

QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

Margarita Crespo Vicente

Universitat de Barcelona

Junio 2023

ÍNDICE

1	Introducción	9
2	Aspectos generales de los compuestos organometálicos de los elementos de los bloques s y p	13
	2.1 Características principales	13
	2.2 Métodos generales de obtención	14
3	Compuestos organometálicos de los elementos del bloque s y del grupo 12	19
	3.1 Compuestos organolíticos	19
	3.2 Compuestos organometálicos de los restantes elementos del grupo 1	24
	3.3 Compuestos organometálicos de magnesio	25
	3.4 Compuestos organometálicos de los restantes elementos del grupo 2	27
	3.5 Reactividad de los compuestos organolíticos y organomagnésicos	27
	3.6 Compuestos organometálicos de los elementos del grupo 12	28
4	Compuestos organometálicos de los elementos del bloque p	31
	4.1 Compuestos organometálicos de boro	31
	4.2 Compuestos organometálicos de aluminio	32
	4.3 Compuestos organometálicos de los restantes elementos del grupo 13	38
	4.4 Características generales de los compuestos organometálicos del grupo 14	39
	4.5 Compuestos organometálicos de silicio. Siliconas	39
	4.6 Compuestos organometálicos de los elementos del grupo 15	40
5	Aspectos generales de los compuestos organometálicos de los elementos del bloque d	43
	5.1 Características generales de los elementos del bloque d y sus compuestos	43
	5.2 Clasificación de los compuestos de coordinación	44
	5.3 Regla de los 18 electrones	46
6	Ligandos comunes en compuestos organometálicos: fosfinas, fosfitos e hidruros	53
	6.1 Ligandos fosfina y fosfito	53
	6.2 Ligando hidruro	56
7	Compuestos con ligandos carbonilo. Compuestos con ligandos nitrosilo	59
	7.1 Compuestos mononucleares con ligando carbonilo	59
	7.2 Compuestos di y polinucleares con ligando carbonilo	62
	7.3 Reacciones de sustitución en compuestos con ligando carbonilo	63
	7.4 Compuestos con ligando nitrosilo	64

8	Compuestos de elementos del bloque d con enlace σ (M-C)	67
	8.1 Estabilidad de los compuestos con enlace σ (M-C)	67
	8.2 Métodos de obtención	69
	8.3 Reacción de β -eliminación	75
9	Compuestos de elementos del bloque d con enlace múltiple M-C	79
	9.1 Compuestos con ligando carbeno	79
	9.2 Compuestos con ligando carbino	86
10	Compuestos de elementos del bloque d con ligandos π -dadores/ π -aceptores acíclicos	89
	10.1 Compuestos con ligando alqueno	89
	10.2 Compuestos con ligando alquino	95
	10.3 Compuestos con ligando alilo	97
11	Compuestos de elementos del bloque d con ligandos π -dadores/ π -aceptores cíclicos	103
	11.1 Ligandos carbocíclicos	103
	11.2 Clasificación de los compuestos con ligandos carbocíclicos	105
	11.3 Ferroceno y compuestos con ligando ciclopentadienilo	106
	11.4 Compuestos con ligando areno	113
	11.5 Reacciones de los ligandos coordinados	115
12	Compuestos organometálicos de los elementos del grupo 11	119
13	Compuestos organometálicos de los elementos del bloque f	121
	13.1 Compuestos organometálicos de los lantánidos	121
	13.2 Compuestos organometálicos de los actínidos	122
14	Aplicaciones catalíticas de los compuestos organometálicos	125
	14.1 Introducción a la catálisis	125
	14.2 Aplicación de los compuestos organometálicos en catálisis homogénea	127
	14.3 Reacción de hidroformilación (Proceso oxo)	133
	14.4 Hidrogenación de olefinas	135
	14.5 Hidrogenación asimétrica	135
	14.6 Metátesis de olefinas	136
	14.7 Oligomerización de olefinas. Proceso SHOP	139
	14.8 Reacciones de acoplamiento	140
	Bibliografía	143

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

acac	acetilacetato
An	actínido (símbolo genérico)
ang	angular
A.O.	adición oxidante
Ar	arilo
bipy	2,2'-bipiridina
BPT	bipirámide trigonal
ⁱ Bu	isobutilo
ⁿ Bu	n-butilo
^t Bu	terbutilo
Bz	bencilo
COD	1,5-ciclooctadieno
Cp	ciclopentadieno
Cy	ciclohexil
dba	dibencilidenacetona
DMSO	dimetilsulfóxido
dmpe	1,2-bis(dimetilfosfina)etano
E.R.	eliminación reductora
Et	etilo
HOMO	“highest occupied molecular orbital” (orbital molecular lleno de mayor energía)
IR	infrarrojo
L	ligando neutro, dador de 2 electrones
Ln	lantánido (símbolo genérico)
LUMO	“lowest unoccupied molecular orbital” (orbital molecular vacante de menor energía)
MAO	metilaluminoxano
Me	metilo
Nu	nucleófilo
o	<i>orto</i>
Oh	octaédrico
p	<i>para</i>
PC	plano-cuadrado
Ph	fenilo
ⁱ Pr	isopropilo
ⁿ Pr	n-propilo
Py	piridina
R	grupo orgánico
RMN	resonancia magnética nuclear
S	disolvente
SHOP	“Shell higher olefin polymerization” (Proceso Shell para obtención de olefinas superiores mediante polimerización)
THF	tetrahidrofurano
TMEDA	tetrametiletildiamina
TOF	“turn-over frequency” (número de vueltas por unidad de tiempo en procesos catalíticos)
TON	“turn-over number” (número de vueltas en procesos catalíticos)
X	ligando aniónico, generalmente haluro y ocasionalmente H o R.

PRÓLOGO

La química organometálica estudia los compuestos que contienen al menos un enlace entre un átomo de carbono de una molécula o un fragmento orgánico y un metal o, por extensión, un elemento más electropositivo que el carbono. La química organometálica constituye un área de la química extraordinariamente amplia e interdisciplinaria ya que involucra aspectos no sólo de química orgánica y química inorgánica, sino también de catálisis, ciencia de materiales o bioinorgánica, disciplinas en las que los compuestos organometálicos presentan importantes aplicaciones.

Los primeros compuestos organometálicos sintetizados fueron compuestos de arsénico accidentalmente obtenidos por Cadet en 1760, sin embargo, no fue hasta finales del siglo XIX y principios del siglo XX cuando emergió el interés por los compuestos organometálicos a partir, entre otros hitos, de la síntesis del primer carbonilo metálico $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ y de los compuestos organometálicos de magnesio y litio extremadamente útiles como reactivos en síntesis orgánica. El reconocimiento de la Química Organometálica como una disciplina independiente surgió en 1973 a raíz del Premio Nobel a Geoffrey Wilkinson y Ernst Otto Fischer por sus trabajos sobre los metalocenos. Desde entonces, los estudios relacionados con esta disciplina han despertado un interés creciente debido tanto a los aspectos estructurales y a las novedosas formas de enlace que presentan los compuestos organometálicos como a su elevado potencial en síntesis orgánica como reactivos estequiométricos y como catalizadores homogéneos.

El desarrollo de la química organometálica conlleva la utilización de técnicas de síntesis que permitan manipular compuestos sensibles al aire, así como de técnicas de caracterización que proporcionen información acerca de la estructura y el enlace que presentan los compuestos. Entre estas técnicas de caracterización son especialmente útiles la difracción de rayos X así como las espectroscopías de infrarrojo (IR), de resonancia magnética nuclear (RMN) o de resonancia de spin electrónico (RSE).

Existen excelentes libros adecuados para el estudio de la química organometálica, tanto para estudiantes de grado, como para estudiantes de máster o doctorado, así como para todos aquellos que deseen adquirir mayor conocimiento en esta área, entre los cuales los citados en la bibliografía.¹⁻⁵ Sin embargo, la idea de este texto es que pueda ser utilizado en una asignatura optativa de grado de 3 créditos como se imparte actualmente en el Grado de Química de la Universidad de Barcelona, es decir intentar aportar una versión de la química organometálica que, aun siendo breve, permita recorrer los aspectos más básicos y esenciales de esta materia. Para ello se parte de la base de que el estudiante posee un bagaje de conocimientos químicos que incluye la química de coordinación, así como las técnicas de caracterización indicadas en el párrafo anterior. El texto, como es habitual en química organometálica, se ha estructurado siguiendo la tabla periódica para los elementos de los bloques s y p (temas 2-4), y según la naturaleza de los ligandos para los complejos de metales de transición (temas 5-12). A continuación, se tratan brevemente los compuestos organometálicos del bloque f (tema 13) y finalmente, se comentan algunas de las aplicaciones de los compuestos organometálicos en catálisis (tema 14). Además de la bibliografía citada se incluyen, a lo largo del texto, algunas referencias a artículos, de lectura asequible para los alumnos de grado, referentes a los compuestos y aplicaciones de mayor interés.

Por último, quiero expresar mi agradecimiento a los compañeros de la Sección de Química Inorgánica con los que, a lo largo de los años he compartido el interés por la química organometálica.

1

Introducción a la química organometálica

La química organometálica es un campo interdisciplinar que estudia la síntesis, modelos de enlace, reactividad y aplicaciones de los compuestos organometálicos. Los compuestos organometálicos son aquellos que contienen al menos un enlace metal-carbono (M-C), y de forma más general, se incluyen aquellos compuestos con enlaces elemento-carbono (E-C) en los que el elemento E posee una electronegatividad menor a la del C que es 2,5 en la escala de Pauling.

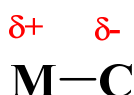


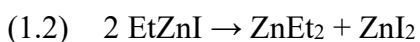
Figura 1.1.- Polaridad de los enlaces M-C.

Debido a la polaridad del enlace M-C, que se esquematiza en la figura 1.1, los compuestos organometálicos se comportan como bases y como nucleófilos. Las principales aplicaciones de estos compuestos son en síntesis orgánica y como catalizadores tanto en procesos de laboratorio como en procesos industriales, así como en la purificación de elementos o en química medicinal, entre otras. Además, existe un interés por los diferentes tipos de enlace que se producen al formar compuestos organometálicos, en particular la posibilidad de enlaces covalentes σ , π o δ para los elementos del bloque d.

Los primeros compuestos organometálicos se obtuvieron de forma fortuita.

- En 1760, Louis Claude Cadet de Gassicourt preparaba tintas invisibles a base de compuestos de cobalto, los cuales se obtenían de minerales de cobalto que contienen As como CoAsS_2 . En estas investigaciones aisló un líquido aceitoso, maloliente y venenoso llamado *líquido de Cadet* que contiene $\text{Me}_2\text{As}-\text{AsMe}_2$ (cacodilo) y $\text{Me}_2\text{As}-\text{O}-\text{AsMe}_2$ (óxido de cacodilo), ambos con enlaces As-C. La estructura de estos compuestos fue confirmada por Robert Bunsen en 1843.⁶
- En 1825, William Christopher Zeise obtuvo un nuevo compuesto de platino a partir de cloruro de platino, cloruro de potasio y etanol. En 1954, mediante difracción de Rayos X, se confirmó definitivamente la estructura del compuesto $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la que una molécula de etileno está coordinada al platino.⁷
- En 1848, Edward Frankland trabajando bajo la dirección de Robert Bunsen llevó a cabo la reacción de cinc metálico con ioduro de etilo con la idea de aislar el

radical etilo. Sin embargo, el producto de la reacción fue $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$, junto con los productos $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y ZnI_2 .⁸



A partir de aquí se obtuvieron de forma sistemática compuestos organometálicos de otros elementos como Hg, Sn, Pb, B, Al o Si, lo cual llevó al desarrollo de la química organometálica, siendo destacables:

- En 1890, Ludwig Mond describió el primer carbonilo metálico neutro $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Este compuesto se obtiene mediante la reacción de Ni con CO a temperaturas bajas, y descompone en Ni y CO a temperaturas elevadas. Esto permite que se utilice la formación y posterior descomposición de este compuesto para purificar el Ni.
- En 1899, Philippe Barbier y su alumno Víctor Grignard obtuvieron los compuestos llamados magnesianos o reactivos de Grignard RMgX de gran utilidad en Química Orgánica.⁹
- Paralelamente, Paul Sabatier desarrolló procesos catalíticos como la hidrogenación de compuestos orgánicos. De hecho, Sabatier y Grignard obtuvieron conjuntamente el Premio Nobel en 1912.

En el siglo XX continuó el desarrollo de la Química Organometálica con avances como:

- La obtención de los primeros compuestos organolíticos por Wilhem Schlenk en 1917.¹⁰ Estos compuestos son de gran interés en síntesis orgánica y, además, su estudio requirió que se desarrollaran las técnicas para trabajar en atmósfera inerte.¹¹
- La obtención en 1951 y posterior determinación de la estructura del ferroceno $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ como primer compuesto estable de tipo sándwich.^{12,13}
- El desarrollo de los catalizadores de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas y del catalizador de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ para la hidrogenación de alquenos.

De hecho, el reconocimiento de la química organometálica como un área de estudio dentro de la química se asocia con los Premios Nobel a Ernst Fischer y Geoffrey Wilkinson en 1973 por establecer la novedosa estructura y el enlace del ferroceno y otros

metalocenos. Por otra parte, se hizo patente la utilidad de los compuestos organometálicos como catalizadores en reacciones de importancia industrial.

En el siglo XXI, el interés de los compuestos organometálicos se centró más en sus aplicaciones, en particular como catalizadores en procesos de importancia industrial. Podemos destacar algunos avances en la utilización de compuestos organometálicos en catálisis que han obtenido el Premio Nobel:

- En 2001, se concedió el Premio a W.S. Knowles, R. Noyori y K.B. Sharpless por el desarrollo de catalizadores quirales enantioselectivos.
- En 2005, a Y. Chauvin, R.H. Grubbs y R.R. Schrock por el estudio de la reacción de metátesis de olefinas catalizada por compuestos metálicos.
- En 2010, a R.F. Heck, A. Suzuki y E. Negishi por el estudio de las reacciones de acoplamiento catalizadas por compuestos de paladio.

Así pues, actualmente el interés en la química organometálica radica por una parte en las estructuras novedosas que pueden presentar los compuestos organometálicos, y por otra en la enorme utilidad que poseen como catalizadores en procesos de síntesis orgánica tanto en el laboratorio como en la industria.

2

Aspectos generales de los compuestos de los elementos de los bloques s y p

En este tema se tratan las características, la estabilidad y los métodos de obtención de los compuestos organometálicos de los elementos de los bloques s y p.

2.1 Características principales

En líneas generales, podemos clasificar los compuestos organometálicos de los bloques s y p según el tipo de enlace E-C en:

- Compuestos iónicos si E es un elemento electropositivo como los elementos pesados de los grupos 1 y 2.
- Compuestos moleculares con enlaces $\sigma(\text{E-C})$ covalentes si E es un elemento del bloque p o del grupo 12 con una electronegatividad similar y algo menor a la del C como por ejemplo Si, Pb o Zn.
- Compuestos deficientes de electrones con enlaces multicéntricos si E es un elemento ligero del bloque s como Li, Be, Mg o del bloque p como B o Al.

Desde el punto de vista termodinámico, los compuestos organometálicos son poco estables ya que los enlaces E-C son relativamente débiles respecto de enlaces E-O, E-N o E-halógeno. Por este motivo, los compuestos organometálicos de los bloques s y p son termodinámicamente inestables respecto a la oxidación y respecto a la hidrólisis.

Por ejemplo, para el boro, el valor de la energía del enlace B-C es 365 kJ/mol mientras que los enlaces B-O o B-Cl son más fuertes, siendo sus energías de enlace 526 y 456 kJ/mol, respectivamente.

Por otra parte, los enlaces E-C se debilitan al bajar en un grupo debido al aumento de tamaño del átomo E. Por ejemplo, los valores de las energías de enlace promedio en compuestos EMe_3 siendo E un elemento del grupo 13 son 365 (BMe_3), 274 (AlMe_3), 247 (GaMe_3) y 160 (InMe_3) kJ/mol.

Por otra parte, los factores cinéticos determinan que algunos compuestos sean lábiles y reaccionen rápidamente, mientras que otros compuestos son más inertes.

Son más reactivos frente al agua y al oxígeno, y por tanto más difíciles de manipular en un laboratorio, aquellos compuestos que presentan las características:

- Poseen enlaces E-C de elevada polaridad
- E posee algún orbital vacante de baja energía
- E posee pares de electrones solitarios.

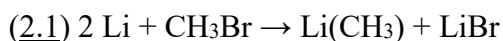
La polaridad del enlace E-C determina la velocidad de la hidrólisis ya que a mayor polaridad del enlace más rápida es la hidrólisis. Por otra parte, la presencia de orbitales vacantes o de pares de electrones solitarios en el elemento E puede favorecer que la oxidación sea rápida. Por ejemplo, SiMe_4 es inerte frente al agua y el oxígeno ya que la polaridad de los enlaces Si-C es baja, y el Si no dispone de pares solitarios u orbitales vacantes de baja energía. En cambio, BMe_3 arde al aire ya que el boro dispone de un orbital p vacante y reacciona rápidamente con oxígeno. AlMe_3 también es pirofórico, y, además, su hidrólisis está favorecida por la mayor polaridad de los enlaces Al-C respecto de la de los enlaces B-C.

2.2 Métodos generales de obtención

Debido a la baja estabilidad de la mayor parte de los compuestos organometálicos éstos se deben preparar en un medio exento de oxígeno y de trazas de agua, es decir en condiciones de atmósfera inerte y utilizando disolventes anhidros. Los métodos generales de obtención para los compuestos organometálicos de los elementos de los bloques s y p son:

Síntesis directa

La reacción entre un metal y un haluro orgánico se lleva a cabo frecuentemente en disolventes anhidros como el éter dietílico o el tetrahidrofurano que son ligeramente polares y en los que los compuestos son generalmente solubles. Algunos ejemplos son:



Cabe destacar que para los elementos del grupo 1, la formación del organometálico va acompañada por la formación del haluro alcalino.

Las reacciones son quimio-selectivas, de forma que reacciona el enlace C-haluro más reactivo. El orden de reactividad de los haluros es $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} \gg \text{F}$ de acuerdo con la fuerza decreciente de los enlaces C-X. A continuación, se muestra una reacción en la que se activa selectivamente un enlace C-Br en presencia de un enlace C-F más fuerte para formar el bromuro de 4-fluorofenilmagnesio.



Transmetalación redox

La reacción de transmetalación redox consiste en la reacción entre un metal y un compuesto organometálico endotérmico o débilmente exotérmico:



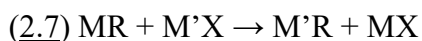
La reacción se desplaza hacia el metal que posea un potencial redox menos negativo, es decir el grupo R se une al metal más electropositivo. A continuación, se muestran algunos ejemplos:



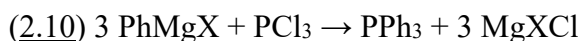
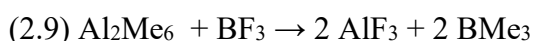
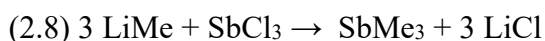
En estos procesos se utilizan frecuentemente compuestos organometálicos de mercurio capaces de transferir el grupo R a metales más electropositivos. Además, este método es útil para obtener LiR o MgR₂ que no estén impurificados con haluros como ocurre en el método anterior.

Metátesis

Consiste en la reacción de doble intercambio (metátesis) entre un compuesto organometálico y un haluro de un elemento menos electropositivo. El grupo R se une a este elemento para formar un compuesto organometálico menos reactivo según el proceso:



Algunos ejemplos de este tipo de reacción son:



Intercambio metal-halógeno

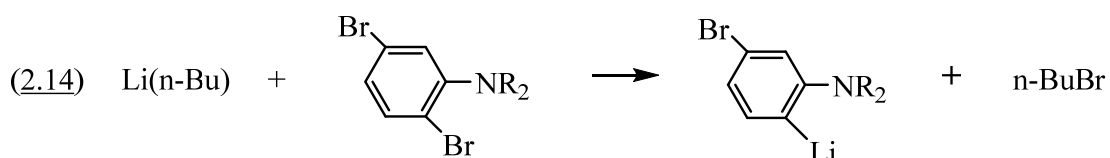
Consiste en la reacción entre un organometálico y un haluro de arilo (o de alquilo) según el proceso:



Se requiere que R' estabilice la carga negativa mejor que R, lo cual es más favorable para un arilo que para un alquilo, como se muestra en los ejemplos siguientes:



En estas reacciones, la presencia de sustituyentes con capacidad coordinante (OR, NR₂) determina la regioselectividad de la reacción ya que el Li se aproxima al sustituyente dador y se enlaza en la posición *orto* a este grupo. Esto se conoce como *efecto orto*. Por ejemplo, en la reacción que se muestra a continuación, reacciona exclusivamente el Br en la posición *orto* al grupo NR₂.

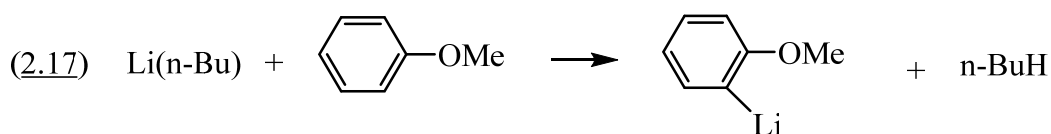


Metalación

Consiste en una sustitución de H por M, de forma que se debe romper un enlace C-H y formar un nuevo enlace C-M según la reacción:

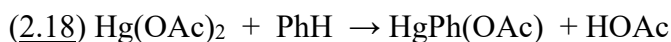


Esta reacción es más favorable cuanto más ácido sea R'H, sin embargo, los compuestos alifáticos y aromáticos no poseen carácter ácido, siendo sus valores de pK_a de *ca.* 44 y 37, respectivamente. Por lo tanto, los procesos de metalación presentan cierta dificultad y están favorecidos principalmente para grupos R que presenten carácter básico (terbutilo o n-butilo) y grupos R' con sustituyentes atrayentes de electrones. La reacción se desplaza hacia la formación del ácido más débil. Podemos considerar los ejemplos:

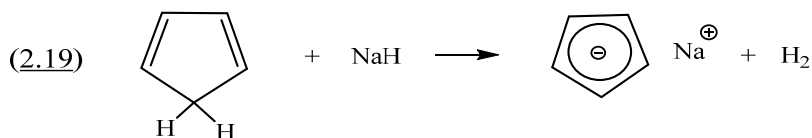


En el segundo caso, la litiación se produce regioselectivamente en la posición *orto* al sustituyente dador debido al efecto *orto*, también observado en las reacciones de intercambio metal-halógeno

En algunos casos, las reacciones de metalación se pueden llevar a cabo empleando compuestos que no son organometálicos, como el acetato de mercurio o el hidruro de sodio en las reacciones que se muestran a continuación:



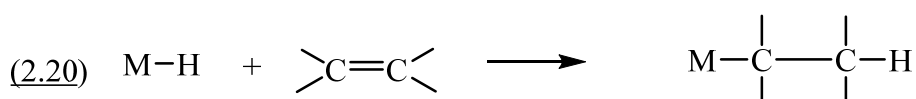
El acetato de mercurio se comporta como una base y facilita a temperatura elevada la reacción de mercuriación con formación de un enlace Hg-C.



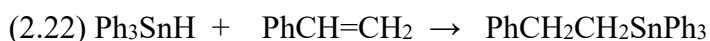
El ciclopentadieno presenta un valor de pK de 15 y se puede metalar con bases como NaH o KOH para formar los correspondientes ciclopentadienuros de sodio o de potasio.

Inserción en enlaces M-H o M-C

Un ejemplo habitual consiste en la reacción de un alqueno con un hidruro metálico.

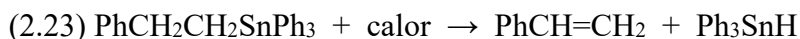


Por ejemplo, en las reacciones siguientes se produce la inserción de una olefina en un enlace Al-H o Sn-H.



Las reacciones de inserción son estereoselectivas y regioselectivas, de tipo anti-Markovnikov, es decir que el metal se une al carbono menos sustituido de la olefina.

La reacción inversa a la inserción es la β -eliminación que es un mecanismo de descomposición en los compuestos que poseen átomos de hidrógeno en posición β , como por ejemplo en la reacción:



3

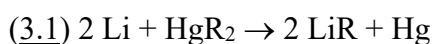
Compuestos organometálicos del bloque s y del grupo 12

Este tema se dedica a los compuestos organometálicos de los elementos del bloque s, entre los cuales los más importantes y estudiados son los organolitícos y los organomagnésicos, por lo que se tratarán en más detalle. Además, se incluyen los compuestos organometálicos de los elementos del grupo 12, ya que estos elementos pertenecen al bloque d, pero no se consideran estrictamente elementos de transición, y su química se asemeja a la de los elementos del grupo 2.

3.1 Compuestos organolitícos

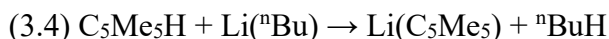
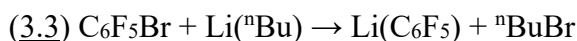
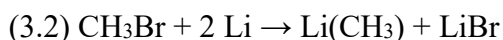
Actualmente, los organolitícos han superado en uso a los reactivos de Grignard. El enlace Li-C es altamente polar y el grupo orgánico se comporta como un carbanión, de carácter básico y nucleófilo.

El desarrollo de los compuestos organolitícos se asocia con Wilhem Schlenk, el cual desarrolló la tecnología para manipular compuestos sensibles al aire, que sigue utilizándose actualmente en los laboratorios. Este autor publicó la preparación de los primeros compuestos organometálicos de litio en 1917 mediante reacciones de transmetalación:



Con este método, obtuvo etil-litio puro que es soluble en alcanos, lo que permitió separarlo de los subproductos formados.

Posteriormente, se desarrollaron los métodos de reacción directa, intercambio metal-halógeno o metalación para obtener los organolitícos:



Los compuestos organolitícos se deben manipular en atmósfera inerte (N_2 , Ar), utilizando disolventes (éter dietílico, THF, alcanos) secos y frecuentemente a bajas temperaturas.

Estructura de los organolitícos

El metil-litio en estado sólido forma un tetrámero de unidades LiMe de forma que en el tetraedro Li_4 los metilos se colocan sobre cada cara triangular. Las unidades $\{\text{LiMe}\}_4$ dan lugar a empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo como se muestra en la figura 3.1.

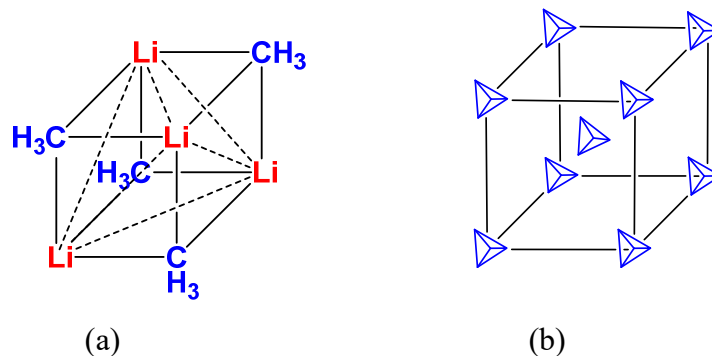


Figura 3.1.- Representación de una unidad $\{\text{LiMe}\}_4$ (a) y del empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo (b).

Las distancias Li-C son muy similares en la unidad tetrámera (2,31 Å) y entre unidades (2,36 Å) lo cual indica que los metilos de una unidad interaccionan además con los átomos de Li de otras unidades vecinas. Estas interacciones intermoleculares hacen que el metil-litio sea muy insoluble y poco volátil.

El terbutil-litio presenta una estructura similar, pero debido a los efectos estéricos del grupo terbutilo, las fuerzas intermoleculares son mucho más débiles.

Se han realizado diversos experimentos para comprobar si las especies tetrámeras se mantienen en solución.

- A partir de $\{\text{LiMe}\}_4$ se genera, mediante abstracción de un átomo de hidrógeno por el radical ${}^t\text{BuO}^\bullet$, el radical $\text{Li}_4\text{Me}_3\text{CH}_2^\bullet$ (figura 3.2) para el cual se estudia el espectro de resonancia de spin electrónico.

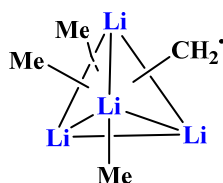


Figura 3.2.- Radical $\text{Li}_4\text{Me}_3\text{CH}_2^\bullet$.

En el espectro se observa una señal que consiste en un triplete de decapletes debido al acoplamiento con los dos H ($2nI+1 = 3$) y con los tres ${}^7\text{Li}$ de la cara triangular ($2nI+1 = 10$) lo cual confirma que los metilos se disponen sobre las caras triangulares. Recordemos que ${}^1\text{H}$ posee $I = 1/2$ y abundancia 99,985% mientras que ${}^7\text{Li}$ posee $I = 3/2$ y abundancia 92,6%.

- La estructura tetramérica del terbutil-litio en solución se pone en evidencia realizando un espectro de RMN de ^7Li en el que pueden observarse acoplamientos con ^{13}C en el caso de enlaces Li-C covalentes.

El espectro experimental de RMN de ^7Li de una muestra de terbutil-litio enriquecida al 57% en ^{13}C en ciclohexano concuerda bien con la simulación del espectro considerando que éste consiste en la superposición de los espectros de cuatro isotopólogos (a-d en la figura 3.3). Estos corresponden a las especies que contienen 0, 1, 2 o 3 átomos de ^{13}C de forma que dan lugar respectivamente a un singulete, un doblete, un triplete y un cuadruplete con $^1J(^{13}\text{C}-^7\text{Li}) = 11 \text{ Hz}$. De esta forma se confirma que un átomo de litio está enlazado a 3 átomos de carbono.

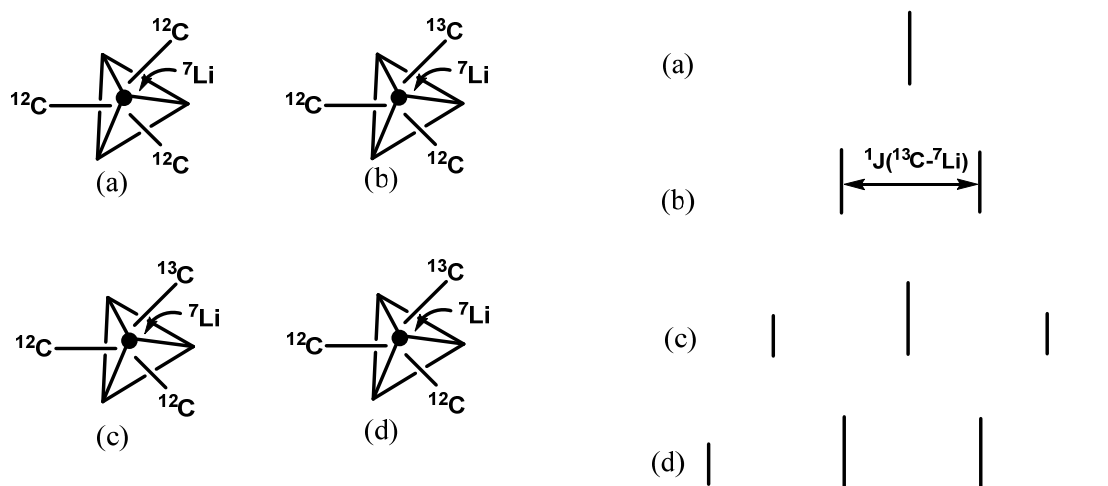


Figura 3.3.- Los cuatro posibles isotopólogos de un compuesto $\{\text{LiR}\}_4$ y su correspondiente espectro de RMN de ^7Li .

Enlace en los tetrameros $\{\text{LiR}\}_4$

Cada Li posee 4 orbitales de valencia, que podemos considerar 4 híbridos sp^3 .

- Un orbital axial dirigido hacia el exterior del tetraedro
- Tres orbitales tangenciales dirigidos hacia las caras triangulares

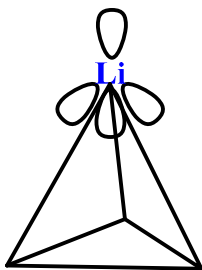


Figura 3.4.- Orbitales de valencia del Li en un tetramero $\{\text{LiR}\}_4$.

En cada cara triangular Li_3 los orbitales de grupo formados por 3 orbitales tangenciales (uno de cada Li) se muestran en la figura 3.5.

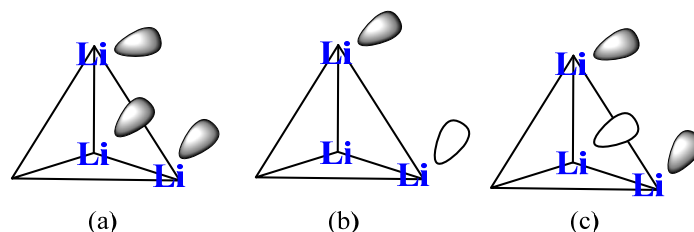


Figura 3.5.- Orbitales de grupo formados por tres átomos de Li en una cara triangular de un tetramero $\{\text{LiR}\}_4$.

El orbital **a** puede interactuar con un híbrido sp^3 del C, en cambio los orbitales **b** y **c** quedan como no-enlazantes dando lugar al diagrama de orbitales moleculares que se muestra en la figura 3.6.

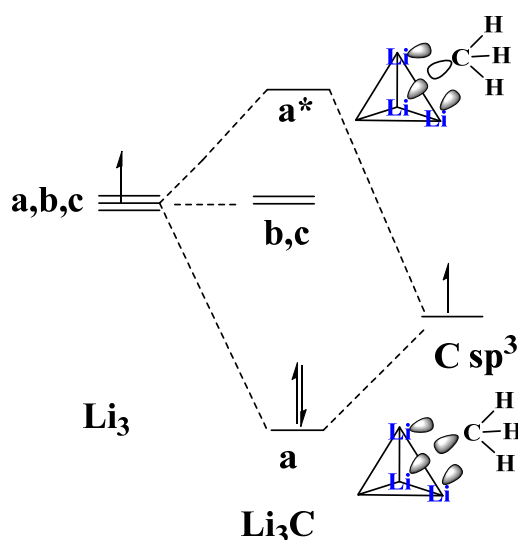


Figura 3.6.- Diagrama de orbitales moleculares para la interacción Li_3C .

El tetraedro Li_4 dispone de 4 electrones, por lo que habrá 1 electrón para cada cara del tetraedro.

El híbrido sp^3 del C también aporta 1 electrón.

La interacción Li_3C es una interacción de 4 centros y 2 electrones, es decir, es un enlace deficiente de electrones, multicéntrico, que explica los enlaces Li-C y también Li-Li.

El orbital de tipo axial de cada Li está vacante en una molécula $\{\text{LiR}\}_4$ aislada y permite coordinar disolventes u otras bases de Lewis. En estado sólido, este orbital se emplea para coordinarse con los Me de unidades vecinas.

Estructura de los organolíticos en solución

El metil-litio existe como tetrámero en disolventes como el éter dietílico o el tetrahidrofurano (THF), pero en alcanos existe como un hexámero de forma que los átomos de litio ocupan los vértices de un octaedro y los metilos se colocan sobre las caras quedando dos caras opuestas vacantes.

Con bases no próticas como la tetrametiletilendiamina (TMEDA) forma un monómero en el cual la base actúa como ligando bidentado. Estas bases no sólo modifican la estructura del organolítico sino que hacen aumentar su reactividad en reacciones de metalación ya que aumentan el carácter básico del organolítico.

El estado de agregación depende del disolvente utilizado y también de la naturaleza del grupo orgánico. Por ejemplo, el n-butil-litio forma un hexámero en ciclohexano, un tetrámero en éter, y en TMEDA un dímero, para el cual aumenta su basicidad.

El fenil-litio también forma dímeros en diversos disolventes, incluido el TMEDA.

El terbutil-litio, que se presenta como tetrámero en hidrocarburos, es muy reactivo y puede dar lugar a reacciones muy violentas.

En la tabla 3.1 se indican las estructuras adoptadas por los organolíticos en diversos disolventes y en la figura 3.7 se muestran algunas de estas estructuras.

Tabla 3.1.- Estructuras de los organolíticos en disolución.

LiR	Disolvente	Agregación
LiMe	Hidrocarburos	Hexámero
	THF, éter dietílico	Tetrámero
	TMEDA	Monómero
Li(ⁿ Bu)	Ciclohexano	Hexámero
	Éter dietílico	Tetrámero
	TMEDA	Dímero
Li(^t Bu)	Hidrocarburos	Tetrámero
LiPh	THF, éter dietílico, TMEDA	Dímero

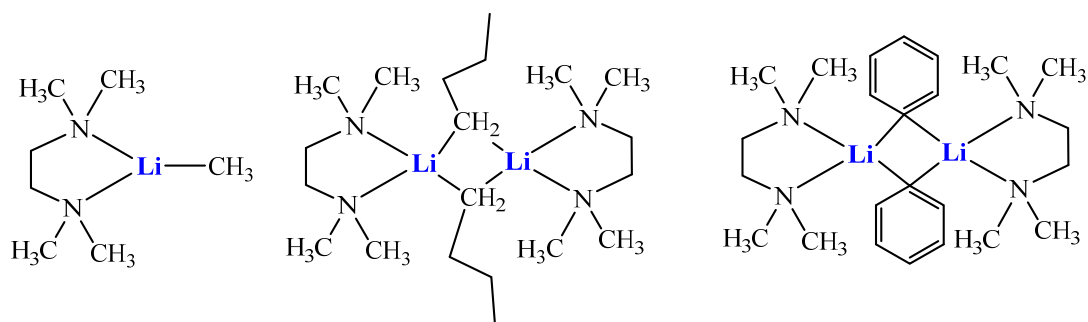


Figura 3.7.- Estructuras correspondientes al metil-litio, n-butil-litio y fenil-litio en TMEDA.

3.2 Compuestos organometálicos de los restantes elementos del grupo 1

Al bajar en el grupo de los metales alcalinos, aumenta el carácter iónico de los enlaces M-C, y aumenta la reactividad de los compuestos organometálicos. Esto hace que su manipulación sea más difícil y por lo tanto que sean poco útiles comparados con los organolíticos, con algunas excepciones como los ciclopentadienuros de sodio o potasio (NaCp y KCp; Cp = C₅H₅⁻) en los cuales el anión puede estabilizar la carga negativa.

A título comparativo, podemos comparar el carácter iónico de NaCl y NaCH₃, tomando como criterio la diferencia de electronegatividad en la escala de Pauling entre Na y Cl, o entre Na y C.

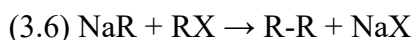
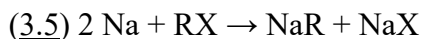
$$\text{Para NaCl, } \Delta\chi = 3,2 - 0,93 = 2,27$$

$$\text{Para NaCH}_3, \Delta\chi = 2,5 - 0,93 = 1,57$$

Por lo tanto, el compuesto NaCH₃ no es típicamente iónico, y puede presentar estructuras similares a las del metil-litio. Los compuestos MCH₃ (M = K, Rb, Cs) forman estructuras 3 D tipo NiAs.

Acoplamiento de Wurtz

La síntesis directa de organometálicos de sodio se debe realizar en condiciones en las que no haya exceso del haluro orgánico, ya que este puede reaccionar con el organometálico formado según las reacciones:



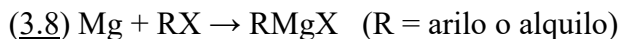
El proceso global que tiene lugar es el acoplamiento de Wurtz que permite formar enlaces C-C:



3.3 Compuestos organometálicos de magnesio

Los compuestos organometálicos de magnesio (reactivos de Grignard) son muy utilizados debido a sus aplicaciones en síntesis orgánica.

