

Ésta es una sección dedicada a la enseñanza práctica. Recibe artículos sobre prácticas de laboratorio, construcción de equipo o revisiones sobre un tema de reactividad química.

Reactividad de carbonilocomplejos de molibdeno y wolframio con el ligante etilxantato

José Antonio Campo, M^a Ángeles Lobo, M^a Felisa Perpiñán* y Ana E. Sánchez-Peláez

Resumen

En este trabajo se plantea el estudio de las reacciones de piridin-carbonilocomplejos de molibdeno(0) y wolframio(0) con ligantes etilxantato (Et-OCS₂-) o etilxantato y trifenilfosfina, que dan lugar a la formación de los compuestos [PPh₄][W(S₂COEt)(CO)₅], [PPh₄][M(S₂COEt)(CO)₄] y [PPh₄][M(S₂COEt)(CO)₃(PPh₃)] (M = Mo, W). Los experimentos propuestos han sido planeados con el propósito de familiarizar al alumno con procedimientos fundamentales, tanto de síntesis como de caracterización, utilizados en Química Organometálica.

Abstract

In this paper we describe the reactions of pyridine-carbonyl complexes of molybdenum(0) and tungsten(0) with ethylxanthate (Et-OCS₂-) or ethylxanthate and triphenylphosphine ligands. These reactions lead to the formation of [PPh₄][W(S₂COEt)(CO)₅], [PPh₄][M(S₂COEt)(CO)₄] and [PPh₄][M(S₂COEt)(CO)₃(PPh₃)] (M = Mo, W) compounds. The experiments here proposed are designed to familiarize students with several of fundamental organometallic chemistry laboratory procedures and characterization techniques.

Introducción

Los carbonilocomplejos de metales de transición han jugado un papel importante en el desarrollo de la Química de la Coordinación. En particular, los compuestos carbonílicos de metales del grupo 6 han resultado ser adecuados para el diseño de varias reacciones tipo dentro de la Química Organometálica (Wilkinson, 1982). Un ejemplo de ello lo constituyen sus reacciones de sustitución, que pueden considerarse como punto de partida para muchos experimentos prácticos en los últimos Cursos de Licenciatura (Hunt, 1976; Post, 1980; Albers *et al.*, 1986; Suslick *et al.*, 1987; Manuta y Less, 1987). Así, en nuestro laboratorio de Química Inorgánica II, los alumnos de 4º Curso llevan a cabo la síntesis, purificación y caracterización de una serie de derivados de carbonilos de molibdeno y wolframio.

Los experimentos propuestos en este trabajo han sido planeados con el propósito de familiarizar al alumno con algunos de

los procedimientos fundamentales, tanto de síntesis como de caracterización, habitualmente utilizados en un laboratorio de Química Organometálica. Así por ejemplo, entre los objetivos primordiales de esta práctica cabe destacar:

- Síntesis de compuestos organometálicos mediante técnicas de alto vacío y atmósfera inerte.
- Utilización de [M(CO)₆] (M = Mo, W) como productos de partida para la obtención de carbonilocomplejos con diferente grado de sustitución, penta-, tetra- y tricarbonilderivados.
- Estudio de los diferentes modos de coordinación del ligante O-etilditiocarbonato (etilxantato).
- Caracterización de los productos obtenidos mediante espectroscopías IR y de RMN ¹H y ¹³C.

La realización de estos objetivos requiere la organización de equipos de trabajo en los que cada alumno se encarga individualmente de una parte tanto sintética como espectroscópica del mismo, para finalmente interpretar resultados y deducir conclusiones en común.

PARTE EXPERIMENTAL

Medidas de seguridad

Los hexacarbonilos de molibdeno y wolframio deben manipularse con precaución debido a su toxicidad. Sin embargo, su baja volatilidad y las pequeñas cantidades utilizadas en estos experimentos disminuyen el índice de peligrosidad de los mismos. También hay que poner especial cuidado en el manejo del etilxantato potásico, que posee un olor desagradable, y en el de la piridina, que es inflamable e irrita las mucosas.

