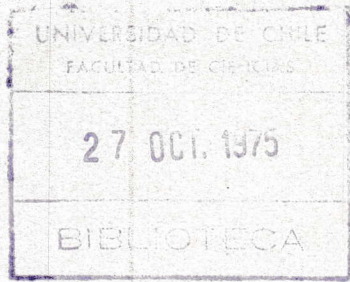


UCH-FC  
LIC-Q  
8759

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

REACCIONES DE  
CARBONILOS METALICOS  
CON DITIOCIANOGENO



TESIS FINAL PARA OPTAR  
AL GRADO ACADEMICO DE  
LICENCIADO EN CIENCIAS  
CON MENCION EN QUIMICA

PROF. GUIA: Dr. Herbert Müller

Juan Granifo Arriagada

1973

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar en estas líneas mis agradecimientos al Dr. Herbert Miller por aceptarme en su grupo de trabajo, lo cual significó introducirme en los métodos de investigación en Química, además de mostrarme con su ejemplo una meta a seguir.

## INDICE

I.	Resumen - Summary .....	1
II.	Introducción .....	2
III.	Antecedentes bibliográficos ,.....	3
III.1.	Carbonilos metálicos con consideración especial de los de fierro, molibdeno y tungsteno .....	3
III.2.	Derivados de carbonilos polinucleares de fierro, molibdeno y tungsteno con puentes de compuestos sulfurados .....	10
III.3.	Haluros de carbonilos metálicos .....	13
III.4.	Reacción de los carbonilos metálicos con pseudoha- lógenos, interpseudohalógenos o halopseudohalógenos ...	19
III.5.	Ditiocianógeno, (SCN) <sub>2</sub> .....	22
IV.	Reacciones (parte teórica) .....	24
IV.A.	Reacciones de carbonilos metálicos con (SCN) <sub>2</sub> .....	24
IV.A.1.	Reacción de Fe(CO) <sub>5</sub> con (SCN) <sub>2</sub> .....	24
IV.A.2.	Propiedades del Fe(CO) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> .....	25
IV.A.3.	Descomposición térmica de Fe(CO) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> .....	26
	(estudio cinético y determinación de los compuestos obtenidos)	
IV.A.4.	Ensayos de reacción entre Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> y (SCN) <sub>2</sub> .....	30
IV.B.	Reacción entre Mo(CO) <sub>6</sub> y (SCN) <sub>2</sub> .....	31
IV.B.1.	Reacción .....	31
IV.B.2.	Propiedades del Mo(CO) <sub>4</sub> (SCN) <sub>2</sub> .....	32
IV.B.3.	Descomposición térmica .....	33
IV.C.	Ensayos de reacción entre W(CO) <sub>6</sub> y (SCN) <sub>2</sub> .....	34
V.	Espectros infrarrojos .....	35
V.1.	Espectro IR de Fe(CO) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> .....	35
V.2.	Espectro IR de Fe(CO) <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> calentado a 120°.....	51
V.3.	Espectro IR de Mo(CO) <sub>4</sub> (SCN) <sub>2</sub> .....	54

V.4.	Espectro IR de $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$ calentado a $150^\circ$ .....	61
V.5.	Espectro IR del producto de reacción de $\text{W}(\text{CO})_6$ y $(\text{SCN})_2$ ..	63
VI.	Interpretación de los resultados .....	65
VII.	Parte experimental .....	68
VII.A.	Generalidades .....	68
VII.B.	Aparatos .....	69
VII.B.1.	Equipo purificador de nitrógeno .....	69
VII.B.2.	Espectrógrafos infrarrojos .....	69
VII.C.	Purificación de solventes .....	70
VII.C.1.	Benceno .....	70
VII.C.2.	Tetracloruro de carbono .....	70
VII.C.3.	Hexano .....	70
VII.C.4.	Eter de petróleo .....	70
VII.D.	Reactivos de partida .....	71
VII.D.1.	Pentacarbonilo de fierro .....	71
VII.D.2.	Dodecacarbonilo de trifierro, hexacarbonilo de molibdeno y hexacarbonilo de tungsteno .....	71
VII.D.3.	Ditiocianógeno .....	71
VII.E.	Reacciones y resultados analíticos .....	73
VII.E.1.	Reacción de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $(\text{SCN})_2$ .....	73
VII.E.2.	Descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ .....	74
VII.E.3.	Reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y $(\text{SCN})_2$ .....	75
VII.E.4.	Reacción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y $(\text{SCN})_2$ .....	76
VII.E.5.	Reacción de $\text{W}(\text{CO})_6$ y $(\text{SCN})_2$ .....	77
VII.F.	Métodos de análisis cuantitativos .....	78
VII.F.1	Determinación de fierro .....	78
VII.F.2.	Determinación del grupo SCN .....	78
VII.F.3.	Determinación de molibdeno .....	80
VII.F.4.	Determinación de tungsteno .....	80
VII.F.5.	Determinación de monóxido de carbono .....	80
VIII.	Bibliografía .....	81

## I. RESUMEN

En este trabajo se describen las reacciones entre pentacarbonilo de fierro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , dodecacarbonilo de trifierro,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , hexacarbonilo de molibdeno,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , y hexacarbonilo de tungsteno,  $\text{W}(\text{CO})_6$ , con ditiocianógeno,  $(\text{SCN})_2$ , las que se realizaron en benceno (y en éter de petróleo en el caso del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ).

Se encontraron los compuestos  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  y  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$ . Según el análisis de los espectros IR y solubilidades se estableció que son compuestos polímeros, siendo inestables expuestos a la atmósfera. Por calentamiento se observó la pérdida de monóxido de carbono.

## I. SUMMARY

The reactions of iron pentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , triiron dodecacarbonyl,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , molybdenum hexacarbonyl,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , and tungsten hexacarbonyl,  $\text{W}(\text{CO})_6$ , with dithiocyanogen in benzene (and in petroleum ether in the case of iron pentacarbonyl) are reported.

The compounds  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  and  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  were isolated. Their IR spectra and solubilities show that they are polymers. Both products are unstable when exposed to air, and both lose carbon monoxide on heating.

## II. INTRODUCCION

En el presente trabajo se pretende estudiar las reacciones entre algunos carbonilos metálicos (v.g.: carbonilos de hierro, molibdeno, tungsteno etc.) con el pseudohalógeno ditiocianógeno. En el caso de la reacción entre carbonilos de hierro y ditiocianógeno se trata de una reinvestigación del sistema, pues quedan dudas en el primer estudio de esta reacción.

Se espera la formación de algunos compuestos nuevos, que en su composición y en sus propiedades podrían tener semejanza con compuestos formados en reacciones similares conocidas, como las reacciones entre carbonilos metálicos y halógenos o bien otros pseudohalógenos.

En estas reacciones el metal generalmente es oxidado del estado de oxidación cero, típico de los carbonilos, a un estado de oxidación mayor. Simultáneamente se desprende algunas o todas las moléculas de monóxido de carbono del carbonilo.

Se estudiarán las propiedades de los compuestos sintetizados, incluyendo estudios de su descomposición térmica. Mediante espectroscopía IR se tratará de aclarar sus estructuras.

III. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

III.1. CARBONILOS METALICOS CON CONSIDERACION ESPECIAL DE LOS DE FIERRO,  
MOLIBDENO Y TUNGSTENO

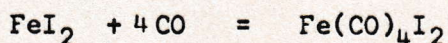
Tabla de Carbonilos Importantes (1)

$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(CO)_4$
Cristales negros su- blimables Desc. 70°	Cristales rómicos incolores blimables p.f. 149°	Cristales dorados su-p.f. 155°	Líquido amarillo p.f. 20° p.eb. 103°  $Fe_2(CO)_9$  Hojuelas bronceadas Desc. 100°  $Fe_3(CO)_{12}$  Cristales verdes Desc. 140°	Cristales naranjas p.f. 51°	Líquido incolore tóxico p.eb. 43°
	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$	$Ru(CO)_5$	$Rh_2(CO)_8$	
	Cristales rómicos incolores Sublima				
	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$	$Ir_2(CO)_8$	
	Cristales rómicos incolores Sublima	Cristales incolores Subl. 140° p.f. y Desc. 177°			

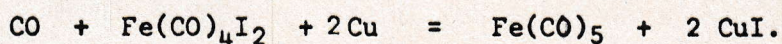
Preparación de Carbonilos de Hierro, Molibdeno y Tungsteno

a) Preparación de Pentacarbonilo de Hierro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (2)

Es preparado i) por la acción del monóxido de carbono a 200 atm. de presión sobre hierro calentado a  $200^\circ$  y ii) por la acción del monóxido de carbono a 200 atm. de presión y  $200^\circ$  sobre yoduro ferroso (con  $\text{FeBr}_2$  y  $\text{FeCl}_2$  no hay reacción) en presencia de cobre, el cual está presente para actuar como un aceptor para el yodo. Se cree que primeramente se forma  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ :



y que este producto reacciona con cobre:

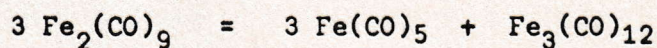


El sulfuro ferroso puede sustituir al yoduro ferroso.

b) Preparación de dodecarbonilo de trifierro,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (3)

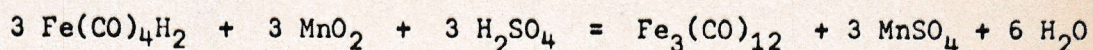
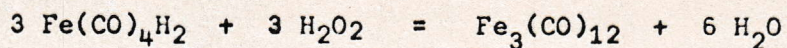
Este carbonilo es producido:

i. Por la desproporcionación de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Una solución de tolueno es calentada a  $70^\circ$ . Cuando se enfría los cristales verdes de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  son separados de la solución.



ii. Por la oxidación de hidruro de carbonilo de hierro con peróxido de hidrógeno o dióxido de manganeso.





iii. Por la acción de ácidos sobre el hidruro de carbonilo de fierro

c) Preparación de hexacarbonilo de molibdeno,  $\text{Mo(CO)}_6$  y hexacarbonilo de tungsteno,  $\text{W(CO)}_6$  (4)

Ambos carbonilos pueden ser preparados mediante:

- i. Por la reacción de Grignard en la cual uno u otro  $\text{MoCl}_5$  o  $\text{WCl}_6$  es tratado con monóxido de carbono en presencia de bromuro de fenil magnesio.
- ii. Por la acción del monóxido de carbono a  $225^\circ$  y 200 atm. de presión sobre el metal molibdeno o tungsteno reducido en presencia de fierro o cobre.
- iii. Por la acción del monóxido de carbono sobre el metal en presencia de un sulfuro y de cobre o fierro para que actúen como últimos aceptores del sulfuro.
- iv. Por la acción del monóxido de carbono bajo presión sobre el compuesto  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$  o  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  en presencia de otro metal.
- v. Por la acción de  $\text{MoCl}_5$  o  $\text{WCl}_6$  sobre  $\text{Fe(CO)}_5$

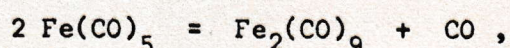
#### Propiedades de los Carbonilos de Fierro, Molibdeno y Tungsteno

a) Pentacarbonilo de Fierro (5)

El pentacarbonilo de fierro es un líquido amarillo viscoso, tóxico. Tiene un punto de fusión de  $-20^\circ$  y un punto de ebullición

de 103°. Es soluble en metanol, éter, acetona y benceno. Está un 1% disociado a 130° y su disociación es completa a 216°. Si es calentado por radiación a 200 - 250° se produce fierro finamente dividido, el cual es puro con trazas de carbono y oxígeno.

Cuando el pentacarbonilo de fierro es irradiado con luz UV, el equilibrio reversible,



es desplazado hacia la derecha formándose enneacarbonilo de fierro.

#### b) Dodecarbonilo de trifierro (6)

El dodecarbonilo de trifierro es soluble en solventes orgánicos tales como tolueno, alcohol, éter y piridina y también en pentacarbonilo de fierro. Es volátil sin descomposición, pero si es calentado a 100° se separa fierro metálico desprendiéndose monóxido de carbono.

#### c) Hexacarbonilo de molibdeno y hexacarbonilo de tungsteno (7)

Ambos carbonilos existen como cristales incoloros estables al aire, diamagnéticos, solubles en solventes orgánicos. La volatilidad de estos carbonilos es suficientemente alta tal que ellos se evaporan cuando permanecen al aire; subliman fácilmente a temperatura ambiente y pueden por tanto ser purificados

### Estructuras

#### a) Estructura del pentacarbonilo de fierro

La fórmula molecular de este compuesto es  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  y se ha encontrado que esta molécula tiene la forma de una bipirámide regular trigonal

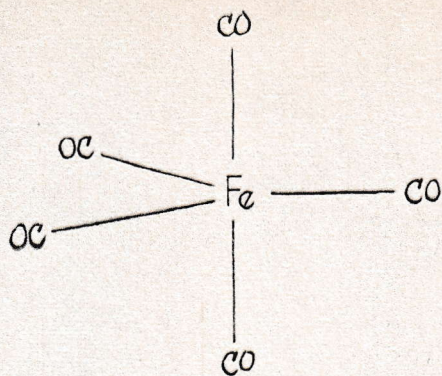
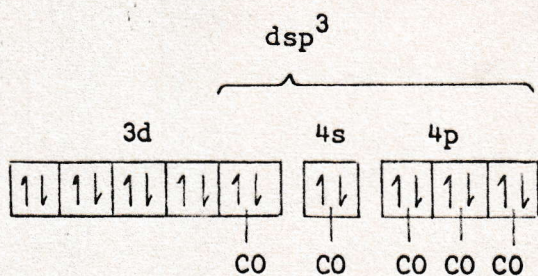


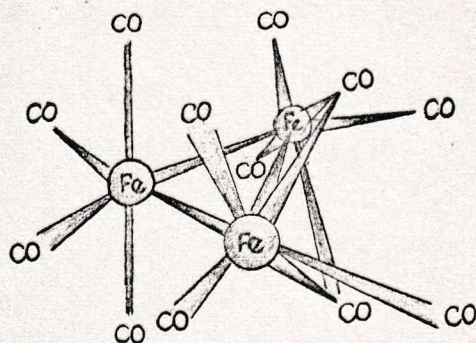
Diagrama de orbitales para el  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  :



La hibridación del átomo central es  $\text{dsp}^3$ .

b) Estructura del dodecarbonilo de trifierro

A este compuesto le corresponde la fórmula molecular:  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Con respecto a su estructura se encuentra que los átomos de fierro se encuentran en los vértices de un triángulo, pero se encuentra además que existen dos tipos de fierro y la presencia de grupos CO puentes (8).



c) Hexacarbonilo de cromo (9)

La estructura de esta molécula es de tipo octahédrica

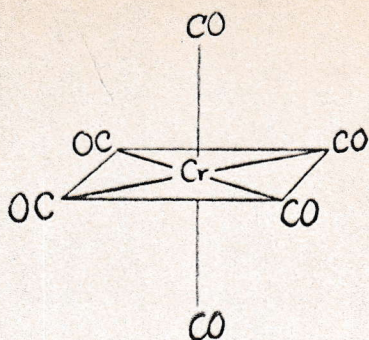
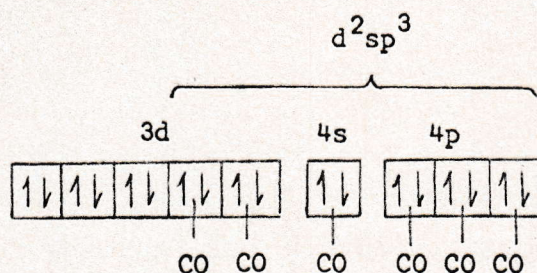


Diagrama de orbitales para el  $\text{Cr}(\text{CO})_6$



El tipo de hibridación que le corresponde al metal es  $d^2sp^3$ .

#### d) Hexacarbonilo de molibdeno y tungsteno

Se hacen las mismas consideraciones que en el caso del  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .

#### Reacciones

El número de carbonilos conocidos y el de sus reacciones es tan grande, que solo es posible mencionar algunos casos típicos. Las reacciones esquematizadas en la figura 1 para los casos de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  y  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  muestran la amplitud que puede alcanzar la química de un carbonilo dado.

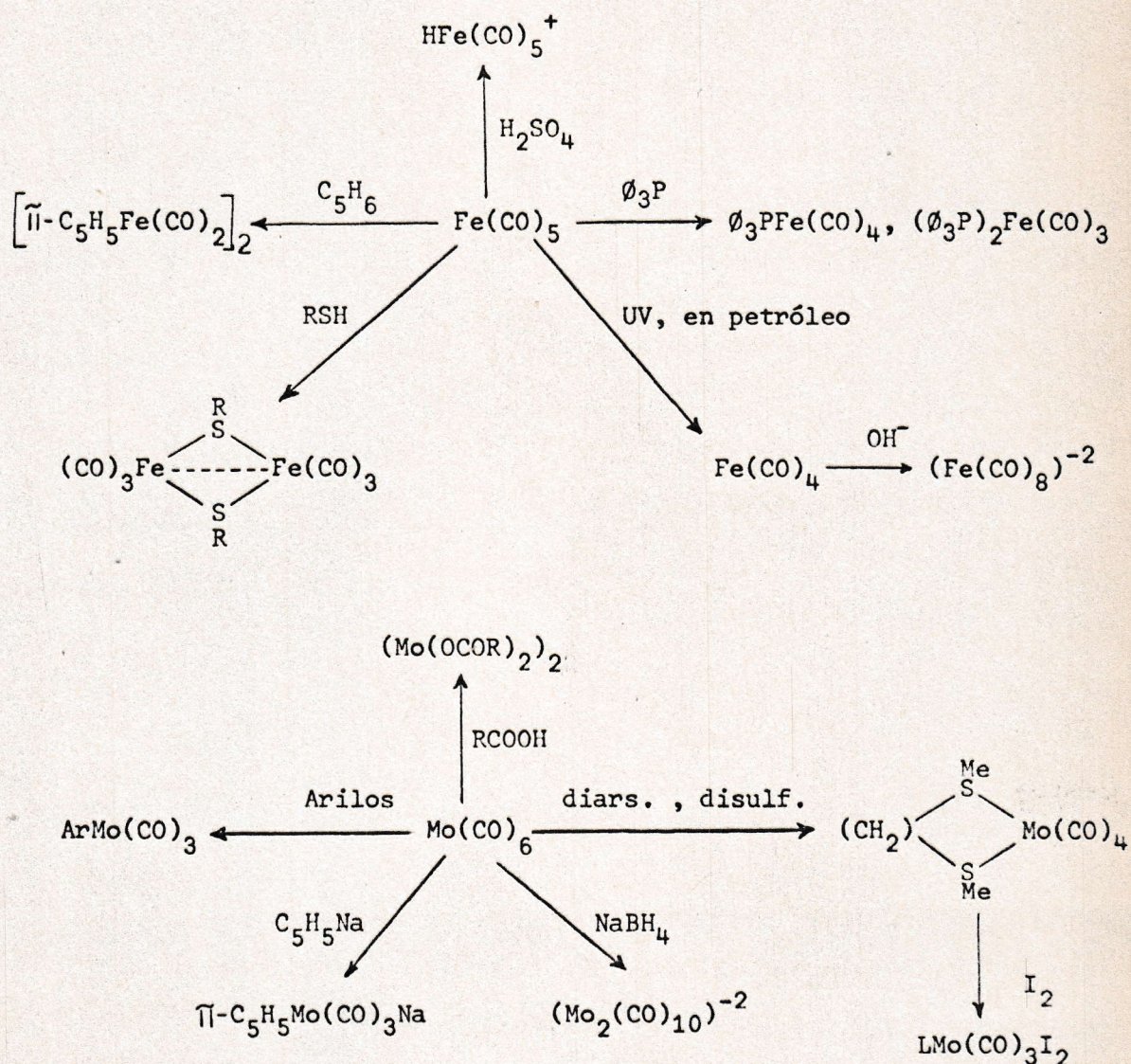
Las reacciones generales más importantes de los carbonilos son aquellas en las cuales el grupo CO es desplazado por otros ligantes. Estos ligantes pueden ser moléculas dadoras individuales que poseen

un grado variable de capacidad aceptora resultando en total un enlace de retrodonación; vg.:  $PX_3$ ,  $P(OR)_3$ ,  $SR_2$ ,  $PR_3$ ,  $NR_2$ ,  $OR_2$ ,  $RNC$  etc., o moléculas orgánicas no saturadas tales como benceno o ciclopentadieno.

