

# Algunas sugerencias para el laboratorio de química de compuestos organometálicos

Francisco J. Arnáiz<sup>1</sup>, Ronald M. Pike<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidad de Burgos, 09001 Burgos.

<sup>2</sup> Merrimack College, National Microscale Chemistry Center, North Andover, Massachusetts 01845.

La Química de los Compuestos Organometálicos (QOM) se halla presente en numerosas Facultades como una asignatura optativa por la que se sienten atraídos una parte significativa de los alumnos que cursan estudios de Química.

Dos son las situaciones límite que pueden presentarse a la hora del desarrollo de programas prácticos:

- El número de alumnos es inferior a la capacidad formativa estimada por el Departamento.

En este caso no deben existir problemas para impartir programas prácticos de suficiente calidad, aunque la evaluación periódica de resultados es necesaria para optimizar el proceso educativo. Uno de los aspectos que requiere mayor atención es la elección entre los diversos modos de desarrollar el programa. En efecto, la tendencia a distribuir los alumnos entre los profesores implicados en proyectos de investigación concretos es muy fuerte. Y la tendencia de los tutores a proponer a los alumnos experimentos exclusivamente relacionados con la investigación en curso, cuando no directamente encaminados a la obtención de nuevos resultados, también lo es. Este modo de proceder no es necesariamente rechazable y, desde un punto de vista formativo, tiene como principales defensores a quienes conceden prioridad al proceso sobre el contenido. Pero conviene tener presente que mien-

tras la exclusiva atención al contenido conduce a la formación de 'enciclopedistas' el énfasis en el proceso genera 'amnésicos intelectuales' (1). Un adecuado balance proceso/contenido es sin duda de primordial importancia.

- El número de alumnos, coyuntural o permanentemente, es superior a la capacidad formativa del Departamento.

Esta situación se da con más frecuencia de lo deseable bien porque el Departamento no posee competencia para limitar la matrícula o porque considera prioritario el interés de los alumnos —cuando no el propio— a la apreciación, inevitablemente subjetiva, del límite de su capacidad formativa. Cuando esto sucede, se impone un análisis sereno para diseñar un programa práctico de suficiente calidad adaptado a la situación real.

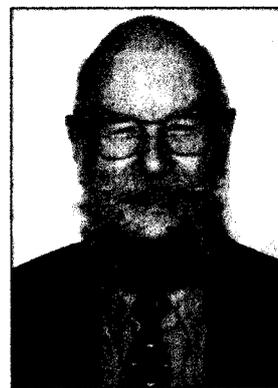
En todo caso creemos que un programa práctico de QOM debe de plantearse tras considerar una serie de aspectos entre los que cabe destacar:

## LA QOM. UNA OCASION IDEAL PARA LA INTEGRACION

El progreso científico general ha pagado un precio muy alto: la desintegración.



Francisco J. Arnáiz



Ronald M. Pike

El proceso de desintegración va íntimamente asociado al desarrollo científico por lo que es en el último siglo cuando se manifiesta del modo más dramático; y la Química, como ciencia central, se halla de lleno inmersa en este fenómeno. En efecto, para el desarrollo de Química es necesaria la especialización, pero la especialización conduce casi inevitablemente a la compartimentalización, que a su vez lleva con frecuencia al aislamiento. Uno de los mayores peligros de este proceso es la tendencia a infravalorar lo que es ajeno a nuestra experiencia (2).

Afortunadamente en los últimos años parece aflorar con fuerza la necesidad de la integración del conocimiento especializado en el contexto global de las ciencias y en la sociedad, y la importancia de lograr una formación generalista (3). Ambos aspectos se consideran de primordial importancia en un mun-

do en el que las previsiones apuntan en el sentido de que el profesional deberá cambiar de actividad varias veces a lo largo de la vida, lo que implica una especial capacidad de adaptación que es necesario estimular durante el periodo de formación.

Por ello se hace necesario complementar el modo de enseñanza 'del descubrimiento', tan habitual en las Universidades, con otros modos (4), especialmente:

- La enseñanza 'de la integración', consistente en situar las áreas especializadas en un contexto científico global, conectándolas con otras disciplinas.

- La enseñanza 'de la aplicación', consistente en trasladar el conocimiento a la resolución de problemas específicos y convirtiendo la enseñanza en algo manifiestamente útil para las personas.

Puesto que la Química es una ciencia experimental es en el campo de la experimentación donde mejor pueden evidenciarse tanto los aspectos específicos de cada rama como la ausencia de líneas divisorias claras entre las mismas. Para contrarrestar la compartimentalización instituida ha emergido con fuerza en las últimas décadas la idea de crear programas integrados. Pero la elaboración de estos programas no siempre es tarea fácil. Tampoco lo es su desarrollo que en la práctica depende en alto grado de la formación del instructor que los imparte por lo que con facilidad se produce el dominio de un área sobre otras.

Así no es de extrañar que haya muchos especialistas que consideran que la coordinación es una alternativa preferible a la creación de programas integrados, especialmente en los primeros cursos. La coordinación de actividades prácticas, que no deja de ser un modo realista de integración, presenta ventajas que la hacen especialmente atractiva como la posibilidad de utilización de las mismas instalaciones y equipos, y el uso de los productos sintetizados en un laboratorio como reactivos en otro (5).