En las reacciones de sustitución se desprende monóxido de carbono, gas inodoro y tóxico. Debido a ello es absolutamente necesaria la utilización de una vitrina (campana para gases) con extractor potente, cuyo uso se recomienda durante todas las operaciones de síntesis.

Generalidades

Todas las reacciones deben llevarse a cabo bajo atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno, utilizando disolventes de pureza analítica.

Se han utilizado hexacarbonilos de molibdeno y wolframio,

* Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense, 28040-Madrid, España.

Recibido: 25 de noviembre de 1993.

Aceptado: 6 de febrero de 1994.

etilxantato potásico, piridina, trifenilfosfina y bromuro de tetrafenilfosfonio comerciales. $[M(CO)_5(py)]$, $[M(CO)_4(py)_2]$ y $[M(CO)_3(py)_3]$ (M = Mo, W) fueron preparados según los métodos descritos en la bibliografía (Kraihanzel y Cotton, 1963; Hieber y Mülbauer, 1935; Westly y Muriithi, 1973).

Preparación de los complejos

$[PPh_4][W(S_2COEt)(CO)_5]$ (Sánchez-Peláez *et al.*, 1990)

Se calienta a reflujo de acetona (25 mL) durante 6 min una mezcla de etilxantato potásico (1 mmol, 0.160 g) y $[W(CO)_5(py)]$ (1 mmol, 0.403 g). La solución formada se enfría rápidamente a temperatura ambiente y se filtra a través de Celite. A continuación se añade la cantidad estequiométrica de PPh_4Br (1 mmol, 0.419 g) junto con 2 mL de éter dietílico, se filtra y se adicionan 50 mL de éter de petróleo frío (P.E. 40-60 °C), separándose un aceite amarillo. Después de decantar la solución sobrenadante, el complejo se precipita adicionando al aceite 100 mL de éter dietílico con agitación vigorosa. El sólido amarillo obtenido se filtra, se lava con éter dietílico y se seca a vacío (rendimiento: 80 %).

$[PPh_4][M(S_2COEt)(CO)_4]$ (M = Mo, W) (Sánchez-Peláez *et al.*, 1990)

Se calienta a reflujo de acetona (30 mL) una mezcla de etilxantato potásico (1 mmol, 0.160 g) y $[M(CO)_4(py)_2]$ (1 mmol; M = Mo, 0.287 g; M = W, 0.374 g) durante 15 min (M = Mo) o 20 min (M = W). Se enfría a temperatura ambiente y la solución se filtra a través de Celite, añadiéndose a continuación la cantidad equimolecular de PPh_4Br (1 mmol, 0.419 g) y algunas gotas de éter dietílico. Se vuelve a filtrar a través de Celite y el filtrado se trata con 100 mL de éter de petróleo (P.E. 40-60 °C), obtenién-

dose un sólido amarillo que se filtra, se lava con MeOH y se seca a vacío (rendimiento: 80-90 %).

$[PPh_4][M(S_2COEt)(CO)_3(PPh_3)]$ (M = Mo, W) (Sánchez-Peláez y Perpiñán, 1991)

A una suspensión de PPh_3 (1 mmol, 0.263 g) y KS_2COEt (1 mmol, 0.160 g) en 15 mL de acetona, se le añade con agitación una solución de $[M(CO)_3(py)_3]$ (1 mmol; M = Mo, 0.417 g; M = W, 0.505 g) en 15 mL de acetona (*Nota: Es importante seguir estrictamente el orden operativo indicado*). La mezcla de reacción se agita durante 30 min (M = Mo) o 45 min (M = W), y a continuación se añade PPh_4Br (1 mmol, 0.419 g). Después de unos minutos de agitación, la mezcla se filtra a través de Celite, añadiéndose al filtrado seguidamente 100 mL de éter dietílico frío. El sólido naranja resultante se filtra, se lava con *n*-hexano y se seca a vacío (rendimiento: 60 %).