Otra reacción general importante es la que tiene lugar con las bases ( $OH^-$ ,  $H^-$ ,  $NH_2^-$ ), que conduce a la formación de aniones carbonilatos (10).

Fig. 1

Algunas reacciones de los carbonilos de molibdeno y hierro (10).



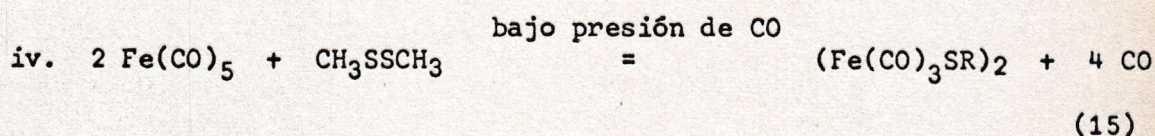
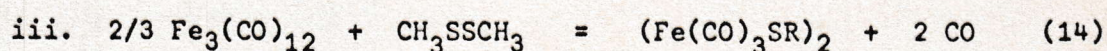
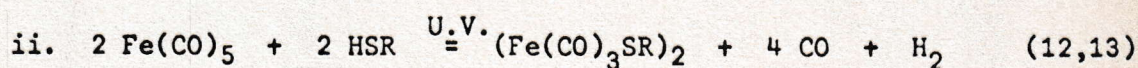
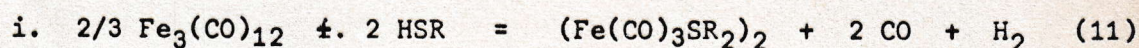
### III.2. DERIVADOS DE CARBONILOS POLINUCLEARES DE FIERRO, MOLIBDENO Y TUNGSTENO CON PUENTES DE COMPUESTOS SULFURADOS

#### a) Derivados de carbonilos de fierro

En la bibliografía se encuentran algunos ejemplos de derivados sulfurados de carbonilos de fierro. Se pueden distinguir entre dos tipos de derivados sulfurados:

1. El fierro no cambia su estado de oxidación cero. En estos casos el CO es sustituido por otros ligantes neutrales que contienen azufre; vg.: un tio-éter  $SR_2$  (10).

2. El fierro es oxidado a un estado de oxidación mayor que cero. En la mayor parte de estos compuestos el azufre está unido a un grupo orgánico: como ejemplo citaremos el compuesto dímero  $(Fe(CO)_3SR_2)_2$ , sólido rojo, que puede ser preparado por diferentes maneras:

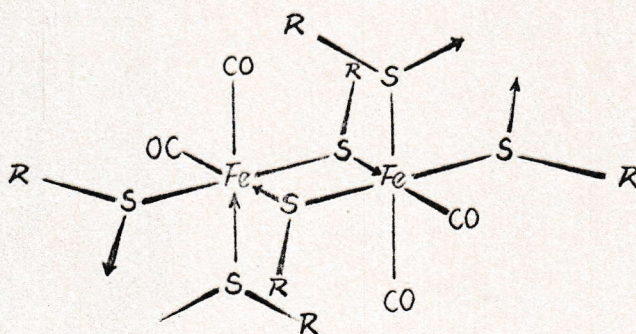


Si en la reacción según iv no se trabaja bajo atmósfera de CO, se obtiene un polímero de coordinación de fórmula  $(Fe(CO)_2(SR)_2)_n$ .

La estructura de los compuestos dimeros ha sido estudiada detalladamente a través de varios métodos de espectroscopía y de rayos X, detectándose los isómeros A y B que fueron posiblemente aislados en forma separada (13):



Al polímero le corresponde la siguiente estructura: (15,16):



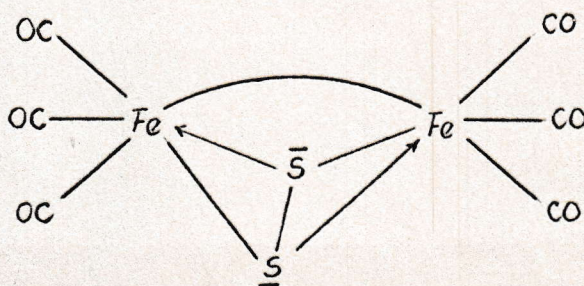
Existen además escasos ejemplos de sulfuros de carbonilos de fierro que carecen de grupos orgánicos.

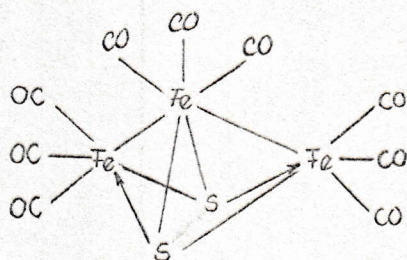
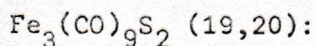
En la reacción de hidruro de carbonilo de fierro,  $(\text{Fe}(\text{CO})_4)_2\text{H}_2$  con polisulfuro de sodio en solución acuosa se obtiene un sólido rojo volátil de fórmula  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$  con bajo rendimiento (16).

Usando tiosulfato en vez de polisulfuro se obtiene otro sólido rojo oscuro de fórmula  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$  (16).

La estructura de ambos fue examinada por rayos X.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$  (17,18):

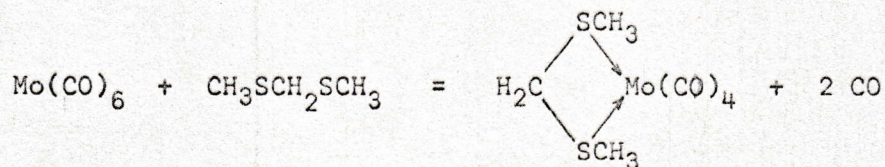




b) Derivados de carbonilos de molibdeno y tungsteno

Semejante a los carbonilos de fierro se pueden distinguir dos tipos de derivados:

1. El metal mantiene su estado de oxidación. El CO es sustituido por un ligante sulfurado. Ejemplo (10):

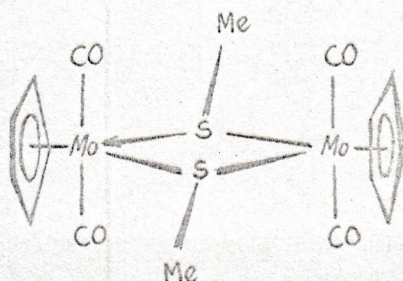


2. El metal es oxidado a un estado de oxidación mayor. Resultan derivados de carbonilos de molibdeno y tungsteno polinucleares con puentes de grupos sulfurados.



sólido rojo oscuro

Estructura (17,21):





III.3. HALUROS DE CARBONILOS METALICOS

En la siguiente tabla se citan los haluros de los carbonilos metálicos conocidos y algunos de sus derivados (22):

GRUPO PERIODICO

VI	VII	VIII	IX	X	XI
Cr	$Mn(CO)_5X$	$Fe(CO)_5X_2$ $Fe(CO)_4X_2$ $Fe(CO)_2pyr_2X_2$ $Fe(CO)_2phenX_2$ $Fe(CO)_2X_2$ $Fe(CO)_2I$ $Fe(CO)pyr_2I_2$ $(Fe(CO)_3Br_2)_3$ $Fe(CO)_4en_2I_2$ $Fe(CO)_3HgHgI_2$	$Co(CO)I_2$	Ni	$Cu(CO)X$
Mo	Tc	$Ru(CO)_2X_2$ $Ru(CO)Br$	$(Rh(CO)_2X)_2$	$(Pd(CO)Cl)_2$	$(Ag_2SO_4)CO$
W	$Re(CO)_5X$ $Re(CO)_3pyr_2Cl$ $Re(CO)_3phenCl$	$Os(CO)_4X_2$ $Os(CO)_3X_2$ $(Os(CO)_4X)_2$	$Ir(CO)_3X$ $Ir(CO)_2X_2$	$(Pt(CO)Cl_2)_2$ $Pt(CO)_2F_8$	$Au(CO)Cl$

En que X representa Cl, Br o I

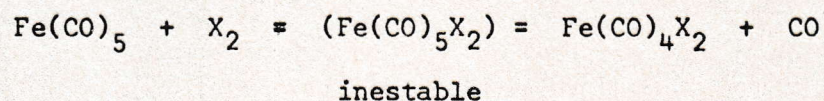
De la tabla se puede extraer que para algunos elementos se observan estados de oxidación anormales. Pero para los grupos de transición VII y VIII - sólo el último interesa para este trabajo - la situación es esencialmente normal.

No se conocen haluros de carbonilos de molibdeno ni tungsteno. Por lo tanto en lo siguiente se describen exclusivamente los haluros de carbonilos de fierro.

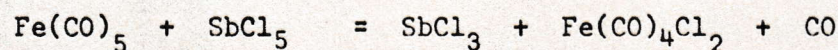
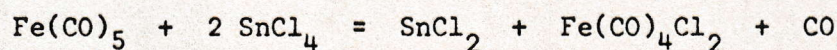
#### Haluros de Carbonilos de Fierro(23)

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$  (X = Cl, Br, I): Los dihaluros de tetracarbonilo de fierro son los representantes de mayor importancia. Se pueden sintetizar de varias maneras que siempre involucran una oxidación del fierro:

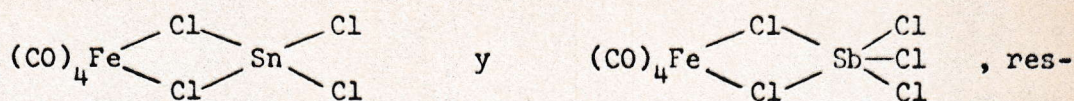
a) Reacción: Halógenos con carbonilos de fierro; adición oxidativa (24)



b) Reacción de haluros con pentacarbonilo de fierro (22)

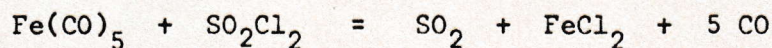
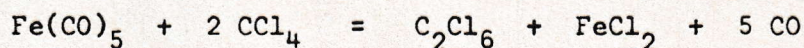


En estas reacciones se obtienen como intermedios:

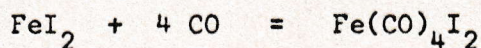


pectivamente.

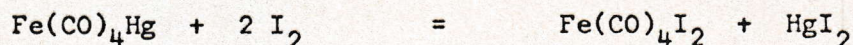
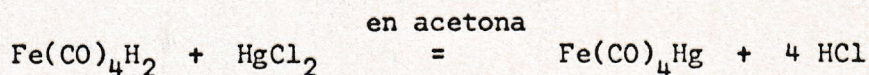
En otros casos no se pueden sintetizar los haluros de carbonilos de fierro, debido a la pérdida de todas las moléculas de CO durante la reacción.



c) Acción del monóxido de carbono a una presión de 110 atm. sobre una solución etérica de diyoduro de fierro (22).



d) Reacción de yodo y  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  (22)



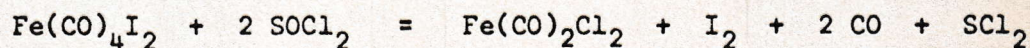
Las reacciones c) y d) están limitadas para la síntesis del diyoduro de tetracarbonilo de fierro.

Propiedades (22,23): El diyoduro de tetracarbonilo de fierro es más estable que el bromuro y éste a su vez que el dicloruro, como se puede observar por las temperaturas de descomposición respectivas:  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$  75 °C;  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  55 °C;  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  10 °C.

El  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$  es un polvo de color café que sublima al vacío y que es soluble en solventes orgánicos. Se presenta como monómero según determinaciones de peso molecular en dibromuro de etileno y nitrobenzeno. Al tratarlo con agua o piridina en exceso, se descompone desprendiendo CO y quedando  $\text{FeI}_2$ . Al calentarlo se descompone formando igualmente  $\text{FeI}_2$  y CO. Sin embargo, si se calienta en atmósfera de hidrógeno se forma  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$ .

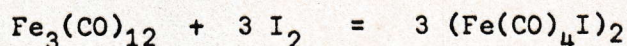
El  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$  reacciona con amina (vg.: piridina) que sustituyen al CO como ligante, formando  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{pyr}_2\text{I}_2$  o  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{phenI}_2$ . Algunos de estos compuestos son sensibles a la luz.

El  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$  reacciona con  $\text{SOCl}_2$  para formar el sólido café  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ :

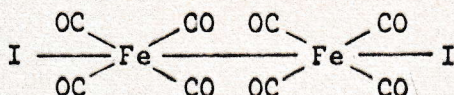


$\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{I}_2$ , diyoduro de octacarbonilo de difierro (25)

Se prepara al tratar  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  en exceso con yodo en tetrahidrofurano hirviente:



El rendimiento es muy bajo (2%). debido a reacciones laterales. Es un líquido rojo que se solidifica a  $-5^\circ$  a un sólido blanco. Según sus espectros y su diamagnetismo es isoestructural con el  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ :



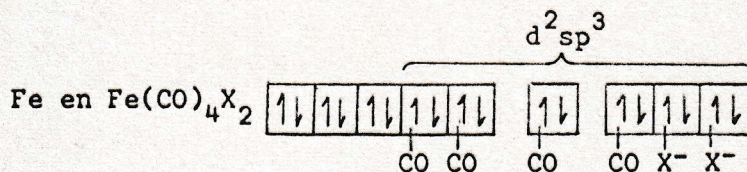
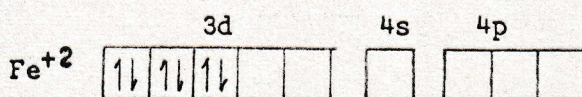
Fe(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, diyoduro de dicarbonilo de fierro (22)

El Fe(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> es un sólido rojo que se prepara a partir de Fe(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub> calentando este último en atmósfera de hidrógeno.

Adiciona ligantes como piridina o fenantrolina formando Fe(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

Diagrama de orbitales, enlaces y estructuras de los haluros de carbonilo de fierro(22)

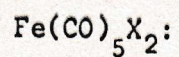
Fe(CO)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>:



El fierro tiene la hibridación d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> y por lo tanto un alrededor octahédrico. Los halógenos están unidos al fierro con enlaces covalentes.

Como es típico para carbonilos, los electrones de los orbitales "d" no hibridizados del fierro pueden formar enlaces

por retrodonación  $d\pi - p\pi$ , ocupando los orbitales antienlazantes  $\pi^*$  de las moléculas de CO.



Debe tratarse de un compuesto iónico de fórmula  $(\text{Fe(CO)}_5\text{X})^+\text{X}^-$ . Al igual que en el caso del  $\text{Fe(CO)}_4\text{X}_2$ , el hierro tiene hibridación  $d^2sp^3$ .

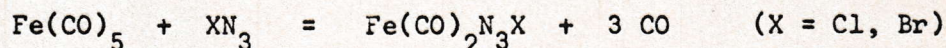
### III.4. REACCION DE CARBONILOS METALICOS CON PSEUDOHALOGENOS, INTERPSEUDOHALOGENOS O HALOPSEUDOHALOGENOS

Las reacciones entre carbonilos metálicos y pseudohalógenos, interpseudohalógenos o halopseudohalógenos han sido muy poco estudiadas, lo que sorprende cuando éstas se comparan con las reacciones de carbonilos metálicos con halógenos, que han sido objeto de investigaciones intensas.

a) Un trabajo que fue realizado por Lange y Dehnicke (26), describe las reacciones entre los carbonilos de fierro, de molibdeno y de tungsteno con azida de cloro y azida de bromo.

#### i. Reacción entre $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{ClN}_3$ (o $\text{BrN}_3$ ):

Cuando pasa un flujo de azida de cloro (o azida de bromo) diluido en  $\text{N}_2$  por una solución de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en pentano a  $-20^\circ$  se obtiene un precipitado amarillo o pardo según la siguiente ecuación:



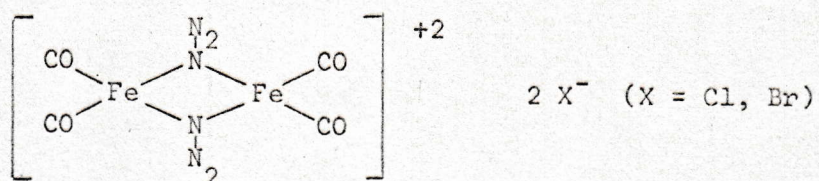
Los haluros de la azida de carbonilo de fierro son sólidos pardos higroscópicos, insolubles en solventes no polares, sin embargo, se descomponen proporcionando CO al tratarlos con solventes polares orgánicos e inorgánicos.

La descomposición de los compuestos con desprendimiento de CO también se observa cuando son calentados o expuestos a la luz.

En los últimos dos casos se obtienen las haluro-

azidas de fierro en forma muy pura.

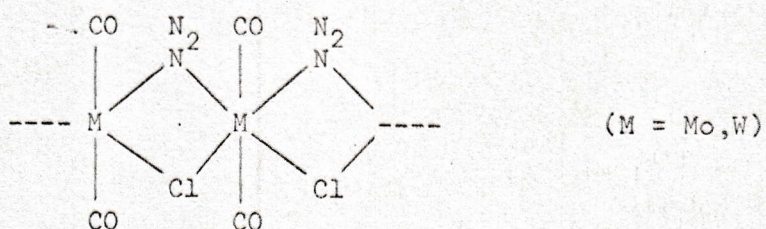
Según el análisis de los espectros infrarrojos y Raman, se propuso como estructura un dímero iónico que contiene puentes de azida, mientras que los halógenos están presentes en forma de anión; la simetría molecular es  $D_{2h}$ :



ii. Reacciones de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  y  $\text{W}(\text{CO})_6$  con  $\text{ClN}_3$ :

En preparaciones semejantes a las de los haluros de azida de carbonilo de fierro se obtienen precipitados pardos explosivos de fórmula  $\text{M}(\text{CO})_2\text{ClN}_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ).

