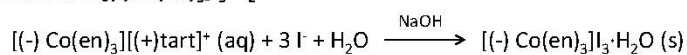
Síntesi B.2: $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Síntesi B.4: $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$



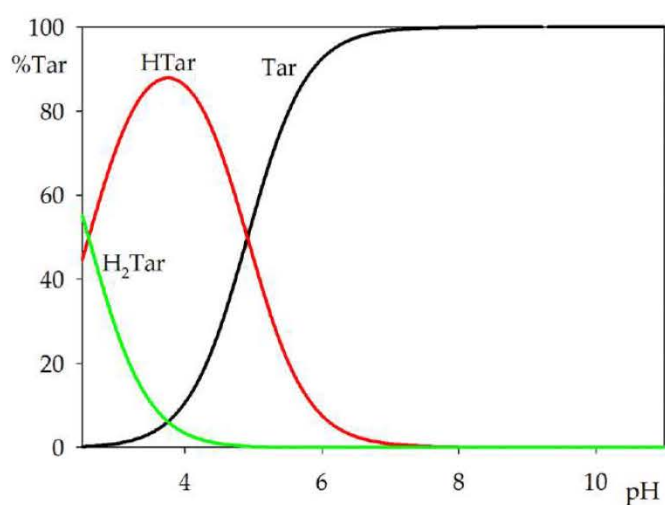
Síntesi B.4: $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$



Síntesi B.5: Racemització de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ o $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$



Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

2. Calculeu el rendiment dels productes aïllats i comenteu-ne els resultats.

Síntesi A: $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

$$9,05 \text{ g de } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{238 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3}{1 \text{ mol } \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{345,5 \text{ g}}{1 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3} =$$

= 13,13 g és la massa de $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ que s'obtingria si el rendiment fora del 100%.

Si n'hem obtingut, per exemple, 11,49 g, el rendiment és:

$$\text{Rendiment} = \frac{11,49 \text{ g}}{13,13 \text{ g}} \times 100 = 87,5\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Síntesi B.2: $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$7,2 \text{ g } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \times \frac{1 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3}{345,5 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]}{2 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3} \times \frac{514,5 \text{ g}}{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]} =$$

= 5,36 g és la massa de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que s'obtingria amb un rendiment del 100%.

Si n'hem obtingut, per exemple, 3,0 g, el rendiment és:

$$\text{Rendiment} = \frac{3,0 \text{ g}}{5,36 \text{ g}} \times 100 = 56\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Síntesi B.4: $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$2,0 \text{ g } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]}{514,5 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]} \times \frac{638 \text{ g}}{1 \text{ mol } [(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2,48 \text{ g}$$

és la massa de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que s'obtingria si el rendiment fora del 100%.

Si n'hem obtingut, per exemple, 2,3 g, el rendiment és:

$$\text{Rendiment} = \frac{2,3 \text{ g}}{2,48 \text{ g}} \times 100 = 92,7\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Síntesi B.4: $[(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$7,2 \text{ g } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \times \frac{1 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3}{345,5 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol } [(-)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]}{2 \text{ mol } [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3} \times \frac{1 \text{ mol } [(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3}{1 \text{ mol } [(-)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]} \times \frac{638 \text{ g}}{1 \text{ mol } [(-)\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3} = 6,64 \text{ g}$$

és la massa de $[(-)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que s'obtingria si el rendiment fora del 100%.

Si n'hem obtingut, per exemple, 3,5 g, el rendiment és:

$$\text{Rendiment} = \frac{3,5 \text{ g}}{6,64 \text{ g}} \times 100 = 52,7\%$$

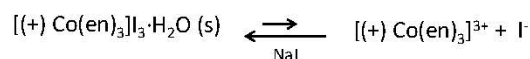
Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

3. Expliqueu el paper de la dissolució de iodur de sodi en la rentada dels enantiòmers $(+)\text{[Co}(\text{en})_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $(-)\text{[Co}(\text{en})_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

- L'addició de NaI dificulta la dissolució del sòlid.
- La precipitació és afavorida per l'efecte de l'ió comú.

L'afegiment d'un ió comú disminueix la solubilitat del sòlid, ja que la reacció es desplaça cap a l'esquerra a fi d'alleujar la tensió del producte en excés. Afegir un ió comú a una reacció de dissociació causa un desplaçament de l'equilibri cap a l'esquerra, cap als reactius, i provoca precipitació.

<https://study.com/academy/lesson/the-common-ion-effect-and-selective-precipitation.html>



- Elimina l'anió tartrat i forma una sal, tartrat de sodi, que és soluble en aigua.

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

4. Si $[\alpha]_D$ de l'enantiòmer $(+)\text{[Co}(\text{en})_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ pur es $+89^\circ$, quin percentatge de la seua mostra és realment aquest enantiòmer? Supposeu que l'única impuresa és $(-)\text{[Co}(\text{en})_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Feu el mateix per a l'altre enantiòmer. Apliqueu aquestes dades al càlcul dels rendiments obtinguts per a cada enantiòmer sintetitzat.

