

COMPUESTOS DE COORDINACION CON SULFINATOS

Mario Ceroni Galloso y Abilio Anaya Pajuelo *

INTRODUCCION

Los sulfinatos son compuestos importantes a nivel industrial [1], se han empleado en la polimerización del acetato de vinilo, en la copolimerización de butadieno y estireno; algunos complejos sulfinato de metales de transición se utilizan como catalizadores en reacciones orgánicas, por ejemplo, el paladio en la arilación de Heck. Algunas sales se han empleado para modificar el crecimiento de las plantas y otras, como el bencenosulfinato de plata, tienen una acción bactericida.

Los complejos sulfinato son interesantes biológicamente, por ejemplo, el estudio de la oxidación de complejos tiolato a complejos sulfinatos realizada in vitro, puede servir para explicar cómo se produce el ácido cisteinosulfínico por degradación de la cisteína en organismos vivos.

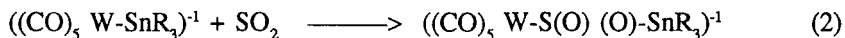
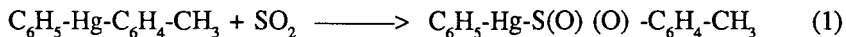
SINTESIS DE COMPLEJOS CON SULFINATOS

Existen 5 métodos para la síntesis de complejos sulfinatos.

* Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Química e Ing. Química, U.N.M. San Marcos.

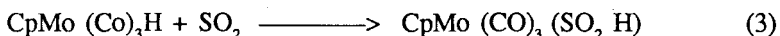
1. Inserción de dióxido de azufre

En forma análoga a la inserción de CO_2 a un enlace M-R que da lugar a la formación de compuestos tipo M-O-C(O)-R, el SO_2 produce compuestos [2] M-O-S(O)-R, los que se pueden reorganizar a M-S(O) (O)-R:



(R puede ser un grupo alquil o silil).

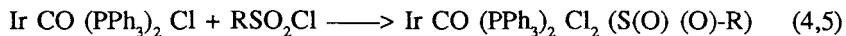
Los complejos hidruro de los metales de transición como $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$ y $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ (M=Mo, W, Cp= C_5H_5 , Cp* = $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) en solución reaccionan con SO_2 y producen una gran variedad de compuestos [3], uno de ellos se muestra en la ecuación 3:



Esta es una reacción de inserción y da lugar al primer compuesto con el ligando SO_2H . En cambio, en la reacción con wolframio se obtiene un compuesto diferente: $(\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2 (\mu\text{-S-SO}_2))_2$ en el cual el SO_2 se une como un ácido de Lewis al grupo puente sulfuro.

2. Adición oxidativa con cloruro de sulfonilo

El cloruro de sulfonilo reacciona con aniones metálicos en bajos estados de oxidación que actúan como base de Lewis, también con compuestos organometálicos en los cuales un halógeno está unido a un metal:



(R puede ser un grupo arilo o alquilo).

También reacciona con carbonilos de los grupos V, VI y VII:

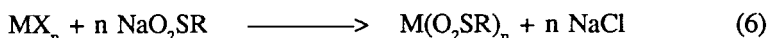


(M=V, Cr, Mo, W, Fe, Ni)

3. Reacciones con alquil y aril sulfinatos

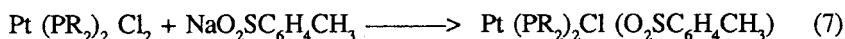
Inicialmente se empleaba los ácidos sulfinicos [6] pero debido a que son inestables, se usan ahora las sales del ácido sulfinico, principalmente las de sodio; las de plata y mercurio con menor frecuencia.