Pero la asignatura de QOM —típicamente impartida cuando los alumnos ya poseen una sólida base en otros campos— constituye, por su propia naturaleza, una excelente ocasión para la integración. El mayor cuidado debe residir

en no desaprovechar la oportunidad que nos brinda.

Sin embargo hay un aspecto de la integración que falla en numerosas Universidades: la de las clases teóricas y prácticas. El hábito de concentrar las actividades prácticas en un periodo de tiempo reducido, mucho más corto que el destinado a las clases de teoría, se halla más extendido de lo deseable. El principal argumento esgrimido es que esa es la única manera de atender todas las prácticas de las distintas asignaturas dependientes del Departamento. Así no es raro encontrar grupos de alumnos preparando reactivos de Grignard meses después de su estudio teórico, o experimentando con metalocenos justo al iniciar las clases de QOM.

Antes de admitir que la falta de integración de actividades teóricas y prácticas es un mal menor de difícil solución creemos se impone un análisis riguroso de las posibilidades reales de desarrollar ambas conjuntamente.

## INCLUSION DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE COMPUESTOS

El contenido de un programa práctico de QOM debe hallarse ligado cuanto sea posible a los contenidos presentados en las clases de teoría. En todo caso creemos debe de incluir algún compuesto de los siguientes tipos: iónicos (Na-naftaleno, Nabenzenofenona,...), con enlaces  $\sigma$  muy reactivos (de Li, Mg, Al,...) y poco reactivos (de Sn, Pb, Sb,...), con enlaces  $\sigma$ -dador/ $\pi$ -aceptor (carbonilos, carbenos, isocianuros,..), con enlaces  $\sigma$ -dador/ $\pi$ -aceptor (olefinas, acetilenos, alilos, ciclopentadienilos, arenos,...), y compuestos situados en la frontera por no ser estrictamente organometálicos o involucrar enlaces M-C no bien definidos (nitrosilos, hidrurocomplejos, halocomplejos,...), particularmente cuando poseen actividad catalítica.

## EXPERIMENTACION A MICROESCALA.

Las ventajas de la experimentación a pequeña escala son suficientemente conocidas y han sido discutidas recientemente en esta revista (6). En la figura 1

se muestra un conjunto de piezas características de equipos de microescala. Especial atención merecen las derivadas de la seguridad en el laboratorio, el coste de productos y la ganancia de tiempo.

Operando a pequeña escala se pueden llevar a cabo una gran variedad de experimentos que no nos atreveríamos a proponer a escala normal en laboratorios con instalaciones y recursos limitados, como la realización simultánea de 20-40 experimentos con dietiléter o con  $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , por citar un par de ejemplos.

## IMPLANTACION DE EXPERIMENTOS ACTUALMENTE RELEVANTES

A la hora de seleccionar los experimentos hay una fuerte tendencia a descartar algunos por el simple hecho de que implican a metales del grupo del platino o reactivos orgánicos de coste elevado. Es importante comenzar por rechazar esta tendencia y tomar decisiones tras una evaluación objetiva de los

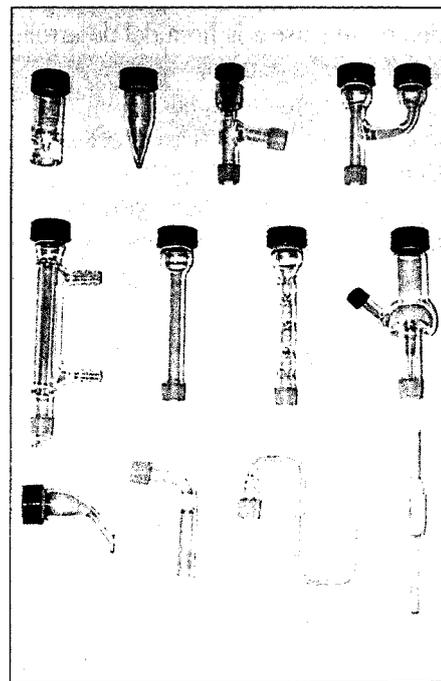


Figura 1: Piezas típicas de equipo de microescala, cortesía del Dr. Jorge Ibáñez. De izquierda a derecha y de arriba abajo: vial fondo cónico, exterior cilíndrico, de 3 mL; vial fondo cónico, de 2 mL; adaptador cierre roscado; Claisen; condensador de agua; condensador de aire; columna destilación fraccionada; colector Hickman-Hinkle; adaptador destilado; tubo protector; tubo capilar recogida gases; tubo de Craig de 2 mL (vidrio).

costes asociados a cada experimento. Operando a pequeña escala los costes son casi siempre asumibles lo que facilita la selección de experimentos atendiendo exclusivamente al interés intrínseco de los mismos.

## PERMEABILIDAD DE LAS FRONTERAS

A la hora de definir el campo de acción de la QOM hemos convenido en acotar el territorio incluyendo únicamente a las especies con enlaces metal-carbono. Una excesiva rigidez en la interpretación del significado del enlace M-C es inadecuada. Cuando no podemos definir si algunos elementos son metales o no, ni estamos seguros hasta qué punto las interacciones M-C a nivel del femtosegundo juegan un papel decisivo en algunas reacciones, descartar experimentos por el hecho de no implicar especies con enlaces M-C bien establecidos no solo implica una pérdida de perspectiva sino que de un modo muy sutil nos pone al servicio de la educación en la intolerancia. Transgredir de vez en cuando las fronteras es necesario para facilitar la integración y desarrollar el espíritu investigador en nuestros alumnos.