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

- a) El primer pas és calcular la magnitud de rotació, la rotació específica a partir de les dades obtingudes del polarímetre.

| | | | |
|--------------------|--------|-------------|--------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 0,34 g | Temperatura | 21,8°C |
| Mesures α | 1.126 | 1.140 | 1.130 |
| α (mitjana) | 1.132 | | |

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{1.132}{1 \cdot \frac{0.34}{25}} = \frac{1.132}{0.0136} = 83.23^{\circ}$$

Rotació específica corregida per a la temperatura:

$$\begin{aligned} [\alpha]_{\lambda}^{20} &= [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)] \\ &= 83.23 \cdot [1 + 0.0001 (21.8 - 20)] \\ &= 83.23 \cdot 1.00018 = 83.24^{\circ} \end{aligned}$$

b) Després calculem el percentatge de puresa òptica (X) del complex:

$$X = \frac{[\alpha]_{\lambda} \text{ mesurat}}{[\alpha]_{\lambda} \text{ estàndar}} \times 100 = \frac{83.24^{\circ}}{89^{\circ}} = 93.5\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

c) A continuació calculem el percentatge d'enantiòmer:

$$\% \text{ enantiòmer} = x + \frac{(100 - x)}{2} = 93.5 + \frac{(100 - 93.5)}{2} = 93.5 + 3.25 = 96.8 \%$$

d) Per acabar, recalculem el rendiment de la reacció:

El rendiment calculat prèviament per a la síntesi de $[(+)\text{Co}(\text{en})_3]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és del 92,7% si suposem el 100% de puresa enantiomèrica. Amb el 96,8% de puresa enantiomèrica, el rendiment de la reacció és:

$$\text{Rendiment} = 92.7 \cdot \frac{96.8}{100} = 89.7\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
 $[(-)\text{Co}(\text{en})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | | | |
|--------------------|--------|-------------|-------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 0,31 g | Temperatura | 22°C |
| α (mitjana) | -0,518 | | |

$$a) \quad [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{-0.518}{1 \cdot \frac{0.31}{25}} = -41.77^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)]$$

$$= -41.77 \cdot [1 + 0.0001 (22 - 20)] = -41.8^{\circ}$$

$$b) \quad X = \frac{[\alpha]_{\lambda} \text{ mesurat}}{[\alpha]_{\lambda} \text{ estàndar}} \times 100 = \frac{-41.8^{\circ}}{-89^{\circ}} = 47\%$$

$$c) \quad \% \text{ enantiòmer} = 47 + \frac{(100 - 47)}{2} = 47 + 26.5 = 73.5 \%$$

$$d) \quad \text{Rendiment} = 52.7 \cdot \frac{73.5}{100} = 38.7\%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
 $[(+)\text{Co}(\text{en})_3][(+)\text{tart}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

| | | | |
|--------------------|--------|-------------|--------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 0,17 g | Temperatura | 21,8°C |
| α (mitjana) | 0,601 | | |

$$a) \quad [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{0.601}{1 \cdot \frac{0.17}{25}} = 88.4^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)]$$

$$= 88.4 \cdot [1 + 0.0001 (21.8 - 20)] = 88.42^{\circ}$$

$$b) \quad X = \frac{[\alpha]_{\lambda} \text{ mesurat}}{[\alpha]_{\lambda} \text{ estàndar}} \times 100 = \frac{88.42^{\circ}}{102^{\circ}} = 86.7\%$$

$$c) \quad \% \text{ enantiòmer} = 86.7 + \frac{(100 - 86.7)}{2} = 86.7 + 6.65 = 93.35 \%$$

$$d) \quad \text{Rendiment} = 56 \cdot \frac{93.35}{100} = 52.3 \%$$

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Mescla racèmica

| | | | |
|--------------------|--------|-------------|-------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 0,22 g | Temperatura | 23°C |
| α (mitjana) | 0,078 | | |

$$a) \quad [\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{0.078}{1 \cdot \frac{0.22}{25}} = 8.86^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)]$$

$$= 8.86 \cdot [1 + 0.0001 (23 - 20)] = 8.86^{\circ}$$

$$b) \quad X = \frac{[\alpha]_{\lambda} \text{ mesurat}}{[\alpha]_{\lambda} \text{ estàndar}} \times 100 = \frac{8.86^{\circ}}{89^{\circ}} = 9.96 \%$$

$$c) \quad \% \text{ enantiòmer} = 9.96 + \frac{(100 - 9.96)}{2} = 9.96 + 45.02 = 54.98 \%$$

d) S'ha obtingut un percentatge més gran (55%) de l'enantiòmer positiu en la mescla racèmica. Aquesta és la raó per la qual no s'ha obtingut $[\alpha]_D = 0$.

