

EXPERIENCIAS DE QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

Juventino García Alejandre
Jorge Morgado Moreno



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

EXPERIENCIAS DE
QUÍMICA
ORGANOMETÁLICA



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear



EXPERIENCIAS DE **QUÍMICA** ORGANOMETÁLICA

Juventino García Alejandre
Jorge Morgado Moreno

Primera edición digital: 2020
Fecha de edición: 8 de mayo de 2020

Primera edición: 1998
Segunda edición: 2004
Fecha de edición: 12 de enero de 2004
Primera reimpresión de la segunda edición: 2 de septiembre de 2004
Segunda reimpresión de la segunda edición: 28 de julio de 2009
Tercera reimpresión de la segunda edición: 11 de febrero de 2010
Cuarta reimpresión de la segunda edición: 4 de abril de 2013
Quinta reimpresión de la segunda edición: 8 de octubre de 2020

D.R. © 2020 UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán,
C.P. 04510, Ciudad de México.

ISBN impreso: 968-36-6591-8
ISBN digital: 970-607-30-3344-2

“Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio,
sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales”.

Impreso y hecho en México

Publicación autorizada por el Comité Editorial de la Facultad de Química

CONTENIDO

PRÓLOGO		IX
ADVERTENCIA A LA PRESENTE EDICIÓN		XI
Experiencia 1	LA TÉCNICA DE LA LÍNEA DOBLE VACÍO/GAS INERTE	1
Experiencia 2	SECADO DE DISOLVENTES EN SISTEMA INERTE	3
Experiencia 3	PREPARACIÓN DEL REACTIVO DE GRIGNARD (C_6H_5MgBr)	5
Experiencia 4	SÍNTESIS DE TETRAFENIL PLOMO	9
Experiencia 5	SÍNTESIS DE FERROCENO	13
Experiencia 6	SÍNTESIS DE ACETILFERROCENO	17
Experiencia 7	PURIFICACIÓN DE ACETILFERROCENO POR MEDIO DE CROMATOGRAFÍA	19
Experiencia 8	SÍNTESIS DE MESITILEN TRICARBONILMOLIBDENO	23
Experiencia 9	SÍNTESIS DE BIS-(TRICARBONIL- η^5 -CICLOPENTADIENILMOLIBDENO)	27
Experiencia 10	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) EN CARBONILOS METÁLICOS	29
	CATÁLISIS	
Experiencia 11	SÍNTESIS DEL CATALIZADOR DE WILKINSON	31
Experiencia 12	HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE OLEFINAS UTILIZANDO EL CATALIZADOR DE WILKINSON	33

PRÓLOGO

Lo que el lector tiene en sus manos es la primera colección de experimentos de Química Organometálica que se prepara en nuestro país para esta asignatura. Es el resultado de dos años de enseñanza, en los que los autores han invertido gran esfuerzo para seleccionar, implementar y probar nueve excelentes experimentos ilustrativos de algunos de los principios más representativos de la Química Organometálica que involucran, además, una variedad considerable de manipulaciones experimentales modernas.

Los dos primeros experimentos introducen al alumno en las exigencias de la Química contemporánea: atmósferas inertes y disolventes de alta pureza. Una vez que estas condiciones experimentales le son familiares, el alumno inicia su aventura con especies altamente reactivas como los compuestos de Grignard y continúa a través del histórico ferroceno al que además acetila y purifica cromatográficamente, para continuar con el tetrafenil plomo y unir un anillo aromático a un carbonilo de molibdeno.

El alumno ha ido a través de la tabla periódica, de los metales alcalinos a los representativos, sin olvidar los metales de transición, a los que vuelve para estudiar sus derivados carbonílicos por espectroscopia vibracional.

Los autores son hábiles experimentalistas que mantienen un contacto cotidiano con la Química Organometálica y son un ejemplo de jóvenes investigadores preocupados también por la enseñanza tanto teórica como experimental.

No es una combinación común –aunque debería serlo– y por lo tanto este manual tampoco es común. Estoy seguro de que los alumnos que tengan el privilegio de disfrutar cada una de sus prácticas tendrán también el privilegio de apreciar el sorprendente mundo de la Química Organometálica.

Hugo Torrens

ADVERTENCIA A LA PRESENTE EDICIÓN

En 1991 se publicó la primera edición del *Manual de Prácticas de Química Organometálica*, una selección de procedimientos para la manipulación y preparación de diversos compuestos organometálicos. La importancia de ese documento fue, en su momento, la de tener una colección de experimentos accesible para alumnos de licenciatura.

El trabajo para el presente Manual comienza algunos años atrás. Este involucra revisar los procedimientos de la literatura y adaptarlos a las necesidades locales, en algunos casos, basados en instrucciones precisas de nuestras notas preliminares. Un importante aspecto fue el de monitorear las conversiones con el propósito de evitar largos periodos de reacción, buscar métodos eficientes de aislamiento y reproducibilidad en todos los experimentos.

Hemos ejemplificado los procedimientos generales básicos para la manipulación y preparación de compuestos organometálicos. Para cada uno de los experimentos, se seleccionaron los métodos menos complicados y más económicos.

Este manual NO es, ni pretende ser, un decálogo de experimentos con los mejores rendimientos, sólo pretende auxiliar al estudiante en la preparación, aplicación y cuidado de algunos compuestos organometálicos de los más representativos.

El propósito de nuestro Manual es el de ilustrar y estimular la investigación de compuestos organometálicos y dar herramientas para que los alumnos incursionen por vez primera en el área.

J. García & J. Morgado
Ciudad Universitaria, junio 2002

Experiencia 1

LA TÉCNICA DE LA LÍNEA DOBLE VACÍO/GAS INERTE

Introducción

La línea doble de vacío/gas inerte (**Figura 1.1**) es uno de los dispositivos más valiosos para el químico que se dedica al estudio de síntesis de compuestos sensibles. Mediante esta técnica se pueden medir cantidades pequeñas de líquidos y gases volátiles, realizar reacciones y separar los productos de reacción en atmósfera inerte. Aun cuando estas operaciones se pueden realizar en otros aparatos usados en síntesis, la ventaja evidente de la línea de vacío es que ofrece la posibilidad de manejar productos líquidos y gaseosos sensibles al aire, tales como los halogenuros de alquil y arilmagnesio, hidruros de boro o los haluros y alquilos de aluminio o de compuestos tóxicos, a los que no es posible manejar en sistemas abiertos.