Resultados y discusión

La sustitución de piridina por etilxantato o por PPh_3 y etilxantato en los compuestos $[M(CO)_{6-n}(py)_n]$ (n = 1-3) conduce a la formación de complejos aniónicos hexacoordinados con el metal en estado formal de oxidación cero: $[PPh_4][W(S_2COEt)(CO)_5]$, $[PPh_4][M(S_2COEt)(CO)_4]$ y $[PPh_4][M(S_2COEt)(CO)_3(PPh_3)]$ (M = Mo, W) (Figura 1). Estos complejos se comportan como electrolitos 1:1 en acetona, y son diamagnéticos y moderadamente estables al aire y la humedad, si bien su estabilidad disminuye en gran medida en disolución.

Los datos espectroscópicos de IR y RMN 1H (Tabla 1) son coherentes con las formulaciones propuestas, permitiendo la identificación de los ligantes coordinados.

Los espectros IR en disolución de compuestos del tipo $[M(CO)_5L]$ deben presentar cuatro bandas en la región de

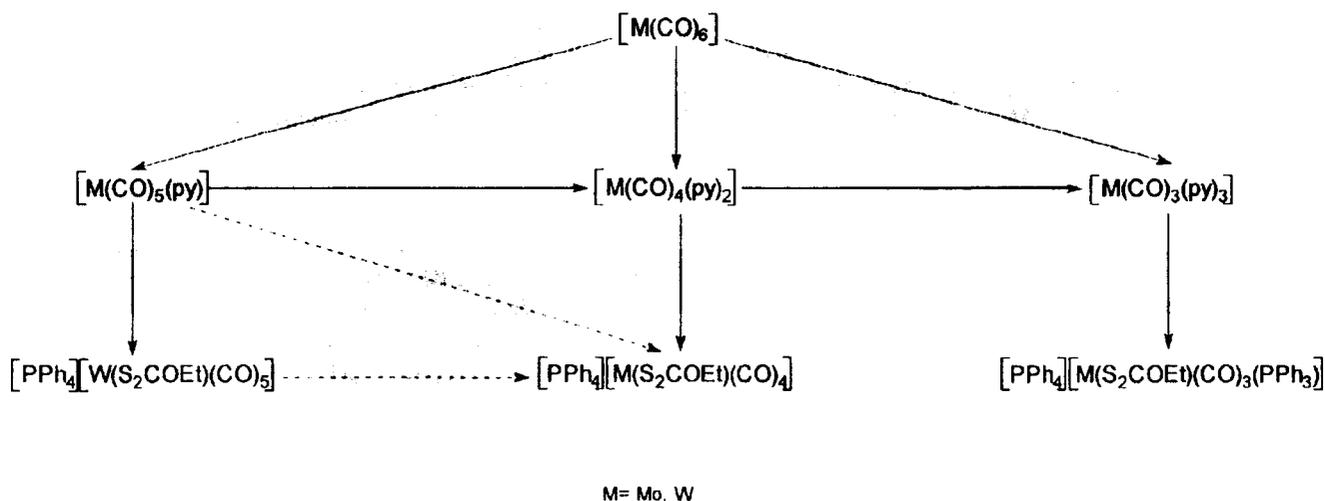


Figura 1. Esquema de las reacciones propuestas.

Tabla 1. Datos de los espectros IR (KBr, cm^{-1}) y de RMN ^1H (δ , ppm; J, Hz) de los compuestos.

Compuesto	IR		RMN ^1H			
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{COR})$	Disolvente	δ	J	Asignación
$[\text{PPh}_4][\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_5]$	2055, 1963, 1916, 1886, 1870	1168	DMSO- d_6	1.28 t 4.37 q 7.20 - 8.10 m	7.30	CH_3- $-\text{CH}_2-$ PPh_4^+
$[\text{PPh}_4][\text{Mo}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_4]$	1993, 1867, 1857, 1801	1195	DMSO- d_6	1.28 t 4.38 q 7.53 - 8.30 m	7.20	CH_3- $-\text{CH}_2-$ PPh_4^+
$[\text{PPh}_4][\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_4]$	1995, 1868, 1852, 1807	1208	DMSO- d_6	1.32 t 4.44 q 7.40 - 8.10 m	7.20	CH_3- $-\text{CH}_2-$ PPh_4^+
$[\text{PPh}_4][\text{Mo}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$	1900, 1775, 1763	1190 - 1182	acetona- d_6	1.06 t 3.94 q 7.20 - 8.10 m	7.20	CH_3- $-\text{CH}_2-$ $\text{PPh}_4^+ + \text{PPh}_3$
$[\text{PPh}_4][\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$	1898, 1782, 1756	1190	CDCl_3	1.37 t 4.45 q 7.20 - 7.58 m 7.58 - 7.96 m	7.15	CH_3- $-\text{CH}_2-$ PPh_3 PPh_4^+

