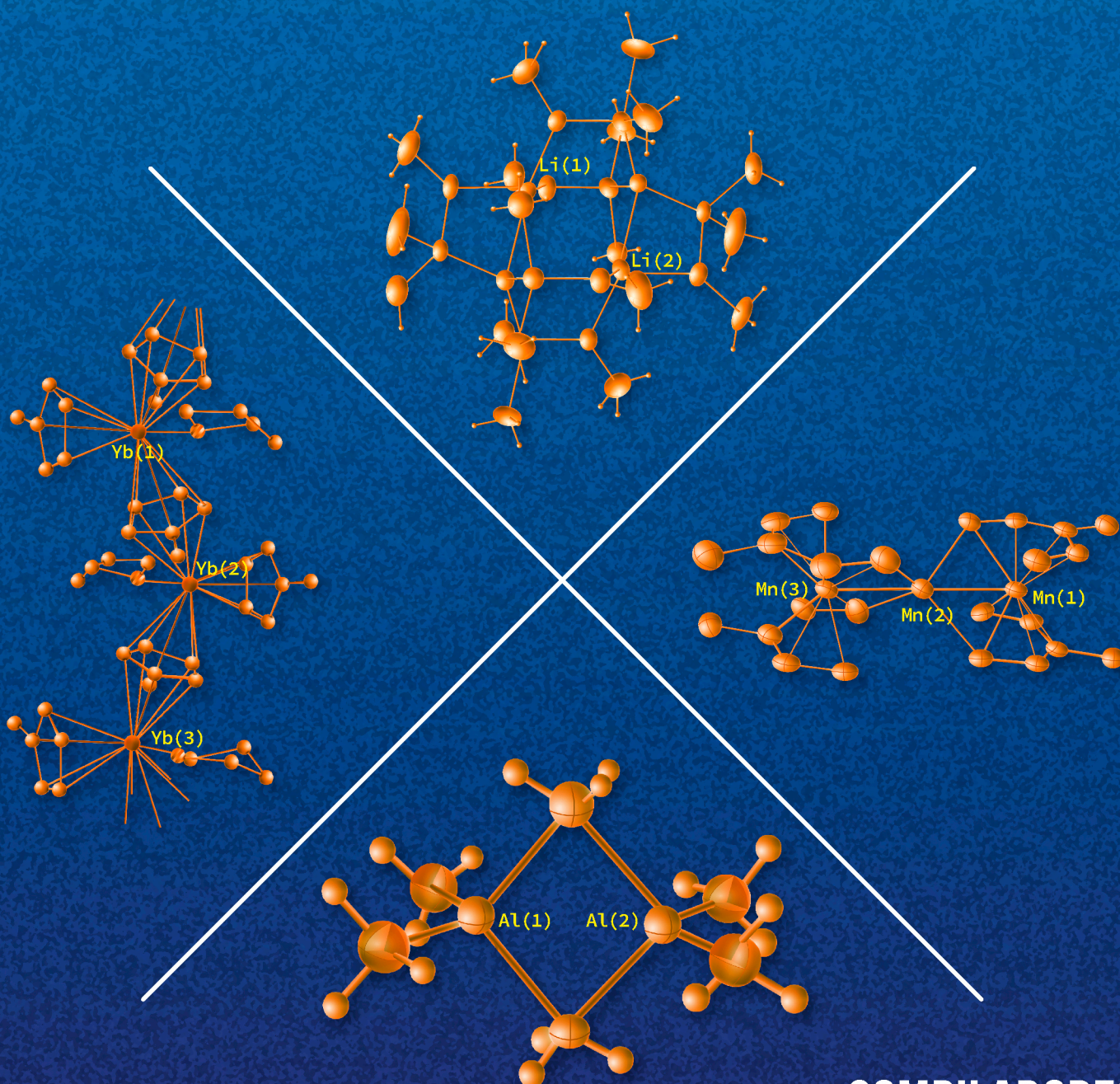




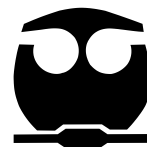
Química ORGANOMETÁLICA



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

COMPILADORES
José Antonio Chamizo
y Jorge Morgado

Química Organometálica



Química Organometálica

Compiladores:

José Antonio Chamizo Guerrero

Jorge Morgado Moreno

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

Primera edición impresa: 1 de octubre de 1996

Primera edición digital: 16 de junio de 2023

D.R. ©2023 UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán,
C.P. 04510, Ciudad de México.

ISBN 968-36-4926-2

"Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio,
sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales".

Publicación autorizada por el Comité Editorial de la Facultad de Química.
Impreso y hecho en México

ÍNDICE GENERAL

Presentación a la edición de 1995.....	vii
Presentación a la edición de 2023.....	ix
Los autores.....	xi
Capítulo 1.....	1
Aspectos generales sobre los compuestos organometálicos	
Capítulo 2.....	17
Bloque s	
Capítulo 3.....	35
Bloque p	
Capítulo 4.....	69
Bloque d	
Capítulo 5.....	149
Bloque f	
Capítulo 6.....	179
Experimentos en Química Organometálica	
Apéndice A.....	197
Construyendo puentes entre la Química Orgánica e Inorgánica	
Apéndice B.....	231
Bibliografía general en Química Organometálica	
Apéndice C.....	233
Fechas importantes en la Química Organometálica	
Índice de contenido.....	235

Presentación a la edición de 1995

En mayo de 1988, la Academia Mexicana de Química Inorgánica celebró su primer Coloquio sobre Química Organometálica en la Facultad de Química de la UNAM. Animados por el éxito del Coloquio, en el cual se discutieron diversos aspectos de la Química Organometálica empleando para ello las divisiones de la tabla periódica en sus respectivos bloques, los conferencistas María de los Ángeles Paz, Cecilio Álvarez Toledano, Jorge Cervantes y el coordinador del Coloquio, José Antonio Chamizo, decidimos, en un acto guiado más por el entusiasmo que por la sensatez, escribir nuestras conferencias y editar un pequeño texto del cual el coordinador del Coloquio sería responsable. Sabíamos que no había nada en español y menos publicado en México. A lo largo de los dos siguientes años escribimos un número de cuartillas que fácilmente triplicaban lo que se había expuesto en el Coloquio. Se había incorporado una introducción a la Química Organometálica de Hugo Torrens y un apéndice con la traducción al español de la Conferencia *Nobel* del profesor Roald Hoffmann "construyendo puentes" realizada por María de Jesús Rosales, por lo que el texto se fue haciendo más amplio y complejo.

En 1990, los alumnos de la maestría en Química Organometálica usaron el primer borrador y sus comentarios y conclusiones dieron lugar a una versión mejorada y aumentada que se volvió a probar con la Generación 1992. De esa segunda prueba, se decidió ampliar a tres el número de apéndices e incorporar un capítulo adicional cuya autoría correspondió a Juventino García y Jorge Morgado, sobre la parte experimental.

Varios libros aparecieron en estos años sobre el tema, como se podrá corroborar al revisar uno de los apéndices. A finales de 1994, pudimos constatar que no había ninguno en español, ninguno en México y ninguno con el enfoque aquí propuesto. Por ello, a sabiendas de no estar completamente actualizados, nos abocamos a la tarea de revisar por última vez el manuscrito y editarlo con la certeza de su utilidad para aquellos que deseen complementar su camino en el siempre inesperado y misterioso mundo de la Química Organometálica.

¡Bienvenidos!

J.A. Chamizo

J. Morgado

Presentación a la edición digital de 2023

El 11 de marzo de 2020, la Organización Mundial de la Salud (OMS) declaró como emergencia sanitaria internacional (pandemia) a la enfermedad conocida como COVID-19, generada por el virus SARS-CoV-2, lo que ocasionó la restricción de muchas actividades sociales y económicas; así como el confinamiento de la población en muchos países.

Para evitar contagios, la UNAM suspendió por completo sus actividades presenciales; por ello, sus directivos y personal académico, de las diversas facultades y escuelas, buscaron alternativas para continuar brindando sus servicios a la población estudiantil afectada, impartiendo clases y conferencias remotas. Adicionalmente, se decidió colocar, en sus variadas plataformas oficiales, material bibliográfico de libre acceso a disposición tanto de su comunidad como de estudiantes de habla hispana. Así, después de revisar y realizar algunas mejoras en la edición del texto y sus figuras, los autores decidimos publicar la versión electrónica del libro Química Organometálica.

Estamos conscientes de que es una reimpresión, por lo que el material no se encuentra actualizado; sin embargo, también estamos convencidos de que los temas que aquí se tratan siguen vigentes y serán de gran utilidad para aquellos lectores interesados en introducirse en el maravilloso y cada vez más sorprendente mundo de la Química Organometálica. La versión final es la que el lector tiene en sus manos.

Queremos expresar nuestro agradecimiento a los muchos de nuestros estudiantes, quienes a lo largo de los años nos han enseñado la utilidad de este material. A la M. en C. Brenda Álvarez Carreño por el cuidado en la edición electrónica y al Comité Editorial de la Facultad de Química por su revisión y aprobación.

J.A. Chamizo

J. Morgado

Los autores

Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Instituto de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Hugo Torrens Miquel

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Jorge Cervantes Jáuregui

Facultad de Química

Universidad de Guanajuato

Dr. Jorge Morgado Moreno

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. José Antonio Chamizo Guerrero

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Juventino García Alejandro

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval

Departamento de Química

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados

Instituto Politécnico Nacional

*De todas las subdivisiones de la Química,
la Química Organometálica es, sin duda, la más
diversificada, derivando de, y contribuyendo a,
virtualmente, cada una de las otras porciones de
las ciencias químicas, además también interactúa
con la Física y las ciencias biológicas. Éste es un campo
extremadamente activo, con miles de investigaciones que
se publican cada año, proliferando conferencias,
una serie creciente de monografías, etc.
Mientras que la mayoría de las áreas de la Química
han prosperado en décadas recientes,
la Química Organometálica ha florecido
mejor que las otras.*

J.L. Thayer

CAPÍTULO 1

Aspectos generales sobre los compuestos organometálicos

Hugo Torrens Miquel

1.1 Introducción

1.2 Donadores σ

1.3 Donadores π

1.3.1 Compuestos lineales

1.3.2 Compuestos cíclicos

1.4 Estabilidad

1.5 Referencias

1.1 Introducción

La Química Organometálica es una de las áreas más importantes e interesantes de la Química contemporánea. Al incluir dentro de su ámbito de estudio a todos los compuestos en los que un metal se une a una especie orgánica, a través de un átomo de carbono, la Química Organometálica es extraordinariamente amplia y necesariamente interdisciplinaria.

Por ello en este campo trabajan, por igual, los químicos teóricos, aquellos interesados en procesos catalíticos industriales, bioquímicos, químicos inorgánicos atraídos por los cambios producidos por o en el centro metálico, químicos orgánicos entusiasmados por las variantes y transformaciones de sus ligantes, así como muchos otros.

En las raíces del árbol genealógico de la Química Organometálica⁽¹⁾ destacan tres científicos y los compuestos que cada uno sintetizó: Zeise⁽²⁾ con $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^+$, Frankland⁽³⁾ con $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ y Grignard⁽⁴⁾ con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$.

Como es lógico, en la copa de este árbol hay literalmente miles de científicos y compuestos.⁽⁵⁾

Como en cualquier otra ciencia, la forma de dividir esta fronda, para su estudio, es una cuestión de conveniencia; y simplemente por conveniencia, los capítulos que siguen están delimitados de acuerdo con el tipo de metal considerado en cada uno de ellos.

Sin embargo, y también por conveniencia, en esta introducción los compuestos organometálicos se han dividido de acuerdo con el tipo de enlace que une a los centros metálicos con los átomos de carbono.

Históricamente, el tipo de enlace entre elementos químicos se ha definido como resultado de la observación empírica de las propiedades de los compuestos que forman. Bajo este esquema, el tipo de enlace metal-carbono divide la tabla periódica de la forma como se puede observar en la **Figura 1.1**.

Este agrupamiento de elementos puede ser de utilidad en la predicción del tipo de compuestos que pueden obtenerse, pero, en términos del enlace presente, es posible un reagrupamiento mayor reuniendo, bajo el encabezado genérico de donadores σ , tanto a los compuestos con ligantes iónicos donadores σ –como $\text{Na}^+(\text{C}_6\text{H}_5)^-$ tipo 1, $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ tipo 2, $\text{Ge}(\text{CF}_3)_4$ tipo 3 y $[\text{Pt}(\text{P}\emptyset_3)_2\text{Me}_2]$ tipo 4–, como a las especies conteniendo ligantes neutros, también donadores σ , –como $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, carbenos o $[\text{PtCl}_2(\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$. Este último grupo está prácticamente dominado por compuestos conteniendo

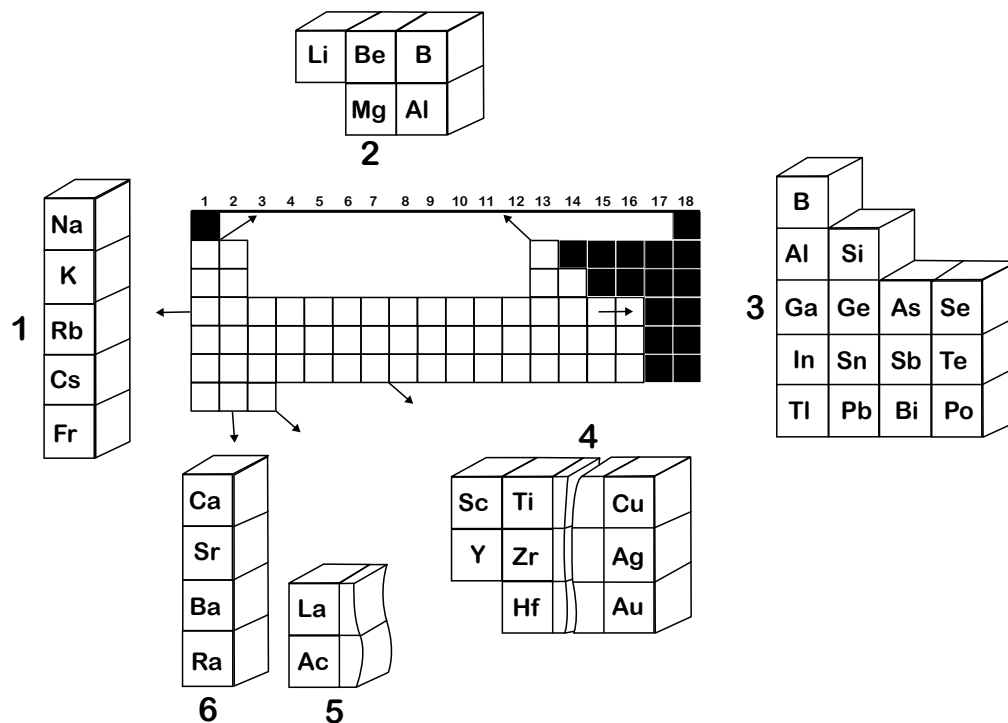
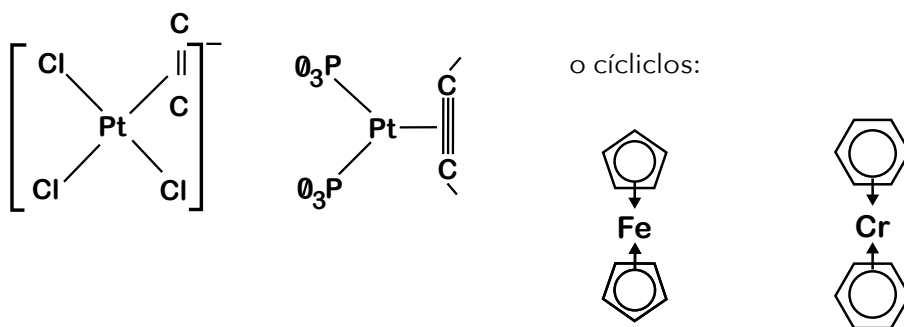


Figura 1.1 Caracterización de los compuestos organometálicos.

metales de transición en estados de oxidación bajo y ligantes que son, además, ácidos (aceptores).

En otra nutrida clase, el acápite de donadores π , reúne a aquellos compuestos de metales de transición con ligantes cuya donación de densidad electrónica se efectúa utilizando su sistema electrónico π .

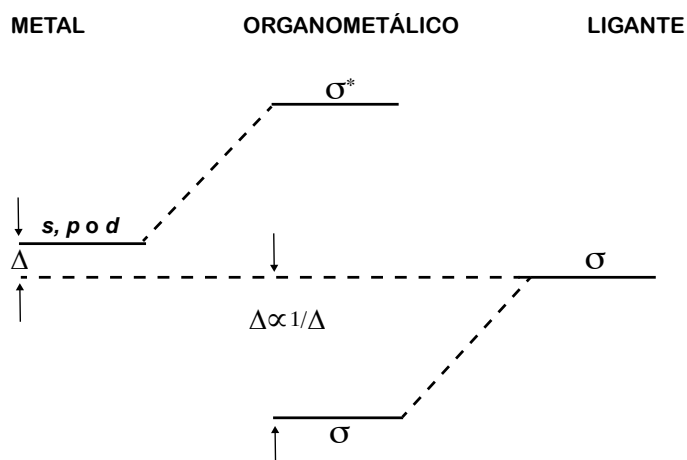
Éstos pueden ser lineales:



Es de esta manera, separando a los compuestos formados por ligantes donadores σ y donadores π , como se ha dividido el resto de este capítulo.

1.2 Donadores σ ^(6,7)

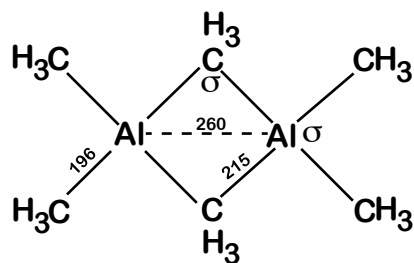
El enlace en los derivados metálicos, alquílicos y arílicos de los tipos 1, 3 y 4, es relativamente simple de racionalizar, en forma análoga a cualquier otro enlace sigma, asumiendo que el orbital metálico de simetría y energía adecuada forma un sistema de orbitales σ y σ^* con el orbital de simetría y energía compatibles con el carbono del ligante, como se muestra a continuación.



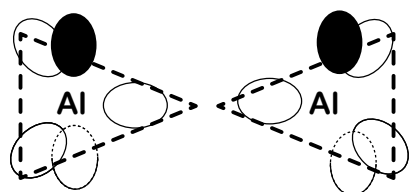
Para el caso de compuestos iónicos (tipo 1 en **Figura 1.1**), una aproximación adecuada asume que la diferencia de energía entre el orbital metálico s y el σ en la figura anterior es de tal magnitud que la naturaleza de los orbitales moleculares σ_{OM} y σ^*_{OM} son muy semejantes a los orbitales (metálico y del ligante) que los generan y que una transferencia electrónica, prácticamente total, origina las especies M^+ y $L^{-(8)}$.

El caso opuesto se presenta cuando Δ es relativamente pequeña, lo cual es frecuente con orbitales metálicos p (tipo 3) y en algunos casos con orbitales d (tipo 4) y representa el caso típico de enlaces con carácter predominantemente covalente.

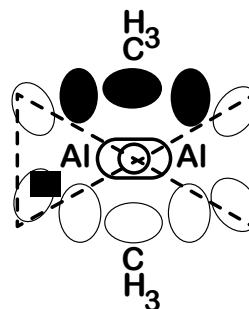
Una tercera situación se presenta especialmente para los elementos Li, Be, Mg, B y Al (tipo 2) que forman un grupo de compuestos comúnmente conocidos como "deficientes en electrones". Este calificativo puede ser confuso. En realidad, no se trata de que en estos compuestos el número de electrones sea insuficiente para formar los enlaces presentes, sino que el número de pares de electrones de valencia no equivale al número de enlaces formados. Considere el caso del dímero $[Al_2(CH_3)_6]$ cuya estructura se muestra a continuación:



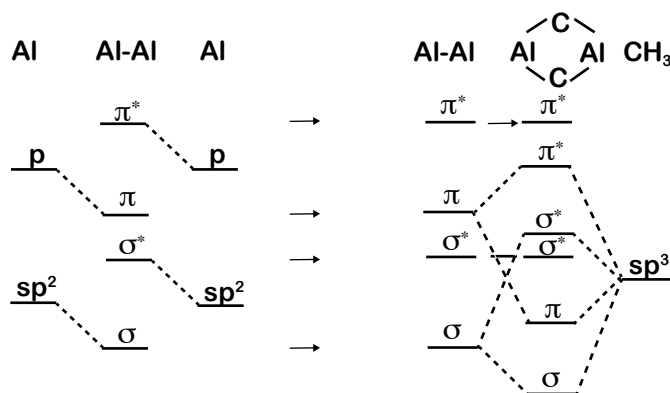
Asumiendo que los átomos de aluminio tienen una hibridación $sp^2 + p$:



la estructura del ciclo $\text{AlCH}_3\text{AlCH}_3$ puede racionalizarse suponiendo la participación de un orbital sp^3 de cada átomo de carbono y de un orbital p y un sp^2 de cada átomo de aluminio.



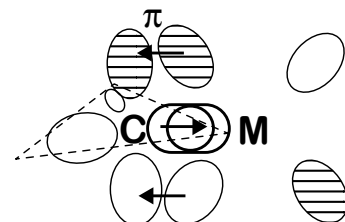
El diagrama clásico simplificado de orbitales moleculares sería el siguiente:



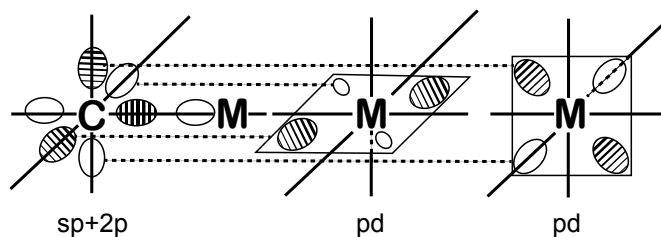
De esta manera, se obtienen dos orbitales de enlace, dos de no enlace y dos de antienlace. Hay dos consecuencias de este diagrama especialmente interesantes. Por un lado, para optimizar el traslape orbital, los metilos deben ubicarse en el plano de orbitales p del aluminio. Experimentalmente ésta es la estructura encontrada. Por otro lado, la combinación $sp^2 + sp^2$ predice la existencia de un enlace aluminio-aluminio que, de acuerdo con resultados experimentales, es responsable del acortamiento de esta distancia hasta 260 pm.

A pesar de que la Química derivada de carbenos y carbinos nace prácticamente a fines de los años sesenta, el gran interés despertado por estos compuestos ha multiplicado rápidamente su comprensión y el número de ejemplares conocidos, y con ellos el entendimiento de sus propiedades y características.^(9, 10)

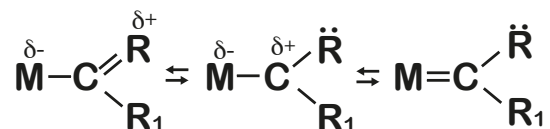
En principio, tanto el doble como el triple enlace metal-carbón podría describirse como la adición de un enlace σ C-M (proveniente de un híbrido sp^2 en carbenos o de sp en carbinos), y retrodonación del metal a los orbitales p vacíos.



En general, los carbinos presentan un enlace carbono-metal notablemente corto en comparación con enlaces semejantes de menor orden, mientras que el ángulo metal-carbón-sustituyente es cercano a 180° . Estas dos características son directamente explicables a partir del modelo de enlace descrito.

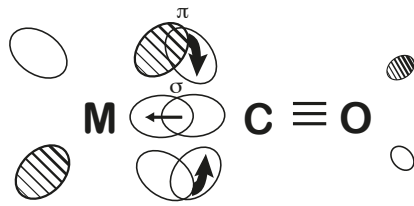


Desafortunadamente, el caso de los carbenos no es tan categórico. Con frecuencia, la distancia metal-carbón no es especialmente corta como se esperaría para un doble enlace metal carbono. Ésta y otras evidencias espectroscópicas⁽¹¹⁾ han motivado la sugerencia de un grado variable de participación de las siguientes estructuras resonantes:

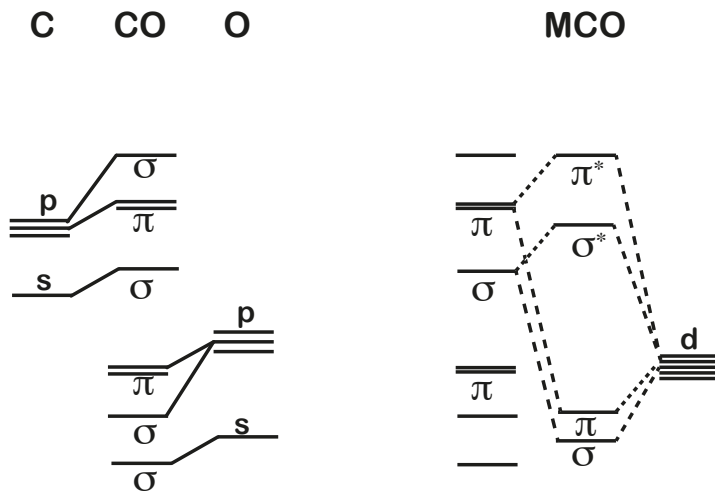


Sin duda, de las moléculas neutras donadoras sigma, la más grata a los químicos organometálicos es el monóxido de carbono, CO. Aunque existen muy diversas razones para considerar a este ligante con una deferencia especial, las dos principales seguramente son su variadísima y exuberante química (se conocen cientos de derivados carbonílicos de cada uno de los metales de transición) y sus grandes ventajas espectroscópicas (sus señales son elegantemente triviales en IR, ^{13}C RMN, Masas, etcétera).

Se sabe que el monóxido de carbono es un pobre donador sigma. A cambio de esta limitante, la estabilidad del enlace metal-CO aumenta por la interacción de los orbitales metálicos con simetría π ocupados y los orbitales π^* de antienlace vacíos, del monóxido de carbono. Estos enlaces se muestran en el siguiente diagrama:



De esta manera, se produce un enlace debido a la donación σ y uno más por la retrodonación π de densidad electrónica del metal al ligante. El diagrama de orbitales moleculares de este sistema, mostrando solamente las interacciones más importantes que nos ocupan, sería aproximadamente el siguiente:



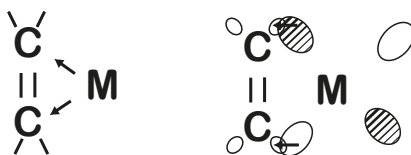
1.3 Donadores π

1.3.1 Compuestos lineales^(12, 13, 14)

El modelo más popular para explicar el enlace entre metales y olefinas es el conocido como Dewar-Chat-Duncanson (DCD). Bajo la óptica de este modelo, el ligante dona densidad electrónica de su sistema π a un orbital metálico de simetría σ orientado al centro del enlace insaturado, como se muestra en el siguiente diagrama:



Simultáneamente, el metal cede densidad electrónica al sistema π de antienlace (π^*) de simetría adecuada, como se ilustra en el siguiente diagrama:



El resultado de la presencia simultánea de ambos enlaces es el fortalecimiento de uno por el otro en un efecto que se conoce como *sinérgico*.