Se pueden preparar mediante la reacción:



Esta reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte y disolventes anhidros (éter dietílico, THF, ...).

Además, hay que activar el Mg, es decir eliminar la capa de MgO que lo recubre. Se puede hacer mediante ultrasonidos o bien utilizando pequeños cristales de I₂ que se añaden a la mezcla de reacción y dan lugar a la formación de MgI₂, el cual es higroscópico y elimina las trazas de agua que pueda haber.

Otra forma de activar el Mg es mediante el método de Rieke (1977) que consiste en generar Mg muy reactivo mediante el proceso:



Se emplean como disolventes THF, éter dietílico o hidrocarburos secos y se trabaja en atmósfera inerte.

Los reactivos de Grignard de fórmula RMgX forman solvatos RMgX·n L con disolventes dadores como THF o éter dietílico que se coordinan al Mg a través de los átomos de oxígeno. Al no ser disolventes próticos, que reaccionarían con RMgX, pueden estabilizar a estas especies. Por ejemplo, las especies monómeras RMgX(THF)₂ son estables en un amplio rango de concentraciones.

Además de los compuestos de fórmula RMgX se conocen compuestos binarios de fórmula MgR₂.

Los compuestos MgR₂ forman monómeros lineales si R es voluminoso. Los compuestos MgMe₂ y MgEt₂ dan lugar a cadenas (figura 3.8) en las que el Mg presenta una coordinación tetraédrica y los enlaces Mg-C-Mg son enlaces de tres centros y 2 electrones (3c,2e).

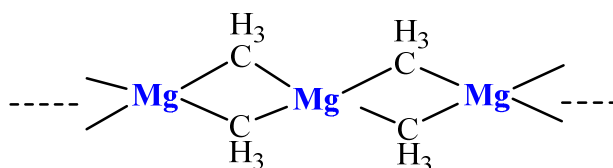
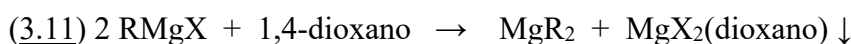


Figura 3.8.- Estructura del dimetilmagnesio.

Los compuestos MgR_2 se pueden obtener mediante reacciones de transmetalación:

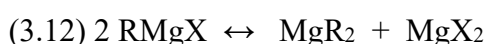


O bien, utilizando disolventes que desplacen el equilibrio de simetrización (equilibrio de Schlenk). Un ejemplo es el dioxano que forma compuestos insolubles con los haluros de magnesio:



Equilibrios de Schlenk

Los compuestos RMgX intervienen en los equilibrios de Schlenk:



La posición del equilibrio depende de la temperatura, de la naturaleza de R y X, y del disolvente empleado.

Un reactivo de Grignard RMgX preparado en éter se comporta de forma idéntica a una mezcla equimolar de los compuestos MgR_2 y MgX_2 en el mismo disolvente.

El disolvente L puede participar en los equilibrios como se muestra en la figura 3.9. En las especies formadas, el haluro X es el que actúa como puente, ya que si el grupo R actuara como puente daría lugar a especies deficientes de electrones con enlaces Mg-C-Mg de tres centros y 2 electrones.

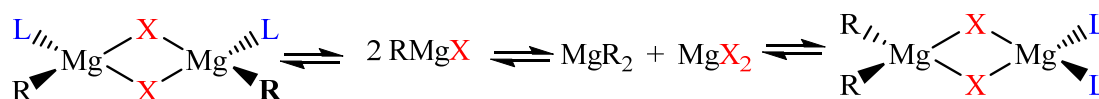


Figura 3.9.- Equilibrios de Schlenk.

Mediante RMN a temperatura variable se confirma la existencia de equilibrios de Schlenk ya que estos equilibrios ocurren con una velocidad comparable con la escala de tiempo de la técnica de RMN. A baja temperatura se observa el espectro estático y al aumentar la temperatura se observa una señal promedio.

- Por ejemplo, el RMN de ^1H de MeMgBr a temperatura ambiente muestra una señal, y en cambio a $-100\text{ }^\circ\text{C}$ se observan dos señales. Se puede justificar porque a bajas temperaturas (espectro estático) se observan las señales de MeMgBr y MgMe_2 (2 señales), en cambio a temperatura ambiente el intercambio es rápido y se observa una única señal promedio.

- Para el compuesto EtMgBr se ha estudiado el RMN de ^{25}Mg (abundancia 10,1%; $I = 5/2$) en THF. A 37 °C, se observan tres señales correspondientes a MgEt₂ (99,2 ppm), EtMgBr (56.2 ppm) y MgBr₂ (13,9 ppm); en cambio, al subir la temperatura a 67 °C, se observa una única señal a 54 ppm debido a que el equilibrio es más rápido y se observa una señal promedio.

3.4 Compuestos organometálicos de los restantes elementos del grupo 2

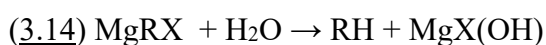
Los compuestos organometálicos de berilio han sido poco estudiados debido al carácter tóxico y al elevado coste del berilio y de sus compuestos. De forma similar al magnesio, el berilio puede formar compuestos de tipo BeR₂, que dan lugar a estructuras en cadena con enlaces multicéntricos (BeMe₂) o a monómeros (Be(^tBu)₂) dependiendo del tamaño de R. Además, el berilio forma compuestos de tipo RBeX que establecen equilibrios de Schlenk.

Los compuestos organometálicos de Ca, Sr y Ba presentan mayor carácter iónico que los magnesianos, son más inestables y no presentan aplicaciones.

3.5 Reactividad de los compuestos organolíticos y organomagnésicos

Como se ha indicado anteriormente estos compuestos se deben manipular en disolventes anhidros y en atmósfera inerte, dado que reaccionan con H₂O y con O₂.

Reacciones de hidrólisis:



Reacciones con oxígeno:

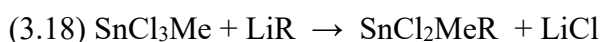
En presencia de agua las reacciones son:



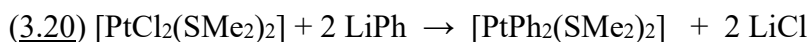
Reacciones de metátesis

Los compuestos organolíticos y organomagnésicos se comportan como agentes alquilantes y arilantes en las reacciones de metátesis. Los compuestos de magnesio son algo menos reactivos que los de litio.

Reaccionan con haluros de elementos de los grupos principales, por ejemplo:

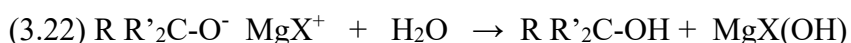
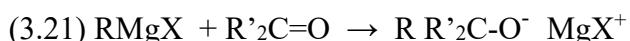


O con haluros de elementos del bloque d:



Reacciones de síntesis orgánica:

En estas reacciones, el compuesto organometálico actúa como nucleófilo, y permite la transformación de un grupo carbonílico en un alcohol.



Los compuestos organolíticos reaccionan de forma similar.

3.6 Compuestos organometálicos de los elementos del grupo 12

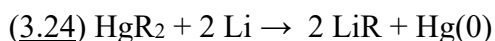
Los elementos del grupo 12 (Zn, Cd y Hg) presentan cierta similitud con los del grupo 2 siendo su estado de oxidación estable el +2. Pueden formar compuestos de tipo MR_2 y MRX , en los cuales el grupo R es un alquilo o un arilo y los enlaces $\sigma(\text{M-C})$ presentan carácter covalente. No se conocen compuestos organometálicos de estos elementos con enlaces π , ni compuestos con ligandos CO.

A pesar de que los compuestos de Cd y Hg son tóxicos presentan algunas aplicaciones.

Los compuestos de Zn y Cd se usan como agentes alquilantes aunque son menos reactivos que los organolíticos y organomagnesianos. Debido a su menor reactividad, los compuestos de cadmio permiten transformar un cloruro de acilo en cetona, sin que ésta se reduzca a alcohol según la reacción:



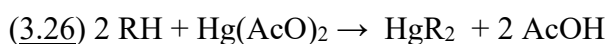
Los compuestos HgR_2 se utilizan en reacciones de transmetalación:



Los compuestos HgR_2 se pueden preparar mediante reacciones de metátesis con organolíticos o magnesianos:

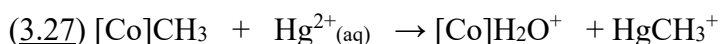


O bien mediante reacciones de mercuriación:



Las sales de Hg^{2+} pueden dar lugar a la formación del catión metilmercurio $[\text{HgMe}]^+$ mediante el proceso de biometilación. Los compuestos metilmercurio se acumulan en algunos organismos acuáticos, se incorporan en las cadenas alimentarias y pueden dar lugar a envenenamientos masivos como ocurrió en Minamata, (Japón) en 1956 debido al pescado y marisco contaminado con vertidos de mercurio.

La biometilación se produce mediante microorganismos que utilizan la metilcobalamina, (representada como $[\text{Co}]\text{CH}_3$) para transferir el grupo metilo, por ejemplo:



La metilcobalamina, que es una especie intermedia en la síntesis de metano, es fisiológicamente equivalente a la vitamina B_{12} (cianocobalamina)¹⁴ y presenta el interés de ser un compuesto organometálico de metal de transición existente en la naturaleza y bastante estable, aunque el enlace Co-C es lábil.

4

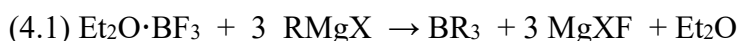
Compuestos organometálicos de los elementos del bloque p

En este tema se tratarán los compuestos organometálicos que forman los elementos del bloque p más electropositivos que el carbono, entre los que destacan por su importancia los compuestos de boro, de aluminio y de silicio.

4.1 Compuestos organometálicos de boro

La química de los compuestos organometálicos de boro es similar a la de los boranos.

Se conocen compuestos monómeros de tipo BR_3 (R = alquilo o arilo) que pueden prepararse mediante reacciones de metátesis con magnesianos:



El enlace B-C es muy poco polar, y los compuestos BR_3 se oxidan al aire, pero no se hidrolizan.

Además de los monómeros BR_3 , se conocen organohaluros (BRX_2 y BR_2X) y organohidruros (BHR_2 y BH_2R). Los organohidruros pueden formar dímeros en los que los H actúan como ligandos puente como se muestra en la figura 4.1.



Figura 4.1.- Estructuras dimeras de los compuestos BHR_2 y BH_2R .

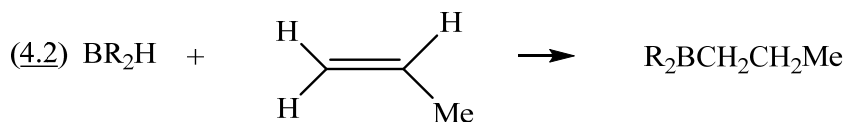
Como en la estructura del diborano B_2H_6 , los enlaces B-H-B son enlaces de tres centros y dos electrones ($3c, 2e$) más débiles que los enlaces B-H terminales que son enlaces de dos centros y dos electrones.

Como se muestra en la tabla 4.1, los espectros vibracionales permiten diferenciar los enlaces B-H terminales ($B-H^t$) y puentes ($B-H^p-B$).

Tabla 4.1.- Frecuencias de vibración observadas para los enlaces B-H.

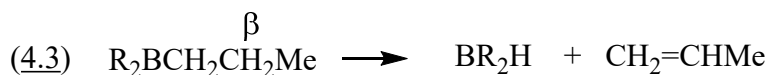
Vibración	Frecuencia de vibración
$\nu(B-H^p-B)_{sim}$	1500-1600 cm^{-1}
$\nu(B-H^p-B)_{asim}$	1850 cm^{-1}
$\nu(B-H^t)$	2500-2600 cm^{-1}

Los compuestos con enlaces B-H pueden dar lugar a reacciones de inserción en los enlaces B-H (reacción de hidroborcación):



La reacción de inserción es regioselectiva de tipo anti-Markovnikov y estereoselectiva (en *cis*).

La reacción inversa es la β -eliminación:



La reacción de hidroborcación, seguida de β -eliminación permite llevar a cabo procesos de isomerización de olefinas, por ejemplo:

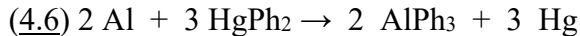


4.2 Compuestos organometálicos de aluminio

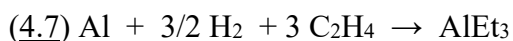
Los compuestos AlR_3 (R = alquilo o arilo) se pueden preparar mediante reacciones de metátesis:



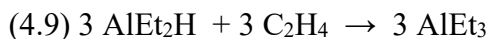
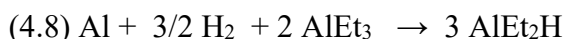
o por reacciones de transmetalación:



En la industria, se prepara el trietilaluminio por el método de Ziegler:



Este proceso utiliza el trietilaluminio, que es el producto de la reacción, como catalizador y consta de dos etapas:



La primera etapa se lleva a cabo a 80-160 °C y presión de 100-200 bar, y la segunda a 80-110 °C y presión de 1-10 bar.

Los compuestos AlR_3 suelen ser líquidos incoloros que tienden a formar dímeros Al_2R_6 . Pueden utilizarse como agentes alquilantes o arilantes, pero reaccionan violentamente con aire y con agua.

Estructuras de los compuestos organometálicos de aluminio

En la figura 4.2 se muestra la estructura dímica del trimetilaluminio.

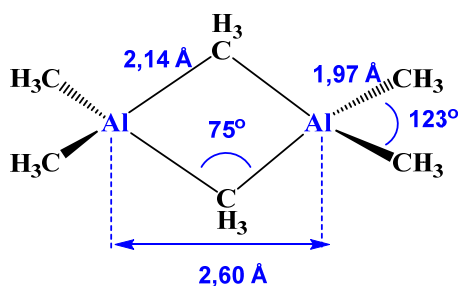


Figura 4.2.- Estructura del compuesto $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$.

Se han sugerido dos modelos para explicar esta estructura:

- Cada Al y cada C adopta una hibridación sp^3 . Los enlaces $\text{Al}-\text{C}_{\text{terminal}}$ son enlaces de 2 centros y 2 electrones, más fuertes que los enlaces $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$ de 3 centros y 2 electrones. Este modelo, análogo al del diborano explica que la distancia $\text{Al}-\text{C}_{\text{terminal}}$ sea más corta (1,97 Å) que la distancia $\text{Al}-\text{C}_{\text{puente}}$ (2,16 Å). Sin embargo, no explica que la distancia $\text{Al}\cdots\text{Al}$ (2,60 Å) sea mucho menor que para Al_2Cl_6 (3,40 Å).
- Este modelo considera que cada Al adopta una hibridación sp^2 y se forma un enlace $\text{Al}-\text{Al}$ de 2 centros y 2 electrones con un híbrido sp^2 de cada Al. Además, se forma un enlace de 4 centros y 2 electrones en el que participan un orbital p de cada átomo de aluminio y un híbrido sp^3 de cada átomo de carbono puente.

En la figura 4.3 se muestran los dos modelos de enlace (a) y (b). La situación real es posiblemente intermedia entre ambas.

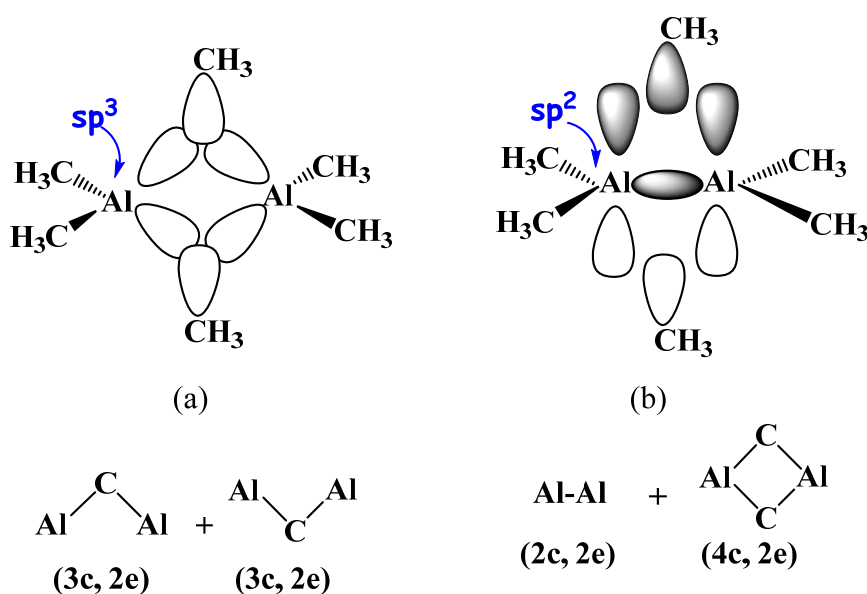


Figura 4.3.- Modelos de enlace propuestos para el compuesto $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$.

En el caso de la estructura dímica del trifenilaluminio también se han considerado dos modelos de enlace que se muestran en la figura 4.4. La situación real es posiblemente intermedia entre ambas.

- Considera enlaces Al-C-Al de tres centros y dos electrones más débiles que los enlaces Al-C_{terminal} de dos centros y dos electrones. En este caso los átomos de carbono adoptan una hibridación sp^2 .
- Considera que se forman enlaces de dos centros y dos electrones en el puente, a expensas de la conjugación aromática del ligando fenilo. Es decir, que considera que el grupo $\mu\text{-C}_6\text{H}_5^-$ aporta dos orbitales sp^3 y 4 electrones al enlace.

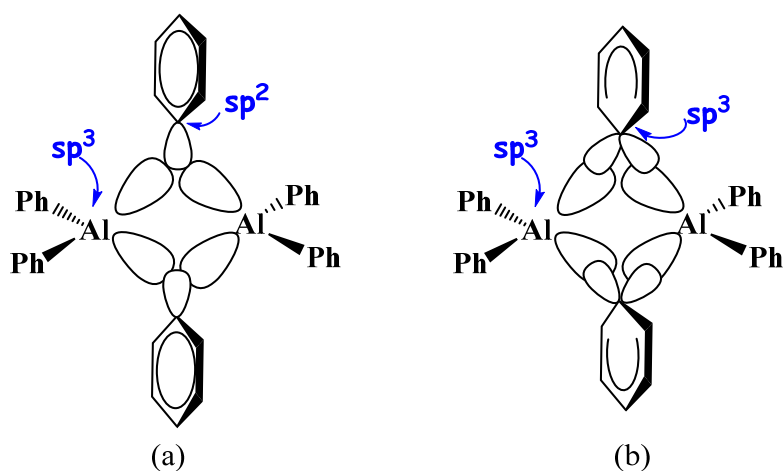


Figura 4.4.- Modelos de enlace propuestos para el compuesto $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$.

Estructuras en solución de los compuestos organometálicos de aluminio

Los compuestos trialquilaluminio forman dímeros en estado sólido y también cuando están disueltos en hidrocarburos.

Mediante la técnica de resonancia magnética nuclear se ha comprobado que los alquilo puente y terminales se intercambian en solución.

En el espectro de RMN de ^1H a -50°C del trimetilaluminio se observan dos señales en proporción 1:2 correspondientes a los metilos puente ($\delta = 0,50$ ppm) y terminales ($\delta = -0,65$ ppm), respectivamente. Al aumentar la temperatura, se observa coalescencia a -25°C con una única señal ancha a $\delta = -0,30$ ppm, que aparece como una señal estrecha a 0°C . El comportamiento en solución se puede explicar mediante los procesos que se muestran en la figura 4.5.

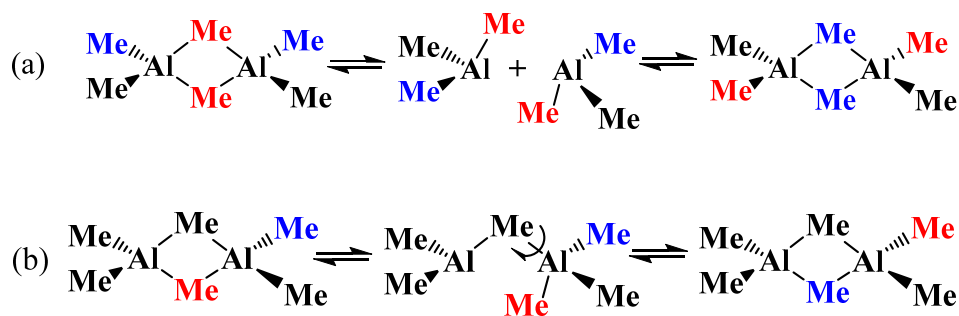


Figura 4.5 Procesos de intercambio de metilos intermolecular (a) e intramolecular (b).

En la tabla 4.2 se indican las estructuras que adoptan los compuestos AlR_3 en estado sólido, en solución de hidrocarburos y en fase gas. Al aumentar el tamaño del grupo R tienen más tendencia a formar monómeros en fase gas o en disolución.

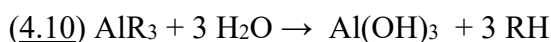
Tabla 4.2.- Estructuras de los compuestos organometálicos de aluminio.

Compuesto	Estado sólido	Solución (en hidrocarburos)	Fase gas
AlMe_3	Dímero	Dímero	Equilibrio dímero/monómero
AlEt_3	Dímero	Dímero	Monómero
$\text{Al}(\text{iBu})_3$	Dímero	Monómero	Monómero
AlPh_3	Dímero	Equilibrio dímero/monómero	Monómero

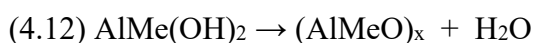
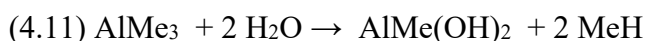
Reactividad de los compuestos organometálicos de aluminio

Debido a la polaridad de los enlaces Al-C, los compuestos organometálicos de aluminio presentan elevada reactividad y reaccionan violentamente con aire y con agua. También reaccionan violentamente con alcoholes, aminas y disolventes clorados.

- La reacción de hidrólisis es:



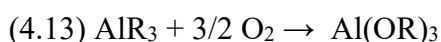
En condiciones de hidrólisis controlada se forma el metilaluminoxano (MAO).



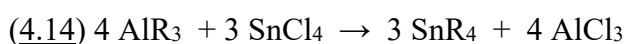
El MAO de fórmula $(\text{AlMeO})_x$ es un material no uniforme (cadenas, ciclos,...) que actúa como co-catalizador en la polimerización de olefinas catalizada por $[\text{ZrCl}_2\text{Cp}_2]$ o $[\text{ZrMe}_2\text{Cp}_2]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$).

El sistema clásico para la polimerización de olefinas es el catalizador de Ziegler-Natta formado por $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, pero se ha visto que los sistemas del tipo $[\text{ZrCl}_2\text{Cp}_2]/\text{MAO}$ son más eficaces.¹⁵

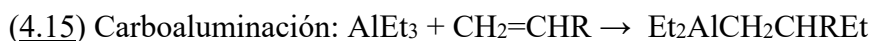
- La oxidación controlada de los organometálicos de aluminio da lugar a la formación de alcóxidos según la reacción:



- Los compuestos organometálicos de aluminio se comportan como agentes alquilantes, por ejemplo:



- Una característica de los compuestos organometálicos de aluminio es que pueden reaccionar con enlaces múltiples no polares como $\text{C}=\text{C}$ o $\text{C}\equiv\text{C}$, a diferencia de los magnesianos y líticos que solo reaccionan con enlaces múltiples polares como $\text{C}=\text{O}$. Las reacciones de inserción en enlaces Al-H (hidroaluminación) o Al-C (carboaluminación) son regioselectivas (tipo anti-Markovnikov) y estereoselectivas (en *cis*). Los productos obtenidos son susceptibles de experimentar reacciones de β -eliminación.



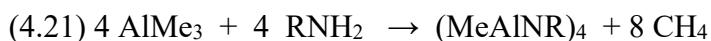
- Por otra parte, los compuestos AlR_3 son ácidos de Lewis. Por ejemplo, en la reacción:



O bien en la reacción con aminas terciarias:



El trimetilaluminio reacciona con aminas primarias o secundarias para formar heterocubanos (ver figura 4.6) con eliminación de metano, según la reacción:



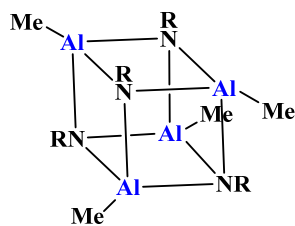


Figura 4.6.- Estructura del heterocubano (MeAlNR)₄.

- El reactivo de Tebbe se obtiene en la reacción de $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ con AlMe_3 y se utiliza para convertir cetonas ($\text{R}_2\text{C}=\text{O}$) en alquenos ($\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$) vía formación de un carbeno $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}=\text{CH}_2]$.

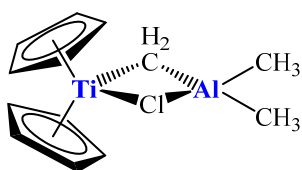
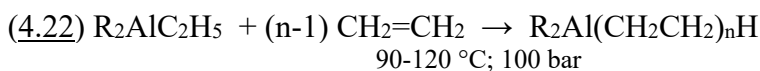


Figura 4.7.- Estructura del reactivo de Tebbe.

Aplicaciones de los compuestos organometálicos de aluminio

- Los compuestos de aluminio se utilizan para llevar a cabo la polimerización del etileno mediante la inserción múltiple de etileno en el enlace Al-C según la reacción:



En este proceso se consigue obtener cadenas lineales de hasta 200 átomos de carbono.

- Un posible catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas es el compuesto $[\text{ZrCl}_2\text{Cp}_2]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), en presencia del co-catalizador MAO. La especie $[\text{ZrMeCp}_2]^+$ que se genera posee una posición vacante en la que se coordina una olefina que se inserta en el enlace Zr-Me produciendo una nueva vacante. La repetición de este proceso seguida de β -eliminación da lugar a polímeros con un número impar de carbonos y a un hidruro de zirconio que puede iniciar un proceso de polimerización para generar polímeros con un número par de átomos de carbono.¹⁵

- Otra aplicación es la dimerización catalítica del propeno que permite obtener el metilbutadieno o isopreno C_5H_8 , a partir del cual se obtiene, mediante polimerización utilizando catalizadores del tipo Ziegler-Natta, el *cis*-1,4-poliisopreno (caucho sintético). De forma general, los cauchos sintéticos se basan en la polimerización del

butadieno o de sus derivados. El caucho natural proviene del látex que se encuentra en la savia de algunas plantas y consiste en isopreno polimerizado. En 1839, Charles Goodyear descubrió que al tratar el caucho con azufre a elevada temperatura (proceso de vulcanización) el caucho adquiere mayor resistencia y propiedades de elastómero. El proceso de dimerización, como se muestra en la figura 4.8 consta de las etapas:

- 1) inserción de la olefina en el enlace Al-C del $\text{Al}(\text{}^n\text{Pr})_3$ (carbaluminación).
- 2) reacción de β -eliminación para obtener el 2-(n-propil)propeno, el cual, mediante un proceso de cracking da lugar al isopreno y metano.
- 3) Reacción de hidroaluminación para regenerar el $\text{Al}(\text{}^n\text{Pr})_3$.

El dímero obtenido se somete a un proceso de “cracking” o craqueo mediante métodos térmicos o catalíticos para producir 2-metil-1,3-butadieno, y finalmente se lleva a cabo la polimerización de éste.

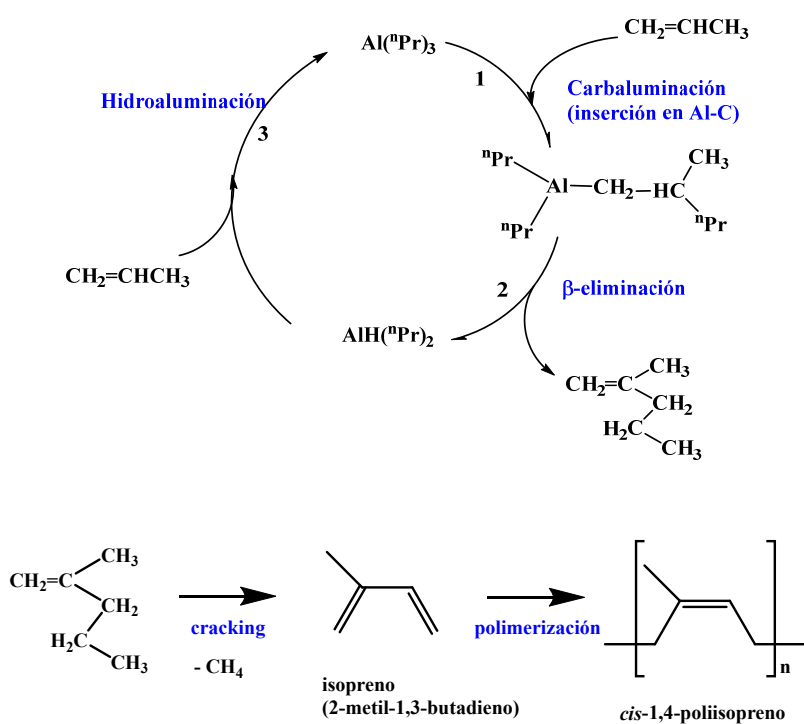
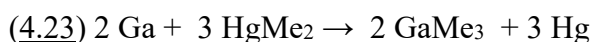


Figura 4.8.- Dimerización catalítica del propeno y posterior proceso de polimerización.

4.3 Compuestos organometálicos de los restantes elementos del grupo 13

En cuanto a los compuestos de los restantes elementos del grupo (Ga, In y Tl) podemos indicar que han sido menos estudiados que los de B y Al ya que son menos estables y presentan menos aplicaciones.

Además, presentan menor tendencia a formar dímeros que los compuestos de aluminio. Por ejemplo, GaMe₃ es un monómero, que se puede preparar por transmetalación según la reacción:



El GaMe₃ es pirofórico y reacciona violentamente con agua. Se utiliza para fabricar semiconductores que contienen galio como GaAs.

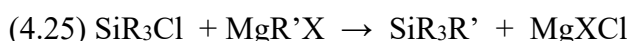
4.4 Características generales de los compuestos organometálicos del grupo 14

Los elementos del grupo 14 (Si, Ge, Sn, Pb) forman compuestos ER₄ de geometría tetraédrica. Estos compuestos cumplen con la regla del octeto y los enlaces E-C son poco polares, con lo cual estos compuestos son estables frente a la humedad y al aire. Al bajar en el grupo, disminuye la energía de los enlaces y la estabilidad de estos compuestos.

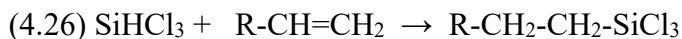
Debido a la estabilidad de estos compuestos, se han desarrollado diversas aplicaciones. En el caso del silicio, las siliconas son los compuestos que presentan un mayor número de aplicaciones. Los compuestos de estaño se utilizan como fungicidas y como antioxidantes que inhiben la degradación de los polímeros. El tetraetilplomo se ha utilizado como antidetonante de la gasolina, aunque su uso se ha limitado debido a la toxicidad del plomo.

4.5 Compuestos organometálicos de silicio. Siliconas

Los compuestos organometálicos de silicio se pueden preparar en el laboratorio mediante reacciones de metátesis:



O mediante reacciones de hidrosililación (inserción en enlaces Si-H) que son reacciones regio- y estereo- específicas:



En la industria, se utiliza el método Rochow-Müller (reacción directa) que requiere un catalizador de cobre (Cu₂O), pequeñas cantidades de As, Sb o Bi que aceleran la reacción, y un metal electropositivo como Ca, Mg, Zn o Al, que permite regular la proporción de las especies SiMe_nCl_{4-n} formadas.



La hidrólisis y tratamiento térmico de los organoclorosilanos $\text{SiR}_n\text{Cl}_{4-n}$ permite obtener los poliorganosiloxanos o siliconas de fórmula general $(\text{SiR}_n\text{O}_{4-n/2})_x$, en los que R puede ser metil, fenil u otros grupos.

Dependiendo de la estructura del siloxano, se obtienen aceites, elastómeros o resinas.

Las propiedades de las siliconas son:

- Alta estabilidad térmica
- Resistencia a la corrosión
- Son hidrófobas
- Buenas propiedades dieléctricas
- Tolerancia fisiológica y baja toxicidad

4.6 Compuestos organometálicos de los elementos del grupo 15

Los elementos del grupo 15 que presentan una electronegatividad menor que la del C son P (no-metal), As y Sb (semi-metales) y Bi (metal).

Se pueden formar compuestos de tipo ER_3 con geometría de pirámide trigonal o ER_5 con geometría de bipirámide trigonal. Al bajar en el grupo, la energía de los enlaces E-C disminuye, y la polaridad de los enlaces E-C aumenta.

Para el fósforo, los compuestos PR_3 (fosfinas) actúan como bases de Lewis y presentan interés como ligandos para metales de transición. Los compuestos AsR_3 también pueden actuar como ligandos, aunque son menos básicos que las fosfinas.

Algunos compuestos organoarsénicos tuvieron importancia a principios del siglo XX por su actividad farmacológica. Es el caso del compuesto Salvarsan que permitió curar enfermedades infecciosas como la sífilis sin ser tóxico, se le llamó “bala mágica” y su descubridor P. Ehrlich obtuvo el Premio Nobel en 1908. Su uso decayó cuando se generalizó el empleo de los antibióticos. La estructura inicialmente asignada al Salvarsan se muestra en la figura 4.9 (a). Posteriormente, en 2005, se comprobó que la estructura consiste en un sistema cíclico formado por 5,6 o 7 átomos de As, de modo que los enlaces As-As son enlaces sencillos.

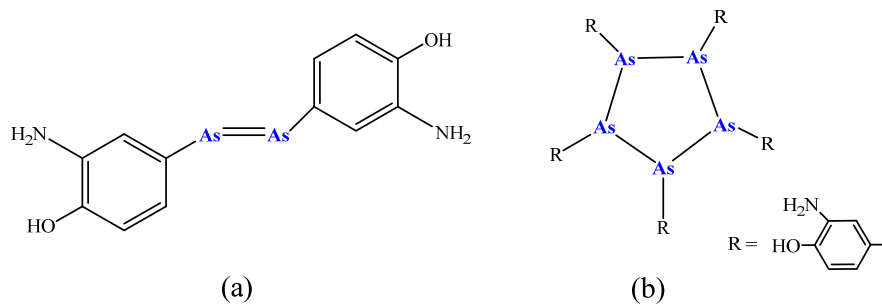


Figura 4.9.- Estructuras propuestas para el medicamento Salvarsan.

Por otra parte, se ha visto que algunos microorganismos actúan sobre formas inorgánicas de arsénico para dar trimetilarsina AsMe_3 que es un compuesto volátil y tóxico. En particular, en el siglo XIX se detectó que un pigmento llamado verde Scheele consistente en arsenito ácido de cobre (CuHAsO_3) producía en ambientes húmedos una sustancia extremadamente tóxica. Esto es debido a que en ambientes húmedos crecía un hongo capaz de transformar los enlaces As-O en As-C dando trimetilarsina mediante un proceso de biometilación.

Aspectos generales de los compuestos organometálicos de los elementos del bloque d.

Los elementos del bloque d presentan algunas particularidades respecto a los elementos de los bloques s y p y se caracterizan por formar compuestos de coordinación, entre los cuales podemos considerar a los compuestos organometálicos. En este tema, consideraremos las características más generales de los compuestos organometálicos de los elementos del bloque d.

5.1 Características generales de los elementos del bloque d y sus compuestos

De forma general, los metales del bloque d, debido a la presencia de electrones en orbitales d de la capa de valencia, presentan algunas características diferentes a las de los bloques s y p:

- Pueden presentar diferentes estados de oxidación.
- Al bajar en un grupo se estabilizan estados de oxidación más elevados debido a que los orbitales 4d y 5d son más externos que los 3d.
- Al bajar en el grupo se forman enlaces más fuertes debido a que aumenta Z^* y el radio no aumenta mucho.
- Al avanzar en una serie, aumenta la carga nuclear de los elementos, los electrones en orbitales d se hacen más internos y los elementos son más electronegativos.
- Pueden formar numerosos compuestos de coordinación que presentan diferentes números de coordinación y geometrías.

Los compuestos organometálicos de los elementos del bloque d se consideran una categoría dentro de los compuestos de coordinación, aunque presentan algunas particularidades como:

- Tienden a situaciones de campo alto o spin bajo y a cumplir la llamada regla de los 18 electrones.
- Los enlaces M-C están polarizados ($M^{\delta+}-C^{\delta-}$) siendo más polares para los elementos del principio de las series y más covalentes para los elementos del final de las series.
- Pueden formar diferentes tipos de enlaces M-C incluyendo enlaces múltiples.

- Forman frecuentemente compuestos heterolépticos, es decir con ligandos de diferente naturaleza como por ejemplo $[\text{PtMe}_2(\text{PR}_3)_2]$.
- Presentan aplicaciones en catálisis homogénea.

5.2 Clasificación de los compuestos de coordinación

En los compuestos de coordinación formados por metales del bloque d, los orbitales vacíos del metal aceptan densidad electrónica de los orbitales llenos de los ligandos. Los ligandos son σ -*dadores*: $\text{M} \leftarrow \text{L}$.

Adicionalmente, si el metal y los ligandos disponen de orbitales de simetría adecuada, y los orbitales de los ligandos están llenos, éstos pueden actuar como ligandos π -*dadores*: $\text{M} \leftarrow \text{L}$.

Por otra parte, si el metal es rico en electrones, el metal puede ceder densidad electrónica a los orbitales vacíos de los ligandos. Se dice que se produce retrodonación y los ligandos son π -*aceptores*: $\text{M} \rightarrow \text{L}$. Esta situación es frecuente en los compuestos organometálicos.

Consideramos el diagrama de orbitales moleculares para un compuesto ML_6 octaédrico que se muestra en la figura 5.1.

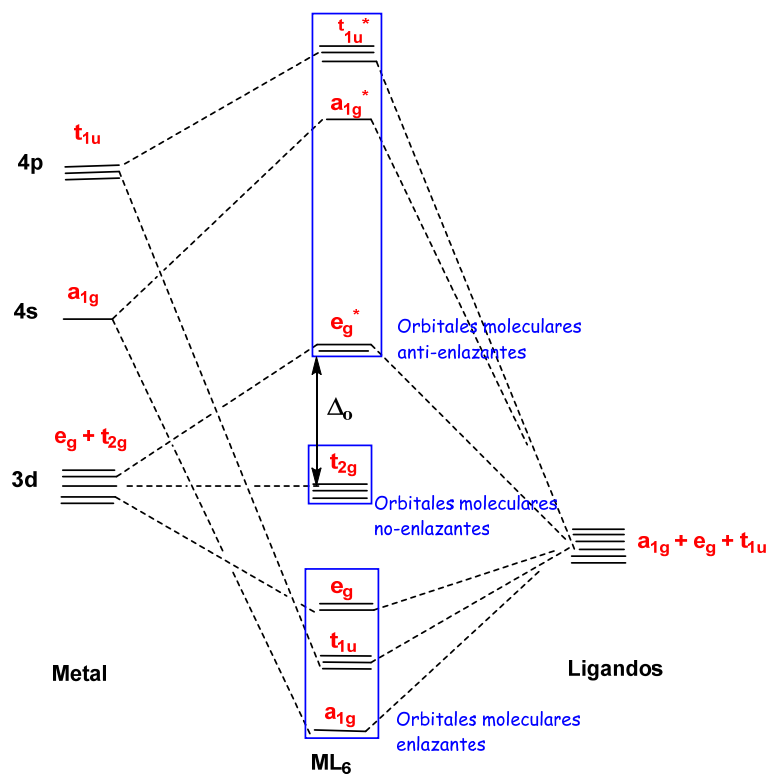


Figura 5.1.- Diagrama de orbitales moleculares para una molécula octaédrica ML_6 .