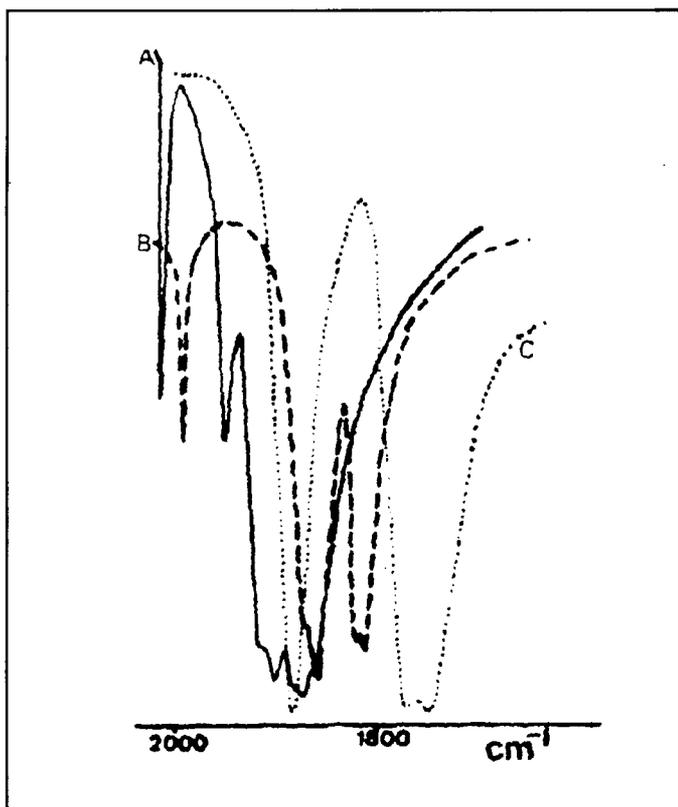


Figura 2. Región de tensión carbonílica de los espectros IR (KBr, cm^{-1}) de:
 (a) $[\text{PPh}_4][\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_5]$;
 (b) $[\text{PPh}_4][\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_4]$, y
 (c) $[\text{PPh}_4][\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$.

tensión carbonílica (A_1, B_1, E, A_1) (Kraihanzel y Cotton, 1963; Orgel, Cotton y Kraihanzel, 1962). Sin embargo, el espectro en estado sólido del compuesto $[\text{PPh}_4][\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_5]$ muestra cinco bandas, debido posiblemente a la rotación más restringida del ligante en el sólido, la cual reduce su pseudosimetría (Jasim y Chieh, 1985). Los compuestos tetracarbonílicos presentan en su espectro IR las cuatro vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ características de complejos *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ ($2A_1, B_1, B_2$) (Poilblanc y Bigorgne, 1962). Por otra parte, la región de tensión carbonílica de los espectros IR de los compuestos $[\text{PPh}_4][\text{M}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ es similar a la de otros *fac*-carbonil derivados (Cooper *et al.*, 1981; Darensbourg *et al.*, 1988; Behrens *et al.*, 1970). Las regiones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los diferentes tipos de especies aniónicas carbonílicas están representadas en la Figura 2.