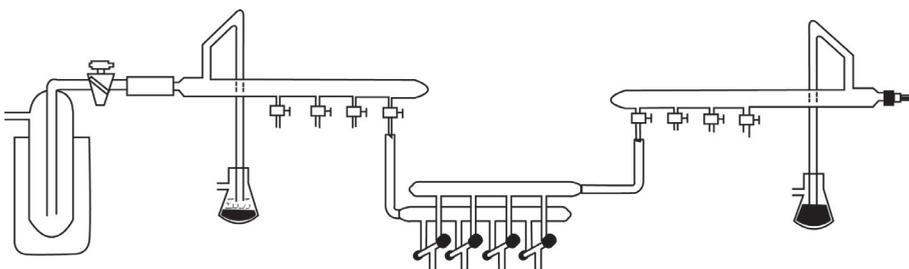


Figura 1.1 Esquema simplificado de la línea doble de vacío/gas inerte.

Objetivo

Conocer y familiarizarse con la técnica y manipulación de la línea doble de vacío/gas inerte.

Consultando la bibliografía que se anexa, investigue las partes fundamentales de que consta la línea doble de vacío/gas inerte y su manipulación.

Referencias

- R.J. Angelici, *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., W-B. Saunders, Philadelphia, (1977).
- D.F. Shriver, *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, McGraw Hill, New York, (1969).
- W.L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, (1970).

Experiencia 2

SECADO DE DISOLVENTES EN SISTEMA INERTE

Introducción

En general, los compuestos organometálicos son sensibles a la acción del aire y de la humedad. Debido a esto es que se emplean técnicas más elaboradas, pero a su vez cómodas y seguras, como la línea doble de vacío/gas inerte. Un factor indispensable para tener éxito en la síntesis de algunos compuestos organometálicos, como el reactivo de Grignard, es el de utilizar disolventes libres de humedad, ya que ésta puede impedir la formación del producto deseado.

Objetivo

Conocer los métodos de secado de los disolventes de uso común en el laboratorio, empleando un sistema de atmósfera inerte.

Investigue los métodos de purificación de los siguientes disolventes que son de uso común en el laboratorio: hexano, éter, cloroformo, acetona, metanol, tetrahidrofurano y tolueno.

Material

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Matraz de bola (24/40) de 200 mL• Refrigerante (24/40) con mangueras• Embudo de adición de presión compensada• Canastilla de calentamiento de 200 mL• Reóstato• Conector | <ul style="list-style-type: none">• Soporte universal• 2 pinzas de tres dedos con nuez• Grasa de silicón• Espátula• Pinzas de depilar• Línea doble de vacío/gas inerte |
|---|---|

Reactivos

- 150 mL de éter
- Sodio metálico
- Benzofenona

Procedimiento

En un matraz bola de 200 mL, colocar 150 mL de éter. En seguida, con la ayuda de una espátula y unas pinzas de depilar, cortar pequeños trozos de sodio metálico en suficiente cantidad (aprox. 1 g) y agregarlo poco a poco en el matraz (PRECAUCIÓN: recuerde que EL SODIO METÁLICO SE INFLAMA CON LA HUMEDAD DEL MEDIO AMBIENTE) y adicionar un poco de benzofenona.

Al matraz bola se le acopla un embudo de adición de presión compensada y a éste un refrigerante, provisto de un conector en la parte superior (Figura 2.1). Se acopla el conector a la fuente de nitrógeno, se abre la llave del gas, se regula la presión y se deja que el nitrógeno fluya al sistema por 10 minutos. Una vez que el sistema se encuentra en atmósfera inerte, se comienza el calentamiento y se deja en reflujo hasta que el disolvente se encuentra libre de humedad. Una vez seco, colecte la cantidad deseada de disolvente cerrando la llave del embudo.

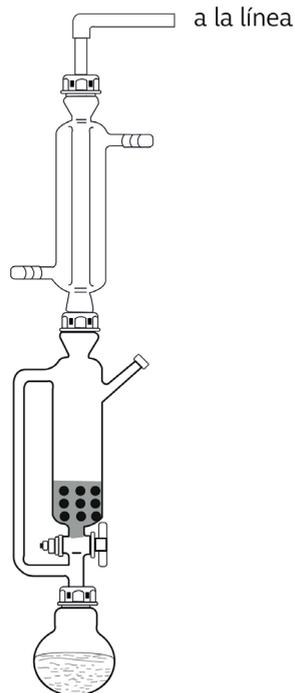


Figura 2.1 Dispositivo para secado de disolventes.

Cuestionario

1. Explique en detalle y con reacciones, ¿cuál es el objeto de adicionar benzofenona al sistema?
2. Indique otros métodos que se utilizan para secar disolventes.

Referencias

- W.L. Perrin, F. Amarego and D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press (1980).
- A.I. Vogel, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4th Ed., pp162-179. Longman Inc., New York (1978).

Experiencia 3

PREPARACIÓN DEL REACTIVO DE GRIGNARD (C₆H₅MgBr)

Introducción

De los compuestos organometálicos, tal vez el mejor conocido por todos los químicos sea el reactivo de Grignard, llamado así en honor a Víctor Grignard de la Universidad de Lyons, quien obtuvo el Premio *Nobel* en 1912 por su descubrimiento. Probablemente éste sea uno de los compuestos organometálicos más utilizado en síntesis orgánica y organometálica.

Objetivo

Sintetizar el bromuro de fenil magnesio, para ser usado en una práctica posterior en la que se probará su actividad como reactivo de Grignard.

Material

- Matraz de bola de dos bocas (24/40) de 200 mL
- Refrigerante (24/40) con mangueras
- Línea doble de vacío/gas inerte
- Barra magnética
- Embudo de adición de presión compensada
- Parrilla de calentamiento con agitación
- Probeta de 50 mL
- Tapones de vidrio

Reactivos

- 7 mL de bromobenceno
- 1.5 g de limadura de magnesio
- 1 cristal de yodo
- 30 mL de éter anhidro

Antes de iniciar a trabajar es importante tener presente que, para obtener buenos resultados en este tipo de reacciones, es esencial que el material esté perfectamente seco y purgado con gas inerte, así como el empleo de reactivos anhidros.