Podemos considerar 3 clases de compuestos:

Clase 1: Los compuestos son estables cuando poseen entre 12 y 22 electrones.

El desdoblamiento de Δ_o es pequeño (cationes de 1ª serie y ligandos del principio de la serie espectroquímica) por lo que la ocupación de los orbitales t_{2g} (no-enlazantes) y e_g (débilmente antienlazantes) no afecta a la estabilidad.

Clase 2: Los compuestos son estables si poseen entre 12 y 18 electrones.

El desdoblamiento de Δ_o es algo mayor (cationes de 2ª y 3ª serie con estados de oxidación mayores y ligandos del centro de la serie espectroquímica) por lo que la ocupación de los orbitales t_{2g} (no-enlazantes) no afecta a la estabilidad, pero los e_g (antienlazantes) no deben estar ocupados para que el compuesto sea estable.

Clase 3: Los compuestos son estables si poseen 18 electrones.

El desdoblamiento de Δ_o es elevado debido a que los orbitales t_{2g} llenos del metal pueden interactuar con orbitales atómicos vacantes de simetría π de los ligandos dando lugar a orbitales t_{2g} enlazantes de menor energía (y los correspondientes t_{2g} antienlazantes). Esta situación, característica de ligandos π -ácidos, se muestra en el diagrama de la figura 5.2. En este caso, es favorable ocupar los orbitales t_{2g} (enlazantes) y desfavorable ocupar los orbitales e_g^* (antienlazantes).

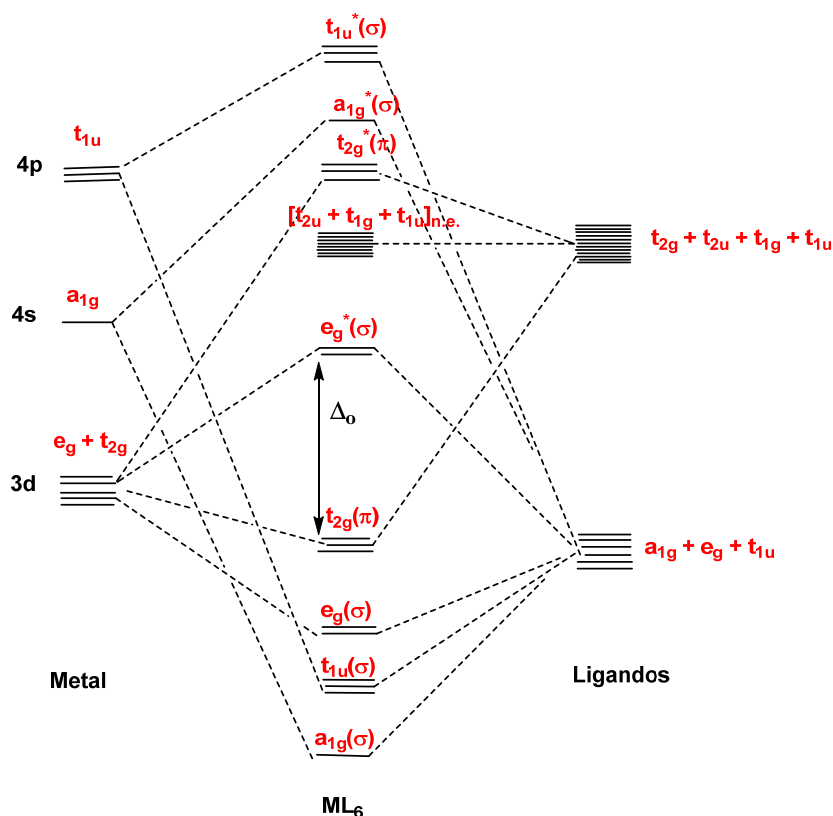


Figura 5.2.- Diagrama de orbitales moleculares para una molécula octaédrica ML_6 con ligandos π -ácidos.

La mayoría de los compuestos organometálicos de los elementos de transición pertenecen a la clase 3, poseen ligandos π -aceptores (o π -ácidos) como por ejemplo CO, PR_3 u olefinas y cumplen la regla de los 18 electrones.

5.3 Regla de los 18 electrones

La regla de los 18 electrones o regla del número atómico efectivo indica que los compuestos en los que el metal se rodea de 18 electrones son termodinámicamente estables. En estos compuestos el metal adquiere una configuración de gas noble en la que se ocupan todos los orbitales de valencia: $(n-1)d^{10} ns^2 np^6$.

Esta regla permite predecir la estabilidad de los compuestos organometálicos.

Recuento de electrones

Para considerar los electrones que rodean al metal, se puede utilizar el modelo iónico o el modelo covalente.

Modelo iónico:

Los ligandos neutros L ($L = \text{CO}, \text{PR}_3, \dots$) aportan 2 electrones y no modifican el estado de oxidación del metal.

Los ligandos aniónicos X^- ($X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{R}, \text{Ar}, \dots$) aportan 2 electrones y cada uno de estos ligandos aumenta en una unidad el estado de oxidación del metal.

Teniendo en cuenta los ligandos aniónicos y la carga del compuesto podemos deducir el estado de oxidación del metal, es decir, el estado de oxidación del metal será la carga que le quedaría si eliminamos los ligandos según el modelo iónico.

Modelo covalente:

Consideramos el metal en estado de oxidación 0 y los ligandos, tanto neutros como aniónicos o catiónicos, no modifican el estado de oxidación del metal.

Los ligandos neutros L ($L = \text{CO}, \text{PR}_3, \dots$) aportan 2 electrones.

Los ligandos X ($X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{R}, \text{Ar}, \dots$) se consideran neutros y aportan 1 electrón.

Para contabilizar los electrones que rodean al metal tenemos en cuenta la carga del compuesto, sumando un electrón por cada carga negativa o restando un electrón por cada carga positiva.

A continuación, se muestran algunos ejemplos:



Modelo iónico:

Mn^I: 6 electrones
H⁻: 2 electrones
5 CO: 5 x 2 electrones
18 electrones

Modelo covalente:

Mn⁰: 7 electrones
H: 1 electrón
5 CO: 5 x 2 electrones
18 electrones

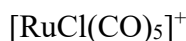


Modelo iónico:

V^{-I}: 6 electrones
6 CO: 6 x 2 electrones
18 electrones

Modelo covalente:

V⁰: 5 electrones
6 CO: 6 x 2 electrones
Carga negativa: 1 electrón
18 electrones



Modelo iónico:

Ru^{II}: 6 electrones
Cl⁻: 2 electrones
5 CO: 5 x 2 electrones
18 electrones

Modelo covalente:

Ru⁰: 8 electrones
Cl: 1 electrón
5 CO: 5 x 2 electrones
Carga positiva: -1 electrón
18 electrones

Utilizando el modelo covalente, el número de electrones que rodean al metal en un compuesto $[\text{MX}_a\text{L}_b]^{c+}$ se puede expresar como: n.e. = N+a+2b-c, siendo N el número del grupo al que pertenece el metal, es decir el número de electrones de valencia del metal.

El estado de oxidación del metal en un compuesto $[\text{MX}_a\text{L}_b]^{c+}$ será: e.o.= c+a.

Además, para saber el número de electrones que aportan algunos ligandos hay que introducir el concepto de **hapticidad**. La hapticidad se define como el número n de átomos contiguos del ligando enlazados al metal y se representa con la letra griega η y en superíndice el número n, es decir η^1 (monohapto), η^2 (dihapto), etc...

Para los ligandos carbocíclicos con su máxima hapticidad, en el modelo neutro consideramos que cada C aporta un electrón, y en el modelo iónico consideramos la correspondiente forma aromática según la regla de Hückel ($4n+2$ electrones), como se muestra en la tabla 5.1.

Tabla 5.1.- Contribución de los ligandos carbocíclicos con su máxima hapticidad al recuento de electrones.

Modelo covalente	η^5 - C ₅ H ₅ 5 electrones	η^6 - C ₆ H ₆ 6 electrones	η^7 - C ₇ H ₇ 7 electrones	η^8 - C ₈ H ₈ 8 electrones
Modelo iónico	η^5 - C ₅ H ₅ ⁻ 6 electrones	η^6 - C ₆ H ₆ 6 electrones	η^7 - C ₇ H ₇ ⁺ 6 electrones	η^8 - C ₈ H ₈ ²⁻ 10 electrones

En algunos compuestos organometálicos de metales del bloque d no es evidente el número de coordinación. Por ejemplo, si consideramos el ferroceno [Fe(η^5 -C₅H₅)₂] podríamos considerar que el número de coordinación es 2 ya que hay dos ligandos, o bien que es 10 ya que hay 10 carbonos unidos al hierro. El número de coordinación más habitualmente usado considera que cada par de electrones que ceden los ligandos al metal se contabiliza como una posición de coordinación, por lo tanto, para el ferroceno consideramos el número de coordinación 6 ya que se ceden 6 pares de electrones al metal. Cada grupo η^5 -ciclopentadienilo se considera un ligando L₂X que aporta 6 electrones como ligando monoaniónico en el modelo iónico, o bien 5 electrones como ligando neutro.

Para los compuestos [Cr(η^6 -C₆H₆)₂] y [Cr(η^6 -C₅H₅)(CO)₃] el número de coordinación también es 6, de manera que un ligando η^6 -C₆H₆ ocupa 3 posiciones de coordinación y equivale a 3 CO. En estos compuestos el ligando η^6 -C₆H₆ se considera un ligando neutro L₃ que aporta 3 pares de electrones al metal.

En la tabla 5.2 se muestran ejemplos para la aplicación de las fórmulas para deducir el número de electrones y el estado de oxidación del metal.

Tabla 5.2.- Ejemplos de recuento de electrones.

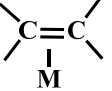

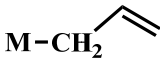

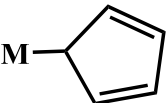




Compuesto	Clasificación [MX _a L _b] ^{c+}	Número de electrones n.e. = N+a+2b-c	Estado de oxidación del metal e.o.= c+a.
[MnH(CO) ₅]	[MXL ₅] ⁰	7+1+2x5+0 = 18	0+1 = +1
[V(CO) ₆] ⁻	[ML ₆] ⁻¹	5+0+2x6-(-1) = 18	-1+0 = -1
[RuCl(CO) ₅] ⁺	[MXL ₅] ⁺	8+1+2x5-1 = 18	+1+1 = +2
[Fe(η^5 -C ₅ H ₅) ₂]	[M(L ₂ X) ₂] ⁰ ≡ [MX ₂ L ₄] ⁰	8+2+2x4+0 = 18	0+2 = +2
[Cr(η^6 -C ₆ H ₆) ₂]	[M(L ₃) ₂] ⁰ ≡ [ML ₆] ⁰	6+2x6+0 = 18	0+0 = 0
[Cr(η^6 -C ₅ H ₅)(CO) ₃]	[ML ₃ L ₃] ⁰ ≡ [ML ₆] ⁰	6+2x6+0 = 18	0+0 = 0

En las tablas 5.3 y 5.4 se muestran las contribuciones de diferentes ligandos al recuento de electrones según el modelo covalente y el modelo iónico.

Algunos ligandos pueden actuar con diferentes hapticidades, por ejemplo, el ligando alilo puede actuar como mono-hapto (η^1) o como tri-hapto (η^3), o bien el ligando ciclopentadienilo puede actuar como mono-hapto (η^1), tri-hapto (η^3) o penta-hapto (η^5) aportando un número diferente de electrones. Por ejemplo, en el compuesto estable de fórmula $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]$ coexisten los ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ y $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ de modo que el compuesto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ cumple la regla de los 18 electrones.

Tabla 5.3.- Contribución de los ligandos terminales al recuento de electrones.

Ligandos terminales	Modelo covalente	Modelo iónico
Carbonilo M-CO	2	2
Amina M-NR₃	2	2
Isocianuro M-CNR	2	2
Fosfina M-PR₃	2	2
Haluro M-X	1	2
Hidruro M-H	1	2
Alquilo M-R	1	2
Arilo M-Ar	1	2
Acilo M-CO-R	1	2
Alcóxido M-OR	1	2

Carbeno (alquilideno) $M=CR_2$	2	4
η^2 - alqueno 	2	2
η^2 - alquino ^(a) $HC\equiv CH$ 	2	2
η^1 - alilo $M-CH_2$ 	1	2
η^3 - alilo 	3	4
η^1 -ciclopentadienil 	1	2
η^5 -ciclopentadienil 	5	6
η^6 -benceno 	6	6
η^7 -cicloheptatrienil 	7	6
η^8 -ciclooctatetraenil 	8	10

^(a) En ocasiones puede actuar como dador de 4 electrones.

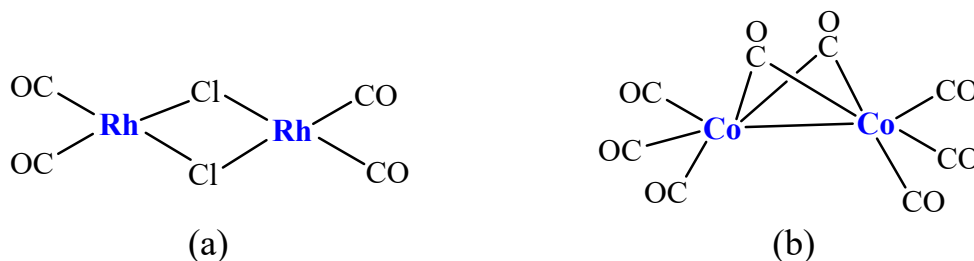
En cuanto a los ligandos puente entre dos metales, cabe destacar que algunos como los haluros o el grupo CH_2^{2-} disponen de suficientes pares de electrones para aportar 2 electrones a cada metal, mientras que el ligando CO únicamente aporta un electrón a cada metal.

En los compuestos di- o polinucleares, la formación de un enlace metal-metal aporta un electrón adicional en el recuento de electrones de cada uno de los metales.

Tabla 5.4.- Contribución de los ligandos puente al recuento de electrones.

Modelo covalente	Cl, Br, I 1 e ⁻ a un metal y 2 e ⁻ al otro metal	CH ₂ 1 e ⁻ a cada metal	CO 1 e ⁻ a cada metal
Modelo iónico	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ 2 e ⁻ a cada metal	CH ₂ ²⁻ 2 e ⁻ a cada metal	CO 1 e ⁻ a cada metal

En la figura 5.3 se muestran ejemplos de compuestos dinucleares. En el compuesto (a) cada Rh(I) de configuración d^8 se rodea de 16 electrones mientras que en el compuesto (b) cada cobalto se rodea de 18 electrones.



Modelo iónico:

Rh ^I :	8 electrones
2 Cl ⁻ :	2x2 electrones
2 CO:	2 x 2 electrones
<hr/>	
	16 electrones

Modelo neutro:

Co ⁰ :	9 electrones
3 CO terminales:	3x2 electrones
2 CO puente:	2 x 1 electrones
enlace M-M:	1 electrón
<hr/>	
	18 electrones

Figura 5.3.- Ejemplos de compuestos dinucleares.

Aplicabilidad de la regla de los 18 electrones y regla de los 16 electrones

En general, la regla de los 18 electrones se cumple para compuestos de geometría octaédrica, tetraédrica o bipirámide trigonal, especialmente con ligandos carbonilo.

En cambio, los compuestos plano-cuadrados d^8 - ML_4 , de acuerdo con el diagrama de orbitales moleculares para esta geometría, son estables cuando el metal se rodea de 16 electrones, de modo que no se ocupan los orbitales moleculares antienlazantes. Algunos ejemplos son $[Pt(CH_3)_2(PPh_3)_2]$ o $[Rh(CO)_2Cl_2]^-$. Esta es una situación general que frecuentemente se enuncia como **regla de los 16 electrones** que cumplen los compuestos plano-cuadrados d^8 - ML_4 .

De forma análoga, los compuestos organometálicos lineales de configuración d^{10} pueden ser estables con 14 electrones, como por ejemplo los compuestos $[AuCl(CO)]$ o $[Pt(PCy_3)_2]$.

Por otra parte, los metales del principio de las series del bloque d poseen pocos electrones de valencia y presentan mayor dificultad para alcanzar 18 electrones, formando compuestos organometálicos estables con menos de 18 electrones. Por ejemplo, $[W(CH_3)_6]$ es un compuesto estable que posee una coordinación prisma trigonal y 12 electrones.

En algunos casos, los efectos estéricos determinan que se estabilicen compuestos con menos de 18 electrones. Por ejemplo, $[Ni(PR_3)_3]$ (16 electrones) es más estable que $[Ni(PR_3)_4]$ (18 electrones) si R es voluminoso.

Caso aparte son los lantánidos y actínidos que poseen orbitales f y pueden rodearse de un mayor número de electrones, por ejemplo, en el compuesto $[U(\eta^5-C_5H_5)_4]$ el metal se rodea de 26 electrones. Sin embargo, debemos tener en cuenta que los elementos del bloque f forman compuestos organometálicos con mayor carácter iónico que los del bloque d, los cuales se comentarán en el tema 13.

6

Ligandos comunes en compuestos organometálicos: fosfinas, fosfitos e hidruros.

Estos ligandos se consideran en este tema ya que aparecen frecuentemente en compuestos organometálicos heterolépticos de los elementos del bloque d, además de los grupos orgánicos que forman los enlaces M-C.

6.1 Ligandos fosfina y fosfito

Los ligandos fosfina en los compuestos organometálicos actúan generalmente como ligandos espectadores que permanecen inalterados en las reacciones. Estos ligandos pueden influir en la solubilidad y en las propiedades electrónicas y estéricas de los complejos, o bien bloquear posiciones de coordinación.

De forma general, las fosfinas PR_3 pueden estabilizar diferentes estados de oxidación y números de coordinación de un metal y permiten modular las propiedades y reactividad de los compuestos, de forma que son ligandos interesantes en química organometálica y en procesos de catálisis.

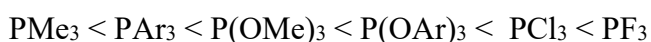
Las fosfinas son bases de Lewis y, además, son ligandos π -ácidos que estabilizan estados de oxidación bajos del metal.

El enlace M-P presenta dos componentes:

- Componente σ : $P \rightarrow M$
- Componente π : $P \leftarrow M$ (retrodonación)

La retrodonación se produce de un orbital d lleno del metal a un orbital vacante de la fosfina que puede ser un orbital d del P o bien un orbital σ^* de la fosfina.

El carácter π -ácido aumenta en el orden:



lo cual está de acuerdo con que sea el orbital σ^* el que participa en la retrodonación, ya que estará más accesible (menor energía) a medida que R es más electronegativo. Las dos componentes del enlace se muestran en la figura 6.1.

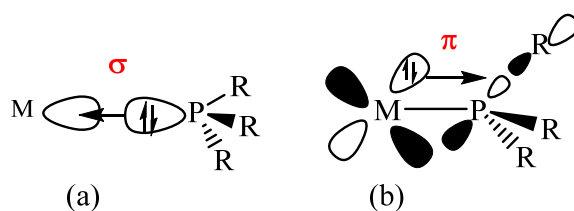


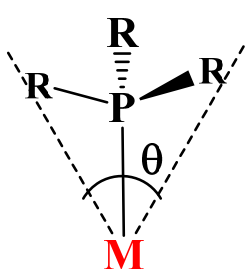
Figura 6.1.- Representación de las componentes σ (a) y π (b) del enlace metal-fosfina.

En las fosfinas al modificar R se modifican las propiedades electrónicas y las propiedades estéricas.

Las fosfinas voluminosas favorecen números de coordinación bajos, por ejemplo, el Pd(0) forma con la trifenilfosfina el complejo [Pd(PPh₃)₄] (N.C. = 4) y, en cambio, con una fosfina más voluminosa como la triciclohexilfosfina forma el complejo [Pd(PCy₃)₂] (N.C. = 2).

Los efectos estéricos de las fosfinas se pueden cuantificar mediante el ángulo cónico o ángulo de Tolman θ que es el ángulo del cono con vértice en el metal (a 2,28 Å del P) y que contenga todo el ligando. Estos ángulos fueron determinados en compuestos de níquel por C.A. Tolman en 1977 usando métodos rudimentarios,¹⁶ pero, posteriormente, y dada la importancia de este parámetro, se han usado métodos computacionales para obtener valores más precisos.¹⁷ En la tabla 6.1 se muestran los valores del ángulo de Tolman para diversas fosfinas y fosfitos.

Tabla 6.1.- Valores del ángulo de Tolman para diversas fosfinas.



R	θ (°)	R	θ (°)
H	87	O ^t Ph	130
F	101	Ph	145
OMe	107	ⁱ Pr	160
Me	118	^t Bu	182

Los fosfitos P(OR)₃ también son ligandos frecuentemente utilizados en química organometálica. Son más π -ácidos que las fosfinas debido a que el O es atrayente de electrones.

En la tabla 6.2 se indican las constantes de disociación K_d de un ligando L del compuesto [NiL₄] en benceno, a 25°C excepto en los casos en que otra temperatura aparece indicada. De forma general, K_d aumenta al aumentar el tamaño del ligando, sin embargo, también influyen los factores electrónicos. Por ejemplo, el compuesto con el ligando P^tMePh₂ presenta una K_d mayor que el análogo con P(O-*o*-C₆H₄CH₃)₃ a pesar que el ángulo cónico de la metildifenilfosfina es menor, debido a que el enlace Ni-P es más fuerte para el ligando tris(*orto*-tolil)fosfito.

Tabla 6.2.- Constantes de disociación de un ligando L del correspondiente compuesto [NiL₄] y ángulo de Tolman θ del ligando L.

L	K _d (M)	θ (°)
P(OEt) ₃	< 10 ⁻¹⁰ (70°C)	109
PMe ₃	< 10 ⁻⁹ (70°C)	118
P(O-p-C ₆ H ₄ Cl) ₃	2 x 10 ⁻¹⁰	128
P(O-p-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	6 x 10 ⁻¹⁰	128
P(O- ⁱ Pr) ₃	2,7 x 10 ⁻⁵	130
PEt ₃	1,2 x 10 ⁻⁵	132
P(O-o-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	4 x 10 ⁻²	141
PMePh ₂	5 x 10 ⁻²	136
PPh ₃	Elevada	145
P(ⁱ Pr) ₃	Elevada	160
PBz ₃	Elevada	165
PCy ₃	Elevada	170
P(^t Bu) ₃	Elevada	182
P(o-C ₆ H ₄ CH ₃) ₃	Elevada	194
P(mesityl) ₃	Elevada	212

Por otra parte, las difosfinas pueden actuar como ligandos bidentados, lo cual dificulta la descoordinación debido al efecto quelato. Generalmente, la estructura de la difosfina favorece la coordinación de tipo *cis*, pero dependiendo de su estructura puede dar lugar a coordinación *trans*, o bien actuar como ligando puente entre dos centros metálicos. En la figura 6.2 se muestran ejemplos de las formas de coordinación de las fosfinas bidentadas.

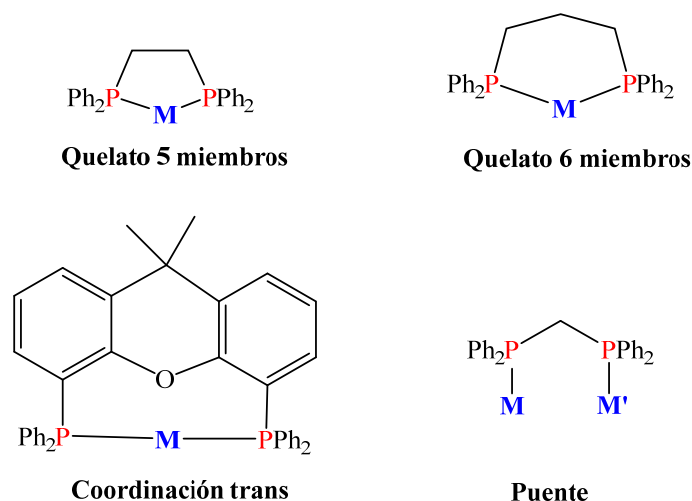


Figura 6.2.- Formas de coordinación de fosfinas bidentadas.

6.2 Ligandos hidruro

El ligando hidruro presenta interés en química organometálica ya que los enlaces M-H pueden dar lugar a inserción de compuestos insaturados (CO, olefinas) para formar enlaces M-C. Los compuestos con ligando hidruro participan en procesos catalíticos.

El compuesto $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$ se describió en 1931, es una especie estable de 18 electrones. Posteriormente, se describieron muchos otros compuestos con ligando hidruro como, por ejemplo, el compuesto $[\text{ReH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ de 18 electrones que se muestra en la figura 6.3. El ligando hidruro es un ligando aniónico que aporta 2 electrones (modelo iónico).



Figura 6.3.- Compuestos con ligando hidruro.

Los compuestos con ligando hidruro se pueden caracterizar por RMN de ^1H ya que los hidruros presentan señales en la zona de 0 a -60 ppm, o bien, mediante los espectros IR que presentan bandas de tensión $\nu(\text{M-H})$ en la zona $2200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

Por otra parte, se denominan *hidruros no-clásicos* a los compuestos que contienen a la molécula H₂ como ligando. Es un ligando neutro que cede 2 electrones del orbital molecular σ para dar un enlace de tres centros y dos electrones. Además, existe retrodonación de los orbitales llenos del metal al σ^* del H₂. En la figura 6.4 se muestran las dos componentes del enlace.

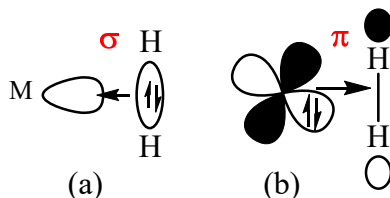


Figura 6.4.- Representación de las componentes σ (a) y π (b) del enlace metal-H₂.

Si el metal es rico en electrones y da lugar a mayor retrodonación, se rompe el enlace H-H y se forma un dihidruro según el proceso que se muestra en la figura 6.5.

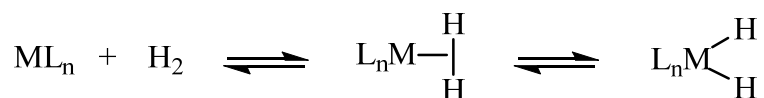


Figura 6.5.- Equilibrio entre hidruro no-clásico y dihidruro.

Por ejemplo, el hierro y el osmio, que están en el mismo grupo, forman compuestos diferentes, ambos de 18 electrones [Fe(H₂)H₂(PR₃)₃] y [OsH₄(PR₃)₃], de forma que el compuesto de hierro contiene un ligando σ -(H₂), y el de osmio no. El osmio dispone de orbitales 5d más externos que los 3d del hierro por lo que da lugar a mayor retrodonación y no se estabiliza el ligando σ -(H₂).

Los compuestos con un ligando σ -(H₂) presentan una banda ν (H-H) en el IR en la zona 2900-2300 cm⁻¹, y una señal ancha en el RMN de ¹H entre 0 y -10 ppm.

Para diferenciar inequívocamente un ligando σ -(H₂) de un ligando hidruro clásico, se utiliza la molécula monodeuterada H-D y se determina la constante de acoplamiento J(H-D) que da lugar a valores diferentes.

Tabla 6.3.- Valores esperados para J(H-D).

Molécula	H-D	$M \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ D \end{array}$	$M \begin{array}{c} H \\ \\ D \end{array}$
J(H-D) (Hz)	43,2	~1	20-34

Compuestos con ligandos carbonilo. Compuestos con ligandos nitrosilo.

El ligando carbonilo forma diversos tipos de compuestos organometálicos que cumplen la regla de los 18 electrones en los que el ligando carbonilo se comporta como un ligando π -ácido. El ligando nitrosilo presenta interés por su similitud con el ligando carbonilo.

7.1 Compuestos mononucleares con ligando carbonilo

Se conocen compuestos neutros como $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ que cumplen la regla de los 18 electrones. Son compuestos moleculares, volátiles, tóxicos y solubles en disolventes orgánicos.

También se conoce el compuesto $[\text{V}(\text{CO})_6]$, el cual fácilmente se reduce a $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ de 18 electrones.

Se pueden obtener mediante la reacción del metal finamente dividido con CO:



La reacción se produce a 25°C y 1 atmósfera. Se utiliza para la purificación del Ni por el método Mond.



Esta reacción requiere condiciones más drásticas (150°C y 100 atmósferas).

También se puede partir de una sal del metal (cloruro, carbonato, acetato) que reacciona con CO en presencia de un reductor, como puede ser un metal como Na, Mg o Al, H₂ o incluso el propio CO. Por ejemplo, la reacción siguiente ocurre a 300 bar y 140°C.



Enlace en los carbonilos metálicos

En 1935, Linus Pauling describió el enlace mediante dos formas de resonancia, de modo que el orden de enlace M-C está entre 1 y 2, y el orden de enlace C-O está entre 2 y 3.

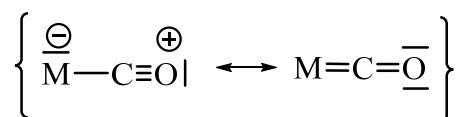


Figura 7.1.- Formas de resonancia para el enlace M-CO.

Si consideramos el modelo de orbitales moleculares para la molécula de CO que se muestra en la figura 7.2, los orbitales frontera son $3\sigma^*$ que es el orbital lleno de mayor energía (HOMO) y $2\pi^*$ que es el orbital vacío de menor energía (LUMO).

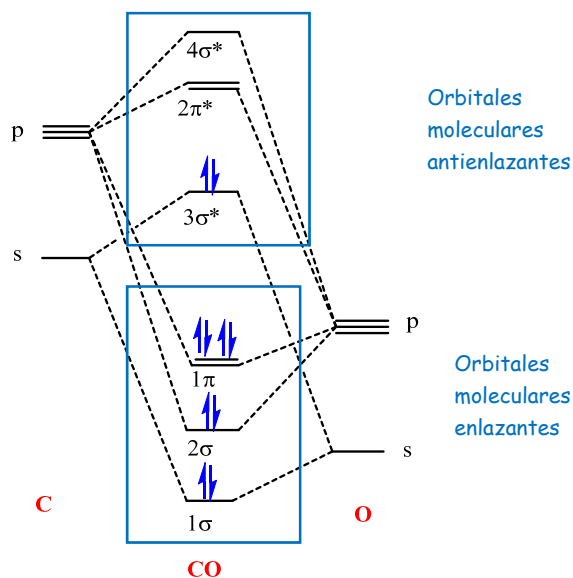


Figura 7.2.- Diagrama de orbitales moleculares para una molécula de CO.

En principio, podemos considerar las siguientes interacciones entre el metal y el ligando CO:

CO ($3\sigma^*$) \rightarrow M (σ) Interacción σ en la que el ligando actúa como σ -dador

M (π) \rightarrow CO ($2\pi^*$) Interacción π en la que el ligando actúa como π -aceptor

Es decir, que el ligando CO actúa como ligando σ -dador y π -aceptor. La interacción en la que el ligando actúa como π -aceptor se denomina retrodonación y produce que el enlace M-C se refuerce mientras que el enlace C-O se debilita. Esto último se puede observar en los espectros vibracionales ya que la frecuencia de vibración $\nu(\text{CO})$ decrece a medida que aumenta la retrodonación.

Espectros vibracionales de los carbonilos metálicos

En la tabla 7.1 se indican los valores de $\nu(\text{CO})$ para algunos compuestos metálicos con ligandos carbonilo. Como referencia, la banda de $\nu(\text{CO})$ libre aparece a 2143 cm^{-1} .

- Para compuestos tetraédricos de 18 electrones, la retrodonación aumenta al aumentar la carga negativa sobre el metal, y se observa que $\nu(\text{CO})$ decrece.
- De forma similar, para compuestos octaédricos de 18 electrones, la retrodonación aumenta al aumentar la carga negativa sobre el metal, y se observa que $\nu(\text{CO})$ decrece.

Tabla 7.1.- Frecuencias de vibración $\nu(\text{CO})$ en carbonilos metálicos.

Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	2060	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860

La retrodonación hacia los ligandos CO también depende de los restantes ligandos. Por ejemplo, para los compuestos de tipo *fac*- $[\text{MoL}_3(\text{CO})_3]$ se observan dos bandas activas en IR en la zona de $\nu(\text{CO})$. Los ligandos L compiten por la retrodonación, es decir, cuanto menos π -ácido sea L, habrá mayor retrodonación hacia el CO, y, por tanto, valores menores de $\nu(\text{CO})$, como se observa en la tabla 7.2.

Tabla 7.2.- Frecuencias de vibración $\nu(\text{CO})$ en compuestos *fac*- $[\text{ML}_3(\text{CO})_3]$.

Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3]$	2090, 2055
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})_3]$	1934, 1835
<i>fac</i> - $[\text{Mo}(\text{py})_3(\text{CO})_3]$	1888, 1746

De forma análoga, en los compuestos tetraédricos $[\text{NiL}(\text{CO})_3]$, la banda $\nu(\text{CO})$ se desplaza a frecuencias menores cuanto menor carácter π -ácido tenga la fosfina. De esta forma, se puede deducir el carácter π -ácido de la fosfina.

Para los compuestos indicados en la tabla 7.3 el carácter π -ácido decrece en el orden:

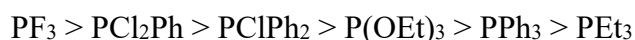


Tabla 7.3.- Frecuencias de vibración $\nu(\text{CO})$ en compuestos $[\text{NiL}(\text{CO})_3]$.

Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
$[\text{Ni}(\text{PEt}_3)(\text{CO})_3]$	2061
$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]$	2068
$[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}(\text{CO})_3]$	2076
$[\text{Ni}(\text{PClPh}_2)(\text{CO})_3]$	2080
$[\text{Ni}(\text{PCl}_2\text{Ph})(\text{CO})_3]$	2092
$[\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{CO})_3]$	2110

Además de actuar como un ligando monodentado terminal, el CO puede actuar como ligando puente entre dos (μ_2 -CO) o tres (μ_3 -CO) metales en compuestos polinucleares. Los espectros vibracionales son útiles para determinar el modo de enlace del ligando CO ya que las vibraciones de tensión $\nu(\text{CO})$ aparecen en diferentes zonas como se muestra en la tabla 7.4.

Tabla 7.4.- Frecuencias de vibración $\nu(\text{CO})$ para los diferentes modos de coordinación del ligando CO.

	Libre	Terminal	Puente μ_2	Puente μ_3
$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	2143	2120-1850	1850-1750	1730-1620

7.2 Compuestos di- y poli-nucleares con ligando carbonilo

En los grupos 7 o 9 de la tabla periódica, los metales poseen un número impar de electrones:

El fragmento $\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}$ de 17 electrones para cumplir la regla de los 18 electrones puede:

- Reducirse a $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$
- Adicionar un ligando para formar $[\text{MnH}(\text{CO})_5]$ o $[\text{MnX}(\text{CO})_5]$
- Formar un compuesto dinuclear con enlace metal-metal: $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$

El fragmento $\{\text{Co}(\text{CO})_4\}$ de 17 electrones también forma una especie dinuclear $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. En disolución existe un equilibrio entre un isómero que únicamente posee carbonilos terminales, y una forma que posee carbonilos terminales y puentes. En ambas formas, que se muestran en la figura 7.3, cada cobalto se rodea de 18 electrones. Los espectros vibracionales permiten diferenciar si hay o no carbonilos puentes.

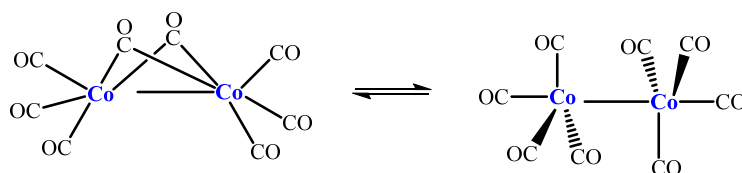


Figura 7.3.- Isómeros del compuesto $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Por otra parte, los metales de la segunda y tercera serie poseen mayor tendencia a formar especies de mayor nuclearidad (clústers) como $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ o $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ en los que cada

metal cumple la regla de los 18 electrones. Además, presentan ligandos CO puente menos frecuentemente que los compuestos de metales de la primera serie.

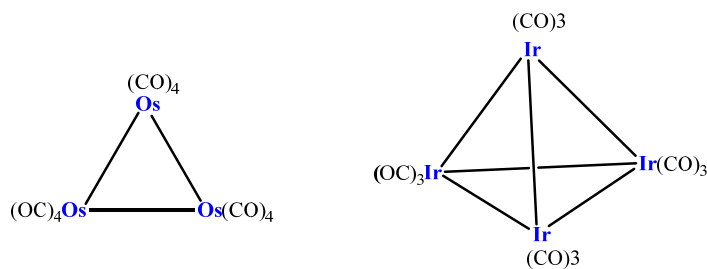
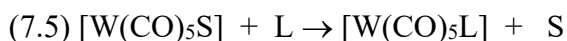
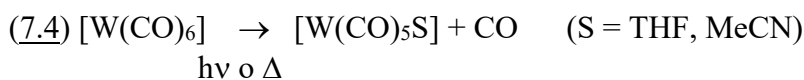


Figura 7.4.- Estructuras de los compuestos $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

7.3 Reacciones de sustitución en compuestos con ligando carbonilo

El ligando CO se puede sustituir térmica o fotoquímicamente por otros ligandos (base de Lewis, olefinas, arenos). Generalmente, no se llegan a sustituir todos los ligandos carbonilo.

Las reacciones de sustitución para el compuesto $[\text{W}(\text{CO})_6]$ en disolventes dadores se aceleran mediante la acción de la luz o por la acción del calor para dar compuestos de tipo $[\text{W}(\text{CO})_5\text{S}]$, en los cuales el disolvente coordinado S se sustituye fácilmente por otros ligandos L para formar compuestos $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$.



La obtención de los isómeros *cis* y *trans* de los compuestos de tipo $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ se consigue irradiando a diferentes frecuencias el correspondiente compuesto $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$.

Los compuestos de tipo $[\text{W}(\text{CO})_5\text{L}]$ pertenecen al grupo puntual C_{4v} , y los orbitales d se desdoblan como se muestra en la figura 7.5. Si irradiamos a la frecuencia ν_1 , colocamos electrones en el orbital σ_z^* y se labiliza el enlace *trans* a M-L, por lo que se obtiene el compuesto *trans*- $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$. Si irradiamos a la frecuencia ν_2 , colocamos electrones en el orbital σ_{xy}^* y se labilizan los enlaces *cis* a M-L, por lo que se obtiene el compuesto *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2]$.

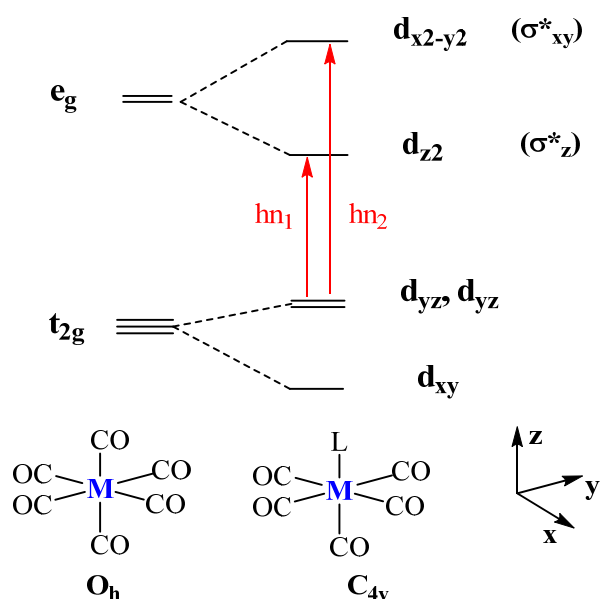
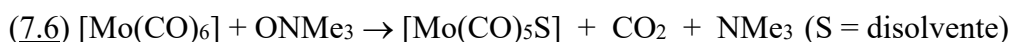


Figura 7.5.- Obtención de los compuestos *cis* y *trans*- $[W(CO)_4L_2]$.

