

Mapas de síntesis en el laboratorio de química inorgánica

Una perspectiva sobre la preparación de algunos compuestos relevantes de metales de la primera serie de transición

Francisco J. Arnáiz

Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Burgos, 09001 Burgos.

A la memoria del Profesor Maximiliano Gutiérrez de Celis y Hervás que no dejó de visitar el laboratorio hasta el día de la jubilación.

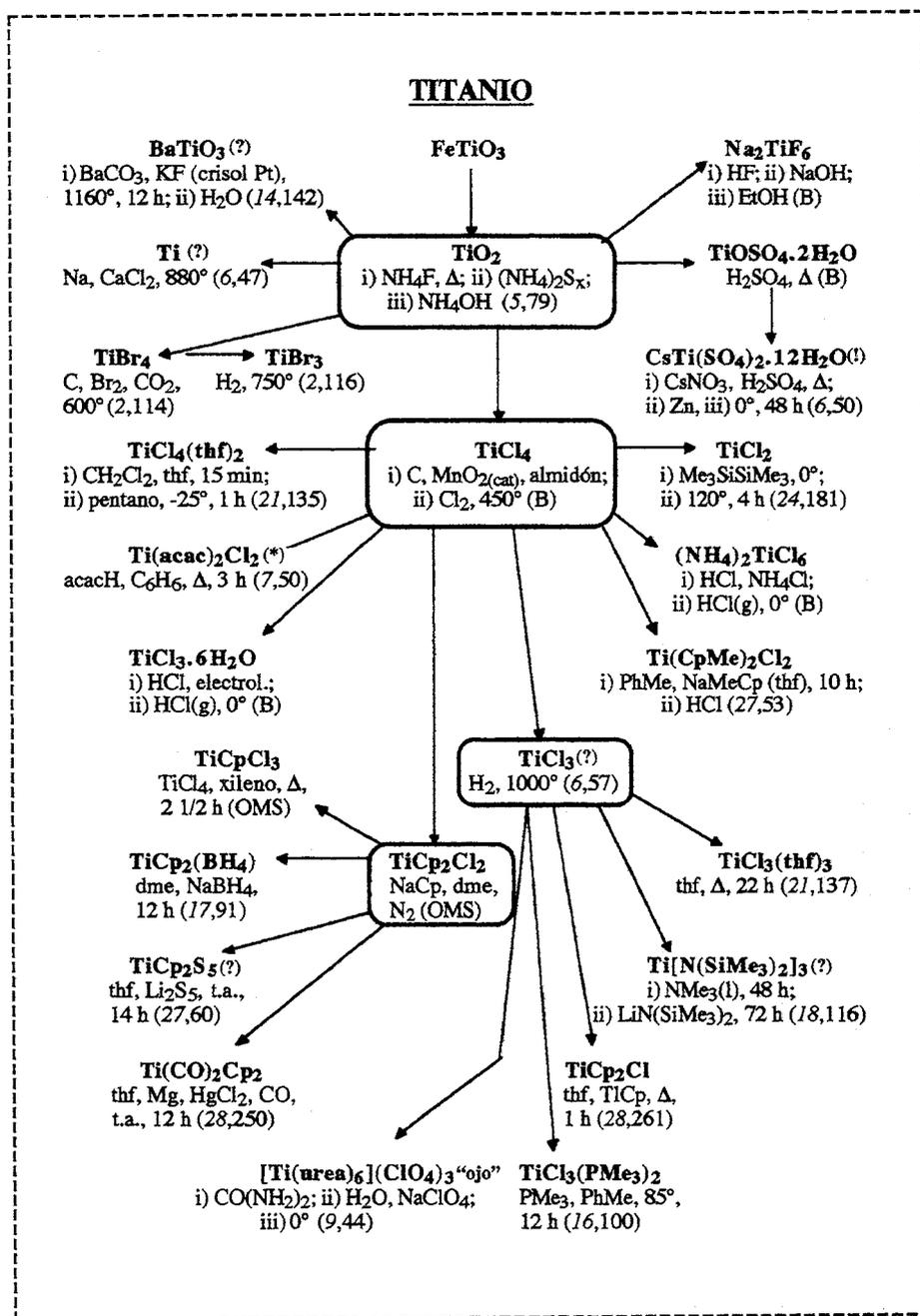
'While many chemists may prefer to spend most of their time tapping on keyboards, I have always thought that making new compounds provides the real fun and enjoyment in chemistry'