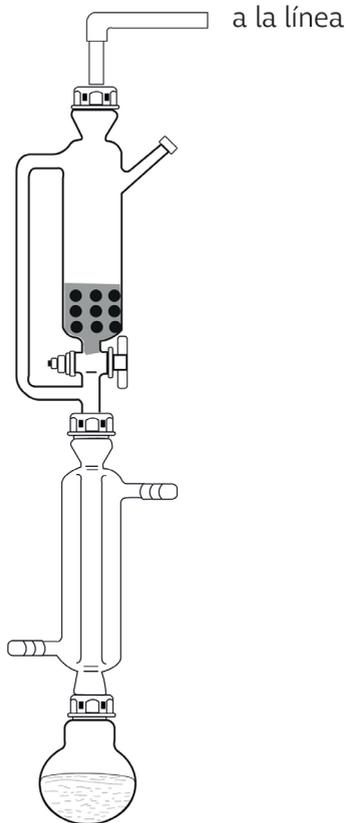


Figura 3.1 Dispositivo para la preparación del reactivo de Grignard.

Procedimiento

En el matraz se colocan 2 mL de bromobenceno, 1.5 g de limadura de magnesio, 10 mL de éter anhidro y un cristal de yodo, e inicialmente no se agita. Por una de las bocas del matraz se conecta el refrigerante, en cuya parte superior se encuentra conectado a la línea de vacío. En la segunda boca se conecta un embudo de adición como se muestra en la **Figura 3.1**. Se deja fluir el nitrógeno por 15 minutos. En el embudo de adición se colocan 20 mL de éter y 5 mL de bromobenceno. Se espera 5 minutos sin agitar hasta que inicie la reacción [esto se sabe cuando desaparece la coloración característica del yodo]. Después de este tiempo, se inicia la agitación y se empieza a gotear lentamente la disolución contenida en el embudo de adición. La reacción será violenta y durará aproximadamente media hora, obteniéndose una disolución de color ámbar.

Al terminar, se guarda cuidadosamente el Grignard obtenido, bajo atmósfera inerte, bien tapado y, de ser posible, en refrigeración a 0°C.

Nota: Si se desea, el matraz de bola de dos bocas puede ser sustituido por un matraz Schlenk y el embudo de adición, por una jeringa.

Cuestionario

1. Escribe la reacción efectuada.
2. ¿Por qué es importante trabajar en condiciones anhidras?
3. ¿Con qué objeto se usa el yodo?
4. ¿Qué diferencia habría si se utilizara clorobenceno en lugar de bromobenceno en la reacción?
5. ¿Qué precauciones hay que tener en el manejo de reactivos de Grignard?

6. ¿Qué diferencia hay entre preparar el Grignard en éter o en THF?
7. ¿Cómo podrías cuantificar experimentalmente la concentración del Grignard que obtuviste?

Referencias

- A.I. Vogel., *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4th Ed., Longman, New York (1978).
- R.J. Fessenden and J.S. Fessenden, *Techniques and Experiments for Organic Chemistry*, Willard Grant Press, Boston (1983).
- P. Powel. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London (1988).
- Ch. Elschenbroich and A. Salzer, *Organometallics a Concise Introduction*, 2nd Ed., Verlagsgesellschaft, Weinheim (1992).

Experiencia 4

SÍNTESIS DE TETRAFENIL PLOMO

Introducción

Los compuestos organoplúmbicos son muy utilizados en la actualidad, todos conocemos el tetraetil plomo y sus derivados que se emplean como antidetonantes en gasolinas. Desafortunadamente, estos compuestos son a su vez responsables en gran parte de la contaminación en las grandes ciudades y, por su elevada toxicidad, su uso se ha visto disminuido en los últimos años.

Objetivo

Sintetizar un compuesto organoplúmbico utilizando un reactivo de Grignard.

Investigue las rutas generales de síntesis para los compuestos organoplúmbicos, su utilidad y toxicidad.

Material

- Matraz schlenk de la sesión anterior
- Refrigerante (24/40) con mangueras
- Línea doble de vacío/gas inerte
- Agitador magnético
- Canastilla de calentamiento
- Reóstato
- Papel filtro
- Vaso de precipitado de 500 mL
- Embudo Buchner
- Kitasato de 250 mL
- Pinzas de tres dedos con nuez

Reactivos

- Bromuro de fenil magnesio de la sesión anterior
- 15 mL de tolueno anhidro
- 7 g de cloruro de plomo (II)
- 20 g de cloruro de amonio
- 125 g de agua
- 125 g de hielo
- 50 mL de cloroformo o dicloro metano
- Sulfato de magnesio anhidro

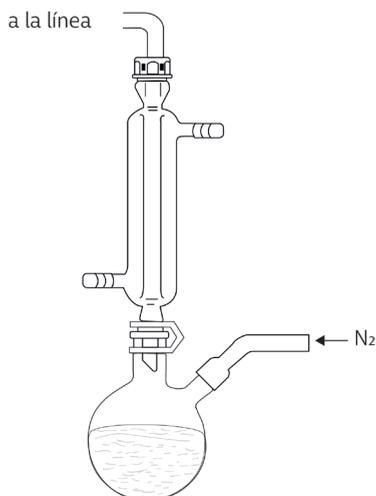


Figura 4.1 Dispositivo para la síntesis de tetrafenil plomo.

Procedimiento

A la disolución de bromuro de fenil magnesio obtenida en la práctica anterior, se le adiciona el cloruro de plomo y 15 mL de tolueno anhidro. El matraz se conecta al refrigerante y éste a la línea de nitrógeno-vacío (como se indica en la **Figura 4.1**). La mezcla de reacción se coloca en la canastilla y se inicia el calentamiento, con agitación constante. Se observa un cambio de color en la disolución, de café rojizo a café verdoso. Se deja que la mezcla comience a refluir y después de unos minutos se observa la formación de un precipitado oscuro. Se deja que continúe la reacción en reflujo durante dos horas, al cabo de las cuales se suspende el calentamiento y, de ser posible, dejarla en agitación hasta el día siguiente.