Preparació i resolució dels enantiòmers del catió $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Càlculs addicionals

(+) àcid tartàric

| | | | |
|--------------------|---------|-------------------|--------|
| Longitud de pas | 1 dm | Volum | 25 mL |
| m (g) | 5.035 g | Temperatura | 20,6°C |
| α mesures | 2.561 | 2.560 | 2.564 |
| α (mitjana) | 2.562 | $[\alpha]^{20}_D$ | +12,4 |

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} = \frac{2.562}{1 \cdot \frac{5.035}{25}} = 12.73^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot [1 + 0.0001 (T - 20)]$$

$$= 12.73 \cdot [1 + 0.0001 (20.6 - 20)]$$

$$= 12.73^{\circ}$$



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)



Grup DI
Prof.: M. Teresa Albelda

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

L'objectiu d'aquesta pràctica és estudiar la química de coordinació del Co (III) a través de la síntesi de quatre complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ i $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

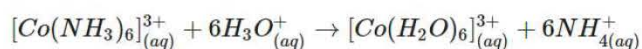
Objectius

1. Explorar la reactivitat dels complexos de Co(III) en comparació dels complexos de Co(II).
2. Investigar la isomeria d'enllaç nitro- i nitrito- per a completar l'esfera de coordinació en el complex pentaammincobalt(III).

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

Qüestions prèvies**1. Per què en el mètode general de síntesi d'un complex de Co(III), es parteix d'una sal de Co(II)?**

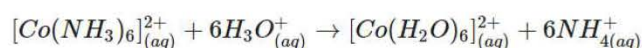
Perquè els composts de coordinació de Co(III) experimenten reaccions d'intercanvi de lligand amb velocitats molt lentes si les comparem amb les de complexos d'altres ions metàl·lics de transició, ja que l'energia d'activació per a les reaccions de substitució de lligand són molt elevades. Aquesta és la raó per la qual els complexos de Co (III) es consideren inerts i, per tant, compostos cinèticament estables.



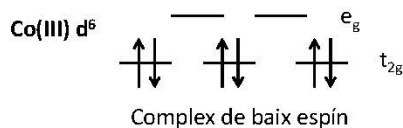
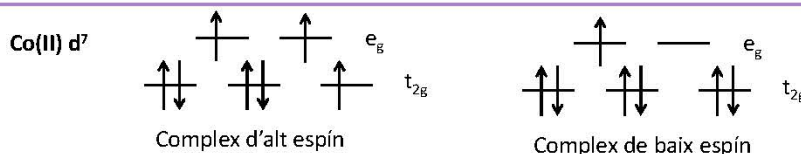
Aquesta reacció de substitució de lligand té una constant d'equilibri de 10^{64} . És una constant elevada que suggereix que l'ió $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ és termodinàmicament inestable. Però encara que la reacció és afavorida termodinàmicament, ocorre a una velocitat de reacció molt lenta; per això podem considerar que el complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ és inert.

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

Per contra,



Aquesta reacció es completa en uns pocs segons. El complex $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ és termodinàmicament inestable i, a més, és làbil. El complex de Co(III) és inert mentre que el làbil té Co(II). Els dos amminocomplexos són octaèdrics i, en el cas de Co(III), és un ió d^6 on els nivells t_{2g} estan complets. Co(II), per contra, és un ió d^7 on els orbitals e_g estan parcialment ocupats.



L'energia d'estabilització de camp cristal·lí és molt elevada per als complexos d^6 de baix espín, i això fa que hi haja una gran quantitat de complexos Co(III). Aquests complexos de Co(III) molt estabilitzats són considerats inerts.

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

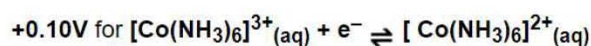
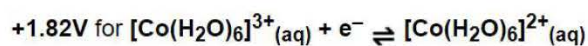
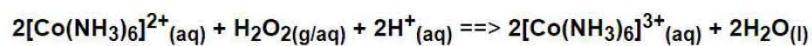
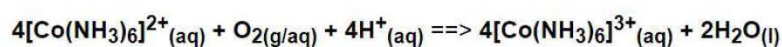
2. Es pot oxidar Co^{2+} (aq.) amb aigua oxigenada?

Si tenim en compte el potencial estàndard de cadascuna de les reaccions:

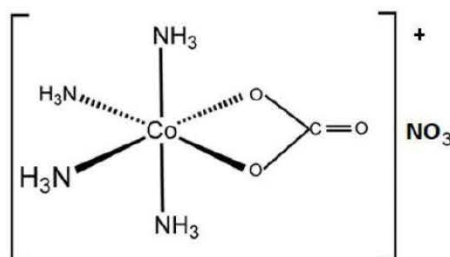
$$E^0 (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82\text{V}$$

$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77\text{V}$$

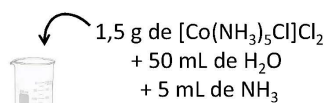
El peròxid d'hidrogen no pot oxidar el Co^{2+} a Co^{3+} . Però en aquest cas considerem l'oxidació d'un amminocomplex de Co(II) . Quan el peròxid d'hidrogen s'addiciona a una dissolució de cobalt(II), té lloc una reacció d'oxidació que dona lloc a un complex de cobalt(III). També l'oxidació a l'aire dona lloc al complex catiònic hexaamincobalt(III).