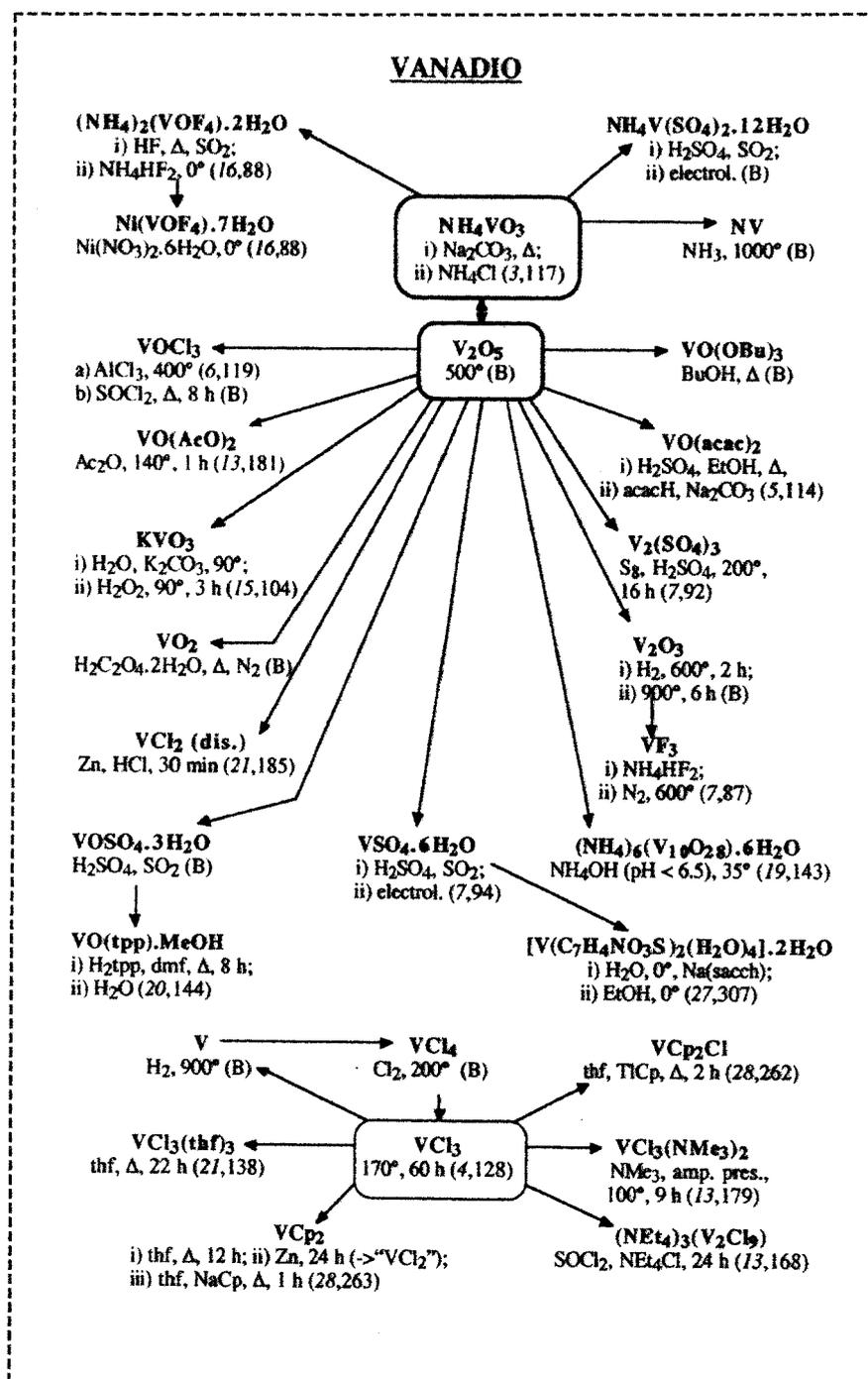
Sir Geoffrey Wilkinson (1)

INTRODUCCIÓN

La síntesis es la piedra angular en la que se apoyan las actividades de laboratorio más importantes. Por ello es de primordial importancia en la formación química de los alumnos que conozcan del modo más completo posible las técnicas requeridas para la preparación y caracterización de cada tipo de compuestos, desarrollen habilidades para la manipulación de los productos químicos y adquieran un conocimiento básico sobre las posibilidades de transformación de unos compuestos en otros del modo más racional y realista posible.

El número, y accesibilidad, de fuentes sobre las técnicas





siempre comprometido- del experimento propuesto, no se dedica suficiente atención a discutir las bases en las que se asientan cada una de las operaciones descritas. Así un buen número de manuales de síntesis, siendo excelentes para lograr su primordial objetivo (asegurar el éxito siguiendo cuidadosamente las instrucciones indicadas), desde una perspectiva de la validez para la formación integral en química de los alumnos son de escasa utilidad ya que no pasan de ser simples 'libros de cocina' en los que el concepto de pizca se ha traducido a gramos o milimoles y el de chorrito a mililitros.

Resulta pues difícil encontrar en los libros de síntesis suficiente variedad de experimentos en los que simultáneamente concurren las siguientes circunstancias deseables:

- Una explicación de la relevancia del producto.
- Un análisis de los modos posibles de acceder al mismo.
- Las ventajas o particularidades del modo de síntesis que se propone.
- Las razones por las que se realiza cada operación, se utiliza un determinado disolvente, se purifica el producto de la manera indicada, etc.
- El mínimo número de ensayos requerido para una caracterización suficiente del producto, incluyendo el significado de suficiente.