Según las propiedades y los espectros IR se propusieron estructuras de polímeros conteniendo puentes de azida y puentes de cloruro.

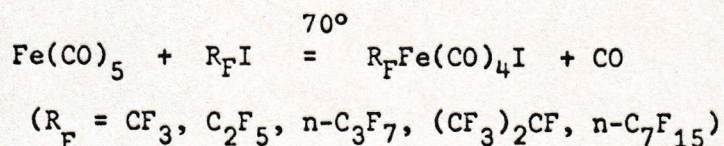


Al tratar de calentarlos en el vacío con el objeto de retirar las moléculas de CO, los compuestos explotan violentamente.

b) Pentacarbonilos de fierro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Este compuesto fue tratado con cianógeno,  $(\text{CN})_2$ , sin resultar reacción alguna.(27).



c) Al tratar  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  con yoduros de perfluoroalquilos, que no precisamente con halopseudohalógenos, aunque muy relacionados a éstos, se observaron reacciones semejantes a las con halógenos (28):



El efecto inductivo fuerte de los átomos de flúor confiere al grupo  $\text{R}_\text{F}$  una electronegatividad semejante a la de los halógenos. Así, las reacciones de  $\text{R}_\text{F}\text{I}$  son similares, especialmente a las reacciones de yodo.

d) Tetracarbonilo de níquel,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  con ditiocianógeno,  $(\text{SCN})_2$

Los estudios para esta reacción están en desarrollo (29). Los resultados hasta el momento indican lo siguiente: si se juntan las soluciones de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (exceso) en benceno, con una solución de  $(\text{SCN})_2$  en el mismo solvente, precipita un sólido de color café. Los análisis indican que se forma un compuesto de fórmula  $\text{Ni}(\text{CO})(\text{SCN})_2$ .

e) Reacciones de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  y  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  con  $(\text{SCN})_2$

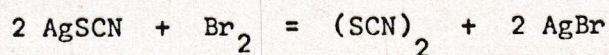
En un trabajo publicado por Farona y Wojcicki (30) se cita la reacción de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  y  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  con  $(\text{SCN})_2$  usando como solvente éter de petróleo. Observaron que había reacción con un gran desprendimiento de gas y la formación de precipitados. Indican además que al efectuar los espectros IR no se observaron bandas que correspondan a grupos carbonilos. Para el caso de la reacción de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  con  $(\text{SCN})_2$  se esperaba un compuesto de fórmula  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CNS})_2$ .

### III.5. DITIOCIANOGENO, (SCN)<sub>2</sub>

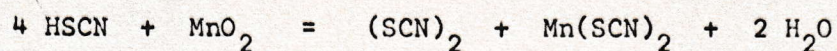
Por definición un pseudohalógeno es "cualquier agregado químico univalente, compuesto de dos o más átomos electronegativos, que en estado libre muestran ciertas características de los halógenos y los cuales se combinan con el hidrógeno para formar un ácido y con iones plata para formar una sal insoluble en agua" (31). El ditiocianógeno es, precisamente, uno de estos agregados químicos univalentes que cumplen con dicha definición siendo un representante de estas especies químicas.

El ditiocianógeno se disuelve en solventes orgánicos formando soluciones que van desde el amarillo al rojo-naranja, en las que existe aparentemente como dímero. Al estado libre, sin embargo, polimeriza rápidamente e irreversiblemente, aún a 0 °C, dando paratitocianógeno, (SCN)<sub>n</sub>, de color rojo ladrillo y de estructura desconocida (32). Para fines prácticos, sus soluciones deben manejarse a temperaturas relativamente bajas, pues a una temperatura algo mayor de 0°C tiene lugar la polimerización.

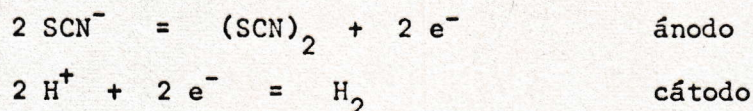
Una de las mejores preparaciones del ditiocianógeno es a través de la oxidación del tiocianato de plata o de plomo por el bromo en solvente orgánico.



Otra manera es la oxidación del ácido libre HSCN por el dióxido de manganeso:



Por oxidación electrolítica de los tiocianatos en solución alcohólica se obtiene el ditiocianógeno.

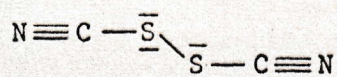


El ditiocianógeno en estado puro, sólido de punto de fusión  $-2, -3^\circ$  y que en estado líquido se puede sub-enfriar a  $-30^\circ$ , se obtiene por la reacción de tiocianatos metálicos con cloruro de nitrosilo en dióxido de azufre a  $-30^\circ$ , formándose primeramente un compuesto intermediario, el nitrosiltiocianato:



Este intermediario, sin embargo, se descompone al destilar la mezcla de reacción para remover el exceso de  $\text{SO}_2$  produciendo de este modo el ditiocianógeno. La purificación del producto así obtenido, se efectúa disolviendo la mezcla de reacción que contiene el ditiocianógeno en dióxido de azufre líquido; así, una segunda destilación remueve el  $\text{SO}_2$  y deja el ditiocianógeno puro.

La estructura más probable del ditiocianógeno es aquella en que los átomos de azufre tienen hibridación  $\text{sp}^3$  (32):



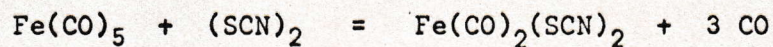
#### IV. REACCIONES (PARTE TEORICA)

##### IV.A REACCIONES DE CARBONILOS CON DITIOCIANOGENO

##### IV.A.1 REACCION DE $\text{Fe}(\text{CO})_5$ CON $(\text{SCN})_2$

Al tratar una solución de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en un solvente orgánico como benceno, hexano o éter de petróleo con una solución de ditiocianógeno en el mismo solvente a aproximadamente  $0^\circ$ , se observa de inmediato una reacción con desprendimiento fuerte de gas (CO) y oscurecimiento de la solución, que al avanzar la reacción resulta en la formación de un precipitado muy fino de color café oscuro.

Según las investigaciones posteriores esta reacción corresponde a la siguiente ecuación:



El ditiocianato de dicarbonilo de fierro es filtrado lavando con el mismo solvente y secado al vacío por un período no muy prolongado, debido a su inestabilidad.

#### IV.A.2. PROPIEDADES DEL $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$

Debido a que el  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  ya a temperaturas de  $0^\circ$  desprende lentamente monóxido de carbono, se requiere efectuar los análisis, espectros y otras determinaciones, inmediatamente después de haber obtenido el producto.

Los valores analíticos de los átomos o grupos presentes indican la fórmula propuesta. El CO puede ser determinado volumétricamente, ya que el  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  es totalmente descompuesto al tratarlo con agua a temperatura ambiente. Este compuesto es un polvo fino de color café oscuro, de olor un poco desagradable. En frío y en caliente es insoluble en solventes orgánicos apolares (como benceno, tetracloruro de carbono y n-hexano); en cambio, es soluble en solventes orgánicos polares (como acetona y etanol), posiblemente con descomposición, dando soluciones coloreadas. En piridina y dimetilsulfóxido es soluble dando soluciones de color amarillas; en este último solvente se observa efervescencia.

En ácidos inorgánicos, como nítrico y sulfúrico, es soluble observándose efervescencia; en ácido clorhídrico es poco soluble tanto en frío como en caliente; en todos estos ácidos se obtiene una coloración amarilla de la solución.

El producto no tiene punto de fusión definido; al calentarlo se descompone a partir de  $60 - 65^\circ\text{C}$  en forma visible (ver IV.A.3c).

IV.A.3. DESCOMPOSICION TERMICA DE  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$   
(ESTUDIO CINETICO Y DETERMINACION DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS)

A temperatura ambiente el  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  se descompone con rapidez considerable; a temperatura elevada (sobre  $100^\circ$ ) la descomposición es total dentro de algunas horas.

a) Estudio cinético:

Se realizó un estudio cinético de la descomposición de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  a temperatura ambiente ( $22 - 25^\circ$ ), efectuándose análisis cuantitativos volumétricos de CO en diferentes muestras a partir del momento en que el producto fue aislado.

Es de esperar que la rapidez de descomposición dependa exclusivamente del  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  y por lo tanto corresponda a una reacción de primer orden.

Análisis de CO como función del tiempo:

t (días)	1	1	5	12	12	13	27
% CO	22,7	22,0	18,9	13,8	12,2	14,9	6,9

Tabla simplificada formando promedios de grupos de análisis de tiempo semejante:

t (días)	1	5	12	27
% CO	22,3	18,9	13,6	6,9

Estos datos se llevan a un diagrama % CO versus t (días).

Ver diagrama I.

### Conclusiones

1. Como primera consecuencia, del diagrama se observa que la prolongación de la curva da un valor de 23,5% de CO para el tiempo cero ( $t_0$ ). Este valor se aproxima al valor teórico de CO calculado para  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  que es de 24,57 %

2. Una reacción de primer orden obedece a la ecuación:

$$c = c_0 e^{-kt}.$$

Transformando  $k = (1/(t_2 - t_1)) \ln(c_1/c_2)$ , si la descomposición del  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  realmente es una reacción de primer orden, los valores de  $k$  deben ser iguales para cualquier diferencia de tiempo:

$$k_1 = (1/(t_2 - t_1)) \ln(c_1/c_2) = (1/(5 - 1)) \ln(22,3/18,9) = 0,041 \text{ (1/d)}$$

$$k_2 = (1/(t_3 - t_1)) \ln(c_1/c_3) = (1/(12 - 1)) \ln(22,3/13,6) = 0,045 \text{ (1/d)}$$

$$k_3 = (1/(t_4 - t_1)) \ln(c_1/c_4) = (1/(27 - 1)) \ln(22,3/6,9) = 0,045 \text{ (1/d)}$$

$$k_4 = (1/(t_3 - t_2)) \ln(c_2/c_3) = (1/(12 - 5)) \ln(18,9/13,6) = 0,046 \text{ (1/d)}$$

$$k_5 = (1/(t_4 - t_2)) \ln(c_2/c_4) = (1/(27 - 5)) \ln(18,9/6,9) = 0,046 \text{ (1/d)}$$

$$k_6 = (1/(t_4 - t_3)) \ln(c_3/c_4) = (1/(27 - 12)) \ln(13,6/6,9) = 0,045 \text{ (1/d)}$$

d = días

Valor promedio:  $k = 0.045 \text{ (1/d)}$  para  $T^\circ = 22 - 25^\circ$

Los valores indican clara coincidencia. La descomposición de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  es, por tanto, una reacción de primer orden.

El tiempo de vida media de un producto que se descompone de acuerdo a una reacción de primer orden es:

vida media " $\tau$ " =  $\ln 2 / k$

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ , " $\tau$ " =  $0,6391/0045 = 15$  días

(T = 22 - 25°)

b) Descomposición térmica a 120 °C

El  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  fue expuesto bajo calentamiento a 120° por 18 horas en atmósfera inerte. La sustancia cambió levemente de color, pasando a café más claro.

Según el espectro IR y los análisis cuantitativos se observó una descomposición del producto, obteniéndose ditiocianato de fierro II, pero de considerable impureza.

La suma de los análisis de Fe y SCN llegan a aproximadamente 90 %, dejando un desequilibrio de 10 % asignables posiblemente a una descomposición incompleta, incluyendo compuestos intermedios de inferior porcentaje de CO (no hay ninguna evidencia en el espectro IR del  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  todavía presente en el producto calentado) o bien asignable a reacciones laterales o impurezas desconocidas.

c) Calentamiento en tubo de punto de fusión

Si el  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  se calienta lentamente (hasta 350° en aproximadamente 15 minutos) en un capilar para fusión sellado, se observa lo siguiente:

65 - 100°: El producto se mueve (probablemente por evolución de CO), aglutinándose.

Sobre 100°: A partir de esta temperatura no hay cambios visibles, excepto que el producto se oscurece paulatinamente.



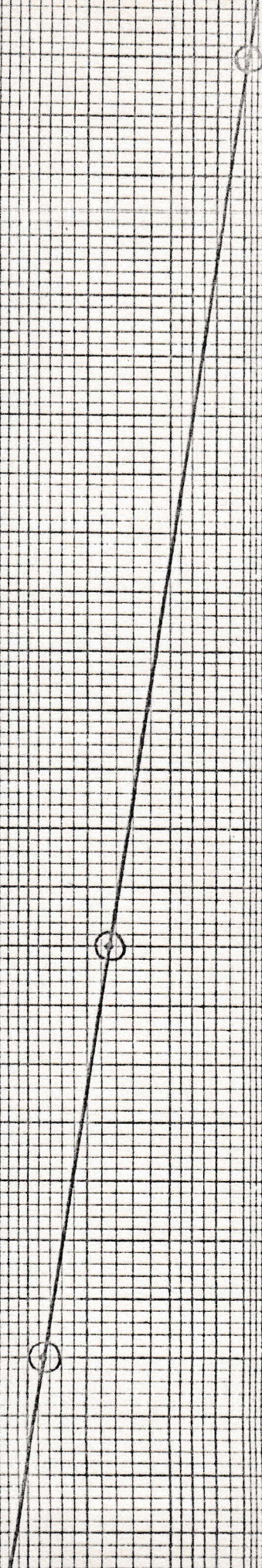
La sustancia calentada a 350°, adopta un aspecto aglutinado y un color pardo - verdoso muy oscuro al enfriarse a temperatura ambiente.

# DIAGRAMA I (VER SECCION IV.A.3.a.)

% CO VERSUS t (días)

DESCOMPOSICION DE  $Fe(CO)_5$  (SCN)<sub>2</sub>

3,5%



2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 [días]

IV.A.4. ENSAYOS DE REACCION ENTRE  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  Y  $(\text{SCN})_2$

Ditiocianógeno (9 milimoles) disuelto en benceno se agregó lentamente a una solución de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (3 milimoles) en el mismo solvente a temperatura ambiente. No se observa reacción inmediatamente, pero al cabo de 15 minutos de agitación se observa la aparición de un precipitado.

Se obtuvo un producto en pequeña cantidad, que era de color rojo oscuro y de un carácter gomoso.

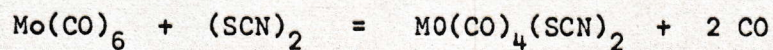
Debido al bajo rendimiento no se realizaron análisis cuantitativos. Tampoco fue posible hacer los espectros IR debido a la naturaleza gomosa del producto lo que impidió colocarlo entre las ventanillas de KBr.

#### IV.B REACCION ENTRE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ Y $(\text{SCN})_2$

##### IV.B.1. REACCION

Una solución de ditiocianógeno (7 milimoles) en benceno, fue agregada lentamente a una cantidad equimolar de hexacarbonilo de molibdeno en el mismo solvente a temperatura ambiente; el sistema reaccionante se mantuvo en agitación hasta que la producción de gas cesó. El precipitado resultante de color café oscuro fue lavado con el mismo solvente y secado al vacío durante algunas horas.

Mediante análisis posteriores se encontró que la reacción obedece a la siguiente ecuación:



#### IV.B.2. PROPIEDADES DEL $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$

Los análisis cuantitativos indican la fórmula propuesta para el compuesto. El análisis de CO no se pudo realizar en forma volumétrica, ya que el producto no se descompone totalmente con el agua. El compuesto es un polvo fino de color café oscuro, es soluble en agua fría observándose una leve efervescencia y quedando una coloración café. En caliente se observa gran efervescencia; la solución es ahora amarillenta y se observa también la aparición de un precipitado café.

Es insoluble en solventes orgánicos apolares tales como benceno, tetracloruro de carbono y n-hexano, tanto en frío como en caliente.

En solventes orgánicos polares tales como acetona y etanol es soluble dando soluciones de color café. Tanto en piridina como en dimetilsulfóxido es soluble dando soluciones de color amarillentas.

En  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es soluble con efervescencia dando soluciones coloreadas; en HCl frío es poco soluble; en caliente, en cambio, lo es totalmente observándose desprendimiento de gas y una coloración amarillo - pálido en la solución.

No se observó un punto de fusión definido, sino que entre  $70 - 80^\circ$  hay contracción de volumen (ver IV.B.3b).

#### IV.B.3. DESCOMPOSICION TERMICA

a) No se observa descomposición a temperatura ambiente

b) Calentamiento en tubo de fusión

Cuando se calienta este compuesto en un tubo capilar sellado hasta  $350^{\circ}$  en aproximadamente 15 minutos, se observa que entre  $70^{\circ}$ -  $80^{\circ}$  el volumen de la muestra se contrae quedando reducido a aproximadamente la mitad. Alrededor de los  $120^{\circ}$  se observa que se remueve y aparecen zonas líquidas de color café; si se siguió calentando no resulta claro, ya que en las paredes se observa producto sólido y en el fondo algo líquido.

c) Descomposición térmica  $150^{\circ}$

Después de calentar durante aproximadamente 12 horas en atmósfera inerte a  $150^{\circ}$ , se observa la pérdida de peso de compuesto y además la sublimación de un producto de la descomposición, ya que en las paredes del recipiente se deposita una muestra de color azul.

IV.C. ENSAYOS DE REACCION ENTRE  $W(CO)_6$  Y  $(SCN)_2$

A una solución de  $W(CO)_6$  (3 milimoles) en benceno, se le agregó lentamente otra que contenía  $(SCN)_2$  en cantidad equimolecular en el mismo solvente a temperatura ambiente. No se observó reacción en forma inmediata, sino que al cabo de aproximadamente dos minutos se observó la aparición brusca de un precipitado. Además, no se observó desprendimiento de gas.

El producto se lavó con el mismo solvente y se secó al vacío, obteniéndose un polvo fino de color verde oscuro. Los análisis cuantitativos que se obtuvieron no indican la presencia de un compuesto que tenga sentido químico. Los espectros IR indican en forma poco pronunciada la presencia de CO y SCN.

Mediante calentamiento hasta aproximadamente  $400^\circ$  no se observó en forma visible descomposición. A temperaturas mayores se obtiene un residuo de color ceniza.

V. ESPECTROS INFRARROJOS

V.1. ESPECTRO IR DE  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$

En el espectro IR primeramente se requiere determinar, si existen las bandas correspondientes a las frecuencias características esperadas para todos los enlaces y grupos involucrados.