Este modelo, relativamente simple, es capaz de explicar una gran cantidad de hechos experimentales entre los que cabe destacar los siguientes:

Excepto por contadas excepciones, la mayoría de los compuestos organometálicos con ligantes donadores π incluyen metales con bajo estado de oxidación, normalmente entre -1 y 2. De acuerdo con el modelo DCD, este hecho resulta razonable, ya que un bajo estado de oxidación significa una carga nuclear efectiva relativamente baja que propicia el fortalecimiento de la retrodonación metal-ligante. Por otro lado, la participación de los metales de los grupos 6 a 10 es explicable, ya que es en estos momentos en los que encontramos orbitales con simetría π ocupados y, por lo tanto, capaces de promover retrodonación.

Las estructuras moleculares de una gran variedad de compuestos organometálicos con ligantes donadores π muestran dos hechos importantes: por un lado, la distancia carbono-carbono es mayor cuando el enlace múltiple está enlazado al metal, que en el compuesto libre (**Tabla 1**) y, por otro lado, el enlace es siempre simétrico con ambos átomos de carbono equidistantes del metal.

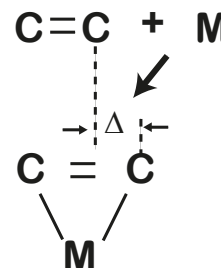
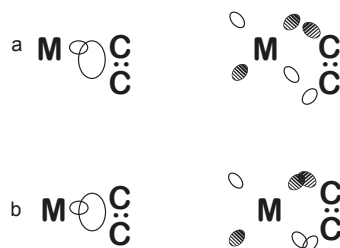


Tabla 1. Distancias de enlace olefina-metal.

Compuesto	C — C(Å)	M — C(Å)
C ₂ H ₄	1.337 (2)	
C ₂ (CN) ₄	1.34 (2)	
C ₂ F ₄	1.31 (2)	
K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]	1.354 (2)	2.139 (10)
Ni(C ₂ H ₄)(PPh ₃) ₂	1.43 (1)	1.99 (1)
Pt(C ₂ H ₄)(PPh ₃) ₂	1.43 (1)	2.11 (3)
Pt(C ₂ (CN) ₄)(PPh ₃) ₂	1.49 (5)	2.11 (3)
Pt(C ₂ Cl ₄)(PPh ₃) ₂	1.62 (3)	2.04 (3)
Fe(C ₂ H ₄)(CO) ₄	1.46 (6)	
Fe{(HO ₂ C)HC ₂ }(CO) ₄	1.40 (4)	2.03 (3)
Rh(η-C ₅ Me ₅)(C ₂ H ₄)(PPh ₃)	1.408 (16)	2.093 (10)
Ta(η-C ₅ Me ₅)(CHCMe ₃)-(η-C ₂ H ₄)(PMe ₃)	1.477 (4)	2.228 (3) 2.285 (3)

Dado que el modelo DCD asume la relación sinérgica entre el ligante y el metal $\pi_L \rightarrow \sigma_m$ y del metal al ligante $d \rightarrow \pi^*$, ambos efectos tienen como consecuencia una reducción del orden de enlace π del ligante que debe reflejarse en un alargamiento de la distancia carbono-carbono.

Por otro lado, la simetría del enlace puede explicarse, en función del modelo DCD, debida a dos factores. Primero, para que el enlace $\pi_L \rightarrow \sigma_m$ pueda optimizarse, éste debe dirigirse al centro del sistema π , donde el traslape orbital es mayor. El segundo factor se origina en la disposición de los orbitales d y π^* que, para optimizar su estabilización, deben ubicarse simétricamente respecto al metal.



La espectroscopia infrarroja también ha sido usada para investigar la importancia de la retrodonación $d \rightarrow \pi^*$, siguiendo el decremento de la energía para la absorción de ν (C=C). Con centros metálicos con configuración d^{10} como Ag(I), el enlace σ entre el metal y el alqueno parece ser de mayor importancia, ya que la estabilidad de estos compuestos se incrementa con el número de sustituyentes alquílicos en la olefina, o sea, con la basicidad del ligante. En estos casos, la absorción de ν (C=C) decrece sólo en 50-60 cm^{-1} . Con otros centros metálicos, como pueden ser los metales con configuración d^8 , el enlace π parece ser más importante, incluso que el enlace σ .

En contraste, con centros muy blandos, como los complejos en bajo estado de oxidación, la estabilidad se incrementa cuando el alqueno tiene sustituyentes electronegativos y, en estos casos, la energía ν (C=C) decrece en cerca de 200 cm^{-1} .

Estos efectos indican un incremento del enlace π al aumentar la acidez π del alqueno.

De forma similar, mientras el decrecimiento promedio de ν (C=C) en compuestos de Platino(II) con alquinos es cercano a 200 cm^{-1} , un decremento mayor, de entre 300 y 400 cm^{-1} , se encuentra con Pt(0) de acuerdo con una mayor retrodonación del metal al alquino.

1.3.2 Compuestos cíclicos^(21,22)

Además de constituir un ejemplo histórico,^(23,24) el ferroceno es un compuesto adecuado para analizar el enlace metal-ciclo. Los orbitales moleculares correspondientes al C_5H_5^- se muestran en la **Figura 1.18** y aquellos orbitales con la simetría adecuada para formar enlaces con metales se muestran en la **Figura 1.19**.

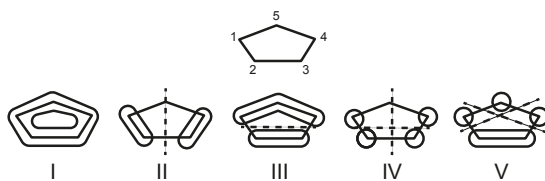


Figura 1.18. Representación esquemática de algunos orbitales moleculares del ciclopentadienilo.

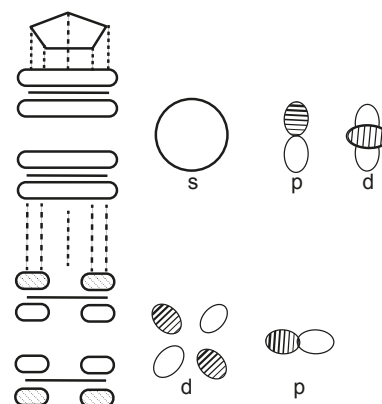
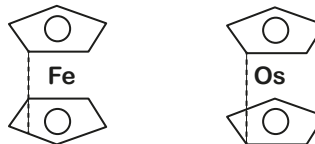


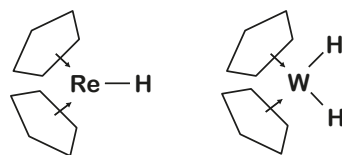
Figura 1.19. Representación esquemática de algunos de los orbitales atómicos y moleculares que conforman el ferroceno.

Al observar la diversidad de orbitales involucrados en el enlace entre el metal y el ciclo, no es difícil aceptar la idea de que, prácticamente, en cualquier posición relativa de los ciclos, el traslape de orbitales es muy semejante. De hecho, este traslape es idéntico en cualquier orientación del ligante en las combinaciones I, II y III de la **Figura 1.19**. Continuando en esta línea de razonamiento, tampoco sería difícil deducir que los ciclos puedan girar, casi libremente.

La evidencia experimental demuestra que, en estado sólido, el ferroceno contiene anillos alternados, mientras aquellos del osmoceno están eclipsados, probablemente como resultado de restricciones cristalinas. Sin embargo, existen múltiples evidencias de que, para todos los metallocenos conocidos, en disolución, los anillos giran libremente.

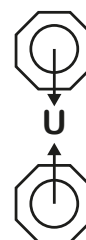


Otro hecho interesante y casi característico de estos compuestos es su lealtad a la regla de los 18 electrones. Como ha sucedido con frecuencia en la historia de la Química, el primer ejemplo de una serie de compuestos es el más estable. Esto sucedió con la familia de los metallocenos de la que el robusto ferroceno, con 18 electrones de valencia (6 de cada $C_5H_5^-$ y 6 del $d^6 Fe^{2+}$) fue el primer miembro conocido. Cobaltoceno con 19 electrones (12 + 7 del d^7, Co^{2+}) o niqueloceno con 20 electrones (12 + 8 del d^8, Ni^{2+}) son relativamente inestables y fácilmente oxidables. Por otro lado, vanadoceno con 15 electrones (12 + 3 del $d^3 V^{2+}$) o cromoceno con 16 electrones (12 + 4 de d^4, Cr^{2+}) reaccionan gustosamente con prácticamente cualquier ligante adicional, capaz de donar los electrones requeridos para completar 18 electrones de valencia. Esto último produce, desde luego, rearrreglos electrónicos y estructurales que generan los conocidos metalociclos angulares cuyo enlace ha descrito R. Hoffmann en forma agradable y rigurosa⁽²⁴⁾.



Finalmente, es necesario considerar que la química de los ligantes donadores π con lantánidos y actínidos se está desarrollando con un impulso notable. Hoy se conocen compuestos con ciclopentadienilo (C_5H_5) para todos los elementos de estas series.

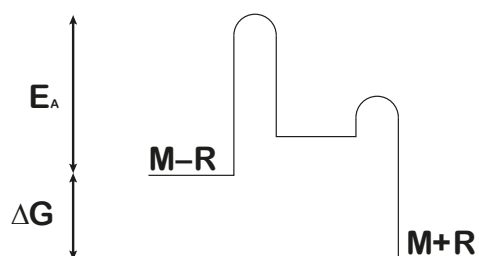
La participación de los orbitales f en el enlace organometálico es aún un área de discusión, aunque es, sin duda, de gran relevancia en la estabilización del uranoceno [$U(\text{ciclooctatetraeno})_2$].



1.4 Estabilidad

Frecuentemente, la palabra estabilidad se usa con una seguridad y aplomo proporcionales a la vaguedad de lo que se describe. Así, un vehículo puede ser estable, como lo pueden ser una pareja, el pronóstico del tiempo, el desarrollo de una cebolla o un compuesto explosivo.

Los químicos son sensibles a esta palabra y la usan –al menos en público– con dos connotaciones precisas: estabilidad termodinámica, medida por la energía libre de formación de una especie química, y estabilidad cinética, como la disponibilidad de un camino de reacción, de energía suficientemente baja, para que ésta ocurra a una velocidad medible. Ambos tipos de estabilidad se ilustran en el siguiente diagrama.



ΔG representa el cambio de energía libre en la reacción. Cuando, como en el diagrama, el compuesto M-R tiene mayor energía que sus componentes M y R (o que sus productos de descomposición M, R' y R'', etcétera), entonces la especie organometálica es termodinámicamente inestable y se descompondría espontáneamente si tuviese un camino disponible para hacerlo. La disponibilidad de tal mecanismo de descomposición depende de E_a , la energía de activación necesaria para producir los intermediarios del proceso.

Cuando una reacción no ocurre, a pesar de que las consideraciones energéticas predicen que debería ser espontánea, decimos que el proceso es controlado cinéticamente. Pero cuando el proceso transcurre originando los productos esperados, decimos que éste está controlado termodinámicamente. En ambos casos, la estabilidad se refiere a procesos particulares. Por ejemplo, dos casos especialmente importantes, dada la atmósfera que nos rodea –sin considerar la contaminación– son las reacciones con oxígeno y agua.

Todos los compuestos organometálicos son termodinámicamente inestables a la oxidación, lo que es razonable cuando se considera la gran estabilidad –o gran energía libre de formación, negativa– de los productos esperados: óxidos metálicos, dióxido de carbón y agua. Así, prácticamente todos los derivados metálicos de los tipos 1, 2, 3 y, en menor proporción, del tipo 4, se descomponen rápidamente cuando se exponen al aire.

Muchos, por ejemplo $(\text{LiCH}_3)_4$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ o $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ son pirofóricos, lo que en el laboratorio puede ser fatal, pero otros como $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ o $[\text{Pt}(\text{P}\emptyset_3)_2(\text{CH}_3)_2]$ son prácticamente inertes.

La hidrólisis de un compuesto organometálico es una reacción frecuentemente muy compleja, pero que puede describirse como un ataque nucleofílico del agua a la especie considerada. Al menos dos factores propician este proceso. Por un lado, el incremento de la polaridad en la molécula incrementa su tendencia a hidrolizarse. Esto es especialmente notable para los compuestos de los tipos 1 y 2, y así, mientras $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ no reacciona con agua, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ lo hace rápidamente.

Por otro lado, la presencia de orbitales metálicos de baja energía, capaces de aceptar densidad electrónica del agua, favorecen, consecuentemente la hidrólisis.

A modo de comentario final, es conveniente recordar que la estabilidad cinética de los compuestos organometálicos ha sido asociada⁽²⁵⁾ con el hecho de que los compuestos presenten una capa electrónica llena (sin orbitales vacíos) y con una simetría cercana a la esférica (minimizando polaridad) alrededor del centro metálico.

1.5 Referencias

1. J.S. Thayer, *Adv. Organometal. Chem.*, **1975**, 13, 1.
2. W.C. Zeise, *Pogg. Ann.*, **1831**, 21, 497.
3. E. Frankland, *J. Chem. Soc.*, **1848**, 2, 263.
4. V. Grignard, *Compt. Rend.*, **1900**, 130, 1322.
5. G. Consiglio and F. Morandini, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 761, y ref. A.J. Less, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 711; J. Dubac and A. Laporterie, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 319.
6. R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 245.
7. M. Brookhart and M.L. Green, *J. Organometal. Chem.*, **1983**, 250, 395.
8. C. Schade and P. von Rague Schleyer *Adv. Organometal. Chem.*, **1987**, 27, *Organometallic Chemistry*, 1987, 27, Cap. III, F.G.A. Stone y R. West. Ed. Academic Press **1987**, Londres.
9. M. Brookhart and W.B. Studabaker, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 411 y ref.
10. H.P. Kim and R.J. Angelici, *Adv. Organometal. Chem.*, **1987**, 27, Cap. I. F.G.A. Stone y R. West. Ed. Academic Press **1987**, Londres.
11. W.B. Porry, T.F. Schaaf, W.L. Jolly, L.J. Todd and D.L. Cronin, *Inorg. Chem.*, **1984**, 13, 2038.
12. R.W. Zoellner and K.J. Klabunde, *Chem. Rev.*, **1984**, 84, 545.
13. D.M. Hoffmann and R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1982**, 1471.
14. J.L. Davidson, G. Vasapollo, L.M. Muir and K.W. Muir *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 025.
15. S.D. Ittel and J.A. Ibers, *Adv. Inorg. Chem.*, **1976**, 14, 33.
16. P.T. Cheng, C.D. Cook, C.H. Koo, S.C. Nyburg and M.T. Shiomi. *Acta Cryst. Sec.B.*, **1971**, 27, 1904.; W. Dreissing and H. Dietrieb. *Acta Cryst.*, **1968**, B28, 108.
17. P.T. Cheng, C.D. Cook, S.C. Nyburg and K.Y. Wan *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2210.; P.T. Chevy and S.C. Nyburg, *Can. Jour. Chem.*, **1972**, 50, 914.
18. J.A. Evans and D.R. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 197.
19. L.J. Guggenberger and R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 3779.
20. B.W. Davies and N.C. Payne, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 1848.
21. G. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, **1975**, 100, 273.
22. T.J. Kealy and P.L. Pauson, *Nature*, **1975**, 168, 1039.
23. S.A. Miller, S.A. Tebboth and T.F. Tremaine. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.
24. J.W. Lauher and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1729.
25. G.E. Coates, M.L.H. Green, P. Powell and K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen London, 1970.

*En su tesis de doctorado presentada en 1901, V. Grignard
informó la síntesis de 29 nuevos compuestos.
En 1905, se publicaron 200 artículos empleando
organomagnesianos; en 1912, fueron más de 700;
en 1926, 1800, y en 1950, más de 4000.
Hoy en día, una sola compañía norteamericana
produce 45 T al día, día tras día.*

M.J. Nye

CAPÍTULO 2

Bloque s

José Antonio Chamizo Guerrero

2.1 Introducción

2.2 Generalidades

2.3 Compuestos de Li

2.3.1 Compuestos con enlace C-Li

2.3.2 Compuestos con enlace N-Li

2.3.3 Compuestos con enlace P-Li

2.3.4 Compuestos internamente coordinados

2.4 Compuestos de Mg

2.5 Conclusiones

2.6 Referencias

1.1 Introducción

La Química Organometálica de este bloque está ampliamente dominada por los derivados de Li y Mg. Por un lado, el descubrimiento de los reactivos de Grignard, a finales del siglo pasado, ha traído como consecuencia la preparación a la fecha de miles de derivados organomagnesianos, cuya utilidad en síntesis orgánica está fuera de toda duda. Por otro lado, el más reciente descubrimiento acerca del papel como catalizadores estereoespecíficos de los alquilos litiados en la industria del hule ha suscitado creciente interés en su estudio (**Figura 2.1**). Además, en ocasiones pueden ser adecuados sustitutos de los reactivos de Grignard.

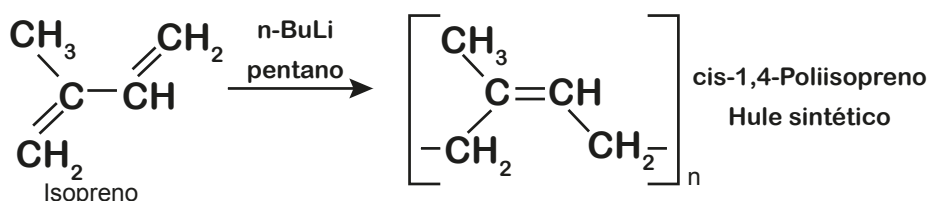
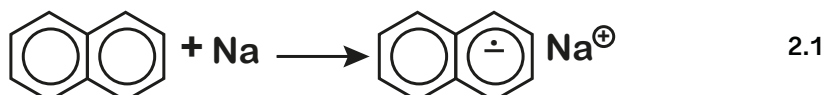


Figura 2.1 Reacciones estereoespecíficas de polimerización con butil-litio.

En este capítulo, después de una breve introducción general, revisaremos particularmente la Química Organometálica de estos dos elementos, incluyendo también especies relacionadas a las mismas como lo son algunos derivados de Si, N, O o P.

2.2 Generalidades

El enlace metal-carbono presenta, con los elementos de este bloque su máximo grado de polaridad, particularmente con los seis elementos más pesados. Así, se puede decir, de manera general, que salvo el Li, el Be y el Mg, los demás metales en presencia del carbono actuarán como especies catiónicas cediéndole al conglomerado orgánico uno o varios electrones, el cual los aceptará de acuerdo con su afinidad electrónica.⁽¹⁾ Ya desde 1867, Bertholet informó que fundiendo naftaleno con potasio en un tubo cerrado se obtenía un producto de adición negro intenso. En general, los carbaniones formados por especies que pueden deslocalizar densidad electrónica son intensamente coloridos, así el sistema sodio naftaleno es verde en THF o dimetoxietano (se requieren disolventes que se coordinen fuertemente con el catión).



Hay algunas especies orgánicas capaces de aceptar dos electrones como el tetrametilciclooctatetraeno, cuya estructura, resultado de su reacción con K, se muestra en la **Figura 2.2**.

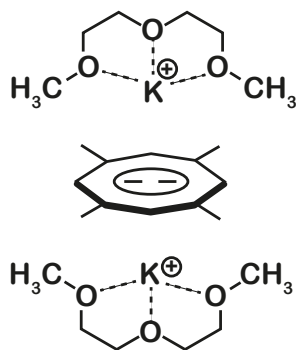


Figura 2.2 Especies aniónicas de potasio.

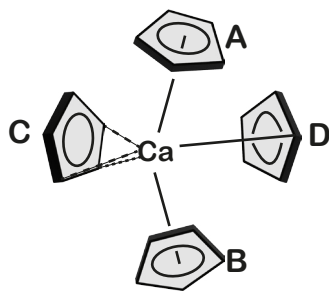


Figura 2.3 Estructura molecular del ciclopentadienilo de Ca.

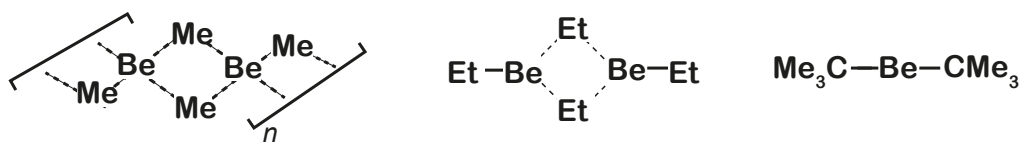


Figura 2.4 Asociación de compuestos organometálicos de Be.

El Ca y el Sr reaccionan directamente con el ciclopentadieno para dar los compuestos sándwich respectivos. El de Ca es particularmente interesante, ya que, en estado sólido, cada átomo de Ca está rodeado de cuatro anillos, dos de ellos presentando una hapticidad de 5, uno de 3 y el último de 1, **Figura 2.3**.⁽²⁾

En general, los compuestos de Li, Sr y Ba son más reactivos que los de Mg y, por lo tanto, han sido mucho menos estudiados. Recientemente, se ha aislado el equivalente de Ca para los reactivos de Grignard.

Los compuestos organometálicos del Be, al igual que los del Al, presentan una gran facilidad para agruparse dependiendo del sustituyente. Así, los derivados alquílicos con R = Me y Et son polímeros, con R = isopropilo son dímeros, y con R = tertbutilo son monómeros. La asociación se logra a través de enlaces "deficientes de electrones"⁽³⁾ (**Figura 2.4**).

2.3 Compuestos de Li

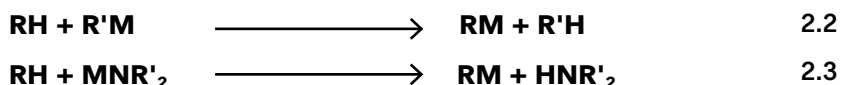
Los compuestos organometálicos de Li son quizás los intermediarios más utilizados hoy en día en síntesis orgánica,⁽⁴⁻⁸⁾ presentando una reactividad equivalente a la de los reactivos de Grignard. Esto se debe, al menos en parte, a que reactivos simples de Li como el butil-litio (LiBuⁿ), de los cuales se pueden preparar otros compuestos más complicados, se obtienen fácilmente de manera comercial. Actualmente, se producen al año un promedio de 1000 toneladas en el mundo de LiBuⁿ.

En sus compuestos organometálicos, el Li no necesariamente cumple con la regla del octeto, encontrándose generalmente tetracoordinado, pero una vez que el número de coordinación está gobernado por efectos estéricos y no electrónicos, éste puede variar fácilmente.

Todos los compuestos organometálicos de Li son inestables ante la oxidación y la hidrólisis, de ahí que, en todos los casos, las reacciones en las que están involucrados se realicen en atmósferas de N₂ o Ar y en condiciones estrictamente anhidras.

Los enlaces de Li tienen un alto porcentaje de carácter iónico, lo que implica altas energías de asociación y la presencia de diversos tetrámeros y oligómeros. Estudios de resonancia magnética nuclear de ⁷Li han demostrado que la asociación varía con la temperatura y con la naturaleza del medio.⁽⁹⁾

La preparación de productos organometálicos de Li a partir de derivados comerciales se fundamenta en la acidez relativa (medida por el pKa, **Tabla 2.1**) de los átomos de H unidos al C en la reacción de metalación (**2.2** y **2.3**).



En este caso, las amidas de Li, LiNR₂ son más efectivas que los termodinámicamente más básicos alquil y aril derivados. Este incremento en la basicidad cinética se explica por el uso del par de electrones en el estado de transición de cuatro centros.

El rendimiento de la reacción de metalación aumenta con la presencia de moléculas donadoras de pares de electrones (bases de Lewis como tmeda = Me₂NCH₂CH₂NMe₂, pmdeta = Me₂NCH₂CH₂N(Me)CH₂CH₂NMe₂, hmpa = P(O)(NMe₂)₃, tal vez por la ruptura del oligómero formado por el compuesto organometálico de Li en solución.⁽⁹⁾

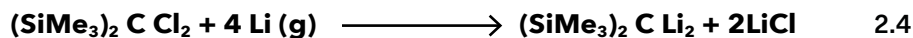
Tabla 2.1 Acidez de compuestos orgánicos.⁽⁷⁾

Compuestos	pK _a
Me ₃ CH	47
Me ₂ CH ₂	44
MeCH ₂	42
CH ₄	40
PhH	39
PhCH ₃	37
HC≡CH	24
Ciclopentadieno	15

La descripción del enlace para estos compuestos ha suscitado gran interés manifestándose dos grandes y distintas corrientes; la iónica, encabezada por A. Streitweiser,⁽¹⁰⁾ en la que se asumen iones de Li⁺ enlazados con aniones R⁻; la covalente multicéntrica que, como su nombre lo indica, considera interacciones covalentes entre varios núcleos, siendo su principal expositor P.v.R. Schleyer.⁽¹¹⁾ Como en todos los casos en los que se emplean modelos extremos para interpretar el enlace, hay estructuras que se ubican en medio de ambos y, recientemente, se ha reportado la síntesis de una molécula que ejemplifica esta situación.⁽¹²⁾

Parte del interés teórico en el enlace de los compuestos organometálicos de Li se suscitó cuando, en 1976, J.A. Pople y P.v.R. Schleyer⁽¹³⁾ propusieron que el CF₂Li₂ contenía el tan buscado átomo de carbono tetravalente plano. No obstante, recientes y más completos cálculos teóricos invalidan esta suposición para el CF₂Li₂.⁽¹⁴⁾

Intentos experimentales por R.J. Lagow empleando Li en forma de vapor continúan, sin embargo, para sintetizar C tetravalente plano (2.4).⁽¹⁵⁾



2.3.1 Compuestos con enlace C-Li

La reacción de metalación del SiMe₄ con LiBuⁿ (tmda) es parcial. Si se utiliza el más reactivo LiBu^t (tmeda) procede c.a del 40 %; finalmente, el empleo de otro agente quelatante como el pmdeta induce una reacción prácticamente cuantitativa (**Esquema 2.1**).⁽¹⁶⁾ El compuesto LiCH(SiMe₃)₂ se había preparado anteriormente a través de la reacción del ClCH(SiMe₃)₂ con Li metálico o con el más reactivo LiBu^t en hmpa en una reacción semejante a la descrita en el **Esquema 2.1**, obteniéndose, sin embargo, un menor rendimiento. Este derivado litiado con tmeda es electrónicamente deficiente según Lewis (6 electrones), pero con pmdeta cumple con el octeto (**Figura 2.5**). Es importante observar el desplazamiento del tmeda por pmdeta en este compuesto, así como el mayor poder de metalación del LiBuⁿ cuando se encuentra unido a esta triamina.