Probablemente esta carencia de experimentos acompañados de un análisis pormenorizado se debe a una serie de factores que incluyen desde la consideración de que tal tratamiento no constituye el objetivo primordial de la fuente que los contiene, hasta dar por supuesto que tal análisis es innecesario o que corresponde exclusivamente al instructor.

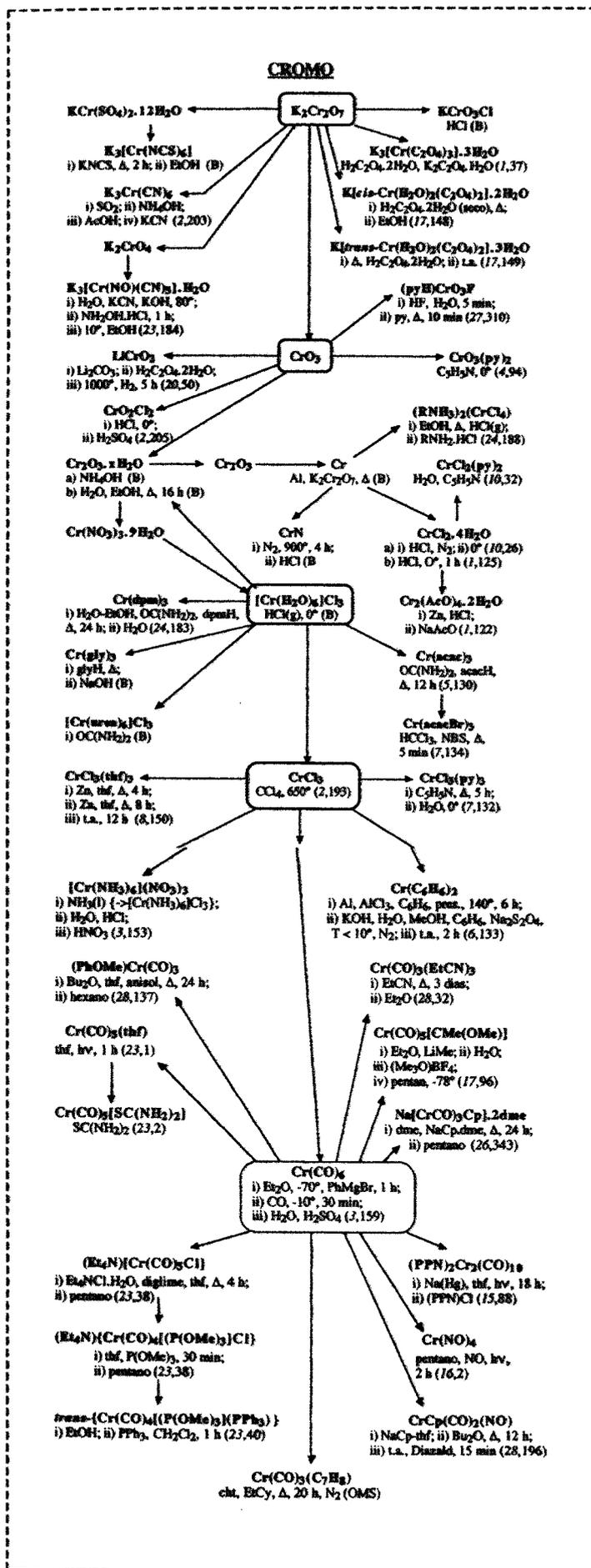
Pero lo cierto es que la buena acogida dispensada por la comunidad educativa a la descripción de síntesis de compuestos -no siempre mejorando las existentes- conteniendo los elementos antes mencionados, constituye un indicador de la

convencionales de síntesis y caracterización de compuestos químicos es suficientemente amplio; y la naturaleza y modo en que se abordan estos temas facilitan un grado de formación de los alumnos que puede considerarse satisfactorio.

Creo que no puede decirse lo mismo cuando se desciende al terreno de la capacitación para la síntesis de compuestos concretos, particularmente en el Área de Química Inorgánica.

En mi opinión no existe la suficiente conexión entre los textos teóricos -

incluso de contenido descriptivo sobre reactividad de elementos y compuestos y sus potenciales aplicaciones sintéticas- y los manuales dedicados a la síntesis de compuestos específicos. En los primeros, por su carácter general, no es posible descender al análisis detallado de la preparación de cada producto. Y en los segundos, por las razones antes apuntadas, por la inercia arrastrada desde la época de la alquimia, o por la falta de voluntad del autor a asumir el riesgo de un análisis crítico -



necesidad de trabajar en esta línea (2).