Otra forma de abstraer el ligando carbonilo es usando óxido de trimetilamina, que se comporta como un nucleófilo que ataca al ligando CO dando lugar a la reacción:



7.4 Compuestos con ligando nitrosilo

A diferencia de las fosfinas y otros ligandos, el NO puede sustituir a todos los ligandos CO de un compuesto. Por ejemplo:



Los compuestos $[W(CO)_6]$ y $[W(NO)_4]$ (con NO lineal) son isoelectrónicos (18 electrones) ya que, como se comenta más adelante, el NO lineal se considera como ligando neutro dador de 3 electrones.

El ligando NO puede actuar como ligando lineal (forma más habitual) o como ligando angular, aportando diferente número de electrones al metal.

Para el NO lineal, en la forma iónica consideramos el catión NO^+ , isoelectrónico con CO, y dador de 2 electrones. El NO^+ es σ -dador y es mejor π -aceptor que el CO. Para el NO angular, en la forma iónica consideramos el anión NO^- , especie de 12 electrones, que actúa como dador de 2 electrones, de forma que el N dispone de un par solitario de electrones y el ángulo M-N-O decrece.

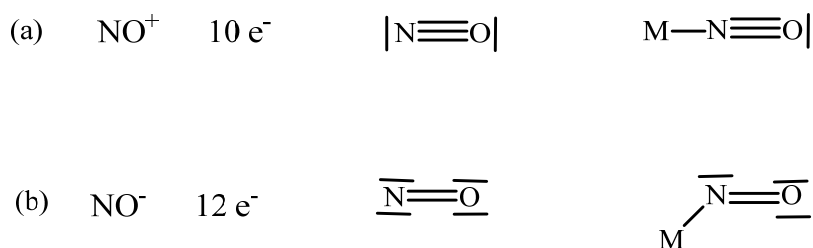


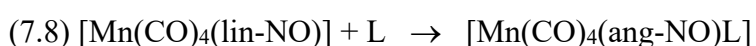
Figura 7.6.- Posibles estructuras de Lewis para el ligando NO^+ lineal (a) y el ligando NO^- angular (b).

La frecuencia de vibración $\nu(\text{NO})$ en el NO lineal se corresponde con un enlace triple, y es por tanto mayor que para el ligando angular, para el cual se corresponde con un enlace doble.

Tabla 7.5.- Modos de coordinación del ligando NO.

	NO lineal	NO angular
Modelo iónico	$\text{NO}^+, 2e^-$	$\text{NO}^-, 2e^-$
Modelo covalente	$\text{NO}, 3e^-$	$\text{NO}, 1e^-$
$\nu(\text{NO}), \text{cm}^{-1}$	2000-1600 cm^{-1}	1725-1525 cm^{-1}

Como se muestra en la tabla 7.5, en el modelo covalente se considera que NO lineal aporta 3 electrones y NO angular aporta 1 electrón. Por ello, al pasar de NO lineal a NO angular se crea una posición de coordinación vacante en la que se puede coordinar un nuevo ligando, por ejemplo, en la reacción:



El compuesto de Mn de 18 electrones puede coordinar un nuevo ligando L y seguir siendo una especie estable de 18 electrones, gracias a que el ligando NO cambia de lineal a angular.

Este tipo de ligandos que generan cambios en la esfera de coordinación del metal mediante reordenación se denominan ligandos no-inocentes.

8

Compuestos de elementos del bloque d con enlaces $\sigma(\text{M-C})$

En este tema, trataremos aquellos ligandos mono-hapto (η^1) que forman únicamente enlaces $\sigma(\text{M-C})$ como son los ligandos alquilo y arilo. Para los ligandos arilo, vinilo o alqunilo, la retrodonación es posible, pero, en general, no es observable en datos cristalográficos o espectroscópicos por lo que la consideramos insignificante.

Entre los posibles métodos de preparación de compuestos con enlace $\sigma(\text{M-C})$ trataremos con detalle la reacción de adición oxidante y la reacción de inserción, ya que estas reacciones y sus inversas, eliminación reductora y desinserción, son etapas elementales frecuentes en los procesos catalíticos.

8.1 Estabilidad de los compuestos con enlaces $\sigma(\text{M-C})$

Los compuestos de metales de transición con grupos alquilo o arilo se empezaron a desarrollar a partir de 1950 ya que inicialmente, se pensaba que los enlaces M-C eran más débiles para metales de transición que para elementos normales.

Sin embargo, como se muestra en la tabla 8.1, se ha podido comprobar que las constantes de fuerza k correspondientes a los enlaces M-C son similares para compuestos de tipo $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ en los que M es Sn (bloque p) o Ti (bloque d).

Tabla 8.1.- Comparación de las constantes de fuerza para enlaces M-C en compuestos $\text{M}(\text{CH}_3)_4$.

M	Sn	Pb	Ti
$k(\text{M-C}) (\text{Ncm}^{-1})$	2,25	1,90	2,28

El enlace Ti-C es incluso más fuerte que el enlace Pb-C, sin embargo, TiMe_4 descompone a -40°C y PbMe_4 descompone a 200°C . Además, no se ha conseguido preparar el compuesto TiEt_4 , mientras que PbEt_4 es estable por debajo de 100°C .

La dificultad para obtener compuestos homolépticos, es decir que contienen un único tipo de ligando, de metales de transición con ligandos alquilo no se debe a la baja estabilidad termodinámica sino a su elevada labilidad, ya que la presencia de orbitales d vacantes permite mecanismos de descomposición. Por este motivo, la presencia de ligandos que bloquean las posiciones vacantes da lugar a compuestos heterolépticos más estables, en los que estos ligandos adicionales actúan como ligandos estabilizadores. Por ejemplo, el

compuesto $[\text{TiMe}_4(\text{bipy})]$ (bipy = biperidina) es más estable que el compuesto TiMe_4 . Las fosfinas también actúan frecuentemente como ligandos estabilizadores, por ejemplo en el compuesto $[\text{PtCl}(\text{Et})(\text{PEt}_3)_2]$.

Por otra parte, es destacable que un producto natural como la vitamina B₁₂ contiene un enlace Co-Me estable. D. Hodgkin determinó la estructura por lo cual obtuvo el Premio Nobel en 1964.¹⁴

Además del efecto de los ligandos estabilizadores, hay otros efectos en la estabilidad de estos compuestos:

- Para los metales del bloque d, a diferencia de lo que ocurre para metales de los bloques s y p, la energía de los enlaces $\sigma(\text{M}-\text{C})$ aumenta al bajar en un grupo debido a que los orbitales d son más externos y aumenta la covalencia de los enlaces. Por ejemplo, la energía de enlace M-C aumenta de Mn-CH₃ (150 kJ/mol) a Re-CH₃ (220 kJ/mol), o bien de Ti-CH₂R (170 kJ/mol) a Zr-CH₂R (220 kJ/mol).
- Por otra parte, se ha observado que los sustituyentes electronegativos en el grupo orgánico aumentan la fuerza del enlace M-C. Por ejemplo, $[\text{Co}(\text{CF}_3)(\text{CO})_4]$ es más estable que $[\text{Co}(\text{CH}_3)(\text{CO})_4]$, o $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ es más estable que $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$.
- Los efectos estéricos creados por sustituyentes voluminosos también contribuyen a aumentar la estabilidad del compuesto. Por ejemplo, en un compuesto plano-cuadrado, los ligandos arilo se colocan perpendiculares al plano de la molécula de modo que la presencia de sustituyentes en *orto* bloquea las posiciones axiales aumentando así la estabilidad del compuesto.

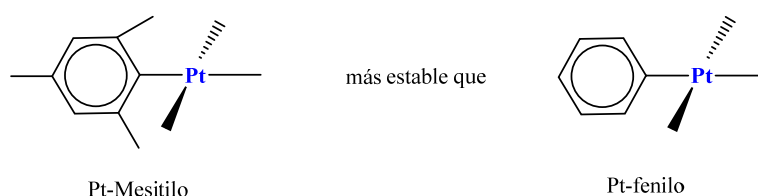


Figura 8.1.- Efectos estéricos en la estabilidad de compuestos con ligando arilo.

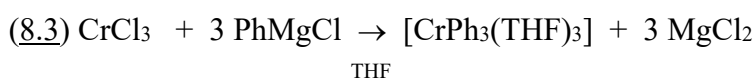
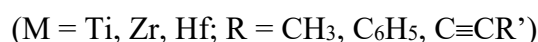
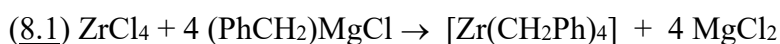
- Los compuestos en los cuales el ligando alquilo no contiene átomos de hidrógeno en β son más estables que aquellos que los contienen debido a que la β -eliminación es un mecanismo de descomposición de los alquilo metálicos como se comentará en la sección 8.3.

8.2 Métodos de obtención

Los compuestos con enlace $\sigma(\text{M}-\text{C})$ se pueden obtener por diversos métodos:

Reacciones de metátesis entre un haluro metálico y un reactivo organometálico.

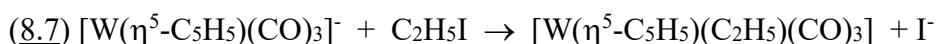
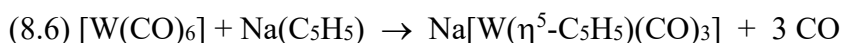
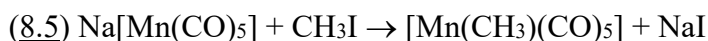
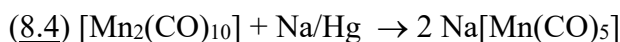
Los reactivos más utilizados son los organolíticos y los magnesianos, aunque también pueden usarse reactivos de Al, Zn, Hg o Sn. Estas reacciones se conocen también como reacciones de transmetalación no-redox y consisten en un ataque nucleófilo del grupo orgánico al metal.



THF

Alquilación de carbonilatos metálicos con haluros orgánicos.

A partir de carbonilos metálicos se generan los carbonilatos metálicos que actúan como nucleófilos frente a los haluros orgánicos.



Reacción de adición oxidante

La reacción de adición oxidante es una reacción de un compuesto metálico con un reactivo A-B que produce un aumento del estado de oxidación del metal en dos unidades y un aumento del número de coordinación en dos unidades. Tal como se muestra en la figura 8.2, la reacción inversa es la eliminación reductora.¹⁸

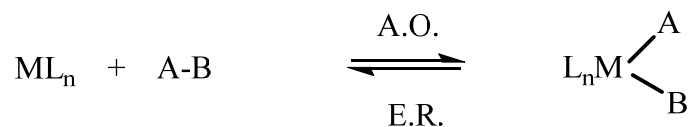


Figura 8.2.- Esquema de las reacciones de adición oxidante (A.O.) y eliminación reductora (E.R.).

La posición del equilibrio depende de la estabilidad relativa de los dos estados de oxidación de M y del balance de las energías de enlace A-B frente a M-A y M-B.

Las reacciones de adición oxidante son comunes para compuestos de metales con configuración d^8 y geometría plano-cuadrada como el compuesto de Ir(I) que se muestra en la figura 8.3.

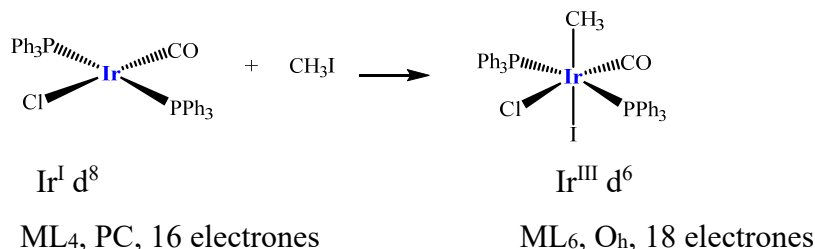


Figura 8.3.- Reacción de adición oxidante de ioduro de metilo a un compuesto de iridio(I).

La reacción de adición oxidante puede ocurrir por diferentes mecanismos: ataque nucleófilo, mecanismo concertado o mecanismo radicalario.

El ataque nucleófilo (mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$) se produce para sustratos AB polares como los haluros de alquilo o los alcoholes y da lugar a adición en *trans*. El metal, rico en electrones, ataca al fragmento menos electronegativo del sustrato.

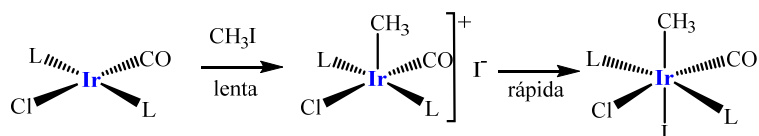


Figura 8.4.- Ejemplo de reacción de adición oxidante mediante mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$.

La adición de sustratos con enlaces poco polares como H-H o C-H se produce por un mecanismo concertado con un estado de transición de tres centros, que da lugar a adición en *cis*, aunque puede haber una posterior isomerización.

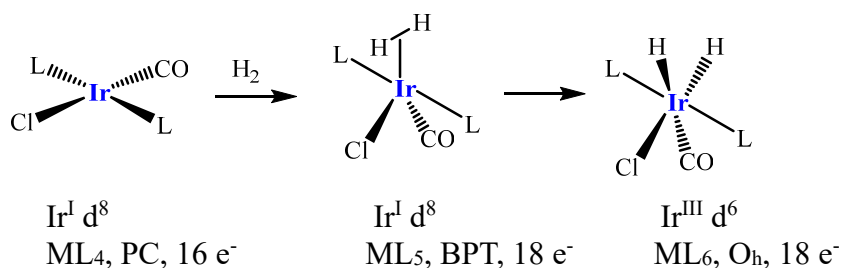


Figura 8.5.- Ejemplo de reacción de adición oxidante mediante mecanismo concertado.

A continuación, se indican ejemplos típicos de reacciones de adición oxidante clasificadas según la configuración y geometría del metal. La adición oxidante requiere que el compuesto metálico de partida sea insaturado electrónica y coordinativamente, procesos (a) y (b), o bien pueda generar una especie de ese tipo por disociación de ligandos dadores, procesos (c) y (d).

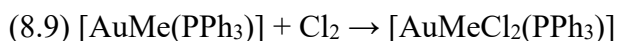
(a) ML_4 Plano cuadrado $d^8 \rightarrow ML_6$ Octaédrico d^6

Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) \rightarrow Rh(III), Ir(III), Pd(IV), Pt(IV)



(b) ML_2 Lineal $d^{10} \rightarrow ML_4$ Plano cuadrado d^8

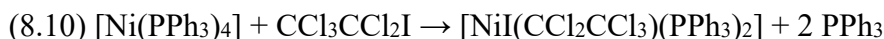
Au(I) \rightarrow Au(III)



(c) ML_4 tetraédrico o ML_3 plano triangular $d^{10} \rightarrow ML_4$ Plano cuadrado d^8

Ni(0), Pd(0), Pt(0) \rightarrow Ni(II), Pd(II), Pt(II)

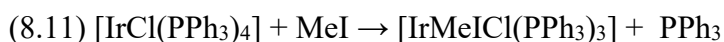
En estos casos, se descoordinan ligandos para formar especies estables d^8 - ML_4 de 16 electrones, por lo que no se observa el aumento del número de coordinación en dos unidades.



(d) ML_5 Bipirámide trigonal $d^8 \rightarrow ML_6$ Octaédrico d^6

Co(I), Rh(I), Ir(I) \rightarrow Co(III), Rh(III), Ir(III)

En este caso, se descoordina un ligando para formar especies estables d^6 - ML_6 de 18 electrones, por lo que no se observa el aumento del número de coordinación en dos unidades.



Todos los procesos comentados hasta ahora son procesos de adición oxidante intermolecular. En algunos casos, la adición oxidante es intramolecular, es decir el enlace que se adiciona al metal forma parte de un ligando previamente coordinado al metal, generalmente a través de un átomo de nitrógeno o de fósforo. En la figura 8.6 se muestra un ejemplo de este tipo de reacción.

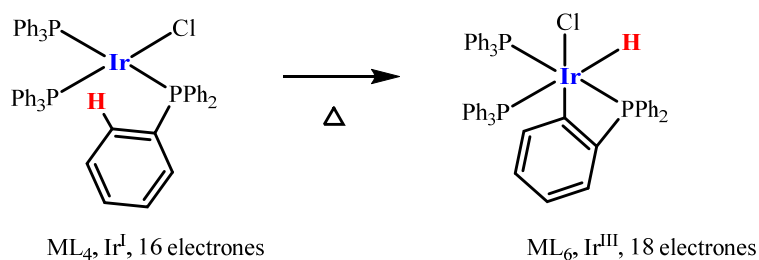


Figura 8.6.- Ejemplo de reacción de adición oxidante intramolecular.

Los procesos intramoleculares facilitan la activación de enlaces fuertes como C-H o C-F y producen compuestos ciclometalados, siendo más favorable la formación de ciclos de 5 o 6 átomos.

La adición oxidante intermolecular de enlaces C-H está poco favorecida pero se puede llevar a cabo en determinadas condiciones para compuestos con metales ricos en electrones como el ejemplo que se muestra en la figura 8.7.

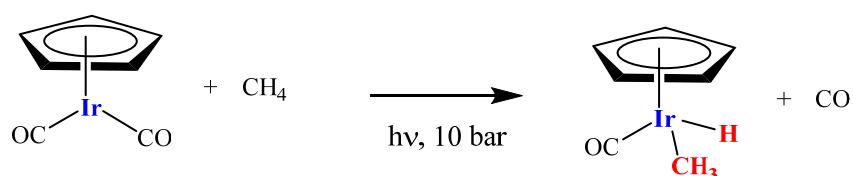


Figura 8.7.- Ejemplo de reacción de adición oxidante intermolecular de enlaces C-H.

La inversa de la adición oxidante es **la eliminación reductora** en la cual el estado de oxidación del metal se reduce en dos unidades. La reacción de eliminación reductora está favorecida cuando se forman enlaces fuertes como C-C o C-H. Por el principio de micro-reversibilidad, las reacciones de adición oxidante y de eliminación reductora ocurren por el mismo mecanismo en un sentido o en el inverso. Así, la eliminación reductora en la que se forman enlaces no-polares ocurre por un mecanismo concertado con un estado de transición de tres centros.

La eliminación reductora suele ser la última etapa en los procesos catalíticos, como, por ejemplo, en procesos de acoplamiento C-C como el que se muestra en la figura 8.8.

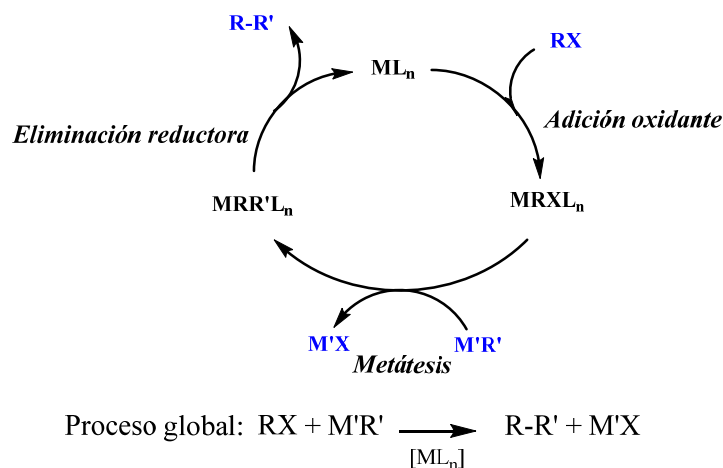


Figura 8.8.- Esquema de las etapas implicadas en un proceso catalítico de acoplamiento.

Reacciones de inserción

Podemos diferenciar entre inserción (1,1) en las que, al producirse la inserción en el enlace M-X (X = H o R), M y X quedan unidos al mismo átomo e inserción (1,2) en las que M y X se unen a átomos adyacentes. Por lo tanto, la inserción (1,1) ocurre para los ligandos η^1 como CO y la inserción (1,2) para ligandos η^2 como los alquenos.

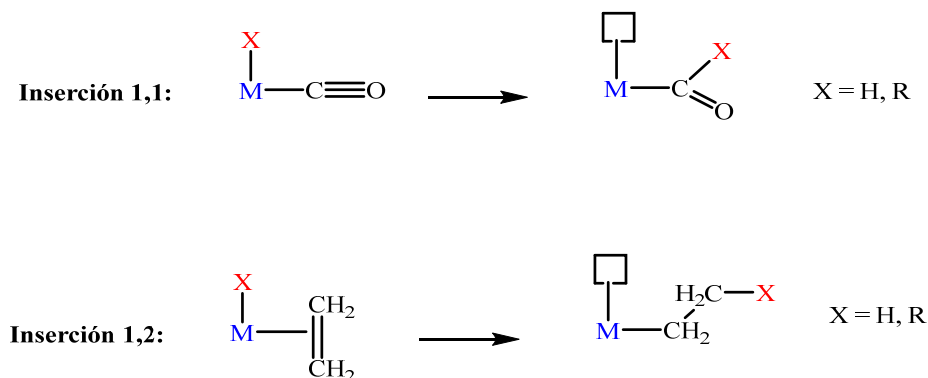


Figura 8.9.- Esquema de las reacciones de inserción.

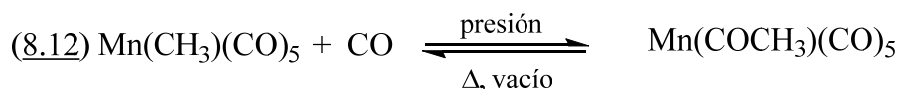
En ambos casos, al producirse la inserción se genera una vacante.

La inserción de CO es más favorable en enlaces M-C que en enlaces M-H. En cambio, la inserción de alquenos está más favorecida en enlaces M-H que en enlaces M-C.

Los procesos de inserción se consideran reversibles, aunque termodinámicamente cada proceso en particular estará más favorecido en el sentido de la inserción o en el sentido inverso de la extrusión.

Inserción de CO:

Se ha estudiado la reacción de inserción de CO en el enlace Mn-Me:



Los ensayos realizados con ^{13}CO indican que se produce una inserción intramolecular de CO previamente coordinado dando lugar a una posición vacante, lo cual permite la coordinación del ^{13}CO .

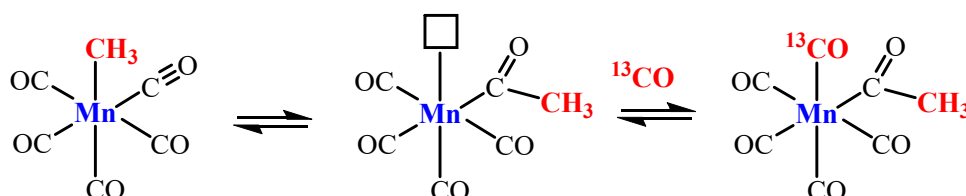


Figura 8.10.- Mecanismo para el proceso de inserción de CO en el enlace M-C.

Además, como se muestra en la figura 8.10, se ha comprobado que es el ligando metilo el que migra al CO coordinado en *cis* mediante un ataque nucleófilo, por lo que estas reacciones se conocen también como reacciones de inserción migratoria. Se ha comprobado que en presencia de ácidos de Lewis (AlCl_3 o H^+) aumenta la velocidad del proceso ya que aumenta el carácter electrófilo del CO. El proceso se muestra en la figura 8.11.

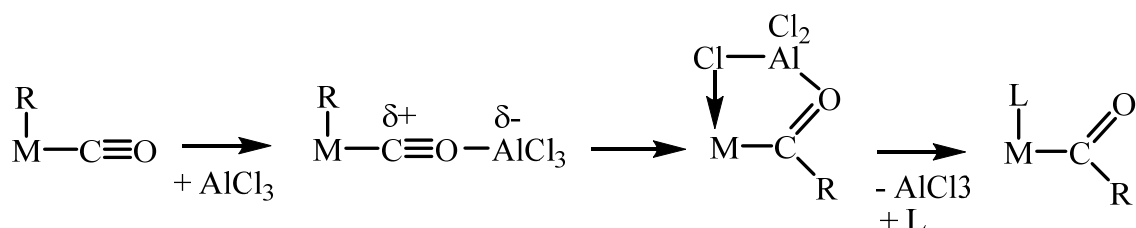


Figura 8.11.- Efecto de la presencia de AlCl_3 en la inserción migratoria de CO.

A continuación, se muestran algunos ejemplos de la reacción de inserción de CO en enlaces M-C.



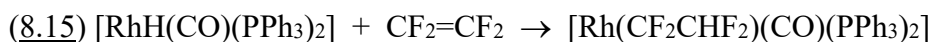
Se produce la inserción de CO en Fe-Me en el compuesto inicial de 18 electrones y la posterior coordinación del ^{13}CO .



En este caso, la especie inicial posee 16 electrones, por lo que puede coordinar al CO en *cis* al metilo y producir la inserción intramolecular para dar finalmente una especie de 16 electrones con un ligando acilo.

Inserción de alquenos:

Ejemplo:



El compuesto inicial de Rh(I) de 16 electrones puede coordinar a la olefina como ligando η^2 , para dar una especie de 18 electrones. Al producirse la inserción, la especie formada es de 16 electrones.

El proceso de inserción de alquenos en enlaces M-H consiste en un equilibrio con un estado de transición de 4 centros y la inversa es la **reacción de β -eliminación**:

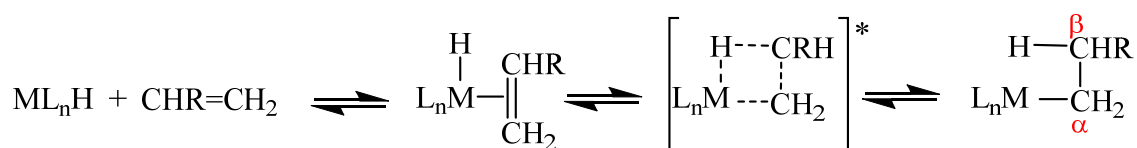
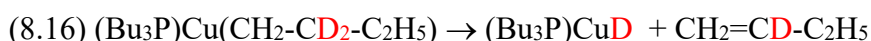


Figura 8.12.- Mecanismo para el proceso de inserción de alquenos en el enlace M-H.

Para confirmar que ocurre la reacción de β -eliminación se utilizó un ligando n-butilo deuterado en la posición β con el resultado que se muestra en la siguiente reacción:



8.3 Reacción de β -eliminación

La β -eliminación es un mecanismo de descomposición de los alquilos metálicos. El compuesto de platino con dos ligandos n-butilo descompone con formación de 1-buteno y butano, por lo que se propone que ocurre inicialmente una β -eliminación seguida de eliminación reductora, como se muestra en la figura 8.13.

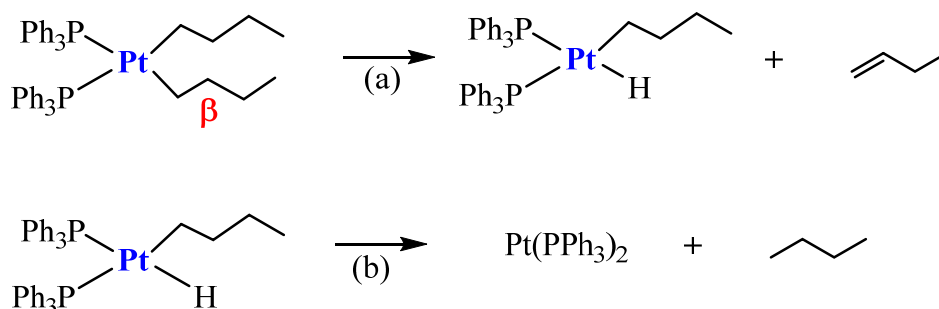


Figura 8.13.- Proceso de descomposición térmica del compuesto $[\text{Pt}(\text{nBu})_2(\text{PPh}_3)_2]$: (a) β -eliminación; (b) eliminación reductora.

Existen diversas estrategias para evitar la descomposición de un compuesto organometálico vía β -eliminación:

- 1) Que el ligando orgánico no posea átomos de hidrógeno en β , por ejemplo, los ligandos CH_3 , CH_2R , $\text{C}\equiv\text{C-R}$ no poseen H en β y darán compuestos más estables.
- 2) Que la formación de la olefina saliente no sea favorable, por ejemplo, para un grupo fenilo no ocurre la β -eliminación por ser inestable el bencino que debería formarse en ese proceso. De forma similar, como se muestra en la figura 8.14, no se produce la β -eliminación a partir de un grupo norbornil debido a que, según la regla de Bredt, no es favorable la formación de un isómero del norborneno en el cual el doble enlace incluya un carbono cabeza de puente.

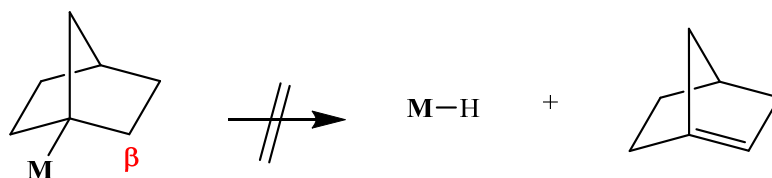


Figura 8.14 Compuesto con ligando norbornil estable frente a la β -eliminación.

- 3) La β -eliminación requiere una posición vacante en *cis* al alquilo. Si no hay posición vacante (compuestos de 18 electrones) ni los ligandos se pueden disociar fácilmente para generar una posición vacante, no ocurrirá la β -eliminación.

Ejemplos:

- Los compuestos $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ o $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{CH}_3]$ son compuestos de 18 electrones y no poseen ligandos lábiles, por lo que son estables a pesar de tener H en β .
- El compuesto de cobalto de 18 electrones que se muestra en la figura 8.15 posee un ligando H_2O lábil, pero es estable porque este ligando lábil está en *trans* al alquilo.
- También es estable frente a la β -eliminación el compuesto de titanio(IV) de configuración d^0 , que se muestra en la figura 8.15, debido a la interacción de 3 centros y 2 electrones que se establece entre el metal y el enlace C-H. Este tipo de interacción intramolecular entre un metal de transición y un enlace C-H se denomina **interacción agóstica**. Si el metal pudiera dar retrodonación al σ^* del C-H se rompería el enlace, produciendo la β -eliminación. Al tener el metal

configuración d^0 no se produce la retrodonación y, en consecuencia, no ocurre la β -eliminación.

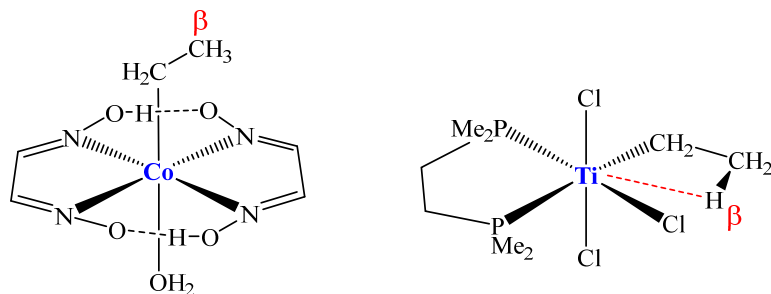


Figura 8.15.- Compuestos estables frente a la β -eliminación.

9

Compuestos de elementos del bloque d con enlaces M-C múltiples

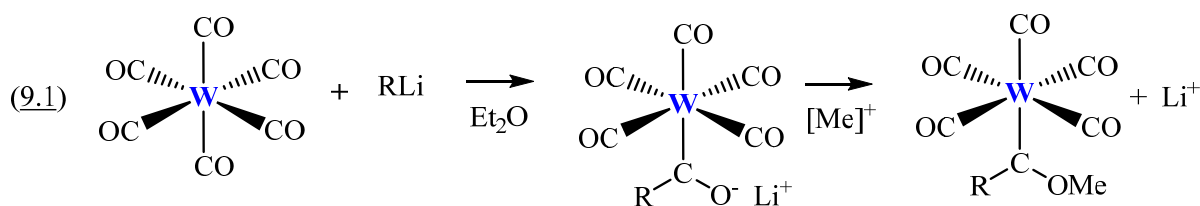
En este tema consideraremos ligandos como los carbenos y los carbinos que pueden enlazarse a un metal formando enlaces M-C con un orden de enlace superior a 1.

9.1 Compuestos con ligando carbeno

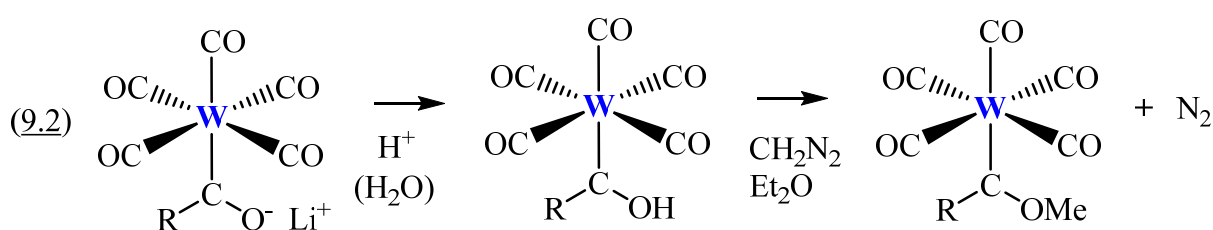
Los carbenos son moléculas neutras de fórmula general CR₂ que son muy reactivas. Los compuestos organometálicos con ligando carbeno contienen un enlace metal-carbono múltiple y se clasifican en carbenos de Fischer y carbenos de Schrock.

Carbenos de Fischer

El primer carbeno lo preparó Ernst Otto Fischer en 1964 mediante el ataque nucleófilo de un alquil-litio a un CO coordinado (más electrófilo que el CO libre), seguido por una reacción de metilación con un agente metilante como el tetrafluoroborato de trimetiloxonio [(CH₃)₃O]⁺BF₄⁻ o el triflato de metilo CF₃SO₃Me.



Alternativamente, se puede llevar a cabo una protonación y una reacción posterior con diazometano:



De forma general, *los carbenos de Fischer* tienen la estructura que se muestra en la figura 9.1.

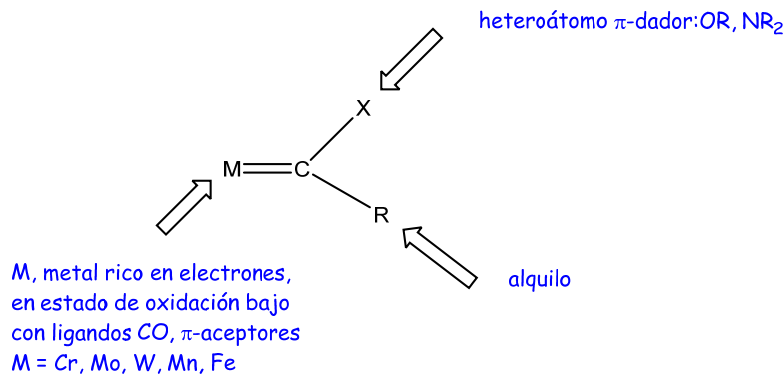


Figura 9.1.-Esquema de la estructura de los carbenos de Fischer.

Presentan geometría plano-trigonal entorno al C(sp²).

La distancia M-C es más corta que un enlace sencillo, debido a la retrodonación M(d π) \rightarrow C(p π), y la distancia C-X también es más corta que un enlace sencillo debido a la contribución de formas de resonancia con enlace X(p π) \rightarrow C(p π).

Podemos considerar las formas de resonancia que se muestran en la figura 9.2.

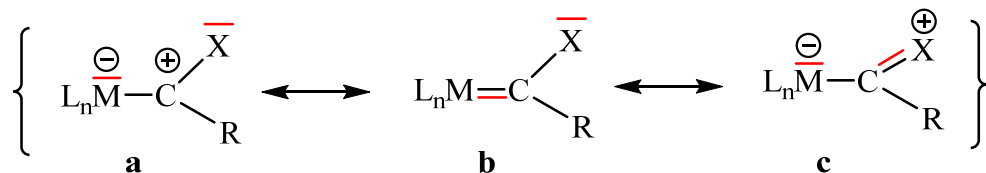


Figura 9.2.- Formas de resonancia para un compuesto con ligando carbeno tipo Fischer.

El carácter de enlace múltiple C-X produce una barrera de activación que determina que en el RMN de ¹H a baja temperatura del compuesto [Cr(CO)₅{CMe(OMe)}] se observen dos señales del grupo MeO. Al aumentar la temperatura se observa una única señal (coalescencia) debido a que se acelera la interconversión de los conformeros.

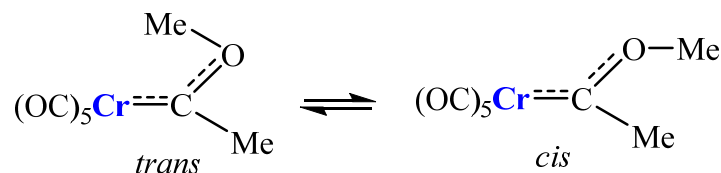


Figura 9.3.- Interconversión de dos isómeros en un carbeno de Fischer.

Para el compuesto [Cr(CO)₅{CMe(NMe₂)}] se observan dos señales para los metilos del grupo amina, en este caso, incluso a temperatura ambiente debido al mayor valor de la barrera de activación.

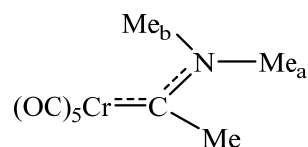


Figura 9.4.- No-equivalencia de los metilos (Me_a y Me_b) en un carbeno de Fischer.

Para explicar el enlace consideramos el carbeno libre CR_2 , que es una especie inestable de 6 electrones, en su estado singlete, de forma que el átomo de C posee un híbrido sp^2 lleno, y un orbital p, perpendicular al plano vacío. Como se muestra en la figura 9.5, el carbeno puede formar un enlace σ carbeno $\rightarrow \text{M}$ y un enlace π por retrodonación $\text{M} \rightarrow$ carbeno. En este sentido, podemos considerar una similitud entre un ligando carbeno (tipo Fischer) y el ligando CO ya que ambos son ligandos neutros, dadores de 2 electrones, σ -dadores y π -aceptores, aunque el carbeno es menos π ácido que el CO.

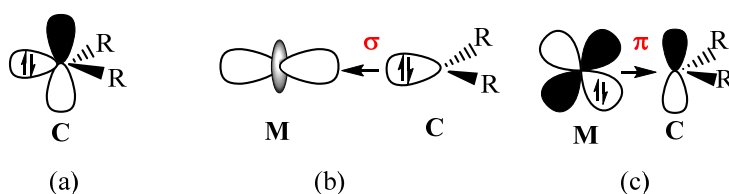


Figura 9.5.- Representación de la estructura singlete del carbeno (a) y de las componentes σ (b) y π (c) del enlace metal-carbeno.

Si consideramos que el heteroátomo X también dispone de un orbital de simetría π con 2 electrones, el sistema π lo constituyen 3 centros y 4 electrones.

El diagrama que resulta al considerar el enlace σ y el enlace π para el compuesto $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{CH}(\text{OH})\}]$ se muestra en la figura 9.6.