Para la molécula se esperan las siguientes frecuencias características. En la tabla además, se indican los intervalos generalmente encontrados para dichas frecuencias (33,38):

TABLA 1

$\gamma_{\text{CO}}$	(CO terminal)	1720 - 2200 $\text{cm}^{-1}$	(33,38)
$\gamma_{\text{CN}}$	(tiocianato)	2000 - 2200 "	(34,37)
$\gamma_{\text{CN}}$	( $\text{SCN}^-$ anión)	$\sim 2066$ "	(36)
$\gamma_{\text{CN}}$	(isotiocianato)	1900 - 2100 "	(34,37)
$\gamma_{\text{CO}}$	(CO puente)	1780 - 1900 "	(33,38)
$\gamma_{\text{CS}}$	(isotiocianato)	750 - 1000 "	(34,37)
$\gamma_{\text{CS}}$	( $\text{SCN}^-$ anión)	743 "	(36)
$\gamma_{\text{CS}}$	(tiocianato)	600 - 740 "	(34,37)
$\delta_{\text{Fe-CO}}$		460 - 750 "	(33,38)
$\gamma_{\text{FeC}}$		360 - 480 "	(33)
$\delta_{\text{SCN}}$		420 - 530 "	(34,37)
$\delta_{\text{SCN}}$	( $\text{SCN}^-$ anión)	$\sim 470$ "	(36)
$\gamma_{\text{FeN}}$	( en isotiocianatos )	270 - 400 "	(35)
$\gamma_{\text{FeS}}$	( en tiocianatos )	280 - 320 "	(34)
$\delta_{\text{FeC}_2}$		80 - 120 "	(33,38)
$\delta_{\text{FeS}_2}$		$< 150$ "	(33)



El espectro realizado de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  comprende el rango de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . (Tabla 2, pag. 50 )

Comparando el espectro con la tabla de frecuencias características, se nota que todas las frecuencias esperadas están presentes. Con respecto al grupo tiocianato el espectro decide claramente la presencia del grupo tiocianato y la ausencia del grupo isotiocianato, mientras que para el anión  $\text{SCN}^-$  no se puede decidir su existencia con seguridad.

El CO puede estar presente como grupo terminal o como puente.

Las frecuencias  $\nu_{\text{FeN}}$ ,  $\nu_{\text{FeS}}$ ,  $\delta_{\text{FeC}_2}$ ,  $\delta_{\text{FeS}_2}$ , no pueden usarse como criterio de interpretación, porque corresponden al rango inferior de  $400 \text{ cm}^{-1}$ , no registrado para  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ .

Para la determinación de la estructura es indispensable construir modelos posibles de la molécula  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ , que tengan sentido químico, y comparar luego, los datos del espectro con las absorciones esperadas para cada modelo.

Cabe destacar que el análisis del espectro según los modelos, convenientemente se hace para compuestos en fase gaseosa o en solución. Los espectros de compuestos sólidos son generalmente más complicados, por ejemplo, se registran separaciones de bandas debido a propiedades del campo cristalino o a imperfecciones del cristal.

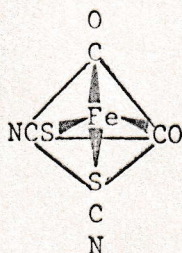
Esto por lo tanto vale para el compuesto sólido  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ .

Modelos para  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ :

a.- Fe con el número de coordinación 4 (tetraédrica)

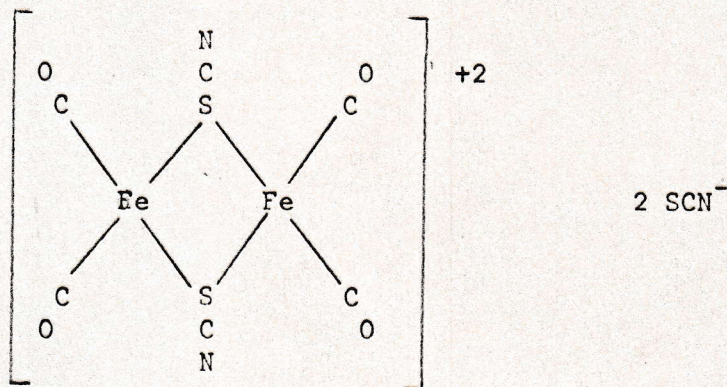
Modelo 1:

Molécula monómera



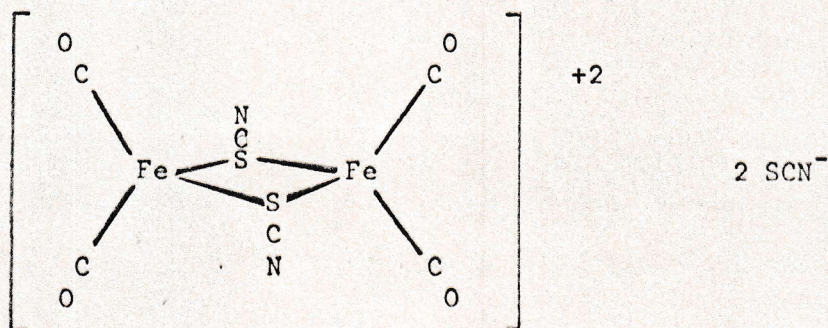
Modelo 2:

Molécula iónica dímica con anillo planar (en analogía con  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_3\text{Cl}$ ). El catión tiene simetría  $D_{2h}$ .



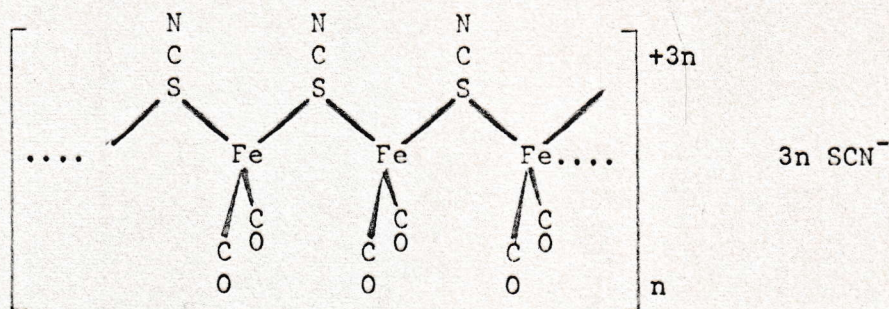
Modelo 3:

Molécula iónica dímica con anillo no planar. El catión tiene simetría  $C_{2v}$ .



Modelo 4:

Molécula iónica polímera.

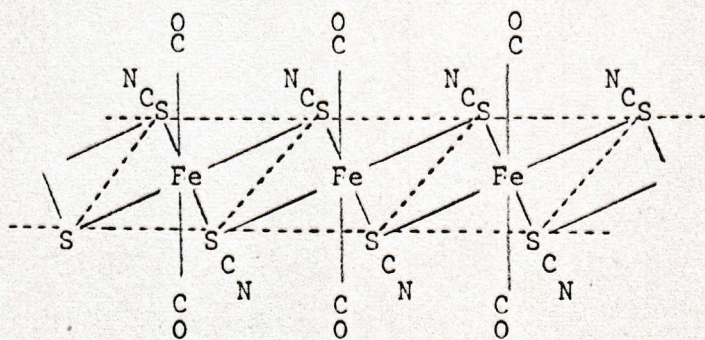


b.- Fe con el número de coordinación 6 (alrededor octaédrico)

Para satisfacer la estequiometría para la coordinación octaédrica se requiere que dos de los grupos ligantes por unidad funcionen como puentes entre los átomos de Fe. Como consecuencia resulta una molécula polímera.

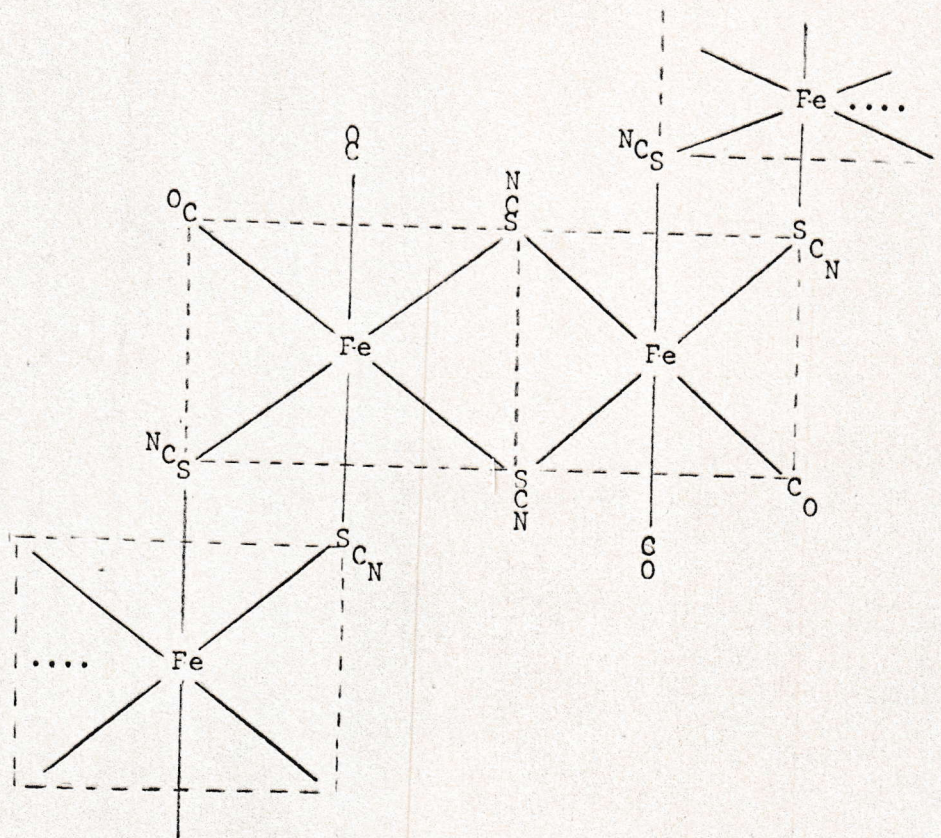
Modelo 5:

Polímero con puentes de tiocianato y con posición trans de los grupos CO.



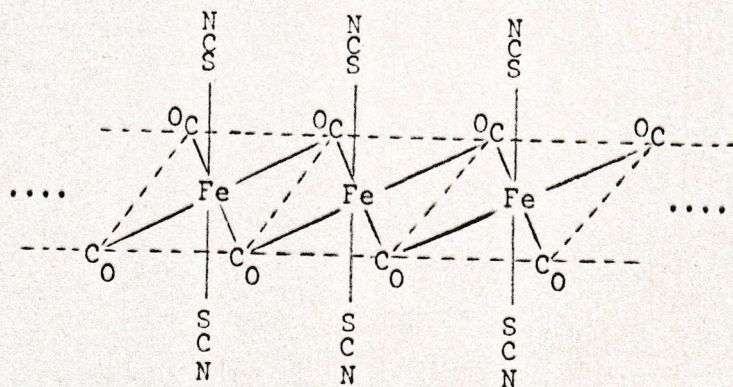
Modelo 6:

Polímero con puentes de tiocianato y con posición cis de los grupos CO (en analogía con  $(\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCH}_3)_2)_n$  (15, 39)).



Modelo 7:

Polímero con puentes CO y con posición trans de grupos SCN.



Modelo 8:

Polímero con puentes CO, pero posición cis del grupo SCN (comparar con modelo 6)

Modelo 9:

Polímero con puente CO y SCN y con posición trans de CO y SCN terminales.

Modelo 10:

Polímero con puentes CO y SCN y con posición cis del grupo CO y SCN terminales.

Por las propiedades generales del compuesto  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  (p. ej. insolubilidad en solventes orgánicos), se puede descartar como estructura posible el modelo 1.

Los modelos 7 y 10 (todos incluyen puentes CO), probablemente debe descartarse igualmente por las siguientes evidencias químicas generales: cuando en el carbonilo estén presentes otros grupos capaces de formar puentes, el CO no funciona como puente (39). Esto vale, en especial, si el otro ligante es un haluro con un grupo conteniendo un elemento chalcógeno (38). En este caso, había sido muy tentativo incluir los modelos 7 y 10 por la existencia de una banda de  $1818 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la región de CO puente y que por lo general es algo bajo para un CO terminal.

No obstante, para el  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  se concluye por evidencia química la no presencia de puentes de CO, ya que además, para CO terminales se conocen valores tan pequeños como  $1720 \text{ cm}^{-1}$  (ver tabla).

Estos valores pequeños para CO terminales se registran cuando el enlace de retrodonación es fuerte entre el metal y el carbono del CO, existiendo la siguiente mesomería:

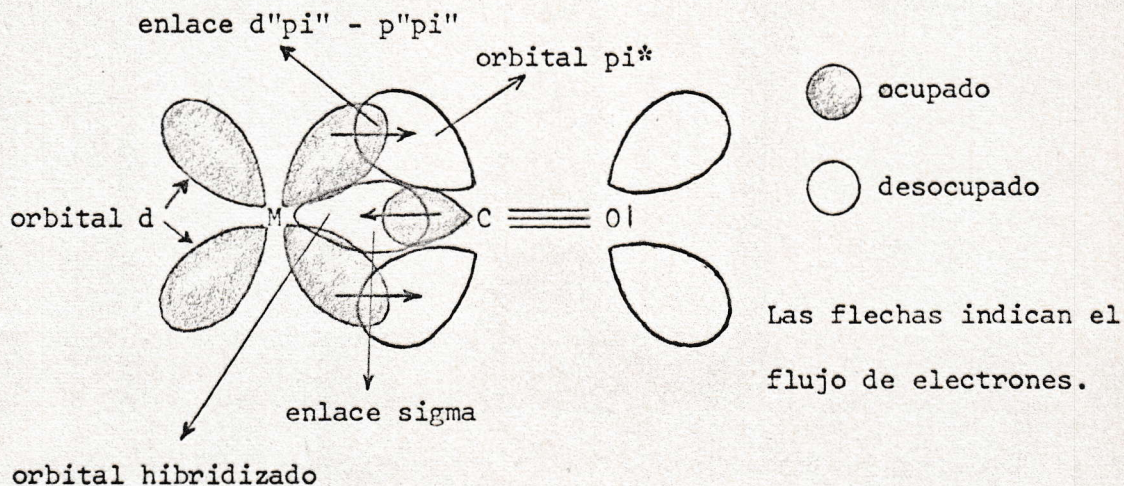


El enlace de retrodonación consiste en un enlace sigma y un enlace pi (40).

1.- Enlace sigma: El par de electrones libre del CO, perteneciente a un orbital hibridizado sp del carbono, forma un enlace covalente dativo hacia el metal a través de una superposición del orbital ocupado sp del carbono con un orbital d o hibridizado desocupado del metal.

2.- Enlace pi: En dirección opuesta existe un enlace covalente dativo de un orbital d ocupado del metal, que no participa en la hibridación, hacia un orbital pi\* (pi antienlazante) desocupado del CO. Correctamente este enlace se denomina "d"pi" - p"pi".

Diagrama del enlace de retrodonación:



Los dos extremos de este enlace son:

1.- No hay retrodonación: existe un enlace simple entre el metal y el carbono y un enlace triple entre el carbono y el oxígeno:

Como consecuencia en el espectro IR  $\nu_{M-C}$  tiene valor relativamente bajo (300 - 450  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\nu_{CO}$  tiene valor alto ( $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ ).

2.- La retrodonación es fuerte: existe un doble enlace entre M y C y un doble enlace entre C y O:

$\nu_{M-C}$  tiene valor relativamente alto ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu_{CO}$  un valor bajo ( $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ ).

Un enlace de retrodonación fuerte es favorecido por las siguientes causas:

a.- Exceso de orbitales d ocupados del metal con respecto a la cantidad de grupos CO presentes

b.- Carga negativa del carbonilo, o sea una naturaleza de anión.

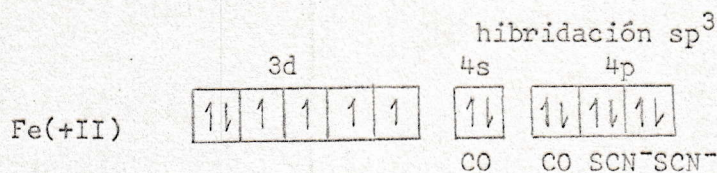
c.- Presencia de otros ligantes que tienen carácter especial de donador.

d.- Configuración geométrica entre los orbitales d del metal y  $\pi^*$  del CO que favorecen una superposición.

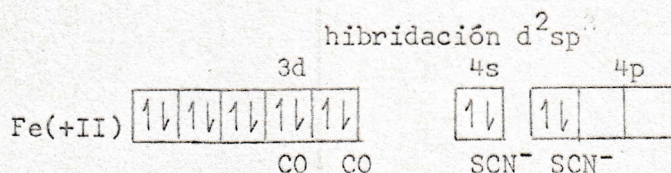
Según el espectro, la presencia de la banda en el valor de  $1818\text{ cm}^{-1}$  indica una retrodonación fuerte. Para decidir a cuál modelo esto corresponde con mayor probabilidad, se requiere comparar los esquemas de orbitales para los diferentes casos; en cualquiera de éstos el Fe está presente en el estado de oxidación +II:

1.- Coordinación tetraédrica del Fe en  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ :

a) Con electrones d no apareados



b) Con electrones d apareados



Los casos a) y b) podrían ser distinguidos por determinación del magnetismo o por resonancia magnética de electrones (no realizados para  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  debido a dificultades experimentales por la inestabilidad del compuesto).

Comparando la retrodonación para a) y b) ella tendrá mayor significancia en b) porque existen más orbitales d ocupados cada uno por un par de electrones libres, apropiados para formar enlaces p"pi"-d"pi". Por lo tanto, según el espectro, si se consideran sólo coordinaciones tetraédricas del Fe en  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  el caso b) sería más probable.

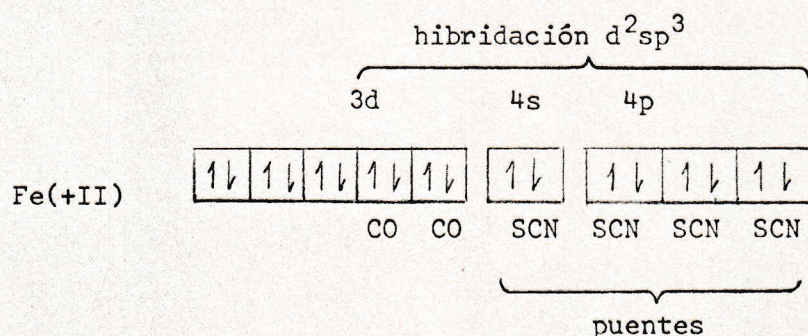
Cabe decir, que para el campo tetraédrico, según la teoría del campo cristalino, la situación teórica de la retrodonación es complicada, porque los orbitales  $t_{2g}$  - d están involucrados en la for-



Todos los modelos tetraédricos construídos son compuestos iónicos, excepto el modelo 1, eliminado de la consideración por las razones citadas anteriormente. En estas moléculas iónicas el catión es la parte carbonílica. Siendo catión el carbonilo carece de carga negativa y densidad electrónica alta necesaria para un enlace de retrodonación fuerte y como consecuencia para un  $\nu$  CO de valor pequeño, como existe en  $\text{Fe}(\text{CO})_2^+$  ( $\text{SCN})_2$ , con uno de sus  $\nu$  CO a  $1818 \text{ cm}^{-1}$ . Comparando este valor con los del catión del compuesto  $(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_3)^{+2} 2 \text{ Cl}^-$ ,  $\nu$  CO = 2118, 2138, 2180 y  $2198 \text{ cm}^{-1}$ , y con el anión  $(\text{Fe}(\text{CO})_4)^{-2}$ ,  $\nu$  CO = 1783,  $1790 \text{ cm}^{-1}$ , se hace poco probable, que en  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  esté presente un catión carbonilo. Excluyendo este catión se excluyen los modelos 2, 3 y 4 y, por lo tanto, todos los modelos de coordinación tetraédrica.