Desde hace algún tiempo es habitual suponer que en las sesiones de laboratorio (pre- y post-lab incluidos) se dedica suficiente atención al análisis crítico de los experimentos. Sin embargo los resultados obtenidos a menudo se hallan lejos de ser satisfactorios. La evaluación del grado de preparación en síntesis de alumnos de los últimos cursos (respuestas a preguntas como los modos de preparar un compuesto, bases para seleccionar uno concreto, equipo más adecuado para cada operación, etc.) y los tipos de consultas que realizan alumnos de tercer ciclo -así como los profesores más interesados en suplir sus carencias que en ocultarlas- sobre determinados aspectos sintéticos ponen de manifiesto que las deficiencias formativas en este campo son mayores de lo deseable.

Hay al menos dos tipos de acciones que podemos emprender, o desarrollar, para mejorar la formación de nuestros alumnos en el campo de la síntesis.

Una es seleccionar, siempre que sea posible, experimentos cuya descripción vaya acompañada de un análisis suficientemente completo de los mismos; y, cuando la selección no sea fácil, prestar una atención especial a la sesión de pre-laboratorio que es sin duda la más importante.

La otra consiste en ampliar el horizonte de los estudiantes en el campo de la síntesis de laboratorio y estimular su interés por la misma promoviendo la elaboración y uso de mapas de síntesis, objetivo primordial de este artículo.

MAPAS DE SÍNTESIS

Un mapa de síntesis es algo similar a un mapa conceptual o, si se prefiere, a un mapa de carreteras o una carta de navegación.

Preparación

Los mapas de síntesis pueden prepararse de modo similar a los mapas conceptuales. En los mapas de síntesis en lugar de conceptos presentaremos

MAS COMPLETOS
SUELEN SER LOS
MAPAS QUE APARECEN
EN ALGUNAS
PUBLICACIONES PARA
VISUALIZAR EL
CONJUNTO DE LOS
NUEVOS COMPUESTOS
CARACTERIZADOS Y
LAS CONDICIONES EN
QUE UNOS SE
PREPARAN A PARTIR DE
OTROS.

elementos y compuestos, y en vez de proposiciones conectoras situaremos cuantos datos consideremos especialmente relevantes para la transformación implicada.

Esto no tiene nada nuevo. En los textos modernos (3) es frecuente la presentación de esquemas sobre los compuestos que pueden prepararse a partir de alguno de especial relevancia, indicando los reactivos -en ocasiones

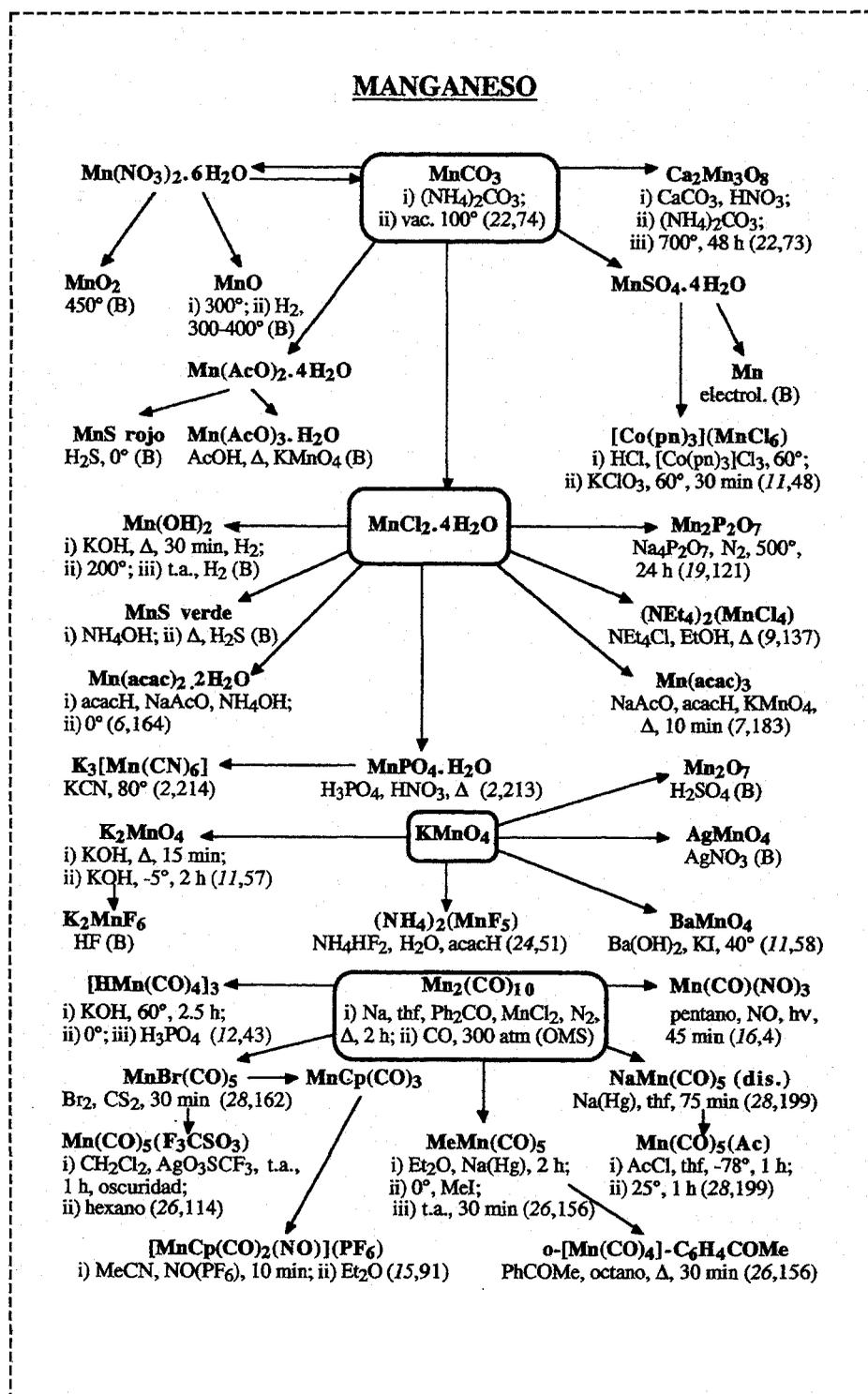
las condiciones- para hacerlo. Más completos suelen ser los mapas que aparecen en algunas publicaciones para visualizar el conjunto de los nuevos compuestos caracterizados y las condiciones en que unos se preparan a partir de otros. La utilidad de estos mapas es evidente, aunque en el primer caso la información presentada es bastante limitada y en el segundo es demasiado específica.

