

Sinteza $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$

Vsebina

Delo v inertni atmosferi
 inertni plini
 topila
 inventar
 suha komora
 sistem vakuum - plin
 postopki (segrevanje, filtracija, sušenje, kristalizacija)

Sinteza $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$

Delo v inertni atmosferi

Številne anorganske, organske in organokovinske spojine reagirajo s sestavinami zraka (O_2 , CO_2 ali H_2O).

Zrak se zamenja z N_2 ali Ar.

Kako čist in suh mora biti plin, je odvisno od občutljivosti snovi.

Inertni plini

Kot enostavna navedba stopnje čistosti plina se je uveljavila kratka oblika, ki navaja število »devetic« in predstavlja odstotke ter prvo decimalno mesto, ki ni »devet«, npr.:

Dušik 5.5:

čistost > 99,9995 vol. %

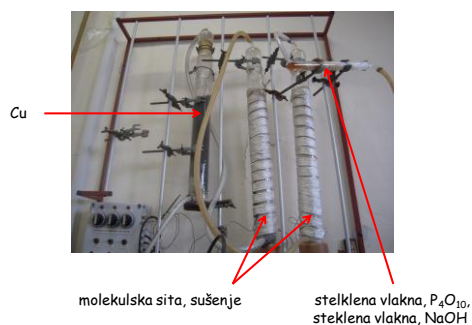
Vsota specifičnih nečistot < 5 ppm

Argon 4.8:

čistost > 99,998 vol. %

Vsota specifičiranih nečistot < 20 ppm

Čiščenje plinov v laboratoriju



Jeklenke - N_2 , Ar



Jeklenke so opremljene z ventilom, ki omogoča kontrolirano dovajanje plina.

Ko odpremo glavni ventil na jeklenki (če plin ni gorljiv, ga vrtimo v smeri proti urinemu kazalcu - v levo), je na prvem manometru tlak plina v jeklenki.

Z reducirnim ventilom, ki ga odpremo z zasukom v smeri urinega kazalca (v desno), tlak reduciramo na približno želeno vrednost, ki jo kaže drugi manomet.

Z zadnjim ventilom (zaporni iglični) pa dejansko odpremo pretok plina, ko ga vrtimo proti smeri urinega kazalca, v levo.



Kontrola pretoka



Pretok plina kontroliramo lahko zelo preprosto z izpiralko (indikator pretoka) ali pa natančno naravnano z merilcem (rotameter).



Sušenje topil

Zaradi vode, ki je prisotna v topilih, bi lahko potekla hidroliza.

Topila pred uporabo sušimo dalj časa.

THF najprej nad CaH_2 , kasneje z zlitino Na/K
alkani (pentan - heptan), toluen, zlitina Na/K
klorirani ogljikovodiki (CH_2Cl_2 , CHCl_3), nad CaH_2

Destilacija topil pred uporabo



Laboratorijski inventar za delo v inertni atmosferi

Schlenkove bučke
 Steklovina z obrusi (frite, hladilniki...)
 Sistem za plin in vakuum (linija)
 Suha komora („dry box“ ali „glove box“)
 Kanile
 Aparature za destilacijo toplil

Schlenkove bučke



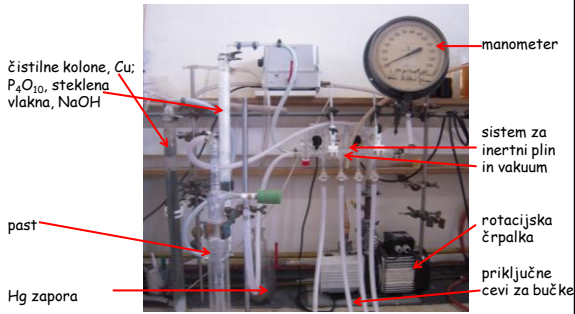
Vsa steklovina, ki jo potrebujemo za delo v inertni atmosferi mora biti čista in posušena v sušilniku pri T nad 120°C .