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

3. Com es coordina l'anió carbonat amb l'ió metàl·lic?

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

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

↓ Escalfament per a dissoldre la mescla.

↓ Filtració en filtre de plecs si hi ha turbidesa.

↓ Filtrat

↓ Rebutgem el paper de filtre

Refredem el filtrat a 10°C

↓

Hi afegim HCl 2 M fins a un pH = 6,5

↓ Mantenim la dissolució en gel

Hi afegim 1,5 g de NaNO_2

↓

+ 1,5 mL de HCl 6 M

↓

Refredament en bany de gel

↓

30 min

↓

Filtració (placa)

↓ Filtració (placa)

↓ Filtrat

↓ Sòlid taronja

↓ Rentada amb aigua freda i etanol.

↓ Assecatge.


Color de la
dissolució
durant el
procediment
sintètic



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

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

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


 1,5 g de $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
 + 20 de mL H_2O (calenta)
 + 6-7 gotes de NH_3


↓ Cobriment amb vidre de rellotge.
 ↓ Escalfem la mescla fins al canvi de color.
 ↓ Refredem la mescla en bany de gel.
 ↓ Hi afegim 10 mL de HCl conc.
 ↓ Deixem que la dissolució cristal·litze i la
 filtrem (Büchner).

Sòlid groc

↓ Rentada amb etanol

↓ Assecatge

Filtrat

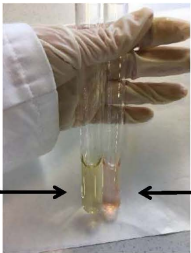


Cristalls $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

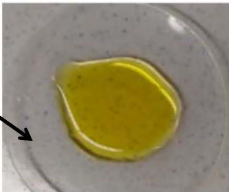
Interconversió d'isòmers

Dissolució de nitritocomplex
escalfada en
bany d'aigua

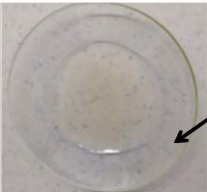


Dissolució de nitritocomplex

Dissolució de nitrocomplex



Dissolució de nitrocomplex +
HCl 4M +
irradiació amb
llum ultraviolada



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)



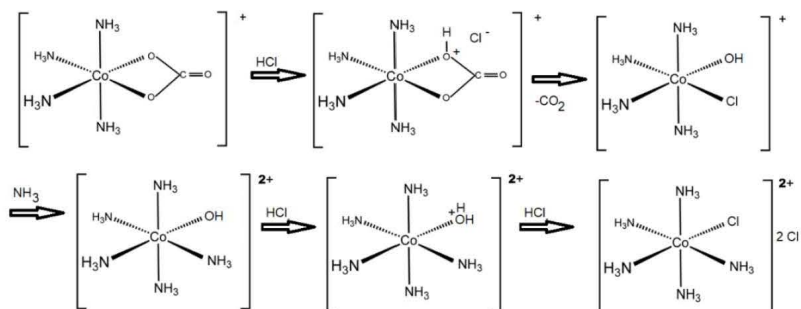
Grup DI
Prof.: M. Teresa Albelda

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

Qüestions addicionals

PART A. SÍNTESI DE $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

A-4. Escriviu i ajusteu totes les reaccions que tenen lloc en aquesta síntesi.



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

L'addició de HCl provoca la ruptura del lligand carbonat i s'allibera CO_2 al medi de reacció. És important remarcar que l'enllaç que es trenca és un enllaç de la molècula de carbonat, no un enllaç metall-ligand. La formació del gas que s'allibera afavoreix la reacció cap a la dreta. L'esfera de coordinació del cobalt està composta per quatre lligands NH_3 , un clorur i un grup hidroxil (OH^-). Aquest grup OH^- no és un *bon grup sortint*. Aquesta és la raó per la qual només se substitueix el clorur per NH_3 quan adicionem amoníac concentrat a la dissolució. Quan hi afegim HCl en l'últim pas per tal d'obtenir el complex precipitat en forma de sal, l'acidificació transforma el grup $-\text{OH}$ en $-\text{OH}_2^+$, que en aquest cas sí que és un *bon grup sortint* i permet l'entrada d'un lligand clorur en l'esfera de coordinació del cobalt.

