

LA VAPORIZACION DE METALES EN LA SINTESIS QUIMICA

Hernando Olivos y Richard P. Korswagen*

Pontificia Universidad Católica del Perú

INTRODUCCION

A finales de la década de los 60 y principios de los 70, los investigadores desarrollaron una nueva técnica para la síntesis de compuestos organometálicos [1]. Esta se basa en la vaporización de los átomos de un metal y su posterior condensación con el ligando para formar el compuesto organometálico (técnica conocida como co-condensación).

EL PRINCIPIO DE LA VAPORIZACION

Los compuestos organometálicos de metales de transición se pueden obtener por una gran variedad de rutas sintéticas, pero raramente se forman por reacción directa del metal con el compuesto orgánico o ligando. Aún cuando las condiciones termodinámicas de esta reacción sean favorables, a menudo presentan barreras cinéticas en el ataque del compuesto orgánico al metal, y las reacciones son lentas [2].

Sin embargo, se ha logrado un método para la síntesis directa de compuestos organometálicos que, básicamente, consiste en vaporizar al metal a altas temperaturas al vacío y luego condensarlo conjuntamente con el vapor de un compuesto orgánico sobre una superficie muy fría.

* PUCP, Departameteo de Ciencias, Sección Química.

A continuación, discutiremos brevemente algunas consideraciones que se deben tener presentes para un mejor entendimiento del método.

- Los metales de transición tienen un alto calor de atomización, lo cual es una medida de la relativa volatilidad de los metales. Al vaporizar un metal de transición se forman los átomos del metal, que son químicamente más reactivos que el metal al estado sólido (tanto por razones termodinámicas, como por razones cinéticas). En general, se puede decir que, para un mismo grupo de metales de transición, la volatilidad decrece a medida que aumenta el número atómico, mientras que la energía de enlace aumenta [3].
- Al llevarse a cabo la vaporización del metal sometido a un alto vacío (presiones menores que 10^{-4} torr), los átomos del metal pasan a través de una trayectoria libre de colisiones desde una zona caliente (en la cual se han formado) hasta una zona fría (a unos cuantos centímetros de distancia de la zona caliente). La trayectoria recorrida por los átomos metálicos al estado gaseoso debe ser menor que su recorrido libre medio de manera que lleguen a la zona fría con la menor cantidad posible de interacciones entre ellos.
- Si la superficie colectora del balón de reacción se enfría exteriormente con nitrógeno líquido, ésta actuará como una eficiente superficie condensadora de vapores. Luego, es posible dejar en libertad a los vapores de un compuesto en un sistema evacuado y posteriormente condensarlo sobre una superficie fría simultáneamente con los vapores del metal.
- Bajo condiciones de alto vacío, los átomos del metal y las moléculas a interactuar sólo entran en contacto cuando se condensan en la superficie fría. Se piensa que en la mayoría de casos la reacción ocurre en el momento de la condensación [2]. Si la reacción no ocurre rápidamente, los átomos del metal se recombinan para formar el metal sólido. Un gran exceso del ligando con respecto a los átomos del metal reduce el grado de reacción átomo-átomo y generalmente mejora el rendimiento de los productos. En la práctica la relación molar metal-ligando varía de 1:6 a 1:30.
- La mínima cantidad útil de vaporización de un metal para preparar compuestos a baja temperatura por este método es de $1 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de superficie metálica. En la siguiente tabla podemos ver la temperatura aproximada a la cual se alcanza este valor:

Tabla: Temperatura a la cual los metales de transición vaporizan l g.h⁻¹.cm⁻² del metal (en °C) [2].

Mn	Ag	Cu	Cr	Fe	Ni
990	1070	1340	1460	1535	1580
V	Pt	Ir	Zr	Mo	W
1950	2130	2360	2505	2760	3410

- De acuerdo a la ecuación de Stefan-Boltzmann, el calor irradiado por una superficie aumenta según T⁴. Luego, un metal que vaporiza a unos 1000°C irradiará sólo 1/25 del calor irradiado por otro metal que vaporiza a unos 2600°C. Como este calor irradiado debe ser absorbido por la superficie fría (en la que los vapores se condensan) los problemas experimentales crecerán en la medida que la temperatura de vaporización requerida aumente.