Las bandas características del ligante ROCS_2- se pueden identificar con base en los datos bibliográficos (Watt y McCormick, 1965; Argawala y Rao, 1968). Así, las frecuencias de las vibraciones $\nu(\text{C}-\text{OR})$ permiten determinar el carácter mono- o bidentado del ligante etilxantato. En los tetra- y tricarbonyl complejos, estas frecuencias son más bajas que las observadas en complejos de molibdeno(II) (Perpiñán *et al.*, 1983 y referencias citadas) indicando por tanto una coordinación quelante del ligante al metal en estado formal de oxidación cero en un entorno octaédrico. Como era de esperar, la frecuencia de la tensión $\nu(\text{C}-\text{OR})$ de la especie $[\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{CO})_5]^-$ es todavía más baja, como consecuencia de la coordinación monodentada del ligante etilxantato en este compuesto (Tabla 1), la cual ha sido confirmada por la determinación de su estructura cristalina (Sán-

Tabla 2. Datos de los espectros de RMN ¹³C (δ, ppm; J, Hz) de los compuestos.

Compuesto	PPh ₄ ⁺			PPh ₃			S ₂ COEt		CO		
	δ	J	Asign.	δ	J	Asign.	δ	Asign.	δ	J	Asign.
[PPh ₄][W(S ₂ COEt)(CO) ₅]	119.0 d	89.9	P-C _{ipso}				14.3 s	CH ₃ —	199.1 s		CO cis S
	131.4 d	13.0	P-C _o				69.2 s	—CH ₂ —	200.6 s		CO cis S
	135.7 d	10.0	P-C _m				227.1 s	OCS ₂	200.8 s		CO cis S
	136.4 d	3.0	P-C _p						205.2 s		CO trans S
[PPh ₄][Mo(S ₂ COEt)(CO) ₄]	117.6 d	89.2	P-C _{ipso}				13.7 s	CH ₃ —	206.7 s		CO apical
	130.3 d	13.0	P-C _o				66.8 s	—CH ₂ —	221.5 s		CO ecuat.
	134.5 d	10.7	P-C _m				226.3 s	OCS ₂			
	135.2 d	2.7	P-C _p								
[PPh ₄][W(S ₂ COEt)(CO) ₄]	117.7 d	89.2	P-C _{ipso}				13.6 s	CH ₃ —	202.2 s		CO apical
	130.5 d	12.7	P-C _o				66.6 s	—CH ₂ —	211.7 s		CO ecuat.
	134.6 d	10.4	P-C _m				228.3 s	OCS ₂			
	135.4 d	2.7	P-C _p								
[PPh ₄][Mo(S ₂ COEt)(CO) ₃ (PPh ₃)]	118.9 d	89.8	P-C _{ipso}	127.3 d	7.7	P-C _m	13.6 s	CH ₃ —	219.6 d	43.5	CO trans
	130.3 d	12.2	P-C _o	128.4 s	—	P-C _p	65.7 s	—CH ₂ —	224.1 d	4.5	PCO cis P
	134.4 d	10.7	P-C _m	133.5 d	12.2	P-C _o	229.3 s	OCS ₂	225.9 d	9.2	CO cis P
	135.2 d	3.0	P-C _p	135.9 d	24.4	P-C _{ipso}					
[PPh ₄][W(S ₂ COEt)(CO) ₃ (PPh ₃)]	118.9 d	88.1	P-C _{ipso}	128.0 d	8.4	P-C _m	14.0 s	CH ₃ —	214.6 d	43.1	CO trans P
	131.3 d	16.1	P-C _o	129.1 s	—	P-C _p	65.5 s	—CH ₂ —	218.5 d	6.1	CO cis P
	135.6 d	10.3	P-C _m	135.2 d	11.5	P-C _o	227.3 s	OCS ₂			
	136.3 d	2.6	P-C _p	138.0 d	29.8	P-C _{ipso}					

chez-Peláez *et al.*, 1990).