## UTILIZACION DE MATERIALES COMUNES

La experimentación a pequeña escala no implica necesariamente la utilización de equipos especialmente diseñados al efecto, no siempre accesibles a bajo coste. La mayoría de las operaciones puede llevarse a cabo satisfactoriamente utilizando matraces, vasos, embudos, etc. de pequeño tamaño. El uso de pipetas Pasteur y tubos permite la realización de un buen número de operaciones, con frecuencia de modo ventajoso. Por ejemplo, la utilización de piezas de tubo de vidrio conectadas a viales como condensadores de aire permite el mantenimiento a reflujo durante horas de disolventes tan volátiles como la acetona o metanol sin necesidad de refrigeración forzada (7). Cuando no se dispone de equipos idóneos, un análisis cuidadoso del problema con frecuencia lleva a la conclusión de que pue-

den sustituirse por materiales existentes en la mayoría de los laboratorios, o fácilmente accesibles. En la Figura 2 se muestran dos modos de llevar a cabo un proceso de destilación simple. Es de notar que en el equipo preparado con materiales comunes el condensador de aire se halla en posición de reflujo, y que basta un ligero movimiento para permitir la recogida del destilado.

## POSIBILIDAD DE REALIZAR EXPERIMENTOS AL AIRE

La primera impresión que se tiene al consultar libros de prácticas de QOM es que poco se puede hacer sin instalaciones para trabajar en atmósfera inerte. Y sin embargo la falta de infraestructura adecuada para operar de este modo en la totalidad de los puestos de trabajo es más frecuente de lo deseable.

A continuación se comentan brevemente algunos experimentos que pueden realizarse al aire y que pueden servir de ayuda —a través de adopción directa o como invitación a la búsqueda de otros relacionados— para el desarrollo de programas prácticos en estas condiciones.

1. *PhMgBr* y *Pb<sub>3</sub>COH*. Una gran variedad de compuestos de organomagnesio pueden prepararse en disolución sin precauciones especiales cuando el objetivo, como es habitual, es la inmediata utilización como agentes organilantes<sup>1</sup>. La preparación de una disolución etérea de *PhMgBr* para la síntesis de trifenilmetanol, por reacción con benzofenona, se halla bien descrita (8) y puede realizarse sin dificultad en una sesión normal

<sup>1</sup> Recientemente se ha indicado que la preparación de un buen número de reactivos de Grignard puede llevarse a cabo en un simple tubo de ensayo. Rendimientos superiores al 50% en el producto final se han conseguido utilizando éter comercial, incluso éter saturado de agua, virtudes de magnesio manifiestamente alteradas, y activando la reacción mediante sonicación (9).

Estrechamente relacionados con los compuestos de organomagnesio son los homólogos de cinc. Hace ya más una década se describió la preparación de 1-fenil-3-buten-1-ol por reacción de bromuro de alilo, benzaldehído y Zn en tetrahidrofurano-agua (10). Recientemente esta síntesis ha sido adaptada a microescala, obteniéndose el producto con un 80% de rendimiento (11).

de laboratorio de 3-4 horas. En la misma referencia se describe como determinar el contenido en magnesio de la disolución e investigar la presencia de bifenilo en el producto.

2. *Hg(CCPH)<sub>2</sub>*. Entre los compuestos organomercúricos la preparación de bis(feniletinil)mercurio no presenta un riesgo serio (el producto no tiene una presión de vapor significativa a temperatura ambiente<sup>2</sup>) adaptando a microescala el procedimiento basado en la reacción del fenilacetileno con el reactivo de Nessler (13). 200 mg de *HgI<sub>2</sub>* permiten obtener suficiente producto para la caracterización mediante el punto de fusión y espectroscopia IR. El método descrito es ilustrativo de la facilidad con que se forman este tipo de compuestos en medio acuoso y de su manejabilidad al aire. Todas las operaciones, incluyendo la preparación de *HgI<sub>2</sub>*, si fuera necesario, pueden realizarse cómodamente en una sesión normal de laboratorio. El producto puede conservarse indefinidamente en la oscuridad y ofrece excelentes posibilidades para la preparación de numerosos feniletinil derivados (14).

3. '*Me<sub>2</sub>SiO*'. Se obtiene fácilmente mediante hidrólisis de *Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>*. La preparación de *Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>* es bien conocida (15) pero este procedimiento no es recomendable por los requerimientos materiales y temporales implicados. La síntesis a microescala de *Me<sub>2</sub>SiO* por hidrólisis controlada de *Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>* (16) conduce a la obtención de un aceite de silicona. El experimento se puede completar con la

<sup>2</sup> Las propuestas de síntesis de este tipo de compuestos aparecen cada vez con menos frecuencia en los manuales de laboratorio, debido a la elevada toxicidad de los organomercúricos y a algunos accidentes fatales producidos en las últimas décadas.

Nunca se debe desestimar la toxicidad de los compuestos organomercúricos. Debe evitarse la preparación indiscriminada de estos compuestos y en especial la de *HgMe<sub>2</sub>*, cuya descripción es tan fácilmente accesible (12). Aunque la síntesis aquí propuesta puede realizarse sin serio peligro conviene recordar que los vapores de mercurio son muy tóxicos (TWA = 0,01 mg/m<sup>3</sup>) y que los compuestos organomercúricos se absorben fácilmente a través de la piel por lo que en esta preparación es imperativo el uso de guantes. Si se decide recristalizar el producto desde etanol caliente la operación debe hacerse evitando la ebullición de la disolución, y en una vitrina de buen tiro.