Mono, bis, tris y tetra sulfinatos [1] se obtienen por la reacción de sales solubles de los metales (como cloruros y acetatos) con sulfinato de sodio en agua, etanol ó eter entre 25 y 80°C:



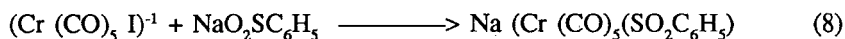
(M=metales con subcapas 3d, 4d y 5d; R=CH₃, C₆H₅, p-CH₃ C₆H₄)

Las reacciones con sulfinato de sodio en algunos casos son más convenientes si se llevan a cabo con un catalizador de transferencia de fase [7] como Me₄N Cl:



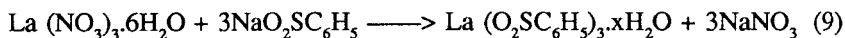
(R=PMe₂Ph)

Compuestos con metales en bajo estado de oxidación también reaccionan con sulfinato de sodio como en [8]:

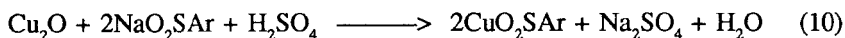


También se ha sintetizado un compuesto análogo con wolframio.

Se pueden obtener compuestos con lantánidos [9] por reacción del nitrato respectivo con sulfinato de sodio:

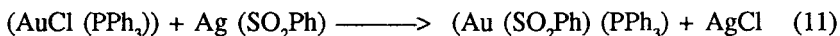


Por reacción de óxidos de los metales en ácido sulfúrico con sulfinato de sodio se han sintetizado complejos sulfinato [10]:



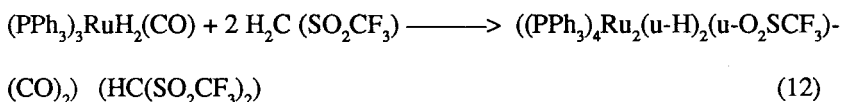
(Ar=Bencenosulfinato ó p-toluensulfinato)

Por una reacción metatética el bencenosulfonato de plata es usado en la síntesis de un complejo sulfinato de oro [11]:



4. Reacciones con bis (perfluoralquilsulfonil) alcanos

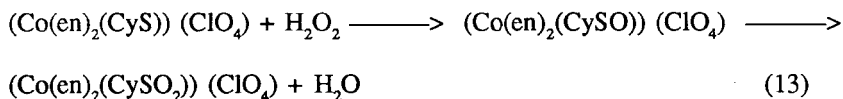
La reacción degradativa de los bis (perfluoralquilsulfonil) alcanos produce un fragmento de CF_3SO_2 que actúa como un ligando puente entre dos centros metálicos [12]:



5. Reacciones de oxidación de tioles, tiolatos y disulfuros

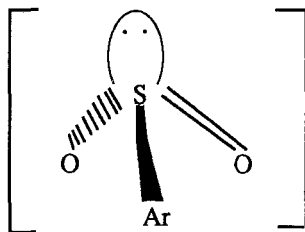
Los compuestos de azufre como tioles, tiolatos y disulfuros cuando están unidos a centros metálicos se pueden oxidar por el oxígeno del aire o con peróxido de hidrógeno a los respectivos compuestos sulfinato [13, 14].

La oxidación del cisteinato de cobalto con peróxido de hidrógeno produce el respectivo sulfenato y un exceso de peróxido produce el complejo sulfinato [16, 17]:



COORDINACION Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS CON SULFINATO

El ligando sulfinato [1, 18] tiene una geometría tetraédrica, estructura pirámide trigonal distorsionada y pertenece al grupo puntual C_s . En el gráfico siguiente se muestra al anión bencenosulfonato:

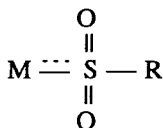


(Ar= C₆H₅)

Es un ligando tridentado y puede actuar como un donador de electrones blando vía el átomo de azufre o como un donador duro por coordinación de uno o los dos oxígenos. Por ello, existen 3 formas de coordinación del sulfinato a un centro metálico que pueden ser identificados por espectroscopía infrarroja. Las frecuencias de vibración simétrica y antisimétrica del SO₂ en el ligando libre son diferentes a las frecuencias en el ligando coordinado debido a los cambios de simetría.

1. Coordinación vía el átomo de azufre

Son compuestos S-sulfinatos:



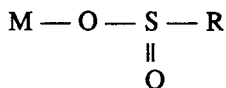
El azufre tiene un par de electrones libres en el orbital híbrido sp³, los cuales puede donar; el otro enlace se forma debido a la retrodonación π del metal al orbital d del azufre, con lo cual se estabiliza el complejo.