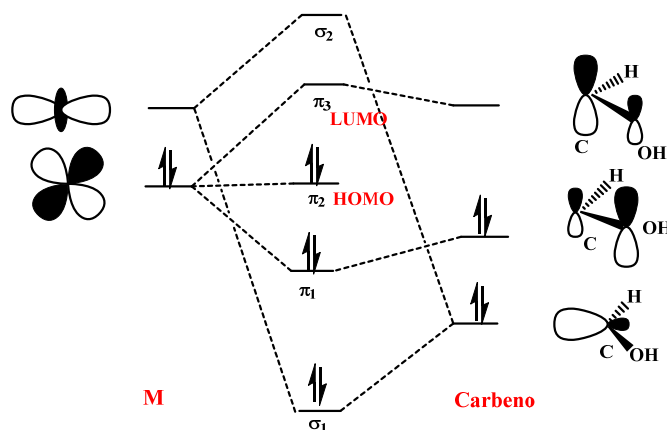


Figura 9.6.- Diagrama de orbitales moleculares para la interacción metal-carbeno en un carbeno de Fischer.

Los orbitales de tipo π llenos están localizados sobre el O y sobre el metal, de forma que el C posee densidad de carga positiva, y posee *carácter electrófilo*.

Carbenos de Schrock

Los carbenos de Schrock, también llamados alquilidenos o homocarbenos, se describieron aproximadamente 10 años después de los carbenos de Fischer.

Están constituidos por un metal del principio de la serie, en un estado de oxidación más elevado, no presentan ligandos π -ácidos ni un átomo π -dador en el sustituyente. En la figura 9.7 se muestra un ejemplo, que es un compuesto de tántalo en el cual la distancia Ta-C para el ligando metilo es 2,24 Å y la distancia Ta-C para el ligando carbeno es más corta (2,03 Å), lo cual sugiere que tiene un cierto carácter de doble enlace. Debido a este carácter de doble enlace del enlace M=C, los dos hidrógenos del grupo metileno aparecen como no-equivalentes en el RMN de ^1H incluso a 100 °C.

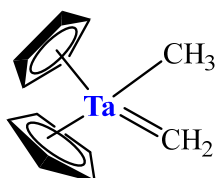


Figura 9.7.- Ejemplo de carbeno de Schrock.

Para los carbenos de Schrock podemos considerar dos formas de resonancia, la forma **b** con doble enlace M=C, como en los carbenos de Fischer, y la forma **d**, que se muestran en la figura 9.8.

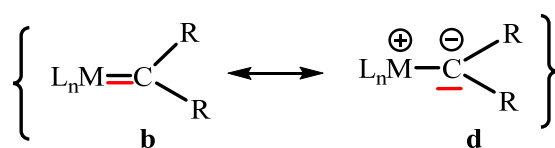


Figura 9.8.- Formas de resonancia para un compuesto con ligando carbeno tipo Schrock.

El enlace en los carbenos de Schrock se explica partiendo de la forma triplete del carbeno con 2 electrones desapareados de manera que puede formar dos enlaces covalentes no-polares con el metal (enlace σ y enlace π) como se muestra en la figura 9.9.

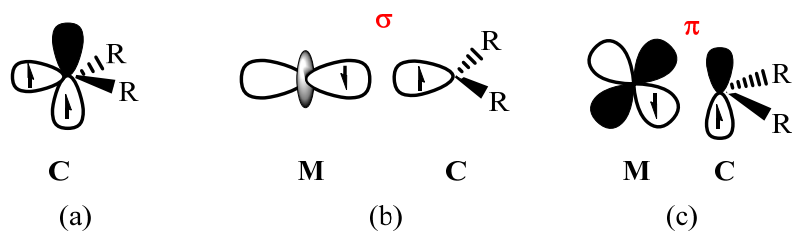


Figura 9.9.- Representación de la estructura triplete del carbeno (a) y de las componentes σ (b) y π (c) del enlace metal-carbeno.

El ligando carbeno en los compuestos de Schrock se puede considerar como un ligando neutro dador de 2 electrones (modelo covalente) o bien como un ligando dianiónico CR_2^{2-} dador de 4 electrones, análogo a un ligando O^{2-} (modelo iónico).

El diagrama de orbitales moleculares resultante se muestra en la figura 9.10 e indica que los orbitales llenos están localizados sobre el átomo de carbono, y por lo tanto éste presenta *carácter nucleófilo*.

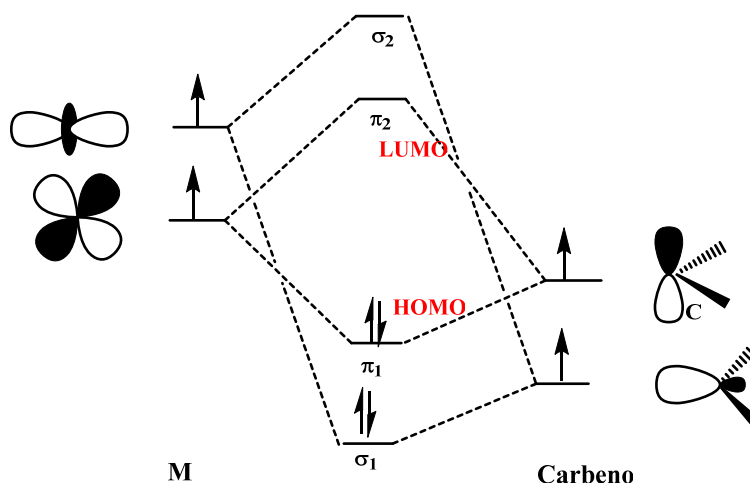


Figura 9.10.- Diagrama de orbitales moleculares para la interacción metal-carbeno en un carbeno de Schrock.

Reactividad de los carbenos

Las propiedades de los carbenos de Fischer y los carbenos de Schrock son diferentes y se comparan en la tabla 9.1. Las diferentes propiedades afectan a la reactividad de estos compuestos.

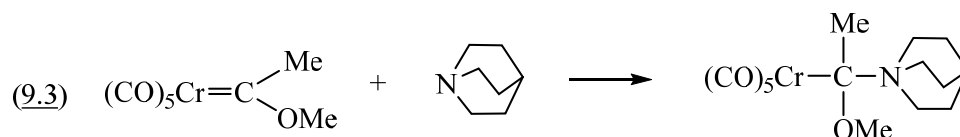
Tabla 9.1.- Comparación entre los carbenos de Fischer y los de Schrock.

	Carbeno de Fischer	Carbeno de Schrock
Metales típicos	Cr(0), Mo(0), W(0), Fe(0)	Ta(V), W(VI)
Ligandos típicos	π -aceptores (CO)	Cl, alquilos, Cp
Sustituyentes del carbeno	π -dadores (-OR, -NR ₂)	Alquilo, H
Naturaleza del carbeno (C)	Electrófilo	Nucleófilo
Electrones que rodean al metal	18 electrones	entre 10 y 18 electrones
Ejemplos	$(\text{CO})_5\text{Cr}=\overset{\delta-}{\text{C}}\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{OR}' \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">Cr(0), especie de 18 electrones</p>	$\text{R}''_3\text{Ta}=\overset{\delta+}{\text{C}}\overset{\delta-}{\text{C}}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$ <p style="text-align: center;">Ta(V), especie de 10 electrones</p>

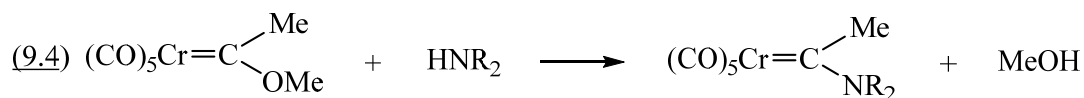
Los carbenos de Fischer son poco reactivos ya que el orbital vacante del carbono se ocupa con electrones del metal o del heteroátomo, pero este carbono retiene carácter electrófilo (forma de resonancia **a** en la figura 9.2) por lo que reaccionan con nucleófilos. Además de reacciones de ataque nucleófilo sobre el carbono, los carbenos de Fischer pueden experimentar otras reacciones como ataque electrófilo sobre el heteroátomo π -dador, abstracción de H del grupo alquilo con una base o reacciones de sustitución de ligandos del metal.

A continuación, se muestran algunos ejemplos de reacciones de carbenos de Fischer con nucleófilos:

- Reacción con aminas terciarias:

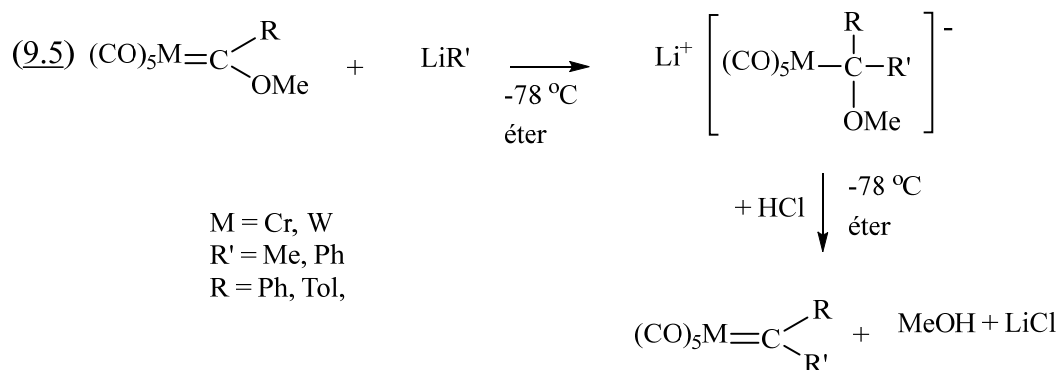


- Reacciones con nucleófilos que contienen protones:



Mediante estas reacciones se obtienen nuevos carbenos de Fischer con N o con otros heteroátomos.

- Reacciones con organolíticos:

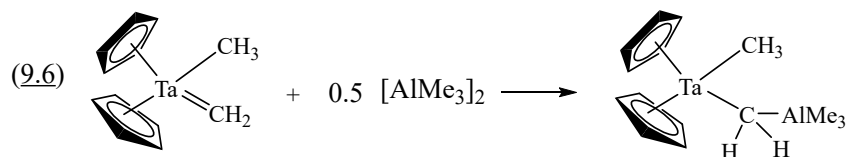


A baja temperatura se obtienen carbenos mixtos “Schrock-Fischer” poco estables.

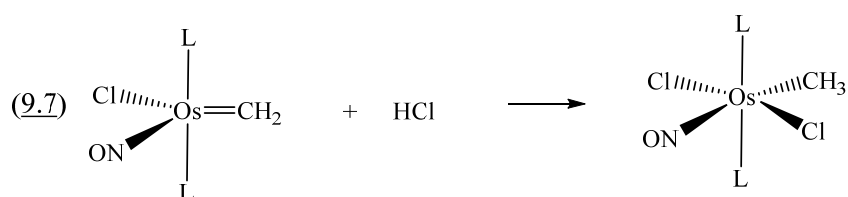
Los carbenos de Schrock, en los que el carbono tiene carácter nucleófilo, pueden experimentar diversas reacciones como ataque electrófilo sobre el carbono, abstracción de H con una base o reacciones de sustitución de ligandos del metal.

A continuación, se muestran algunos ejemplos de reacciones de carbenos de Schrock con electrófilos:

- Reacciones con ácidos de Lewis:



- Reacciones con ácidos de Brønsted:



Aplicaciones industriales

La principal aplicación de los compuestos metálicos con ligando carbeno es como catalizadores para la reacción de metátesis de olefinas.^{19,20} En 2005, Chauvin, Grubbs y Schrock obtuvieron el Premio Nobel por el desarrollo de este proceso catalítico y el estudio del mecanismo.

En la figura 9.11 se muestra un ejemplo de reacción de metátesis de olefinas y un ejemplo de compuesto con ligando carbeno que actúa como catalizador.

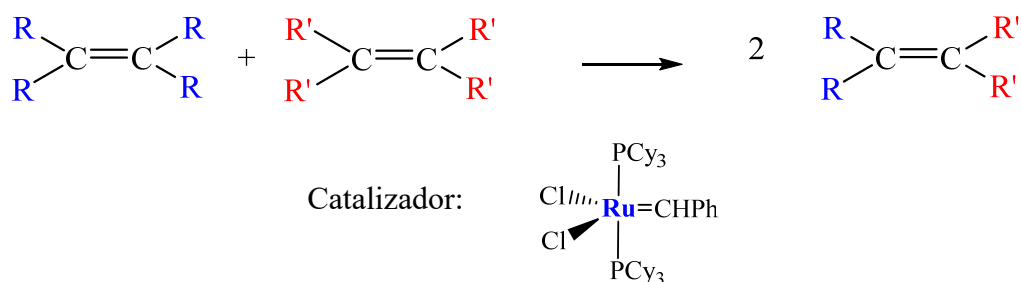
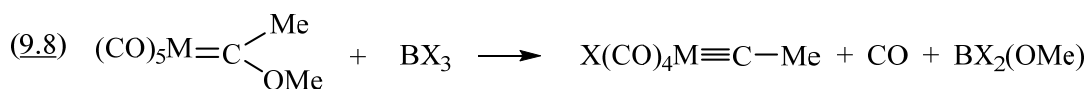


Figura 9.11.- Ejemplo de reacción de metátesis de olefinas y de compuesto con ligando carbeno empleado como catalizador.

9.2 Compuestos con ligando carbeno

Los compuestos con ligando carbeno los forman principalmente los metales de los grupos 5 a 7 del bloque d. Se obtuvieron inicialmente al estudiar la reactividad de los carbenos de Fischer:



Algunos compuestos con ligando carbeno como el compuesto $(^t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CMe}$ pueden catalizar las reacciones de metátesis de alquinos.

El ligando carbeno se puede considerar un ligando CR^+ catiónico y dador de 2 electrones. Este ligando se comporta como un ligando σ dador cediendo un par de electrones de un híbrido sp del C al metal; además dispone de dos orbitales p perpendiculares al eje internuclear (p_x y p_y) que actúan como π -aceptores permitiendo la retrodonación de orbitales llenos del metal (d_{xz} y d_{yz}) hacia el ligando.

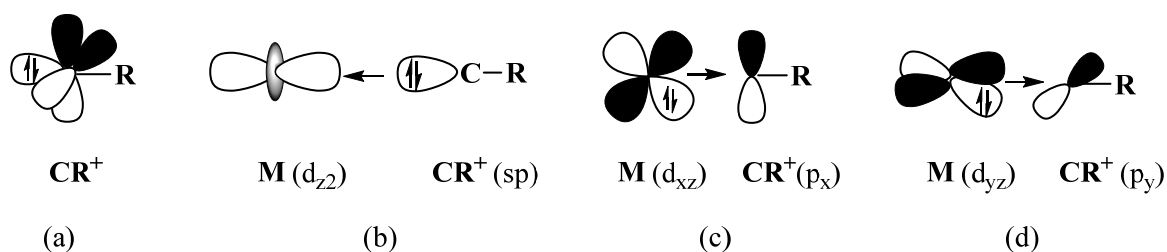


Figura 9.12.- Representación de la estructura del carbeno CR^+ (a) y de las componentes σ (b) y π (c y d) del enlace metal-carbeno.

Un ejemplo interesante lo constituye el compuesto de wolframio $[\text{W}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{CCMe}_3)(\text{dmpe})]$, especie de 16 electrones, que contiene un ligando alquilo, un ligando carbeno y un ligando carbino. Los ángulos W-C-C decrecen del carbino al carbeno, y del carbeno al alquilo de acuerdo con el cambio de hibridación del carbono de sp a sp^2 y a sp^3 . Además, se observa que las distancias W-C decrecen del alquilo (2,25 Å) al carbeno (1,94 Å) y de éste al carbino (1,78 Å) de acuerdo con el cambio en el orden de enlace de sencillo, a doble y a triple.

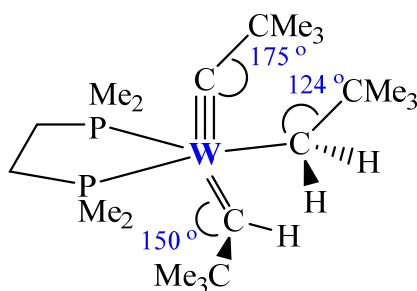


Figura 9.13.- Estructura de $[\text{W}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{CCMe}_3)(\text{dmpe})]$ (dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfina)etano).

10

Compuestos de elementos del bloque d con ligandos π -dadores/ π -aceptores acíclicos

En los temas anteriores hemos considerado ligandos σ -dadores como los alquilos y arilos y ligandos σ -dadores/ π -aceptores como CO o carbenos de Fischer.

En este tema, consideramos ligandos π -dadores/ π -aceptores, como alquenos, alquinos, o el ligando η^3 -alilo, en los cuales el ligando se une al metal mediante sus orbitales π llenos, y puede aceptar electrones del metal en sus orbitales π^* vacíos. Este tipo de ligandos pueden ser cíclicos o acíclicos. En la figura 10.1 se muestran algunos ejemplos de ligandos acíclicos que son los que trataremos en este tema.

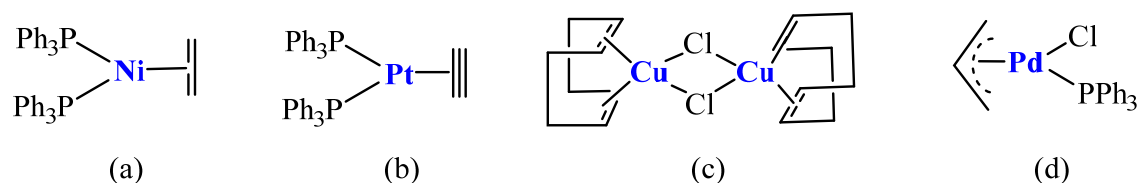
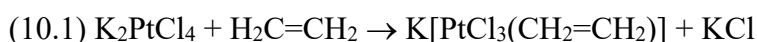


Figura 10.1.- Ejemplos de compuestos con ligandos σ -dadores/ π -aceptores acíclicos: (a) alqueno, (b) alquino, (c) dieno, (d) alilo.

10.1 Compuestos con ligandos alqueno.

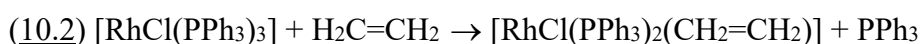
Métodos de síntesis

La sal de Zeise es un compuesto estable al aire de color amarillo que se preparó de forma fortuita en el siglo XIX, y posteriormente se optimizó la síntesis que puede llevarse a cabo con elevado rendimiento en HCl diluido y a presión de 60 atmósferas según la reacción:

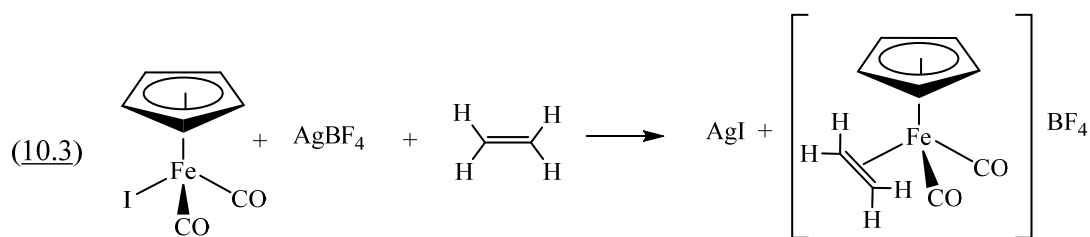


El eteno actúa como un ligando η^2 , neutro, dador de 2 electrones, por lo que en la sal de Zeise el platino(II) se rodea de 16 electrones formando una especie estable con coordinación plano-cuadrada entorno al platino.

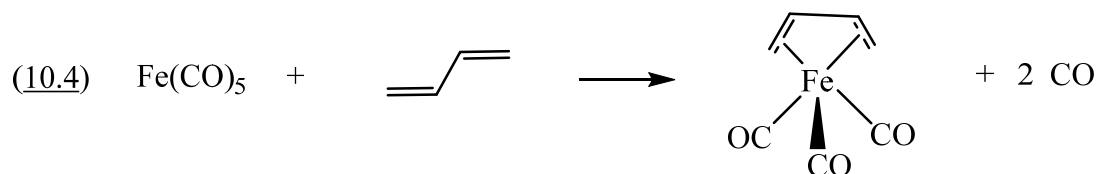
Dependiendo de las condiciones de reacción, se pueden formar compuestos con ligando olefina mediante reacciones de sustitución de ligandos, como se muestra en la reacción siguiente:



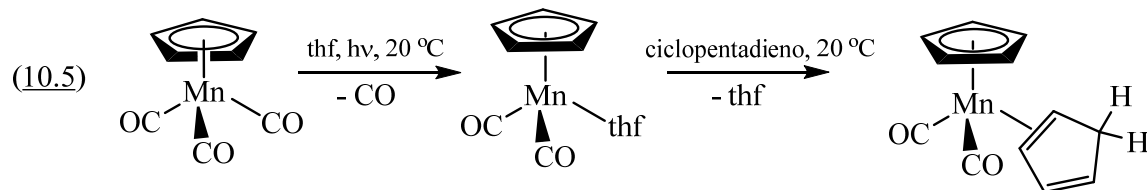
En compuestos con ligandos haluro, el uso de sales de plata favorece la precipitación del haluro de plata quedando una posición vacante para coordinar una olefina como se muestra en la siguiente reacción:



En la siguiente reacción se muestra la sustitución de ligandos CO por olefinas favorecida a presión y temperatura elevadas. Además, la coordinación de un dieno con hapticidad η^4 da lugar a un compuesto de mayor estabilidad (“efecto quelato”).



Las sustituciones de ligandos CO por olefinas se producen también a baja temperatura mediante reacciones fotoquímicas. En el siguiente ejemplo, un ligando CO se sustituye por el disolvente tetrahidrofurano, y a su vez éste se sustituye por el ciclopentadieno C_5H_6 que se coordina como ligando η^2 al Mn para dar un compuesto de 18 electrones.



El enlace metal-olefina

El enlace se explica mediante el modelo Dewar-Chatt-Duncanson que considera dos componentes del enlace:

- El orbital π enlazante lleno de la olefina cede densidad electrónica a un orbital atómico vacante del metal. Esta interacción se puede representar como $L(\pi) \rightarrow M$.
- Un orbital lleno del metal cede densidad electrónica al orbital π^* vacío de la olefina. Esta interacción se puede representar como $M \rightarrow L(\pi^*)$ y se denomina retrodonación.

Las dos componentes del enlace se refuerzan mutuamente, lo que se conoce como efecto sinérgico. Podemos considerar que la olefina es un ligando neutro π -dador/ π -aceptor ya que cede electrones de un orbital π lleno y acepta electrones en un orbital π^* vacío. Ahora bien, si consideramos la simetría de los orbitales que participan en estas

componentes del enlace, la interacción $L(\pi) \rightarrow M$ es de tipo σ (posee simetría axial respecto del eje internuclear) y la interacción $M \rightarrow L(\pi^*)$ es de tipo π .

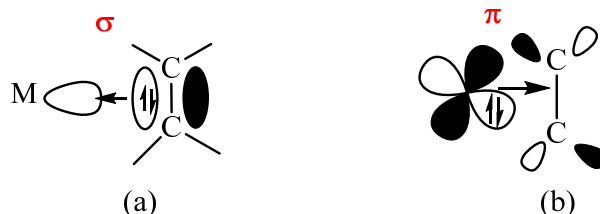


Figura 10.2.- Representación de las componentes σ (a) y π (b) del enlace metal-olefina.

La resolución mediante difracción de rayos X de la estructura de la sal de Zeise indica:

- La olefina se sitúa perpendicular al plano PtCl_3 , de forma que el punto medio del enlace C-C es la cuarta posición del entorno de coordinación plano-cuadrado del platino(II).
- La distancia C-C del eteno coordinado es algo mayor que la del eteno libre (1,335 Å), de acuerdo con el hecho de que las dos componentes del enlace $L(\pi) \rightarrow M$ y $M \rightarrow L(\pi^*)$ debilitan el enlace C-C de la olefina.
- Los átomos de hidrógeno de la olefina se alejan del platino, de modo que la olefina pierde planaridad, lo cual se relaciona con el hecho de que la retrodonación supone que los átomos de C no sean típicamente sp^2 .

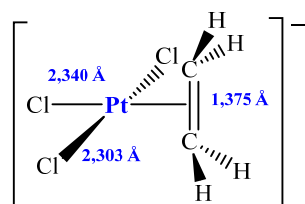


Figura 10.3.- Representación de la estructura del anión $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^-$.

Para etilenos sustituidos C_2X_4 , la retrodonación, y por tanto la pérdida de planaridad de la olefina, aumentan al aumentar la electronegatividad de X. Por ejemplo, para el compuesto $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4)]$ que se muestra en la figura 10.4, se observan las distancias que se muestran en la tabla 10.1. La olefina fluorada es más π -ácida, y da lugar a mayor retrodonación, con lo cual los enlaces Rh-C se refuerzan y el C-C de la olefina se debilita.

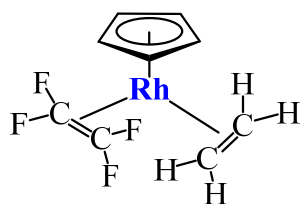


Figura 10.4.- Estructura del compuesto $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4)]$.

Tabla 10.1.- Distancias de enlace en el compuesto $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4)]$.

	Rh-C₂H₄	Rh-C₂F₄
Rh-C	2,16 Å	2,02 Å
C-C	1,35 Å	1,40 Å

En casos extremos, en los que el metal es muy rico en electrones, la retrodonación es muy elevada, de forma que prácticamente se cancela el doble enlace de la olefina. Por lo tanto, la hibridación de los átomos de carbono cambia de sp^2 a sp^3 y el enlace C-C se alarga y se coloca coplanar con el fragmento metálico formando un metalaciclopropano. Las estructuras tipo complejo π y tipo metalaciclopropano que se muestran en la figura 10.5 son situaciones extremas y la situación real de un compuesto con ligando olefina estará entre estos dos límites.



Figura 10.5.- Estructuras complejo π (a) y metalaciclopropano (b) para compuestos con ligando alqueno.

A continuación, se comentan algunos ejemplos de compuestos que se muestran en la figura 10.6. El compuesto de niobio con un ligando eteno (figura 10.6 (a)) presenta una situación intermedia entre complejo π y metalaciclopropano, en cambio para el compuesto de tántalo (figura 10.6 (b)) se considera una estructura más próxima al tipo metalaciclopropano, dado que la distancia C-C es mayor. Podemos considerar que para el tántalo, los orbitales 5d son más externos que los 4d del niobio dando lugar a mayor retrodonación.

Para el compuesto de platino(0) $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ de la figura 10.6 (c), la estructura tipo metalaciclopropano está favorecida por la elevada retrodonación debido al estado de

oxidación bajo del metal y la distancia C-C es considerablemente mayor que en la sal de Zeise. Para el compuesto de Ni(0) $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2(\text{CN})_4)(\text{PPh}_3)_2]$ de la figura 10.6 (d) la distancia del enlace C-C es aún mayor debido a los sustituyentes atrayentes de electrones en el etileno. El aumento de la retrodonación produce la elongación del enlace C-C así como una mayor pérdida de planaridad de la olefina.

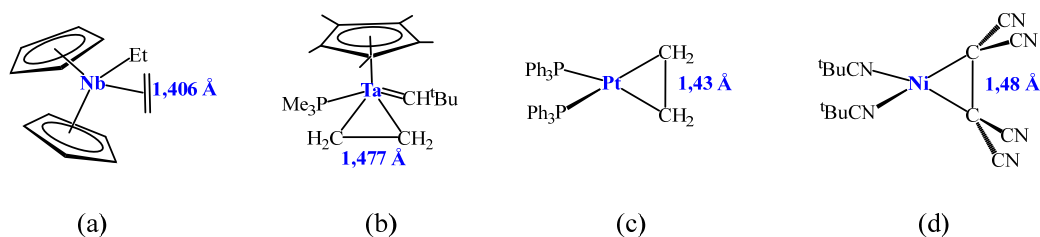


Figura 10.6.- Ejemplos de compuestos con ligando olefina.

Técnicas espectroscópicas

Además de la distancia C-C de la olefina, que se puede determinar mediante la resolución de la estructura cristalina del compuesto usando la difracción de rayos X, la frecuencia de vibración $\nu(\text{CC})$ que se observa en el espectro IR da una medida de la magnitud de la retrodonación. A mayor retrodonación hacia la olefina, el enlace C-C se debilita y el valor de $\nu(\text{C}=\text{C})$ será menor.

En la tabla 10.2 se muestran valores de $\nu(\text{C}=\text{C})$ para diversos compuestos. Los factores a considerar para analizar estos valores para una olefina determinada son:

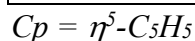
- La carga del complejo dado que a mayor carga negativa (o menor positiva) habrá mayor retrodonación y la frecuencia de vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ será menor.
- La presencia de otros ligandos en el compuesto ya que los ligandos π -ácidos como el CO compiten con la olefina en la retrodonación, y por tanto a mayor número de ligandos CO, menor retrodonación hacia la olefina.
- La naturaleza del metal ya que la retrodonación es mayor para orbitales 5d que para 4d, y para 4d mayor que para 3d.

Por ejemplo, para el compuesto $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ la retrodonación hacia la olefina es mayor que para el catión $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ debido a la carga positiva de éste último. Sin embargo, para el compuesto $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$

se observa menor retrodonación hacia la olefina que para el compuesto $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ a pesar de la mayor carga positiva de este último lo cual es debido a la presencia de 4 ligandos CO π -ácidos que compiten por la retrodonación. Por último, podemos observar que la retrodonación es mayor para el compuesto de platino $[\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]_2$ que para el compuesto análogo de paladio debido a que los orbitales 5d del platino son más externos.

Tabla 10.2.- Valores de $\nu(\text{C}=\text{C})$ para diversos compuestos con ligando eteno.

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm^{-1})
C_2H_4	1623
$[\text{MnCp}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	1508
$[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$	1527
$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	1551
$[\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]_2$	1506
$[\text{PdCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]_2$	1525
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$	1516



Otra forma de poner en evidencia la retrodonación se basa en los espectros de RMN a temperatura variable. A mayor retrodonación, la rotación entorno del eje M-olefina estará más impedida, y por tanto la temperatura de coalescencia será mayor. Por ejemplo para el compuesto fluxional $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ de la figura 10.7 (a), la rotación entorno del enlace Rh-olefina es lenta a baja temperatura y los hidrógenos H_a y H_b dan lugar a un sistema AA'XX'. Al aumentar la temperatura, la rotación entorno al enlace Rh-olefina es más rápida y los protones aparecen como equivalentes a 373 K. Para el compuesto $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4)]$, que se muestra en la figura 10.7 (b), la barrera rotacional será mayor para el enlace Rh-C₂F₄ que para el enlace Rh-C₂H₄ de acuerdo con la mayor retrodonación hacia la olefina fluorada.

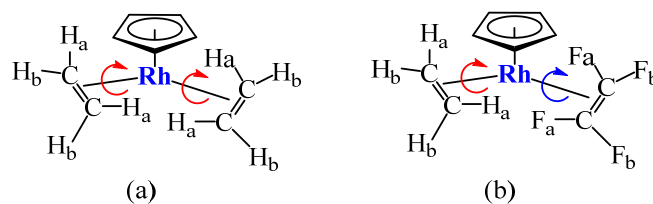
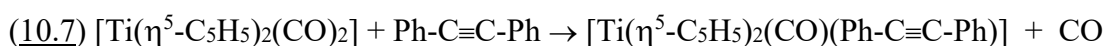
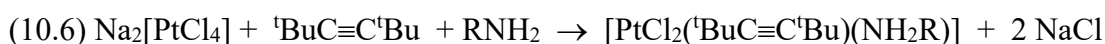


Figura 10.7.- Compuestos de rodio estudiados mediante RMN a temperatura variable.

10.2 Compuestos con ligando alquino

Los alquinos son otro ejemplo de ligandos π -dadores/ π -aceptores como los alquenos. Aunque los alquinos pueden ser dadores de los 4 electrones de que disponen en el sistema π , habitualmente actúan como ligandos neutros dadores de 2 electrones. El método más general para obtener compuestos con ligando alquino es mediante reacciones de sustitución como las que se indican a continuación en las cuales ligandos haluro, CO u olefinas se sustituyen por un alquino.



De forma similar a los complejos con ligando alqueno, estos compuestos se pueden describir a partir de dos situaciones límite que se muestran en la figura 10.8 y que en este caso son complejo- π (a) y metalaciclopropeno (b).

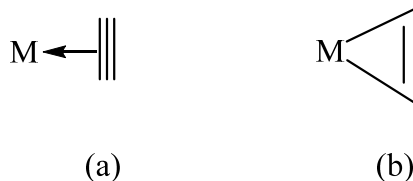
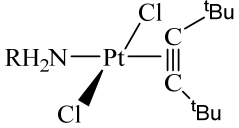
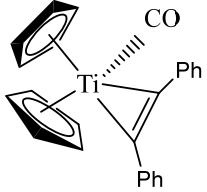
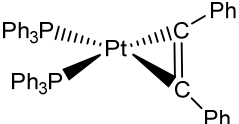


Figura 10.8.- Estructuras complejo π (a) y metalaciclopropeno (b) para compuestos con ligando alqueno.

A mayor retrodonación del metal al alquino, la distancia C-C se alarga desde valores típicos para alquinos (1,20 Å) hasta valores típicos de alquenos (1,34 Å), los ángulos (RCC) del alquino decrecen respecto del valor 180 ° para el alquino libre y la hibridación de los C cambia de sp a sp^2 . Además, en los espectros vibracionales, la banda $\nu(\text{CC})$ aparece a frecuencias menores para estructuras tipo metalaciclopropeno que para estructuras tipo complejo π . Estos datos quedan reflejados para algunos compuestos en la tabla 10.3.

Tabla 10.3.- Parámetros obtenidos para algunos compuestos con ligando alquino.

Compuesto	Distancia C-C	Angulo RCC	$\nu(\text{CC})$
	1,24 Å	165°	2028 cm ⁻¹
	1,28 Å	146°	1780 cm ⁻¹
	1,32 Å	140°	1750 cm ⁻¹

Como en el caso de los complejos con ligando alqueno, la estabilidad de los compuestos con ligando alquino aumenta si este ligando posee grupos atrayentes de electrones que favorecen la retrodonación y refuerzan el enlace metal-alquino. Por este motivo, los acetilenos halogenados $\text{XC}\equiv\text{CX}$ que son inestables se estabilizan al coordinarse a un metal.

Otros alquinos inestables como ciclohexino, bencino C_6H_4 o 1,2,4,5-tetradehidrobenceno C_6H_2 en los que el triple enlace en el anillo da lugar a elevada tensión se estabilizan al coordinarse a un metal. Esto se debe a que la distorsión respecto de la linealidad que experimentan los alquinos al coordinarse a un metal, especialmente si la retrodonación es importante, permite disminuir la tensión del anillo. En la figura 10.9 se muestran ejemplos de estabilización de alquinos inestables mediante coordinación a un metal.

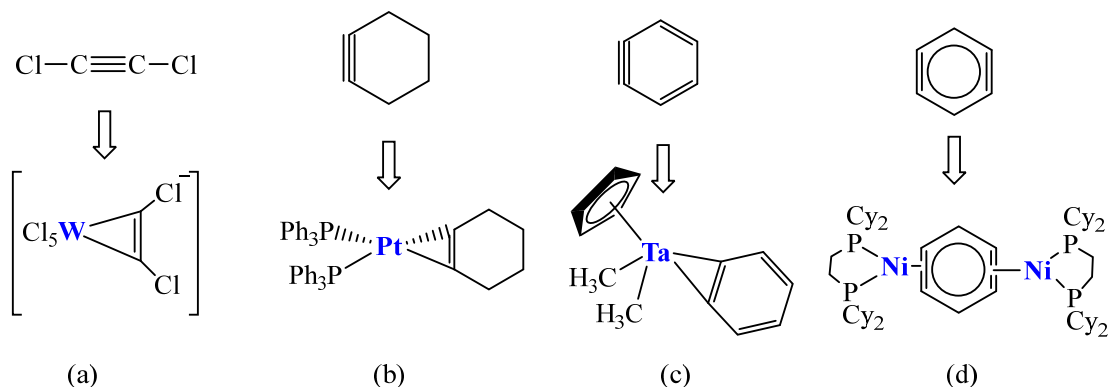
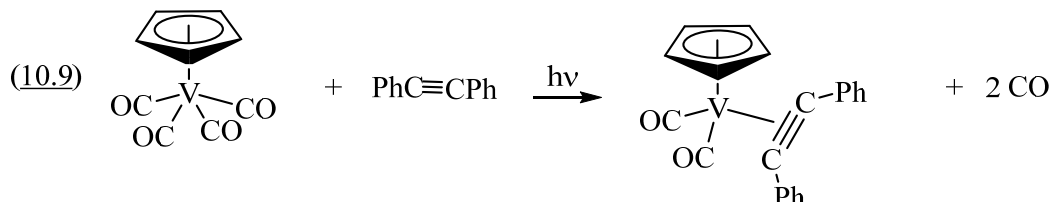
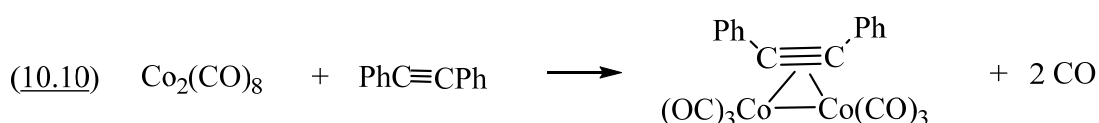


Figura 10.9.- Estabilización de alquinos inestables mediante coordinación. (a) dicloroacetileno, (b) ciclohexino, (c) bencino, (d) 1,2,4,5-tetradehidrobenceno.

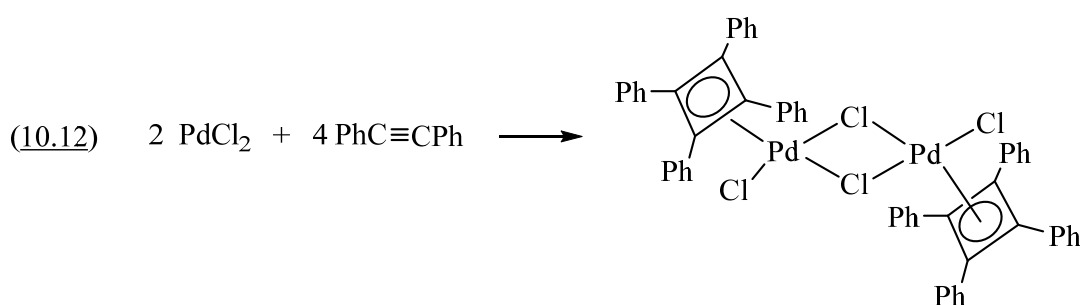
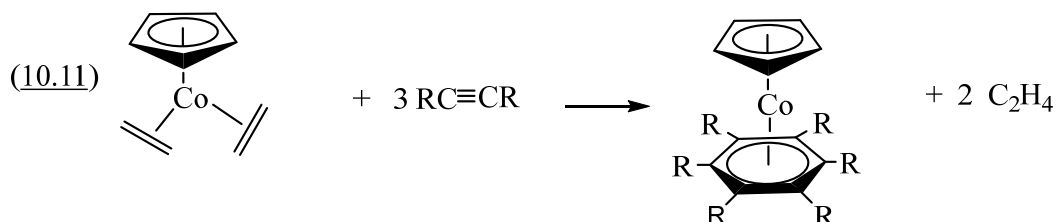
En algunos casos, los alquinos pueden actuar como dadores de 4 electrones. Por ejemplo, en la siguiente reacción el alquino sustituye a dos ligandos CO que aportan 2 electrones cada uno.