Sin embargo, la cantidad de metal vaporizado, así como la presión de vapor de metal, aumentan más rápidamente con la temperatura. Se ha encontrado que la función es de la forma:

$$\log W = C - \frac{1}{2} \log T - \frac{B}{T}$$

donde W es el peso del metal evaporado por centímetro cuadrado por hora. Se observa pues, de esta expresión, que hay una ventaja práctica en la evaporación de una pequeña superficie de un metal a altas temperaturas, sobre la evaporación de una superficie más grande a temperaturas más bajas.

LA TECNICA DE LA VAPORIZACION

Existen varios procedimientos para la vaporización de un metal y su posterior condensación con un ligando:

- Calentamiento (directo o inducido) por medio de una resistencia eléctrica en un equipo estático.
- Calentamiento por medio de una resistencia eléctrica en equipo rotatorio.
- Bombardeo de electrones de pocos KV.
- Chisporroteo catódico.

Estos procedimientos se aplican industrialmente a la producción de capas delgadas de productos. Todos ellos tienen diferentes ventajas y desventajas en la síntesis por vaporización. Nos dedicaremos a explicar brevemente las dos primeras variantes; sobre todo la primera pues es la variante que usaremos en nuestros laboratorios.

- a) Calentamiento directo por medio de una resistencia eléctrica en equipo estático [2].

Se utiliza un equipo similar al de la figura 1.

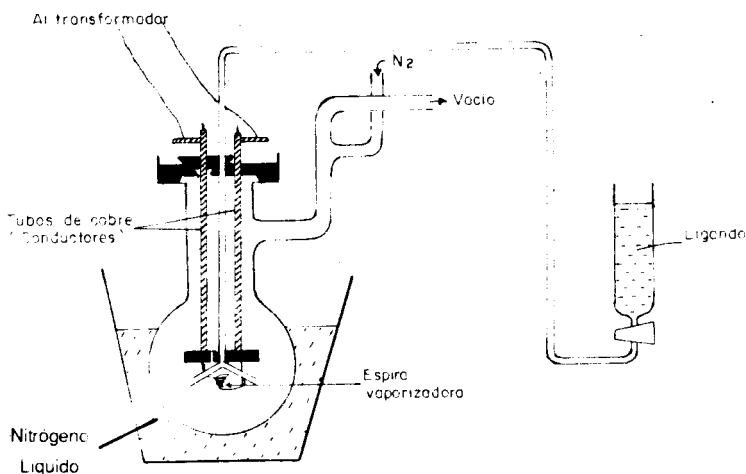


Figura 1: Equipo estático de vaporización por medio de una resistencia eléctrica [2].

El sistema de bomba de vacío tiene una trampa de nitrógeno líquido para atrapar el exceso de vapores del ligando. La presión del sistema se regula a 10^{-3} torr.

El balón que contiene el ensamblaje del vaporizador se conecta al sistema de vacío. Este ensamblaje consta principalmente de dos tubos de cobre de 1/4 de pulgada, enfriados interiormente con agua, que actúan como conductores eléctricos para la espira vaporizadora, que está soldada a los extremos terminales de cada tubo. Un tercer tubo de cobre de 1/4 de pulgada que termina en dos pequeños tubos en forma angular trae los vapores del ligando. La forma angular del tubo de cobre es para dirigir los vapores hacia las paredes del balón y lejos de la espira vaporizadora.

La espira vaporizadora (véase la figura 2) está formada por 5 vueltas de alambre de molibdeno o tungsteno a manera de espiral. La parte inferior está doblada a manera de ápice de cono. De aquí, los vapores del metal se dirigen a las paredes del balón donde se condensarán.

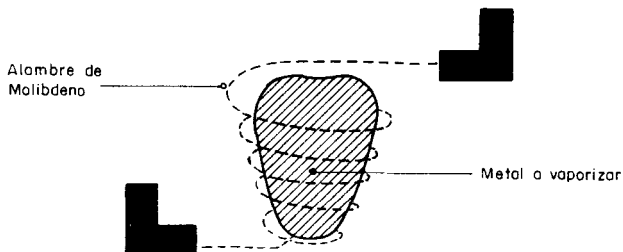


Figura 2: Espira vaporizadora [2].

Un transformador produce la corriente para calentar la espira, a 12V y hasta 100A.

Por ejemplo, si se vaporiza al cromo y se co-condensa con benceno se tiene como producto al $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$.