Excluídos éstos, de todos los modelos (1-10) quedan sólo en consideración el 5 y 6 de alrededor octaédrico del Fe y sin puentes CO.

2.- Coordinación octaédrica del Fe en  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ :



De los 4 ligantes del Fe dos tienen que estar presentes en función de puentes para satisfacer la estequiometría y la ocupación de 6 orbitales hibridizados  $d^2sp^3$ .

Según este esquema existen 3 orbitales d ocupados cada uno por un par de electrones libres, apropiados para la formación de enlaces de retrodonación con los dos grupos de CO presentes, permitiendo así que estos enlaces sean fuertes y por lo tanto que  $\nu_{CO}$  sea relativamente bajo.

La consideración para un alrededor octaédrico con respecto a la retrodonación según la teoría del campo cristalino es mucho más simple que para el caso tetraédrico. En una buena aproximación se puede decir, que los orbitales  $t_{2g}$ - d son responsables para la formación de los enlaces pi, mientras no participan en los enlaces sigma (33).

Para el caso de posición trans de los grupos CO en el complejo octaédrico tenemos la posibilidad de formación de dos enlaces pi usando dos orbitales d"pi", mientras que en la posición cis de los propios CO, éstos tienen que compartirse sólo un orbital d"pi", resultado de consideración estérica (33). Así la retrodonación es fortalecida en posición trans de los grupos CO en comparación con la posición cis y como consecuencia  $\nu_{CO}$  tendrá valor inferior en el compuesto trans.

Considerando exclusivamente la posición de bandas para el complejo polímero octaédrico  $Fe(CO)_2(SCN)_2$  el modelo 5 tiene mayor importancia que el modelo 6.

Hasta ahora se ha considerado casi exclusivamente la posición de  $\nu_{CO}$  como argumento de discusión, ya que  $\nu_{CO}$  a  $1818\text{ cm}^{-1}$  comprende las mayores dificultades de interpretación. La situación se presenta más simple para el caso del espectro, que se discutirá en lo siguiente empezando con las frecuencias mayores (comparar con la tabla):

Región 1800 - 2200  $\text{cm}^{-1}$ :

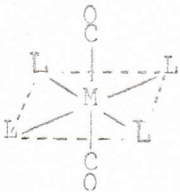
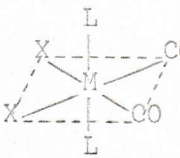
Incluyendo los shoulder en este rango contamos 6 absorciones, 4 entre 2000 - 2200  $\text{cm}^{-1}$  y 2 entre 1800 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Debido a la falta de  $\nu_{\text{CS}}$  entre 750 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , que sería necesario para comprobar que el grupo SCN esté presente en forma de isotiocianato, se puede concluir que está presente como tiocianato con enlace Fe-S. Por lo tanto  $\nu_{\text{CN}}$  debe esperarse entre 2050 y 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Las absorciones superiores a 2100  $\text{cm}^{-1}$  se asignan, de este modo, a  $\nu_{\text{CN}}$ . En el caso de la banda de 2060  $\text{cm}^{-1}$  queda en cuestión si debe ser asignada a  $\nu_{\text{CN}}$  o a  $\nu_{\text{CO}}$ . Las absorciones a 1818 y 1998  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a  $\nu_{\text{CO}}$ .

Para distinguir los modelos 5 y 6 se puede usar como criterio adicional la cantidad de bandas presentes, que deben ser comparadas con la cantidad de bandas estimadas según las reglas de selección de la espectroscopía IR para cada modelo. En el presente trabajo basta limitarse en esta consideración al número de  $\nu_{\text{CO}}$ .

Según Cotton (33, 41), el acoplamiento de las vibraciones de valencia  $\nu_{\text{CO}}$  de una unidad octaédrica con otra en un complejo no-monómero es despreciable. Por lo tanto en buena aproximación el polímero puede tratarse para esta consideración como monómero de la siguiente manera:

El modelo 5 se simplifica al monómero I y el modelo 6 al monómero II:

Fórmula	Dibujo	Grupo de Simetría	Reglas de selección para CO (clases de vibración y número de absorciones por clase)	
			IR	Ra
I. $\text{trans}(\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{L}'_2)$		$D_{4h}$	1 $A_{2u}$ (exclusión mutua)	1 $A_{1g}$
II. $\text{cis}(\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2)$		$C_{2v}$	1 $A_1 + 1 B_2$	1 $A_1 + B_2$

Según las reglas de selección para el compuesto trans se espera sólo 1  $\checkmark$  CO en el espectro IR (la otra debería aparecer sólo en el espectro Raman), mientras que para el compuesto cis 2  $\checkmark$  CO son esperadas.

De esta manera, según la cantidad de absorciones  $\checkmark$  CO para  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  el modelo 6 es considerado como más probable.

Cabe destacar que la argumentación sobre el número de absorciones debe ser estudiada con reparos, debido a que  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  es un compuesto sólido y en sólidos pueden existir separaciones de bandas por otras razones, citadas ya anteriormente.

Es conveniente mencionar que la vibración de valencia  $\checkmark$  Fe-H se encuentra entre 1790 y 1880  $\text{cm}^{-1}$  (33). Debido al conocimiento de que carbonilos de fierro reaccionan con bases en solución acuo-

sa formando hidruros carbonilos estables, p.ej. el ión  $(\text{HFe}(\text{CO})_4)^-$ , se considera como poco probable, pero tampoco se puede excluir con seguridad, ya que en el producto de reacción de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  y  $(\text{SCN})_2$ , también podría haber enlaces Fe - H provenientes de trazas de humedad del solvente, de los reactivos, de la atmósfera inerte, etc. Este es un comentario adicional con respecto a la banda de  $1818 \text{ cm}^{-1}$ , que para  $\nu_{\text{CO}}$  terminales es baja en forma sorprendente.

Región 600 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ :

En esta región se esperan todas absorciones  $\nu_{\text{CS}}$ .

No se observan bandas entre  $750$  y  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , lo que descarta la existencia de  $\nu_{\text{CS}}$  del grupo isotiocianato.

A  $745 \text{ cm}^{-1}$  existe una absorción muy débil que también podría considerarse como ruido. Correspondería, si realmente fuera absorción, a  $\nu_{\text{CS}}$  del anión  $\text{SCN}^-$ . Según las consideraciones efectuadas se trata sólo de ruido, habiéndose eliminado la posibilidad de un compuesto iónico.

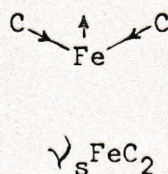
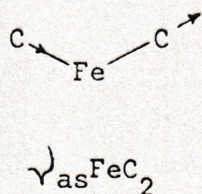
La única banda fuerte de esta región se encuentra a  $608 \text{ cm}^{-1}$  que es asignada claramente a  $\nu_{\text{CS}}$  del tiocianato. Su valor pequeño está de acuerdo con los valores altos de  $\nu_{\text{CN}}$  ( $\approx 2100 \text{ cm}^{-1}$ ) del mismo grupo.

Región 400 - 600  $\text{cm}^{-1}$ :

La absorción fuerte a  $570 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de deformación  $\delta_{\text{FeCo}}$ . Esta asignación se efectúa en el conocimiento de que la deformación  $\delta_{\text{MCO}}$  práctica

Este argumento vale en especial para carbonilos de coordinación octaédrica, donde  $(\delta_{\text{MCO}} - \nu_{\text{MC}})$  es relativamente grande en comparación con la coordinación tetraédrica, donde la diferencia es pequeña o bien se superponen las absorciones. El valor está de acuerdo con las  $\delta_{\text{FeCO}}$  del compuesto comparable  $(\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2)$ : 598, 545 y 489  $\text{cm}^{-1}$  (42).  $\nu_{\text{MC}}$  consecuentemente está a valores inferiores.

Existiendo por unidad octaédrica dos enlaces Fe-C, se esperan dos absorciones,  $\nu_{\text{as}}\text{FeC}_2$  y  $\nu_{\text{s}}\text{FeC}_2$  que son asignables a 495 y 430  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente; los valores son suficientemente altos para estar de acuerdo con una fuerte retrodonación (en  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{-2}$ :  $\nu_{\text{s}}\text{Fe-C} = 466 \text{ cm}^{-1}$  (33)).



La diferencia entre  $\delta_{\text{MCO}}$  y el valor promedio  $\nu_{\text{FeC}}$  es un argumento adicional en favor de la coordinación octaédrica.

La vibración de deformación  $\delta_{\text{SCN}}$  para el tiocianato en función de puente entre dos átomos metálicos se espera alrededor de 450  $\text{cm}^{-1}$ . En esta región el espectro contiene dos bandas amplias a 486  $\text{cm}^{-1}$  y 439  $\text{cm}^{-1}$ , que muy probablemente son superposiciones de absorciones de  $\delta_{\text{SCN}}$  con  $\nu_{\text{as}}\text{FeC}_2$  y  $\nu_{\text{s}}\text{FeC}_2$ . Así, los valores límites más cercanos a 450  $\text{cm}^{-1}$  de estas bandas amplias, 478 y 445  $\text{cm}^{-1}$ , son asignadas a  $\delta_{\text{SCN}}$ . En la banda amplia de 486  $\text{cm}^{-1}$  podría estar incluida además, una segunda deformación  $\delta_{\text{FeCO}}$ .

TABLA 2: Absorciones de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad*	Asignación
3200 - 3680	m-w, vb	$\nu_{\text{OH}}$ (humedad)
2135	vs	} $\nu_{\text{CN}}$
2118	m, sh	
2101	vs	
2060	s	$\nu_{\text{CN}}$ o $\nu_{\text{CO}}$ (?)
1998	w, sh	} $\nu_{\text{CO}}$
1818	m	
1750	vw	
1606	w	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
1402	w	
1269	w	
745	vw	$\nu_{\text{CS}}$ (??)
608	vs	$\nu_{\text{CS}}$
570	s	$\delta_{\text{FeCO}}$
486 $\begin{matrix} \nearrow 495 \\ \searrow 478 \end{matrix}$	m, b	$\nu_{\text{FeC}_2}$ as + $\delta_{\text{FeCO}}$ ?
439 $\begin{matrix} \nearrow 445 \\ \searrow 430 \end{matrix}$	m, b	$\delta_{\text{SCN}}$
		$\delta_{\text{SCN}}$
		$\nu_{\text{FeC}_2}$ s

\* vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak,  
vb = very broad, b = broad, sh = shoulder.

V.2. ESPECTRO IR DE  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  CALENTADO A  $120^\circ\text{C}$

El espectro IR de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  calentado a  $120^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte por algunas horas es totalmente diferente al espectro del compuesto original mostrando la descomposición de éste.

Región 1800 - 2200  $\text{cm}^{-1}$ :

La banda es muy amplia y cubre prácticamente todo el rango indicado, siendo muy fuerte a  $2135 \text{ cm}^{-1}$  y debilitándose considerablemente hacia frecuencias inferiores, donde se detectan shoulders a  $2090 \text{ cm}^{-1}$  (s) y a  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (w).

Las absorciones superiores a  $2000 \text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a  $\nu_{\text{CN}}$  del grupo tiocianato unido al metal a través del S.

La parte entre  $1800$  y  $2000 \text{ cm}^{-1}$  no queda totalmente clara, especialmente el shoulder de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Podría ser  $\nu_{\text{CO}}$  de un compuesto intermedio de descomposición en concentración pequeña que aún contiene el grupo CO ( $\text{Fe}(\text{CO})(\text{SCN})_2$ ?). Podría atribuirse al  $\nu_{\text{CN}}$  del isotiocianato presente en concentración pequeña como producto de reorganización termodinámico de  $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ . Ambas posibilidades se descartan por falta de las otras absorciones correspondientes a estos grupos como  $\nu_{\text{CS}}$  (isotiocianato),  $\delta_{\text{FeCO}}$  y  $\nu_{\text{FeC}}$ .

Por lo tanto, lo amplio de la banda mejor se atribuye a imperfecciones cristalinas de este producto calentado.



Región 600 - 1000 cm<sup>-1</sup>:

En este rango sólo existe una banda clara de mediana intensidad a 674 cm<sup>-1</sup>. Es asignada como  $\nu_{CS}$  del grupo tiocianato.

Existen otras absorciones débiles y amplias a 770 cm<sup>-1</sup>, 815 cm<sup>-1</sup>. Por su aspecto parece poco probable que se deben asignar a  $\nu_{CS}$  (isotiocianato). Más probable deben ser descartadas como ruido o impurezas.

Región 400 - 600 cm<sup>-1</sup>:

La banda a 457 cm<sup>-1</sup> es asignada a la vibración de deformación  $\delta_{SCN}$ .

En comparación con el espectro de Fe(CO)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> no calentado desaparecieron  $\delta_{FeCO}$  y  $\nu_{FeC}$ .

Resumiendo, el Fe(CO)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> calentado a 120°C, muestra exclusivamente el espectro del grupo tiocianato unido a otro átomo a través del S.

TABLA 3: Espectro de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  calentado a  $120^\circ\text{C}$

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Asignación
2160		
↓ 2135	s	} $\checkmark_{\text{CN}}$ (tiocianato)
2090	m, sh	
↓ 2000	w, sh	
1800		$\checkmark_{\text{CO}}$ ?
1600		$\checkmark_{\text{CN}}$ (isotiocianato) ?
1600	vw	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
970	vw	Nujol?
815	vvw	
770	vw	
674	m-w	$\checkmark_{\text{CS}}$ (tiocianato)
457	m	$\delta_{\text{SCN}}$

V.3. ESPECTRO IR DE  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$

Para la interpretación del espectro de  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  debe procederse en forma semejante a la interpretación de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ .

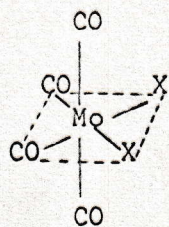
Comparando las bandas del espectro con las absorciones características esperadas, se observa buena coincidencia. Cabe mencionar que el espectro registrado a frecuencias inferiores no es muy pronunciado; esencialmente entre  $400$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$  la resolución no es satisfactoria. Esto se debe a la oscuridad del compuesto, que para su registro en el espectro IR requiere ser puesto en suspensión de nujol en forma bastante diluída entre las ventanillas de KBr para que permita un traspaso de luz aceptable.

Modelos posibles de estructura para  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ,  
(X = SCN):

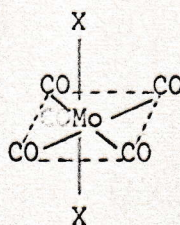
En los modelos se dejan fuera de consideración moléculas que tengan puentes de CO entre los átomos metálicos por razones detalladas en la discusión del espectro de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ . Además, para el Mo(II) se proponen los números de coordinación sólo 6 y 7. Otras coordinaciones (4,5,8) se descartan por razones estéricas, químicas y de esquemas de orbitales y carecen, por lo tanto, de sentido.

Modelo 1:

Monómeros de coordinación octaédrica; formas cis y trans.



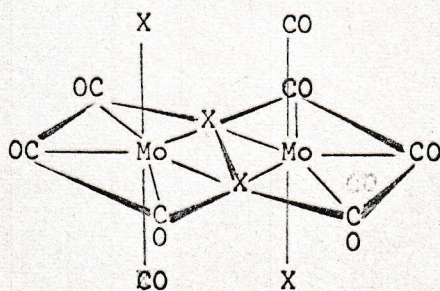
cis



trans

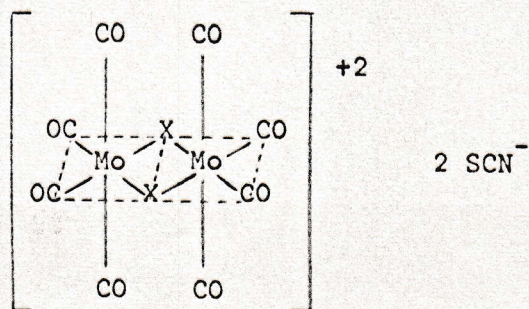
Modelo 2:

Dímero con puentes de SCN y Mo heptacoordinado (Analogía con  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  (43) y  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  (44)).



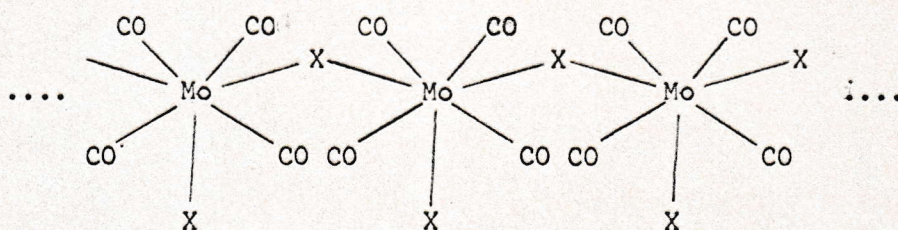
Modelo 3:

Dímero iónico con puentes de SCN y Mo hexacoordinado.



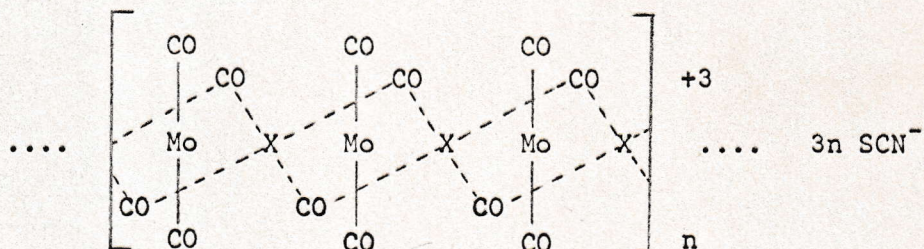
Modelo 4:

Polímero con enlaces covalentes, puentes de SCN y Mo heptacoordinado:



Modelo 5:

Polímero iónico con puentes de SCN y Mo hexacoordinado.

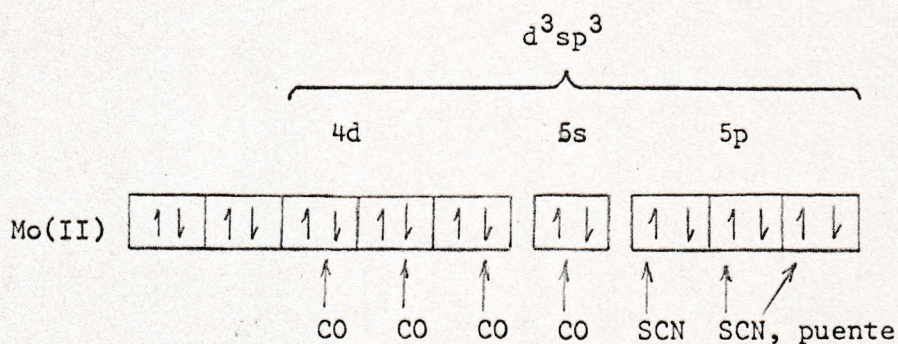


Para compuestos correspondientes a los modelos 1 y 2 se espera solubilidad en solventes no polares, no verificada en  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$ . El modelo 1 es descartado de la consideración.