En otros casos, el alquino actúa como un dador de 4 electrones actuando como puente entre dos centros metálicos de modo que cede 2 electrones a cada metal:



Por otra parte, una reacción interesante de los alquinos es la posibilidad de producir di, tri o tetramerización al reaccionar con complejos metálicos. Estos procesos de oligomerización están facilitados por la posibilidad de aproximar entre sí los ligandos previamente coordinados al metal (efecto plantilla). A continuación, se muestran algunos ejemplos: en los que se ha podido aislar el compuesto formado:



10.3 Compuestos con ligando alilo

Los enilos son especies no saturadas de fórmula general C_nH_{n+2} con un número impar de átomos de carbono. Se enlazan a un metal mediante el sistema π y son dadores de n electrones (uno por cada C) si los consideramos neutros. Por ejemplo, el dienilo C_5H_7 puede enlazarse a un metal a través de los 5 átomos de carbono (η^5) y es dador de 5

electrones y de forma similar el trienilo C_7H_9 puede actuar como ligando heptahapto (η^7) dador de 7 electrones.

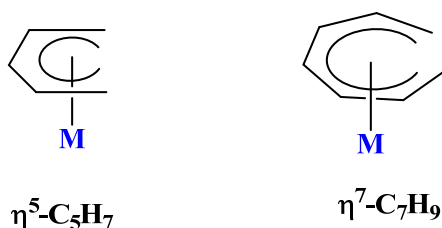


Figura 10.10.- Estructuras de η^5 -pentadienil y η^7 -heptatrienil.

El más estudiado es el ligando alilo $\eta^3-C_3H_5$ ya que sus compuestos de paladio u otros metales se utilizan frecuentemente como precursores en procesos de catálisis homogénea. Como se muestra en la figura 10.11 el ligando alilo puede actuar como mono-hapto (η^1) o bien como tri-hapto (η^3), aportando en la forma aniónica 2 o 4 electrones, respectivamente, al metal.

η^1 , neutro dador de $1e$ o aniónico dador de $2e^-$



η^3 , neutro dador de $3e$ o aniónico dador de $4e^-$

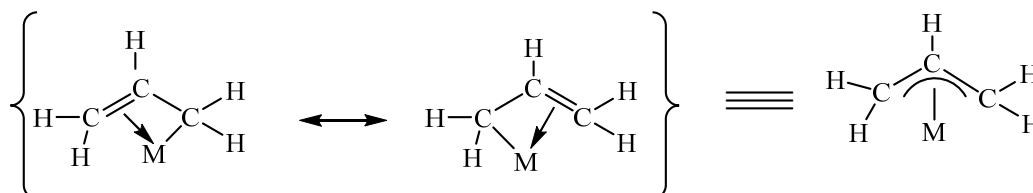


Figura 10.11.- Modos de coordinación del ligando alilo.

Síntesis de los compuestos con ligando alilo

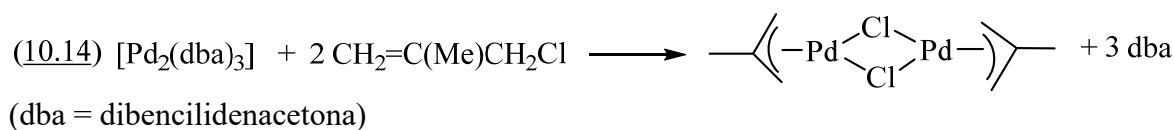
Los compuestos con ligando alilo se preparan generalmente mediante reacciones de metátesis, o bien mediante reacciones de adición oxidante.

En la siguiente reacción, se muestra un proceso de metátesis a partir de un compuesto de níquel(II) que reacciona con bromuro de alilmagnesio para formar el compuesto $[Ni(\eta^3-C_3H_5)_2]$ de 16 electrones.



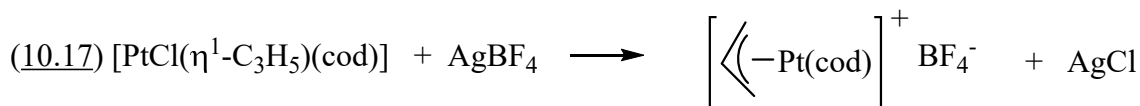
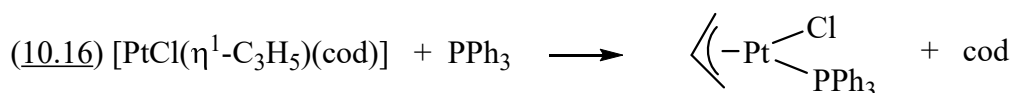
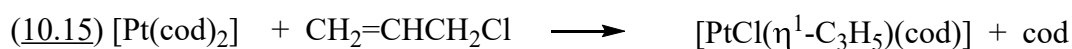
(acac = acetilacetato)

Por otra parte, la adición oxidante de cloruro de alilo al compuesto de paladio(0) produce un dímero de paladio(II) con cloruros puente y ligandos η^3 -alilo de forma que cada paladio se rodea de 16 electrones.



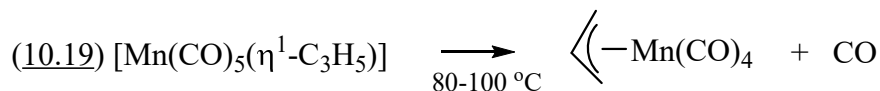
En algunas reacciones, se obtienen compuestos en los que el ligando alilo se coordina como mono-hapto (η^1 -alilo) y al disociarse un ligando neutro de 2 electrones, el ligando alilo modifica su coordinación de η^1 -alilo a η^3 -alilo.

Por ejemplo, en las reacciones que se muestran a continuación, el compuesto de Pt(0) con el ligando ciclooctadieno (cod), menos lábil que el dba, produce mediante reacción de adición oxidante un compuesto monómero de platino(II) de 16 electrones con un ligando η^1 -alilo. A partir de este compuesto se consigue la reordenación $\eta^1 \rightarrow \eta^3$ del alilo mediante reacción con PPh_3 que desplaza al ligando cod, o mediante abstracción del ligando cloruro con una sal de plata. En ambos casos se obtienen compuestos de platino(II) de 16 electrones con el ligando η^3 -alilo.

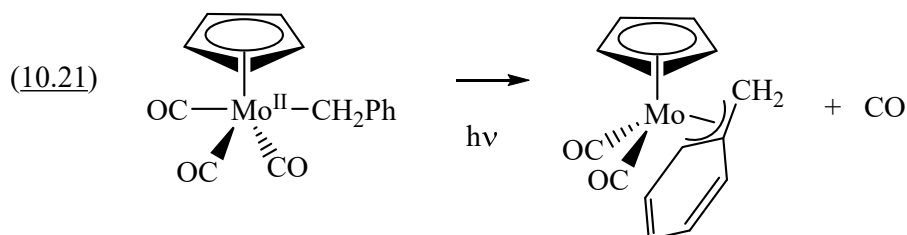
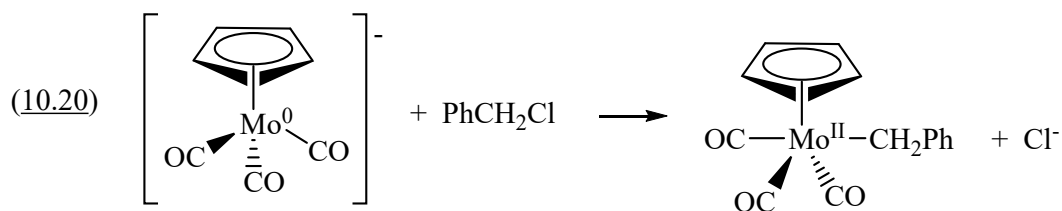


(cod = ciclooctadieno)

Como se muestra a continuación, también se pueden obtener los compuestos con ligando alilo mediante reacciones de sustitución de ligandos a partir de carbonilatos metálicos. Estos reaccionan con haluros orgánicos para dar compuestos con ligandos η^1 -alilo que, a temperatura elevada, experimentan una reordenación para dar un ligando η^3 -alilo con descoordinación de un ligando CO.



El ligando bencilo presenta modos de coordinación análogos al ligando alilo ya que puede coordinarse como ligando η^1 o η^3 como se muestra en las siguientes reacciones. Los compuestos de molibdeno formados con ligando η^1 o η^3 -bencilo poseen 18 electrones.



Estructura del compuesto $[PdCl(\eta^3-C_4H_7)]_2$

Los compuestos de paladio de tipo $[PdCl(\eta^3\text{-alilo})]_2$ son compuestos estables al aire ampliamente estudiados debido a que pueden usarse como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica. En estos compuestos el Pd(II) se rodea de 16 electrones.

Para el compuesto $[PdCl(\eta^3-C_4H_7)]_2$ con el ligando metilalilo, la resolución de la estructura mediante difracción de rayos X muestra que los átomos de paladio presentan coordinación plano-cuadrada y los ligandos alilo se disponen de forma aproximadamente perpendicular al plano Pd_2Cl_2 y de forma alternada. Las distancias Pd-C son aproximadamente iguales para los tres carbonos del ligando alilo (2,06-2,10 Å) de acuerdo con una coordinación de tipo η^3 a través del sistema π de los 3 carbonos. Las distancias C-C en el alilo (1,35- 1,37 Å) son más cortas que la distancia C-C con el sustituyente metilo que es un enlace sencillo (1,54 Å).

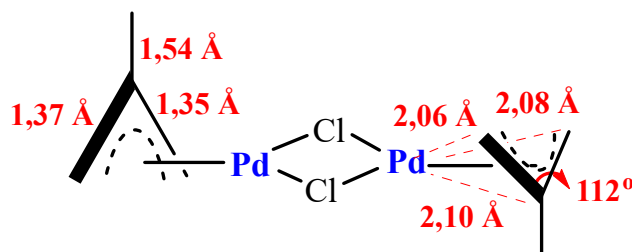


Figura 10.12.- Representación de la estructura del compuesto $[PdCl(\eta^3-C_4H_7)]_2$.

Enlace en los compuestos con ligando η^3 -alilo

El ligando η^3 -alilo emplea el sistema π , formado por un orbital p de cada átomo de carbono, para enlazarse al metal. En la forma aniónica $C_3H_5^-$ dispone de 4 electrones en el sistema π , es decir los orbitales ψ_1 y ψ_2 están llenos y el ψ_3 está vacío, como se muestra en la figura 10.13.

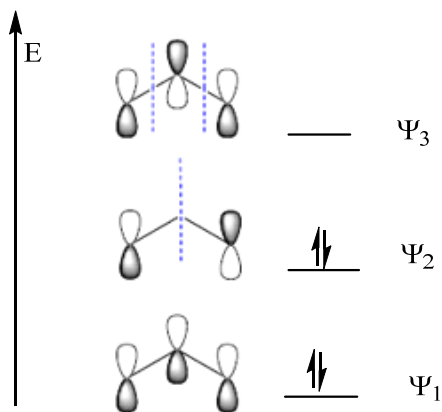


Figura 10.13.- Sistema π del alilo.

Los orbitales π del alilo pueden combinarse con los orbitales del metal de simetría adecuada para dar las tres componentes del enlace metal-alilo:

$\psi_1 \rightarrow M$ interacción de simetría σ

$\psi_2 \rightarrow M$ interacción de simetría π

$M \rightarrow \psi_3$ interacción de simetría π por retrodonación

Espectros RMN de compuestos con ligando alilo

Los espectros de RMN de 1H de compuestos con ligando alilo han sido estudiados y permiten poner en evidencia los equilibrios de reordenación $\eta^3 \leftrightarrow \eta^1$ del alilo.

En el espectro de RMN de 1H del compuesto $[PdCl(\eta^3-C_3H_5)]_2$ realizado en $CDCl_3$ se observa un sistema de tipo AM_2X_2 típico de los sistemas η^3 -alilo debido a que los protones *syn* y *anti* de los grupos CH_2 son no-equivalentes (ver figura 10.14). Se observa un multiplete correspondiente a H_3 que se acopla tanto con los H_1 como con los H_2 , y dos dobletes debido a los protones H_1 (*anti*) y H_2 (*syn*) acoplados con H_3 .

En cambio, en un disolvente como el dimetilsulfóxido (DMSO) que puede actuar como base de Lewis, el espectro muestra a temperatura elevada un sistema de tipo AX_4 , característico de un η^1 -alilo dinámico, es decir que los protones *syn* y *anti* de los grupos

CH₂ aparecen como equivalentes. El espectro consiste en un quintuplete para H₃ que se acopla con los 4 H de los grupos CH₂ y un doblete para estos últimos que aparecen ahora como equivalentes y se acoplan con H₃.

Esta situación se atribuye al comportamiento dinámico en solución que se ilustra en la figura 10.14 y que es debido a que la coordinación del DMSO al paladio produce la coordinación η^1 del alilo en la cual existe libre rotación de los enlaces C-C y M-C de forma que se produce el intercambio de los H. A temperatura elevada, la rápida interconversión $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$, también conocida como intercambio $\pi \rightarrow \sigma \rightarrow \pi$, del alilo determina que los los protones *syn* y *anti* de los grupos CH₂ se vean equivalentes.

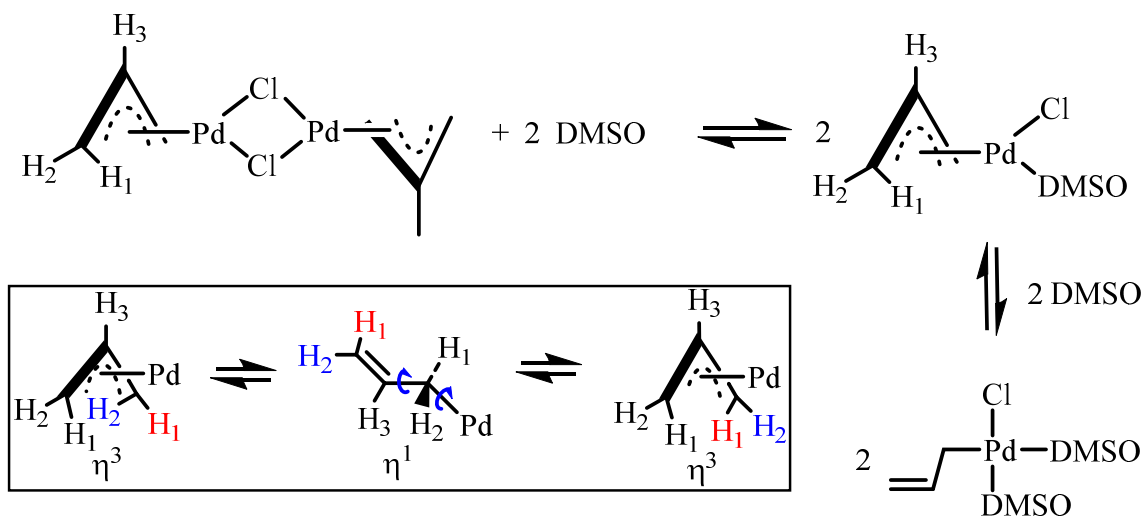


Figura 10.14.- Comportamiento dinámico del compuesto $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ en DMSO.

11

Compuestos de elementos del bloque d con ligandos π -dadores/ π -aceptores cíclicos

Además de compuestos con ligandos acíclicos π -dadores/ π -aceptores tratados en el tema anterior existen numerosos compuestos con ligandos cíclicos π -dadores/ π -aceptores que trataremos en este tema, siendo el más representativo el ferroceno $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$.

11.1 Ligandos carbocíclicos

Los sistemas carbocíclicos emplean el sistema π para formar compuestos con metales de transición. Por ejemplo, el benceno C_6H_6 dispone de 6 electrones (1 por cada C) en el sistema π que puede ceder a un metal cuando actúa como ligando η^6 . En otros sistemas cíclicos, se consigue la aromaticidad, es decir que, de acuerdo con la regla de Hückel, posean $4n+2$ electrones en el sistema π , mediante modificación de la carga, poniendo o quitando electrones del sistema π . Las formas más estables para sistemas C_nH_n^x se muestran en la figura 11.1.

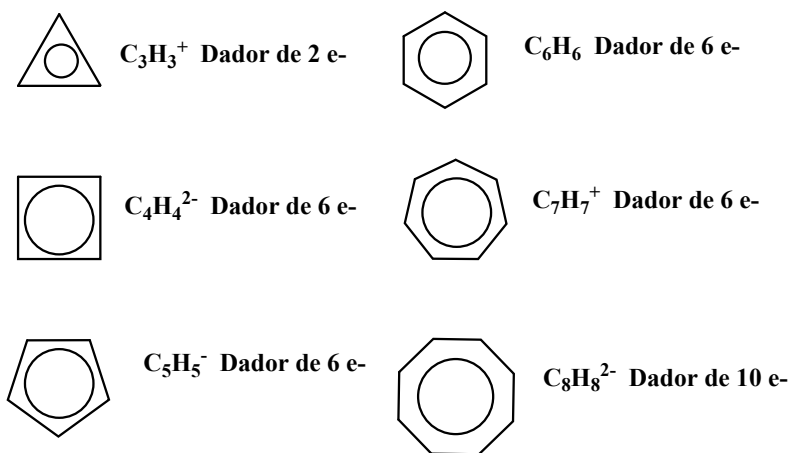


Figura 11.1.- Sistemas carbocíclicos aromáticos.

Cuando estos sistemas carbocíclicos actúan como ligandos, es más adecuado que posean carga negativa dado que los metales son más electropositivos que el ligando orgánico, pero si se requiere una carga negativa muy elevada para que sea un sistema aromático, se considera la forma catiónica como ocurre para C_3H_3^+ (dador de 2 electrones) o C_7H_7^+ (dador de 6 electrones). Alternativamente, podemos considerar los sistemas C_nH_n como ligandos neutros que aportan n electrones, es decir 1 electrón por cada carbono, cuando actúan con su máxima hapticidad.

Como ejemplo, consideraremos el ciclobutadieno, el cual es una molécula inestable que posee 2 electrones desapareados de acuerdo con el diagrama de orbitales moleculares para el sistema π que se muestra en la figura 11.2.

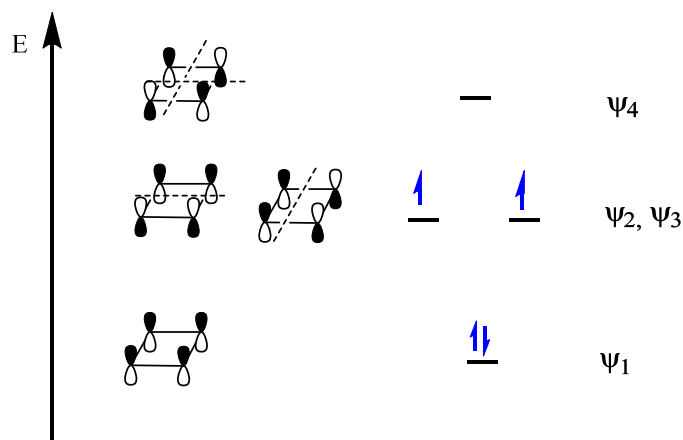
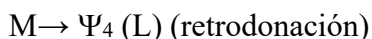
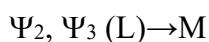
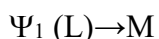


Figura 11.2.- Diagrama de orbitales π para el ciclobutadieno.

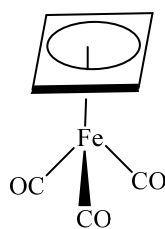
El ciclobutadieno se estabiliza formando compuestos como $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_3]$, especie de 18 electrones, en los que el ciclobutadieno es plano, y todas las distancias C-C son iguales (1.46 Å). En este caso, se puede considerar el dianión $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$, colocando dos electrones adicionales en los orbitales ψ_2 y ψ_3 (no-enlazantes). De este modo, este dianión aromático puede enlazarse a un metal como ligando η^4 cediendo 6 electrones. Los orbitales π del ciclobutadieno pueden combinarse con los orbitales del metal de simetría adecuada para dar las tres componentes del enlace metal-ciclobutadieno:



Alternativamente, podemos considerar el ligando $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$ como un ligando neutro dador de 4 electrones. A continuación, se muestra el conteo de electrones para el compuesto $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_3]$ mediante el modelo iónico y el modelo covalente.

Modelo iónico:

Fe^{II} :	6 electrones
$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4^{2-}$:	6 electrones
<u>3 CO:</u>	<u>3 x 2 electrones</u>
	18 electrones



Modelo covalente:

Fe^0 :	8 electrones
$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$:	4 electrón
<u>3 CO:</u>	<u>3 x 2 electrones</u>
	18 electrones

11.2 Clasificación de los compuestos con ligandos carbocíclicos

Los compuestos con ligandos carbocíclicos pueden ser de diferentes tipos:

- **Compuestos tipo sándwich** con dos carbociclos iguales o diferentes coordinados al metal central. El primer compuesto de este tipo preparado fue el ferroceno $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, especie estable de 18 electrones

A continuación, se muestran algunos ejemplos de compuestos de este tipo que cumplen la regla de los 18 electrones:

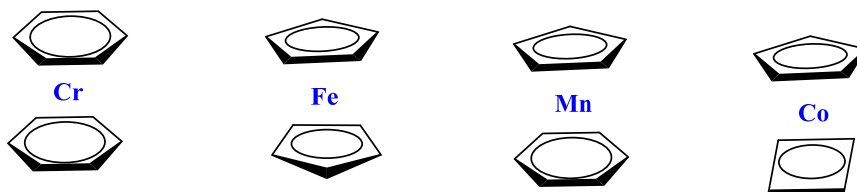


Figura 11.3.- Ejemplos de compuestos tipo sándwich.

- **Compuestos tipo semi-sándwich** con un ligando carbociclo y tres ligandos monodentados (tipo “piano-stool” o taburete de piano) o bien un solo ligando adicional (tipo “milking-stool” o escaño).

Además, se conocen compuestos dimetálicos semi-sándwich como el compuesto de molibdeno que se muestra en la figura 11.4(d) junto a otros ejemplos de este tipo de compuestos. Cabe destacar que todos ellos cumplen la regla de los 18 electrones.

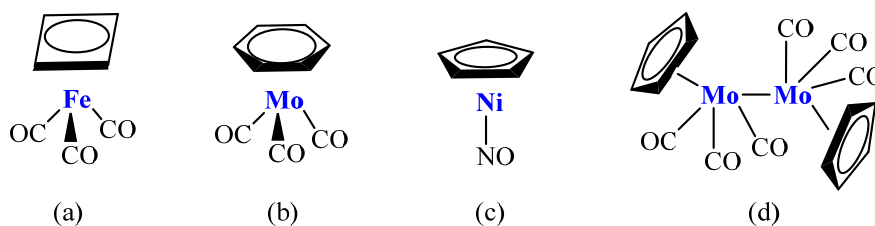


Figura 11.4.- Ejemplos de compuestos tipo “piano-stool” (a) y (b), “milking-stool” (c) y semi-sándwich dimetálico (d).

- **Compuestos angulares**, en los que hay dos ligandos carbocíclicos que no son paralelos entre si porque hay ligandos adicionales coordinados al metal. Este tipo de compuestos los suelen formar metales de la primera mitad de la serie del bloque d ya que son metales que poseen pocos electrones en la capa de valencia y de esta forma pueden rodearse de 16 o 18 electrones como se muestra en la figura 11.5.

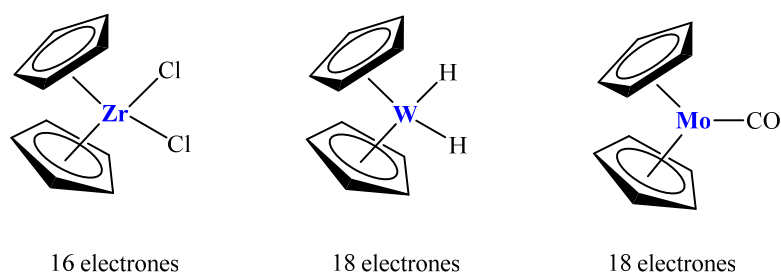


Figura 11.5.- Ejemplos de compuestos angulares.

- **Compuestos con más de dos ligandos carbocíclicos**, formados por metales del principio de las series que poseen pocos electrones, o por elementos del bloque f que pueden superar la regla de los 18 electrones dado que disponen de orbitales f. En la figura 11.6 se muestra un ejemplo de compuesto de titanio con dos ligandos $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ y dos ligandos $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ de forma que el metal se rodea de 16 electrones y un compuesto de uranio con 4 grupos $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ de forma que el metal se rodea de 26 electrones.

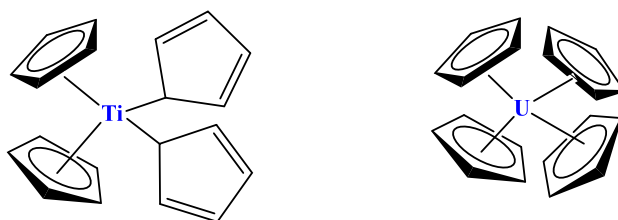


Figura 11.6.- Ejemplos de compuestos con más de dos ligandos carbocíclicos.

- **Compuestos tipo sándwich “multi-decker” con más de un metal**, siendo el compuesto $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ el primer compuesto de este tipo que se preparó a pesar de ser un compuesto inestable frente al aire y la humedad.

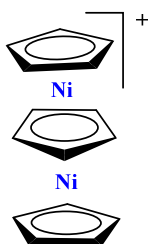


Figura 11.7.- Ejemplo de compuesto sándwich “multi-decker”.

11.3 Ferroceno y compuestos con ligandos ciclopentadienilo

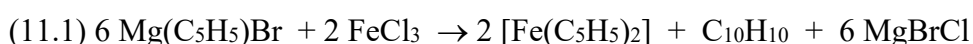
El compuesto con ligandos carbocíclicos más importante es el ferroceno en el que el átomo de hierro se une a dos anillos ciclopentadieno.^{12,13} El descubrimiento del ferroceno y la posterior explicación de su enlace llevó a desarrollar la síntesis de nuevos compuestos

de metales del bloque d con ligandos orgánicos. En particular, se sintetizaron nuevos compuestos llamados metallocenos de fórmula general $[M(\eta^5-C_5R_5)_2]$ de los cuales el ferroceno es el prototipo.

Obtención y propiedades del ferroceno

En 1951 Pauson y Kealy obtuvieron el ferroceno de forma inesperada cuando querían obtener fulvaleno mediante una reacción de coupling C-C a partir de la reacción de bromuro de ciclopentadienilmagnesio con $FeCl_3$.

En esta reacción no se obtuvo el fulvaleno, sino que el proceso que tuvo lugar fue:



obteniéndose un nuevo compuesto de hierro que es un sólido naranja, muy estable de fórmula $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ para el cual se propuso inicialmente una estructura en la que el hierro forma enlaces σ con los ligandos C_5H_5 .

Sin embargo, la estructura propuesta no permitía explicar las propiedades y reactividad del compuesto obtenido. En 1973, G. Wilkinson y E.O. Fischer recibieron el Premio Nobel conjuntamente ya que, mediante sus estudios basados en diferentes técnicas de caracterización, y llevados a cabo de forma independiente, propusieron la estructura novedosa tipo sándwich para el ferroceno.

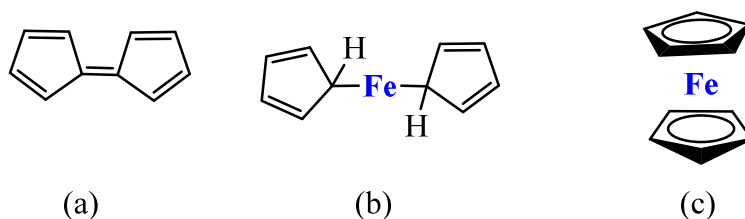


Figura 11.8.- Estructura del fulvaleno (a), estructura inicialmente propuesta para el ferroceno (b) y estructura tipo sándwich del ferroceno (c).

La determinación de la estructura del ferroceno mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente mostró una disposición alternada de los dos grupos ciclopentadienilo con todas las distancias C-C y Fe-C iguales con valores de 1,40 Å y 2,04 Å, respectivamente. En cambio, en la determinación de la estructura realizada a 110 K se observó una disposición eclipsada de los anillos ciclopentadienilo. En estado sólido, la preferencia por una u otra forma depende de efectos de empaquetamiento o, en el caso de ferrocenos sustituidos, de las repulsiones entre los sustituyentes. Por ejemplo, la forma alternada está favorecida para el decametilferroceno ya que en esta forma se minimizan los efectos estéricos.

La barrera de rotación entre las formas eclipsada (grupo puntual D_{5h}) y alternada (D_{5d}) del ferroceno es baja en disolución (4 kJmol^{-1}), por lo que se considera que la rotación entorno al eje de rotación C_5 es libre.

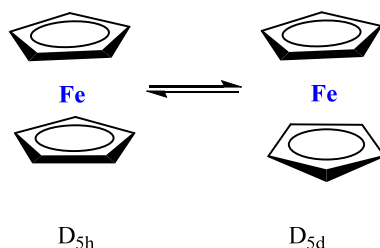


Figura 11.9.- Estructuras eclipsada (D_{5h}) y alternada (D_{5d}) del ferroceno.

El ferroceno se caracteriza por su elevada estabilidad, ya que cumple la regla de los 18 electrones, es diamagnético y soluble en disolventes orgánicos. Su oxidación reversible a ferricinio permite utilizarlo como referencia en voltametrías cíclicas. En la oxidación, el ferroceno de color naranja se oxida al catión ferricinio de color azul en el que el átomo de hierro se rodea de 17 electrones.

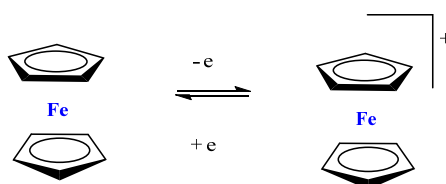


Figura 11.10.- Oxidación reversible de ferroceno a ferricinio.

Además, los derivados del ferroceno presentan aplicaciones en diversas áreas como biomedicina o catálisis asimétrica. En la figura 11.11 se muestran fosfinas quirales derivadas del ferroceno que son útiles como ligandos en catálisis asimétrica.

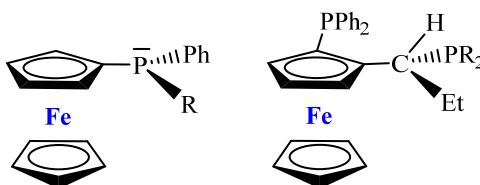


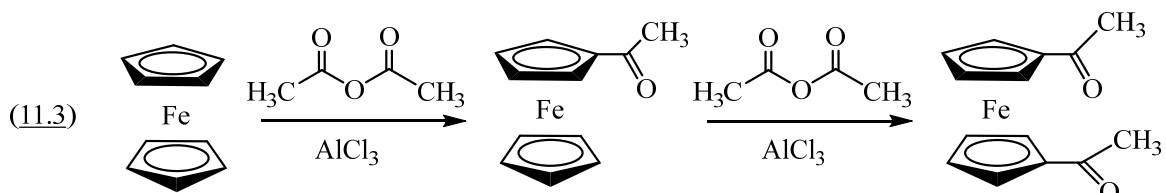
Figura 11.11.- Fosfinas quirales derivadas del ferroceno.

Síntesis y reactividad del ferroceno

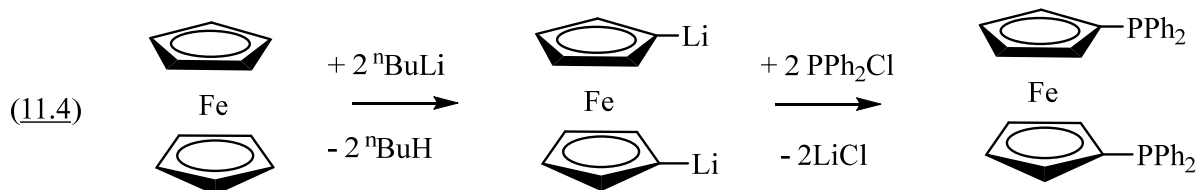
Actualmente, la síntesis del ferroceno más habitual consiste en la reacción de cloruro de hierro(II) con un ciclopentadienuro de sodio o potasio.



El ferroceno presenta carácter aromático por lo que experimenta reacciones de sustitución electrófila. La más representativa de estas es la acetilación de Friedel-Crafts que permite obtener el compuesto monoacetilado e incluso el compuesto 1,1'-diacetilado. De hecho, se ha observado que el ferroceno es 3×10^6 veces más reactivo que el benceno frente a la reacción de acetilación. A continuación, se muestra la reacción del ferroceno con anhídrido acético en presencia de AlCl_3 .



Otra reacción interesante del ferroceno es la reacción de metalación con butil-litio de forma que se obtiene 1,1'-dilítioferroceno, a partir del cual se pueden obtener fosfinas bidentadas como se muestra en la siguiente reacción, así como otros derivados del ferroceno.



El enlace en el ferroceno

El enlace en el ferroceno se puede explicar mediante el modelo de orbitales moleculares y sigue el modelo de Dewar-Chatt-Duncanson. A continuación, se tratará el diagrama de orbitales moleculares para la configuración alternada del ferroceno (D_{5d}). Para la configuración eclipsada (D_{5h}) se sigue un proceso análogo.

En el grupo puntual D_{5d} , los 9 orbitales atómicos del hierro pertenecen a las especies de simetría: A_{1g} (s y d_{z^2}), A_{2u} (p_z), E_{1u} (p_x , p_y), E_{1g} (d_{xz} , d_{yz}), E_{2g} (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$)

Cada ligando C_5H_5^- aporta 5 orbitales p (uno de cada C) y 6 electrones, de modo que para cada ciclopentadienilo se puede construir el sistema π que se muestra en la figura 11.12.

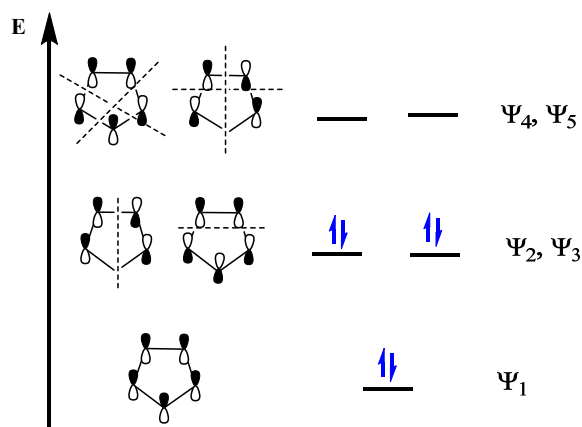


Figura 11.12.- Diagrama de orbitales moleculares para el anión ciclopentadienilo $C_5H_5^-$.

En un compuesto sándwich, tenemos 2 ligandos ciclopentadienilo, por lo que consideraremos 10 orbitales de grupo que provienen de combinar los orbitales p de simetría π de ambos ligandos. Estos orbitales pertenecen a las especies de simetría: $A_{1g} + A_{2u} + E_{1u} + E_{1g} + E_{2u} + E_{2g}$ y se muestran en la figura 11.13.

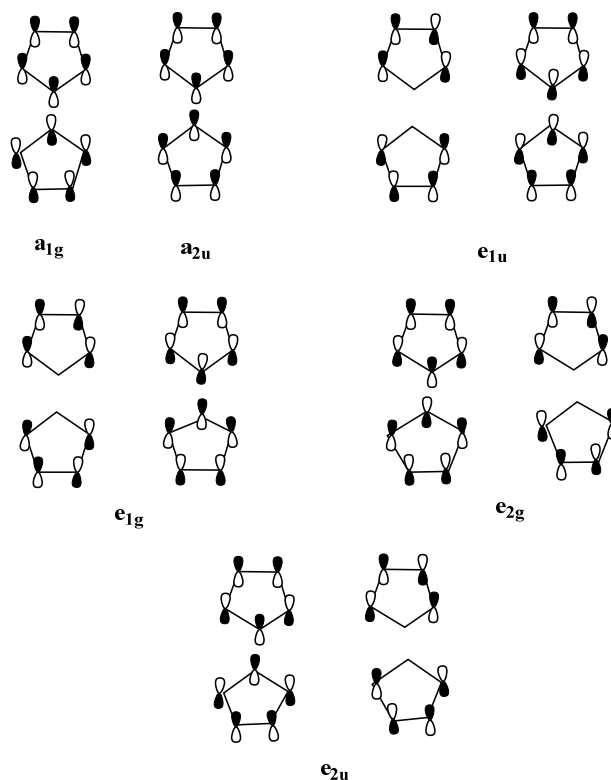


Figura 11.13.- Orbitales de grupo formados por los ligandos ciclopentadienilo en el ferroceno en conformación alternada.

Para construir el diagrama de orbitales moleculares, debemos combinar los 9 orbitales atómicos del hierro con los 10 orbitales de grupo de los ligandos de misma simetría, de modo que:

-Los orbitales de simetría E_{2u} de los ligandos son no enlazantes, ya que el Fe no dispone de orbitales de esta simetría.

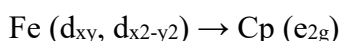
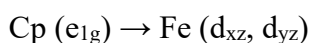
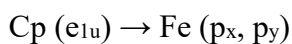
-El orbital de grupo A_{1g} de los ligandos se puede combinar con los s y dz^2 del Fe, para dar 3 orbitales moleculares de simetría σ : un orbital molecular enlazante, un orbital molecular antienlazante y un orbital de energía intermedia, prácticamente no-enlazante.

-Los orbitales de simetrías A_{2u} , E_{1g} , E_{2g} , E_{1u} darán lugar a los correspondientes orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. La interacción a_{2u} es una interacción de tipo σ , en la que participa el orbital p_z del Fe, las interacciones e_{1g} y e_{1u} son de tipo π , en las que participan respectivamente los orbitales (d_{xz} , d_{yz}) y (p_x , p_y) del Fe y la interacción e_{2g} es una interacción de tipo δ en la que participan los orbitales (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) del Fe.

El diagrama de orbitales moleculares que resulta para el ferroceno alternado (D_{5d}) se muestra en la figura 11.14.

Los dos ligandos $C_5H_5^-$ (Cp) aportan 12 electrones que ocupan los niveles a_{1g} , a_{2u} , e_{1g} , e_{1u} . El Fe(II) aporta 6 electrones que se colocan en los niveles e_{2g} , que corresponde a una interacción δ , y a_{1g} , que es prácticamente no-enlazante.

Las componentes más importantes del enlace entre el Fe y los grupos ciclopentadienilo son:



Las dos primeras son enlaces de tipo π en la que los ligandos ciclopentadienilo actúan como dadores de electrones al metal, y la tercera corresponde a un enlace de tipo δ por retrodonación de orbitales llenos del metal a orbitales vacantes de los ligandos.

El ferroceno es una especie estable de 18 electrones. De forma general, para los metalocenos $[M(\eta^5-C_5H_5)_2]$, los electrones del metal se colocan en los orbitales e_{2g} , a_{1g} y e_{1g}^* . Pueden ser relativamente estables compuestos de 15, 16, o 17 electrones como $[VCp_2]$, $[CrCp_2]$ o $[MnCp_2]$, ya que el orbital e_{2g} es sólo débilmente enlazante (tipo δ), y el a_{1g} es prácticamente no-enlazante, con lo que la estabilidad no se ve muy afectada si no están llenos.

En cambio, los compuestos de 19 o 20 electrones como $[\text{CoCp}_2]$ y $[\text{NiCp}_2]$, aunque pueden prepararse en determinadas condiciones, son poco estables, porque en este caso se ocuparía un OM antienlazante (e_{1g}^*). Estos compuestos se oxidan fácilmente, por ejemplo, el catión cobaltocinio $[\text{CoCp}_2]^+$ (18 electrones) es más estable que el cobaltoceno.