La **Figura 2.6** muestra la estructura del monómero LiCH(SiMe₃)₂ obtenida en fase gaseosa por difracción en electrones. Es el primer compuesto organometálico de Li estudiado por esta técnica presentando una distancia C-Li de 2.03 Å, menor a la encontrada en la misma especie monomérica, pero coordinado al pmdeta (2.13 Å, **Figura 2.5**) donde el Li tiene número de coordinación igual a cuatro.

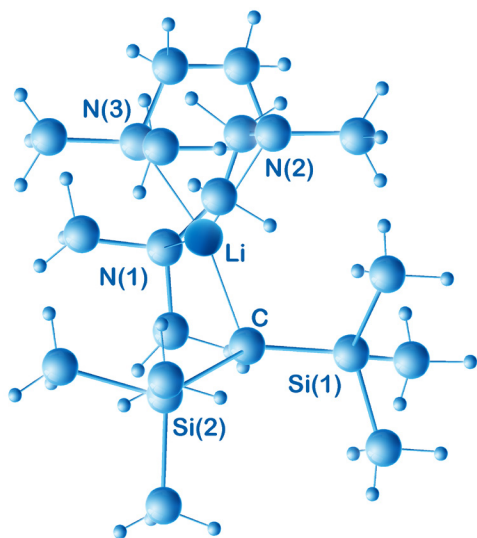


Figura 2.5 Estructura molecular de Li [CH(SiMe₃)₂] (pmdeta).

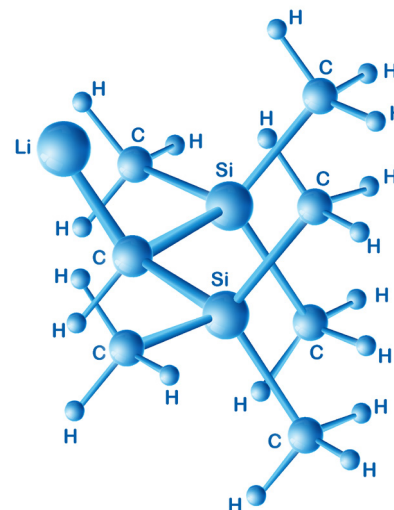
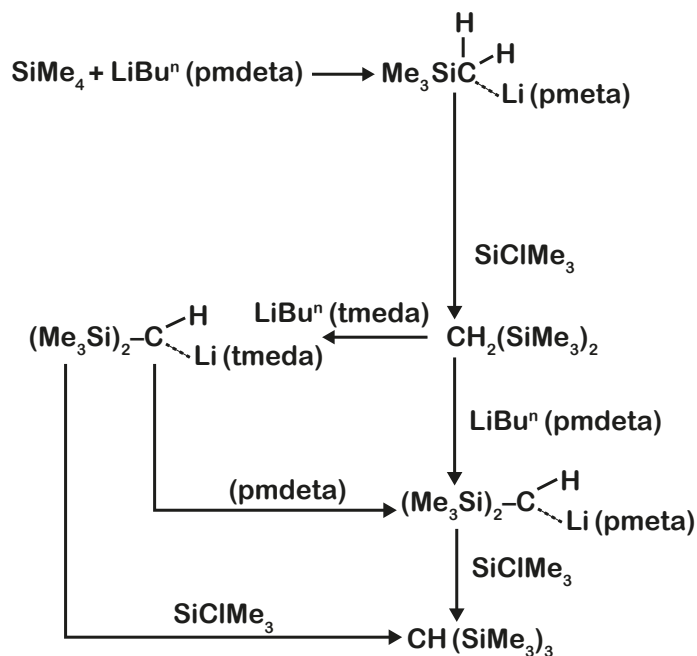


Figura 2.6 Estructura molecular obtenida por difracción de electrones de Li [CH(SiMe₃)₂].



Esquema 2.1 Conversión del tetrametil silano en el tris (trimetilsilil)metano.

El mismo compuesto en estado sólido presenta una estructura correspondiente a un polímero lineal, como ha sido determinado por difracción de rayos x (**Figura 2.7**).⁽¹⁷⁾ En una situación sin precedente en la literatura, en este polímero dos átomos de Li están puenteados por un grupo alquilo, formando un ángulo CLiC de aproximadamente 150°. Aquí la distancia C-Li es de 2.19 Å.

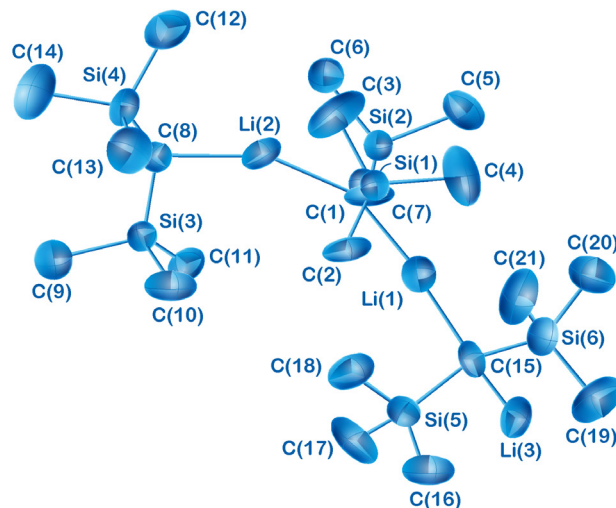


Figura 2.7 Estructura por difracción de rayos x del polímero Li [CH(SiMe₃)₂].

2.3.2 Compuestos con enlace N-Li

El átomo de hidrógeno de una amina es ácido y, por lo tanto, puede ser reemplazado por Li en reacciones de metalación (**2.5**) obteniéndose una amida metálica.⁽¹⁸⁾



En presencia de moléculas donadoras de pares de electrones, el compuesto obtenido es un dímero y, como tal, ha sido caracterizado por difracción de rayos x⁽¹⁹⁾ en estado sólido. Por resonancia magnética nuclear de ¹H y ⁷Li se ha demostrado que la estructura dimérica permanece en disolución en disolventes como el benceno⁽²⁰⁾ y también en fase gaseosa, al haberse estudiado este compuesto por difracción de electrones (**Figura 2.8**).⁽²¹⁾ Es interesante hacer notar que el equivalente isoelectrónico de esta amida, el LiCH(SiMe₃)₂ al ser ligeramente más voluminoso es un monómero en fase gaseosa (**Figura 2.6**).

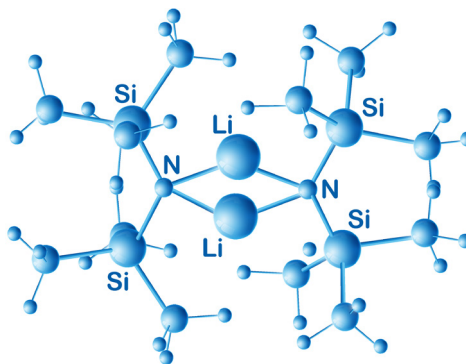
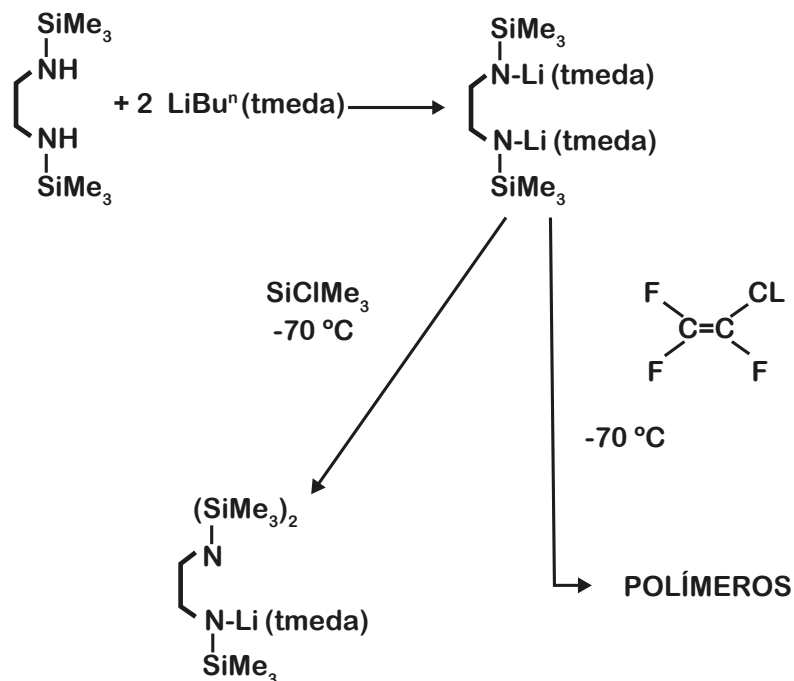


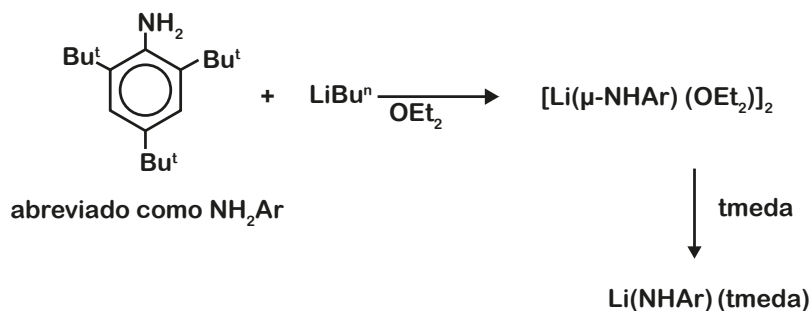
Figura 2.8 Estructura molecular, en fase gaseosa, del dímero [Li{N(SiMe₃)₂}]₂.

El mismo tipo de reacción y también con un rendimiento prácticamente cuantitativo, se lleva a cabo, cuando en lugar de una monoamina se emplea una diamina, pudiéndose preparar compuestos de particular interés para futuras reacciones de metátesis (**Esquema 2.2**).⁽²²⁾



Esquema 2.2 Síntesis y algunas reacciones de diaminas litiadas.

En una reacción semejante a las anteriores, empleando ahora una amina aromática muy voluminosa (**Esquema 2.3**),⁽²¹⁾ se presenta la posibilidad de tener el derivado litiado como monómero o como dímero, dependiendo del agente quelatante que se emplee. Ambas estructuras han sido caracterizadas por difracción de rayos x, resultando el monómero de particular importancia (**Figura 2.9**) ya que presenta, lo que a la fecha es la distancia N-Li más corta de las reportadas en la literatura: 1.89 Å, lo cual puede, tal vez, interpretarse como el resultado de la formación de un incipiente doble enlace con la participación del par solitario del N. El átomo de Li está tricoordinado sugiriendo también una aparente interacción con el H del N (distancia Li-H 2.08 Å). Al igual que en el **Esquema 2.1**, donde la adición del pmdeta desplaza el tmeda, aquí al agregar tmeda se rompe el puente formado por el éter, pasándose de un dímero a un monómero.



Esquema 2.3 Reacción de metalación de aminas aromáticas.

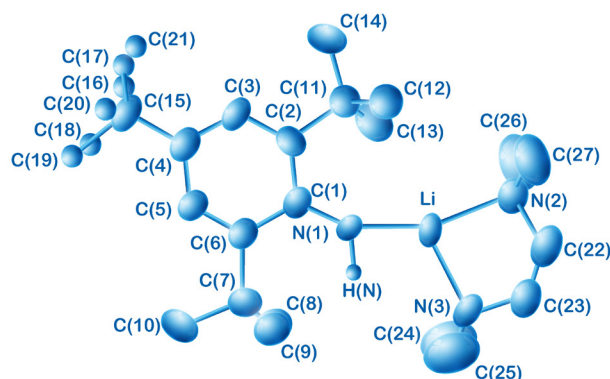


Figura 2.9 Estructura molecular del $\text{Li}(\text{NHC}_6\text{H}_2\text{Bu}_3^{-2, 4, 6})(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$.

La posibilidad de predecir *a priori* la estructura del compuesto a obtener es aún difícil, como lo demuestra la reacción entre el LiBu^n y la voluminosa 2, 2, 6, 6-tetrametil piperidina, en hexano, la cual da como resultado un tetrámero.⁽¹⁹⁾ La **Tabla 2.2** resume algunos de los datos estructurales de los compuestos mencionados. Aquí vale la pena notar que el compuesto $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ es un trímero en estado sólido, mientras que el isoelectrónico $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)$ es polímero.

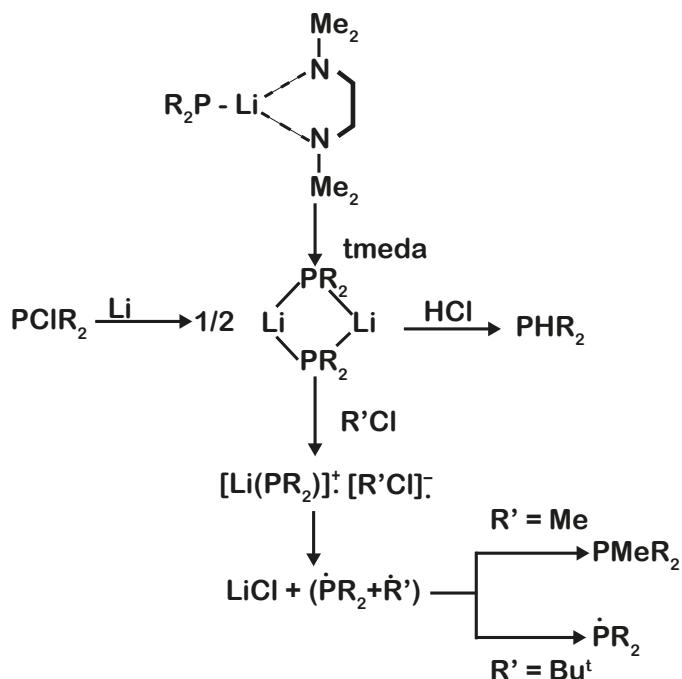
Tabla 2.2 Algunos parámetros estructurales para amidas de Li.

Amida	Estado de agregación	Número de coordinación	Li-N(Å)	Referencia
$\text{Li}[\text{NCMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2]$	tetrámero	2	2.00	19
$\text{Li}(\text{NR}_2)$	trímero	2	2.00	23
$\text{Li}(\text{NR}_2)$	dímero (vapor)	2	1.99	21
$\text{Li}(\text{NR}_2)(\text{OEt}_2)$	dímero	3	2.05	11
$\text{Li}(\text{NHAr})(\text{OEt}_2)$	dímero	3	2.04	24
$\text{Li}(\text{NHAr})(\text{tmeda})$	monómero	3	1.89	21

R = SiMe_3 Ar = $\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}_3$

2.3.3 Compuestos con enlace P-Li

Los halogenuros, tanto de metales como de no metales, reaccionan con litio metálico en disolventes inertes dando lugar al derivado litiado. De especial interés es el producto mostrado en el **Esquema 2.4**, ya que el $[\text{LiPR}_2]_2$ es la primera fosfida de Li aislada sin la presencia de ligandos donadores de pares de electrones coordinados al metal. La caracterización del producto por RMN de ^{31}P (septuplete) $J_{31\text{P}-7\text{Li}} = 80$ Hz y ^7Li (tripleto), así como difracción de rayos x (**Figura 2.11**)⁽²⁵⁾ indican un dímero, donde el anillo Li_2P_2 es prácticamente plano, con distancias promedio Li-P y P-C de 2.47 y 1.89 Å, respectivamente.



Esquema 2.4 R = CH(SiMe₃)₂. Síntesis y algunas reacciones de fosfidas de Li.

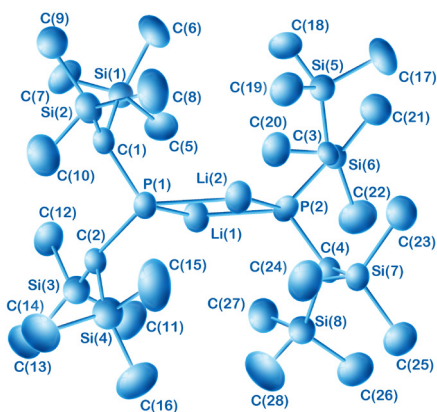


Figura 2.10 Estructura molecular del dilitio- μ -bis[bis{bis(trimetilsilil)metil}fosfida].

La diferencia en los productos obtenidos al adicionar un haluro de alquilo al $[LiPR_2]_2$ sugiere que el paso inicial es básicamente una transferencia de electrones (el potencial de ionización de este compuesto es aproximadamente 7.5 eV., casi 1 eV. menor que el análogo de N) como resultado del gran poder reductor del derivado litiado, y el camino que a continuación sigue la reacción está en función básicamente de los requerimientos estéricos de los grupos participantes.

2.3.4 Compuestos internamente coordinados

La estructura de los compuestos de Li derivados de C, N, O, Si, P y S es de difícil predicción. El equilibrio entre monómeros, dímeros, trímeros y oligómeros es el resultado de sutiles interacciones estéricas y electrónicas, de ahí que el estudio sistemático de estos sistemas permita caracterizarlas y sopesarlas adecuadamente.

Una de las maneras más simples de "ajustar" una geometría es a través de la coordinación interna. Especies en las que se presenta esta situación son generalmente monómeros como $\text{Li}[\text{CH}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}(\text{NMe}_2)]$ (tmeda)⁽¹³⁾ o dímeros $[\{\text{LiC}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_3\}_2]$,⁽²⁷⁾ (**Figura 2.11**), lo cual tiene interesantes repercusiones en la descripción del enlace.

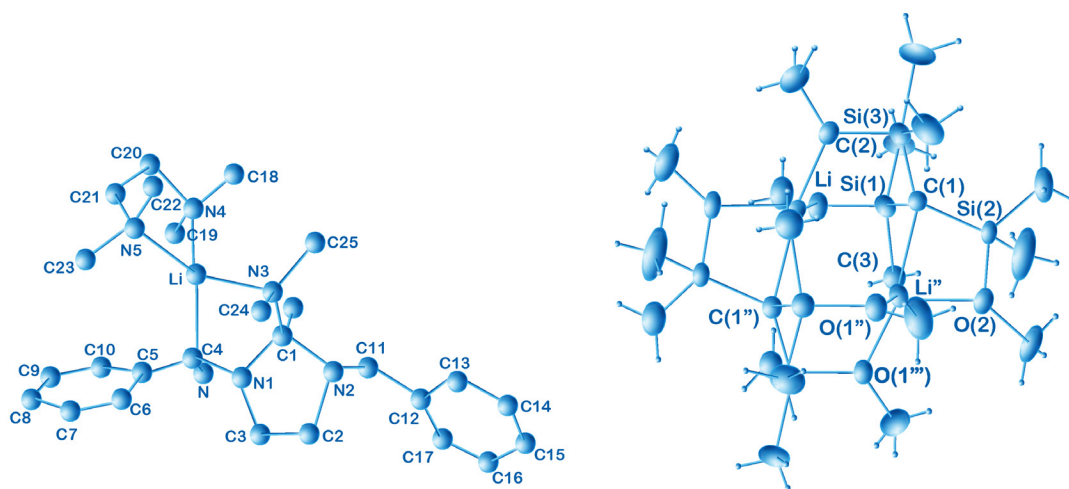


Figura 2.11 Estructura molecular por difracción de rayos x de compuestos internamente coordinados.

Algunas de las características estructurales sobresalientes para dicha discusión en el monómero $\text{Li}[\text{CH}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}(\text{NMe}_2)]$ (tmeda) son:

- El enlace $\text{Li}-\text{C}(4)$ es prácticamente perpendicular al plano definido por $\text{N}(1)-\text{C}(4)-\text{C}(5)$; el ángulo $\text{C}(5)-\text{C}(4)-\text{Li}$ es 95° y el ángulo $\text{N}(1)-\text{C}(4)-\text{Li}$ es 93° .
- Las longitudes de los enlaces α al Li, $\text{N}(1)-\text{C}(4)$ (1.44 \AA) y $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ (1.47 \AA) son significativamente más cortos que los correspondientes con la parte no litiada de la molécula: $\text{N}(2)-\text{C}(11)$ (1.55 \AA) y $\text{C}(11)-\text{C}(12)$ (1.58 \AA) sugiriendo que hay una posible hibridación sp^2 en $\text{C}(4)$ y deslocalización de carga sobre $\text{C}(5)$, $\text{C}(4)$ y $\text{N}(1)$.
- Las longitudes de los enlaces $\text{Li}-\text{C}(4)$ (2.25 \AA), $\text{Li}-\text{C}(5)$ (2.79 \AA) y $\text{Li}-\text{N}(1)$ (2.73 \AA) están en el rango apropiado para suponer un sistema π enlazado al Li.

De estos datos, el compuesto puede ser descrito como un par iónico conteniendo un fragmento $\text{Li}-\eta^3$ -azaalilo.⁽²⁷⁾ Sin embargo, una vez que la longitud del enlace $\text{Li}-\text{C}(4)$ se encuentra dentro del rango esperado para un enlace $\text{Li}-\text{C}$, una descripción más convencional de este compuesto implica un ángulo tetraédrico distorsionado sobre un compuesto covalente de Li.

Por otra parte, en el dímero $[\{\text{LiC}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_3\}]_2$

d) La distancia C-Li es de 2.4 Å, considerablemente más larga que en compuestos semejantes, (por ejemplo en $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ (pmdeta)⁽¹⁷⁾) e inclusive que en compuestos donde dos átomos de C están unidos a uno de Li.

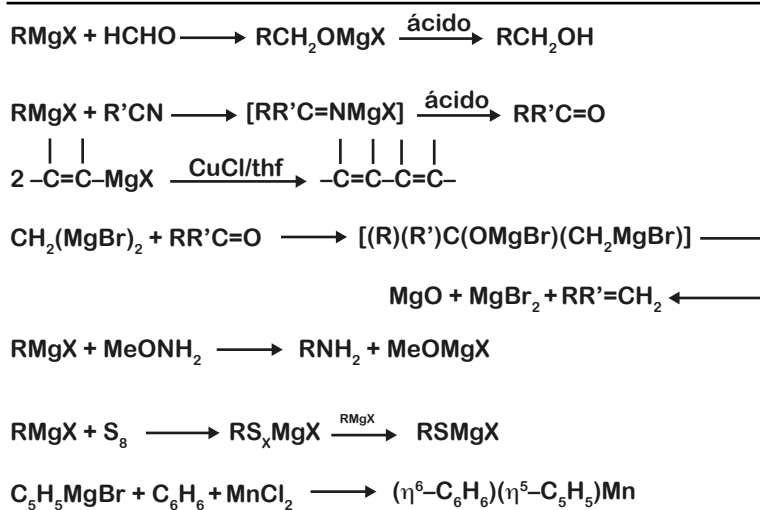
e) El ángulo promedio Li-C-Li es de 117° consistente con un alto grado de carácter sp^2 en el enlace C-Si.

Lo anterior sugiere un enlace de tipo iónico. Así, este compuesto puede considerarse como dos pares iónicos fuertemente unidos a través de la coordinación intra e intermolecular. Pero al igual que en el caso anterior, aunque tal vez sea menos probable, una estructura covalente fuertemente distorsionada no puede descartarse.

2.4 Compuestos de Mg

En 1912, V. Grignard recibió el Premio *Nobel* de Química como resultado de su trabajo en compuesto organomagnesianos, iniciado a finales del siglo XIX en su tesis de doctorado en la Universidad de Lyon. Fue el primer Premio *Nobel* otorgado a la Química Organometálica. La utilidad sintética de los reactivos de Grignard es enorme. En la **Tabla 2.3** se presentan algunas de las reacciones más conocidas.

Tabla 2.3 Algunas reacciones representativas del reactivo de Grignard.



Los compuestos de Grignard se preparan normalmente en ausencia de humedad y aire por la lenta adición del halógeno orgánico a una suspensión de virutas de Mg en éter dietílico. La reacción toma cierto tiempo en iniciarse, ya que sobre el Mg hay una delgada capa de óxido, pero una vez que empieza, siendo fuer-

temente exotérmica, su velocidad se incrementa notablemente. Una manera de acelerar la reacción al principio de la misma consiste en añadir una pequeña cantidad de I_2 o $BrCH_2CH_2Br$, con lo que se forma MgI_2 o CH_2CH_2 y $MgBr_2$, quedando la superficie del metal expuesta directamente al halogenuro. Recientemente, se informó la preparación de Mg metálico altamente reactivo con una gran superficie de contacto, resultado de la reducción de MgX_2 con K en presencia de KI,⁽²⁸⁾ lo que permite preparar nuevos y más variados reactivos. El orden de reactividad de RX es $I > Br > Cl$ y alquilo > arilo.

A pesar de que se han empleado por muchos años, sólo recientemente⁽²⁹⁾ se conoce la enorme complejidad de los equilibrios que se presentan en solución con los reactivos de Grignard. Estos equilibrios están controlados al menos por cinco factores:

- 1) El tamaño y las características de donación o aceptación de densidad electrónica del grupo R (alquilo o arilo).
- 2) El tamaño y las características de donación o aceptación de densidad electrónica del halógeno X.
- 3) La naturaleza del disolvente (Et_2O , thf., benceno).⁽³⁰⁾
- 4) La concentración.
- 5) La temperatura.

Sin considerar la solvatación de todas las especies involucradas, los equilibrios presentes se esquematizan en la **Figura 2.12**.