Para el modelo 2 la solubilidad esperada es mediana o pequeña, debida a la esperada polaridad del compuesto, modelo de coordinación 7 del metal. Pero comparándolo con el dímero  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ , fácilmente soluble en solventes orgánicos (43), es probable que también deba ser descartado.

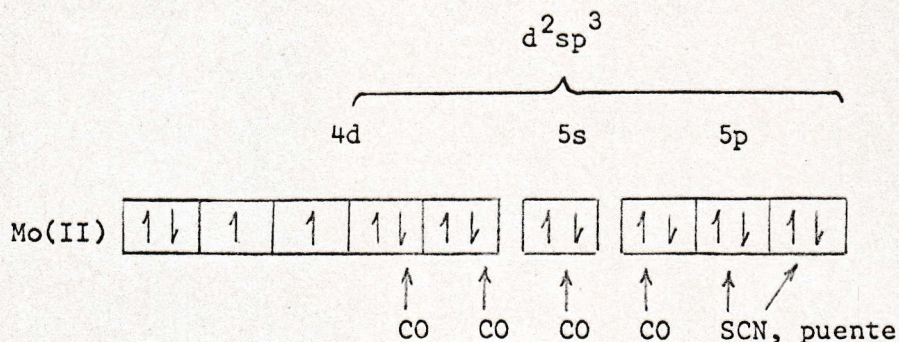
Esquema de Orbitales:

1. Para los modelos 2 y 4 con coordinación 7 del Mo:



Compuestos con este esquema de orbitales deben ser diamagnéticos. Existe la posibilidad de formación de enlaces de retrodonación, aunque esta retrodonación no será muy fuerte: sólo dos orbitales d ocupados están disponibles para 4 grupos CO. Así el enlace Mo-C como máximo puede alcanzar el valor de 1.5.

2. Para los modelos iónicos 3 y 5 con coordinación 6 del Mo:



De compuesto de este esquema se espera paramagnetismo de magnitud correspondiente a los electrones no apareados. El grado de retrodonación es análogo al esquema 1.

Espectro:

Entre 1800 y 2200  $\text{cm}^{-1}$  el espectro consiste en 6 bandas, de las cuales la de frecuencia más alta, a 2115  $\text{cm}^{-1}$ , y probablemente también la de 2050  $\text{cm}^{-1}$  se deben a  $\nu_{\text{CN}}$  del tiocianato. La vibración en 2050  $\text{cm}^{-1}$  podría ser  $\nu_{\text{CN}}$  de un posible anión  $\text{SCN}^-$  (bibliog.  $\nu_{\text{CN}}$  a 2066  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{SCN}^-$  (36)):  $\nu_{\text{CN}}$  de isotiocianato no se puede excluir con seguridad, pero estaría presente en una concentración muy inferior al tiocianato.

Las 4 bandas entre 1850 y 2000  $\text{cm}^{-1}$  probablemente todas se deben a  $\nu_{\text{CO}}$  de grupos carbonilos terminales, indicando que cierta retrodonación es efectiva en  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$ . Las frecuencias en este rango corresponden bien al rango de los  $\nu_{\text{CO}}$ , generalmente encontradas en derivados de carbonilos de Molibdeno (33, 43).

Cabe destacar que en el dímero  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  se observan 4 absorciones entre 1956 y 2100  $\text{cm}^{-1}$ , que en las distancias de frecuencias relativas entre sí y entre la secuencia de sus intensidades no corresponden a las absorciones del  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$ . Esta observación coincide con la diferencia de solubilidades de ambos compuestos, apoyando la proposición que  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  no es un dímero semejante a  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ .

La banda débil a 990  $\text{cm}^{-1}$ , la debilísima a 736  $\text{cm}^{-1}$  y la mediana a 672  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones  $\nu_{\text{CS}}$  de posiblemente isotiocianato, del ión tiocianato y del tiocianato respectivamente. Sólo la asignación de  $\nu_{\text{CS}}$  del tiocianato se puede considerar como asignación segura. La banda de 990 también podría deberse a un enlace Mo-O de un producto algo hidrolizado, aunque esto parece ser muy poco probable.

La banda bien resuelta a  $672 \text{ cm}^{-1}$  va acompañada de dos shoulders a  $686$  y  $668 \text{ cm}^{-1}$ . Por falta de otras absorciones superiores a  $500 \text{ cm}^{-1}$ , estas se asignan tentativamente a  $\delta_{\text{Mo-CO}}$ , lo que queda en el rango de lo factible, aunque sorprende el valor alto en estas vibraciones.

La absorción de  $472 \text{ cm}^{-1}$  es débil y poco resuelta y comprende frecuencias entre  $460 - 485 \text{ cm}^{-1}$ . Esta es la ubicación de la vibración de deformación  $\delta_{\text{SCN}}$ .

No queda clara la posición de  $\nu_{\text{Mo-C}}$  que en carbonilos de Molibdeno o derivados queda entre  $250$  y  $500 \text{ cm}^{-1}$  ( $26$  y  $33$  resp.). Posiblemente se debe asignar también a la banda amplia de  $472 \text{ cm}^{-1}$ , no excluyéndose la posibilidad que esté a  $290 \text{ cm}^{-1}$ . Se considera más probable la primera asignación que estaría en mejor acuerdo con la retrodonación observada según  $\nu_{\text{CN}}$ , coincidiendo con las observaciones que  $\nu_{\text{Mo-C}}$  en frecuencias inferiores se encuentra en carbonilos de molibdeno con retrodonación mínima y con  $\nu_{\text{CO}}$  máxima. Las bandas inferiores, esencialmente la de  $290 \text{ cm}^{-1}$  y sus shoulders, se asignan a  $\nu_{\text{Mo-S}}$ .

El espectro IR no permite clara distinción entre los modelos todavía en discusión. Pero los modelos iónicos 3 y 5 se consideran menos probables porque el catión carbonílico impide una retrodonación considerable, observada realmente. Así queda como forma más probable el modelo 4, polímero con puentes SCN y con coordinación 7 del molibdeno.



TABLA 4: Espectro IR de  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Asignación
3600 - 3200	w,vb	$\nu_{\text{OH}}$
2115	s	$\nu_{\text{CN}}$
2050	m	} $\nu_{\text{CN}}$ y/o $\nu_{\text{CO}}$
1990	w	
1932	w	} $\nu_{\text{CO}}$
1905	vw	
1870	m	
1630 - 1590	w,vb	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
1408	vw	
990	mw	$\nu_{\text{CS}}$ (isotiocianato?)
736	vw	$\nu_{\text{CS}}$ (anión $\text{SCN}^-$ )
686	vw,sh	} $\nu_{\text{CS}}$ (tiocianato) y } $\text{Mo-CO?}$
672	m	
668	vw,sh	
472	w,b	} $\delta_{\text{SCN}}$ } y $\nu_{\text{MoC}}$
450?	vw,sh?	
360	vw	
330	vw	
308	vw,sh	
290	ms	} $\nu_{\text{MoS}}$
225	vw,sh	

V.4. ESPECTRO IR DEL  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  CALENTADO A 150 °C

Comparando el espectro del  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  calentado a 150 °C con el espectro IR del  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$ , se observa la desaparición total o casi total de algunas bandas.

Estas absorciones desaparecidas son las  $\nu_{\text{CO}}$  (quedan en intensidad mínima) y la absorción a  $672 \text{ cm}^{-1}$  con sus shoulders.

Las bandas  $\nu_{\text{CN}}$  quedan en posición semejante al compuesto original. mientras  $\nu_{\text{CS}}$  del isotiocianato es corrido por  $20 \text{ cm}^{-1}$  a  $972 \text{ cm}^{-1}$  y aparece con intensidad mayor.

La banda muy débil a  $465 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a  $\delta_{\text{SCN}}$ .

Del espectro se concluye que el compuesto obtenido después de calentar  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  a 150 °C, consiste de trazas del espectro del compuesto original y en parte predominante del grupo isotiocianato. Por lo tanto este compuesto es isotiocianato de molibdeno impuro.

TABLA 5: Espectro IR de  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  calentado a 150 °C

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Asignación
~3200	w,vvb	$\nu_{\text{OH}}$
2125	s	} $\nu_{\text{CN}}$
2048	m	
1930	vvw	} $\nu_{\text{CO}}$
1860	vw	
1615	mw	
1160	vw	
972	m	$\nu_{\text{CS}}$ (isotiocianato)
668?	vvw	$\nu_{\text{CS}}$ (tiocianato?)
520	vvw,b	
465	vw,b	$\delta_{\text{SCN}}$
405	vw,sh	

V.5. ESPECTRO IR DEL PRODUCTO DE REACCION DE  $W(CO)_6$  y  $(SCN)_2$

El espectro IR del producto de reacción entre  $W(CO)_6$  y  $(SCN)_2$  es muy complicado, indicando que existen varios productos de reacción. Entre ellos no figura el producto de partida  $W(CO)_6(26)$ .

El espectro indica la presencia a través de absorciones entre 1970 y 2125  $cm^{-1}$ , asignables a  $\nu_{CN}$ , y de absorciones entre 670 y 1000  $cm^{-1}$ , probablemente asignables a  $\nu_{CS}$ , de los grupos tio-cianato e isotiocianato. Además existen bandas entre 1800 y 1900  $cm^{-1}$  asignables a  $\nu_{CO}$ .

Según la tabla se proponen las asignaciones para  $\delta_{WCOm}$ ,  $\delta_{SCN}$ ,  $\nu_{WC}$  y  $\nu_{WS}$ . Las otras absorciones se deben a otros enlaces o grupos presentes no identificados.

TABLA 6: Espectro IR del producto de reacción entre  $W(CO)_6$  y  $(SCN)_2$

Número de ondas ( $cm^{-1}$ )	Intensidad	Asignación
3600 - 3150	s,vb	$\nu_{OH}$
2125	ms	} $\nu_{CN}$ y/o $\nu_{CO}$
2088	vw,sh	
2015	vs	
1970	vs	
1850	w,sh	} $\nu_{CO}$
1813	vs	
1660	mw	
1605	ms	$\delta_{H_2O}$
1400	m	

1258	w	
1072	w,b	
1032	vw	
971	ms	
845	mw	} $\gamma$ CS (isotiocianato)
807	m	
672	ms	} $\gamma$ CS (tiocianato)
620	w,sh	} $\delta$ WCO ?
570	vw	
535	vw	} $\gamma$ WC ?
500	w	} $\delta$ SCN
447	vvw	
318	s	
245	s	} $\gamma$ WS

## VI. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Pentacarbonilo de fierro reacciona con una cantidad equimolecular de ditiocianógeno en solución de un solvente orgánico formando con evolución de CO un precipitado café oscuro de fórmula  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$ , insoluble en solventes orgánicos. En contacto con agua pierde todo su CO.

El compuesto es térmicamente inestable y pierde monóxido de carbono a temperatura ambiente. La desintegración corresponde a una reacción de primer orden con un tiempo medio de aproximadamente 15 días.

Se supone que esta inestabilidad no fue reconocida por los investigadores Farona y Wojcicki (30), que ensayaron la misma reacción en los años 1964 y 1965. Ellos no detectaron CO en los espectros IR de sus productos de reacción, porque probablemente al registrar el espectro, dichos productos ya estaban descompuestos.

Según las propiedades y los espectros el  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  es un compuesto polímero, en el cual el fierro está coordinado octaédricamente y puentes de tiocianato con enlaces Fe-S unen a los átomos de fierro. Los grupos CO se encuentran en posiciones terminales. No se pudo aclarar si están en posición cis o trans. Las estructuras propuestas corresponden a los modelos 5 y 6 del párrafo V.1.

Al calentar el  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  a temperaturas superiores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , en pocas horas se descompone totalmente, obteniéndose tiocianato de fierro impuro.

En comparación con compuestos descritos en la bibliografía, el  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  está relacionado con  $(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2)_n$  (45,46) y  $(\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCH}_3)_2)_n$  (15), mientras la relación con  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_3\text{Cl}$  (26) y  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (43,44), es pequeña.

La reacción entre  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  y ditiocianógeno no proporciona resultados claros. Los productos de reacción obtenidos en poca cantidad no fueron investigados en detalle.

La reacción entre hexacarbonilo de molibdeno y ditiocianógeno se presenta en forma más lenta. El precipitado obtenido corresponde a la fórmula  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$ .

Es insoluble en solventes orgánicos. No se descompone en forma apreciable a temperatura ambiente. Tampoco se proporciona CO en contacto con agua.

Según sus propiedades y sus espectros se propone la estructura de un polímero, en el cual el Mo está heptacoordinado. Cada átomo de Mo está unido a otros dos átomos de Mo a través de puentes de tiocianato con enlaces Mo-S. Además está unido a otro tiocianato en posición terminal, también con enlaces Mo-S, y a 4 grupos "CO terminales. La estructura propuesta corresponde al modelo 4 de la parte V.3. de este trabajo.

El número de coordinación 7 para el molibdeno no extraña, pues se conoce un buen número de derivados de carbonilo de molibdeno con coordinación 7 (43,44,47,48).

Al calentar  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  a 150 °C por varias horas, se descompone desprendiendo casi todo el CO y reorganizándose a la forma termodinámicamente más estable, al isotiocianato de molibdeno, que se obtiene en forma impura.

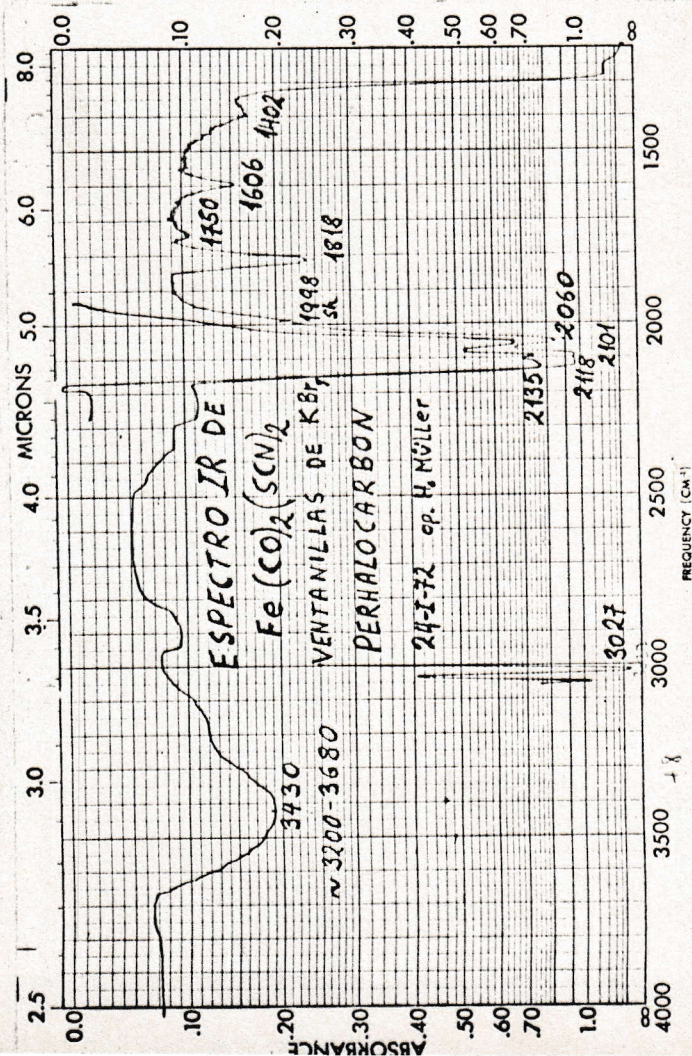
En comparación con compuestos citados en la bibliografía, la estructura propuesta para  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  no tiene paralelas. No obstante, tiene relación con  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  y  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  (44 y 47 resp.), y también, aunque diferente, con  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{N}_3\text{Cl}$  (26).

El  $\text{W}(\text{CO})_6$ , que es más reactivo que  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (44), reacciona con ditiocianógeno en forma no aclarada resultando varios productos de reacción. No fue posible aislar un tiocianato de carbonilo de tungsteno definido, aunque grupos CO son detectados en el espectro IR del sólido formado.

Esta reacción tiene su semejanza con la del  $\text{W}(\text{CO})_6$  y  $\text{Cl}_2$  (44), que también se presenta totalmente diferente a la reacción entre  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  y  $\text{Cl}_2$  y es más violenta que la acción del  $(\text{SCN})_2$  sobre  $\text{W}(\text{CO})_6$ , formándose hexacloruro de tungsteno y monóxido de carbono.

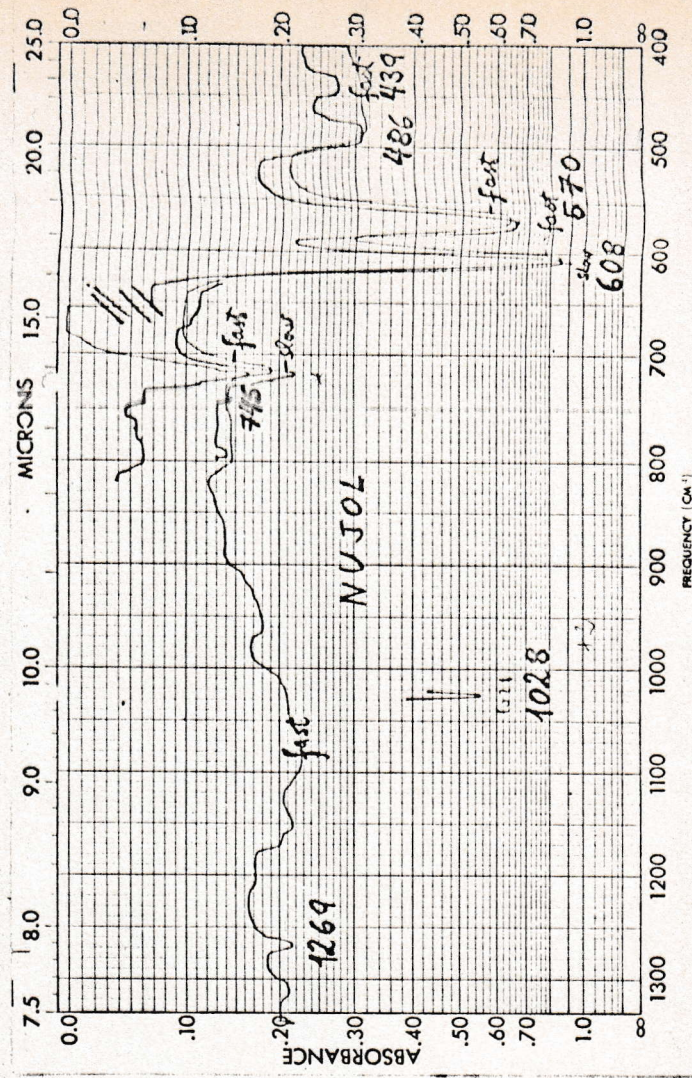
Con estas reacciones fue alcanzado el objetivo de esta investigación, habiéndose sido posible sintetizar y caracterizar los nuevos compuestos ditiocianato de dicarbonilo de fierro,  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  y ditiocianato de tetracarbonilo de molibdeno,  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  y estudiando algunas otras reacciones entre carbonilos metálicos y ditiocianógeno.