Ordre de grups sortints

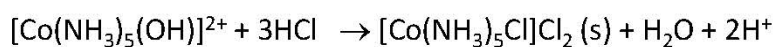
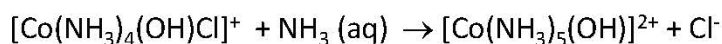
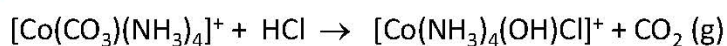
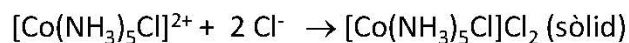
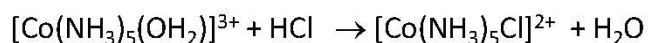
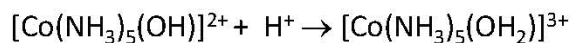
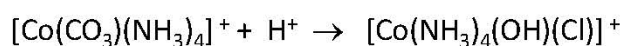
Excel·lents

Pobres

$\text{HCO}_3^- \gg \text{NO}_3^- > \text{I}^- \approx \text{H}_2\text{O} \approx \text{Br}^- > \text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{SCN}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NCS}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3 > \text{OH}^- > \text{CN}^-$



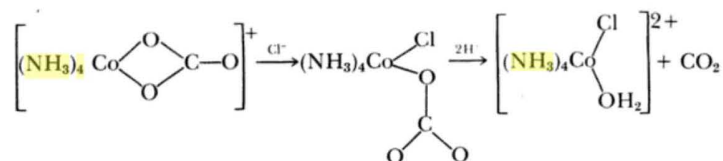
SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

A-5. Si els complexos de Co(III) són inerts a la substitució de lligand, com és que s'observa un alliberament instantani de CO₂ en acidificar la dissolució del complex de carbonat?

Tal com hem indicat abans, l'enllaç que es trenca pertany a la molècula de carbonat (no és un enllaç metall-ligand); aquesta és la raó de la ràpida formació del gas. El mecanisme més probable que es proposa per a aquest pas és el següent:



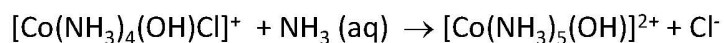
La ruptura de l'enllaç O-C té lloc mitjançant l'intermediari assenyalat en la reacció anterior i s'ha establert utilitzant una reacció d'intercanvi isotòpic ¹⁸O en diversos complexos de carbonat.

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

A-6. Per què només entra un lligand NH₃ adicional en l'esfera de coordinació del metall?

Tal com ha quedat reflectit en el mecanisme exposat en la primera qüestió, després de l'acidificació del complex amb carbonat, el complex que queda en dissolució és [Co(NH₃)₄(OH)Cl]⁺.

Aquest grup OH⁻ és un *grup sortint pobre*. Per aquesta raó, només se substitueix el clorur pel lligand NH₃ quan adicionem amoníac concentrat a la dissolució.



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

PART B. SÍNTESI DE $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

B-1. Quin paper té el carbó actiu en aquesta síntesi?

El carbó actiu augmenta la velocitat de reacció i ajuda a formar enllaços entre el Co i NH_3 . Per tant, s'usa per a incrementar la velocitat de reacció d'intercanvi de lligand. El carbó actiu està fet de partícules de carbó finament dividides que proporcionen una extensa àrea superficial. Els forats en la superfície del carbó s'usen per a contenir les reaccions d'intercanvi de lligand.

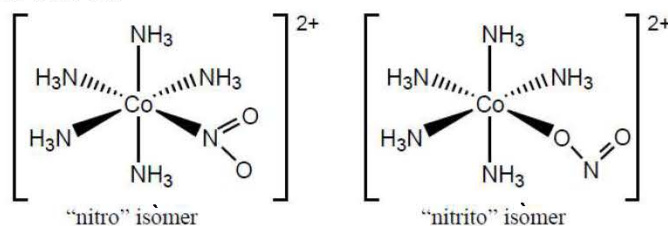
A més a més, el carbó actiu ajuda a eliminar l'excés de NO_3^- per tal d'evitar la precipitació de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NO}_3$.

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

PART C. SÍNTESI DE $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

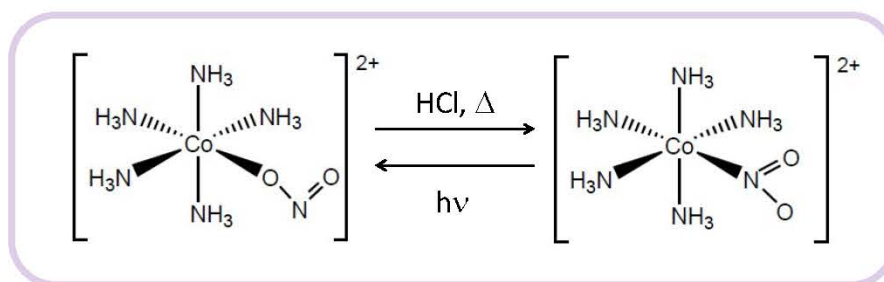
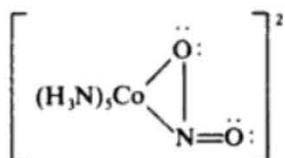
C-1. Quin dels dos isòmers és més estable?