Los espectros de RMN ¹³C presentan señales para todos los diferentes átomos de carbono presentes en los complejos (Tabla 2). En cada espectro, la señal a campo más bajo ha sido asignada al átomo de carbono del grupo OCS₂ del ligante etilxantato. Las especies [M(S₂COEt)(CO)₃(PPh₃)]⁻ presentan dos tipos diferentes de ligantes carbonilo, cuyas señales aparecen desdobladas en los espectros por acoplamiento con el núcleo de fósforo-31. Es de destacar que las constantes de acoplamiento *cis* y *trans* ²J(C-P) aumentan en el orden Mo>W, siendo la constante de acoplamiento *trans* significativamente mayor que la *cis*. La observación de ambos tipos de ²J(C-P) confirma además la existencia en solución del isómero *facial*.

El mayor carácter básico del átomo de wolframio respecto al de molibdeno determina que los valores de δ(CO) sean más altos para los complejos de molibdeno.

La Figura 3 muestra cómo las resonancias de los carbonos de los ligantes carbonilo aparecen desplazadas a campo más bajo a medida que aumenta el grado de sustitución de los derivados obtenidos [Mo(CO)₆, δ(CO) = 200.77 ppm; W(CO)₆, δ(CO) = 191.40 ppm] (Bodner, 1985).

Sugerencias adicionales

Los alumnos podrían diseñar, tomando como base la literatura citada, rutas alternativas de síntesis de estos compuestos, algunas de las cuales se muestran en la Figura 1. Además, podrían realizar las medidas de conductividad de los complejos en distintos

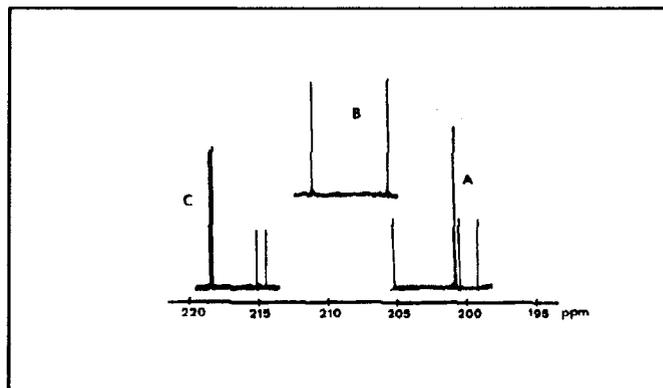


Figura 3. Región carbonílica de los espectros de RMN ¹³C (δ(CO), ppm) de: (a) [PPh₄][W(S₂COEt)(CO)₅], (b) [PPh₄][W(S₂COEt)(CO)₄], (c) [PPh₄][W(S₂COEt)(CO)₃(PPh₃)].

disolventes para determinar el tipo de electrolito. También sería interesante la interpretación de los espectros de RMN ³¹P de los derivados [PPh₄][M(S₂COEt)(CO)₃(PPh₃)], en los que aparece una señal correspondiente a la resonancia de la fosfina coordinada y otra correspondiente al grupo PPh₄⁺ (Sánchez-Peláez y Perpiñán, 1991). ■

Bibliografía

Albers, M.O., Singleton, E. y Coville, N.J., *J. Chem. Educ.*, 63, 444, 1986.