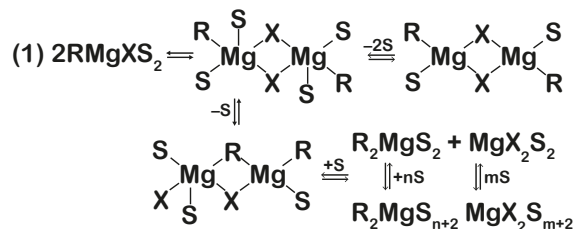
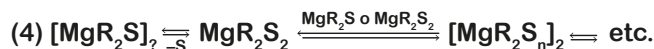
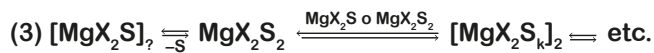
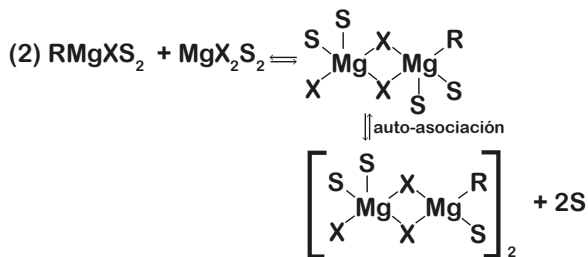
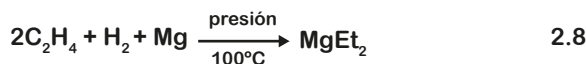


Figura 2.12 Representación esquemática de las principales reacciones de equilibrio en las disoluciones del reactivo de Grignard.



Los compuestos dialquil magnesianos se sintetizan por las **reacciones 2.6 a 2.8**.



No obstante que el reactivo de Grignard está solvatado, lo que lo hace muy soluble, el MgMe_2 precipita en éter. Este compuesto es un polímero muy parecido al de BeMe_2 . Los homólogos mayores, así como los derivados arílicos presentan en general estructuras semejantes.

El primer compuesto organosililmagnesiano $[\text{Mg}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CH}_2\text{OME})_2$ fue aislado en 1977⁽³¹⁾ como cristales incoloros que se inflaman espontáneamente en contacto con el aire a partir de la siguiente reacción:



Por otra parte, relacionados con estos compuestos se encuentran los alcóxidos⁽³²⁾ y las amidas⁽¹⁸⁾ de Mg resultado de las **reacciones 2.10 y 2.11** de los derivados organometálicos con compuestos que poseen hidrógenos ácidos:



los cuales, dependiendo de la basicidad del disolvente donde se encuentran o del tamaño de las cadenas de C enlazados al O o al N formarán monómeros, dímeros u oligómeros. El cubano de la **Figura 2.13** es un ejemplo de esto último.

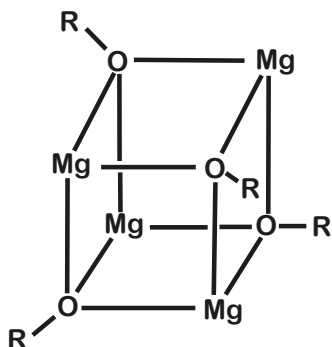


Figura 2.13 Tetrámero de magnesio.

El dicitropentadienilmagnesio se prepara por la reacción directa entre el Mg y el ciclopentadienilo a 500-600 °C. Es un compuesto muy sensible al aire y la humedad, presentando una estructura tipo sándwich alternada. La naturaleza del enlace, iónico o covalente, al igual que para los compuestos de Li se encuentra fuertemente controvertida.⁽³³⁾

2.5 Conclusiones

Tomando como eje central los compuestos de Li y Mg se ha discutido brevemente algunos de los aspectos sobresalientes de la Química Organometálica del bloque s. La variedad de estructuras y reacciones indica que éste es sin duda un campo de investigación de gran futuro.

2.6 Referencias

1. K. Tamaru and M. Ichikawa "Catalysis by electron donor-acceptor complexes", Kodansha, Tokio, **1975**.
2. R. Zerger and G. Stucky, *J. Organometal. Chem.*, **1974**, 80, 7.
3. K. Wade "Electron deficient compounds" Nelson, London, **1974**.
4. K. Smith, *Chem. in Brit.*, **1982**, 29.
5. B.J. Wakefield, "The Chemistry of Organolithium compounds", Pergamon Press, Oxford, **1974**.
6. B.J. Wakefield en "Comprehensive Organic Chemistry" Pergamon Press, Oxford, **1979**, 979.
7. J.L. Wardell en "Comprehensive Organometallic Chemistry" Pergamon Press, Oxford, **1982**, 1982.
8. M. Szwarc ed. "Ions and Ion-Pairs in Organic Chemistry" Wiley, London, **1972**, Vol. I, and **1974**, Vol. 2.
9. A. Langer, *Adv. Chem. Ser.*, **1974**, 130.
10. A. Streitwieser, *Accs. Chem. Res.*, **1984**, 17, 353.
11. P.v.R. Schleyer, *Pure and Appl. Chem.* **1983**, 55, 355.
12. J.A. Chamizo, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert y J.A. Zora, XVII Congreso Latinoamericano de Química, Bogotá, **1986**.
13. J.B. Collins, J.D. Dill., E.D. Jemmis, Y. Apeloig, P.v.R. Schleyer, R. Seeger, and J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 5419.
14. J.D. Watts and J.G. Stamper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 5.
15. H. Kawa, J.W. Chinn, and R.J. Lagow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1664.
16. M.F. Lappert, L.M. Engelhardt, C.L. Raston and A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1323.
17. J.L. Atwood, T. Fjeldberg, M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, R. Shakir and A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1163.
18. M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger, and R.C. Srivastava "Metal and Metalloid Amides", Ellis Horwood Publisher, Chichester, **1980**.

19. M.F. Lappert, M.J. Slade, A. Singh, J.L. Atwood, R.D. Rogers and R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 302
20. B.J. Kimura and T.L. Brown, *J. Organometal. Chem.*, **1971**, 26, 57.
21. F. Fjelderg, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, and A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 822.
22. J.A. Chamizo, D.Phil. Thesis, University of Sussex. **1986**.
23. R.D. Rogers, J.L. Atwood, and R. Grueny. *J. Organometal. Chem.*, **1978**. 157, 229.
24. B. Cetinkaya, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, M.C. Misra, and A.J. Thorne *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**. 148.
25. P. Hitchcock, M.F. Lappert, P.P. Power, and S.J. Smith. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**. 1669.
26. N.H. Buttrus, C. Eaborn, S.H. Gupta, P.B. Hitchcock, J.D. Smith and A.C. Sullivan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**. 1043.
27. D. Colgan, R.I. Papasergio, C.L. Raston, and A.H. White *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1709.
28. R.D. Rieke and S.E. Bales *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1775.
29. E.C. Ashby. *Qt. Rev.*, **1967**, 21, 259.
30. V. Gutmann. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular interactions* Plenum Press New York, **1978**.
31. L. Rósch. *Angew. Chem. Int. Ed. English*, **1977**, 16, 247.
32. E.C. Ashby, J. Nackashi and G.E. Parris, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3162.162.
33. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, "The Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Oxford, **1984**.

*Lo más importante es encontrar
exactamente qué es lo que está pasando*

H.C. Brown

CAPÍTULO 3

Bloque *p*

Jorge Cervantes Jáuregui

- 3.1 Introducción
- 3.2 Métodos de síntesis
 - 3.2.1 Síntesis directa
 - 3.2.2 Hidrometalaciones
 - 3.2.3 Haluros del metal en presencia de un organometálico previamente formado de los grupos 1, 2 y 13
 - 3.2.4 Intercambio metal-metal
 - 3.2.5 Otros métodos
- 3.3 Estructura, enlace y reactividad
 - 3.3.1 Estructura y enlace
 - 3.3.2 Enlace carbono-elemento-metal de transición
 - 3.3.3 Reactividad
 - 3.3.4 Propiedades químicas de un enlace elemento del bloque *p*-metal de transición
 - 3.3.5 Reacciones misceláneas
- 3.4 Técnicas de manipulación y caracterización
 - 3.4.1 Disolventes y atmósfera inerte
 - 3.4.2 Operación
 - 3.4.3 Almacenamiento y purificación
 - 3.4.4 Medidas de seguridad
 - 3.4.5 Condiciones generales
 - 3.4.6 Caracterización de compuestos organometálicos
- 3.5 Hacia una Química Organometálica práctica
 - 3.5.1 De la arena sílica a un compuesto organometálico de silicio
 - 3.5.2 Química Organometálica del estaño
- 3.6 Referencias

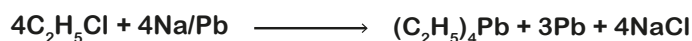
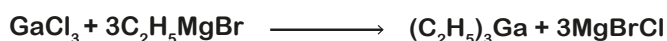
3.1 Introducción

Considerando la Química Inorgánica moderna como un campo amplio, interdisciplinario, nos ubicamos en un área que abarca los compuestos en que un metal, normalmente en estado de oxidación bajo, tiende a enlazarse a través de un átomo de carbono con una molécula orgánica, radical o ión.

La importancia de la Química Organometálica reside no sólo en la Química misma, la estructura y enlace en los compuestos, sino en las aplicaciones reales y potenciales de dichos derivados. Citaremos algunos ejemplos: los compuestos de alquil-aluminio forman la base del sistema de catalizadores Ziegler-Natta, que se usan ampliamente en la industria para la polimerización homogénea del etileno y del propileno. Los óxidos y acetatos de trialkil-estaño han encontrado importantes aplicaciones como fungicidas y los compuestos de dialquil-estaño se usan como estabilizadores para el cloruro de vinilo o el caucho. Los compuestos de silicio se usan ampliamente en forma de siliconas o polímeros oxigenados organosilícicos con numerosas aplicaciones.

Los compuestos organometálicos de arsénico tienen particular interés, ya que algunos de ellos poseen utilidad como agentes quimioterapéuticos en Medicina. El tratamiento de éstos o de los homólogos de antimonio con halogenuros alquílicos o arílicos derivan en sales cuaternarias.

Citaremos otros ejemplos igualmente ilustrativos:



Los compuestos organometálicos obtenidos son covalentes, solubles en disolventes orgánicos y altamente volátiles. Sus propiedades han sido explotadas tanto en el laboratorio como en la industria; TiCp es un reconocido agente en el laboratorio para introducir ligantes ciclopentadienilo en compuestos de metales de transición. El tetraetilo de plomo ha sido usado durante años para ser adicionado a la gasolina con el fin de incrementar la eficiencia de la combustión en motores de automóviles. Este compuesto ha ocasionado contaminación peligrosa, así como un efecto de envenenamiento sobre los catalizadores que evitarían la salida de gases tóxicos, originando la tendencia al uso de gasolina sin plomo.

3.2 Métodos de síntesis

De acuerdo con la labilidad y/o estabilidad termodinámica, las conclusiones que se obtienen de la literatura revelan que existen relativamente pocos compuestos organometálicos estables termodinámicamente. En buena parte, la Química Organometálica depende del fenómeno de labilidad cinética. Entonces, en su mayoría, son inestables a la descomposición, además de que una porción considerable de ellos tiene entalpías estándar de formación positivas.

En esta sección deberán tenerse en cuenta ciertas reacciones donde la formación del enlace carbono-metal se deberá a la entalpía de formación grande de algún subproducto que desplace la reacción hacia el producto deseado con un cambio neto de entalpía favorable.

En función de las características de los elementos del bloque *p*, el tratamiento de los métodos de síntesis involucrará primero: (a) los que por lo general son comunes a todos los elementos que forman el bloque, citando ejemplos ilustrativos, incluyendo algunas variantes relativas al caso, y (b) algunos de los métodos que difiriendo de los anteriores sean particulares o específicos de algún grupo de elementos del bloque.

3.2.1 Síntesis directa

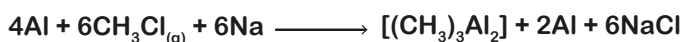
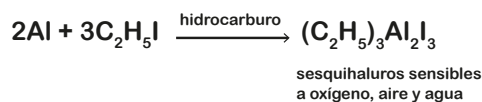
Con el antecedente principal de la obtención de los reactivos de Grignard, el método se hizo extensivo con rotundo éxito a un gran número de elementos químicos del bloque *p* para enlazarlos al carbono. Desde luego que existen algunas variantes: a diferencia de la síntesis mencionada, que se lleva a cabo mediante la disolución del magnesio en el haluro de alquilo o arilo en éter, en los elementos del bloque *p*, esta reacción se puede efectuar haciendo interaccionar el metal con el haluro en fase gaseosa, es decir, es una reacción sólido-gas que tecnológicamente ha sido de aplicación extensa. Se conocen algunos casos en los que la reacción procede tanto en ausencia como en presencia de disolvente, la **Tabla 3.1** ilustra lo anterior.⁽⁴⁾ Como el método se basa en una reacción formal de óxido-reducción, ésta se producirá cuando el metal sea suficientemente electropositivo. Éstas son algunas limitantes para obtener por este método organoboranos.

Tabla 3.1 Tabla periódica donde se ilustra la síntesis directa de compuestos organometálicos.

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac															

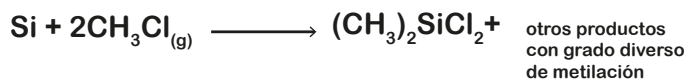
- ◆ reacciona con RX con o sin disolvente
- ◇ reacciona con RX en un disolvente
- reacciona con CO
- reacciona con un hidrocarburo no saturado

Aluminio, talio, silicio, germanio, estaño, telurio y los elementos del grupo 15 (P a Bi) siguen el comportamiento de reaccionar con un haluro orgánico, con y sin disolvente, como ejemplos:



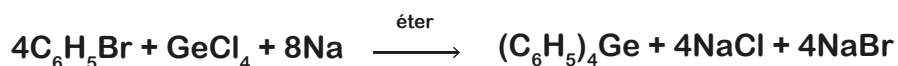
Para el caso del grupo 14, estos elementos reaccionan con el haluro de alquilo en fase gaseosa (con excepción del Pb), en presencia de catalizador. Esto resulta fundamental para el silicio, no tanto para el germanio y el estaño, en cuyo caso la reacción puede o no requerirlo.

El sistema más importante y usado industrialmente es la reacción de silicio elemental con cloruro de metilo en presencia de catalizador de cobre a 285 °C. De esta reacción se derivan las materias primas para las siliconas u organosilanos.⁽⁵⁾



Para el plomo, en el caso de la obtención de su importante derivado organometálico, tetraetilo de plomo, requiere la formación de una aleación con un elemento altamente electropositivo como el sodio para que proceda la reacción.

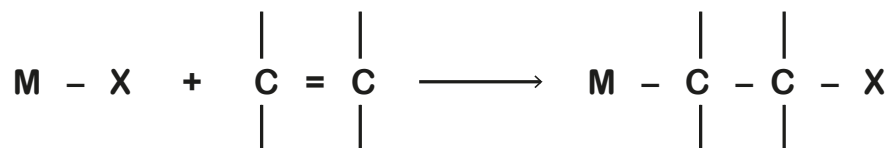
Dentro de este método cabe mencionar también la reacción de Wurtz que utiliza sodio metálico, un haluro del metal y el haluro de alquilo o arilo: esta reacción ha sido muy utilizada en la obtención de derivados de silicio.



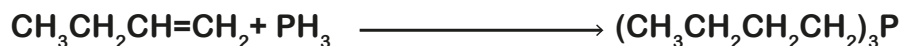
En la sección 3.3.4, esta reacción será mencionada nuevamente, aunque como reacción de Wurtz inversa, aplicada a la reacción de obtención de polisilanos y poli-germanos (polímeros de Si y Ge de alto peso molecular y, por tanto, concatenación extensiva).

3.2.2 Hidrometalaciones

El método, que por lo general involucra la adición cis, anti-Markownikoff de un enlace metal-elemento a una molécula insaturada, puede quedar representada como:



X es usualmente hidrógeno o un grupo alquílico y M pueden ser elementos como boro, aluminio, silicio, estaño y también se ha extendido, en cierta medida, a galio e indio. El fósforo, por ejemplo, muestra alguna reacción similar de inserción a partir de la fosfina:



Este tipo de reacciones, muy importantes y que han recibido mucha atención, han llevado incluso a comercializar ciertos procesos. Algunos ejemplos de la denominación que reciben son:

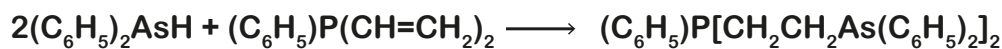
- Boro-H:** Hidroboración, de suma utilidad en la síntesis de organoboranos.⁽⁶⁾
- Al-H:** Hidroaluminaciones, útiles en la obtención de derivados de alquil aluminio.
- Si-H:** Hidrosilaciones o hidrosililaciones, usados en la obtención de materias primas para polímeros de silicio.
- Sn-H:** Hidroestaneaciones.

Las reacciones se efectúan a través de tratamientos térmicos, radiaciones ultravioleta, uso de catalizadores o fuentes de radicales libres.

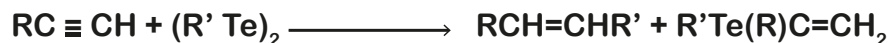
Existen ejemplos para adición de arsinas y estibinas. Estas adiciones pueden presentarse en casos de obtención de algunos derivados organometálicos olefínicos que contengan a ambos elementos del grupo 15.⁽⁷⁾



Se reportan rutas similares para obtener arsinas politerciarias:

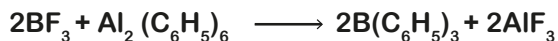
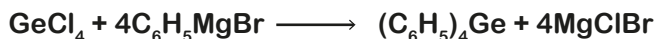
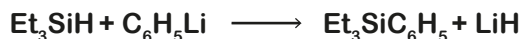
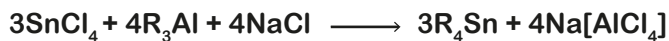


La hidroteluración de acetilenos se efectúa por reacción de dialquil o diaril diteluros con borohidruro de sodio en etanol a temperatura ambiente, en presencia de acetileno:⁽⁸⁾

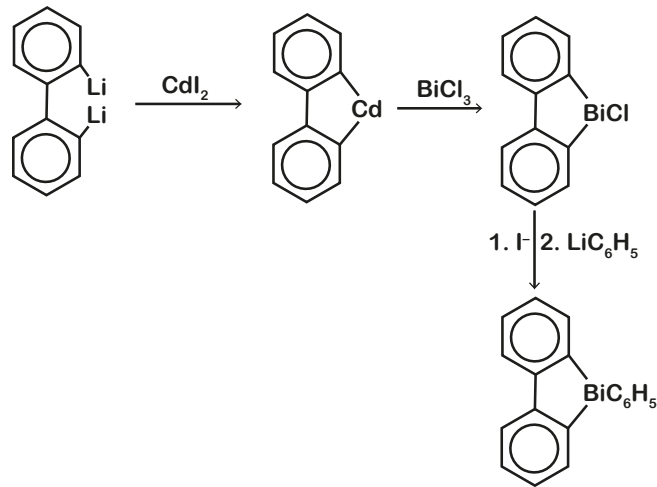


3.2.3 Haluros del metal en presencia de un organometálico previamente formado de los grupos 1, 2 y 13

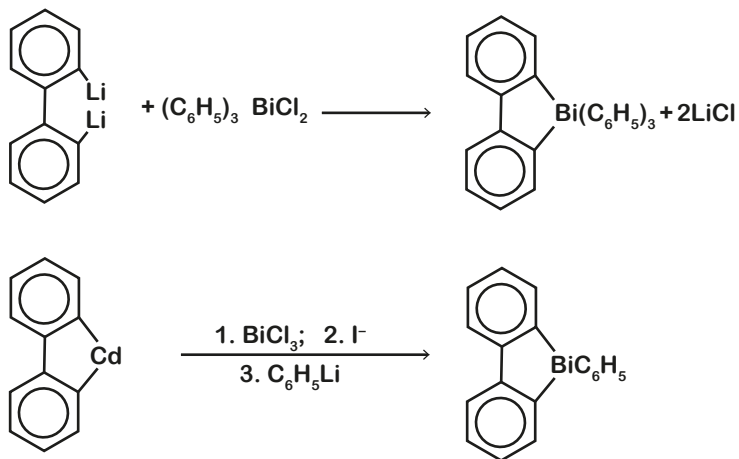
La preparación de un organometálico por reacción de otro organometálico con un haluro del elemento depende de que el primero contenga un metal más electropositivo que el presente en el haluro. Los organometálicos usados como reactivos pueden ser derivados alquílicos y arílicos de litio, sodio, magnesio o aluminio y, en algunos casos, también de zinc y cadmio.



Para el caso de organometálicos de bismuto:⁽⁸⁾



de la misma forma:⁽⁹⁾

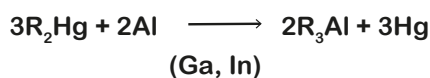
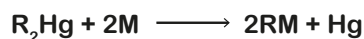


que son reacciones similares, extensivas a arsénico y antimonio.⁽⁹⁻¹⁰⁾

3.2.4 Intercambio metal-metal

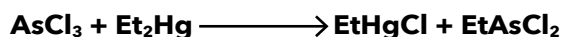
Cuando un alquilo de un metal menos electropositivo se trata con un metal más electropositivo, se intercambian los metales.

En este método, a diferencia de los mencionados en 3.2.1 y 3.2.3, la fuerza que desplaza la reacción es proporcionada por la formación del organometálico mismo. Los alquilos de mercurio se utilizan en este caso ampliamente, debido a que el mercurio está bastante abajo en la serie electroquímica:



Esta reacción, entonces, se desplaza totalmente hacia los productos con elementos tales como: aluminio, galio, estaño, plomo, bismuto, selenio y telurio. Con otros, tales como el indio y talio se establecen equilibrios reversibles.

Puede utilizarse el método en la alquilación parcial de haluros reactivos:

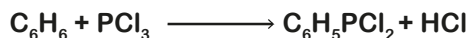


presenta la ventaja de poder efectuarse en disolventes no etéreos, de ahí su uso en la preparación de compuestos de aluminio, galio y compuestos ácidos de Lewis que se obtienen libres de éter. Puede usarse también en la preparación de compuestos organosódicos y organolíticos.

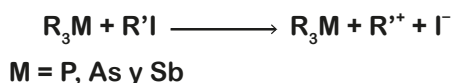
3.2.5 Otros métodos

Además de los métodos comunes ya descritos, se presentan algunos más específicos para elementos del grupo 15:

a) Reacciones de Friedel y Crafts.



b) Reacción de Arbusov (cuaternización):



3.3 Estructura, enlace y reactividad

Luego de la discusión de los métodos de síntesis comunes a los compuestos organometálicos del bloque *p*, es momento de extender ésta al aspecto de "Estructura, Enlace y Reactividad".

La amplitud del tema origina que la presente discusión sea limitada, pero se intentará desglosar la información en la forma más adecuada posible. Aspectos relativamente recientes tales como la Química de enlaces múltiples, concatenación, extensión o reducción de los números de coordinación serán incluidos también en esta sección.

3.3.1 Estructura y enlace

Las estructuras y enlaces, en gran parte de los derivados alquílicos y arílicos de los elementos del bloque *p*, son previsible en función de su enlace vía los "2 centros-2 electrones" y así formar un típico enlace sigma.

Existen algunas excepciones en donde caen los compuestos denominados deficientes en electrones, así como en derivados de metales de transición. La primera situación se presenta en la familia 13. El término se utiliza para indicar que no existe un número de electrones suficiente para interpretar todos los enlaces átomo a átomo. Es bien sabida la explicación que se da al caso del diborano (B_2H_6), donde los boros se unen a través de puentes de hidrógeno (B-H-B). La interpretación que se da a esto se puede utilizar en compuestos organometálicos que, como en el aluminio, presentan también deficiencia electrónica, con la diferencia de que los puentes se forman en algunas situaciones vía los radicales alquilo o arilo. Si bien su hidruro (AlH_3) es un sólido fuertemente polimerizado con átomos de hidrógeno puente, su estructura es octaédrica. En los trialquil y triaril-aluminio, existe asociación de tal forma que la mayoría son dímeros teniendo importancia el efecto estérico en la formación de los puentes, tal como se muestra la estructura del $[Al(Me)_3]_2$ en la **Figura 3.1**. Estos compuestos son extraordinariamente sensibles tanto al agua como al oxígeno y reaccionan con muchas bases de Lewis. El ángulo muy agudo Al-C_{puente}-Al puede derivar en la existencia de un enlace Al-Al, de esta forma las exigencias de longitudes de enlace para los enlaces Al-Al y Al-C-Al puede forzar tal geometría sobre el esqueleto puente. Este ángulo agudo es característico de los compuestos deficientes en electrones. Enlaces Al-C_{puente} son más largos que los Al-C_{terminales} aunque esto no es definitivo para el caso de la deficiencia electrónica de estos compuestos.

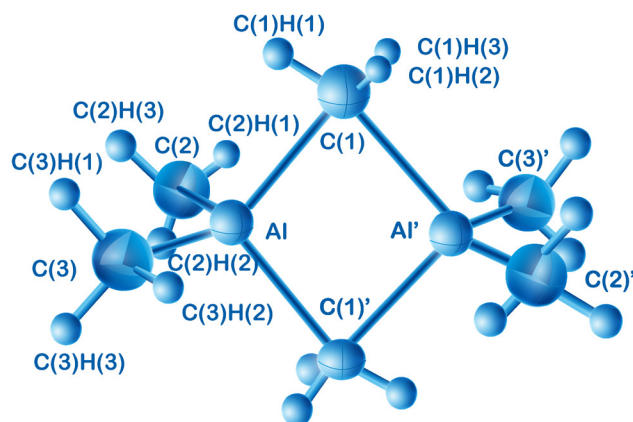


Figura 3.1 Estructura de rayos x del dímero $(AlMe_3)_2$.

En estado sólido, uno de los pocos ejemplos conocidos de compuestos organometálicos de aluminio tricoordinado es el aducto trimetilsililaluminio, el que se ha usado como modelo para estudiar la interacción entre compuestos organometálicos con bases de Lewis como el THF.

El resto de los elementos de este grupo (los más pesados) no forman, por lo general, compuestos organometálicos asociados de este tipo, atribuyéndole la responsabilidad de ello a las repulsiones de las capas internas que se presentan al acercarse los elementos. Algunas excepciones como $[\text{GaO}_3]_2$ se dan en estado sólido y $(\text{Me}_3\text{In})_4$, $[\text{GaEt}_3]$ en solución. En presencia de disolventes básicos, ocurre que se disocia en el monómero. En los trialquilboranos, la estabilidad se ve favorecida sobre las especies diméricas por efectos de hiperconjugación.