Se hidroliza la mezcla vertiéndola sobre 20 g de cloruro de amonio en 125 g de hielo y 125 g de agua. Se observa la formación de un precipitado blanco. La mezcla se agita durante 15 min, al cabo de los cuales se deja reposar y se observa la separación de una fase acuosa y una fase orgánica las que se separan por decantación. La fase acuosa se filtra obteniéndose un sólido de color gris. A este sólido se le aplican tres extracciones con 25 mL de cloroformo caliente cada una. Las extracciones deben realizarse en la campana para evitar la inhalación de vapores tóxicos del cloroformo. Se juntan los extractos y se secan con sulfato de magnesio anhidro. Se filtra y se evapora el disolvente obteniéndose un sólido blanco. Este compuesto puede ser recrystalizado de tetracloruro de carbono.

Determine su punto de fusión y compárelo con el informado en la bibliografía.

Nota: Si se desea, pero no es necesario, se pueden practicar extracciones liq-liq con cloroformo o diclorometano a la fase orgánica obtenida en la hidrólisis.

Cuestionario

1. Escriba la reacción completa de la síntesis.
2. ¿Con qué fin se adiciona el tolueno?
3. ¿A qué se debe el residuo negro de la reacción?
4. ¿Cuál es el punto de fusión del tetrafenil plomo?
5. Calcule el rendimiento con respecto al $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ obtenido.

Referencia

- F.R. Hartley. *Elements of Organometallic Chemistry*, The Chemical Society, London (1974).

Experiencia 5

SÍNTESIS DE FERROCENO

Introducción

Con el descubrimiento del ferroceno se marca uno de los eventos importantes de la Química Organometálica de los metales de transición y se abre una extensa área de investigación sumamente activa en la actualidad.

Objetivo

Sintetizar el bis-ciclopentadienil hierro (II).

Investigue las propiedades e importancia del ferroceno desde el punto de vista químico.

Material

- Matraz pera de 100 mL para destilación
- Columna vigreux
- T de destilación
- Refrigerante de agua con mangueras
- Colector
- Fibra de vidrio
- Canastilla de calentamiento
- Reóstato
- Matraz de reacción Schlenk de 100 mL
- 2 soportes universales
- 3 pinzas de tres dedos con nuez
- Vidrio de reloj
- 2 pipetas de 10 mL
- Agitador magnético con barra magnética
- Tanque de nitrógeno con manómetro
- 2 tapones suba-seal
- Kitasato
- Embudo Buchner
- Línea doble de vacío/gas inerte
- Vaso de precipitado de 500 mL
- Espátula
- 2 agujas de jeringa

Reactivos

- 50 mL de biciclopentadieno
- 1.5 g de KOH molido
- 750 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 8 mL de HCl 6M
- 10 g de hielo
- 2.5 mL de etilenglicol
- 2.0 mL de dimetilsulfóxido (DMSO)

Procedimiento

Nota: Antes de comenzar la síntesis, es necesario refluir durante 3 horas 50 mL de biclopentadieno y destilar después 20 mL de ciclopentadieno, utilizando un equipo de destilación con columna vigreux.

Mientras procede la destilación, se acopla un dispositivo como el que se muestra en la **Figura 5.1**.

La fuente de nitrógeno se conecta al matraz Schlenk que contiene una barra magnética. Se hace pasar una corriente moderada de nitrógeno durante un minuto manteniendo el matraz abierto.

Inmediatamente después se coloca en el matraz una mezcla de 1.5 g de KOH molido y 2.5 mL de etilenglicol, se tapa el matraz con un suba-seal y se agita sin suspender la corriente de nitrógeno.

Utilizando una jeringa, la mezcla se trata con 0.6 mL de ciclopentadieno recién destilado y se agita vigorosamente hasta que la disolución toma una coloración anaranjada.

En atmósfera de nitrógeno, se prepara una disolución de 750 mg de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 2 mL de DMSO, ésta se agrega gota a gota (aproximadamente en 10 minutos) por medio de una pipeta Pasteur (previamente purgada con N_2), a la mezcla de reacción anterior manteniendo siempre el flujo de nitrógeno.

Se vuelve a tapar el matraz, se disminuye la corriente de nitrógeno y se mantiene la agitación por 20 minutos. La reacción habitualmente no requiere de calentamiento, pero se le puede calentar bajo nitrógeno por 30 minutos a 60 °C para mejorar el rendimiento.

Se suspende la agitación y el flujo del nitrógeno, la mezcla de reacción se vierte cuidadosamente en un vaso de precipitado de 50 mL que contiene 8 mL de HCl 6M y 10 g de hielo.

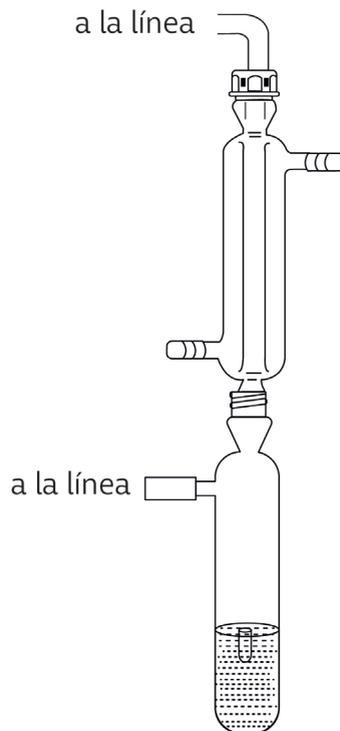


Figura 5.1 Dispositivo para la síntesis de ferroceno.

Se obtiene una disolución azul y un precipitado de aspecto gelatinoso de color anaranjado. Se filtra al vacío y el residuo se lava con dos porciones de 10 mL de agua. Se seca el producto al vacío. Una vez seco, se pesa y determina el punto de fusión.

Cuestionario

1. Escriba las reacciones completas y balanceadas.
2. Investigue la toxicidad de los reactivos utilizados en la práctica.
3. ¿Por qué es necesario trabajar bajo atmósfera de nitrógeno?
4. ¿Para qué se utiliza el HCl?
5. Calcule el rendimiento de la reacción, y analice qué factores pueden afectarlo.

Referencias

- W.L. Jolly, *Inorganic Synthesis*, 11, 120-122.
- C.R.C. *Handbook of Chemistry and Physics*. 58th Ed., USA (1982).