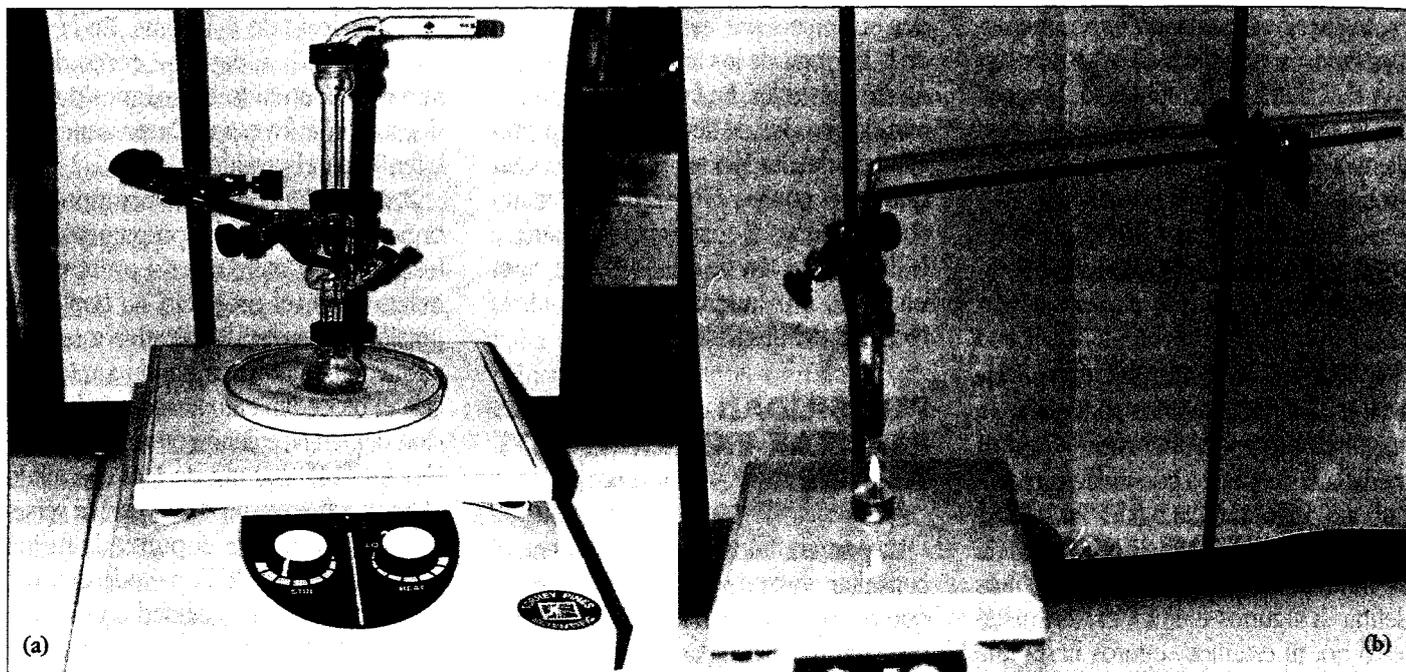


Figura 2: Aparatos para reflujo y recogida de destilado. (a) Placa calefactora, baño de arena, matraz esférico de 10 mL, colector Hickman-Hinkle, condensador de aire y tubo protector. (b) Fuente de calor (tapón metálico relleno de parafina al que se ha insertado una pieza enrollada de papel absorbente como mecha), tubo de ensayo de 15 x 100 mm, adaptador (bulbo de goma látex de 20 x 30 mm con agujero de aprox. 10 mm de diámetro) y condensador de aire acodado (varilla de vidrio de 6 x 300 mm).

preparación del copolímero con ácido bórico en la misma sesión. La única precaución requerida para evitar la degradación del  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  es realizar rápidamente la transferencia al matraz de reacción evitando que el frasco quede expuesto al aire<sup>3</sup>.

4.  $\text{SbCl}_3\text{Ph}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Aunque los más potentes agentes de organilación son los derivados de los metales más activos, algunos organometálicos 'blandos' como los de estaño —de marcada tendencia a intercambiar dos grupos orgánicos por átomos de cloro— son de utilidad en determinadas síntesis como la que se propone. La preparación de este compuesto hace uso de cantidades equimolares de  $\text{SnPh}_4$  y de  $\text{SbCl}_5$ . Es de notar

<sup>3</sup> Un modo muy sencillo y eficaz de transferir compuestos sensibles a la humedad desde frascos no muy grandes (hasta 250 mL) es situar el frasco en un recipiente de tamaño adecuado (vaso, cristizador, mortero,...) en cuyo fondo se puede colocar un desecante. El recipiente se cubre con un guante de látex (si es necesario se limpia el revestimiento de polvo de talco) cuya flexibilidad permite abrir y cerrar el frasco. La toma de muestras líquidas puede hacerse con una jeringuilla. Las muestras sólidas pueden transferirse a ampollas o matraces a través de uno de los dedos. Para frascos de mayor tamaño el guante puede adaptarse directamente al frasco y proceder de modo similar (17).

que el producto hidratado puede purificarse por recristalización en HCl (16).