El cromo sublima a 1500°C en gran vacío y sus vapores se condensan conjuntamente con los vapores del benceno en una superficie enfriada exteriormente con nitrógeno líquido, formando el producto deseado. Este compuesto, sensible al aire, ligeramente volátil, es sublimado de la superficie del balón a 60°C bajo vacío, para separarlo del cromo condensado. Luego, es oxidado a $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^+$ con H_2O_2 y aislado como $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{CrPF}_6$, sólido amarillo estable al aire.

Las condiciones de trabajo para este experimento son: 200 a 300 mg de cromo (99,9% de pureza), benceno a un flujo de 0,2 mL/min, presión de 10^{-3} torr, voltaje y amperaje de 3 V y 50 A respectivamente. Bajo estas condiciones, la espira vaporizará unos 100 mg de cromo en 30 minutos, pudiéndose obtener 250 - 350 mg de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{CrPF}_6$ con un rendimiento de 30 a 50%.

- b) Calentamiento inducido por medio de una resistencia eléctrica en equipo estático [4].

En este caso, la muestra a evaporar se coloca en un crisol de alúmina y el alambre de molibdeno rodea al crisol en forma de espiral. El resto del equipo es similar al anterior y, por lo mismo, sigue un proceso similar. Este método es apropiado para metales como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Au y otros metales que no atacan la alúmina.

- c) Calentamiento inducido por medio de una resistencia eléctrica en equipo rotatorio [3].

En este caso, los vapores del metal se condensan dentro de la solución de un compuesto en un solvente inerte contenido en un balón rotatorio e-vacuado, tal como se observa en la figura 3.

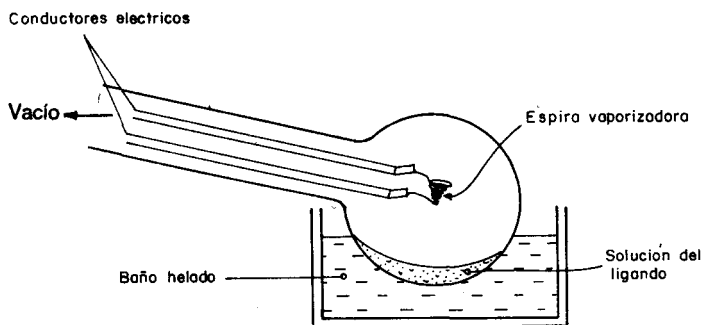


Figura 3: Equipo rotatorio de vaporización por medio de una resistencia [3].

La solución debe mantenerse a una temperatura en la que su presión de vapor sea menor que 10^{-3} torr.

Las ventajas que presenta esta variante sobre las dos anteriores se encuentran en:

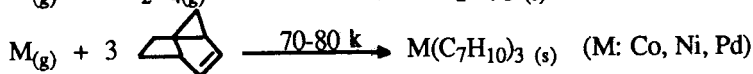
- Una mayor temperatura de operación.
- Se pueden usar sustratos (o ligandos) no volátiles o demasiado inestables para ser volatilizados, con tal que sean solubles en un solvente inerte.
- Se tiene al producto en solución, lo que permite posteriores reacciones en el balón.
- El aparato se puede llevar a gran escala.

El principal problema de esta variante es encontrar un solvente inerte que disuelva por lo menos un 20% del compuesto reactante a la temperatura a la cual la presión de vapor de la solución sea menor que 10^{-3} torr. Se ha encontrado que los solventes más adecuados son los alcanos, pues en general no son reactivos frente a átomos de metales a bajas temperaturas.

APLICACIONES

Puesto que nuestra intención es explicar la técnica de la vaporización, sólo mencionaremos brevemente algunas de las numerosas reacciones que se pueden realizar por este método [4].

— Reacciones con donadores de 2 electrones:

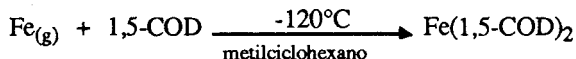


Muy pocos trabajos se han realizado con compuestos carbonílicos a escala de laboratorio. Esto se debe a que el CO tiene una alta presión de vapor a la temperatura de nitrógeno líquido, y la co-condensación del gas y los vapores del metal sólo es posible a temperaturas menores de 40 K, temperaturas en las que los costos de refrigeración son demasiado altos como para justificar la escala de trabajo.

— Reacciones con donadores de 3 electrones:

Se han logrado productos como $Ni(\eta^6-C_3H_5)_2$.