En Química Inorgánica uno de los primeros manuales de síntesis, desgraciadamente difícil de adquirir en la actualidad, que incorpora este tipo de mapas es el del Prof. Gutiérrez de Celis (4). Al comienzo de cada capítulo se esboza esquemáticamente -partiendo de uno de los elementos o compuestos más comunes- el camino a seguir para las preparaciones que luego se describen. A pesar de que los esquemas no incorporan información sobre detalles operatorios resultan de indudable utilidad para adquirir de un vistazo una perspectiva general de las relaciones entre los compuestos presentados.

Los mapas pueden elaborarse de varios modos: tomando como base grupos funcionales, tipos de elementos, tipos de compuestos, compuestos de un elemento u otros tipos de combinaciones lógicas. No hay un único modo de prepararlos aunque la guía para hacerlo es que nos permitan visualizar con claridad la mayor cantidad de información útil con el mínimo esfuerzo.

Aunque la preparación no reviste especial dificultad, para los menos familiarizados con el proceso me permito sugerir un modo apropiado para la elaboración de mapas útiles en síntesis de compuestos inorgánicos y organometálicos.

- Un modo conveniente de preparación de tales mapas es el basado en los compuestos de un determinado elemento.
- Se comienza por hacer un listado de todos los compuestos que se consideren importantes y cuya síntesis de halle descrita en unas pocas fuentes fácilmente accesibles.
- Se conecta con una flecha el producto de partida con el final y se anotan al margen cuantos aspectos relevantes aparezcan en el procedimiento descrito.
- Se sitúan sobre el papel (o soporte), en la forma más centrada posible, los compuestos más altamente conectados; y sobre la periferia los que únicamente tengan una conexión.



- Se establecen las conexiones entre los compuestos mediante flechas.
- Se hacen los retoques necesarios para conseguir la mayor claridad, evitando en lo posible el cruce de líneas conectoras.
- Se coloca sobre las líneas conectoras (o bajo el producto) cuanta información previamente seleccionada sea compatible con la claridad, incluyendo una referencia de la fuente en que se halla descrito el procedimiento sintético completo.

Se puede empezar por preparar un mapa básico haciendo uso de la 'Química Preparativa' de Brauer (5) y la colección 'Inorganic Syntheses' (6), fuentes habitualmente presentes en los laboratorios de Química Inorgánica.

Posteriormente puede ampliarse el mapa para incorporar otros compuestos de interés actual o para suplir las carencias de estas fuentes.

El mapa, como cualquier tipo de mapas, debe de ser algo vivo que requiere la reconstrucción cada cierto tiempo para evitar que la adición/eliminación de compuestos, de rutas de síntesis o de nuevos datos acabe por convertirlo en una maraña de dudosa utilidad.

Un ejemplo de preparación de mapas que pueden servir de guía para los interesados en preparar los propios se muestra en este artículo.