Suha komora

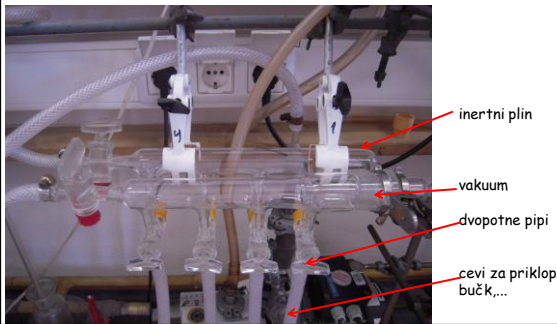


V suhi komori hranimo na zraku neobstoje produkt. Tehtamo, pripravljamo vzorce za IR (med KBr ploščicami), za magnetne meritve, elementne analize,...

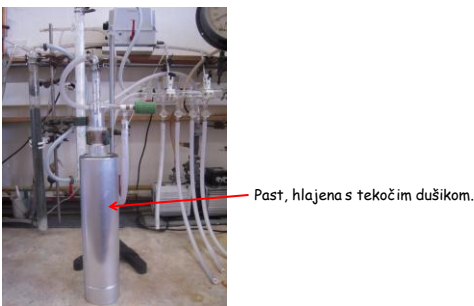
Sistem za delo v vakuumu in inertnem plinu



Sistem za delo v vakuumu in inertnem plinu



Sistem za delo v vakuumu in inertnem plinu



Sistem za delo v vakuumu



rotacijska črpalka - zmanjšanje tlaka do 10^{-3} mbar = 0,1 Pa

Hg zapora

Segrevanje v inertnem plinu

Nikoli ne segrevamo zaprtega sistema.

Če segrevamo v refluxu, opremimo Schlenkovo bučko s hladilnikom, ki ima na vrhu priključek za dovod inertnega plina in povezavo z izpiralko in odvodom plinov, da se med segrevanjem v sistemu ne ustvari nadtlak.

Sušenje produkta na vakuumski liniji

Suspenzija ali raztopina je v Schlenkovi bučki.

Na cev iz vakuumske linije priključimo past v tekočem dušiku in nanjo prek pipe še Schlenkovo bučko.

Najprej evakuiramo samo past (približno pol ure), pipa na bučki pa je zaprta.

Potem zapremo pipo na vakuumski liniji in previdno odpremo pipo na bučki.

Topilo v bučki lahko zavre, ker izhlapeva, se bučka ohladi.

Pretakanje topil prek kanile



Kristalizacija

je metoda za izolacijo in/ali čiščenje (rekristalizacija) produkta.

Poteka iz bistre raztopine, lahko je dolgotrajna.

Pomembna je izbira ustreznega topila.

Kristali se začnejo izločati iz raztopine, ko je presežena topnost.

To dosežemo na različne načine:

- pripravimo nasičeno raztopino pri višji T in jo počasi ohladimo
(pogoj - topnost raste s temperaturo)
- pripravimo raztopino in topilo iz odprtega sistema počasi hlapi
- pripravimo raztopino v katero se zelo počasi dodaja drugo topilo v katerem je produkt slabše topen
- pripravimo raztopino v zaprtem sistemu, topilo počasi hlapi zaradi razlike v temperaturni in tlaku

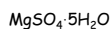
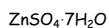
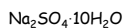
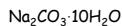
Sistem za kristalizacijo



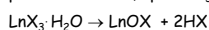
Pred kristalizacijo sistem evakuiramo, desna bučka je bila na začetku kristalizacije prazna. Ovijemo jo v vlažen papir, zaradi izhlapevanja vode iz papirja, je temperatura v desni bučki nižja, v njej je nižji tudi tlak. Topilo iz leve bučke z raztopino upareva in prehaja v desno, kjer kondenzira (čisto topilo).

Sušenje kristalohidratov

Nekatere kristalohidrate lahko posušimo v brezvodne soli zelo enostavno s sušenjem na vodni in peščeni kopeli, npr.:

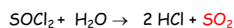


pri nekaterih kristalohidratih pa to ni mogoče, ker med sušenjem poteče hidroliza, npr. $\text{LnX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$...



Sinteza brezvodnih soli LnCl_3

Brezvodne soli LnCl_3 lahko pripravimo s segrevanjem $\text{LnX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v vakuumu v prisotnosti SOCl_2 :



Sintezni pogoji so zahtevni (vakuum, segrevanje pri 200 oz. 430°C), izkoristek je nizek (~ 60%).