SAMPLE <i>Fe(CO)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub></i>	CURVE NO. <i>14</i>	SCAN SPEED <i>Fast</i>	OPERATOR <i>H. Müller</i>
ORIGIN <i>PerkinElmer</i>	CONC.	SUIT	DATE <i>5-14-71</i>
SOVENT <i>Perhalocarbon</i>	CELL PATH <i>1.31</i>	REMARKS <i>Perhalocarbon</i>	
	REFERENCE <i>3072</i>		

PERKIN-ELMER®  
 PART NO. 337-1207

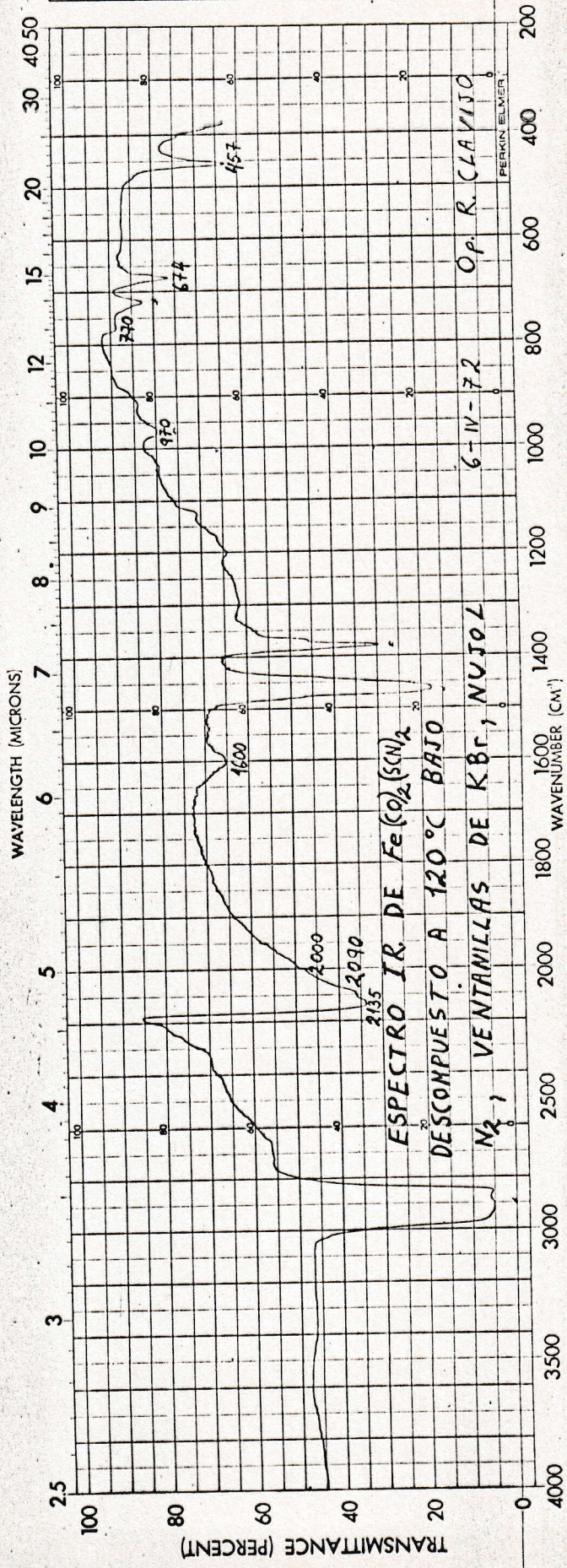


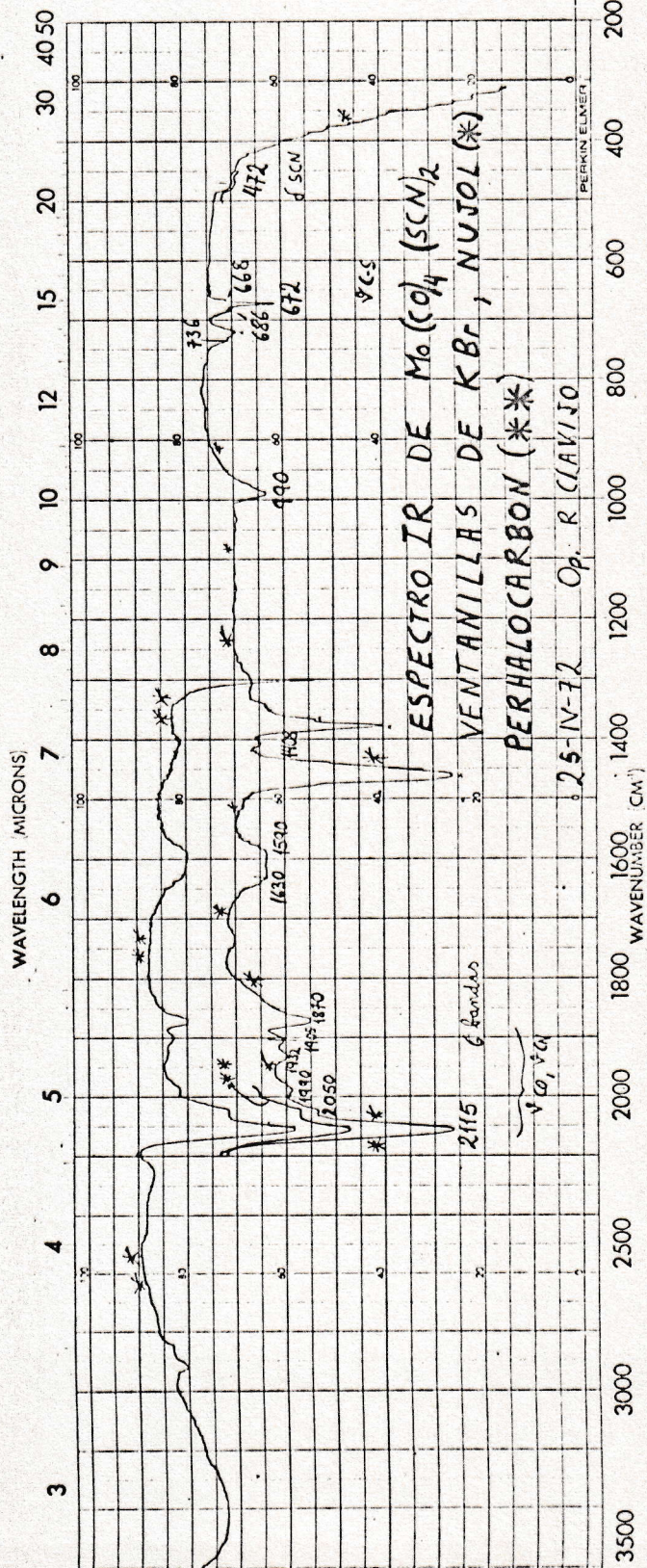
SAMPLE <i>Fe(CO)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub></i>	CURVE NO.	SCAN SPEED <i>Fast</i>	OPERATOR <i>H. Müller</i>
ORIGIN <i>PerkinElmer</i>	CONC.	SUIT	DATE <i>5-14-71</i>
SOVENT <i>Perhalocarbon</i>	CELL PATH <i>1.31</i>	REMARKS <i>Perhalocarbon</i>	
	REFERENCE <i>1061</i>		

PERKIN-ELMER®  
 PART NO. 337-1208

SPECTRUM NO.	34
SAMPLE	Fe(CO) <sub>5</sub>
ORIGIN	PerkinElmer
PURITY	
PHASE	
THICKNESS	
1.	
2.	
3.	
DATE	6-22
OPERATOR	CLAVISO
REMARKS	
MODEL 621 21 SCALE CHANGE	
SLOT PROGRAM	120
GAIN	4
ATTENUATOR SPEED	100
SCAN TIME	10
SUPPRESSION	6
SCALE EXPANSION	10
SOURCE CURRENT	6.5A

NO. Z11814





SPECTRUM NO. 55

SAMPLE: YEECEK  
 Mo(CO)<sub>4</sub> (SCN)<sub>2</sub>

ORIGIN: GIBSON

PURITY: \*

PHASE: IR

THICKNESS: 0.15 cm

1. 2. 3.

DATE: 2-5-72

OPERATOR: R. CLAVIJO

REMARKS: VENTANILLAS DE KBr

MODEL 621 21 SCALE CHANGE ✓

SLIT PROGRAM: 1000

GAIN: 4

ATTENUATION SPEED: 1100

SCAN TIME: 2.1 10

SUPPRESSION: 5

SCALE EXPANSION: 12

SOURCE CURRENT: 0.54

VENTANILLAS DE KBr

DE CSI

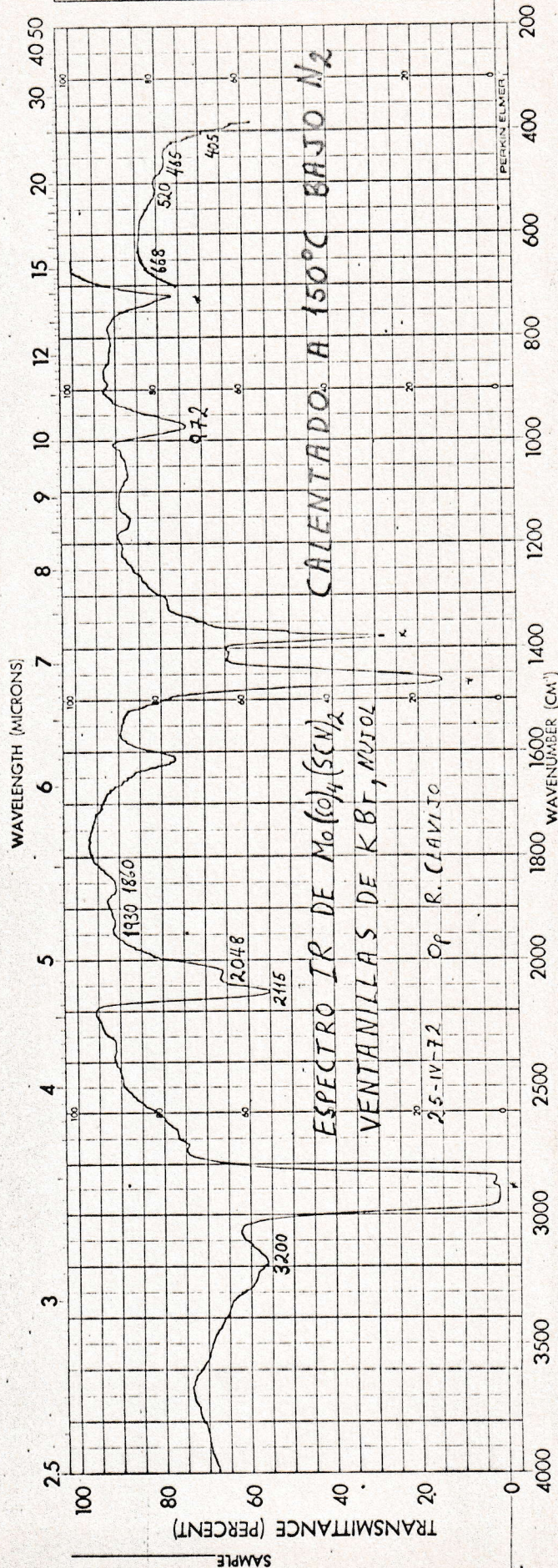
450 (cm<sup>-1</sup>) 100

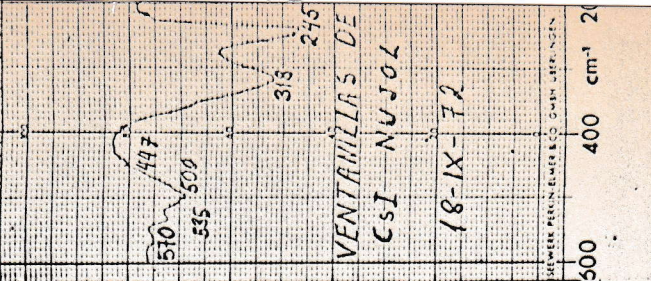
7

NO 271-184

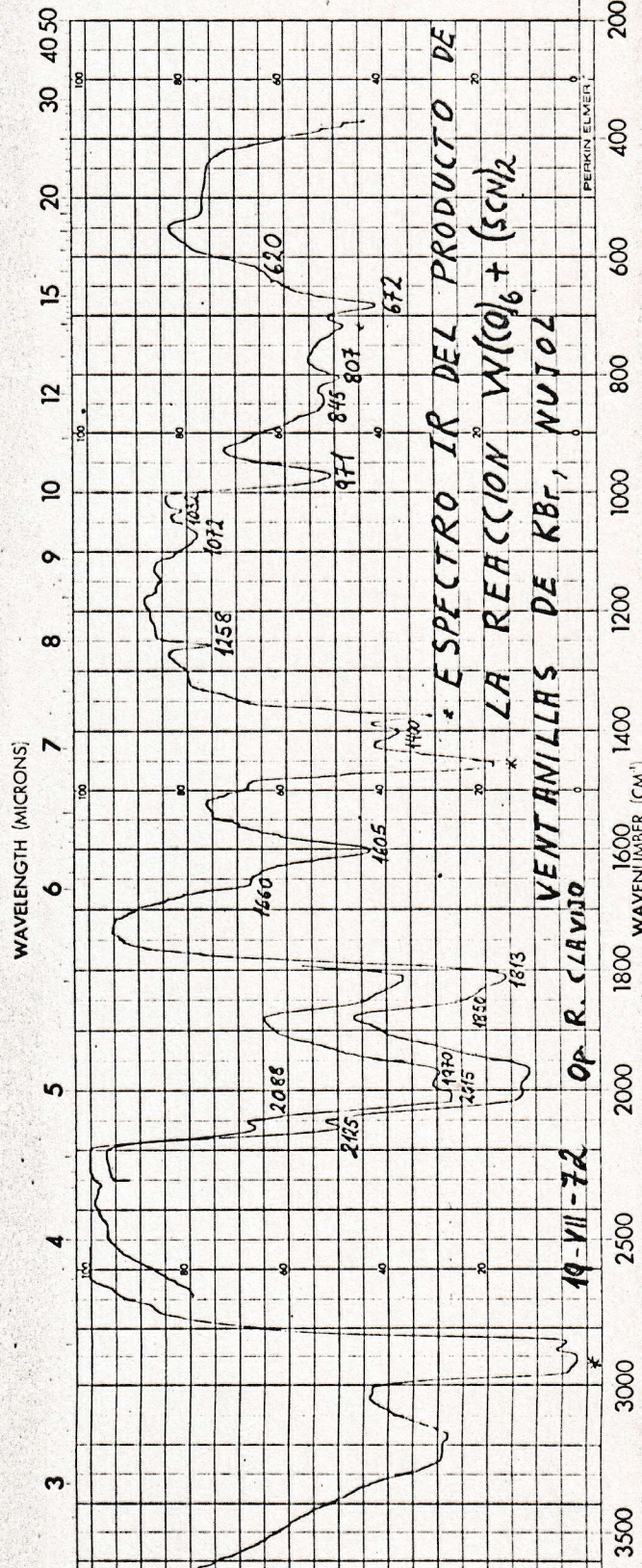
SPECTRUM NO. 51  
 SAMPLE: VENTANILLAS DE KBT, MUIOL  
 ORIGIN: PERKIN ELMER  
 PURITY:  
 PHASE: KBr - potassium bromide  
 THICKNESS: 1mm  
 1.  
 2.  
 3.  
 DATE: 25-IV-72  
 OPERATOR: R. CLAVIJO  
 REMARKS: Calentado a 150°C  
 (See Remarks on p. 2 of manual)  
 MODEL: 521 SCALE CHANGE  
 SLP PROGRAM: 1000  
 GAIN:  
 ATTENUATOR SPEED: KFD  
 SCAN TIME: (2.5)  
 SUPPRESSION:  
 SCALE EXPANSION: 1x  
 SOURCE CURRENT: 0.8 A

NO. 211814





SPECTRUM NO.	
SAMPLE	
ORIGIN	
PURITY	
PHASE	
THICKNESS	
1.	
2.	
DATE	
OPERATOR	
REMARKS	
MODEL A31	SCALE CHANGE
SLIT PROGRAM	
GAIN	
ATTENUATOR SPEED	
SCAN TIME	
SUPPRESSION	
SCALE EXPANSION	
SOURCE CURRENT	



NO. 271-1814

OP. R. CLAVIJO

19-VII-72

\* ESPECTRO IR DEL PRODUCTO DE  
LA REACCION  $W(O)_6 + (SCN)_2$   
VENTANILLAS DE KBr, NUJOL

## VII. PARTE EXPERIMENTAL

### VII.A. GENERALIDADES

Las reacciones efectuadas durante el desarrollo del presente trabajo se debieron efectuar en atmósfera inerte, para lo cual se usó nitrógeno, ya que tanto los productos como algunos reactivos se descomponen expuestos a la atmósfera, Además los sistemas utilizados debieron permanecer en condiciones anhidras.

Todas las reacciones y análisis debieron realizarse rápidamente ya que algunos de los productos obtenidos se descomponen muy rápidamente, por lo tanto, se mantuvo a los productos a temperatura baja (0 °C) y en lo posible se trató de evitar su exposición directa a la luz.

## VII.B. APARATOS

### VII.B.1. Equipo purificador de nitrógeno

El nitrógeno comercial (AGA, Indura) envasado en balones de acero, se hizo pasar primeramente por una solución alcalina de pirogalol para eliminar el oxígeno, fluyendo luego, a través de columnas rellenas con cloruro de calcio anhidro para eliminar la mayor parte de la humedad, y para eliminar el anhídrido carbónico, se hizo pasar a continuación por una columna de hidróxido de potasio sólido. Finalmente, y con el fin de eliminar hasta las últimas trazas de humedad, se hizo fluir a través de una columna rellena con pentóxido de fósforo.

### VII.B.2. Espectrógrafos infrarrojos

Los espectros IR fueron registrados entre ventanillas de KBr o CsI con nujol o hidrocarburo perhalogenado en suspensión.

Se utilizaron aparatos de las siguientes especificaciones:

1. Perkin Elmer 337-Spectrophotometer, rango 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$   
(Univ. Católica de Chile)
2. Perkin Elmer 621-Spectrophotometer, rango 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$   
(Univ. de Chile)
3. Perkin Elmer 225-Spectrophotometer, rango 2000 - 200  $\text{cm}^{-1}$   
(Univ. de Marburg, Alemania)

## VII.C. PURIFICACION DE SOLVENTES

### VII.C.1. benceno

El benceno (marca Merck) se reflujo durante un dia junto con alambre de sodio; luego se destilo eliminando la cabeza constituida por el 10 % del volumen total y se recogio sobre alambre de sodio.