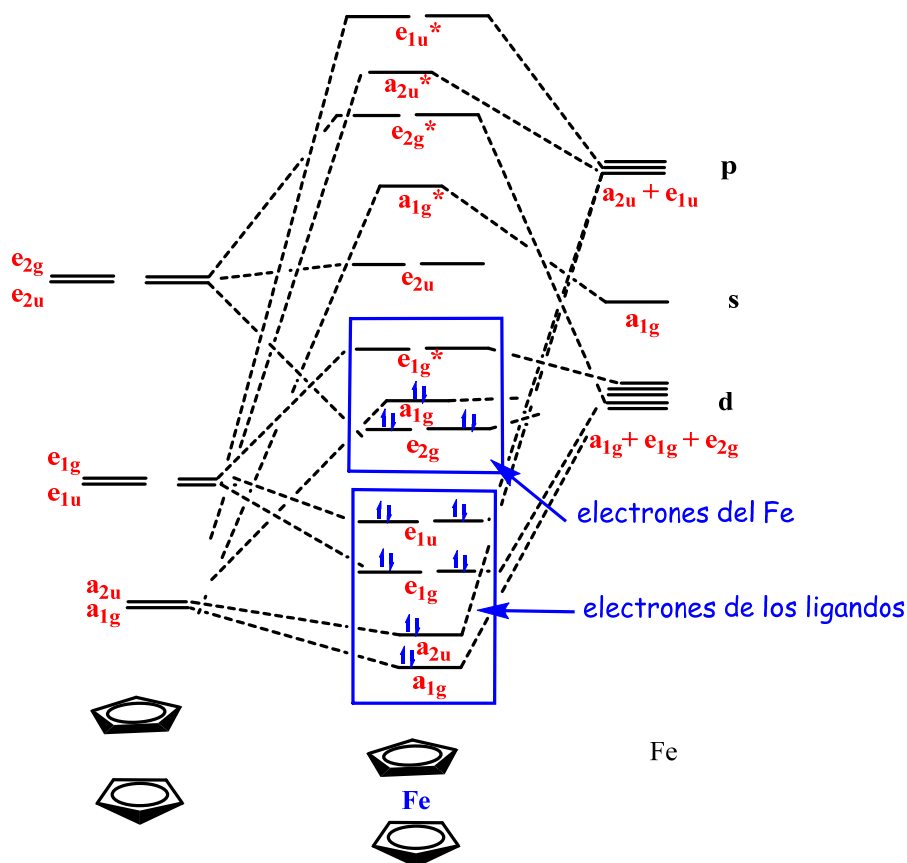


Figura 11.14.- Diagrama de orbitales moleculares para el ferroceno en conformación alternada.

Comportamiento fluxional de los ligandos ciclopentadienilo

El compuesto $[\text{Fe}(\eta^1\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]$, además de ser un compuesto en el que los grupos ciclopentadienilo presentan diferentes hapticidades, fue el primer compuesto organometálico para el cual se describió un comportamiento fluxional. A baja temperatura, los 5 H del $\eta^5\text{-Cp}$ son equivalentes dando lugar a una única señal en el RMN de ^1H , mientras que los del $\eta^1\text{-Cp}$ son no-equivalentes y dan lugar a tres señales de intensidades 1:2:2. Al aumentar la temperatura, se produce un intercambio de las

posiciones H¹-H⁵ que hace que estos 5 H sean equivalentes, de acuerdo con los equilibrios que se muestran en la figura 11.15.

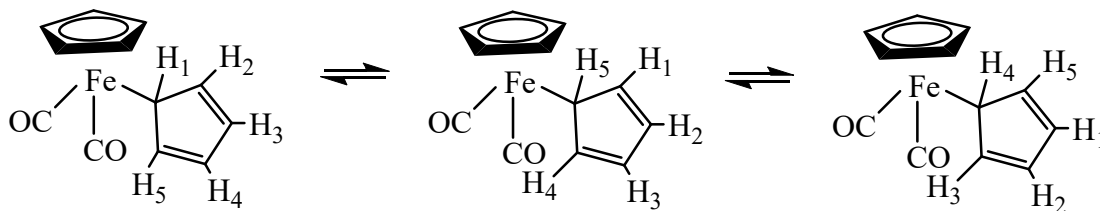
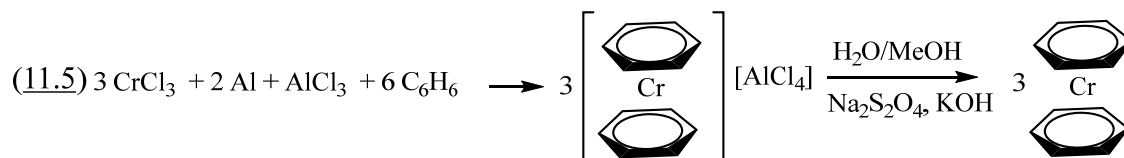


Figura 11.15.- Equilibrios en solución para el compuesto $[\text{Fe}(\eta^1\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]$.

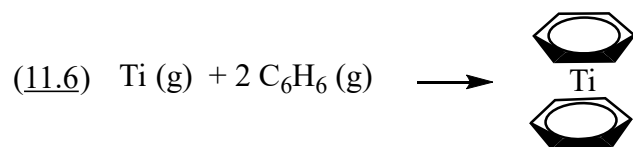
11.4 Compuestos con ligandos areno

El primer compuesto de este tipo que fue preparado es el bis(η^6 -benceno)cromo(0) que es una especie de 18 electrones de simetría D_{6h} , en la que todos los enlaces C-C son iguales, algo más largos que los del benceno.^{21,22}

El compuesto $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ se puede sintetizar por el método de Fischer que consiste en la reacción de una sal de cromo(III) con benceno en presencia de un reductor (Al) y un ácido de Lewis que actúa como catalizador (AlCl_3). La especie inicialmente obtenida contiene el catión $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$, el cual finalmente se reduce con ditionato de sodio en medio básico para obtener el compuesto deseado.



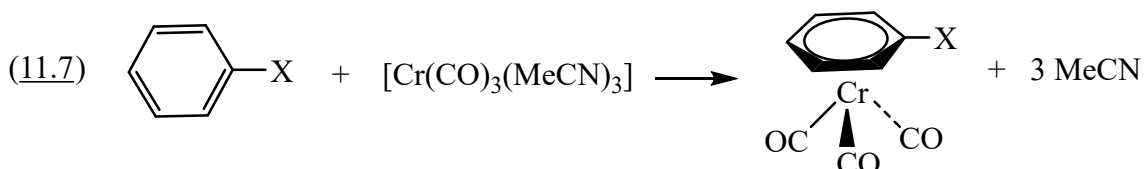
Este método puede usarse para obtener bis(arenos) con otros metales de los grupos 5 a 9. Otro método de síntesis es el de co-condensación que consiste en condensar vapores del metal junto con los del ligando, como se muestra en la siguiente reacción:



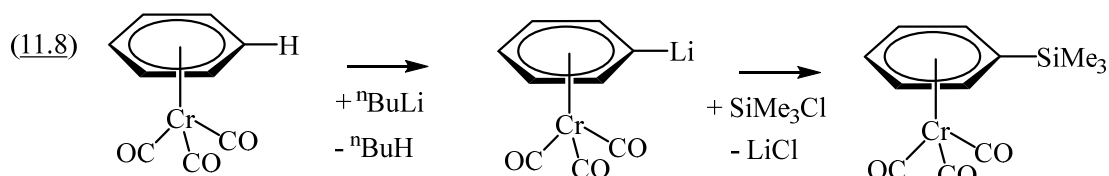
Para los complejos bis(areno) se puede establecer un diagrama de orbitales moleculares análogo al de los metallocenos en el que participan los orbitales atómicos del metal y los 12 orbitales de grupo formados por los orbitales p perpendiculares al plano de los arenos. La retrodonación de orbitales llenos del metal a orbitales vacantes de los ligandos mediante un enlace de tipo δ es más relevante para el bis(benceno)cromo que para el ferroceno.

Aunque generalmente, los ligandos areno actúan con su máxima hapticidad como ligandos neutros dadores de 6 electrones, en algunos compuestos el ligando areno puede actuar como η^4 (neutro, dador de 4 electrones) o η^2 (neutro, dador de 2 electrones).

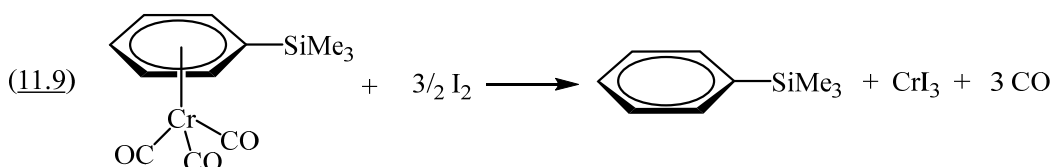
El compuesto de tipo semi-sándwich $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ o sus derivados con sustituyentes en el areno se pueden preparar mediante reacciones de sustitución de ligandos lábiles como acetonitrilo. Son compuestos estables, que poseen 18 electrones y una estructura de tipo “piano-stool”.



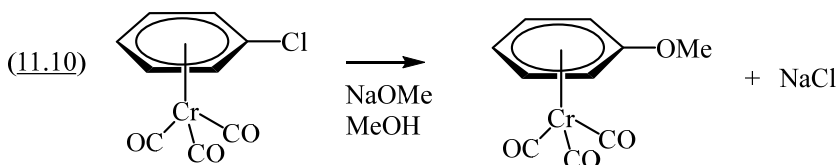
Este tipo de compuestos son interesantes debido a que la coordinación del areno al fragmento $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ modifica su reactividad. Por una parte, aumenta la acidez de los H del areno, ya que el fragmento $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ actúa como un grupo atrayente de electrones. Debido al aumento del carácter ácido de los H aromáticos se puede producir una reacción de metalación con n-butil-litio más fácilmente que para el benceno, y el lítico obtenido se puede utilizar en reacciones de metátesis, como se muestra en el siguiente ejemplo:



Finalizada la reacción en el grupo areno con su reactividad modificada por el fragmento $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$, éste se puede eliminar fácilmente mediante una reacción con I_2 :



Por otra parte, debido al efecto inductivo del grupo $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$, la reactividad del areno coordinado es menor que la del areno libre en reacciones de sustitución electrófila, pero en cambio el areno coordinado puede experimentar reacciones de sustitución nucleófila más fácilmente que el areno libre, por ejemplo:



Esta reacción ocurre mediante un intermedio con un anillo ciclohexadienil con coordinación η^5 al metal, o complejo de Meisenheimer, estabilizado por resonancia, que se muestra en la figura 11.16.

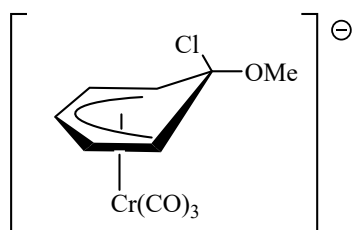


Figura 11.16.- Intermedio de la reacción.

11.5 Reacciones de los ligandos coordinados

Efecto indenilo

El ligando indenilo puede modificar su hapticidad de η^5 (dador de 6 electrones en modelo iónico) a η^3 (dador de cuatro electrones) más fácilmente que el ligando ciclopentadienilo ya que mantiene la estabilización del sistema aromático. En el ejemplo siguiente, la reacción de sustitución en un compuesto de rodio de 18 electrones puede ocurrir mediante un mecanismo asociativo debido al cambio de hapticidad $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^5$ del grupo indenilo:

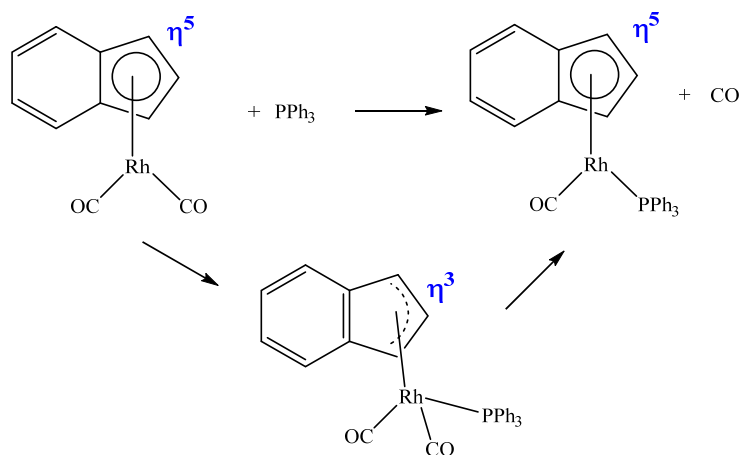


Figura 11.17.- Esquema de la reacción de sustitución en un compuesto de rodio con ligando indenilo.

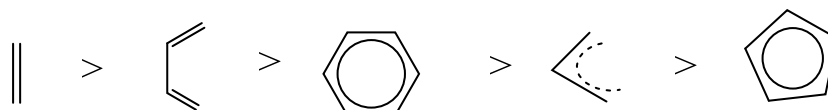
De esta forma, los compuestos con ligando indenilo presentan mayor reactividad en sustituciones activadas asociativamente, y el ligando indenilo es considerado un ligando no-inocente.

Reactividad frente a nucleófilos

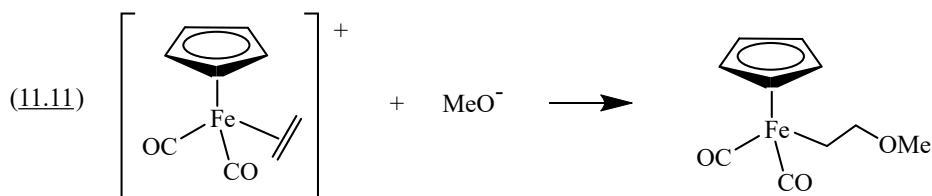
Algunos ligandos modifican su reactividad al coordinarse a un metal. Por ejemplo, un ligando CO o un ligando tipo carbeno de Fischer al coordinarse a un metal se hacen más susceptibles al ataque nucleófilo.

De forma similar, los hidrocarburos insaturados acíclicos y cíclicos al coordinarse a un metal mediante su sistema π modifican su reactividad ya que los átomos de carbono se hacen más susceptibles al ataque nucleófilo (y menos al ataque electrófilo), en particular si el metal posee carga positiva o ligandos π -ácidos de modo que retiran densidad electrónica del ligando polieno. Por ejemplo, como se ha visto en el apartado anterior, el benceno al coordinarse a un fragmento $\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}$ puede dar lugar a reacciones de sustitución nucleófila.

Se ha observado que la reactividad frente a nucleófilos de los ligandos coordinados disminuye en el orden:



El ciclopentadieno es poco reactivo, por lo que se usa frecuentemente como un ligando estabilizador. Por ejemplo, en la reacción siguiente se produce el ataque nucleófilo en la olefina y no en el ciclopentadieno.



En los compuestos catiónicos al producirse un ataque nucleófilo a un ligando insaturado, éste disminuye su hapticidad en una unidad, en este caso de η^2 a η^1 .

Reglas de Davies, Green y Mingos

Davies, Green y Mingos establecieron unas reglas para predecir el producto formado cuando se produce un ataque nucleófilo cinéticamente controlado en compuestos catiónicos de 18 electrones con varios hidrocarburos insaturados coordinados al metal.

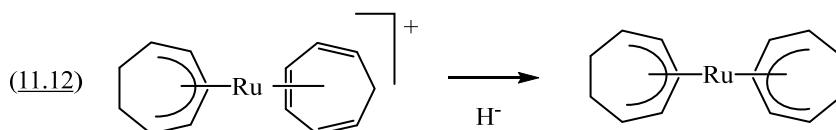
Para aplicar estas reglas, los ligandos se clasifican en abiertos y cerrados, y en pares (η^2 , η^4 , η^6 , ...) o impares (η^3 , η^5 , ...).

Las reglas indican que el ataque nucleófilo ocurre preferentemente:

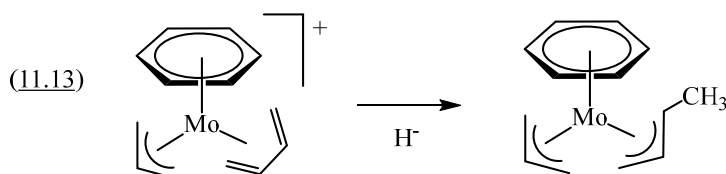
- 1) En un polieno con hapticidad par preferentemente a un polieno con hapticidad impar
- 2) En un polieno abierto preferentemente a un polieno cíclico
- 3) En los polienos abiertos, el ataque nucleófilo ocurre preferentemente en los C terminales si la hapticidad es par y en el C central si la hapticidad es impar.

Estas reglas deben aplicarse en el orden 1), 2) 3).

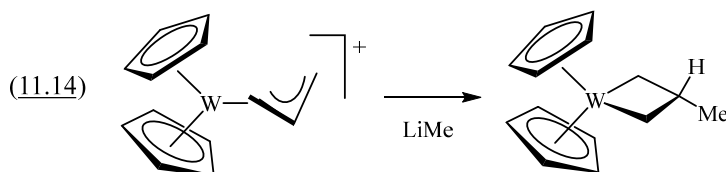
Consideraremos algunos ejemplos:



En este caso, consideramos que los polienos son abiertos ya que se coordinan al rutenio a través de 5 (η^5) y de 6 (η^6) átomos de carbono, y no a través de los 7 carbonos del ciclo. El H^- reacciona en un C terminal del sistema η^6 abierto, y éste pasa a ser un sistema η^5 .



En este caso, las opciones son el areno que es η^6 cerrado, el dieno que es η^4 abierto y el alilo que es η^3 abierto, por lo tanto, siguiendo las reglas de Davies, Green y Mingos, el ataque nucleófilo del hidruro tendrá lugar en un carbono terminal del η^4 abierto que pasará a ser η^3 .



En este caso, las opciones son η^5 cerrado (los dos anillos Cp) o η^3 abierto (el alilo). El ataque nucleófilo del metilo se producirá en el carbono central del sistema η^3 abierto, que pasará a ser η^2 dando un metalaciclo.

En los tres ejemplos, el compuesto inicial y el final poseen 18 electrones.

Estas reglas son empíricas, pero se ha podido comprobar que están de acuerdo con los estudios teóricos que prevén que el ataque nucleófilo se produzca en el átomo que presenta mayor participación en el LUMO.

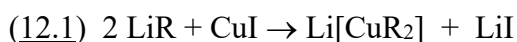
12

Compuestos organometálicos de los elementos del grupo 11

Los elementos del grupo 11 (Cu, Ag, Au) son elementos de transición, aunque presentan algunas particularidades respecto del comportamiento general de éstos, por lo que se considerarán brevemente a continuación.

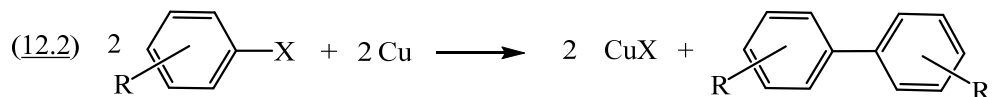
Los compuestos organometálicos de Cu y Ag presentan fundamentalmente el estado de oxidación 1 y se forman con ligandos η^1 -alquilo o η^1 -arilo.

Los compuestos de tipo CuR son difíciles de aislar ya que son generalmente sensibles al aire y al agua, en cambio son más estables los organocupratos de fórmula general $\text{Li}[\text{CuR}_2]$ que se pueden preparar mediante reacciones como:



Los organocupratos pueden utilizarse como agentes alquilantes en síntesis orgánica ya que pueden transferir uno de los grupos R.

Los compuestos organometálicos de Cu(I) se utilizan como reactivos en síntesis orgánica y pueden formar intermedios de reacción de Cu(II) o Cu(III). Como ejemplo, podemos considerar la reacción de Ullmann para la síntesis de biarilos.



Se ha propuesto que el proceso consta de las etapas que se muestran en la figura 12.1.

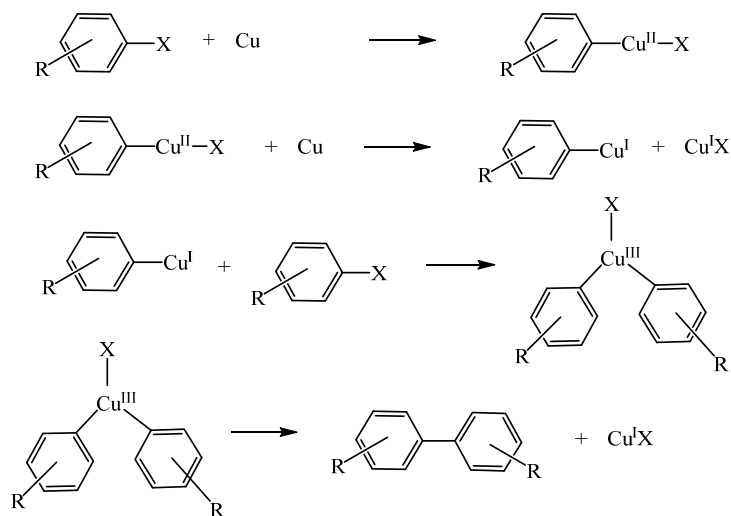
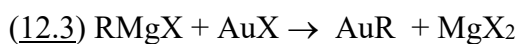


Figura 12.1.- Esquema de las etapas de la reacción de Ullmann.

Los compuestos organometálicos de plata han sido menos estudiados que los de Cu debido a su baja estabilidad térmica, aunque son estables los compuestos con ligandos fluorados y con acetiluros.

El oro es el metal del grupo 11 que presenta una química organometálica más desarrollada ya que puede formar compuestos lineales de Au(I) de 14 electrones, o bien plano-cuadrados de Au(III) de 16 electrones, con diversos ligandos η^1 o η^2 , acetiluros, carbenos y carbinos.

La presencia de un ligando neutro L (L = CO, PR₃) en compuestos de Au(I) de tipo AuRL aporta una mayor estabilidad frente a la reducción a Au(0). Además, se conocen también organoauratos de tipo Li[AuR₂] que pueden obtenerse mediante las reacciones:



Los compuestos de Au se utilizan como catalizadores homogéneos en reacciones de acoplamiento C-C o C-heteroátomo gracias a la estabilidad que presentan frente al aire y al agua.

13

Compuestos organometálicos de los elementos del bloque f

Los elementos del bloque f se conocen como metales de transición interna, y forman dos series: lantánidos (símbolo genérico Ln) y actínidos (símbolo genérico An), en los que se ocupan los orbitales 4f y 5f, respectivamente. Para los elementos de ambas series se conocen compuestos organometálicos que comentaremos brevemente en este tema. En estos compuestos, debido a la presencia de orbitales f, el metal puede rodearse de más de 18 electrones de valencia, pero no llega a rodearse de los 32 electrones que corresponden a la ocupación de todos los orbitales disponibles.

13.1 Compuestos organometálicos de los lantánidos

Algunas características de los lantánidos presentan interés en cuanto a la química organometálica de estos elementos. Es bien conocido que los radios decrecen de La a Lu dando lugar al efecto llamado contracción de los lantánidos, y que el estado de oxidación estable para todos estos elementos es (III). Además, debido a su tamaño relativamente grande presentan números de coordinación elevados.

Los enlaces Ln-C presentan una elevada polaridad debido al carácter electropositivo de los lantánidos, por lo que generalmente no se produce la retrodonación metal-ligando, observada para los metales del bloque d, y no son habituales los ligandos como CO o PR₃. Los organolantánidos son sensibles al aire y a la humedad por lo que deben manipularse en atmósfera inerte. Los compuestos con enlace σ(Ln-C) pueden prepararse mediante reacciones de metátesis con organolíticos:



Los compuestos LnR₃ son estables para grupos R voluminosos, mientras que para grupos de menor tamaño la reacción prosigue para formar especies de tipo [LnR₆]³⁻.

También son comunes los ciclopentadienilos que pueden obtenerse mediante la reacción:



Para algunos metales, son estables los compuestos LnCp₂ con dos ligandos ciclopentadienilo, algunos de los cuales son útiles en procesos catalíticos. A diferencia de la estructura del ferroceno, estos metalocenos no presentan la estructura tipo sándwich sino una estructura angular.

Los compuestos con ciclopentadienilos sustituidos $C_5R_5^-$ como los que se muestran en la figura 13.1 son especialmente estables ya que estos grupos aportan mayor densidad electrónica y mayor protección estérica.

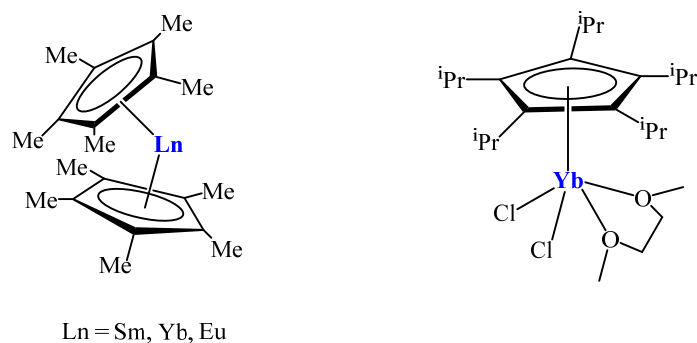
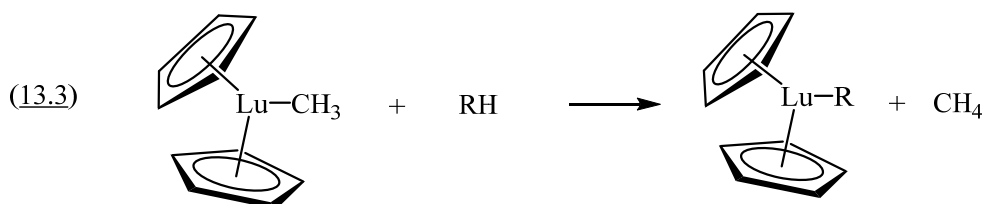
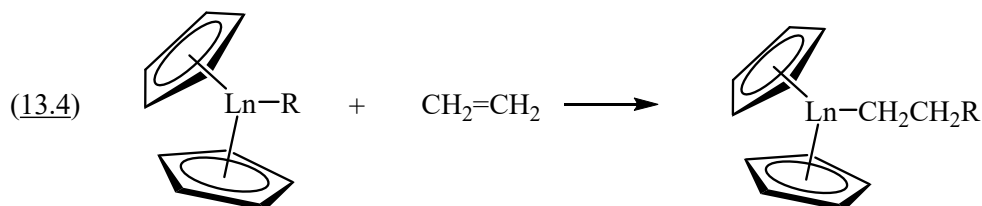


Figura 13.1.- Ejemplos de compuestos con ligandos ciclopentadienilo sustituidos.

Cabe destacar que debido a la preferencia de los lantánidos por el estado de oxidación (III), no se producen reacciones de adición oxidante, pero son comunes las reacciones de metátesis de enlaces σ en las que se activan enlaces C-H mediante un mecanismo concertado:



Las reacciones de inserción de olefinas, como la que se muestra a continuación, son útiles en procesos de polimerización catalizados por compuestos de los lantánidos.



Además, los organolantánidos pueden actuar como catalizadores en procesos de hidrogenación, hidrosililación e hidroboración en condiciones suaves.

13.2 Compuestos organometálicos de los actínidos

Por otra parte, los actínidos presentan menor uniformidad en sus estados de oxidación y pueden presentar estados de oxidación más elevados que los lantánidos, debido a que los orbitales 5f son más externos.

Los enlaces An-C presentan un mayor carácter covalente que los Ln-C, debido a la mayor participación de los orbitales 5f frente a los 4f. Además, la covalencia es mayor en los compuestos con número de oxidación bajo, ya que, al aumentar el estado de oxidación, los orbitales 5f se contraen.

La química organometálica de los actínidos se centra fundamentalmente en los elementos Th y U. Con el ligando ciclopentadienilo, se forman los compuestos monómeros $[\text{Th}(\eta^5\text{-Cp})_4]$ y $[\text{U}(\eta^5\text{-Cp})_4]$, especies de 24 y 26 electrones, respectivamente, que poseen una geometría pseudo-tetraédrica, como se muestra en la figura 13.2 (a). Con el ligando ciclooctatetraeno se conocen compuestos tipo sándwich de fórmula $[\text{An}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ que se muestran en la figura 13.2 (b). Las especies de torio y uranio llamadas toroceno y uranoceno poseen respectivamente 20 y 22 electrones y se preparan según la reacción:

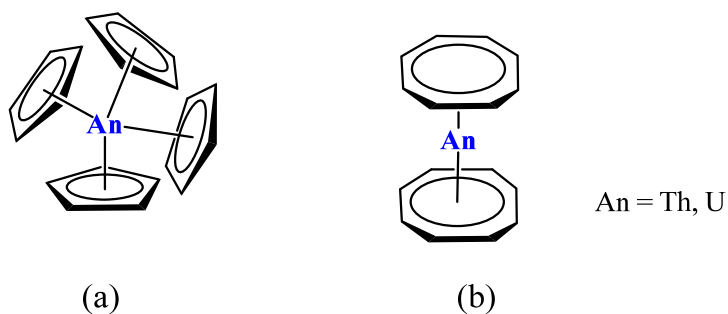
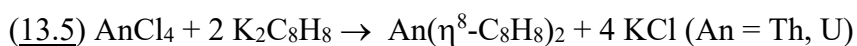


Figura 13.2.- Ejemplos de compuestos organometálicos de elementos actínidos.

14

Aplicaciones catalíticas de los compuestos organometálicos

Una de las aplicaciones de mayor importancia de los compuestos organometálicos es su uso como catalizadores homogéneos en procesos de interés industrial.

14.1 Introducción a la catálisis

En 1836, Berzelius describió la “fuerza catalítica” como la capacidad de algunas sustancias para favorecer una determinada reacción química.

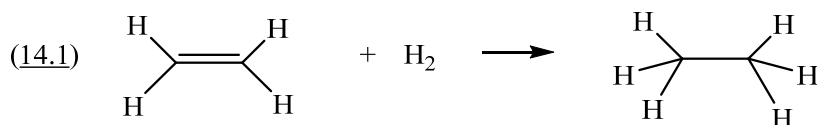
Sin embargo, fue Paul Sabatier, quien en 1912 obtuvo el Premio Nobel, el que desarrolló los procesos catalíticos. Entre otros logros, describió junto con Jean Baptiste Senderens la hidrogenación catalítica de aceites y grasas vegetales en presencia de Ni u otros metales finamente divididos.

Posteriormente, definió un catalizador como una sustancia o sistema que aumenta la velocidad de una reacción; el catalizador participa en la reacción, pero se recupera finalizada la reacción, no es un reactivo ni un producto de la reacción.

El catalizador puede ser un ión, un compuesto o bien una superficie. Podemos diferenciar:

- **Catálisis homogénea:** Todos los componentes y el catalizador son miscibles en la misma fase (generalmente, es una fase líquida).
- **Catálisis heterogénea:** Generalmente el catalizador es un sólido (un metal o un óxido metálico) que está en contacto con la fase reactiva líquida o gaseosa.

La catálisis es un fenómeno cinético aplicable a las reacciones termodinámicamente favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Un ejemplo es la reacción de hidrogenación de olefinas que es termodinámicamente favorable ($\Delta G^\circ = -101 \text{ kJmol}^{-1}$) pero no tiene lugar a temperatura y presión ambiente.



La reacción de hidrogenación puede ser catalizada mediante *catálisis heterogénea* sobre superficies metálicas de níquel o platino, o bien mediante *catálisis homogénea* empleando como catalizador el compuesto de rodio(I) $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ llamado catalizador de Wilkinson.

El catalizador no afecta a la posición del equilibrio, solo acelera la reacción. El catalizador puede afectar a la distribución de los productos formados si hay reacciones competitivas, es decir, puede afectar a la selectividad de la reacción.

Por ejemplo, en la reacción: $A + B \rightarrow C + D + E$, la proporción en la que se obtienen los productos C, D y E puede variar dependiendo del catalizador empleado.

Si consideramos el perfil de la reacción la etapa determinante de la velocidad tiene una energía libre de activación (ΔG^\ddagger) menor en el proceso catalizado que en el no catalizado. El proceso catalizado puede ocurrir en varias etapas, dando lugar a intermedios, pero en cada una de las etapas ΔG^\ddagger debe ser bajo para que la velocidad de la reacción pueda ser elevada.

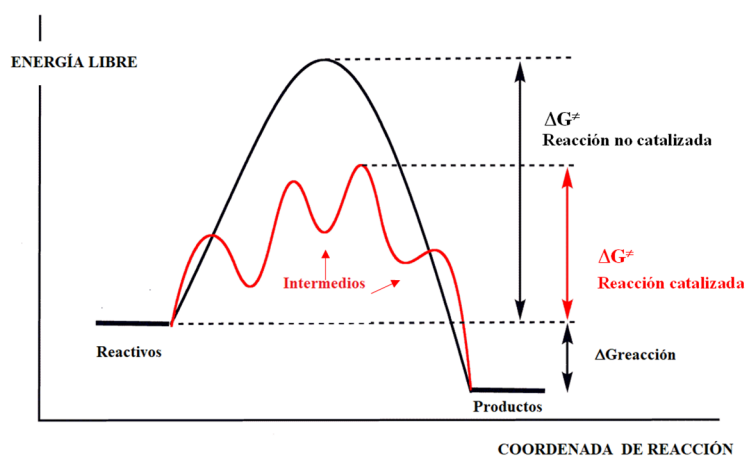


Figura 14.1.- Perfil de reacción para una reacción catalizada (rojo) o no-catalizada (negro).

En la tabla 14.1 se muestran las características de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea.

Las principales ventajas de los catalizadores homogéneos se deben a que es posible determinar el mecanismo por el que ocurre la reacción catalizada, se pueden modular las propiedades del catalizador y obtener actividad y selectividad elevadas.

Los catalizadores heterogéneos presentan la ventaja de ser robustos, con elevada estabilidad térmica y tiempos de vida elevados. Además, se pueden separar fácilmente de los productos y recuperarlos, o en ocasiones, no es necesario separarlos puesto que están en una fase diferente.

Tabla 14.1 Propiedades de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea.

	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos	Difícil	Fácil
Recuperación del catalizador	Proceso caro	No es necesario
Estabilidad térmica del catalizador	Baja	Elevada
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Elevada
Actividad	Elevada	Variable
Selectividad	Elevada	Menor
Ajuste de las propiedades del catalizador	Posible	Muy difícil
Determinación del mecanismo	Posible	Muy difícil

La situación óptima sería poder combinar las ventajas de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea, y para ello se han estudiado:

- Catálisis bifásica: se utilizan dos disolventes no-miscibles, de modo que el catalizador está disuelto en una fase y los reactivos y productos en otra.
- Catálisis soportada: El catalizador se encuentra disperso en un segundo material (zeolita, alúmina,..) que mejora la eficacia o minimiza el coste.

En la industria química podemos diferenciar:

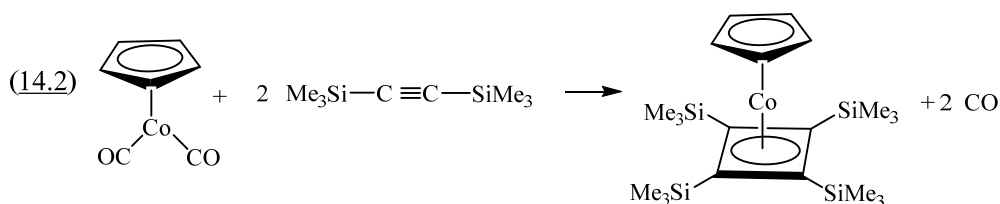
- Productos básicos: Son los que se obtienen en grandes cantidades a partir de las materias primas como petróleo, agua, aire, etc. En muchos casos, se producen mediante procesos de catálisis heterogénea en continuo, por ejemplo en la fabricación de amoníaco o de ácido sulfúrico. Pero en algunos casos, como la fabricación de ácido acético por el proceso Monsanto y otros procesos se utiliza la catálisis homogénea.
- Química Fina: Se refiere a la producción en menor escala de especies químicas más complejas que poseen un elevado valor añadido (industria farmacéutica, aditivos alimentarios, agroquímica, colorantes, cosméticos). Generalmente, se obtienen en procesos discontinuos y se usan catalizadores homogéneos.

14.2 Aplicación de los compuestos organometálicos en catálisis homogénea

En muchos procesos de importancia industrial, el catalizador es un compuesto organometálico de metal de transición, o un compuesto de coordinación susceptible de formar especies organometálicas al reaccionar con los reactivos.

Las ventajas de estos compuestos como catalizadores son:

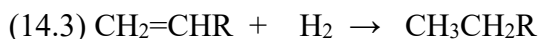
- Los compuestos organometálicos presentan números de coordinación y estados de oxidación variables, y las especies de 16 y 18 electrones participan en reacciones que poseen energías de activación bajas.
- Mediante la coordinación al metal, los ligandos coordinados se pueden orientar y aproximar para reaccionar entre sí (efecto plantilla), por ejemplo, en reacciones de oligomerización de alquinos:



- Los compuestos organometálicos pueden activar moléculas, por ejemplo, romper el enlace H-H de la molécula de hidrógeno o un enlace C-X de un haluro de alquilo mediante adición oxidante.
- Al coordinarse a un metal, las moléculas orgánicas, por ejemplo, CO, alquenos o polienos, modifican su reactividad y se hacen más electrófilas.
- Si el catalizador es quiral, puede dar lugar a inducción asimétrica del sustrato facilitando la síntesis enantioselectiva.

Un proceso catalítico homogéneo está constituido por un conjunto de reacciones que consumen reactivos, forman productos, generan especies intermedias, y recuperan el catalizador. El proceso se representa mediante un ciclo catalítico o ciclo de Tolman. Por ejemplo, en la figura 14.2, se muestra el ciclo catalítico para la hidrogenación de un alqueno usando como catalizador un complejo de rodio.

La reacción de hidrogenación que se produce es:



Los reactivos (olefina e hidrógeno) se incorporan al ciclo, y se forma el producto (hidrocarburo saturado) recuperándose la especie activa.

El compuesto $[\text{RhXL}_3]$ es un precursor que genera “in situ” el catalizador activo que es un solvato complejo $[\text{Rh}(\text{solv})\text{L}_3]$, que participa en la reacción y se regenera finalizado el ciclo. Los sistemas catalíticamente activos deben poseer posiciones vacantes o ligandos lábiles. En este caso es una especie $d^8\text{-ML}_4$ de 16 electrones.

El catalizador se usa en cantidades sub-estequiométricas y el catalizador o la especie activa interviene en el proceso, generando especies intermedias que poseen 16 o 18 electrones.

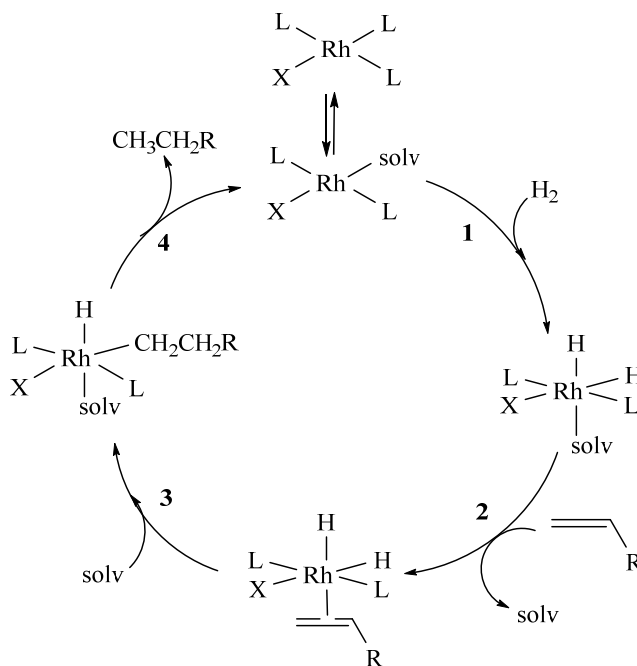


Figura 14.2.- Ciclo catalítico para la hidrogenación de alquenos con catalizador de rodio (solv = disolvente).