Alquilos del tipo MR'_2 donde $\text{M} = \text{Ge}^{\text{II}}, \text{Sn}^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{II}}$ y $\text{R}' = [(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]$ son monómeros;⁽¹¹⁾ sin embargo, en el estado cristalino el compuesto de estaño es un dímero $\text{R}'^m\text{Sn}-\text{SnR}'_2$ con ángulos de enlace intermedios entre hibridaciones sp^2 y sp^3 en el metal y una distancia similar a la encontrada en $(\text{SnO}_3)_2$ y un poco más pequeño que en el Sn metálico tetraédrico (**Figura 3.2**). El compuesto sólido es diamagnético y el enlace Sn-Sn puede tener características de doble enlace posiblemente por traslape $d_{pi}d_{pi}$ en vez de $P_{pi}-P_{pi}$, siendo esto consistente con la longitud del enlace. El enlace estaño-estaño es débil y el compuesto SnR'_2 reacciona fácilmente con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ para obtener el producto $[\text{R}'\text{SnCr}(\text{CO})_5]$.⁽¹²⁾

En función de los números de coordinación y su relación estructural con los elementos de este bloque, recientemente se han reportado en la literatura compuestos donde algunos elementos, anteriormente limitados a números de coordinación normalmente bajos, son ahora motivo de atención y de ahí se han detectado algunos ejemplos interesantes.

Es bien sabido para el caso de los elementos B, Al, Ga, In y Tl sus coordinaciones de 3, 4, 6 (para el Al), números más bajos como en el caso del Tl (I): $(n-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Tl}$, $\text{Li}^+\text{BMe}_4^-$ (boro tetraédrico). Entre los elementos Si, Ge, Sn y Pb, los casos del Si y Sn son de especial interés; en el Si la coordinación de (1) se ha establecido por medio de un rearrreglo de un compuesto Si-C, esto es la pirólisis del feniltiazidosilano $[\text{O}^-\text{Si}(\text{N}_3)_3]$ da O^-Si : donde el Si tiene coordinación de (1).⁽¹³⁾ Son así mismo conocidas sus coordinaciones de (2) en especies divalentes y la coordinación de (4) que es la más común. Alternando grupos orgánicos con halógenos, se han detectado muchas especies pentacoordinadas y hexacoordinadas

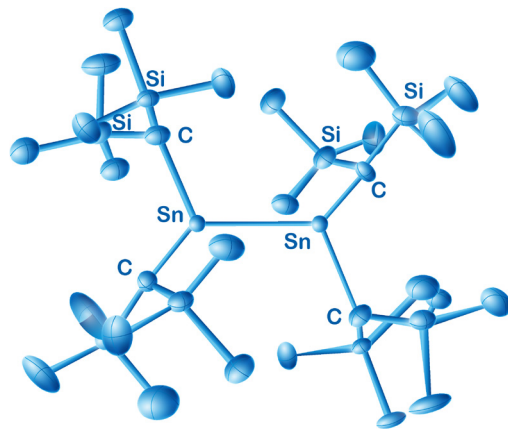


Figura 3.2 Estructura de rayos x de un dímero de Sn.

tales como $R'SiF_4^-$, $ROSiF_3^-$, $ROSiF_5^-$.⁽¹⁴⁾ Un caso más, pero de heptacoordinación ha sido sugerido en el compuesto de la **Figura 3.3**.⁽¹⁵⁾

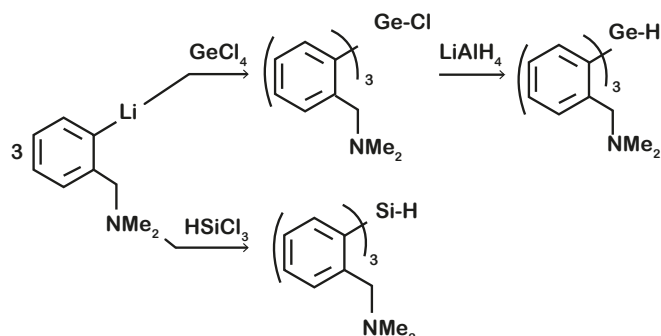


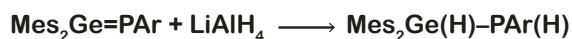
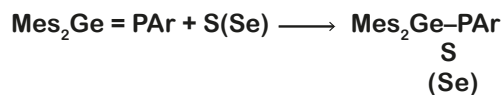
Figura 3.3 Compuestos organometálicos con número de coordinación siete.

En el estaño se conocen muchos derivados con coordinación de cinco R_3SnX_2 , R_2SnX_4 , hexacoordinados R_2SnX_4 , heptacoordinados R_2SnX_5 .⁽¹⁶⁾ Fósforo, arsénico y antimonio se basan en cinco tipos diferentes de estructuras:⁽³⁾ típicamente R_3M^- , R_4M^+ , $R_3M = X$, R_5M y R_6M^- . Aunque ya se sabe que el fósforo puede unirse de manera directa de 1-6 átomos. En el caso del bismuto, su coordinación de 4 y 5 es menos estable que, por ejemplo, en el antimonio. Como en el caso del talio en donde existen uniones sigma $Tl(n-C_5H_5)$; As, Sb y Bi se enlazan de la misma forma.⁽¹⁷⁾

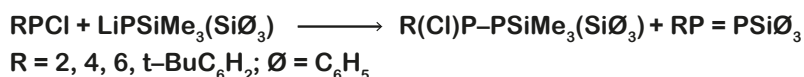
Compuestos con doble enlace de elementos del segundo y tercer período, considerados anteriormente como no-existentes, han empezado a ser sintetizados empleando sustituyentes voluminosos, tal es el caso de especies con enlaces $P = C$, $P = N$, $P = P$, $Si = C$, $Si = Si$. A la fecha, sólo unos pocos difosfenos del grupo 14 han sido sintetizados ($Si = P$, $Sn = P$), pero sólo el germanofosfeno ha sido aislado en forma pura.⁽¹⁸⁾ Se ha obtenido por deshidrofluoración de la fluorogermilfosfina con t-butil-litio:



Dicho compuesto es térmicamente estable hasta 150 °C pero muy sensible a la humedad y al aire. La presencia de un doble enlace real ha sido probada por su reactividad química, ya que se han efectuado reacciones de adición nucleofílicas y electrofílicas:

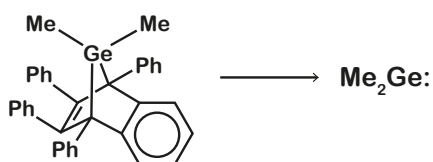


El estudio de la Química de las especies con enlace múltiple entre los elementos del bloque *p* deriva en la aplicación de éstas en síntesis. Un ejemplo lo constituye la síntesis de los primeros difosfenos sililsustituídos:



estos difosfenos se han empezado a utilizar como reactivos de transferencia de unidades $RP = P$.⁽¹⁹⁾

En la síntesis de compuestos organometálicos del grupo 14 con enlaces múltiples, así como en la de compuestos con alto grado de concatenación, las especies: R_2M ($M = Si, Ge$ y Sn) homólogas a los carbenos (ver el **Capítulo 4**), juegan un papel fundamental. Las especies, por ejemplo, en el caso del germanio, pueden ser generadas por termólisis de un compuesto voluminoso tal como el 7,7-dimetil-7-germanobornadieno:⁽²⁰⁾



Dos sililenos ($R_2Si:$) son generados fotólíticamente a 77 °K en matrices de Ar en 3-metilpentano a 254 nm. Se han encontrado sulfuros, recientemente que dichas matrices

"dopadas" con éteres, aminas, sulfuros, fosfinas y alcoholes, forman complejos ácido-base que se pueden observar espectroscópicamente. Estos complejos generan disilenos ($R_2Si = SiR_2$). En el caso de alcoholes, ocurre una inserción del silileno en el enlace O-H.⁽²¹⁾

La técnica de aislamiento de matriz permitió la captura e identificación por espectroscopia IR de la dimetilgermanotona ($Me_2Ge = S$), obtenida bien por pirólisis en fase gaseosa de $(Me_2GeS)_3$ o por interacción entre átomos de azufre y dimetilgermileno.⁽²²⁾

3.3.2 Enlace carbono-elemento-metal de transición

El desarrollo en esta área fue estimulado por el descubrimiento de diversos derivados alquílicos estables enlazados por enlaces σ a metales de transición. El reconocimiento de que metales de transición pudieran estar condicionados a la presencia de ligandos aceptores π , para formar enlaces σ con el carbono, hizo lógico suponer que estos mismos metales pudieran ser capaces de formar enlaces similares con otros elementos del grupo 14. De hecho, el complejo Fe-Si, $CpFe(CO)_2SiMe_3$ fue caracterizado casi al mismo tiempo que lo fue el $CpFe(CO)_2CH_3$.⁽²³⁾

El enlace covalente metal-metal en los compuestos puede ser inferido en la mayoría de los casos considerando los métodos de síntesis y la composición química. La primera prueba física directa del enlace entre átomos metálicos de diferentes elementos en este tipo de compuestos provino del estudio cristalográfico del $\emptyset_3SnMn(CO)_4P\emptyset_3$. Con pocas excepciones, los complejos estables que involucran metales del grupo 14 enlazados a metales de transición, normalmente, se forman cuando el metal de transición se enlaza simultáneamente con ligandos aceptores tipo π . Es bien conocido que la misma condición opera cuando átomos de carbono de grupos alquílicos están enlazados por enlaces σ a los metales de transición. Sin embargo,

con complejos de Si, Ge, Sn y Pb existe la posibilidad de tener aceptores π , lo mismo que enlaces σ con los elementos de transición dado que éstos poseen orbitales d vacíos. El enlace π dependerá de la naturaleza de los sustituyentes unidos al elemento del bloque p . Los sustituyentes electronegativos contraen los orbitales d_{π} , haciéndolos más compatibles con los orbitales d llenos del metal de transición, permitiendo el efecto por retrodonación. Sin embargo, el efecto inductivo de los sustituyentes tiene también una influencia sobre la distribución electrónica en los enlaces metal-metal. Estos efectos se reflejan, en los espectros de IR de aquellos complejos en los cuales grupos carbonilos están presentes.

El caso de los compuestos de silicio que presentan enlaces con carbono y con complejos de metales de transición es muy ilustrativo debido a la variedad de compuestos que se conocen. El silicio, de hecho, se puede unir con casi cualquier elemento de transición. Recientemente se obtuvieron compuestos con enlaces silicio-plata,⁽²⁴⁾ pero aún no se conocen derivados de lantánidos o actínidos. Se ha desarrollado un gran trabajo (en orden decreciente) en Fe, Co, Pt, Mn, Re, Mo, Ru y Ni, entre otros. Casi todos los complejos son diamagnéticos.

Vale la pena discutir un poco en términos cualitativos, la longitud de enlace Si-Metal, ya que ésta decrece conforme R cambia en el orden $R = \text{Me}_3 > \text{Me} > \text{H} > \text{F}$. Esto quiere decir que tanto el factor estérico como el electrónico tienen efecto significativo; los enlaces más largos son observados cuando ligandos voluminosos de baja electronegatividad están unidos al silicio.

Se han realizado diversos estudios espectroscópicos y físicos con el fin de obtener información sobre características del enlace Si-metal. Por ejemplo, en algunos casos, los espectros vibracionales han enfatizado el papel de las interacciones $d_{\pi}-d_{\pi}$, mientras que en los efectos observados se han relacionado con la gran habilidad σ -donadora de grupos R_3Si . Así mismo, mediciones en espectroscopia Mössbauer en derivados Si-Fe (^{57}Fe) del tipo $\text{RFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ en el cual $R = \text{C}_n\text{Me}_{3-n}\text{Si}$ ($n = 0-3$), Et_3Si , Me_5Si_2 , Me_7Si_3 , han mostrado que los compuestos silil tienen mayor densidad electrónica en el hierro que sus derivados alquílicos análogos y los autores sugieren que esto se debe a la capacidad donadora superior σ de los grupos silil, en vez de una interacción significativa tipo π Si-Metal.⁽²⁵⁾

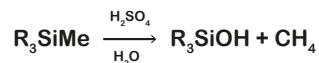
Un ejemplo de compuestos organometálicos de elementos del bloque p con enlace a lantánidos lo constituye la unión lutecio-arsénico.⁽²⁶⁾

3.3.3 Reactividad

Una buena parte del interés que ha merecido la Química Organometálica se debe a sus únicas y, en muchas ocasiones, complejas transformaciones, conjuntamente con sus procedimientos de síntesis.

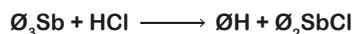
En función de la electronegatividad del boro, en relación a los grupos anteriores del grupo s, la reactividad del enlace carbono-boro es baja, siendo reactivo a reaccionar con agua. Con temperatura es cuando resulta parcialmente desalquilado. En condiciones más enérgicas (ebullición con HBr) los alquilos son transformados al ácido correspondiente. Su oxidación, si se produce, con rompimiento del enlace. Sus diferencias en este sentido con Al, Ga, In y Tl son marcadas. Al-C se rompe violentamente en agua, lo mismo que en ácidos débiles y alcoholes. Su oxidación puede ser controlada para producir alcóxidos. Su elevada reactividad lo ha hecho útil en preparación de otros derivados organometálicos. Los enlaces con Ga, In y Tl presentan tendencias similares. Unas excepciones son la estabilidad y naturaleza iónica de los derivados de alquil-talio. Son bastante estables en agua y frecuentemente solubles en ella. Son derivados del catión de dialquiltalio R_2Tl^+ .

En el grupo 14 la reactividad del enlace elemento-carbono depende muy marcadamente del aumento en el carácter metálico, plomo-carbono es más reactivo que los demás. La estabilidad térmica, estabilidad relativa en agua, destrucción por ácidos y halógenos se da en la misma medida. Del silicio al plomo, es posible eliminar selectivamente un sólo grupo carbonado, dejando intactos a los demás.

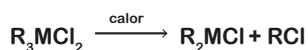
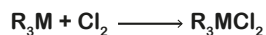


Al aumentar entonces la estabilidad del enlace, surgen nuevas características del mismo, aparte de las relativas a su formación y ruptura. La estabilidad de los enlaces carbono-silicio ha hecho posible la realización de estudios muy extensos acerca de otros grupos unidos al silicio en estos compuestos.

En los elementos más electronegativos (P, As, Sb y Bi), la estabilidad elevada de los enlaces carbono-elemento se encuentra ligada a su carácter relativamente no metálico y al incremento de éste. Por tanto, no se rompen fácilmente por ácidos o halógenos. En algunas arsinas y estibinas, el enlace carbono-elemento se rompe por acción de haluros de hidrógeno.



La reacción consiste esencialmente en la descomposición térmica de especies penta-valentes más que en una descomposición directa.

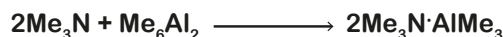


En este caso, desde luego, debido a los diferentes números de coordinación, sus patrones de rompimiento van a diferir y no son del todo vitales como en otros elementos y,

por tanto, su química no está demasiado determinada por ello, lo que hace derivar en otras características que surgen con los enlaces. En especies pentacoordinadas, por ejemplo, la reacción con halógenos y ácidos transcurre con desalquilación parcial.



Los elementos deficientes en electrones de este bloque, principalmente el aluminio como ya se ha estudiado, tienden a asociarse para disminuir dicha deficiencia. Si acepta electrones de una base de Lewis, este efecto también puede ocurrir.



El mismo tipo de reacción se da con B, Ga, In y Tl. Estando el orden de estabilidad termodinámica $\text{Ba} < \text{Al} > \text{Ga} > \text{In} > \text{Tl}$.

De los compuestos organometálicos formados entre elementos de los grupos 13 y 15, destacan aplicaciones potenciales en electrónica, como precursores en la elaboración de películas delgadas semiconductoras,⁽²⁷⁾ como lo puede ser la síntesis de arseniuro de galio.



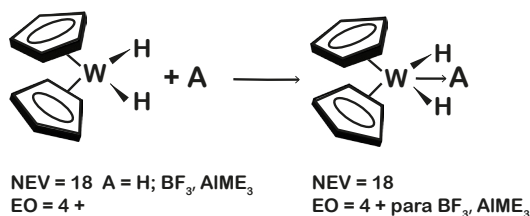
De la misma manera, se proponen aplicaciones para precursores conteniendo Al e In. Partiendo de calcogenuros de In, se prevén usos en óptica y fabricación de películas semiconductoras.⁽²⁸⁾



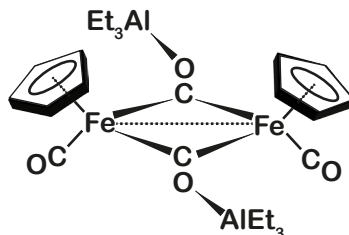
Los ligantes pilocalcogenuros del tipo $[(\text{In}_3\text{Se}_3(\text{Se}_4)_3]^-$ y $[\text{Hg}(\text{Se}_4)_3]^{2-}$ resultan interesantes para obtener aleaciones intermetálicas.⁽²⁹⁾

La fundamentación de la reactividad química de estos mismos elementos, si no son utilizadas técnicas de atmósfera inerte, queda explicada en su reacción con metanol.

Existen muchas reacciones interesantes de este tipo. Citaremos algunas más: si bien los R_4M ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ y Pb) son estables al agua, la sustitución de un grupo orgánico por un halógeno (Me_3SnCl) hará que actúe como ácido de Lewis. Un ejemplo típico de ello es la formación del complejo Me_3SnCl piridina. En estados de oxidación bajos, compuestos organometálicos de metales de transición pueden actuar como bases de Lewis.



Carbonilos metálicos del tipo $(Cp)_2Fe_2(CO)$ reaccionan con el trietilaluminio, pero enlazándose el aluminio a través del oxígeno.⁽³⁰⁾



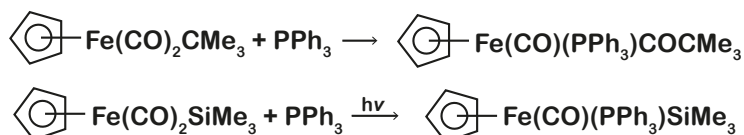
Los rompimientos de enlace Si-metal de transición y otros del mismo grupo tienen muchas variantes; por ejemplo, rompimiento de enlaces Si-Pt por hidrógeno molecular; por haluros de hidrógeno Si-V, Si-Cr, Si-Fe, Si-Co. Silicio-renio, Si-Mn son más resistentes. Si-Ge, Si-Ti pueden ser rotos por hidrocarburos halogenados. Amoníaco y aminas secundarias, iones alcoxi, compuestos de azufre, algunos derivados del mismo grupo 14, hidruros de aluminio y litio, derivados organometálicos y algunos organolíticos, procesos de intercambio entre metales, son algunos de los procesos involucrados en el rompimiento del enlace Si-metal.

3.3.4 Propiedades químicas de un enlace elemento del bloque *p* metal de transición

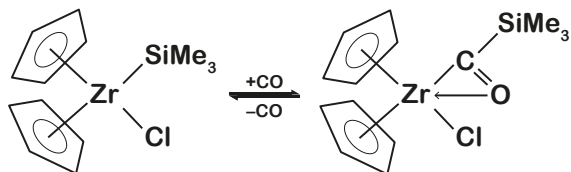
Se escoge ahora específicamente al silicio para ilustrar este último párrafo del capítulo. En él, se discutirán algunos trabajos recientes que en la literatura química se han reportado y que servirán para ilustrar el potencial que tiene la química organometálica de los elementos del bloque *p*.

Existe una recopilación reciente al respecto,⁽³¹⁾ de la que serán resumidos algunos datos importantes, a la vez se toman como base las aportaciones realizadas en eventos internacionales sobre compuestos orgánicos del silicio (1984-1987), ha sido posible recopilar una serie de reacciones químicas que ilustran las propiedades del enlace Si-metal de transición.

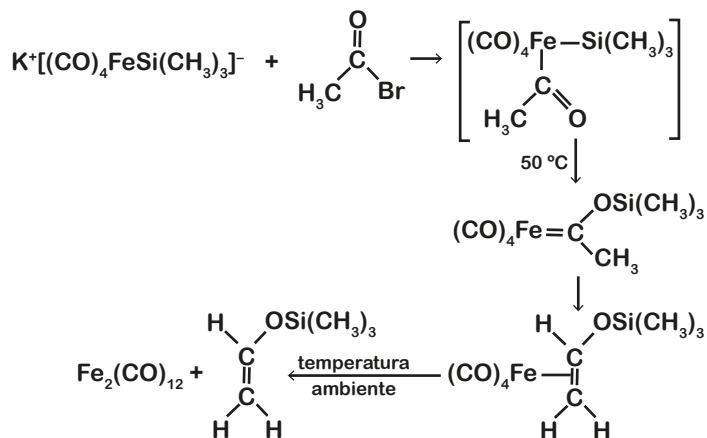
El enlace silicio-metal es más estable térmicamente a la oxidación que el correspondiente enlace carbono-metal, originándose en reacciones similares con $P\emptyset 3$, diferentes comportamientos. La primera reacción que se ilustra a continuación es una reacción de inserción y la segunda, una de sustitución fotoquímica sin rompimiento de enlace.



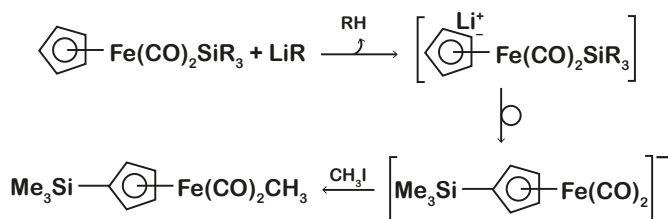
En reacciones de inserción de CO a enlaces Si-metal, recientemente se llevó a cabo la que era considerada una reacción muy difícil.⁽³³⁾



Se conocen reacciones similares de inserción de isocianuros. Los complejos Ti-Si no presentan esta reacción. Gladysz⁽³²⁾ consideró que, mecanísticamente, se espera una diversidad en los modos de reactividad en los organosilanos, que se manifiesta dentro de la esfera de coordinación del metal de transición. De ellos, algunos han sido descubiertos y forman parte de reacciones de rearreglo o migración. Por ejemplo, la migración de un grupo silil de un centro metálico a una cetona orgánica, la cual se lleva a cabo cuando $[(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_3]^- \text{K}^+$ reacciona con bromuro de etilo:



El rearreglo tipo Brook, sugerido por Berryhill⁽³³⁾ donde el tratamiento con base (n-BuLi o diisopropilalminalio) causa una migración del grupo silil al anillo ciclopentadienil.

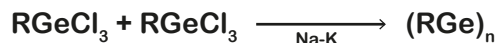


Estos rearreglos según Gladysz serían "explorados por los químicos organometálicos e inorgánicos", y así ha empezado a suceder, ya que se ha extendido el mismo tipo de migración de Berryhill a grupos polisilil y otros derivados metálicos de elementos del grupo 14.⁽³⁴⁾

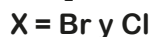
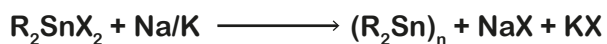
El mismo tipo de reacciones de migración ha sido observado para el resto de los elementos del grupo 14, con una química poco definida para el plomo. De esta manera, el tratamiento básico con diisopropilaminalitio (DAL) da complejos del tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_n\text{M}(\text{CO})_n\text{ER}_3$; M = Fe, Mo y W; n = 2 y 3; E = Ge, Sn y Pb; R = Me y \emptyset , donde se genera la deprotonación del anillo ciclopentadienilo, seguido de la migración del grupo -ER_3 al anillo.⁽³⁵⁾

En 1981, se reportó el primer polisilano de alto grado de concatenación,⁽³⁶⁾ con base en el cual se echó por tierra el mito de que la concatenación en el silicio era limitada. Recientemente se reportó el primer polisilano con metales de transición intercalado,⁽³⁷⁾ los cuales son preparados por una reacción de Wurtz inversa. Los pesos moleculares obtenidos fueron entre 80 mil y 200 mil unidades, dependiendo de la relación de reactivos. Entre las principales propiedades de estos organometálicos de silicio de alto grado de concatenación está su absorción de luz en el UV ($\lambda_{\text{máx}}$ 340-450 nm) y su fotosensibilidad a la depolimerización. En 1987, se reportaron poligermanos también de alto peso molecular y, por tanto, grado elevado de concatenación.⁽³⁸⁾

En este campo novedoso, se han obtenido también polímeros tales como polialquilsilinos $(\text{RSi})_n$ y polialquilgerminos $(\text{RGe})_n$, donde redes poliméricas tridimensionales de átomos con enlaces Si-Si o Ge-Ge se unen a un solo radical orgánico. Los copolímeros Ge-Si ya han sido sintetizados.⁽³⁹⁾

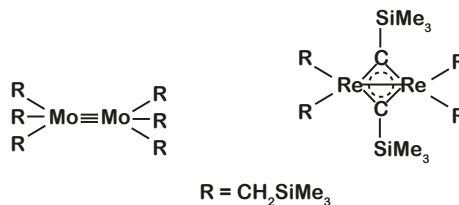


De la misma manera, los polidiorganoestanielenos son motivo de grandes avances:



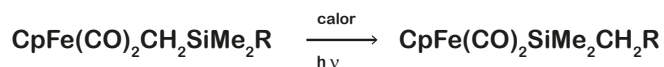
De las reacciones citadas, se obtienen oligómeros cíclicos con pesos moleculares relativamente altos. Algunos de éstos muestran un importante porcentaje de átomos de estaño enlazados a un solo sustituyente orgánico y formando enlaces Sn-Sn, tal como ocurre con Si y Ge. Se habla ya de intentos para transformar estos oligómeros cíclicos en materiales poliméricos a través de una reducción a especies aniónicas, seguida por una reacción con halogenuros de alquilestaño para efectuar el entrecruzamiento.⁽³⁹⁾

Otros derivados de interés, preparados por la ruta de eliminación de sal, lo son los complejos sililmetil $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{R}$. Algunos recientemente preparados⁽⁴⁰⁾ son:

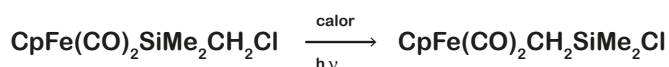


Derivados del tipo $(R_3SiCH_2)_4M$; $M = Ti$ y Zr han sido probados como catalizadores con respecto a la polimerización de olefinas y muestran ser más activos, aunque menos estereoselectivos que los tradicionales catalizadores Ziegler.

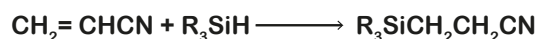
Existen rearrreglos interesantes, en los cuales los complejos con enlace metal-carbono se transforman en complejos silicio-metal.⁽⁴¹⁾



Un rearrreglo inverso involucra la formación de un enlace M-C partiendo de un complejo Si-M, el cual es dirigido por la formación de un enlace Si-Cl.