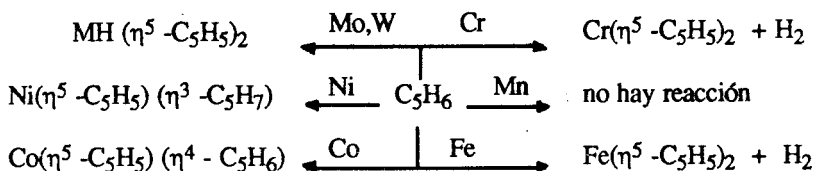
— Reacciones con donadores de 4 electrones:



donde COD: ciclo-octadieno.

De este producto se pueden obtener numerosos derivados.

— Reacciones con donadores de 5 electrones:



CONCLUSIONES

Cuando átomos metálicos se condensan en una superficie fría conjuntamente con el ligando, se presenta una competencia entre la reacción de formación del producto (deseado) y la reacción de formación del metal (no deseado). La rápida deposición del metal puede originar la catálisis de la descomposición del producto deseado, como sucede en el caso de Ti con C_6H_6 y de Fe, Co y Pd con 1, 5-COD [4].

Afortunadamente, la mayoría de interacciones átomo-ligando parece tener baja energía de activación. Además, se puede mejorar el rendimiento de la reacción deseada manteniendo un exceso del ligando con relación al metal, por ejemplo de 30 a 1.

Una de las principales ventajas de este método es que se pueden obtener productos que son inaccesibles por otras rutas convencionales. Por ejemplo, complejos cerovalentes ML_n se obtienen normalmente por reducción de la sal del metal en presencia del ligando, usando agentes reductores como alquilo de aluminio, reactivos de Grignard o metales alcalinos. Sin embargo, por esta forma no se ha logrado obtener compuestos como $M(1, 5-COD)_2$, (M: Fe, Co); $M(\text{areno})_2$, (M: Ti, Nb); $M(C_4H_6)_3$, (M: Mo, W), los que sí se han obtenido por la co-condensación del metal con el ligando [4].

Además se pueden aislar compuestos inestables a temperatura ambiente, como por ejemplo $Ni(PF_3)_2 (PH_3)_2$.

Es posible, también, llevar a cabo reacciones con especies reactivas que no se forman bajo otras condiciones de reacción. Así por ejemplo, recientemente se logró obtener compuestos como $[C_5(CH_3)_5]_2W_2(CO)_4E_3$ (E: S, Se) y $[C_5(CH_3)_5]_2W_2(CO)_4E_2$ (E: Se, Te) mediante una co-condensación de vapores de chalcógenos con compuestos del tipo $C_5R_5M_2(CO)_4$ ($M \equiv M$) (R: H, CH_3 ; M: Cr, Mo, W). La reacción corresponde a una adición de átomos de S, Se o Te al triple enlace $M \equiv M$; es de esperar que en los vapores de chalcógenos estarían presentes también especies atómicas libres, lo que no se da bajo otras condiciones de reacción [5].

Quizás las principales limitaciones de esta técnica radican en el aislamiento del producto obtenido, las pequeñas cantidades de material de trabajo, el sistema de enfriamiento que es más costoso cuando se emplean temperaturas más elevadas [3].

Afortunadamente, muchas reacciones se pueden desarrollar exitosamente y se espera ver los aparatos de vaporización de metales como parte de los equipos de los laboratorios para preparar nuevos compuestos organometálicos.

Agradecimiento: Agradecemos a la compañía Merck Peruana por haber contribuido con material bibliográfico.

REFERENCIAS

1. Timms, P. L. (1969) *Chem. Comm.*, 1033.
2. Timms, P. L. (1972) *J. Chem. Educ.* **49**, 782.
3. Timms, P. L. en "**New Synthetic Methods**" Vol 3, Verlag Chemie, Weinheim, RFA (1975), basado en las conferencias del Symposium "**Metal Atoms in Chemical Synthesis**" bajo los auspicios de Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. en Darmstadt (12 al 15 de Mayo de 1974).
4. Timms, P.L., Turney, T. (1977) *Adv. Organomet. Chem.* **15**, 53.
5. Endrich, K., Guggolz, E., Serhadle, O., Korswagen, R. y Ziegler, M. L. (1988) *J.Organomet. Chem.* **349**, 323.