Las etapas del ciclo catalítico para la hidrogenación de un alqueno usando como catalizador un complejo de rodio(I) son:

- 1) Adición oxidante de H_2 al compuesto de Rh(I) para dar una especie de Rh(III).
- 2) Coordinación de la olefina al Rh en sustitución del disolvente.
- 3) Inserción de la olefina en el enlace Rh-H y coordinación del disolvente.
- 4) Eliminación reductora para formar el alcano y regenerar la especie activa de rodio.

Reglas de Tolman

Tolman enunció unas reglas aplicables a los compuestos organometálicos, y, en particular, a la participación de éstos en ciclos catalíticos:

- 1) Los compuestos organometálicos de metales de transición pueden existir en concentraciones significativas si la capa de valencia contiene 16 o 18 electrones.
- 2) Las reacciones de los compuestos organometálicos (incluidos los procesos catalíticos) proceden mediante *reacciones o etapas elementales* que involucran especies de 16 o 18 electrones (o en algún caso, por ejemplo, para metales de configuración d^{10} , de 14 electrones). En cada etapa, el número de electrones de

valencia debe aumentar en 2 electrones, disminuir en 2 electrones, o bien, no modificarse.

Etapas elementales

Las reacciones elementales que pueden participar en los ciclos catalíticos se muestran en la Tabla 14.2, indicando en cada caso, la variación en el número de electrones del compuesto, la variación en el número de coordinación, y la variación en el estado de oxidación del metal.

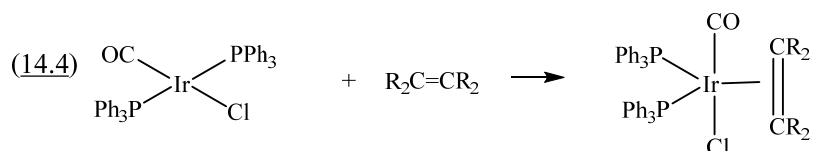
Tabla 14.2.- Reacciones elementales.

Reacciones elementales	Δ Núm. e ⁻	Δ Núm. coord.	Δ Estado oxid.
Coordinación y disociación de ligandos	± 2	± 1	0
Adición oxidante y eliminación reductora	± 2	± 2	± 2
Inserción y eliminación	± 2	± 1	0

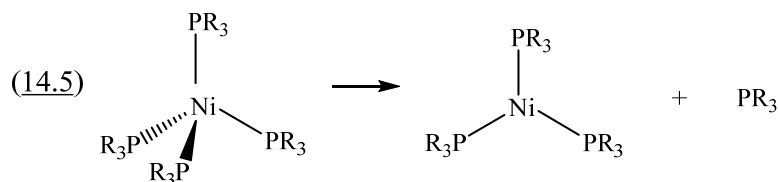
A continuación, se muestran algunos ejemplos de las reacciones o etapas elementales.

Coordinación y disociación de ligandos neutros:

No hay cambios en el estado de oxidación. Al coordinar un ligando, el número de coordinación aumenta en una unidad, y el número de electrones en 2 unidades.

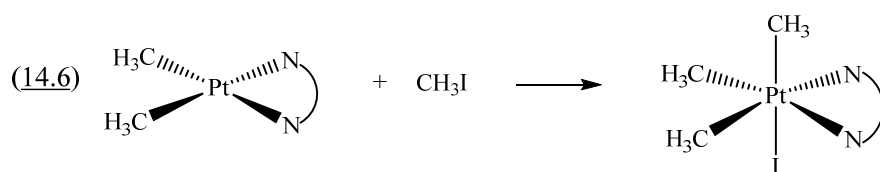


Al descoordinar un ligando, el número de coordinación disminuye en una unidad, y el número de electrones en 2 unidades.

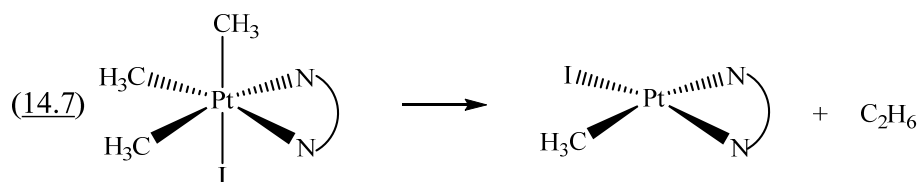


Adición oxidante y eliminación reductora:

En la adición oxidante el número de coordinación, el estado de oxidación y el número de electrones aumenta en dos unidades.

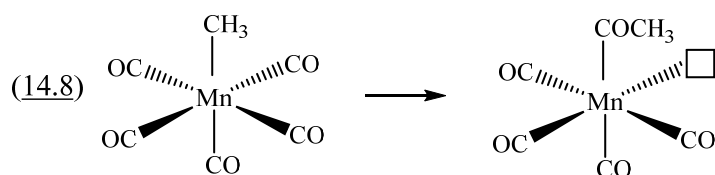


En la reacción inversa de eliminación reductora, el número de coordinación, el estado de oxidación y el número de electrones disminuye en dos unidades.

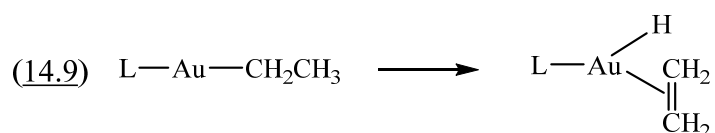


Inserción y eliminación

No hay cambios en el estado de oxidación. En la inserción, el número de coordinación disminuye en una unidad, y el número de electrones disminuye en 2 unidades



En la reacción inversa de eliminación (o extrusión) el número de coordinación aumenta en una unidad, y el número de electrones aumenta en 2 unidades.



Actividad y selectividad del catalizador

Las características deseables del catalizador son:

- Actividad elevada, es decir un % en masa de conversión de los reactivos en productos elevado.
- Selectividad elevada, es decir que se forme más favorablemente uno de los varios productos posibles.

La actividad del catalizador se expresa mediante el “Turn-Over Number” (TON) o Número de vueltas que se define como el número de moles de producto por mol de

catalizador. Cada ciclo catalítico corresponde a una vuelta: un mol de producto formado por cada mol de catalizador. Generalmente, un catalizador participa entre 10^5 y 10^6 veces en un ciclo catalítico ($\text{TON} = 10^5\text{-}10^6$) hasta que el catalizador se desactiva. El valor del TON se relaciona con la estabilidad del catalizador.

Otro parámetro de interés es el “Turn-Over Frequency” (TOF) que se define como número de moles de producto por mol de catalizador y por hora. El valor del TOF se relaciona con la velocidad del proceso y se suele utilizar para procesos catalíticos en continuo.

Por otra parte, se considera la selectividad como los moles de un determinado producto respecto de los moles de reactivo consumido. Podemos diferenciar diversos tipos de selectividad:

- La quimioselectividad es la preferencia de un reactivo para reaccionar en uno de los posibles grupos funcionales que posea, o bien para formar un determinado grupo funcional en los productos.
- La regioselectividad es la preferencia para romper (o formar) un enlace frente a otros posibles de misma naturaleza, pero en otra posición.
- La enantioselectividad y la diastereoselectividad son dos tipos de estereoselectividad. Se considera estereoselectividad si la formación de un estereoisómero está favorecida respecto de otro posible. La diastereoselectividad es el control de la estereoquímica relativa (respecto de otros átomos), por ejemplo, si es más favorable la formación de un isómero *cis* que la de un isómero *trans*. La enantioselectividad es el control de la estereoquímica absoluta (quiralidad). Si la formación de uno entre dos posibles enantiómeros está favorecida, el proceso ocurre con enantioselectividad.

Economía atómica

En los procesos catalíticos que se llevan a cabo en la industria es importante que tanto la actividad como la selectividad del catalizador sean elevadas. Además, la situación ideal es que todos los átomos de los reactivos se usen para formar productos, de esta forma no hay subproductos y se optimiza el proceso.²³

Se define:

% economía atómica = (masa del producto deseado/masa total de productos) x100

Por ejemplo, el proceso Monsanto para obtener el ácido acético por carbonilación catalítica de metanol tiene un 100% de economía atómica:



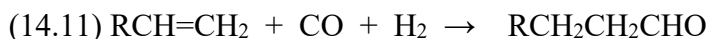
En general, los procesos catalíticos presentan una economía atómica superior a la de los procesos estequiométricos ya que, en estos últimos, la reacción ocurre en varios pasos, de forma que se requieren más reactivos y se generan más subproductos. Así pues, los procesos catalíticos, en particular aquellos altamente selectivos, se consideran procesos sostenibles en línea con la llamada Química Verde.

Los procesos de catálisis homogénea mediante compuestos organometálicos pueden llegar a cumplir las condiciones ideales del 100% de selectividad química y 100% de selectividad atómica. En particular, la enantioselectividad es muy importante en la industria farmacéutica ya que muchos productos requieren una quiralidad específica.

14.3 Reacción de hidroformilación (Proceso oxo)

Es la más antigua de las reacciones de catálisis homogénea en las que participan olefinas, ya que fue patentada en 1938. Permite obtener compuestos carbonílicos, los cuales son interesantes porque a partir de ellos se pueden obtener ácidos carboxílicos, alcoholes o aminas.

La reacción de hidroformilación consiste en la adición de un H (hidro) y un CHO (formil) a una olefina para formar un aldehído con un átomo de C más que la olefina inicial:



Las reacciones que involucran CO e H₂ se pueden llevar a cabo a partir del “gas de síntesis” que se obtiene a partir de la reacción de carbón o de gas natural con agua. Para activar el CO se requieren catalizadores como compuestos de cobalto o de rodio en estados de oxidación bajos.

El catalizador [CoH(CO)₄] se puede preparar “in situ” en el reactor tratando cobalto finamente dividido, o bien una sal de cobalto(II), con el gas de síntesis (H₂: CO = 1:1). En el ciclo de la figura 14.3, se muestra que el compuesto [CoH(CO)₄] (de 18 electrones) es el precursor a partir del cual se genera la especie activa de 16 electrones que es [CoH(CO)₃]. El proceso se lleva a cabo a presión y temperatura elevadas.

Partiendo de un 1-alqueno son posibles dos productos: aldehído lineal (de mayor interés industrial) o aldehído ramificado. Además, se pueden formar otros productos como

alcanos o alcoholes. Por eso es importante el control tanto de la quimio como de la regioselectividad. El catalizador de cobalto permite obtener 75-80% de aldehídos lineales.

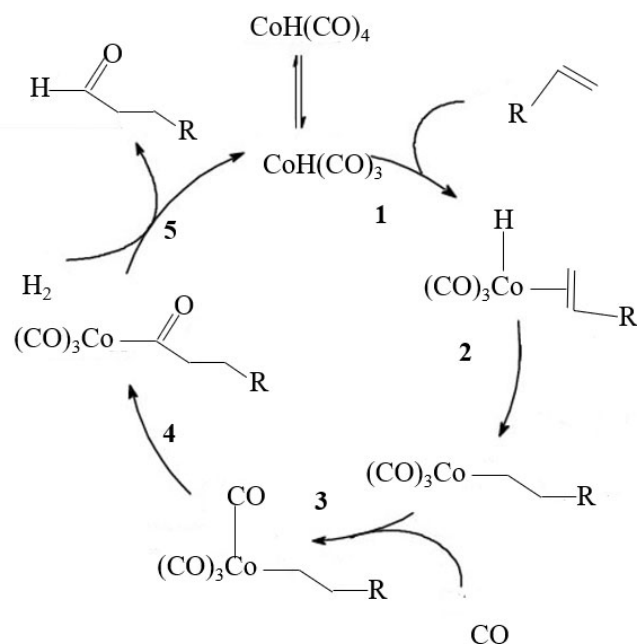


Figura 14.3.- Ciclo catalítico para un proceso de hidroformilación.

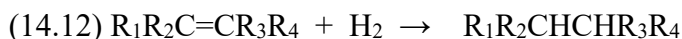
Las etapas del proceso son reacciones elementales que siguen las reglas de Tolman con formación de especies de cobalto de 16 o 18 electrones. Estas etapas son:

- 1) Coordinación de la olefina.
- 2) Inserción de la olefina en el enlace metal-hidruro (esta etapa es clave para la regioselectividad lineal vs. ramificado).
- 3) Coordinación de CO.
- 4) Inserción del CO en el enlace metal-carbono.
- 5) Adición oxidante de H₂ y eliminación reductora del aldehído.

Se han descrito catalizadores de rodio que presentan mayor selectividad para el compuesto lineal. El uso de fosfinas voluminosas en estos catalizadores, por ejemplo el compuesto [RhH(CO)(PBU₃)₃], favorece la formación del producto lineal. Los catalizadores de rodio permiten llevar a cabo la reacción de hidroformilación a presión y temperatura ambiente. Así, aunque los compuestos de rodio tienen un coste mayor que los de cobalto, los costes de trabajar con rodio son menores porque no requieren los reactores necesarios para trabajar a presión elevada.

14.4 Hidrogenación de olefinas

El proceso que tiene lugar es:



Inicialmente se usaba $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ como catalizador, pero actualmente se utiliza el catalizador de Wilkinson, un compuesto de Rh(I) de 16 electrones $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. El ciclo catalítico para un proceso de hidrogenación se mostró en la figura 14.2.

14.5 Hidrogenación asimétrica

La hidrogenación asimétrica presenta interés para la síntesis de compuestos orgánicos ópticamente activos a partir de reactivos no-quirales (inducción asimétrica). De esta forma se puede obtener el isómero óptico deseado sin tener que recurrir a la resolución física o química de un racemato.

El proceso requiere un catalizador asimétrico que coordine el reactivo en una conformación preferente. Esto se consigue con catalizadores que contienen ligandos quirales como las difosfinas que pueden tener quiralidad en el átomo de fósforo o en los de carbono. En la figura 14.4 se muestran algunos ejemplos de este tipo de difosfinas indicando los átomos quirales. La información quiral se transfiere del ligando al centro catalíticamente activo y éste promueve la formación selectiva del enantiómero deseado.

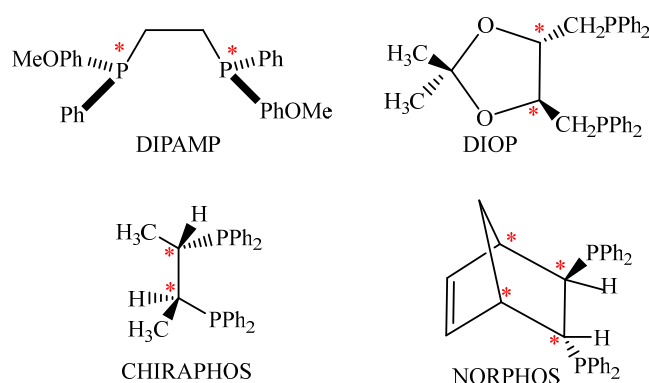
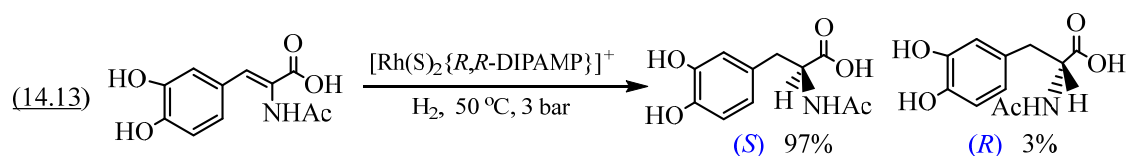


Figura 14.4.- Ejemplos de difosfinas quirales.

Como ejemplo, consideramos la síntesis de un derivado del aminoácido quiral *levo*-Dopa ((*S*)-3,4-dihidroxifenilalanina). La *levo*-DOPA es un medicamento efectivo en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson.



Usando un catalizador de rodio que contiene una difosfina como la (*R,R*)-DIPAMP se consigue que la adición de H₂ sea enantioselectiva, y se obtiene un 97% del enantiómero deseado.

En 2001, W.S. Knowles y R. Noyori obtuvieron el Premio Nobel por sus estudios de hidrogenación asimétrica mediante catálisis homogénea. La catálisis enantioselectiva tiene aplicaciones fundamentalmente en la industria farmacéutica y se han desarrollado catalizadores enantio-selectivos para diversas reacciones. Los dos posibles enantiómeros de un compuesto no presentan las mismas propiedades biológicas ya que interaccionan de forma diferente con las biomoléculas (enzimas, proteínas, etc.), la mayoría de las cuales son quirales.

En la figura 14.5 se muestran los ejemplos de la talidomida y el limoneno. El isómero *R* de la talidomida es terapéutico como sedante, en cambio el isómero *S* no sólo no presenta esta propiedad, sino que es teratogénico, es decir produce consecuencias biológicas no deseadas. Por otra parte, dos enantiómeros pueden presentar diferente aroma, por ejemplo, el *D*-limoneno (isómero *R*) tiene aroma de cítricos, y se encuentra en la cáscara de naranjas y limones, mientras que el *L*-limoneno (isómero *S*) presenta aroma de menta. Además, el *D*-limoneno presenta actividad antitumoral que, por ahora, no se ha descrito para su enantiómero.

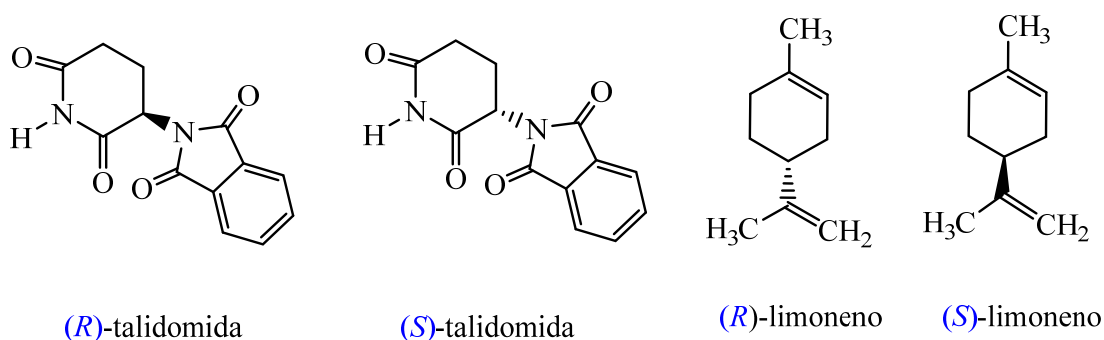


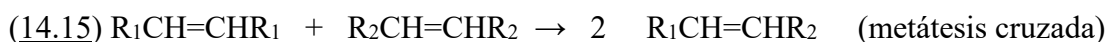
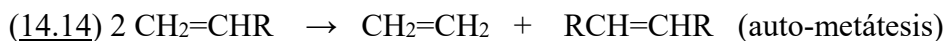
Figura 14.5.- Enantiómeros de la talidomida y el limoneno.

14.6 Metátesis de olefinas

Las reacciones de metátesis con alquenos y alquinos presentan un elevado interés en síntesis orgánica tanto a escala industrial como de laboratorio, si bien la metátesis de alquinos está mucho menos desarrollada que la metátesis de alquenos. Estas últimas se pueden catalizar de forma heterogénea y homogénea y son ampliamente utilizadas. Por

ejemplo, la producción de propileno puede realizarse mediante metátesis de etileno y 2-buteno.

La metátesis de alquenos consiste en el intercambio de unidades alquilideno para producir nuevos alquenos y puede ser de diferentes tipos:



A finales de los años 1960, se usaban catalizadores como $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ y se propuso un mecanismo concertado con un intermedio de tipo ciclobutano (figura 14.6 (a)) para la reacción de metátesis de olefinas mediante catálisis homogénea. Posteriormente, Yves Chauvin propuso un mecanismo con un intermedio metalaciclobutano con participación de carbenos (figura 14.6 (b)) y realizó experimentos que confirmaron su propuesta. La elucidación de este mecanismo sugirió que los carbenos metálicos podían ser catalizadores adecuados para este proceso.

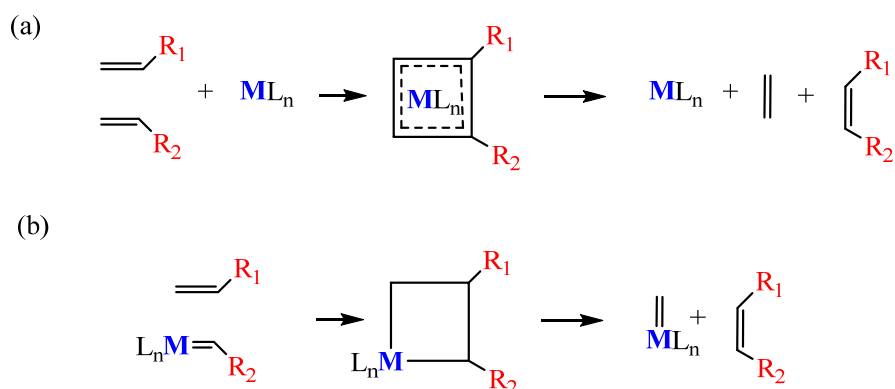


Figura 14.6.- a) Mecanismo vía ciclobutano inicialmente propuesto y b) mecanismo vía metalaciclobutano para la reacción de metátesis de olefinas.

Usando los catalizadores con ligando carbeno desarrollados por Schrock y Grubbs (ver figura 14.7) se han podido aislar y caracterizar los intermedios de tipo metalaciclobutano. Para los catalizadores de Schrock, la presencia de ligandos de tipo imido NAr^{2-} u oxo O^{2-} favorecen la formación del intermedio metalaciclobutano. En el catalizador de Grubbs de primera generación, la presencia de fosfinas voluminosas y dadoras de electrones como la triciclohexilfosfina mutuamente en *trans* facilita que una de ellas se descoordine dejando una posición para coordinar la olefina que quedará en *cis* al ligando carbeno. De esta forma se favorece la formación del metalaciclobutano y la reacción de metátesis de olefinas. Para acelerar esta disociación, se sustituyó una fosfina por un bis-aminocarbeno cíclico (llamado carbeno de Arduengo) que es un excelente σ -dador, sin propiedades π -

ácidas, dando lugar al catalizador de Grubbs de segunda generación. Los catalizadores de Grubbs presentan mejor tolerancia a grupos funcionales y son menos sensibles al aire y a la humedad que los catalizadores de Schrock.

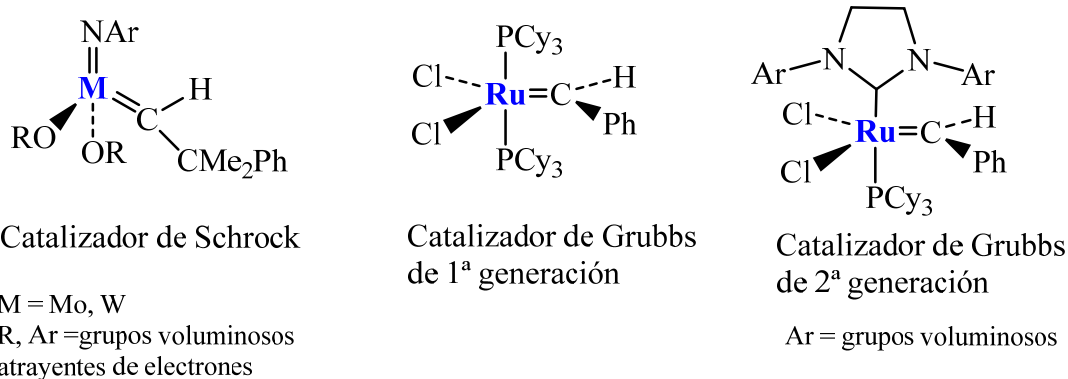


Figura 14.7.- Catalizadores de Schrock y de Grubbs para la metátesis de olefinas.

En la figura 14.8 se muestra el ciclo catalítico para la reacción catalizada por un carbeno de metal de transición:

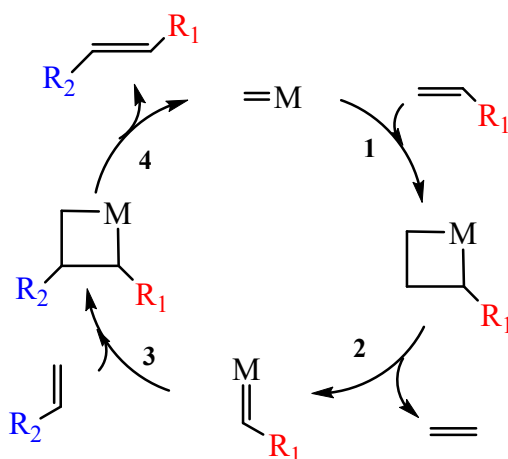
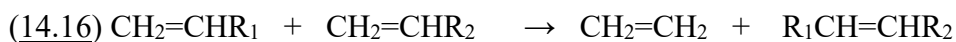


Figura 14.8.- Ciclo catalítico para la metátesis de olefinas.

El proceso consiste en la coordinación de una olefina de los reactivos para formar un metalaciclobutano (etapa 1), formación de una nueva olefina como producto y un nuevo carbeno (etapa 2), coordinación de la segunda olefina de los reactivos para formar un nuevo metalaciclobutano (etapa 3), y formación de la segunda olefina producto con regeneración del catalizador (etapa 4).

En 2005, se concedió el Premio Nobel de Química a Y. Chauvin, R.H. Grubbs, R.R. Shrock por el desarrollo de catalizadores para el proceso de metátesis de olefinas.

14.7 Oligomerización de olefinas. Proceso SHOP

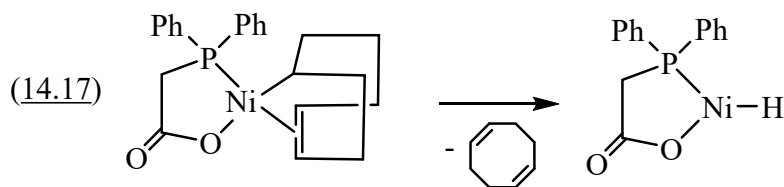
El proceso SHOP (“Shell Higher Olefin Process”) consiste en la oligomerización de etileno para dar α -olefinas superiores. Por oligomerización se entiende la agrupación de monómeros con un grado finito de polimerización.

En la industria, el proceso SHOP se combina con otros procesos de catálisis homogénea para obtener finalmente los alcoholes lineales necesarios para fabricar tensioactivos biodegradables. A partir de etileno, mediante procesos catalíticos de oligomerización, isomerización y metátesis se obtienen α -olefinas lineales que poseen de 12 a 18 átomos de carbono. A partir de estas olefinas mediante hidroformilación (proceso oxo) se obtienen aldehídos y por hidrogenación de éstos se obtienen los alcoholes.

A partir del cracking del petróleo se pueden obtener etileno y propileno, y mediante procesos de oligomerización y polimerización de éstos se obtienen productos de interés como polietileno y polipropileno. La etapa más importante en los procesos de dimerización, oligomerización y polimerización de olefinas es la inserción de un η^2 -alqueno en un enlace M-C. La etapa de terminación se produce mediante β -eliminación. En cada etapa compiten el crecimiento de la cadena y la terminación de la cadena. La elección del catalizador puede ser determinante en el grado de polimerización.

Al llevar a cabo la polimerización de etileno mediante los catalizadores de Ziegler-Natta ($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$), se observó que las impurezas de níquel procedentes del reactor inhibían la etapa de crecimiento en favor de la etapa de terminación. A partir de esta observación, se desarrollaron catalizadores de níquel para la reacción de oligomerización.

Se emplean como catalizadores compuestos de níquel de 14 electrones con ligando hidruro que se forman “in situ” mediante β -eliminación de ciclooctadieno del precursor al aumentar la temperatura.



En la figura 14.9 se muestra el correspondiente ciclo catalítico, en el cual las etapas 1, 2 y 3 corresponden a inserción de la olefina inicialmente en un enlace Ni-H y posteriormente en enlaces Ni-C. La etapa 4 se corresponden con un proceso de β -eliminación con formación de α -olefina y regeneración del catalizador.

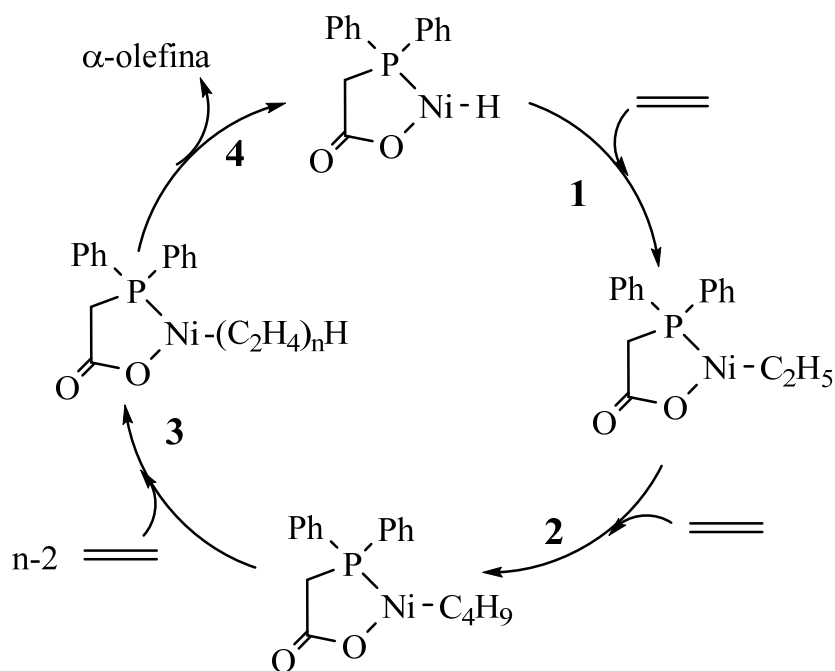


Figura 14.9.- Ciclo catalítico para la oligomerización de olefinas catalizada por compuestos de níquel.

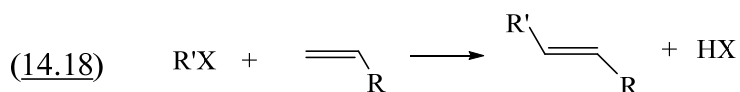
14.8 Reacciones de acoplamiento

Las reacciones de acoplamiento (“cross-coupling”) presentan un elevado interés en síntesis orgánica ya que permiten obtener enlaces carbono-carbono o carbono-heteroátomo.

Se utilizan catalizadores de paladio ya que presentan la ventaja de tener baja toxicidad, y elevada tolerancia a la humedad y a los grupos funcionales. Además, en los compuestos de paladio, el metal puede presentar estados de oxidación 0 y 2, y puede experimentar las etapas elementales necesarias como adición oxidante o eliminación reductora.

El catalizador es frecuentemente de tipo PdL_2 en los que L es una fosfina. Estos compuestos se pueden generar “in situ” a partir de la fosfina y $Pd(OAc)_2$ ya que la fosfina actúa como reductor aunque los resultados suelen ser mejores si se usan los catalizadores pre-formados.

El proceso de Heck para la formación de enlaces C-C fue el primer ejemplo de formación de enlaces C-C catalizado por compuestos de Pd(II) y Pd(0) y consiste en la reacción:



En esta reacción, el grupo R' puede ser un arilo, un bencilo o un vinilo con objeto de que no se produzca β -eliminación previa a la incorporación de la olefina. El ciclo catalítico se muestra en la figura 14.10.

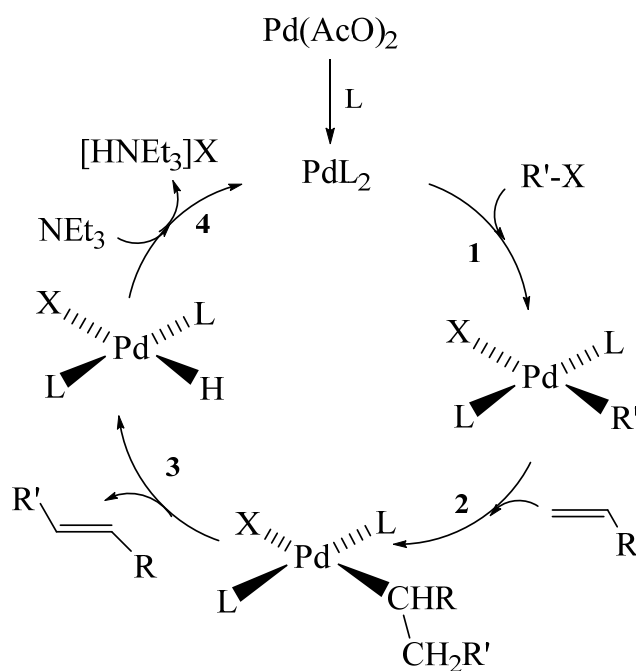


Figura 14.10.- Ciclo catalítico para la reacción de Heck.

El ciclo consiste en las etapas fundamentales:

- 1) adición oxidante de R'-X.
- 2) inserción de la olefina en el enlace Pd-R'.
- 3) β -eliminación para formar el producto.
- 4) eliminación reductora de HX facilitada por NEt₃ para regenerar el catalizador.

En otras reacciones de acoplamiento descritas posteriormente, el ciclo consiste en tres etapas fundamentales: adición oxidante, metátesis (o transmetalación no-redox) a partir de un organometálico que aporta un nucleófilo (Nu) y eliminación reductora. Se han podido aislar y caracterizar los intermedios y, en la etapa final, se obtiene el producto y se regenera el catalizador. Pueden existir procesos adicionales como asociación y disociación de ligandos o disolventes, o procesos de isomerización.

En la figura 14.11 se muestra un posible ciclo catalítico para la reacción global:



La etapa determinante de la velocidad es frecuentemente la adición oxidante de RX en la que X es un haluro o un triflato que siguen el orden de reactividad: $\text{I} > \text{OSO}_3\text{CF}_3 > \text{Br} > \text{Cl}$. El grupo R es un generalmente un arilo, un vinilo o un alquínilo. En cuanto al compuesto organometálico M-Nu puede ser un reactivo de boro, de estaño, o de zinc dando lugar a los acoplamientos de Suzuki-Miyaura, Stille y Negishi, respectivamente.

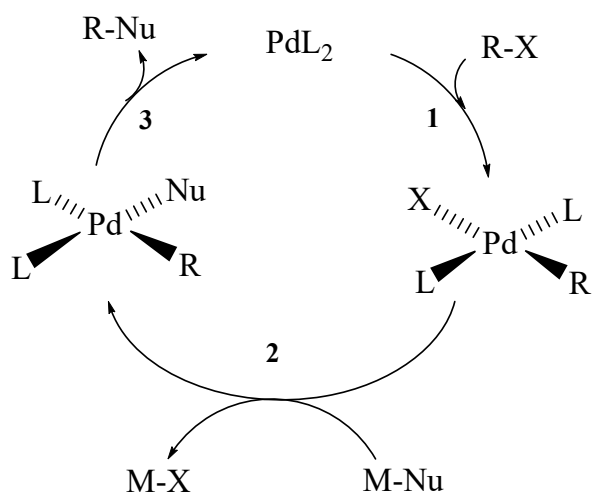
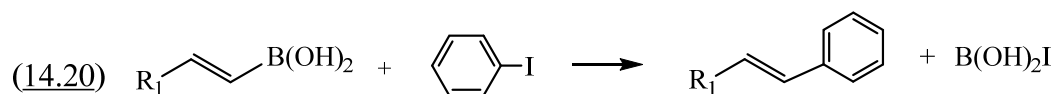


Figura 14.11.- Ciclo catalítico para reacciones de acoplamiento.

Un ejemplo de acoplamiento de Suzuki-Miyaura catalizado por compuestos de paladio es la reacción en la que se forma un nuevo enlace C-C entre el vinilo y el arilo:



Los ácidos borónicos utilizados son estables al agua y al aire y presentan baja toxicidad. Muchos de ellos son comerciales y dan lugar a reacciones con elevada selectividad.

En la reacción de Stille se utilizan compuestos organometálicos de estaño para transferir un grupo orgánico al paladio. Los compuestos de estaño reaccionan en condiciones suaves, pero presentan mayor toxicidad y menor tolerancia a grupos funcionales que los compuestos de boro.

Los compuestos de zinc usados en la reacción de Negishi dan lugar a rendimientos menores y poseen mayor sensibilidad al agua y al oxígeno.

En el año 2010 se concedió el Premio Nobel de Química a R.F. Heck, A. Suzuki y E. Negishi por el estudio de las reacciones de acoplamiento catalizadas por compuestos de paladio.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) A.F. Hill, *Organotransition Metal Chemistry*, Tutorial Chemistry Texts, Royal Society Chemistry, 2002.
- (2) Ch. Elschenbroich, *Organometallics*, 3a edición, Wiley-VCH, 2006.
- (3) D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer, 2007
- (4) J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: from Bonding to Catalysis*, University Science Books, 2010.
- (5) R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 7a edición, Wiley, 2019.
- (6) D. Seyferth, Cadet's Fuming Arsenical Liquid and the Cacodyl Compounds of Bunsen, *Organometallics*, 20 (2001) 1488-1498.
- (7) D. Seyferth, $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$, the Anion of Zeise's Salt, $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$, *Organometallics*, 20 (2001) 2-6.
- (8) D. Seyferth, Zinc Alkyls, Edward Frankland, and the Beginnings of Main-Group Organometallic Chemistry, *Organometallics*, 20 (2001) 2940-2955.
- (9) D. Seyferth, The Grignard Reagents, *Organometallics*, 28 (2009) 1598-1605.
- (10) U. Wietelmann, J. Klett, 200 Years of Lithium and 100 Years of Organolithium Chemistry, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 644 (2018) 194-204.
- (11) A. M. Borys, An Illustrated Guide to Schlenk Line Techniques, *Organometallics*, 42 (2023) 182-196.
- (12) P. Štěpnička, Forever young: the first seventy years of ferrocene, *Dalton Trans.*, 51 (2022) 8085-8102.
- (13) D. Astruc, Why is Ferrocene so Exceptional?, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2017) 6-29
- (14) J.A. Marco, Vitamina B12 De fármaco contra la anemia perniciosa a monte Everest de la síntesis orgánica, *An. Quím.*, 117 (2021) 16-28.
- (15) A. Shamir, M. H. Chakrabarti, S. Jahan, M.A. Hussain, W. Kaminsky, P. V. Aravind, W. A. Yehye, The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability, *Materials*, 7 (2014) 5069-5108.
- (16) C.A. Tolman, Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313-348.

- (17) J. Jover, J. Cirera, Computational assessment on the Tolman cone angles for P-ligands, *Dalton Trans.*, 48 (2019) 15036–15048.
- (18) J. A. Labinger, Tutorial on Oxidative Addition, *Organometallics*, 34 (2015) 4784–4795.
- (19) D. Astruc, The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments, *New J. Chem.*, 29 (2005) 42–56.
- (20) C. S. Higman, J. A. M. Lummiss, D. E. Fogg, Olefin Metathesis at the Dawn of Implementation in Pharmaceutical and Specialty-Chemicals Manufacturing, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016) 3552 – 3565.
- (21) D. Seyferth, Bis(benzene)chromium. 1. Franz Hein at the University of Leipzig and Harold Zeiss and Minoru Tsutsui at Yale, *Organometallics*, 21 (2002) 1520-1530.
- (22) D. Seyferth, Bis(benzene)chromium. 2. Its Discovery by E. O. Fischer and W. Hafner and Subsequent Work by the Research Groups of E. O. Fischer, H. H. Zeiss, F. Hein, C. Elschenbroich, and Others, *Organometallics*, 21 (2002) 2800-2820.
- (23) B. M. Trost, On inventing reactions for atom economy, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 695-705.