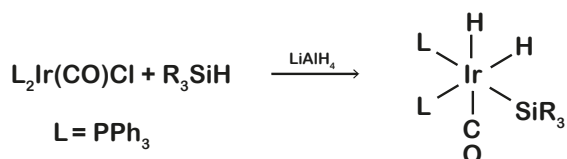
Además de las reacciones fotolíticas, el efecto del ultrasonido ha sido utilizado con gran éxito para activar la adición de enlaces Si-H a alquenos y alquinos. Un ejemplo lo es la β -hidrosilación de acrilonitrilo.⁽⁴²⁾



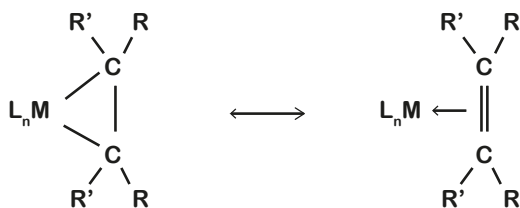
La síntesis es de alto rendimiento (79-100 %) y muy selectiva.

3.3.5 Reacciones misceláneas

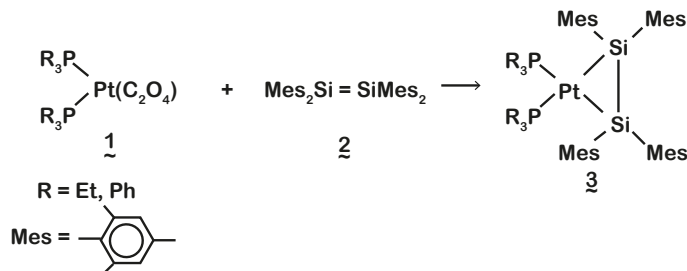
Síntesis de polihidruros de silicio-iridio.⁽⁴³⁾



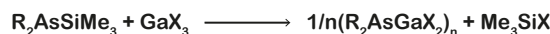
Dado que en esta década también se han obtenido compuestos sólidos estables bajo atmósfera inerte, donde el silicio tiene enlaces múltiples ($Si = Si$, $Si = C$, entre otros),⁽⁴⁴⁾ la química de estas especies ha empezado a ser estudiada con gran profundidad, desde luego, siguiendo patrones de reacción, algunos de ellos similares a los del carbono. Por ejemplo, en el caso de coordinación entre olefinas y metales de transición:



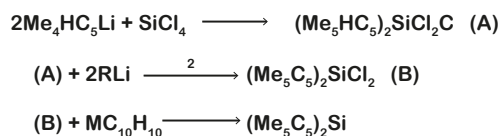
Para un enlace doble Si = Si se tienen evidencias espectroscópicas de la formación de un complejo η^2 partiendo de la reacción:⁽⁴⁵⁾



El uso de silarsinas para preparar arsino-galanos.



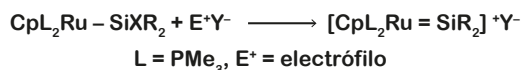
La síntesis del decametilsilicoceno (similar al ferroceno).⁽⁴⁶⁾



El decametilsilicoceno es térmicamente estable, pero muy sensible al aire.

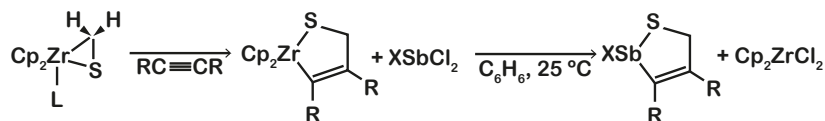
A partir del anión di-terbutilciclopentadienil con Me_3ECl (E = Si, Ge, Sn y Pb) se han obtenido los di-terbutilciclopentadienil derivados de los mismos elementos.⁽⁴⁷⁾

La síntesis y caracterización de complejos sililenos con metales de transición son estudiados con gran interés⁽⁴⁸⁾.



La síntesis de siliciuros de metales tanto de bloques principales como de transición, se consideran ya como una rama de la Química Organometálica del silicio (U_3Si_2 , BaSi_2 , SrSi , NiSi_2 , etc.).⁽⁴⁹⁾

La obtención de metalociclos de grupos principales ha sido motivo de nuevo interés. Tal es el caso de compuestos Sb-S (tioestibolanos).⁽⁵⁰⁾



En ese mismo sentido, se conocen algunos compuestos organometálicos de arsénico cíclicos de fórmulas $(\text{RAs})_n$, $n = 4, 5$. Estos compuestos cíclicos tienen un enlace sencillo As-As y pueden ser preparados por la reacción.⁽⁵¹⁾

3.4 Técnicas de manipulación y caracterización

Dentro de la motivación que debe implicar el estudio de la Química en cualquiera de sus campos o áreas, el aspecto práctico es fundamental. El caso de la Química Organometálica es particularmente interesante en función de la diversidad de técnicas que ha sido necesario desarrollar para manejar adecuadamente las reacciones de síntesis en relación con las características que los mismos compuestos imponen. Lo anterior sugiere el establecimiento de una serie de condiciones ambientales, de equipo y material de trabajo con las que debe estar bien identificado todo aquel que se dedique al estudio de los compuestos organometálicos.

3.4.1 Disolventes y atmósfera inerte

En aquellas reacciones donde se involucre la formación de un enlace σ metal-carbono, o en los casos de transformación de un compuesto organometálico a otro, es esencial que el agua y el oxígeno sean excluidos, siendo esto además extensivo a oxidantes reconocidos y agentes donadores protónicos potenciales. De ahí se derivan consideraciones importantes sobre la pureza del disolvente y del gas inerte utilizado. Se evita en este sentido que pueda ocurrir la formación de subproductos por complejamiento, formación de solvatos estables y que conduzcan a la descomposición del compuesto deseado. En el almacenamiento de compuestos organometálicos, ya sea como reactivos o como productos de reacción, el tipo de disolvente usado para tal fin debe ser seleccionado cuidadosamente.

La atmósfera inerte para la mayoría de las reacciones se basa en el uso de nitrógeno seco y purificado. Es el más económico y conveniente. Sin embargo, se pueden usar otros más: atmósferas de CO_2 o H_2 para organometálicos menos reactivos. Existen casos más extremos en cuanto a la reactividad, donde el gas inerte usado no puede ser ninguno de los mencionados y que, por otro lado, no debe contener cantidades mínimas de oxígeno. Como es el caso de alquilos de algunos metales tales como el aluminio. El nitrógeno, por ejemplo, puede ser inoperante debido a la formación de nitruros de litio; en estos casos, atmósferas de argón o helio serán las apropiadas (su mayor densidad desplaza al aire del medio).

Existen algunas tendencias empíricas en cuanto a la reactividad de los derivados alquílicos de los elementos de este bloque: los derivados de los metales alcalinos considerados como los más sensibles a la oxidación y al rompimiento debido a

fuentes protónicas. Los alquilos de metales más electronegativos tienen una reactividad muy reducida, aunque aun sensibles al aire y a la oxidación, los alquilos de boro reaccionan más lentamente con agua, y los del grupo 14 y 15 normalmente tienen enlaces carbono-elemento estables a la humedad y al oxígeno. Compuestos organometálicos del grupo 13 reaccionan con oxígeno, agua y bases de Lewis.

La operación de síntesis se realiza en línea de vacío con acceso a corriente de gas inerte. El gas requiere purificarse y distribuirse. Cuando el grado de pureza no es el adecuado, éste puede lograrse montando un sistema para tal fin adjunto a la línea de vacío que tiene varias secciones donde el gas se seca y se purifica, lo que se indica en la **Figura 3.4**.

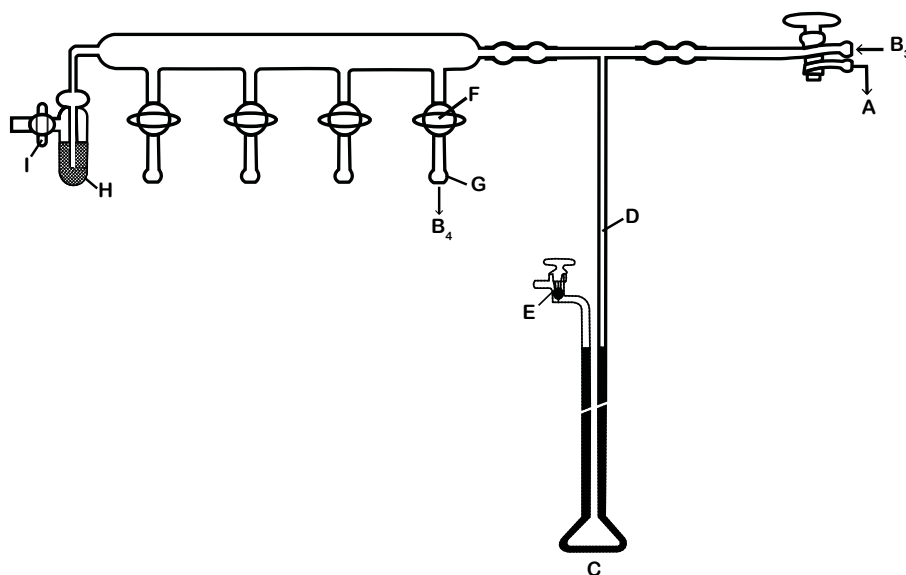


Figura 3.4 Esquema típico de una línea de vacío. (A) a la bomba de vacío, (B) entrada de gas inerte, (C) y (D) manómetro diferencial con mercurio, (E) salida a la atmósfera, (F) válvula, (G) unión esmerilada para conexión del matraz al sistema, (B4) gas inerte al matraz de reacción, (H) Trampa de aceite, (I) Válvula rompedora de vacío.⁽⁵²⁾

El disolvente utilizado en las reacciones de síntesis de compuestos organometálicos de elementos del bloque *p* debe cubrir diversos requisitos dependiendo del grupo. Sin embargo, las condiciones anhidras y la pureza son comunes a todos los casos. Para cumplir estos requisitos se requiere: remover oxígeno y humedad, así como trazas de otros reactivos que puedan ser peligrosos, esto se logra por reflujo en contacto con un agente desecante o deshidratante, burbujeo de gas inerte en el seno del disolvente y destilación de éste bajo atmósfera inerte. En estos casos es de importancia crítica la ausencia de peróxidos que puedan causar fuegos y explosiones. La **Figura 3.5** muestra un sistema para el secado y destilación de los disolventes.

El disolvente, además de la pureza, deberá llenar otros requisitos: buen disolvente tanto del producto como del reactivo, que no retarde la reacción deseada, que

no se compleje con el producto muy íntimamente y, desde luego, que no sea atacado ni por reactivos ni por productos.

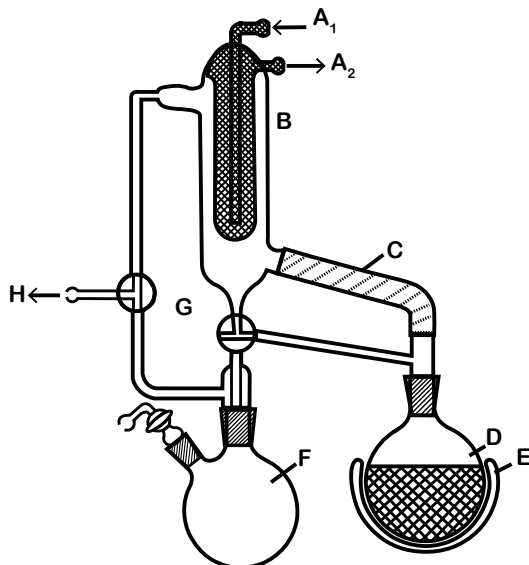


Figura 3.5 Sistema para secado y destilación de disolventes. (A₁ y A₂) Salida y entrada del líquido de enfriamiento, (B) condensador, (C) brazo calefactor, (D) matraz con disolvente, (E) mantilla calefactora, (F) matraz receptor de disolvente seco y destilado, (G) válvula de dos vías, (H) válvula para equilibrio de presión.⁽⁵²⁾

Los hidrocarburos saturados parecen ser disolventes ideales, pero tienen desventajas por su baja polaridad y bajo poder solvatante. El uso de haluros orgánicos (CH₂Cl₂, 1,2-dicloroetano) pueden causar explosión con organometálicos del grupo 13. Éter dietílico, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano son adecuados en reacciones con elementos del grupo 13 y 14.

3.4.2 Operación

De acuerdo con los sistemas mostrados en las **Figuras 3.6** y **3.7**, las reacciones requieren de un buen mezclado y se recurre al uso de barras magnéticas o agitadores mecánicos. La adición de los reactivos es también importante; por lo general, se realiza la adición del sustrato al reactivo organometálico, pero ello en ocasiones puede originar reacciones laterales. La adición inversa es recomendable con frecuencia.

El curso de la reacción de formación o conversión de un compuesto organometálico puede seguirse muy de cerca tomando muestras que son analizadas por técnicas espectroscópicas adecuadas según el caso (desaparición o aparición de se-

ñales en el IR, RMN, etc.) que desde luego tenderán a involucrar técnicas de muestreo suficientemente precisas en función de la reactividad del compuesto organometálico. Existen pruebas de color con el fin de detectar la presencia de enlaces metal-carbono activos.

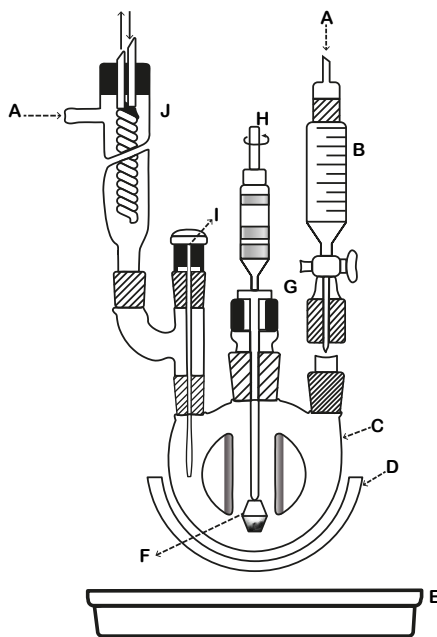


Figura 3.6 Sistema de reacción para la obtención de compuestos organometálicos. (A) Entrada de gas inerte, (B) embudo de adición, (C) matraz de reacción, (D) mantilla de calentamiento, (E) parrilla de calentamiento, (F) agitador, (G) sello, (H) eje de barra de agitador, (I) termómetro, (J) refrigerante.⁽⁵²⁾

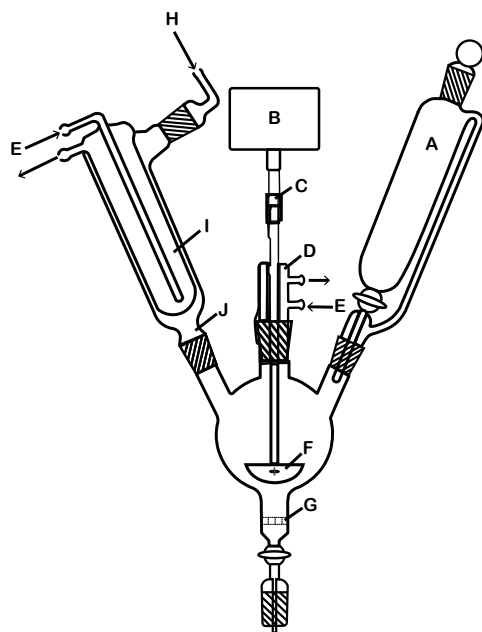


Figura 3.7 Sistema de reacción con medio filtrante. (A) Embudo de adición, (B) motor, (C) unión, (D) refrigerante para sello, (E) líquido enfriante, (F) propela para agitación y mezcla, (G) vidrio poroso como medio filtrante, (H) gas inerte, (I) Condensador.⁽⁵²⁾

3.4.3 Almacenamiento y purificación

Los tubos conocidos como de Schlenk son los más apropiados para el almacenamiento. Un sellado común se realiza bajo atmósfera de nitrógeno (**Figura 3.8**). La operación de llenado de tubos de almacenamiento de compuestos altamente sensibles se debe realizar en dispositivos conocidos como cajas de guantes que pueden implementarse o construirse ex profeso. Si se realizan operaciones de filtración y reacción simultánea o independiente, la **Figura 3.9** muestra los equipos que se utilizan por lo general.

En la purificación, las técnicas utilizadas dependen de las características del producto obtenido:

- Tener en consideración su estabilidad térmica y su fotosensibilidad. La inestabilidad puede conducir a la formación de ciclos, reacciones de desproporción, isomerización e inserción.
- Formación de complejos, extracción, cromatografía (capa fina, columna, líquidos). Para este caso, por ejemplo, la cromatografía en columna es utilizada sólo con los organometálicos menos reactivos, tales como boro, silicio, estaño y complejos con metales de transición.
- Recristalización.
- Destilación.

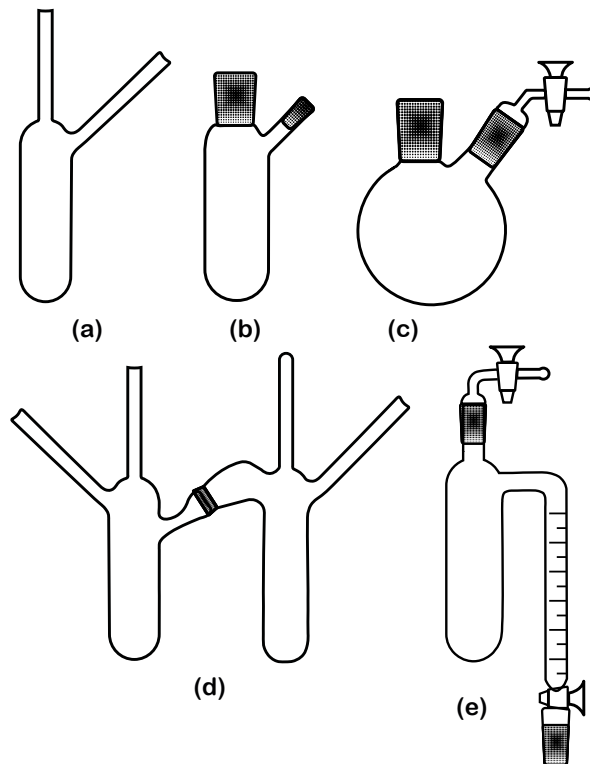


Figura 3.8 Tubos o matraces Schlenk para diversas operaciones: (a y b) almacenamiento, (c) reacción, (d) filtración, (e) cuantificación.⁽⁵²⁾

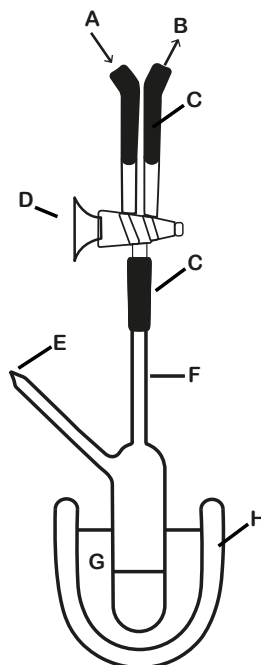


Figura 3.9 Sistema para llenado de tubos Schlenk. (A) Entrada de gas inerte, (B) a línea de vacío, (C) unión, (D) válvula de dos vías, (E) punto de sello, (F) tubo Schlenk, (G) nitrógeno líquido, (H) vaso Dewar.⁽⁵²⁾

3.4.4 Medidas de seguridad

En este aspecto deberán tenerse en cuenta varios factores. El criterio de que lo peor que puede pasar durante la reacción es por principio fundamental. La manipulación de poca muestra de organometálicos de auto-ignición, el uso de equipo de seguridad y precauciones tales como el mantener alejados del área de trabajo disolventes y recipientes de agua, proveer al laboratorio con arena seca, vermiculita, tierras diatomáceas, extinguidores apropiados deberán ser considerados en la prevención de incendios y explosiones.

El punto en común que tendrán los organometálicos del bloque p y los organometaloides es el -en ocasiones débil- enlace metal-carbono. La formación y el rompimiento de ese enlace constituye una química esencial de esos compuestos. En el caso de los elementos del bloque p , su comportamiento químico está gobernado por la naturaleza del metal y no es tanto función del tipo de ligante, aspecto que en los metales del bloque d tiene gran influencia.

En el caso de reactivos heterogéneos se debe certificar que la reacción ha iniciado antes de la adición de cantidades muy grandes de reactivo. Debido a los períodos largos de inducción que se presentan, éstos pueden conducir a reacciones incontrolables o explosivas. El cambio de color, el calor al tocar el matraz de reacción, la turbidez de la solución son signos a tomarse en cuenta.

3.4.5 Condiciones generales

A continuación, se mencionarán condiciones generales que se presentan en el caso de algunos de los elementos de los grupos del bloque p . En el grupo 13, la oxidación al aire de los compuestos disminuye con el aumento en el número atómico. En el aluminio, los derivados R_3M pasan a $M(OR)_3$, pero los de boro, galio, indio y talio forman R_2MOR debido a la mayor estabilidad de su enlace con el carbono.

Aunque la reacción con agua se ve disminuida en reactividad, del aluminio al talio, muchos alquilboranos no son afectados por agua desoxigenada. En coordinación con éter etílico, su basicidad decrece del aluminio al talio. En la formación de etearatos, los compuestos de boro son anómalos.

En el grupo 14, a diferencia de 12 y 13, los R_4M de silicio, germanio, estaño y plomo tienen poca tendencia a oxidarse o hidrolizarse en aire húmedo o formar complejos con bases de Lewis. Requieren oxidantes fuertes o agentes donadores de protones altamente ácidos para romper el enlace carbono-metal, y sólo algunos

organoderivados que contengan ligandos electroattractores tales como el RSiF_3 demuestran carácter de ácido de Lewis.

En función de su estabilidad, los compuestos de este grupo son razonablemente estables a la atmósfera y al calor, y pueden ser purificados y analizados como compuestos orgánicos ordinarios.

3.4.6 Caracterización de compuestos organometálicos

En la caracterización de los compuestos organometálicos del bloque *p*, al igual que en el resto de los bloques, las técnicas utilizadas varían en grado de complejidad. Sin embargo, en todas ellas la pureza del compuesto juega un papel primordial. Citarémos de manera general las técnicas normalmente utilizadas en la caracterización, tanto de medición de propiedades físicas, como espectroscópicas, peso molecular y análisis elementales.⁽⁵²⁾

En cuanto a las propiedades físicas, en todos los casos se requerirá utilizar técnicas adecuadas para la transferencia y manipulación de las muestras, dependiendo de su facilidad de descomposición. Determinaciones importantes son: punto de fusión, punto de ebullición, índice de refracción, densidad, momentos dipolares, conductividad, estructura cristalina, calores de combustión, calores de disolución, entre otras.

En los análisis elementales, los principales problemas se presentan en los métodos para tarar las muestras sin que se oxiden y, así mismo, prevenir, dado el caso, su combustión.

La determinación de peso molecular es en ocasiones crucial debido a oligómeros o polímeros que suelen presentarse. Técnicas de ebulloscopía, crioscopía, osmometría y espectrometría de masas se aplican según el caso.

La caracterización espectroscópica involucra una serie de técnicas entre las cuales las más comunes son: RMN que en función de su desarrollo permite analizar un gran número de núcleos, espectroscopia de IR y espectroscopia UV-Visible. En estos casos, la toma de muestra merece gran atención y existen procedimientos adecuados. La **Figura 3.10** ilustra lo anterior.

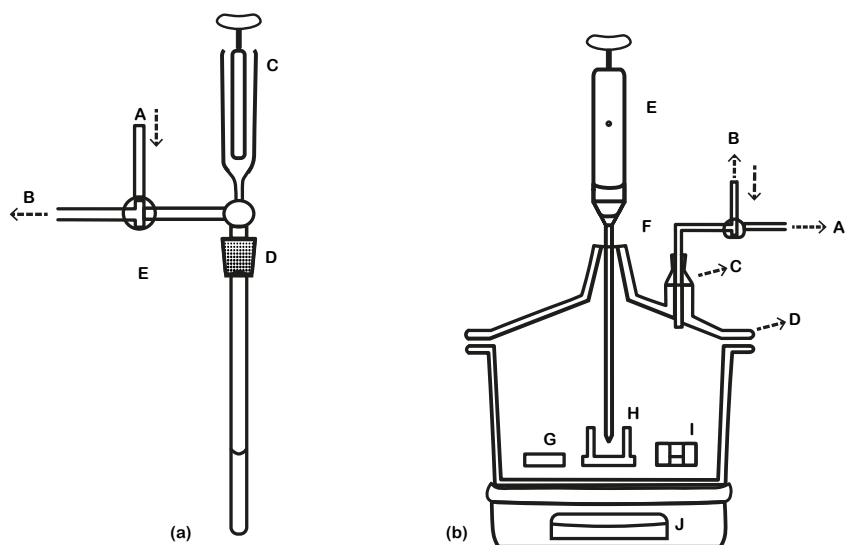


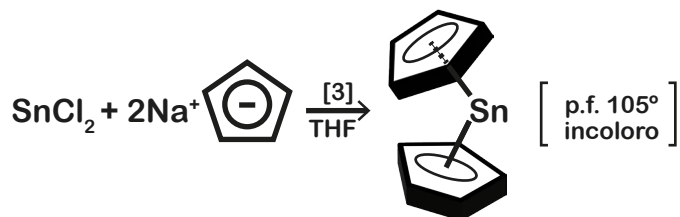
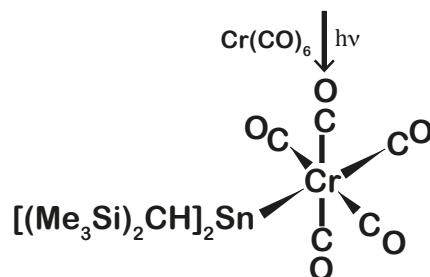
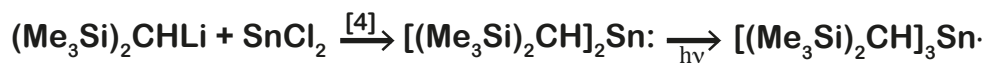
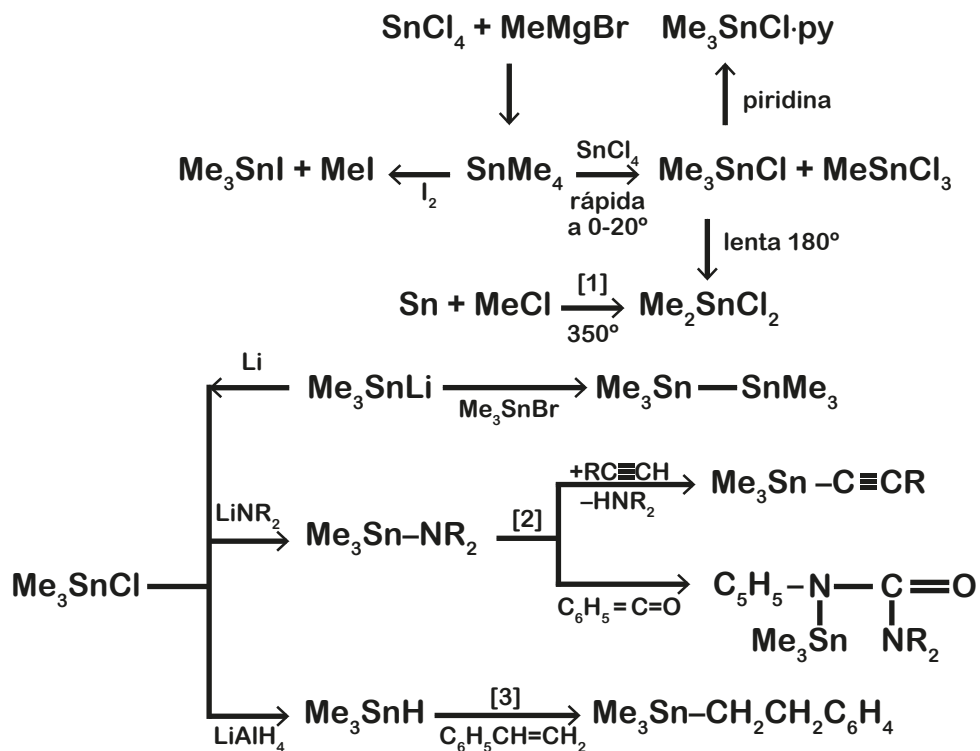
Figura 3.10 Procedimiento para llenado de celdas con muestras sensibles al aire. (a) Tubo para RMN, (A) atmósfera inerte, (B) a la línea de vacío, (C) jeringa con la muestra, (D) tapón para inyección, de muestra, (E) válvula de dos vías, (b) celda para IR, (A) a la línea de vacío, (B) atmósfera inerte, (C) sello, (D) tapa de desecador, (E) jeringa con la muestra, (F) tapón para inyección de muestra, (G, H e I) Celdas, (J) agente desecante. ⁽⁵²⁾

3.5 Hacia una Química Organometálica práctica

El desarrollo de la Química Organometálica ha llevado a varios grupos de investigación en el mundo a dedicarle años enteros a su estudio. En el ejemplo a considerar, se intenta ilustrar desde las etapas de síntesis primarias que involucran el uso de materias primas iniciales (cuarzo y silicio metalúrgico), posteriormente, la obtención de los compuestos intermedios en la preparación de los enlaces silicio-carbono, para de ahí, con base en técnicas de síntesis usadas en Química Organometálica, preparar un compuesto con enlace Si-Fe y realizar una reacción que muestre la reactividad de este compuesto, como lo es el rearreglo de Berryhill.⁽³³⁾

Posteriormente, se incluye un esquema más en el que se presentan diversas posibilidades de síntesis dentro de la Química Organometálica del estaño.