5. *Uso de  $\text{CuCl}$  para acoplamiento de alquinos*. Los compuestos organometálicos de cobre son térmicamente poco estables. Habitualmente se preparan en disolución, a partir de haluros o seudo-haluros de cobre(I) y compuestos de organolitio, inmediatamente antes de su utilización. La facilidad con que se descomponen se aprovecha en varios procesos de síntesis orgánica tales como el acoplamiento de alquinos. Un experimento típico (18) consiste en la preparación y caracterización de 1,4-di(1-hidroxio ciclohexil)butadieno a partir de 1-etilciclohexanol y  $\text{CuCl}$  en presencia de  $\text{N,N,N',N'}$ -tetrametilendiamina, reactivos fácilmente accesibles.

6.  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})_2]_2$ . Este es uno de los compuestos más representativos de organometálicos ciclometalados, y uno de los más fáciles de preparar. Aunque el procedimiento habitualmente utilizado conduce a resultados excelentes (19), es más adecuado para el laboratorio de alumnos el descrito recientemente a microescala (20). En él se hace uso de la reacción directa entre  $\text{PdCl}_2$  y azobenceno en dimetilsulfóxido, seguido de precipitación con metanol, lo que permite reducir drásticamente el tiempo de operación. De este modo la

síntesis, caracterización y ensayos de reactividad pueden realizarse cómodamente en una sesión normal de laboratorio<sup>4</sup>.

7.  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ . Este compuesto, clásico entre los haluros de carbonilos metálicos, puede sintetizarse de modo rápido y con elevado rendimiento por reacción de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  con  $\text{I}_2$  en éter a temperatura ambiente. La adaptación a microescala (100 mg de carbonilo es suficiente) del procedimiento descrito (12) no presenta dificultades<sup>5</sup>. La caracterización mediante espectroscopía IR permite comprobar la formación del isómero cis.

8. *trans-RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. La preparación de carbonilos metálicos suele hacerse empleando CO. Este compuesto se preparó por primera vez a partir de  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  (21), a su vez obtenido por carbonilación del  $\text{RhCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . La síntesis,

<sup>4</sup> Es de notar que si se realiza la precipitación del producto con agua en vez de metanol el rendimiento es próximo al 100%, aunque el grado de pureza es inferior.

<sup>5</sup> La preparación puede complementarse con la de derivados neutros o catiónicos implicando N- y P-dadores. Conviene recordar que los carbonilos metálicos son muy tóxicos y que el de hierro es líquido con una presión de vapor significativa en condiciones normales y un TWA de 0,23 mg/m<sup>3</sup> por lo que la manipulación debe realizarse en una vitrina de buen tiro.

sis que aquí se propone hace uso de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PPh}_3$  y dimetilformamida (16). Es especialmente adecuada para ilustrar la capacidad de algunos haluros metálicos para extraer CO de disolventes oxigenados (22), y cómo la química puede moverse hacia nuevas rutas sintéticas más sencillas, seguras y de menor impacto ambiental que las clásicas.  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  es susceptible de sufrir adición reversible de numerosos sustratos por lo que el experimento puede completarse con la síntesis y descomposición del aducto con  $\text{SO}_2$ . Ambos procesos pueden seguirse con facilidad por el cambio de color y espectroscopia IR y se hallan bien descritos (23).

9.  $\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ . Uno de los agentes más efectivos en la preparación de nitrosilos es el Diazald (N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida). Operando en etanol a reflujo, en presencia de trietilamina, la reducción del cloruro de rutenio comercial se produce en pocos minutos. Partiendo de 50 mg de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se obtiene suficiente cantidad de  $\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$  para la caracterización del producto (16).

10.  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ , (*cod* = 1,5-ciclooctadieno). El compuesto es prototípico entre los complejos con olefinas (24). La preparación partiendo de 100 mg de ácido cloroplatínico, la purificación por cromatografía en columna (pipeta Pasteur) y la caracterización del producto pueden realizarse en una sesión de laboratorio y se hallan descritas detalladamente (16).

11.  $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ . Especie representativa de los complejos  $\pi$ -alílicos que se puede preparar fácilmente a microescala mediante tratamiento de  $\text{PdCl}_2$  con bromuro de alilo (16). El producto es adecuado para ilustrar el modo de coordinación del alilo mediante  $^1\text{H}$  RMN y estudiar su comportamiento dinámico en disolución (25).

12.  $\text{TlC}_5\text{H}_5$ . Este singular ciclopentadienuro es de gran utilidad en la transferencia del grupo  $\text{C}_5\text{H}_5$ . La preparación más conocida hace uso de la reacción del  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  en medio básico con ciclopentadieno recientemente destilado, seguido de purificación por sublimación (26). Aunque en la mencionada referencia se señala un periodo de reacción de