Experiencia 6

SÍNTESIS DE ACETILFERROCENO

Introducción

A partir del descubrimiento del ferroceno, se dedicaron numerosos trabajos a la investigación de su comportamiento químico.

Uno de los rasgos más sobresalientes es que los anillos de ciclopentadienilo presentan propiedades similares a los derivados aromáticos bencénicos o aún más acentuadas que el benceno mismo.

Por lo que la molécula de ferroceno es susceptible de sufrir reacciones de sustitución electrofílica en el anillo.

Objetivo

Sintetizar el acetilciclopentadienil-ciclopentadienil hierro (II).

Investigue acerca del mecanismo y la importancia de las reacciones de sustitución sobre el ferroceno.

Material

- Matraz de reacción Schlenk de la sesión anterior
- Línea doble de vacío/gas inerte
- Agitador magnético con barra
- Recipiente para baño María
- Vaso de precipitado de 250 mL
- Kitasato
- Embudo Buchner
- Parrilla de calentamiento con agitación
- Papel filtro
- Refrigerante de agua con mangueras

Reactivos

- 1 mL de ácido fosfórico
- 1.5 g de ferroceno
- 5 mL de anhídrido acético
- NaHCO₃
- 20 g de hielo

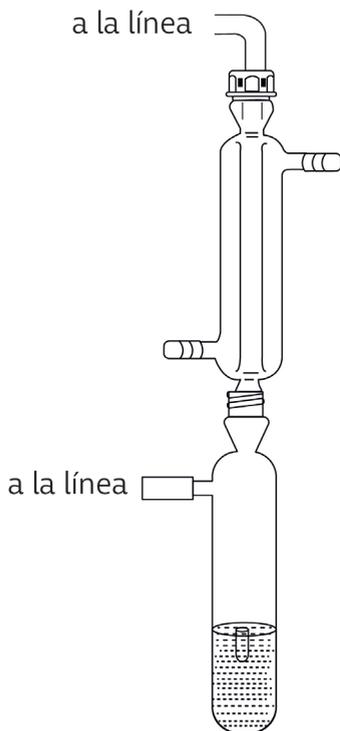


Figura 6.1 Dispositivo para la síntesis de ferroceno.

Procedimiento

En el matraz, se mezclan 1.5 g de ferroceno con 5 mL de anhídrido acético.

Se coloca en agitación y se agrega gota a gota 1 mL de ácido fosfórico al 85%. Se acopla el dispositivo mostrado en la **Figura 6.1** y se calienta en baño María durante 10 min. Se vierte el contenido sobre 20 g de hielo en un vaso de precipitado.

Cuando se haya derretido el hielo, se neutraliza agregando bicarbonato de sodio hasta que ya no se observe desprendimiento de CO_2 (puede requerirse mucho bicarbonato).

Posteriormente, se enfría la mezcla en baño de hielo para inducir la cristalización.

El precipitado se filtra al vacío y se lava con agua hasta que el filtrado salga de color anaranjado claro.

El producto crudo que se obtiene se seca y se guarda para su posterior purificación en la siguiente práctica.

Cuestionario

1. Escriba el mecanismo de la reacción efectuada.
2. ¿Por qué es necesario purificar el producto?, ¿qué subproductos se podrán haber formado?
3. Proponga al menos dos formas para purificar el compuesto obtenido.
4. Investigue las propiedades del acetilferroceno.

Referencia

- R.J. Angelici. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders & co., USA (1977).

Experiencia 7

PURIFICACIÓN DE ACETILFERROCENO POR MEDIO DE CROMATOGRAFÍA

Introducción

Una de las técnicas que se utilizan con frecuencia en el laboratorio para purificar y separar mezclas de compuestos es la cromatografía, en la cual los diversos componentes de la mezcla son separados por sus diversas polaridades.

Objetivo

Utilizando la cromatografía en capa fina y en columna, separar los componentes que se encuentran mezclados con el producto de la síntesis de acetilferroceno [práctica anterior].

Investigue los fundamentos de la cromatografía en columna y en capa fina, ¿qué ventajas y desventajas presenta una sobre la otra y cuándo se aplican?

Material

- Placas de sílica gel para cromatografía en capa fina
- Dos cámaras de elución
- Una cámara de revelado con yodo
- Capilar de vidrio
- Bureta de 50 mL
- Fibra de vidrio
- 10 vasos de precipitado de 100 mL
- Soporte universal
- Pinzas para bureta
- Sílica gel para cromatografía en columna

Reactivos

- Acetilferroceno (crudo) (de la práctica anterior)
- Sílica gel para cromatografía en columna
- Hexano RA
- Tolueno RA
- Acetato de etilo RA

Procedimiento

Utilizando las placas de cromatografía, haga pruebas de separación de la mezcla de reacción con los siguientes eluyentes: tolueno, acetato de etilo y hexano. Se pueden utilizar mezclas de ellos para encontrar el eluyente adecuado que permita separar mejor los componentes de la mezcla obtenidos en la práctica anterior (acetilferroceno).

Una vez que haya encontrado el mejor eluyente, proceda a empacar la columna (bureta) siguiendo el esquema de la **Figura 7.1**. Tape con fibra de vidrio o algodón la parte inferior de la columna, adicione suficiente sulfato de sodio anhidro hasta formar una capa de un centímetro de espesor. Prepare una suspensión de sílica gel según el eluyente que haya elegido y viértalo en la columna. Deje que sedimente la sílica, disminuya el volumen del eluyente hasta dos centímetros antes de llegar a la superficie de la sílica y adicione una segunda capa de sulfato de sodio anhidro sólido.

Coloque en la parte superior de la columna una disolución o suspensión (en el eluyente elegido) de su muestra problema y adicione pequeñas cantidades de eluyente al tiempo que abre y cierra la llave de la columna. Repita esta operación hasta que toda su muestra se encuentre inmersa en la capa superior de sulfato de sodio, finalmente, llene la columna con el eluyente. Recuerde que es importante que la columna nunca se seque. Debe obtener una fracción de ferroceno y otra de acetilferroceno. En la parte superior de la columna quedará un residuo.

Recupere de la disolución los productos, dejando evaporar el disolvente.