Če Me_3SiCl nadomesti SOCl_2 , reakcija poteče brez segrevanja, nastane heksametilidisiloksan (vrelišče 57°C) in HCl, ki ju enostavno odstranimo.



Dehidracija kovinskih kloridov hidratov s Me_3SiCl

Če reakcija dehidracije poteče v prisotnosti topila, ki se lahko koordinira na kovinski ion, nastanejo brezvodni kompleksi.



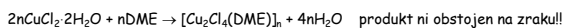
Kot topilo lahko uporabimo tudi THF.

Če poteka reakcija v topilu THF in v reakcijsko zmes dodamo nekatere druge ligande

(npr. diglyme = dietilenglikol dimetileter $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$), lahko pripravimo različne komplekse.

Sinteza brezvodnih kompleksov kloridov bakra in mangana z DME

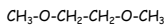
Brezvodni bakrov kompleks pripravimo na zraku, pri 70°C:



Za sintezo brezvodnega manganovega kompleksa pa potrebujemo Me_3SiCl , reakcija poteže pri sobni temperaturi.



DME



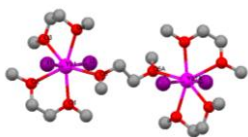
DME - dimetoksetan

T(vrelišča) = 85°C

Je bidentatni ligand, z vezavo na centralni ion nastane petčlenski obroč.

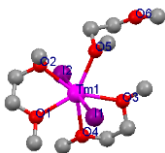
Do monodentatne ali mostovne vezave pride le izjemoma.

Redek način koordinacije DME



kelatna + μ , η^2 koordinacija DME
v $[\text{YbI}_2(\text{DME})_{2,5}]_2$

T. Grob et al., Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 349.



kelatna + η^1 monodentatna
koordinacija DME v
 $[\text{TmI}_2(\text{DME})_3]$

M.N.Bochkarev, et al.,
Angew.Chem.,Int.Ed. **1997**, 36, 133.

Sinteza $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$

Naloga

Sinteza $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$ iz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in DME.
Karakterizacija produkta z infrardečo spektroskopijo.

Reagenti:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
DME

Inventar:

100 mL Schlenkova bučka z magnetnim telescem, oljna kopel, termometer,
10 mL - injekcija, sistem za delo z inertnim plinom in vakuumom (linija),
past s tekočim dušikom.

Sinteza $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$

Opozorilo

Pri ravnanju s kemikalijami in delu z linijo moramo upoštevati predpisane
varnostne ukrepe.

Izvedba

V Schlenkovo bučko natehtamo 0,3 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in z injekcijo
dodamo 10 mL DME. Suspenzijo mešamo 45 minut v odprti bučki na oljni
kopeli, ki ima 70°C. Po končanem segrevanju počakamo, da se trdna snov posede
in s kapalko odstranimo večino bistre raztopine. Bučko zamašimo, na liniji
evakuiramo in napolnimo z inertnim plinom. Produkt posušimo na vakuumski liniji.
Bučko priključimo na vakuumsko linijo prek pasti v tekočem dušiku.

Karakterizacija $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$

Infrardeča spektroskopija (FTIR - ATR celica)

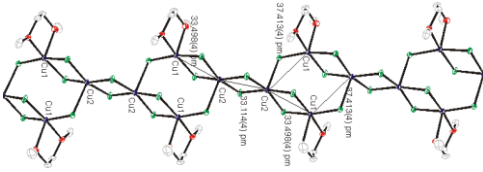
Posnamemo in primerjamo spektra:

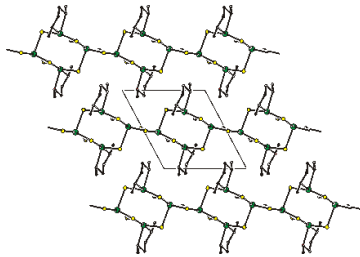
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$

v območju med 600 in 4000 cm^{-1} .

Preverimo prisotnost trakov za nihanja:

O-H (voda)
C-H, C-O, C-C (DME)

Struktura $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$ 

Struktura $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DME})]_n$ katena—tetrakis (μ^2 -klorido)-1,2 dimetoksietan dibakar(II)