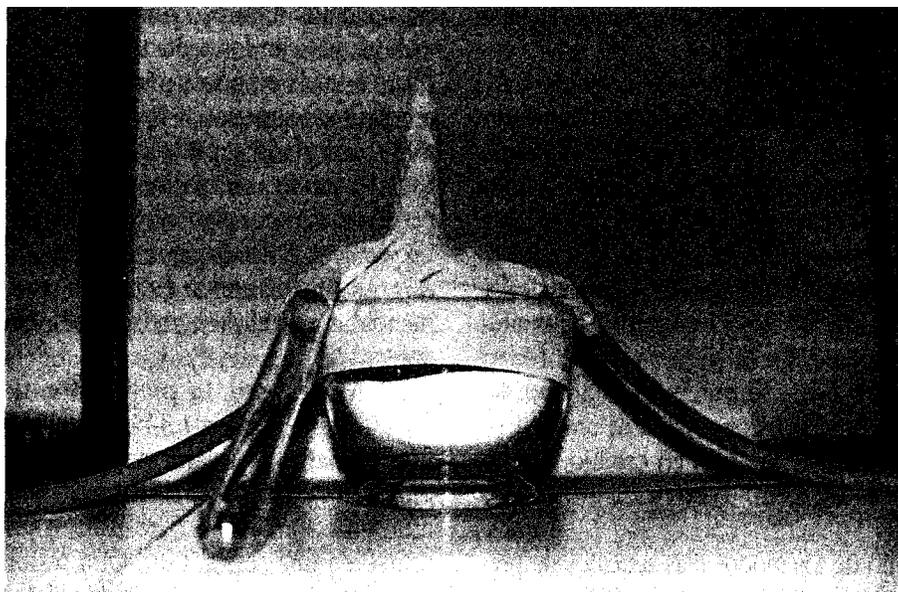


Figura 3: Dispositivo para la pulverización y transferencia de sólidos en atmósfera inerte, basado en mortero y guante de goma. Uno de los dedos del guante aloja la mano del mortero, otros dos permiten la circulación de gas inerte y el cuarto se halla conectado al colector (tubo de ensayo de 15 x 150 mm). El quinto dedo, que no se muestra, puede utilizarse para la transferencia del sólido desde el frasco al mortero.

12 horas, partiendo de 200 mg de  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  y añadiendo el ciclopentadieno disuelto en etanol, se obtienen resultados satisfactorios tras 30 minutos de agitación<sup>6</sup>.

13.  $\text{Fe}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  y productos de acetilación. El ferroceno es el prototipo de compuestos sandwich del que pronto celebraremos el cincuentenario. Uno de los procedimientos sintéticos más adecuados es el descrito por Jolly que hace uso de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CpH}$  y  $\text{KOH}$  (como deprotonante-deshidratante) en 1,2-dimetoxietano/dimetilsulfóxido, operando en atmósfera de nitrógeno (28). La síntesis, adaptada a microescala, se halla bien descrita (16). Sin embargo, este compuesto se forma con tanta facilidad que se puede obtener con rendimientos

superiores al 50% en menos de una hora, operando al aire en un tubo de ensayo<sup>7</sup>.

La preparación de ferroceno se puede complementar la con la de los derivados acetilados. El uso de ácido fosfórico y anhídrido acético, en vez de cloruro de aluminio y cloruro de acetilo, facilita considerablemente el trabajo. Tanto la síntesis como la separación cromatográfica de los productos de acetilación se halla bien descrita en la referencia 16.

14.  $[\text{Fe}(\text{mesitileno})_2][\text{PF}_6]_2$ . Este es uno de los arenocomplejos de metales de la primera serie de transición más fáciles de preparar y manipular. La síntesis des-

<sup>6</sup> Obviamente, para la preparación de  $\text{TlCp}$  se pueden utilizar otros compuestos de Talio(I) solubles en agua. Una alternativa, cuando no se dispone de los mismos, o interesa aprovechar el metal, consiste en preparar una disolución de  $\text{TlOH}$  tratando el metal con peróxido de hidrógeno al 3%. Un sacapuntas es suficiente para la preparación de virutas cuando se dispone de talio en pequeños cilindros (27). La adición de peróxido de hidrógeno debe de hacerse gota a gota mientras se agita la mezcla a fin de evitar la formación de  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , de color pardo. Si tal circunstancia se produce el tratamiento con una gota de  $\text{N}_2\text{H}_4$  al 24% suele ser suficiente para obtener una disolución incolora de  $\text{TlOH}$ .

<sup>7</sup> Para obtener los mejores resultados es importante que el  $\text{KOH}$  se halle finamente pulverizado y esté tan seco como sea posible. A estos efectos se recomienda transferir rápidamente la potasa a un mortero de vidrio bien seco. Se cubre el mortero con un guante cuidando que la mano del mortero quede alojada en uno de los dedos centrales. La pulverización se realiza así con gran comodidad y la transferencia del  $\text{KOH}$  en polvo se hace a medida que se requiere a través de uno de los dedos (Figura 3). El resto puede conservarse prácticamente inalterado durante varios días, incluso meses si la permeabilidad del guante a la humedad es baja (17). En estas condiciones se obtiene una considerable cantidad de ferricinio en disolución. Se recomienda encarecidamente resistir la tentación de aislarlo como perclorato porque en seco explota con gran facilidad.

crita por Platt (29) puede llevarse a cabo partiendo de 250 mg de  $\text{FeCl}_3$  y las cantidades equivalentes de mesitileno, Al,  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{K}[\text{PF}_6]$ . El  $\text{AlCl}_3$  puede transferirse desde el frasco utilizando un guante de látex del modo antes indicado. Alternativamente, el  $\text{AlCl}_3$  puede prepararse fácilmente a pequeña escala por un procedimiento que implica la formación y reactividad de compuestos organoaluminicos (30).