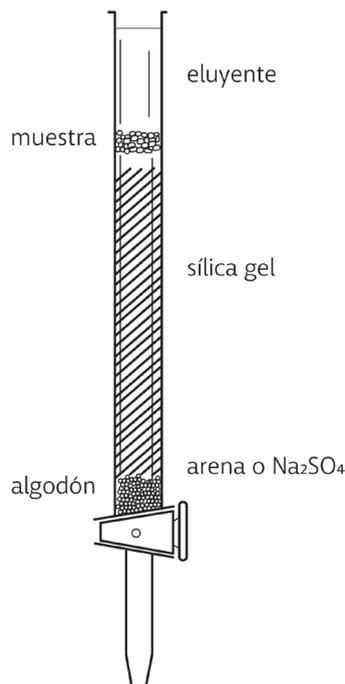


Figura 7.1 Componentes de una columna de sílica gel para cromatografía.

Cuestionario

1. ¿Eluye primero el ferroceno o el acetilferroceno? ¿Por qué?
2. ¿Qué es el residuo que queda en la parte superior de la columna?
3. Si sus productos no hubieran sido coloridos, ¿cómo los podría haber detectado?
4. Ordene los disolvente utilizados en la práctica de acuerdo con su polaridad (de menor a mayor), junto con otros disolventes de uso común en el laboratorio.
5. Explique qué es la serie electrópica.

Referencias

- R.J. Angelici, *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders & Co., USA (1977) Cap.16.
- A.I. Vogel, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4th. Ed., Longman Inc. New York (1979).

Experiencia 8

SÍNTESIS DE MESITILEN TRICARBONILMOLIBDENO

Introducción

Aunque durante varios años se conocía que el enlace π presente en las olefinas constituía una vía esencial por medio de la cual éstas se podían coordinar a los metales de transición, no fue sino hasta 1955 que se consideró la posibilidad de que el benceno formara complejos similares. En donde es posible que éste ocupe tres posiciones de coordinación, uniéndose a través de la nube π de los seis átomos de carbono del anillo aromático (η^6).

Objetivo

Sintetizar un complejo arénico.

Investigue acerca de las reacciones de sustitución en carbonilos metálicos y las propiedades del mesitilen tricarbonilmolibdeno.

Material

- Matraz de reacción schlenk de 50 mL
- Refrigerante con mangueras
- Conector
- Manta de calentamiento
- Agitador magnético con barra
- Reóstato
- Kitasato
- Buchner
- Papel filtro
- Línea doble de vacío/gas inerte
- Frasco ámbar

Reactivos

- 0.5 g de $\text{Mo}(\text{CO})_6$
- 5 mL de mesitileno anhidro
- 30 mL de hexano
- 5 mL de CH_2Cl_2

Procedimiento

En un matraz Schlenk de 50 mL, colocar 0.5 g de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y 5 mL de mesitileno anhidro. Se acopla un dispositivo como el que se muestra en la **Figura 8.1**. El matraz se conecta a la fuente de nitrógeno y se deja que el gas fluya al sistema durante 10 minutos. Una vez que el sistema se encuentra en atmósfera inerte, se disminuye el flujo de nitrógeno. Se agita y se comienza el calentamiento, se deja en reflujo al menos por 60 minutos, se suspende el calentamiento. Cuando la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiente, se suspende la corriente de nitrógeno.

Se adicionan 15 mL de hexano para completar la precipitación del producto de color amarillo que se obtiene, se filtra por medio de vacío y se lava con porciones de 5 mL de hexano hasta que las aguas de lavado sean incoloras. El producto amarillo puede quedar contaminado con un sólido de color negro, de ser así, purifique el producto crudo disolviéndolo en la mínima cantidad de diclorometano.

Filtre la disolución y adicione 25 mL de hexano; fíltrelo y lave con dos fracciones de 4 mL de hexano.

El producto que se obtiene descompone lentamente a la luz y al aire, se debe guardar en un frasco ámbar previamente evacuado con atmósfera inerte.

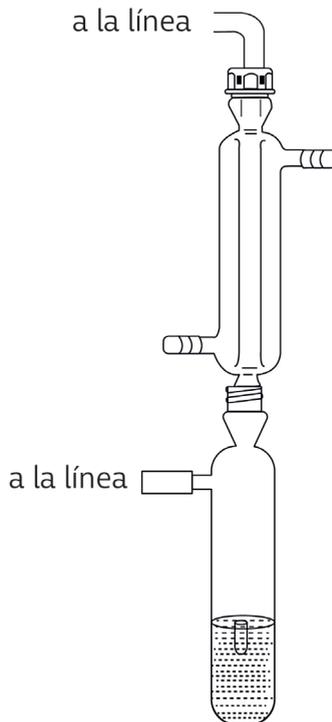


Figura 8.1 Dispositivo para la síntesis del $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$.

Cuestionario

1. Escriba las reacciones completas.
2. Proponga un mecanismo para la reacción efectuada.
3. Calcule el rendimiento de la reacción.

4. ¿Qué cambios en propiedades del producto final esperaría si en vez de utilizar mesitileno utilizara benceno?
5. ¿Qué métodos emplearía para caracterizar el producto obtenido?
6. ¿A qué se debe la impureza de color negro que presenta el producto de reacción?

Referencia

- R.J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders & Co., USA (1977).

Experiencia 9

SÍNTESIS DE BIS-(TRICARBONIL η^5 -CICLOPENTADIENILMOLIBDENO)

Introducción

En los carbonilos metálicos, el ligante CO puede coordinarse a uno, dos o tres centros metálicos en conjunción con la formación de enlaces metal-metal.

Objetivo

Sintetizar el bis(tricarbonil η^5 -ciclopentadienil molibdeno).