- Argawala, U.L. y Rao, P.B., *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 337, 1968.
 Behrens, H., Linder, E. y Lehner, G., *J. Organomet. Chem.*, **22**, 665, 1970.
 Bodner, G.M., *Inorg. Chem.*, **14**, 2694, 1975.
 Cooper, M.K., Dunkworth, P.A., Henrick, K. y McParthin, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2357, 1981.
 Cotton, F.A. y Kraihanzel, C.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1432, 1962.
 Darensbourg, D.J., Sanchez, K.M. y Reibenspies, J., *Inorg. Chem.*, **27**, 3636, 1988.
 Jasim, K.S. y Chieh, Ch., *Inorg. Chim. Acta*, **99**, 25, 1985.
 Hieber, W. y Mühlbauer, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **221**, 349, 1935.
 Hieber, W. y Mühlbauer, F., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **221**, 337, 1935.
 Hunt, G.R.A., *J. Chem. Educ.*, **53**, 53, 1976.
 Kraihanzel, C.S. y Cotton, F.A., *Inorg. Chem.*, **2**, 533, 1963.
 Manuta, D.M. y Less, A.J., *J. Chem. Educ.*, **64**, 637, 1987.
 Orgel, L.E., *Inorg. Chem.*, **1**, 25, 1962.
 Perpiñán, M.F., Ballester, L. y Santos, A., *J. Organomet. Chem.*, **241**, 215, 1983 y refs. citadas.
 Poilblanc, R. y Bigorgne, M., *Bull. Chim. Soc.*, 1301, 1962.
 Post, E.W., *J. Chem. Educ.*, **57**, 819, 1980.
 Sánchez-Peláez, A.E., Perpiñán, M.F., Gutiérrez-Puebla, E., Monge, A. y Ruiz-Valero, C., *J. Organomet. Chem.*, **384**, 79, 1990.
 Sánchez-Peláez, A.E. y Perpiñán, M.F., *J. Organomet. Chem.*, **405**, 101, 1991.
 Suslick, K.S., Flint, E.B. y Jensen, J.A., *J. Chem. Educ.*, **64**, 547, 1987.
 Watt, G.W. y McCormick, B.J., *Spectrochim. Acta*, **21**, 753, 1965.
 Westly, L. y Muriithi, N., *Inorg. Chem.*, **12**, 10, 1973.
 Wilkinson, G., Stone, F.G.A. y Abel, E.W., *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon Press, New York, 1982, vol. 3, p. 1087-1128.

COMPUQUÍMICA

La computación aplicada a la educación química. Una sección de intercambio de programas entre los lectores.

Programa de cómputo para el cálculo de predominio de especies en función de pL

Ma. de Lourdes Juárez Hidalgo y Rodolfo Acevedo Ch. *

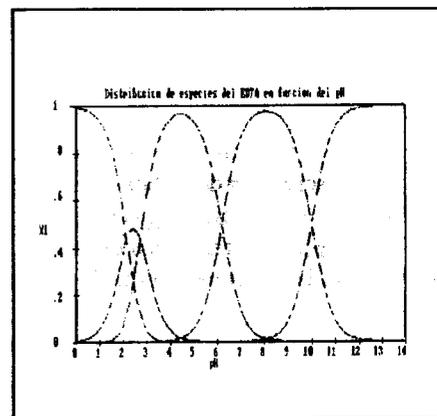
Existen reacciones químicas diversas que se caracterizan por un intercambio neto de uno o más átomos entre las especies reactivas. El esquema del equilibrio químico correspondiente se puede establecer entonces desde la perspectiva del intercambio de una o más partículas.

En consecuencia, y para una reacción química particular, la dinámica del equilibrio químico (para un conjunto de valores constantes de propiedades tales como temperatura, presión, fuerza iónica y capacidad dieléctrica, entre otros) se puede abordar y estudiar con base en el cambio de concentración de la partícula intercambiada. En otras palabras, se pueden obtener las abundancias relativas de todas las

especies presentes en el equilibrio químico, en función de la concentración, $[L]$, de dicha partícula (o bien respecto a $pL = -\log [L]$).

El programa al que aquí se hace referencia, permite calcular las fracciones molares de todas las especies químicas participantes en un equilibrio químico dado en función de la concentración de la partícula intercambiada, que puede ser un protón, o un ligante. Sólo se requiere conocer el valor de la(s) constante(s) de equilibrio correspondiente(s). Se pueden abordar sistemas hasta de equilibrio sucesivo de nueve etapas.

El programa está construido en lenguaje Basic, y puede ser ejecutado en cualquier computadora personal con memoria RAM mínima de 500Kb. El desarrollo del mismo permite obtener el listado de todas las fracciones molares (X_i) en función de



pL , así como el diagrama correspondiente de predominio de especies. El estudio de estos diagramas es de gran valor, por sus implicaciones en la docencia, en la investigación científica fundamental, así como la de carácter aplicativo potencial.

El programa puede ser solicitado sin costo alguno a los autores. ■

* Centro de Química, ICUAP, Apdo. Postal 1613, Puebla, Pue.