3.5.2 Química Organometálica del estaño



3.6 Referencias

1. F.A. Cotton, G. Wilkinson en *Química Inorgánica Básica* John Wiley, New York, (1978).
2. J.A. Chamizo, *Revista de Información Científica y Tecnológica* CONACYT, Enero (1988).
3. P. Simpson, *Compuestos Organometálicos de elementos de Grupos Principales*. Alhambra, Madrid, España, (1973).
4. E.G. Rochow, *J. Chem. Ed.*, 1966, 43, 58., K.F. Purcell, J.C. Kotz, "Química Inorgánica", Ed. Reverté, (1979).
5. E.G. Rochow, A.C. Smith Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 4103.
6. H.C. Brown, "Boranes in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, (1972).
7. A.N. Nesmeyanov, A.E. Borisov, *Izv. Akad. Nauk, SSSr. Ser. Chim.*, **1969**, 2028., B. J. Aylett (Editor), "Organometallic Derivatives of the Main Group elements", Inorganic Chemistry Series one, Volume four, Butterworths University Park Press, (1972).
8. D. Hellwinkel, M. Bach, *J. Organometal. Chem.*, **1969**, 17, 389.
9. D. Hellwinkel, M. Bach, *J. Organometal. Chem.*, **1969**, 17, 389.
10. V.V. Kudinova, V.V. Grinevich and I.F. Lutsenko, *Zh. Obch, Khim*, **1969**, 39, 2479.
11. P.J. Davison, M.F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.*, **1976**, 76, 2.
12. A.H. Cowley, W.D. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 34.
13. R. West, J. Michl, XIX Symp. on Organosilicon Chemistry. Baton Rouge, Louisiana, Apr. (1975).
14. R. Damrauer, S.E. Danahey, XIX Symp. on Organosilicon Chemistry Rouge, Louisiana, Apr. (1975).
15. R.J. Corriou, VIII International Symp. in Organosilicon Chemistry, St. Louis Missouri, June, (1987).
16. A.J. Davies, P.J. Smith, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **1980**, 232, 1-77.
17. G.E. Coates, M.L. Green, K.I. Wade, "Organometallic compound", Vol. 1, The main group elements. Butler and Tamer, London, (1969).
18. M. Drager, J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, *Organometallics*, **1988**, 7, 1010.
19. A. Cowley, P. Knuppel and C. Nunn, *Organometallics*, **1989**, 8, 2490.
20. T. Tsumuraya, S. Sate and W. Ando, *Organometallics*, **1989**, 8, 161.
21. G.R. Gillete, G. Noren and R. West, *Organometallics*, **1989**, 8, 487.
22. J. Barrau, V. Balaji and J. Michl, *Organometallics*, **1989**, 8, 2034.
23. G. Wilkinson and T.S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 3, 104, e. A. Ebsworth, A.G. Maddcok, A.G. Sharpe (Editors) "New Pathways in Inorganic Chemistry", Cambridge at the University Press, (1968).

24. A.H. Cowley, T.M. Elkins, R.A. Jones, C.M. Nunn, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **1988**, 10, 27.
25. K.H. Pannell, C.C. Wu, G.L. Long, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 186, 85.
26. H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel and J. Pickardt, *Organometallics*, **1988**, 7, 1008.
27. 197th ACS National Meeting, Abstract No. 379, Dallas Tex., April, (**1989**).
28. 197th ACS National Meeting, Abstract No. 377, Dallas Tex., April, (**1989**).
29. 198th ACS National Meeting, Abstract No. 173, Miami Flo. September, (**1989**).
30. J. Kotz, C. Turnipsred, *Chem. Commun.*, **1970**, 41.
31. K.H. Pannell, "Metal Interactions on Organosilicon Compounds" Review for Petrarch Systems Catalog, (**1987**).
32. J.A. Gladiz, *Acc. Che. Res.*, **1984**, 17, 326.
33. S.R. Berrythill, B.J. Sharenow, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 221, 143.
34. K.H. Pannell, J. Cervantes, C. Hernández, S. Vincenti, *Organometallics*, **1986**, 5, 1056.
35. J. Cervantes, S. Vincentini, R.N. Kapoor and K.H. Pannell, *Organometallics*, **1989**, 8, 744.
36. R. West, L. David, *Chem. and Eng. News*, June 9, (**1980**).
37. K.H. Pannell, J. Rozell, *Macromolecules* in press.
38. R. Miller, R. Sooriyakumaran, *J. of. Polymer Sc.*, **1987**, 25, 111-125.
39. 198th ACS National Meeting, Abstract No. 323, Miami, Flo. September, (**1989**).
40. F. Hug, W. Mowatt, *J. Chem. Soc. Comun.*, **1971**, 1477.
41. K.H. Pannell, *J. Organometal. Chem.*, **1970**, 21, 176.
42. A.B. Rajkumar and P. Boudjouk, *Organometallics*, **1989**, 8, 549.
43. D. Rich, XVIII Organosilicon Symp. Schenectady, New York, April, (**1984**).
44. R. West, "Organosilicon Chemistry" International Union of pure and applied Chemistry.
45. R. West, E.K. Pham, XX Organosilicon Symp. Tarrytown, New York, June, (**1986**).
46. P. Jutzi, V. Holtmann, VIII International Symp. On Organosilicon Chemistry, St. Louis Missouri, June, (**1987**).
47. S. Abuorabi, P. Jutzi, VIII International Symp. On Organosilicon Chemistry, St. Louis Missouri, June, (**1987**).
48. D. Straus, D.T. Tilley, VIII International Symp. On Organosilicon Chemistry, St. Louis Missouri, June, (**1987**).
49. B.J. Aylett. VIII International Symp. On Organosilicon Chemistry, St. Louis Missouri, June, (**1987**).
50. S.L. Buchwald, R. Fisher and W. Davis, *Organometallics*, **1989**, 8, 2082.
51. I. Butler and J. Harrod, *Inorganic Chemistry, Principles and Applications*, Benjamin-Cummings Publishing Co. Inc., Redwood City, California, (**1989**).
52. J. Eisch, B. King, "Organometallic Syntheses", Vol. 2, non-transition metal compounds. Academic. Press, Oxford, Engl. (**1981**).
53. R.B. King, K.H. Pannell, C.R. Bennett, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 19, 327.

*...lo que parecía claro era que si el hierro lo hacía,
los otros metales de transición
también formarían compuestos sándwich.*

G. Wilkinson

CAPÍTULO 4

Bloque *d*

Ma. de los Ángeles Paz Sandoval

4.1 Introducción

4.2 El bloque *d*

4.3 Los ligantes

4.4 Enlace con participación de orbitales *d*

4.5 Síntesis de compuestos

4.5.1 Métodos de síntesis a partir de una sal metálica, un agente reductor y el ligante

4.5.2 Métodos de síntesis a partir de un metal y del ligante

4.5.3 Métodos de síntesis de desplazamiento de ligante a partir de compuestos metálicos y del ligante

4.5.4 Métodos de síntesis empleando complejos aniónicos de metales de transición y ligantes halogenados

4.5.5 Métodos de síntesis empleando derivados organometálicos de los elementos de los grupos principales

4.5.6 Métodos de síntesis empleando derivados organometálicos de los elementos de transición para efectuar la transferencia del ligante

4.5.7 Reacción de hidruros metálicos con dienos

4.5.8 Reacciones de haluros de alilo con carbonilos metálicos

4.6 Reacciones y estructuras

4.6.1 Compuestos con ligantes de un electrón

4.6.2 Compuestos con ligantes de dos electrones

Olefinas monodentadas

Olefinas bidentadas

Olefinas tridentadas

Olefinas puenteadas

Complejos metal-carbeno

4.6.3 Compuestos con ligantes de tres electrones

4.6.4 Compuestos con ligantes de cuatro electrones

4.6.5 Compuestos con ligantes de cinco electrones

Complejos bis- π -ciclopentadienilo

Complejos bis- π -pentadienilo

4.6.6 Compuestos con ligantes de seis electrones

4.6.7 Compuestos con ligantes de siete electrones

4.6.8 Compuestos con ligantes de ocho electrones

4.7 Propiedades magnéticas y espectroscópicas

4.7.1 Espectroscopia en el infrarrojo

4.7.2 Resonancia magnética nuclear

4.7.3 Espectrometría de masas

4.8 Aplicaciones de la Química Organometálica

4.8.1 Catálisis homogénea

Hidrogenación de alquenos

Proceso Wacker

4.8.2 La Química Organometálica en la síntesis orgánica

4.8.3 La Química Organometálica en Medicina

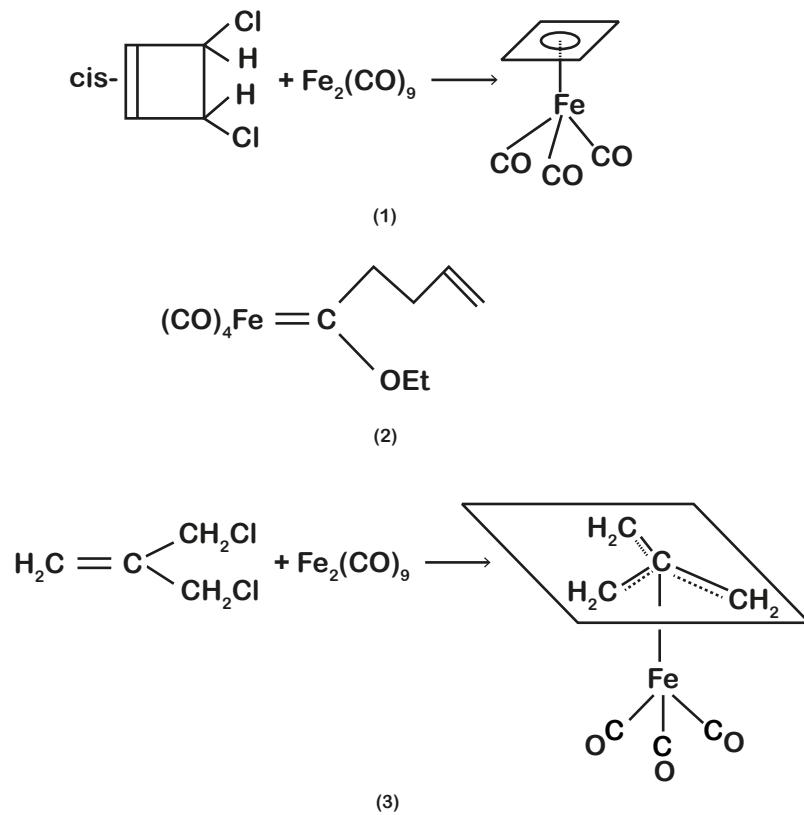
4.9 Bibliografía recomendada

4.1 Introducción

Una de las áreas más importantes y más interesantes en la que los químicos inorgánicos trabajan actualmente es la Química Organometálica, un campo amplio e interdisciplinario cuya esfera de interés incluye a todos los compuestos en donde un metal, usualmente en bajo estado de valencia, es enlazado a través de, al menos, un átomo de carbono a una molécula orgánica, a un radical o a un ión.

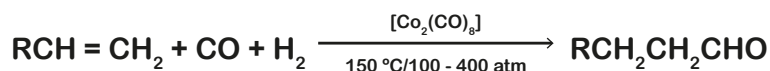
Los inicios de este campo vienen desde el descubrimiento de la sal de Zeise en 1827. El desarrollo más reciente de este campo es la síntesis de compuestos como el ferroceno y la extensa explotación de la Química que le sigue, lo que ha marcado su importancia.

Los químicos organometálicos han hecho posible la captura de especies exóticas, tales como el ciclobutadieno (1), los carbenos (2) y el trimetilenmetano (3); moléculas sobre las que los químicos orgánicos habían podido solamente especular.



La evolución de la Teoría del Orbital Molecular contribuyó a la comprensión de la estructura de estos compuestos nuevos.

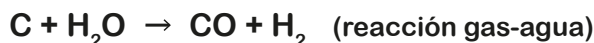
Lo fascinante de la Química Organometálica radica no sólo en la tremenda variedad química y en sus formas diversas de enlace y estructuras, sino también en los usos prácticos actuales y potenciales de estos materiales. Así, tenemos en el apéndice C una serie cronológica de avances en el desarrollo y aprovechamiento tecnológico de estos compuestos.



Otros procesos industriales son representados por la hidrogenación de olefinas; la conversión del etileno en acetaldehído, reacción conocida como el Proceso Wacker (ver **sección 4.8.1**).



La reacción denominada "desplazamiento gas de agua" utilizada en la obtención de hidrógeno para el proceso Haber (síntesis de amoníaco) o la reacción de Fisher-Tropsch (producción de hidrocarburos a partir de H₂ y CO).



En este cuarto capítulo, exploraremos la síntesis, estructuras y reactividad de compuestos organometálicos que incluyan metales de transición, conociendo la influencia del metal y del ligante en estas especies.

Como veremos más adelante, los compuestos orgánicos de los elementos de transición a menudo implican no solamente enlace σ , sino también enlaces π y δ , que no se encuentran normalmente en los compuestos de los elementos de los otros bloques. De aquí que en la discusión detallada de su química es preferible separar los compuestos organometálicos de los metales de transición de los grupos principales. Más aún, la química de los derivados orgánicos de los elementos de transición puede estar dominada más por el ligante (especialmente cuando ocupa varias posiciones de coordinación) que por el grupo al que pertenece el metal.

Si nosotros observamos la presentación de este libro, se aprecia claramente una división de los compuestos organometálicos en función de la tabla periódica; sin embargo, cabe recalcar que esta presentación por bloques atiende a aspectos didácticos principalmente, ya que estas divisiones son artificiales y el traslapamiento entre ellas es considerable.

4.2 El bloque *d*

Los elementos del bloque *d* son por todos bien conocidos como las tres series de los metales de transición.

Los metales de transición han sido estrictamente definidos como elementos con orbitales *d* o *f* parcialmente llenos, ya sea como átomos o como metales en estados de oxidación positivo, negativo o cero.

El gran número de elementos de transición que esta definición comprende se subdivide en tres grupos principales: (a) los de transición principales o elementos del bloque *d*, (b) los lantánidos y (c) los actínidos.

El grupo (a), correspondiente a los elementos de transición principales o bloque *d*, incluye los elementos que tienen exclusivamente los niveles *d* parcialmente llenos y serán la causa de estudio en el presente capítulo, quedando la discusión de los grupos (b) y (c), conocidos también como metales de transición interna, dentro del siguiente capítulo de este libro.

Una vez definida el área de nuestro interés, hacer un paréntesis anecdótico y saber de dónde surge el término "elementos de transición" resulta interesante. Este término fue empleado por Mendeleev para describir las triadas del grupo VIII de su Tabla Periódica, la primera de éstas comprendía al Fe, Co y Ni, cuyas propiedades eran muy parecidas tanto a elementos que les precedían en su misma fila (Cr y Mn), como a los elementos que seguían al iniciar la siguiente fila (Cu). Mendeleev proponía a estas triadas como una transición gradual entre elementos al final de una fila y al inicio de la siguiente (ver **Tabla 4.1**).

Tabla 4.1 La Tabla Periódica en la forma presentada por Mendeleev.

Período	Grupo 0		Grupo 1		Grupo II		Grupo III		Grupo IV		Grupo V		Grupo VI		Grupo VII		Grupo VIII			
			A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
1			1 H 1.0080													(1 H)				
2	2 He 4.003	3 Li 6.939	4 Be 9.102	5 B 10.81	6 C 12.000	7 N 14.007	8 O 15.9994	9 F 19.00												
3	10 Ne 20.183	11 Na 22.9898	12 Mg 24.312	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453												
4	18 Ar 39.948	19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.909		
5	36 Kr 83.80	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc [99]*	44 Ru 101.1	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.870	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90		
6	54 Xe 131.30	55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57-71 †	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.23	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po [210]	85 At [210]		
7	86 Rn [222]	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac 227	90 Th 232.04	91 Pa [231]	92 U 238.03													

Los valores en paréntesis representan el número de masa de los isótopos más estables para elementos altamente radiactivos.

† Los lantánidos:

57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu
138.91 140.12 140.91 144.24 [147] 150.35 151.96 157.25 158.92 162.50 164.93 167.26 168.93 173.04 174.97

En otras filas, la Tabla Periódica termina con los halógenos, contrastando el inicio de la siguiente fila con un metal alcalino (o con un gas noble como fue propuesto tiempo después de Mendeleev); aquí el cambio se presentaba discontinuo y no existía una transición gradual.

Esta terminología empleada en una Tabla Periódica moderna con la forma alargada, ya característica para nosotros, dista mucho de ser la adecuada, ya que al separar los elementos característicos del lado derecho e izquierdo de la Tabla Periódica a partir del cuarto período, en donde se presentan los metales de transición, vemos que no existe una transición gradual entre las propiedades de éstos y las correspondientes, por ejemplo, al calcio y al galio.

Desde el punto de vista del enlace formado por los compuestos organometálicos con estos metales, el bloque *d* presenta una diferencia básica con los elementos del resto de la Tabla Periódica; así tenemos que, en los elementos de transición, los orbitales *d* juegan el papel más importante, mientras que los orbitales *s* y *p* correspondientes, especialmente los *p*, tienen un papel secundario. En cambio, para los elementos del grupo principal, los orbitales *s* y *p*, especialmente los *p*, son de importancia y los orbitales *d*, en contraste, tienen una participación despreciable en el enlace químico de estas especies.

Los metales de transición al tener cinco orbitales *d* accesibles en forma variada se caracterizarán tanto por sus variados estados de oxidación como por sus múltiples números de coordinación. En la **Tabla 4.2** se presentan las tres series de los elementos de transición.

Tabla 4.2 La estructura electrónica de los metales de transición.

21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^1$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s^1$
39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^8 5s^1$	46 Pd $4d^{10} 5s^0$	47 Ag $4d^{10} 5s^1$
*	72 Hf $5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^7 6s^2$	78 Pt $5d^9 6s^1$	79 Au $5d^{10} 6s^1$
n = 15	14	13	12	11	10	9	8	7

n = número de electrones necesarios para alcanzar una configuración de gas noble.

* Lantánidos $^{57-71}\text{Ln } 4f^{0-14} 5d^{0-1} 6s^2$

La formación de los derivados organometálicos de los elementos de transición es dominada por la tendencia del metal a alcanzar la configuración del siguiente gas noble por el total ocupamiento de las capas de valencia constituidas por los cinco orbitales nd , el $(n + 1)s$ y los tres $(n + 1)p$. Para lograr esta configuración estable contribuyen los electrones adicionales de los ligantes, siendo el número de electrones necesarios para cada metal de transición el descrito en la **Tabla 4.2**.

Los elementos que se encuentran al principio de las series de transición necesitarán de un número mayor de electrones, siendo difícil el poder alcanzar la configuración de gas noble. Necesitarán entonces la participación de ligantes con gran número de electrones (como el ciclooctatetraeno, donador potencial de ocho electrones) y serán compuestos organometálicos poco estables. Para el caso de los metales que se encuentran a la mitad de los períodos, la probabilidad de alcanzar una configuración de gas noble es máxima, considerando los electrones de los ligantes.

Finalmente, los elementos del otro extremo de la Tabla Periódica necesitarán de una cantidad de electrones pequeña en comparación con los anteriores y, a consecuencia de ello, será común observar compuestos organometálicos con un número menor a 18 electrones. Estos compuestos se caracterizan por ser especies coordinadamente insaturadas de gran interés en los procesos catalíticos, mismos que se discutirán en la **sección 4.8.1** de este capítulo.

Consideraciones dadas para la justificación de los comportamientos anteriores han sido discutidas en función de la banda de valencia.

Esta tendencia de los metales de transición de usar sus orbitales de valencia en la mejor forma posible en el enlace metal-ligante es conocida como la *regla de los 18 electrones* o como el formalismo del gas noble.

4.3 Los ligantes

En la clasificación de los ligantes orgánicos que forman parte de la Química Organometálica encontramos los ligantes donadores de tipo σ y de tipo π ; sin embargo, antes de explicar cada uno de ellos es importante tener claro: ¿cuántos átomos de carbono n de un ligante orgánico están enlazados directamente al átomo metálico? y ¿cuántos átomos metálicos están unidos directamente al ligante? De acuerdo con estas preguntas podemos encontrar tres tipos principales en la clasificación de los ligandos orgánicos:

- i) El primer tipo de ligante orgánico es aquel que está unido a través de uno de sus átomos de carbono a un átomo metálico.
- ii) El segundo tipo de ligante orgánico es aquel que está unido a través de dos o más átomos de carbono a un átomo metálico.

iii) El tercer tipo de ligante orgánico puede funcionar como un puente uniendo a dos o más átomos metálicos.

Para poder indicar en cada ligante el número de átomos de carbono unidos al metal, se ha propuesto utilizar el prefijo griego *hapto*, representado por la letra η . Un número n colocado como subíndice superior derecho en η^n representa el número de átomos de carbono enlazados al metal. Éste, generalmente, se omite en el caso de ligantes monohapto.

Estos tres tipos estructurales se ilustran en la **Figura 4.1**.

En el inciso i) tenemos ejemplos de ligantes monohapto.

- a) Difenilmercurio, HgPh_2 , tiene dos ligantes fenilo monohapto.
- b) Tetraetilplomo PbEt_4 , tiene cuatro ligantes etilo monohapto.
- c) Tris(neopentil)neopentilidentántalo, $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{TaCHCMe}_3]$ tiene tres ligantes neopentilo Me_3CCH_2 - monohapto y un ligante neopentilideno Me_3CCH -monohapto.
- d) Iodo(fenilmetino)tetracarboniltungsteno, $[\text{PhCW}(\text{CO})_4\text{I}]$, un ligante fenilmetino $\text{PhC}\equiv$ monohapto.

En el inciso ii) tenemos ejemplos de ligantes di- y polihapto. Para mayor claridad se muestran los planos en los que se encuentra el ligante hidrocarbonado.

- a) El anión etenotricloroplatinato (II) $[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$, tiene un ligante eteno dihapto, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.
- b) Aliltetracarbonilmanganeso, $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_4]$ tiene un ligante alilo $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$, trihapto.
- c) Butadienotricarbonilhierro, $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ tiene un ligante butadieno $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, tetrahapto.
- d) Ferroceno, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, tiene dos ligantes ciclopentadienilo C_5H_5 , pentahapto.
- e) Dibencenocromo, $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$, tiene dos ligantes benceno hexahapto.

En el inciso iii) tenemos el ejemplo de un ligante puenteado (μ -enlazado). El complejo $[\text{M}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHMe})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) tiene un ligante carbonilo y un ligante alquilo puenteados.