2. Caracterización de S-sulfinatos

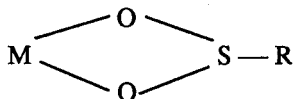
La vibración antisimétrica del estiramiento S=O aparece en el rango de 1250 a 1100 cm⁻¹ y la vibración simétrica del estiramiento S-O entre 1100 a 1000 cm⁻¹.

3. Coordinación por el oxígeno

Estos se denominan O-sulfinatos, si sólo se coordina un oxígeno:



O si están coordinados por los dos oxígenos se forma un quelato y se trata de un O,O' -sulfinato:



Para obtener estos compuestos se requiere un carácter duro del ión central.

4. Caracterización de O-sulfinatos

La vibración de estiramiento antisimétrico S=O ocurre cerca de 1100 cm^{-1} , generalmente entre 1100 y 1050 cm^{-1} , mientras que la vibración S-O-M está corrida a números de onda menores (aproximadamente 100 a 200 cm^{-1}) comparada con la vibración de estiramiento simétrico S-O.

TABLA I
BANDAS IR Y COORDINACION DE COMPLEJOS SULFINATO

complejo	señal (cm^{-1})	coordinación	referencia
NaBS.2H ₂ O	1021,971	--	9
AgBS	1031,959	O,O'	11
Mn(CO) ₃ (BS) (Py)	1020,1013,964	O,O'	1
Fe (BS) ₃	948,938	O,O'	19
Au(PPh ₃) (BS)	1235,1049	S	11
Na(Cr(CO) ₃ (BS))	1110,1102		
	1015,1001	S	8
(Co(CN) ₅ (BS)) ³⁻	1200,1040	S	1
(Sn(BS) ₂) (FeCp(CO) ₂)	1103,1088		
	869,853	O	1

5. Caracterización de O,O' -sulfatos

Las dos vibraciones, simétrica y antisimétrica, están corridas a números de onda menores (aproximadamente de 10 a 80 cm^{-1}) en comparación a las vibraciones de estiramiento del ligando libre. Generalmente estas vibraciones se observan a valores menores que 1000cm^{-1} .

En la tabla siguiente se indican los valores de las bandas IR de algunos complejos con bencenosulfato (BS) y la coordinación asignada de acuerdo a estos valores.

REFERENCIAS

1. Vitzthum G. y Lindner E. (1971), *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **10**, 315.
2. Darensbourg D.J. et al. (1988), *Inorg. Chem.*, **27**, 4203.
3. Kubas G.J. et al. (1985), *Organometallics*, **4**, 419.
4. Collman J.P. y Roper W.R. (1966), *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 180.
5. Kubota M. y Loeffler B. (1972), *Inorg. Chem.*, **11**, 469.
6. Dubsky J.B. y Oravec E. (1937), *Chem Abstr.*, **31**, 2491.
7. Kubota M. et al. (1982), *Inorg. Chem.*, **21**, 2491.
8. Hartman F. y Wofcicki A. (1968), *Inorg. Chem.*, **7**, 1504.
9. Ceroni M. y Anaya A., en preparación
10. Bertz S.H. y Dadbagh G. (1985), *Inorg. Chem.*, **24**, 3488.
11. Mays M.J. y Bailey J. (1977), *J. Chem. Soc. Dalton*, 578.
12. Siedle A.R. et al. (1986), *Inorg. Chem.*, **25**, 1345.
13. Higashi L.S. et al. (1980), *Inorg. Chem* **16**, 310.
14. Nicholson T. y Zubieta J. (1987), *Inorg. Chem.*, **26**, 2094.
15. Cocolios P. et al. (1980), *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 2081.
16. Sloan C.P. y Krueger J. (1975), *Inorg. Chem.*, **14**, 1481.
17. Arnold A. y Jackson M.G. (1990), *Inorg. Chem.*, **29**, 3619.
18. Olae L. y Kumeda N. (1977), *Organic Chemistry of Sulfur*, Plenum Press, New York, capítulo 11.
19. Linder E. et al. (1970), *Chem. Ber.*, **103**, 3182.