Material

- Matraz de reacción schlenk de 50 mL
- Refrigerante con mangueras
- Conector
- Manta de calentamiento
- Agitador magnético
- Barra magnética
- Reóstato
- Kitasato
- Buchner
- Papel filtro
- Vidrio de reloj
- Probeta de 10 mL
- Línea doble de vacío/gas inerte

Reactivos

- 0.5 g de hexacarbonilo de molibdeno
- 3.3 mL de biciclohexadieno anhidro
- 35 mL de hexano
- 10 mL de diclorometano

Procedimiento

Utilice un dispositivo como el que se muestra en la **Figura 9.1**. Conecte el matraz a la línea de vacío y permita que el gas nitrógeno fluya al sistema por un minuto. Una vez que el sistema se encuentra en atmósfera inerte, se retira el refrigerante sin suspender la corriente de nitrógeno y se colocan 0.5 g de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y 3.3 mL

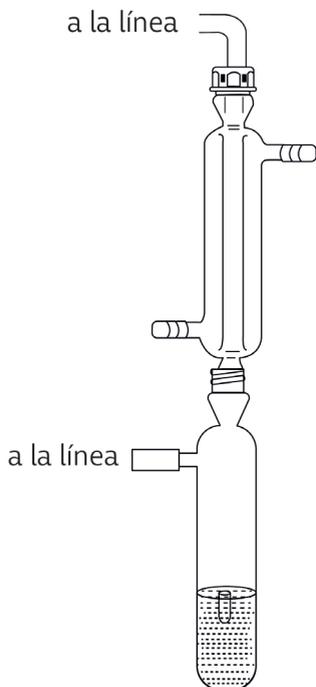


Figura 9.1 Dispositivo para la síntesis del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$.

de biciclopentadieno. Se acopla nuevamente el refrigerante al matraz y se disminuye el flujo de nitrógeno. Se agita y se comienza el calentamiento, se deja en reflujo dos horas, al final de este tiempo se observa un cambio de coloración [amarillo-ámbar-púrpura]. Se suspende el calentamiento y se aumenta la corriente de nitrógeno en el sistema. Cuando la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiente, se suspende el flujo de nitrógeno.

Se adicionan 15 mL de hexano para completar la precipitación. El producto de color púrpura que se obtiene se filtra por medio de vacío y se lava con porciones de 5 mL de hexano, hasta que las aguas de lavado sean incoloras.

Purifique el producto disolviéndolo en la mínima cantidad de diclorometano. Filtre la disolución y adicione 25 mL de hexano para precipitar el producto; fíltrelo y lávelo con dos porciones de 4 mL de hexano.

Cuestionario

1. Escriba las reacciones completas.
2. Proponga un mecanismo para la reacción efectuada.
3. Calcule el rendimiento de la reacción.
4. Proponga una estructura para el $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$.
5. ¿Qué métodos emplearía para caracterizar el producto obtenido?

Referencias

- P. Powel, *Principles of Organometallic Chemistry*. 2nd Ed. Chapman and Hall, London (1988).
- K.F. Purcell and J.C. Kots, *Inorganic Chemistry*, Holt Saunders, Japan (1985).
- G.J. Wilkinson, *Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 209.
- R.G. Hayter, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 1031.

Experiencia 10

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) EN CARBONILOS METÁLICOS

Introducción

Los carbonilos de los metales de transición con frecuencia son materiales de partida para la preparación de otros compuestos organometálicos. El monóxido de carbono no sólo puede ser sustituido por una amplia variedad de ligantes, sino que los grupos carbonilo que quedan coordinados al centro metálico frecuentemente pueden utilizarse como una prueba de la estructura electrónica y molecular de un compuesto. Tal información puede obtenerse observando la frecuencia, intensidad y número de los modos de vibración de tensión del enlace C-O en la región del infrarrojo.

Objetivo

Elucidar la estructura del mesitileno tricarbonilmolibdeno y del ciclopentadienil tricarbonilmolibdeno empleando la espectroscopia IR.

Investigue las bases teóricas de la espectroscopia IR y los métodos de preparación de muestras.

Material

Espectrofotómetro de infrarrojo

Reactivos

- KBr
- $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$
- $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$
- $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$

Procedimiento

Siguiendo las indicaciones de su profesor, prepare las muestras de $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ en pastilla y disolución. Obtenga su espectro IR de 2300-1600 cm^{-1} .



Figura 10.1 Espectrofotómetro de infrarrojo.

Cuestionario

1. ¿Cuál es la región de absorción en el IR característica de los carbonilos metálicos?
2. ¿Cuáles son los distintos tipos de carbonilos metálicos que se pueden presentar y en qué región del espectro de IR se ubica cada uno?
3. Con base al espectro de IR del producto obtenido en la práctica anterior, proponga una estructura.
4. ¿Concuerda esta estructura con la regla del NAE? Explique.
5. Indique con dibujos, ¿cuáles serán el conjunto de orbitales pertenecientes al anillo aromático que según el caso, interaccionan con los cinco orbitales d del molibdeno? Explique cuáles serán de enlace, de no enlace y antienlace.
6. ¿Por qué los tricarbonil arenometales del grupo VIB suelen ser más estables frente a la oxidación que los correspondientes bis-areno?
7. Explique cuál es el fenómeno de retrodonación. Incluya dibujos.

Referencias

- K.F. Purcell y J.C. Kotz, *Química Inorgánica*. Cap. 16th Ed., Reverté, España [1979].
- Ch. Elschenbroich and A. Salzer, *Organometallics a Concise Introduction*. 2nd Ed., Verlagsgesellschaft, Weinheim [1992].

Experiencia 11

SÍNTESIS DEL CATALIZADOR DE WILKINSON

Introducción

Un catalizador se define como una sustancia que acelera la velocidad con la que se alcanza el equilibrio químico y, en principio, puede ser recuperado al final de una reacción.

Los catalizadores incrementan la velocidad de reacción bajando la energía de activación en el paso que determina la velocidad.

Los compuestos organometálicos se utilizan ampliamente como catalizadores (homogéneos o heterogéneos) en la industria química.

Un ejemplo de ello lo constituye el proceso Wilkinson, donde se hidrogenan olefinas en presencia de un catalizador soluble tipo Wilkinson, por ejemplo: $[\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$.

Objetivo

Sintetizar el catalizador de Wilkinson $[\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$ y conocer sus diferentes aplicaciones.

Material

- Agitador magnético con barra
- Matraz bola de 25 mL
- Refrigerante con mangueras
- Conector para refrigerante-línea
- Embudo Hirsch
- Probeta de 25 mL
- Canastilla de calentamiento
- Reóstato
- Línea doble de vacío/gas inerte

Reactivos

- 20 mL de etanol absoluto
- 600 mg de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
- 100 mg de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Éter

Procedimiento

En el matraz bola de 25 mL, coloque la barra magnética y añada 20 mL de etanol absoluto, **Figura 11.1**. Conecte el refrigerante al matraz y caliente ligeramente hasta antes de que bulla el etanol. Remueva el refrigerante y añada 600 mg (2.29 mmol) de $P(C_6H_5)_3$, coloque de nuevo el refrigerante y caliente agitando hasta que se efectúe la disolución (puede no disolverse todo).