La isomeria d'enllaç implica els lligands que són capaços de formar enllaç amb el metall a través d'un dels seus àtoms en una determinada situació i a través d'un altre àtom diferent en una altra situació. El lligand nitrit pot coordinar-se amb el metall a través de l'àtom de nitrogen, formant nitrocomplexos o a través de l'àtom d'oxigen, formant nitritocomplexos. El complex nitro és molt més estable. Per tant, l'isòmer nitrito és menys estable i pot convertir-se en l'isòmer nitro de forma lenta a temperatura ambient o més ràpidament escalfant-lo, addicionant HCl a la dissolució. La conversió del nitro al nitritocomplex ocorre mitjançant exposició a la llum UV.

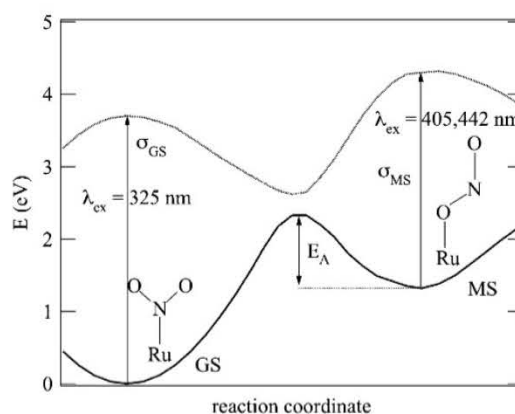


SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

La transformació de l'isòmer nitrito en nitro segurament tinga lloc a través d'un intermediari heptacoordinat com aquest:



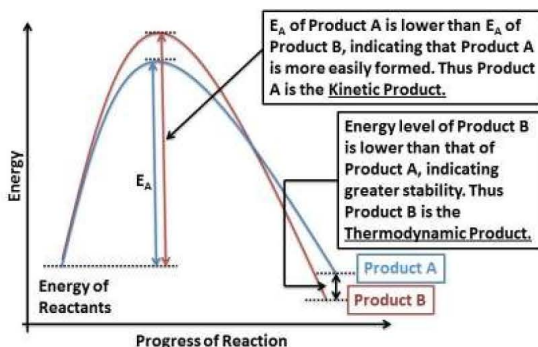
SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

C-2. Per què s'obté primerament el nitritocomplex?

Perquè el complex que primer s'obté és l'isòmer cinètic; el producte de la reacció que té lloc amb una energia d'activació més baixa. El complex nitrito es forma fàcilment per una qüestió de probabilitat i estadística. Com que la molècula O-N-O té dos àtoms d'oxigen i sols un àtom de nitrogen, és més probable que aquest lligand es coordine amb el metall usant un àtom d'oxigen que l'àtom de nitrogen.

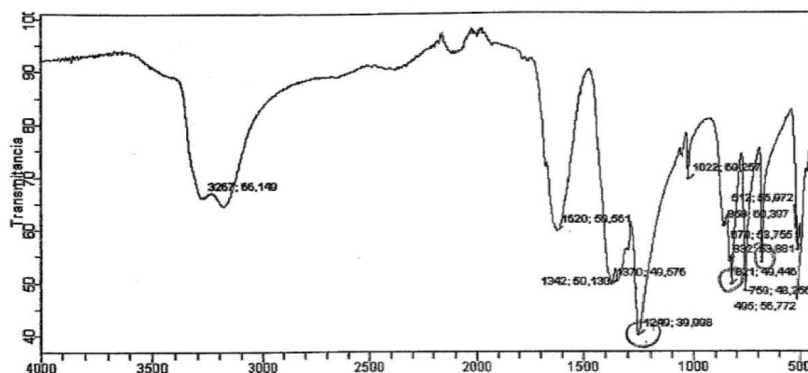


SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

PART D. CARACTERITZACIÓ IR

D-1. Assigneu les bandes corresponents als lligands presents consultant la bibliografia que s'indica més avall.