15.  $\text{FeCl}_2$ . El potencial catalítico del  $\text{FeCl}_3$  en la halogenación de aromáticos es bastante familiar. En cambio la reacción de  $\text{FeCl}_3$  con clorobenceno es mucho menos conocida pero constituye uno de los modos más sencillos de preparación de  $\text{FeCl}_2$  anhidro (31). La reacción también puede llevarse a cabo a microescala con bromobenceno a 130 °C, obteniéndose  $\text{FeCl}_2$  puro en menos de 1 hora. La síntesis de  $\text{FeCl}_2$  y la caracterización de los productos orgánicos mediante cromatografía de gases (mezcla de monoclorobromobenzenos con predominio del isómero para) puede realizarse en una sesión de acuerdo con el método operatorio descrito en la referencia 16. El producto así obtenido puede emplearse en la síntesis precedente haciendo innecesario el uso de aluminio.

16.  $\text{As}(\text{OBu})_3$ . Los arsenitos se hallan estrechamente emparentados con los fosfitos. Pero, mientras los fosfitos han encontrado amplia aplicación en síntesis, los arsenitos han sido comparativamente poco estudiados, sin duda por ser más sensibles a la hidrólisis y mostrar un pobre comportamiento como ligandos. El método de síntesis más conocido hace uso de  $\text{AsCl}_3$ , alcoholes y aminas (32), pero es mucho más fácil la preparación del compuesto mencionado por reacción directa de  $\text{As}_2\text{O}_3$  con butanol en un simple tubo de ensayo (33). El producto puede caracterizarse por IR y RMN, permite el fácil reciclado del  $\text{As}_2\text{O}_3$ , es adecuado para comparar el comportamiento de arsenitos y fosfitos como ligandos, y constituye una alternativa a los haluros de arsénico para la síntesis de arseninas.

17.  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ . Este es uno de los muchos compuestos de metales del grupo del platino en estado de oxidación bajo que pueden obtenerse fácilmente

tratando los haluros comerciales con exceso de ligandos reductores. El producto se aísla en pocos minutos con un rendimiento superior al 90% adaptando a microescala la síntesis más conocida (34). De modo análogo, aunque el tiempo de reacción es algo mayor, se puede preparar el derivado de tetrahidrotiofeno,  $\text{AuCl}(\text{tth})$ , aunque es menos recomendable por el desagradable olor del tioéter (35).

18.  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ . La preparación de  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  ( $\text{dppp} = 1,3\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{propano}$ ) —a partir de cloruro de níquel hidratado y la difosfina— y la caracterización del producto pueden realizarse en una sesión (16). Otra sesión puede destinarse a demostrar su utilidad como catalizador en reacciones de 'cross-coupling'. Como ejemplo puede realizarse la síntesis de 1-metil-2-(metil-d3)-benceno a microescala, partiendo de  $\text{CD}_3\text{MgI}$  y o-clorotolueno, descrita detalladamente en la referencia 8.

19.  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . La reacción de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{PPh}_3$  es similar a la antes mencionada para la síntesis de  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$  y permite obtener el catalizador de Wilkinson en 30 minutos. El experimento puede completarse con la transformación en  $\text{trans-RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  por reacción con heptanal, la hidrogenación reversible, y la actividad catalítica en la hidrogenación de ciclohexeno (16). El conjunto de experimentos puede desarrollarse en dos sesiones de laboratorio.

20.  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dmsO})_2$ . La síntesis a partir de  $\text{MoO}_3$  es bien conocida (36), pero es más conveniente para el laboratorio de alumnos partir de molibdato amónico ya que la ganancia de tiempo es considerable y el producto obtenido es suficientemente puro. La actividad catalítica en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno puede ilustrarse mediante la oxidación de  $\text{PPh}_3$  con DMSO (37). Ambos experimentos pueden realizarse en una sesión de 4 horas.

## POSIBILIDAD DE REALIZAR EXPERIMENTOS EN ATMOSFERA INERTE

Es importante que los alumnos realicen experimentos en atmósfera inerte.

La posibilidad de operar en estas condiciones amplía tanto el rango de prácticas a desarrollar que hace innecesaria cualquier sugerencia. Únicamente señalaremos que pueden presentarse dificultades cuando un grupo numeroso de alumnos pretende utilizar simultáneamente la línea de gas, y que es necesario prestar atención a las fugas.

Conviene destacar que microescala es también la mejor solución para operar en atmósfera inerte, especialmente en ausencia de instalaciones adecuadas. Aunque lejos de la solución ideal, basta recordar que un globo común, adaptado a una llave (38), puede cargarse rápidamente con el gas procedente de una botella a una sobrepresión de salida de menos de 0,5 atm. Un sencillo cálculo permite comprobar que, operando con matraces de 25 mL y condensadores de pequeño tamaño, con dos litros de gas hay más que suficiente para concluir con éxito la mayoría de las síntesis.

## ATENCIÓN A LAS MEDIDAS DE SEGURIDAD

La preocupación por la seguridad es una constante en cualquier laboratorio de química y todos los manuales de prácticas modernos dedican una especial atención a este tema. Por fortuna los alumnos que siguen cursos de QOM han pasado por la mayoría de los laboratorios de Química lo que permite suponerse hallan familiarizados con los riesgos asociados a la manipulación de los distintos equipos y tipos de compuestos. No obstante, la elevada toxicidad de muchos de los productos implicados en la síntesis de organometálicos aconseja extremar las medidas de seguridad. Como regla general, antes de iniciar un experimento se debe hacer una evaluación de los riesgos, aunque la cuantificación no pueda hacerse de modo preciso.

El trabajo a pequeña escala es de la mayor importancia ya que reduce drásticamente los riesgos asociados a incendio, explosión y contacto con la piel; también permite mejorar la calidad del aire del laboratorio, aunque aquí juegan un papel decisivo factores como la pre-

sión de vapor de los productos implicados, el modo en que se manipulan y la ventilación.