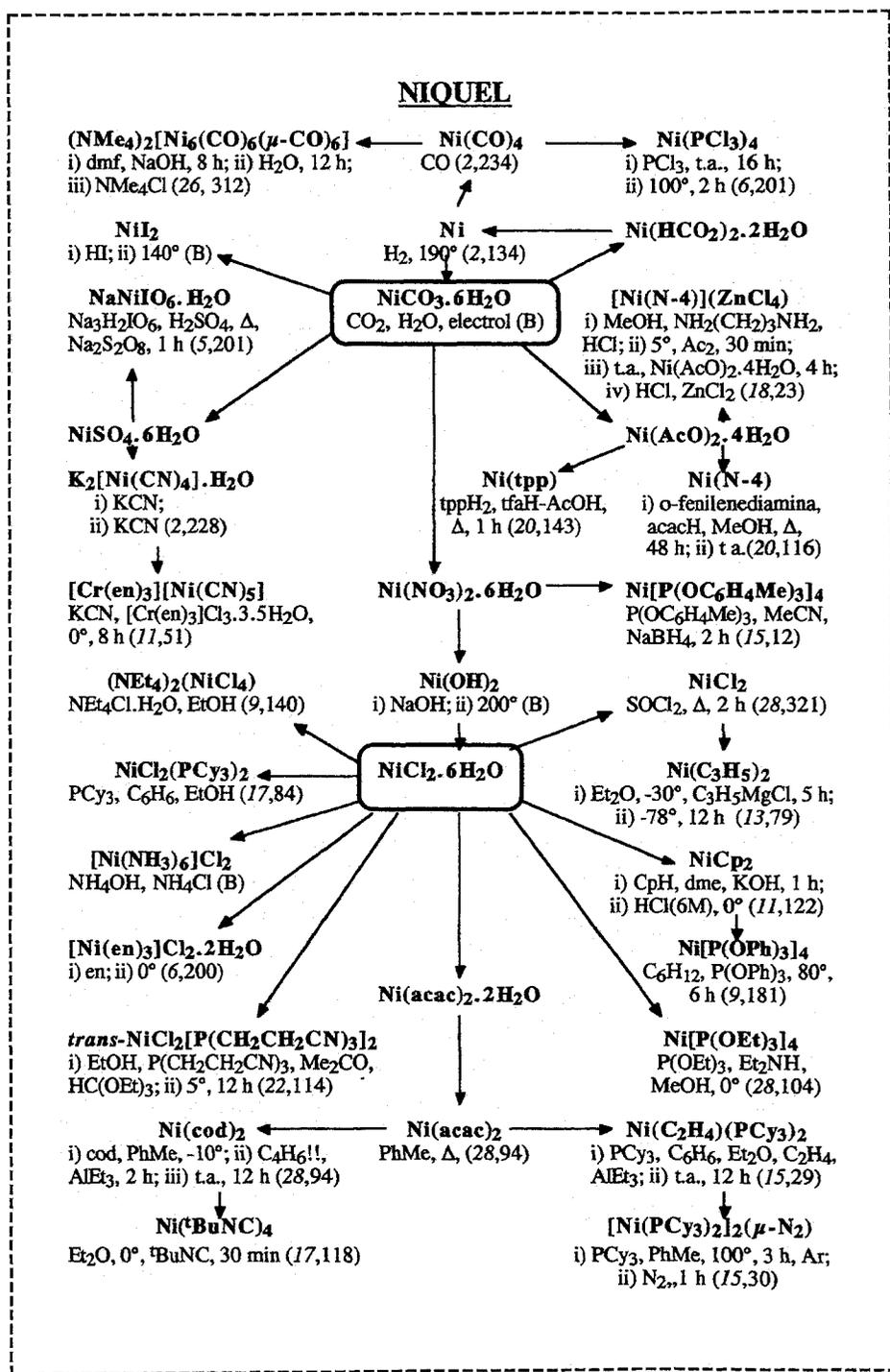
Implica a los metales de la primera serie de transición que con tanta frecuencia utilizamos en los programas prácticos de Química Inorgánica. Se basa únicamente en preparaciones descritas en Inorganic Syntheses (en los mapas aparece la referencia en forma de (*volumen*, página)) y en Brauer (en los mapas aparece indicado como (B)). De modo excepcional se han incluido media docena de compuestos que considero importantes y cuya preparación se halla descrita en Organometallic Synthesis (7) (en los mapas (OMS)). Algunas transformaciones sencillas, cuya descripción no aparece en ninguna de estas fuentes, se presentan sin referencias.

El carácter subjetivo se evidencia en los tipos de compuestos seleccionados. La información contenida es escasa, en parte debido a la necesidad de no presentar un conjunto demasiado abigarrado y en parte por considerar que los mapas que yo manejo contienen un exceso de apreciaciones subjetivas (si un experimento es apropiado para un determinado programa práctico, si la caracterización con una determinada técnica me parece acertada, si es fácilmente

adaptable para microescala, si se pueden eliminar algunos pasos,...) que serían de dudosa utilidad al lector.