Espectre IR de $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

3.267 cm^{-1} : vibració de tensió N-H

1.620 cm^{-1} : vibració de tensió antisimètrica C=O

1.370 cm^{-1} : vibració de tensió N-O

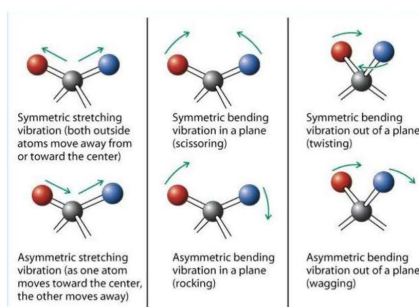
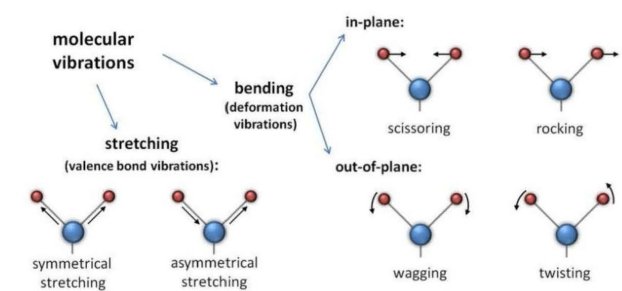
1.342 cm^{-1} : vibració de balanceig (*rocking*) N-H

1.249 cm^{-1} : vibració de tensió simètrica C=O

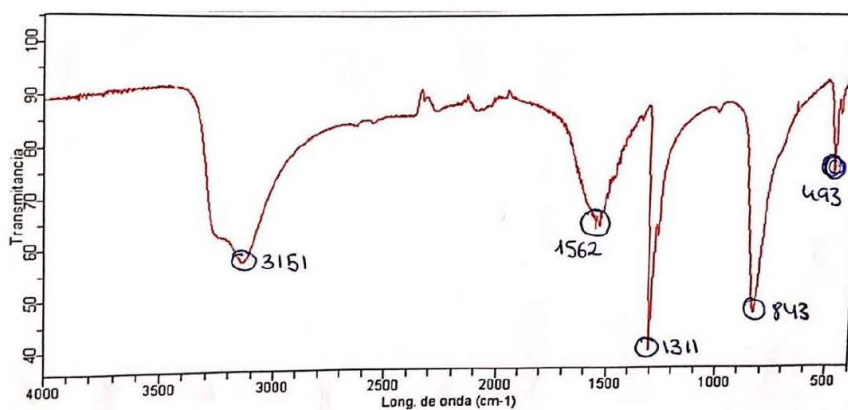
821 cm^{-1} : vibració de tensió CO_3 (fora del pla)

679 cm^{-1} : vibració de balanceig CO_3 (en el pla)

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

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

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

3.151 cm⁻¹: vibració de tensió antisimètrica N-H

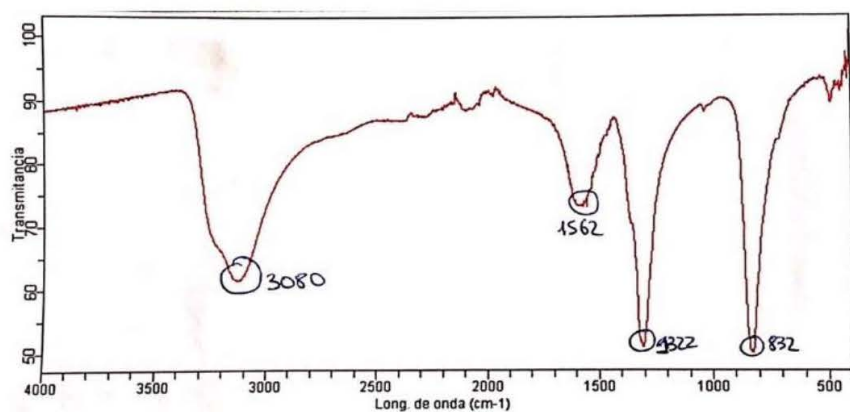
1.562 cm⁻¹: vibració de deformació degenerada NH₃

1.311 cm⁻¹: vibració de balanceig N-H

832 cm⁻¹: vibració de deformació simètrica N-H i vibració Co-Cl

493 cm⁻¹: vibració de tensió Co-NH₃

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

Espectre IR de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

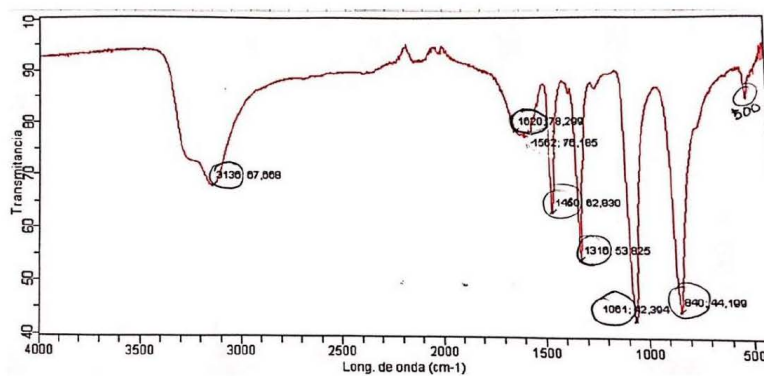
3.080 cm⁻¹: vibració de tensió antisimètrica N-H