Una idea aproximada de la peligrosidad en el manejo de los productos puede adquirirse rápidamente echando un vistazo a la MSDS (Material Safety Data Sheet) de cada uno de ellos y estableciendo comparaciones. Considerando anormal, por prohibida, la cata o ingesta de productos del laboratorio, los valores LD<sub>50</sub> no son los más importantes. Y

asumiendo que, operando a microescala, uno de los mayores riesgos es el derivado de la inhalación de vapores se ha de prestar especial atención a los valores STEL (Short-Term Exposure Limit), TLV (Threshold Limit Value) y TWA (Time-Weighted Average), a menudo numéricamente igual al TLV. Estos valores también se hallan recogidos, para un buen número de compuestos, en el CRC Handbook of Chemistry and Physics (39).

## CONCLUSION

Creemos que estas sugerencias merecen una seria consideración. Su aplicación al laboratorio de QOM facilitará el diseño e implementación de programas prácticos, conducirá a un aumento en la seguridad y a una mejor formación de los estudiantes, permitirá una reducción sustancial de costes y tendrá efectos positivos sobre el medio ambiente.



## BIBLIOGRAFIA

1. ver, por ejemplo: S. N. Ege, B. P. Coppola, R. G. Lawton, *J. Chem Educ.*, 1997, 74, 74.
2. B. P. Coppola, F. Daniel, *Science and Education*, 1998, 7, 31.
3. ver, por ejemplo: R. Hoffmann, B. P. Coppola, *Journal of College Science Teaching*, 1996, 25, 390.
4. E. L. Boyer, Carnegie Foundation for the Advancement of Teaching, Princetown, 1990.
5. R. M. Pike, M. M. Singh, Z. Szafran, D. W. Mayo, *The NEACT Journal*, 1991, 9, 1.
6. F. J. Arnáiz, R. M. Pike, *An. Quim.*, 1999, 95(3), 45.
7. F. J. Arnáiz, *J. Chem Educ.*, 1993, 70, 1021.
8. D. W. Mayo, R. M. Pike, P. K. Trumper, *Microscale Organic Laboratory*, 4ª ed., Wiley: New York, 2000.
9. D. H. Smith, *J. Chem Educ.*, 1999, 76, 1427.
10. D. Todd, M. Pickering, *J. Chem Educ.*, 1988, 65, 1100.
11. G. W. Breton, C. A. Hughey, *J. Chem Educ.*, 1998, 75, 85.
12. G. Brauer, *Química Inorgánica Preparativa*, Reverté: Barcelona, 1958.
13. J. J. Eisch, R. B. King (Eds.) *Organometallic Syntheses*, Vol 2, Elsevier, 1981.
14. ver por ejemplo: G. B. Deacon, C. M. Forsyth, D. L. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 1990, 27, 142.
15. E. G. Rochow, *Inorg. Synth.*, 1950, 3, 56.
16. Z. Szafran, R. M. Pike, M. M. Singh, *Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience*, Wiley: New York, 1991.
17. F. J. Arnáiz, *J. Chem. Educ.*, en prensa.
18. C. A. Wilcox, Jr., *Experimental Organic Chemistry - A Small-Scale Approach*, Macmillan Pub. Co.: New York, 1988.
19. M. I. Bruce, M. J. Liddell, G. N. Pain, *Inorg. Synth.*, 1989, 26, 171.
20. F. J. Arnáiz, *J. Chem. Educ.*, 1996, 73, A126.
21. W. Hieber, H. Legally, *Anorg. Allgem. Chem.*, 1943, 251, 96.
22. M. M. Singh, Z. Szafran, R. M. Pike, *J. Chem. Educ.*, 1999, 76, 1684
23. M. M. Singh, Z. Szafran, R. M. Pike, *J. Chem. Educ.*, 1990, 67, A180.
24. M. S. Kharasch, T. Ashford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1733.
25. J. Lindley, *J. Chem. Educ.*, 1980, 57, 671.
26. A. J. Nielson, C. E. F. Rickard, J. M. Smith, *Inorg. Synth.*, 1990, 28, 315.
27. F. J. Arnáiz, *J. Chem. Educ.*, 1997, 74, 1332.
28. W. L. Jolly, *Inorg. Synth.*, 1968, 11, 120.
29. A. W. G. Platt en *Inorganic Experiments*, J. D. Woollins (Ed.), VCH: Weinheim, 1994.
30. F. J. Arnáiz, *J. Chem. Educ.*, 1995, 72, A8.
31. P. Kovacic, O. Brace, *Inorg. Synth.*, 1960, 6, 172.
32. K. Moedritzer, *Inorg. Synth.*, 1968, 11, 181.
33. F. J. Arnáiz, M. J. Miranda, *J. Chem. Educ.*, 1999, 76, 1251.
34. P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, *Inorg. Synth.*, 1990, 27, 218.
35. R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.*, 1989, 26, 85.
36. F. J. Arnáiz, *Inorg. Synth.*, 1997, 31, 246.
37. F. J. Arnáiz, R. Aguado, *J. Chem. Educ.*, 1995, 72, A196.
38. F. J. Arnáiz, *J. Chem. Educ.*, 1993, 70, 1020.
39. *Handbook of Chemistry and Physics*, D. L. Lide (Ed.), 79th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1998/99.