Utilidad

Los beneficios derivados de la elaboración de estos mapas para el alumno apenas requieren justificación. Amplía el conocimiento de una faceta de la Química descriptiva, que frecuentemente resulta árida, de un modo cómodo y a veces divertido. En efecto, el proceso implicado en la



Los beneficios derivados de la elaboración de estos mapas para el alumno apenas requieren justificación. Amplía el conocimiento de una faceta de la Química descriptiva, que frecuentemente resulta árida, de un modo cómodo y a veces divertido. En efecto, el proceso implicado en la construcción de mapas obliga -aunque de una forma bastante relajada- a leer y analizar numerosos procedimientos de síntesis, y establecer relaciones entre compuestos, para hacer la selección de los puntos más relevantes.

La síntesis de los restantes compuestos puede ser interesante en función de las circunstancias. Factores como el tiempo de reacción, o el precio de las sales de cesio, pueden actuar como elementos disuasorios.

El signo (!) que acompaña al 'sulfato de titanilo' sirve para recordar que no es un auténtico compuesto de titanilo.

Las formas de solubilizar el TiO_2 , con HF y H_2SO_4 , permiten acceder a la química del titanio(IV) de modo muy económico, al tiempo que aprovechar posibles excedentes de alguno de los productos implicados. Si se plantean algunas prácticas como proyectos de investigación a desarrollar en varias sesiones, y hay serias limitaciones económicas, la preparación de estos compuestos sería adecuada para continuar con la precipitación de $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ desde las disoluciones anteriores, filtrar el oxhidrato, disolverlo en HCl concentrado y usar la disolución como fuente de hexaclorotitanatos (IV) y de $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

El signo (*) que aparece sobre el $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}$ es para recordar que en la época en que se describió la preparación no se tenía plena conciencia de la toxicidad del benceno, y sugerir la sustitución del disolvente. (Otra preparación relacionada, usando CH_2Cl_2 , se halla descrita en el Vol. 19 de Inorg. Synth. y sería apropiado concederle

prioridad, salvo que no se tenga especial aprecio a los disolventes clorados).

Es probable que a algún lector interesado en la Química Inorgánica este mapa le resulte poco satisfactorio y sienta el irrefrenable impulso de romperlo. La idea me parece excelente si dispone de un mapa hecho a su medida o piensa elaborarlo. Pero es más probable que se cuestione si lo reflejado en el mapa es representativo de lo contenido en los manuales empleados para su elaboración y, desde luego, que se decida a hacer su propia selección, eliminando 'anacronismos', y enriqueciéndolo con aportaciones de otras fuentes como la reciente colección 'Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry' (8) y textos modernos de síntesis como el de Komiya (9). Tal vez decida la incorporación de compuestos de interés actual como $\text{Ti}(\text{OMe})_2$ (10), el reactivo de Tebbe ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2)\text{AlMe}_2$) (11), $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (12), $\text{TiCl}_4(\text{tmeda})$ (13), $\text{Ti}(\text{NPh})\text{Cl}_2(\text{tmeda})$ (14), etc.

Finalmente, asumiendo que los complejos de Ti(III) son adecuados para estudios básicos de espectroscopia visible, si el mapa es representativo de lo contenido en los manuales en que se basa, se echa de menos la existencia de métodos simples y rápidos para su preparación. Una ojeada a otros

libros de prácticas pone de manifiesto la escasez de tales experimentos, y una consulta al índice del J. Chem. Educ. 'on-line' indica que apenas se ha publicado un experimento de este tipo con Ti(III) (15). Considerando que el TiCl_3 anhidro no es de fácil preparación, que el disponible comercialmente es de coste relativamente alto, de moderada pureza, sensible al aire, y que con frecuencia se utiliza en disolución, es de esperar que algún estudiante describa pronto un modo simple de prepararlo en medios apróticos, aunque solo sea para facilitarnos la vida en el laboratorio.

Como dejó escrito el Profesor Wilkinson (1): 'While the experiments set out utilize known chemistry, any students who do even a modest selection of them should be given confidence to go into the laboratory not only to make starting materials but to do some original reactions with them as well'

ABREVIATURAS:

Ac = acetil.

acacH = 2,4-pentanodiona.

amp = ampolla.

atm = atmósfera.

BH(pz) = hidrurtris(pirazolil)borato.

cat. = catalizador.

cod = 1,5-ciclooctadieno.

cot = 1,3,5,7-ciclooctatetraeno.

Cp*H = 1,2,3,4,5-

pentametilciclopentadieno.