1.562 cm⁻¹: vibració de deformació degenerada NH₃

1.322 cm⁻¹: vibració de balanceig N-H

832 cm⁻¹: vibració de deformació simètrica N-H i vibració Co-Cl

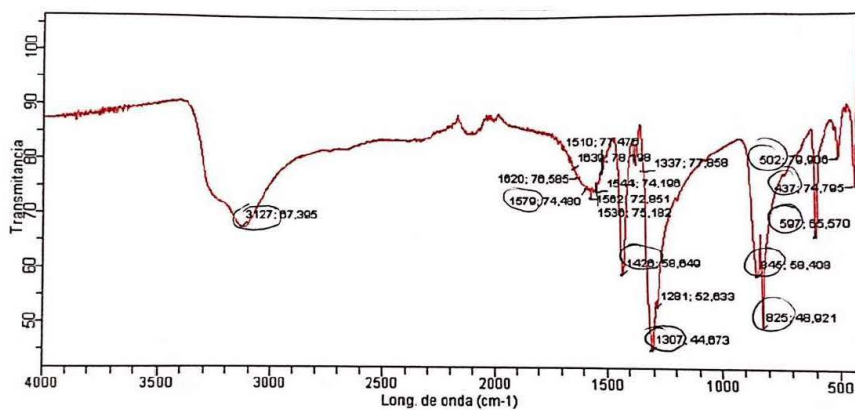
SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

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

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

- 3.136 cm^{-1} : vibració de tensió antisimètrica N-H
- 1.620 cm^{-1} : vibració de deformació degenerada NH_3
- 1.460 cm^{-1} : vibració antisimètrica N=O
- 1.316 cm^{-1} : vibració de balanceig N-H
- 1.061 cm^{-1} : vibració de tensió simètrica N-O
- 840 cm^{-1} : vibració de flexió NH_3
- 500 cm^{-1} : vibració de tensió Co- NH_3

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

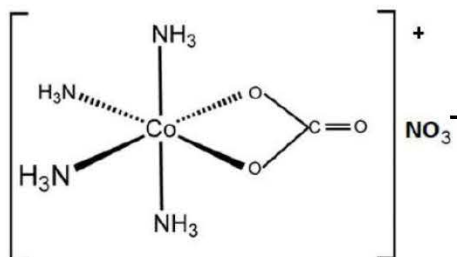
Espectre IR de $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ 

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

- 3.127 cm^{-1} : vibració de tensió antisimètrica N-H
- 1.579 cm^{-1} : vibració de deformació degenerada NH_3
- 1.426 cm^{-1} : vibració antisimètrica N=O
- 1.307 cm^{-1} : vibració de balanceig (*rocking*) N-H
- 845 cm^{-1} : vibració de flexió NH_3
- 825 cm^{-1} : vibració de capcineig (*wagging*) NO_2
- 502 cm^{-1} : vibració de tensió Co- NH_3
- 473 cm^{-1} : vibració de deformació Co- NO_2

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

D-2. En el cas del complex amb carbonat, indiqueu-ne la forma de coordinació més probable.



SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

D-3. Compareu els espectres dels complexos que contenen els lligands nitro i nitrito i comenteu les diferències entre tots dos.

| Complex | Vibració de tensió antisimètrica NO | Vibració de tensió simètrica NO | Vibració de flexió NO ₂ | Vibració de capcineig NO ₂ | Vibració de tensió Co-N |
|---|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| [Co(NO ₂)(NH ₃) ₅]Cl ₃ | 1.428 cm ⁻¹ | 1.310 cm ⁻¹ | 824 cm ⁻¹ | 594 cm ⁻¹ | 499 cm ⁻¹ |
| [Co(ONO)(NH ₃) ₅]Cl ₃ | 1.468 cm ⁻¹ | 1.065 cm ⁻¹ | 825 cm ⁻¹ | - | - |

SÍNTESI I ESTUDI D'ALGUNES PROPIETATS DE DIVERSOS COMPLEXOS DE COBALT (III)

Additional Information

I- < Br- < SCN- < Cl- < F- ≤ OH-, ONO- < OH₂ < NCS- < NCCH₃ < NH₃,
py < NO₂- < CN-, NO, CO.

Ligands that produce a small Δ are called weak-field ligands and lie at the left end of the series. Ligands that produce a large Δ are called strong-field ligands and lie at the right end of the series.

Assuming the above series to be correct, since the Spectrochemical series is not an absolute ordering of ligands. The observed order in the series varies somewhat from one complex to another.

I have found in most of the articles that the strong field ligands start from CO and generally go up to NH₃ or (up to NCS-. But from NH₃ to NCS- are not as strong as the above mentioned.)

The weak field ligands start from H₂O and go to I-.

Strong: NCS- < NCCH₃ < NH₃, py < NO₂- < CN-, NO, CO.

Weak: I- < Br- < SCN- < Cl- < F- ≤ OH-, ONO- < OH₂