Remueva el refrigerante y añada a la disolución, 100 mg (0.48 mmol) de Cloruro de Rodio (III) hidratado.

Coloque nuevamente el refrigerante y caliente la mezcla a reflujo. La disolución se torna café-rojiza y al cabo de un tiempo, lentamente se forman cristales de color amarillo. Después de 20-30 minutos de reflujo, los cristales amarillos son convertidos en brillantes cristales rojo borgoña.

Para recuperar los cristales, filtre la disolución aún tibia en un embudo Hirsch mientras aplica vacío.

Lave el producto con tres porciones de 1 mL de éter cada una. Deje secar el producto aplicando vacío en el embudo.

Calcule el rendimiento y determine su punto de fusión.

Cuestionario

1. Escriba la reacción efectuada.
2. Investigue las propiedades y toxicidad de los reactivos empleados en la práctica.
3. ¿A qué pueden deberse los cambios de coloración que observó?
4. ¿En qué otras reacciones se utiliza el catalizador de Wilkinson?

Referencia

- G. Wilkinson; F.H. Jardine; J.A. Osborn; J.F. Young. *Chem. Commun.*, 1965, 131.

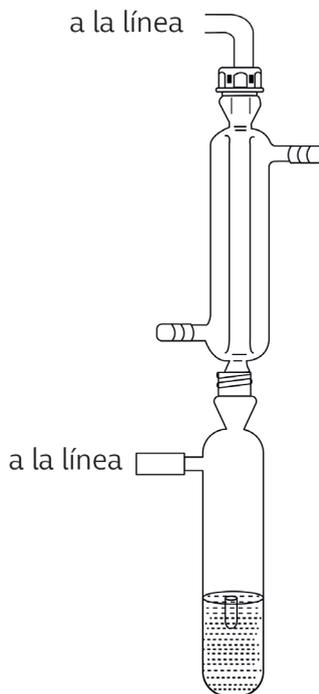


Figura 11.1 Dispositivo para la síntesis de $[RhCl\{P(C_6H_5)_3\}_3]$.

Experiencia 12

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE OLEFINAS UTILIZANDO EL CATALIZADOR DE WILKINSON

Introducción

La hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados es una importante reacción industrial. La mayoría de las hidrogenaciones a gran escala se desarrollan utilizando un catalizador heterogéneo; sin embargo, sistemas homogéneos se emplean en la industria farmacéutica. En el proceso Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ actúa como un catalizador homogéneo en la hidrogenación de alquenos y alquinos.

Objetivo

Realizar la hidrogenación catalítica de una olefina utilizando el catalizador de Wilkinson.

Material

- Agitador magnético con barra
- Matraz de brazo lateral de 25 mL
- Probeta de 10 mL
- Pipeta graduada
- Microjeringa de 1 microlitro
- Cromatógrafo de gases

Reactivos

- 10 mL de THF
- 25 mg del catalizador de Wilkinson
- Tanque de H_2
- 1 mL de estireno

Nota: TODO EL EXPERIMENTO DEBE REALIZARSE EN LA CAMPANA.

Procedimiento

Montar el aparato como se muestra en la **Figura 12.1**. Conecte el matraz de 25 mL de brazo lateral, conteniendo una barra magnética (si se prefiere, puede usarse un

matraz Schlenk). El matraz de reacción se satura con gas hidrógeno purgándose por 15 minutos. Añada 10 mL de THF y satúrelo burbujeándole hidrógeno durante 10 min. Agregue con agitación 25 mg (0.027 mmol) del catalizador de Wilkinson sintetizado en la sesión anterior.

Suspenda la agitación, remueva el refrigerante y con una pipeta graduada adicione 1 mL de estireno. Conforme se adiciona el alqueno la mezcla toma una coloración café-rojiza. Conecte nuevamente el refrigerante y agite vigorosamente hasta que la disolución tome una coloración amarillo-pálido. Tome alícuotas de 1 microlitro de la mezcla de reacción cada 45 minutos, inyéctelas en el cromatógrafo de gases manteniendo constante la agitación y el flujo de hidrógeno.

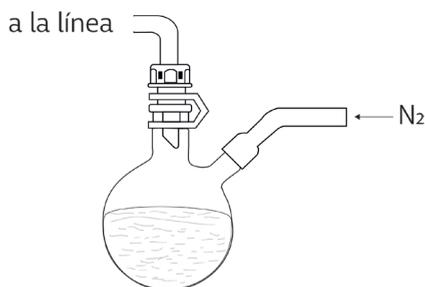


Figura 12.1 Dispositivo para la hidrogenación catalítica del estireno.

Cuestionario

1. Proponga un método para caracterizar el producto.
2. Calcule el rendimiento de la reacción.
3. ¿Por qué es importante trabajar en una atmósfera libre de oxígeno?
4. Proponga un ciclo catalítico para la hidrogenación del estireno utilizando $[\text{RhCl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$.
5. El ciclo catalítico anterior, ¿cumple con la regla NAE?
6. Para el proceso de hidrogenación de alquenos, compare y contraste la capacidad catalítica y mecanismos de reacción de catalizador de Wilkinson con el catalizador de Ziegler y Natta.

Referencias

- B.R. James. *Adv. Organometal Chem.*, **1979**, 17, 319.
- K. Kushi *et al.*, *Chem. Lett.*, **1972**, 593.
- G. Wilkinson; F.H. Jardine; J.A. Osborn; J. F. Young, *Chem. Commun.*, **1969**, 131.

Experiencias de Química Organometálica es una obra editada por la Facultad de Química.

La publicación de esta obra fue posible gracias al apoyo de la Coordinación de Comunicación, a través del Departamento Editorial.

El cuidado de la edición estuvo a cargo de
M en C Brenda Álvarez Carreño

**Publicación autorizada por el Comité Editorial de la
Facultad de Química**

Agosto de 2020



9

786073

033442