CpH = 1,3-ciclopentadieno.
 Cy = ciclohexil.
 chd = 1,3-ciclohexadieno.
 depe = 1,2-etanodilbis(diethylfosfina).
 diazald = p-MeC₆H₄SO₂N(NO)Me, N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida.
 diglime = bis(2-metoxietil)eter.
 dis. = disolución.
 dme = 1,2-dimetoxietano, glime.
 dmf = N,N-dimetilformamida.
 dmgH₂ = 2,3-butanodiona dioxima, dimetilglioxima.
 dmsO = dimetilsulfóxido.
 dpmH = dipavaloilmetano.
 dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)etano.
 edtaH₄ = ácido etilendiaminatetraacético.
 electrol. = electrólisis.
 en = etilendiamina.
 Et = etil.

ftalonitrilo = 1,2-dicianobenceno.
 glyH = glicina.
 h = horas.
 Me = metil.
 MeCpH = metilciclopentadieno.
 min = minutos.
 NBS = N-bromosuccinimida.
 N-4 = 2,9-dimetil-3,10-difenil-1,4,8,11-tetraazacicotetradeca-1,3,8,10-tetraeno.
 o-phen = 1,10-fenantrolina.
 Ph = fenil.
 pn = 1,2-diaminopropano.
 PPN = μ-nitruro-bis(trifenilfosforo)(1+).
 pres. = presión.
 py = piridina.
 sacchH = sacarina, o-benzosulfimida.
 t.a. = temperatura ambiente.
 tartH₂ = ácido tartárico.
 tBu = tertbutil.
 tfaH = ácido trifluoroacético.

t.e. = temperatura de ebullición (°C)
 thf = tetrahidrofurano.
 tmeda = N,N,N',N'-tetrametiletildiamina.
 todH = 2,2,7-trimetil-3,5-octanodiona.
 tppH₂ = 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, meso-tetrafenilporfirina.
 trz = 1,2,4-triazol.
 vac. = vacío.
 Δ = calor, habitualmente reflujo.

Nota:

* No se debe descartar la posibilidad de que en el curso de la manipulación de los datos contenidos en los mapas se haya deslizado algún error.



REFERENCIAS

- G. Wilkinson in *Inorganic Experiments*, J. D. Wollins (Ed.), Wiley: New York, 1994.
- Ver, por ejemplo: (a) F. J. Arnáiz, "Microscale Preparation of AlCl₃", *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, A8-9; (b) F. J. Arnáiz, "Preparation of MoO₂(acac)₂", *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, A7-8; (c) F. J. Arnáiz and R. Aguado, "The Conversion of Triphenylphosphine to the Oxide. A Simple Experiment to Illustrate Catalytic Oxotransfer", *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, A196-197; (d) F. J. Arnáiz, "Microscale Preparation of Nickel Formate dihydrate: A Simple Experiment for the Freshman Lab", *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, A200-201; (e) F. J. Arnáiz, "A Convenient Way to Generate Hydrogen Chloride in the Freshman Lab", *J. Chem. Educ.*, **1995**, 72, 1139; (f) F. J. Arnáiz, "The Synthesis of [Pd(μ-Cl)(C₆H₄N=NPh)]", *J. Chem. Educ.*, **1996**, 73, A126-127; (g) F. J. Arnáiz, "Microscale Preparation of Ti[BF₄]", *J. Chem. Educ.*, **1997**, 74, 1332; (h) F. J. Arnáiz, "SnI₂ and SnI₄", *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75, 1386; (i) F. J. Arnáiz y M. J. Miranda, "Microscale Synthesis of UO₂Cl₂(OPPh₃)₂", *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75, 1457; (j) F. J. Arnáiz y M. R. Pedrosa, "Lead Globules", *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75, 1431; (k) F. J. Arnáiz, R. Aguado, and S. Arnáiz, "Microscale Thermite Reactions", *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75, 1630; (l) F. J. Arnáiz y M. J. Miranda, "Microscale Synthesis of Tributyl Arsenite", *J. Chem. Educ.*, **1999**, 76, 1251; (m) F. J. Arnáiz, M. R. Pedrosa, "Microscale Transformations of Some Lead Compounds. A Cycle for Minimizing the Production of Wastes", *J. Chem. Educ.*, **1999**, 76, 1687.
- N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2^a ed., Butterworth/Heinemann: Oxford, 1997.
- M. Gutiérrez de Celis, *Prácticas de Química Inorgánica*, Saeta: Madrid, 1942.
- G. Brauer, *Química Inorgánica Preparativa*, Reverté: Barcelona, 1958. (3^a ed., 1981).
- Inorganic Syntheses*, Wiley: New York, Vol. 1 (1939)... Vol 32 (1998).
- R. B. King, *Organometallic Syntheses, Vol 1. Transition Metal Compounds*, Academic Press: New York, 1965.
- Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol 1: W. A. Herrmann and A. Salzer (Eds.)... Vol 8: W. A. Herrmann (Ed.), Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1997.
- S. Komiyama, *Synthesis of Organometallic Compounds, A Practical Guide*, Wiley: New York, 1997.
- D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 721.
- F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3611.
- S. A. Cohen, P. R. Auburn, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 1136.
- J. J. H. Edema, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 154.
- R. Duchateau, A. J. Williams, S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4863.
- M. Pickering, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 442.