### VII.C.2 Tetracloruro de Carbono

El tetracloruro de carbono (marca Hopkin & Williams Ltd. England) se puso a reflujar con pentoxido de fosforo durante 18 horas; enseguida se destilo eliminandose la cabeza y la cola.

### VII.C.3 Hexano

Este solvente, marca Merck, fue tratado en igual forma que el benceno.

### VII.C.4 Eter de petrleo

El eter de petrleo, marca Hanel S.A., se lavo primeramente con acido sulfurico concentrado, enseguida con agua, luego con hidroxido de sodio al 2% y finalmente, nuevamente con agua. Se seco sobre hidroxido de potasio y se destilo (49).



VII.D. REACTIVOS DE PARTIDA

VII.D.1. Pentacarbonilo de fierro

El pentacarbonilo de fierro (marca Fluka A.G. Buchs S.G. Switzerland) se destiló al vacío, pasándolo de un baño de agua caliente a otro de hielo-sal, manteniéndose el sistema en todo momento en atmósfera de nitrógeno.

VII.D.2. Dodecacarbonilo de trifierro, hexacarbonilo de molibdeno y hexacarbonilo de tungsteno

Estos reactivos fueron obtenidos de la Alfa Inorganics, Inc. USA.

VII.D.3. Ditiocianógeno

Debido a la inestabilidad de una solución de ditiocianógeno, para cada síntesis se preparó la cantidad estequiométrica requerida para la reacción debiéndose utilizar la solución inmediatamente. Por esta razón se describe esta síntesis con las cantidades de los reactivos especificados para un caso particular.

Para la preparación de 2.08 gr. de  $(\text{SCN})_2$  disuelto en hexano, se procedió como sigue (50,51,52): A una suspensión de 7.5 gr. de tiocianato de plata (20-25% en exceso) en 40 ml de hexano, enfriada en un baño hielo-sal, se añadieron, gota a gota y con agitación, 1.02 ml de  $\text{Br}_2$  desde una bureta. Terminada la adición de  $\text{Br}_2$  se obtuvo un precipitado amarillo consistente en  $\text{AgBr}$  y el exceso de  $\text{AgSCN}$  y una solución de color naranja de  $(\text{SCN})_2$ . Inmediatamente se filtró la mezcla a través de una

frita de gas inerte directamente sobre un embudo de gota con igualador de presiones.

Desde el momento de filtrar la solución de  $(SCN)_2$  se cambió desde el sistema abierto a la atmósfera a otro cerrado con atmósfera de nitrógeno. Todos los aparatos usados se lavaron inmediatamente con acetona.

En el único caso que se preparó este compuesto usando como solvente hexano, fue en la reacción con pentacarbonilo de fierro; para las otras reacciones se preparó en benceno.

## VII.E. REACCIONES Y RESULTADOS ANALITICOS

### VII.E.1. Reacción de pentacarbonilo de fierro y ditiocianógeno

Se tuvo una solución de 5 ml de pentacarbonilo de fierro en 50 ml de éter de petróleo en un balón de 200 ml, al que se le acopló un embudo de gota con igualador de presiones, provisto de una pipa de pentóxido de fósforo, que contenía otra solución consistente en 2.8 gr. de ditiocianógeno en 40 ml de benceno. Del embudó se adicionó la solución de ditiocianógeno con un goteo rápido sobre la solución de pentacarbonilo de fierro sometida a un baño hielo-sal y agitación magnética, observándose la total decoloración del ditiocianógeno al mismo tiempo que aparecía un precipitado pardo oscuro en el seno de la reacción, Se observó además, la formación de burbujas que evidenció el desprendimiento de gas en la reacción. Terminada la adición de ditiocianógeno se retiró el baño frío y se reemplazó el embudo de gota por la pipa de pentóxido de fósforo. Se continuó la agitación por aproximadamente una hora, al cabo de la cual se observó el cese del burbujeo, quedando la solución de color pardo oscuro con el precipitado formado. A continuación se procedió a filtrar la mezcla reaccionante a través de una frita cerrada al exterior (de gas inerte) de poro "medium" lavando el precipitado obtenido con éter de petróleo anhidro. Posteriormente se secó al vacío en la misma frita durante 4 horas.

Durante todo el transcurso de esta síntesis se mantuvo una rigurosa atmósfera de nitrógeno.

Se efectuó una síntesis en que se usó como único solvente benceno, manteniendo cantidades análogas de reactivos en el caso

como el descrito anteriormente, observándose las mismas características tanto en la reacción como del producto obtenido.

La composición teórica para el compuesto esperado formulado como  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  es: Fe : 24.50%, CO : 24.96% y  $\text{SCN}^-$ : 50.94%.

La composición encontrada para el producto obtenido fue: Fe: 23.5%,  $\text{SCN}^-$ : 49.7%\* y CO : 22.4% (valor corregido según el estudio cinético : 23.5% (véase IV.A.3)).

#### VII.E.2. Descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$

Se pusieron 1.2 gr. de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  en un balón de 100 ml previamente lleno de nitrógeno seco; se adicionó un sistema para la entrada de nitrógeno y a la salida se puso una pipa con pentóxido de fósforo. Se introdujo el balón en un baño de aceite el cual se mantuvo a 115 - 120 °C durante 12 horas. El producto obtenido fue un sólido de color café.

La composición teórica del compuesto esperado  $\text{Fe}(\text{SCN})_2$  es: Fe : 32.5%, S : 37.3% y SCN : 67.5%.

La composición obtenida en forma experimental fue: Fe : 27.4%, S<sup>\*\*</sup>: 33.7% y SCN : 61% (transformación de % S en % de SCN).

\* El análisis de SCN se realizó como AgSCN

\*\* El análisis de S se realizó como BaSO<sub>4</sub>

VII.E.3. Reacción de dodecacarbonilo de fierro y ditiocianógeno

Se disolvieron 1.5 gr. de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  en 250 ml de benceno en un balón de 500 ml, al que se le acopló un embudo de gota con igualador de presiones, provisto de una pipa de pentóxido de fósforo, que contenía otra solución con  $(\text{SCN})_2$  preparado a partir de 4.5 gr. de  $\text{AgSCN}$  y 0.52 gr. de  $\text{Br}_2$ . Del embudo se adicionó la solución de ditiocianógeno con un goteo rápido sobre la solución de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , que se encontraba a temperatura ambiente y con agitación magnética. Terminada la adición se sustituyó el embudo por una pipa de pentóxido de fósforo. No se observó ningún cambio en la coloración de la solución inicial que fue de un color verde oscuro, pero al cabo de 15 minutos, con agitación violenta, la solución comenzó a aclararse hasta que finalmente quedó de un color rojo oscuro. La solución se mantuvo con agitación durante 20 horas, al cabo de las cuales, fue menos transparente.

Se efectuó la eliminación de solvente al vacío, observándose la aparición de un residuo viscoso pardo oscuro en el fondo del balón con aproximadamente 30 ml de solvente. Se separó el solvente del producto por decantación. El producto se continuó secando por 16 horas, observándose que fue un sólido de color rojo oscuro y de aspecto quebradizo.

Se intentó hacer los espectros IR, no logrando realizarse porque el sólido fue muy gomoso.

VII.E.4. Reacción de hexacarbonilo de molibdeno y ditiocianógeno

Se disolvieron, refluendo media hora, 1.75 gr. de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  en 250 ml de benceno en un balón de 500 ml al que se le acopló un embudo de gota con igualador de presiones, provisto de una pipa de pentóxido de fósforo, que contenía otra solución con  $(\text{SCN})_2$  preparado a partir de 2.57 gr. de  $\text{AgSCN}$  y 0.3 ml de  $\text{Br}_2$  en 40 ml de benceno. Del embudo se adicionó la solución de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  que se encontraba a temperatura ambiente y con agitación magnética, observándose la aparición en forma inmediata de un precipitado de color negrusco y la formación de burbujas en el seno de la reacción, que acusó el desprendimiento de un gas. Terminada la adición de  $(\text{SCN})_2$  se reemplazó el embudo de gota por la pipa de pentóxido de fósforo. Se continuó la agitación por una hora hasta que cesaron las burbujas, luego se procedió a filtrar la mezcla reaccionante a través de una frita cerrada al exterior (de gas inerte) de poro "medium" lavando el precipitado obtenido con benceno anhidro. Posteriormente se secó al vacío en la misma frita durante 3 horas. El precipitado seco fue de un color café oscuro. En todo momento se protegió con atmósfera de nitrógeno.

La composición teórica del producto esperado,  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  es: Mo : 29.60%,  $\text{SCN}^-$  : 35.83%, CO : 34.57%, y N : 8,65 %.

La composición encontrada para el producto obtenido fue: Mo : 28.3%, S\* : 19.3%, SCN : 35% (transformando % de S en % de SCN), CO : 36.7% (cálculo por diferencia) y N : 8,2 %.

Se realizó también una reacción en que se usó doble cantidad de  $(\text{SCN})_2$ , observándose que el producto fue un sólido color verde oscuro y los espectros IR no presentaron las características del compuesto obtenido anteriormente.

VII.E.5. Reacción de hexacarbonilo de tungsteno y ditiocianógeno

Se disolvió, con calentamiento, 1 gr. de  $W(CO)_6$  en 250 ml de benceno en un balón de 500 ml al que se le acopló un embudo de gota con igualador de presiones, provisto de una pipa de pentóxido de fósforo, que contenía otra solución con  $(SCN)_2$  preparado a partir de un gr. de  $AgSCN$  y 0.172 ml de  $Br_2$ . Del embudo se adicionó la solución de ditiocianógeno con un goteo rápido sobre la solución de  $W(CO)_6$ , que se encontraba a la temperatura ambiente, y con agitación magnética. No se observó reacción alguna en forma inmediata, pero al cabo de aproximadamente uno a dos minutos se observó la aparición brusca de una coloración oscura y la formación de burbujas. Terminada la adición de  $(SCN)_2$ , se reemplazó el embudo de gota por la pipa de pentóxido de fósforo. Se continuó la agitación por una hora hasta que cesaron las burbujas. En estas condiciones la solución fue de un color café claro. Luego se procedió a filtrar la mezcla reaccionante a través de una frita cerrada al exterior (de gas inerte) de poro "medium" lavando el precipitado obtenido con benceno anhidro. Posteriormente se secó al vacío en la misma frita durante tres horas. Se observó que el precipitado fue de un color verde oscuro. En todo momento se protegió con atmósfera de nitrógeno.

Los análisis dieron los siguientes resultados:

W : 37.8%, S\*: 10.2% y SCN : 18.4% (transformando % de S en % SCN).

\* El análisis de S se realizó como  $BaSO_4$

## VII.F. METODOS DE ANALISIS CUANTITATIVOS

### VII.F.1. Determinación de fierro

El fierro se determinó por complexometría con solución Titriplex III 1/10 N (53).

Una muestra previamente pesada de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  se disolvió en 1 ml de agua; se dejó estar hasta que terminó el burbujeo, se agregaron 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se llevó a ebullición hasta casi sequedad. Se agregaron enseguida 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y se calentó hasta que comenzaron a producirse vapores de  $\text{SO}_3$ . Se diluyó luego a 100 ml y se calentó hasta que la solución quedó totalmente transparente. Una vez fría, se neutralizó con una solución de NaOH hasta alcanzar un pH de 2.5. Se tituló enseguida con titriplex III 0.1 N, hasta que se hubo producido el viraje de rojo a amarillo, usando como indicador 1 ml de ácido sulfosalisílico en solución acuosa al 5%.

Un ml de la solución titulante fue equivalente a 5.585 át-gr. de Fe.

El mismo método se utilizó para el análisis de fierro de la muestra descompuesta.

### VII.F.2. Determinación del grupo SCN

Para el compuesto  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  el análisis de SCN se efectuó como AgSCN y para los demás compuestos se determinó como  $\text{BaSO}_4$ .



a) Como AgSCN (54):

A la muestra de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  previamente pesada, se agregaron 10 ml de agua y se dejó estar hasta que terminó el desprendimiento de CO, luego se diluyó a 100 ml y se le agregaron 25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido; se calentó hasta disolución total. Luego de enfriada la solución se le agregaron 30 ml de  $\text{AgNO}_3$  0.05 N y se dejó reposar por lo menos tres horas, al cabo de las cuales se filtró a través de una frita mediante vacío. El precipitado se lavó con agua destilada hasta que no se detectó más  $\text{Ag}^+$ . Se dejó secar a la estufa a 110 °C hasta constancia de peso (25 a 30 minutos). Factor del SCN : 0.3500.

b) Como  $\text{BaSO}_4$ :

En cada caso las muestras de los diferentes compuestos a analizar fueron oxidados totalmente mediante una bomba universal de Wurtzschmitt (55) que contenía en su interior, además de la muestra investigada, peróxido de sodio (3 a 4 gr.) y etilenglicol (8 gotas). Después de producida la oxidación (55) se sumergió la bomba con su contenido en agua destilada, llevando a ebullición hasta eliminar todo el peróxido de hidrógeno producido. Una vez frío, se extrajo la bomba lavándola cuidadosamente y se acidificó la solución obtenida con HCl, filtrando luego.

De esta solución se precipitó el sulfato producido en la oxidación, con  $\text{BaCl}_2$  (56), dejándolo digerir por aproximadamente tres horas.

El precipitado de  $\text{BaSO}_4$  formado, se separó por filtración a través de un crisol filtrante previamente tarado. Se secó en la estufa por 15 minutos a 120° y se calcinó en mechero hasta constancia de peso (ca. 20 min.). Factor del SCN : 0.2488 (54).

VII.F.3. Determinación del molibdeno

Como "oxinato de molibdilo",  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  : Se oxidó previamente la muestra que contenía molibdeno a molibdato mediante la bomba universal de Wurtzschmitt (55) y se determinó el molibdato con oxina, con lo que se obtuvo el oxinato de molibdilo (57). El factor del Mo es 0.23051.

VII.F.4. Determinación de tungsteno

Con "oxinato de tungstilo",  $\text{WO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  : El método fue análogo al descrito para el caso del Mo. Factor del W : 0.36477. (58).

VII.F.5. Determinación del monóxido de carbono

La muestra de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2$  previamente pesada (ca. 50 mg.), se hidrolizó suavemente y el CO desprendido se recogió en una bureta de Hempel (59) para la medición de su volumen.

VIII. BIBLIOGRAFIA

1. P.J. Durrant, B. Durrant. "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry" Second Edition, Longman Group Ltd. 1228, (1970).
2. Idem, op. cit., 1134
3. Idem, op. cit., 1141
4. Idem, op. cit., 1130
5. Idem, op. cit., 1134
6. Idem, op.,cit., 1141
7. R.B. King, "Transition - Metal Organometallic Chemistry", Academic Press, N. York, London, 63, (1969)
8. P.J. Durrant, B. Durrant, op . cit., 1142
9. Idem, op. cit., 1131
10. F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada". Limusa - Wiley S. A. 1a. Ed., 765-766 (1969)
11. W. Hieber y G. Spacu. "Z. Anorg. Chem., 233, 353, (1937)
12. E. W. Abel Y B. C. Crosse, "Organometallic Chem., Rev., 2 452, (1967).
13. L. Maresca, F. Greggio, G. Springnadello y G. Bor, Inorg. Chem. Acta 5, 667, (1971).
14. R.B. King, J. Am. Chem. Soc. 84, 2460, (1962).
15. R.B. King y M.B. Bisnetti, Inorg. Chem, 4, 1663, (1965)
16. R.B. King, op. cit., 123
17. W. Hierber and J. Gruber, Z. Allgem. Chem. 296, 91 (1958)
18. C.H. Wei and L.F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 1 (1965).
19. R.B. King Inorg. Chem 2, 236 (1963).
20. C.H. Wie and L.F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 493 (1965).
21. R.B. King. op. cit., 80
22. J.B. Durrant, B. Durrant, op. cit., 1157 -1161.
23. R.B. King. op. cit., 120 -121.
24. W. Hieber y G. Bader, Ber., 61, 1717, (1928)

25. F.A. Cotton y B.F.G. Johnson, *Inorg. Chem.*, 6, 2113, (1967).
26. G. Lange y K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 344, 167, (1966).
27. J.B. Durrant, B. Durrant, *op. cit.*, 1134.
28. R.B. King, S.L. Stafford, P.M. Treichel y F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3604, (1961).
29. J.E. Foerster y H. Müller, Comunicación personal, Santiago (1972).
30. M.F. Farona y A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 4, 857, (1965).
31. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *op. cit.*, 588.
32. *Idem*, *op. cit.*, 329.
33. D.M. Adams, "Metal-Ligand and Related Vibrations", Ed., Edward Arnold Ltd., London, cap. III: "Metal-Carbon frequencies in Carbonyls and Cyanides", (1967).
34. *Idem*, *op. cit.*, cap. VII : "Metal-Ligand frequencies involving the heavier Group V B and VI B Elements" 316 - 331.
35. *Idem*, *op. cit.*, 306.
36. H. Siebert, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie". Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 45, (1966).
37. *Idem*, *op. cit.*, 155 - 156.
38. *Idem*, *op. cit.*, 157 - 159.
39. R.B. King, *op. cit.*, 122 - 123.
40. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *op. cit.*, 758 - 762.
41. F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3, 702, (1964).
42. D.M. Adams, *J. Chem. Soc.* 1771, (1964).
43. R. Colton y I.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 19, 1143, (1966).
44. *Idem*, *Ibid.*, 1519.
45. W. Hieber y H. Lagally, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 245, 295, (1932).

46. F.A. Cotton y T.A. Mc Cleverty, Inorg. Chem., 3, 1398, (1964).
47. R.B. King, Inorg. Chem., 3, 1039, (1964).
48. M.C. Ganorkar y M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc., 3494, (1965).
49. "Organikum". Organisch - Chemisches Grundpraktikum 10 Auflage.  
Veb. Deutsches Verlag Der Wissenschaften, Berlin,  
1971, pág. 712.
50. E. Söderbäck, Justus Liebigs Ann. Chem., 419, 217, (1919).
51. H.P. Kaufmann- Arch. Pharm., 263, 675, (1925).
52. Idem, Chem. Ztg., 49, 478, (1925).
53. "Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex", E. Merck,  
Darmstadt.
54. G.O. Müller, "Praktikum der Quantitativen Chemischen Analyse",  
S. Hirzel, Leipzig, 5a. Ed., 332, (1959).
55. Houben - Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 4a. Ed., Tomo II,  
42, (1965).
56. G.O. Müller, op. cit., 337.
57. Arthur F. Vogel, "Química Analítica Cuantitativa", vol. I, Edito-  
rial Kapelusz S.A., Buenos Aires, 613 y 615, (1960).
58. Idem, op. cit., 691 y 693.
59. Houben - Weyl, op. cit., 724.