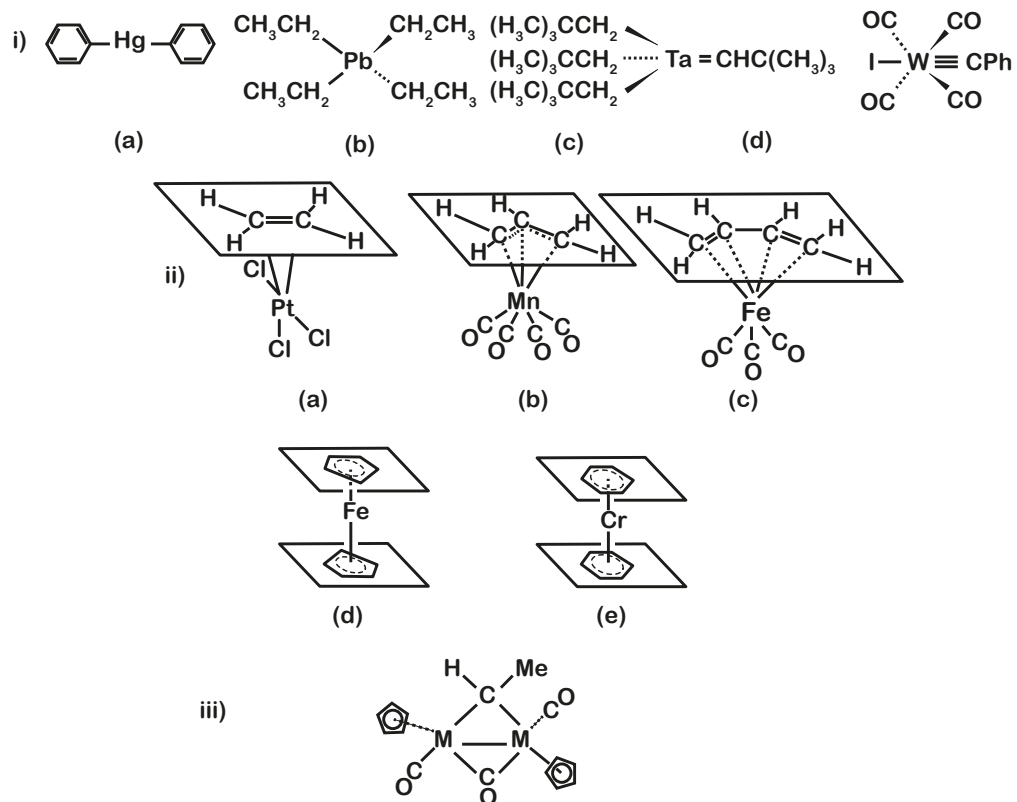


Figura 4.1 Ejemplos de ligandos organometálicos.

Compuestos del tipo MR_n o MR_mX_n , en donde R es un grupo orgánico enlazado, no son característicos de la Química Organometálica de los metales de transición, debido a que la formación de n enlaces covalentes (en donde $n =$ la valencia del metal) no completa los niveles $(n-1)d$. La formación de compuestos con ligandos orgánicos que tengan capacidad de donar suficientes electrones para completar la configuración de gas noble será favorecida.

En principio, cualquier molécula orgánica aromática o insaturada o cualquier radical pueden actuar como ligandos π .

Ligandos con átomos de carbono hibridados sp^2 y capaces de enlazarse a un átomo metálico en forma polihapto (η^n) son presentados en la **Figura 4.2**.

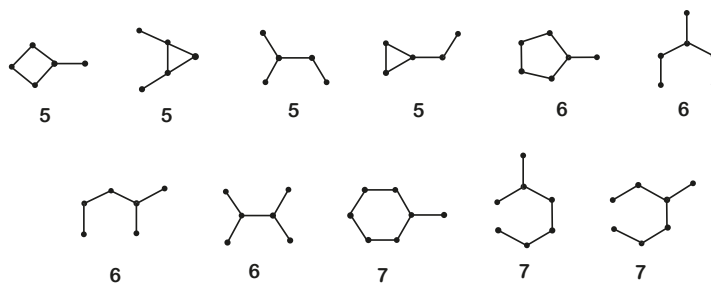


Figura 4.2 Ligandos orgánicos polihapto.

Ligantes de mayores dimensiones o con estructuras puenteadas pueden enlazarse al átomo metálico parcialmente o, de manera completa, dentro de un conjunto de dos o más átomos, comúnmente conectados por enlaces metal-metal. Algunos ejemplos se ilustran en la **Figura 4.3**.

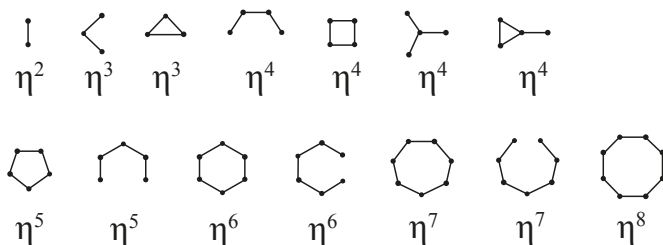


Figura 4.3 Ligantes orgánicos polihapto con posibilidad de generar estructuras puenteadas.

Las monoolefinas sencillas forman exclusivamente un enlace, mientras que las poliolefinas pueden utilizar todos o solamente una parte de sus orbitales p_z y de sus electrones π para formar uno o varios enlaces. El número de electrones del ligante aceptados para el enlace depende del número requerido para alcanzar la siguiente configuración de gas noble.

La estructura y la reactividad química de los compuestos organometálicos de metales de transición es determinada en gran medida por el ligante, aún así resulta interesante comparar las propiedades de diferentes derivados metálicos con un mismo tipo de ligante.

De acuerdo con lo anterior, es conveniente clasificar a los derivados de metales de transición de acuerdo con la naturaleza del ligante o, en términos más precisos, de acuerdo con el número de electrones con los que contribuye el ligante para mantener la configuración de gas noble del átomo central. En los complejos π , este número varía desde dos hasta ocho. Los ligantes son clasificados de la siguiente manera:

a) LIGANTES DE UN ELECTRÓN

Grupos alquilo o arilo, H^\cdot , halógenos.

b) LIGANTES DE DOS ELECTRONES

Monóxido de carbono ($:CO$), sulfuro de carbono ($:CS$), selenuro de carbono ($:CSe$), isocianuros orgánicos ($:C=N-R$), carbenos ($:CR_2$), cianuro ($:CN^-$), monoolefinas o dobles enlaces aislados.

c) LIGANTES DE TRES ELECTRONES

η^3 -alilo ($\eta^3-C_3H_5$), carbino ($:C-R$), ciclopropenilo ($\eta^3-C_3R_3$), óxido nítrico.

d) LIGANTES DE CUATRO ELECTRONES

Ciclobutadieno, butadieno, ciclopentadieno ($\eta^4-C_5H_6$), 1, 3-hexadieno u otras moléculas que contengan el fragmento butadieno y el radical trimetilenmetilo.

e) LIGANTES DE CINCO ELECTRONES

Ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), pentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7$), ciclohexadienilo ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$), cicloheptadienilo ($\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9$).

f) LIGANTES DE SEIS ELECTRONES

Benceno y otras moléculas aromáticas, boracina, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$.

g) LIGANTES DE SIETE ELECTRONES

Catión tropilio ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$)

h) LIGANTES DE OCHO ELECTRONES

Ciclooctatetraeno ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$).

La formación de un enlace metal-carbono, metal-metal o cualquier otro enlace covalente sencillo (como M-X , donde $\text{X} = \text{halógeno, OR, OH, SR, NRR'}$, etc.) contribuyen con un electrón al metal. Así, grupos σ -alquilo y σ -arilo, al igual que otros grupos unidos al metal a través de un enlace covalente sencillo, son considerados en el balance de electrones como ligantes de un electrón.

Finalmente, y como se ha observado en los capítulos anteriores, mientras que los compuestos organometálicos de los metales de los grupos principales se clasifican mejor según el grupo al que pertenece el metal, los de los metales de transición lo hacen en forma más conveniente de acuerdo con el ligante orgánico.

4.4 Enlace con participación de orbitales *d*

Enlaces entre metales de transición y moléculas orgánicas insaturadas son formados por la donación de electrones en dos direcciones opuestas: del ligante al metal (donación directa) y del metal al ligante (retroenlace). Para participar en este tipo de enlaces, el metal deberá tener su capa *d* parcialmente ocupada, y las moléculas orgánicas insaturadas deberán tener orbitales moleculares de antienlace vacíos.

El ejemplo más simple es el enlace formado entre el monóxido de carbono y átomos metálicos en los carbonilos metálicos (ver **Figura 4.4**). Para formar los mencionados enlaces, el metal deberá estar en un estado de oxidación bajo, de preferencia cero o ± 1 , y deberá tener orbitales *d* vacíos capaces de aceptar los electrones donados por la molécula coordinada de CO y orbitales *d* ocupados, capaces de donar sus electrones al ligante. La molécula de monóxido de carbono tiene un par libre de electrones en un orbital molecular localizado del carbono, el cual puede ser transferido a un orbital vacío del metal formando así un enlace σ de tipo donador-aceptor.

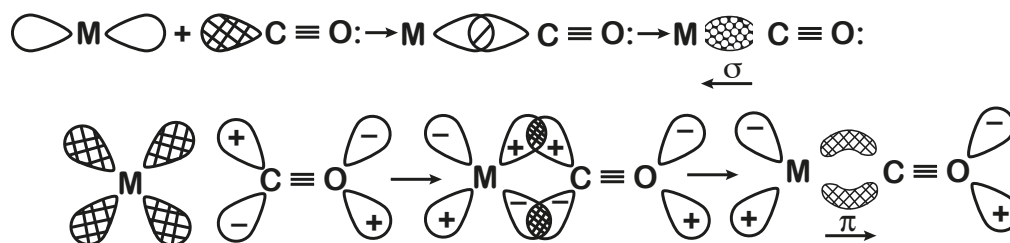


Figura 4.4 Formación del enlace en carbonilos metálicos.

La molécula de monóxido de carbono tiene orbitales moleculares de antienlace vacíos, mismos que pueden aceptar pares de electrones de los orbitales *d* ocupados del metal para formar un enlace π . El enlace entre un átomo metálico y la molécula de monóxido de carbono es entonces un enlace doble, formado por la superposición de un enlace σ (donación ligante-metal) y un enlace π (donación metal-ligante). La retrodonación evita el acumulamiento excesivo de densidad electrónica en los átomos metálicos y fortalece el enlace entre el metal y el ligante.

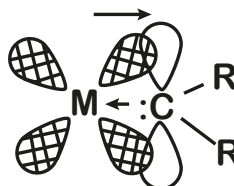
La donación de electrones entre el metal y el ligante va también a influenciar la fuerza del enlace entre el carbono y el oxígeno en la molécula coordinada de CO. Ya que los electrones del metal son aceptados en los orbitales moleculares de antienlace de la molécula de CO, el orden de enlace C-O disminuye, como puede observarse en la espectroscopia en el infrarrojo. La frecuencia de estiramiento del enlace CO nos da información acerca de la fuerza del enlace metal-ligante, esto ha sido observado en las frecuencias de estiramiento ν_{CO} en especies de carbonilos metálicos, aniónicos y catiónicos, comparados con la magnitud de la frecuencia de estiramiento en la molécula de CO:

CO (libre): 2155 cm^{-1}

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090 cm^{-1}	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2128	2057 cm^{-1}
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000 cm^{-1}	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1918	1883 cm^{-1}
$\text{V}(\text{CO})_6$	1973 cm^{-1}	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790	1783 cm^{-1}
$\text{V}(\text{CO})_6^-$	1859 cm^{-1}			

Al aumentar la densidad electrónica en el metal disminuye la frecuencia de estiramiento CO y el orden de enlace, como era de esperarse, al haber donación a los orbitales de antienlace del ligante y un enlace M-C más fuerte.

Los enlaces entre los átomos de metales de transición y otros ligantes con un par de electrones en un orbital de tipo σ se forman de manera parecida: monosulfuro de carbono ($:\text{C}=\text{S}$), isocianuros de alquilo o arilo ($:\text{C}=\text{N}-\text{R}$) y carbenos ($:\text{CR}_2$). En este último caso, el orbital aceptor del ligante es un orbital p_z .



El enlace entre un átomo metálico y una olefina (el etileno es el caso más simple) difiere del ejemplo anterior en que el ligante puede involucrar sus orbitales π tanto en la donación como en la retrodonación. Como se muestra en la **Figura 4.5**, el orbital π de enlace del etileno participa en la donación de electrones y el orbital molecular de antienlace π^* participa en la retrodonación. Únicamente se dibujaron los lóbulos de los orbitales d que participan en el enlace. La parte sombreada muestra los orbitales ocupados y donadores de electrones; los otros orbitales están vacíos y aceptan electrones.

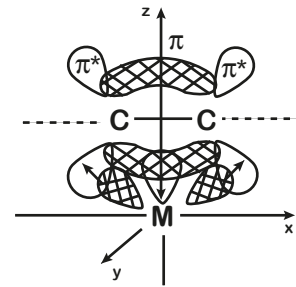


Figura 4.5 La formación del enlace metal-olefina.

Una mejor descripción se obtiene al combinar los orbitales moleculares del etileno (π -enlace y π^* -antienlace) con cada uno de los orbitales de valencia del metal, como se ven en la **Figura 4.6**.

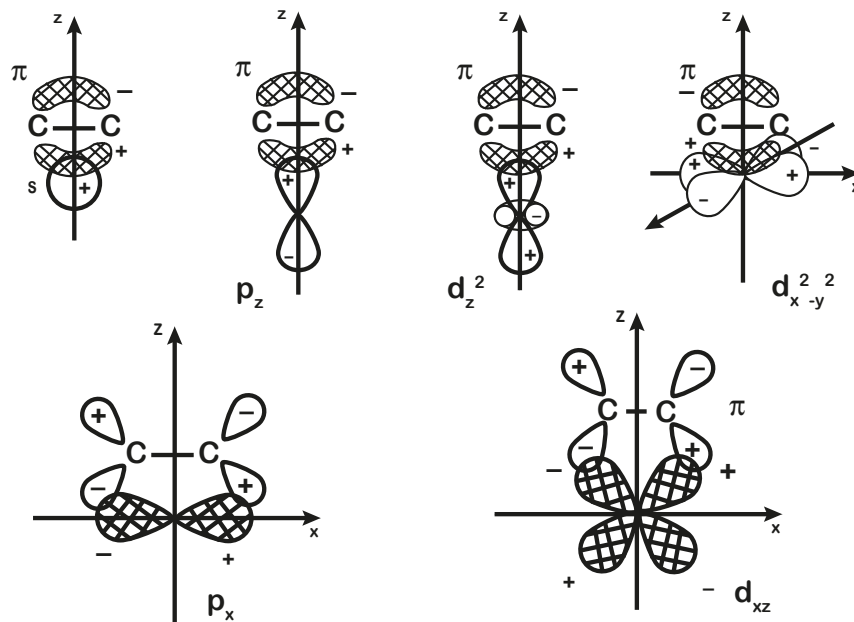


Figura 4.6 Participación de varios orbitales en la formación de complejos π con olefinas.

Los orbitales del metal s , p_z , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ pueden traslaparse con los orbitales π ocupados de la olefina y participar en la donación ligante-metal. Los orbitales del metal p_x y d_{xz} se traslapan con los orbitales moleculares de antienlace π^* de la olefina y participan así en el retroenlace.

En este tipo de enlace, la molécula de etileno usa los dos electrones localizados en el orbital molecular π y, por lo tanto, actúa como un ligante donador de dos electrones. Otras moléculas orgánicas insaturadas contribuyen con tres electrones (π -alilo), cuatro (butadieno y ciclobutadieno), cinco (π -pentadienilo y π -ciclopentadienilo) o seis

electrones (benceno), aceptando simultáneamente densidad electrónica de los orbitales d ocupados del metal. El enlace en estos sistemas puede también ser descrito con la ayuda de la teoría de orbitales moleculares. Los orbitales moleculares del ligante con una simetría adecuada se traslaparán con los orbitales atómicos del metal.

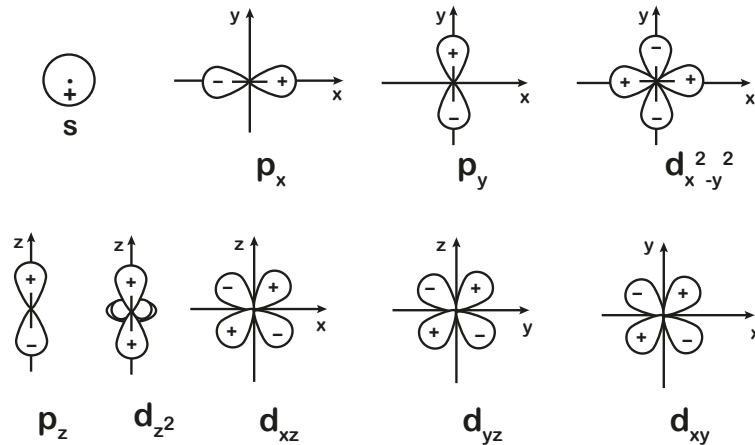
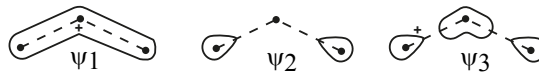


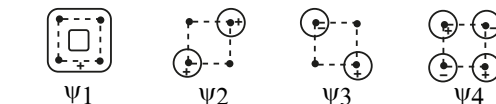
Figura 4.7 Orbitales atómicos de metales de transición participando en el enlace de complejos π .

La **Figura 4.7** muestra los orbitales atómicos de un átomo correspondiente a un metal de transición y la **Figura 4.8** muestra los orbitales moleculares de los ligantes más importantes en la Química Organometálica:

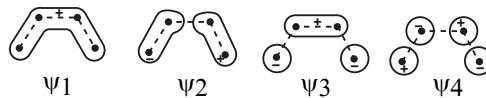
π -alilo



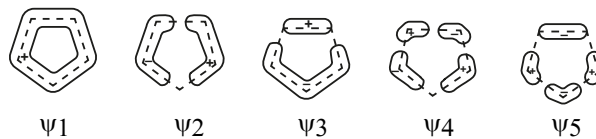
ciclobutadieno



butadieno



ciclopentadienilo



benceno

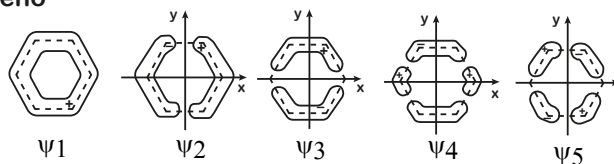


Figura 4.8 Los orbitales de los ligantes orgánicos en complejos π .

Los orbitales π del ligante pueden combinarse con los orbitales del metal ns , np y d_{z^2} para formar enlaces metal-carbono de simetría σ . Cuando los dos lóbulos de los orbitales del átomo metálico (p_x , p_y , d_{xz} y d_{yz}) traslapan dos lóbulos de las Ψ_2 y Ψ_3 del ligante, los enlaces formados son de simetría π . La superposición de cuatro lóbulos de los orbitales del átomo metálico ($d_{x^2-y^2}$ y d_{xy}) con los orbitales del ligante que tengan dos planos nodales, (tales como Ψ_3 para alilo, Ψ_4 y Ψ_5 para los otros ligantes) permite la formación de enlaces δ .

El átomo metálico es colocado en el centro del sistema coordinado y los ligantes insaturados están colocados sobre el eje z , en el plano paralelo al plano xy . La **Tabla 4.3** resume esta discusión enlistando los enlaces de algunos ligantes representativos en la Química Organometálica (ver **Figuras 4.7** y **4.8**).

Tabla 4.3 Combinación de los orbitales atómicos metálicos con los orbitales moleculares del ligante.

Orbitales atómicos metálicos			
Ligando π (#)	Enlace σ	Enlace π	Enlace δ
alilo (3)	Ψ_1	Ψ_2	
ciclobutadieno (4)	Ψ_1	Ψ_2 Ψ_3	
butadieno (4)	Ψ_1	Ψ_2 Ψ_3	
ciclopentadienilo (5)	Ψ_1	Ψ_2 Ψ_3	Ψ_4
pentadienilo (5)	Ψ_1	Ψ_2 Ψ_3	Ψ_4
benceno (6)	Ψ_1	Ψ_2 Ψ_3	Ψ_4

(#) Número de electrones con que contribuye el ligante entre paréntesis.

Considerando el número de electrones necesarios para alcanzar una configuración de gas noble de cada metal (ver **Tabla 4.2**) y considerando el número de electrones con que contribuyen los ligantes orgánicos insaturados (ver **Tabla 4.3**) vemos que la combinación de ligantes atenderá la regla de los 18 electrones para dar compuestos estables.

Como ejemplo, vemos que el cromo necesita de 12 electrones para alcanzar la configuración electrónica análoga al kriptón, la cual puede alcanzarse a partir de dos moléculas de benceno, mismas que contribuyen cada una con seis electrones para formar el dibencenocromo $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (**Figura 4.1.e**); o a partir de una molécula de benceno y tres ligantes de monóxido de carbono para formar $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (ver **sección 4.6.6**). Podrían esperarse otros productos como $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$, etc., pero nunca han sido aislados).

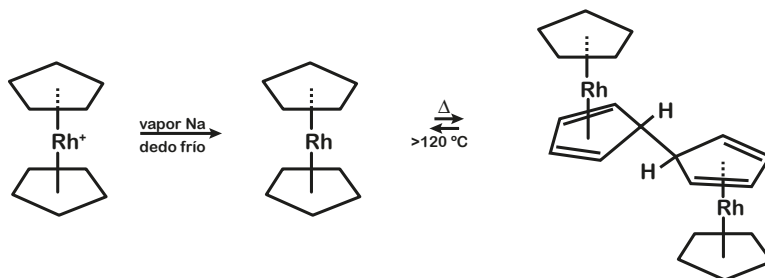
El hierro necesita diez electrones, los cuales pueden ser obtenidos de dos grupos ciclopentadienilo o pentadienilo, cada uno de ellos contribuyendo con cinco electrones para dar el ferroceno $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (**Figura 4.1.d**) o el ferroceno abierto $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ (ver **sección 4.6.5**). Se muestran otros ejemplos en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4 Formación de configuraciones de 18 electrones en algunos compuestos organometálicos.

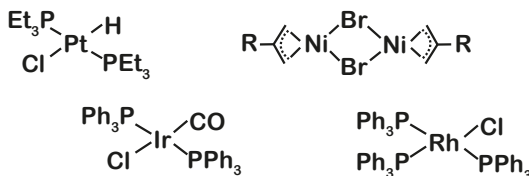
Compuesto organometálico	Metal	Número de valencia electrones del metal	Contribución del ligante*	Balance de electrones
$[\eta^6-(C_6H_5CH_3)_2W]$	W	6	6 + 6	18
$[\eta^5-(C_5H_5)Mn(CO)_3]$	Mn	7	5 + 6	18
$[\eta^5-(C_5H_5)Fe(CO)_2Me]$	Fe	8	5 + 4 + 1	18
$[\eta^4-(C_4H_4)_2IrCl]$	Ir	9	4 + 4 + 1	18
$[\eta^3-(C_3H_5)_2NiCl_2]$	Ni	10	3 + 3 + 1 + 1	18

*Ver clasificación de ligantes en la **Sección 4.3**.

Excepciones a la regla de los 18 electrones se observan para algunos compuestos como el $[\eta^5-(C_5H_5)_2TiCl_2]$ $[4+(2 \times 5)+2]$ electrones], el cual contiene únicamente 16 electrones en su capa de valencia. Otros ejemplos son el cobaltoceno, $[Co(\eta^5-C_5H_5)_2]$ (ver **sección 4.6.5**) y el rodoceno, $[(\eta^5-C_5H_5)_2Rh]$, ambos de 19 electrones. Estos compuestos son fácilmente transformados en las especies correspondientes que satisfacen la regla de los 18 electrones.

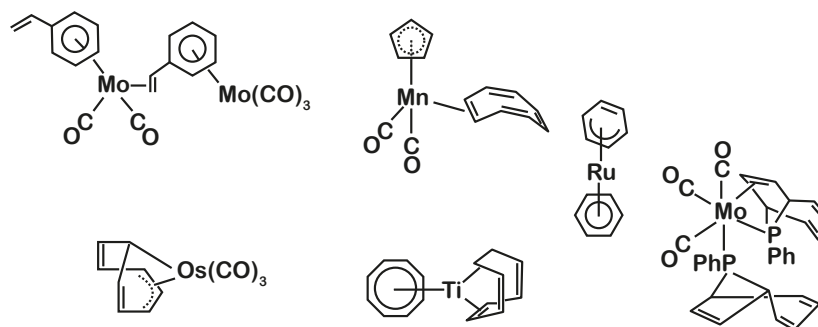


Hay gran variedad de excepciones a la regla de los 18 electrones en la química de los sistemas d^8 , tales como Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(II), Rh(I) e Ir(I).



El determinar las estructuras de complejos con ligantes π con base en la regla de los 18 electrones es sencillo cuando los ligantes orgánicos utilizan todos sus electrones π disponibles para enlazarse al átomo del metal de transición o cuando el número de electrones π donados por los polienos cíclicos es igual al número de átomos de carbono en el anillo.

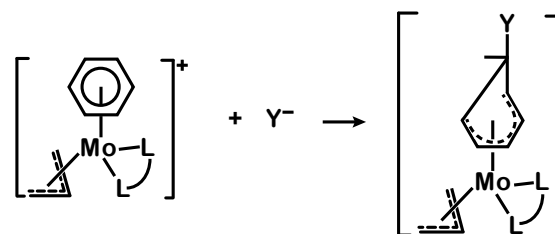
De hecho, ésta es la tendencia dominante, por ejemplo, el ciclobutadieno contribuye con cuatro electrones; el ciclopentadienilo, con cinco electrones; el benceno, con seis electrones, etc. Sin embargo, se conocen muchos ejemplos en los cuales el ligante con varios electrones π no utiliza todos ellos en el enlace con el metal.



En otros casos, algunos átomos de carbono del ligante pueden cambiar su hibridación de sp^2 , en la cual ellos pueden contribuir con un electrón cada uno al enlace metal-ligante, a sp^3 en el cual hay un átomo de carbono saturado tetraédrico, sin electrones π . Los átomos de carbono hibridados sp^3 son empujados fuera del sistema conjugado plano y no participan en el enlace metal-ligante (ver reacción en la **sección 4.6.5**).

Esto sucede cuando el metal necesita un número menor de electrones que el ofrecido por el ligante y, como resultado, varios ligantes de muchos electrones pueden presentar varias estructuras en los complejos formados con los metales de transición.

El ciclooctatetraeno, conocido como COT, es un ligante que rara vez utiliza sus ocho electrones, excepto con los metales de transición que necesitan de muchos electrones para alcanzar su configuración de gas noble (metales del lado izquierdo de la Tabla Periódica).



El ciclopentadieno, C_5H_6 , puede actuar como un donador de 4 y 2 electrones, y el grupo ciclopentadienilo, C_5H_5 , derivado de este último tiene aún más posibilidades (ver **Figura 4.9**). Todas estas especies han sido identificadas en complejos de metales de transición.

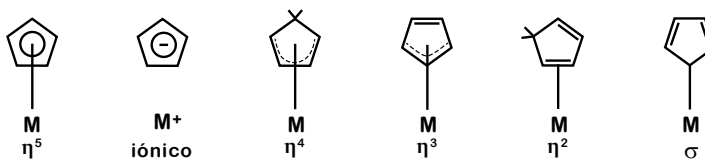


Figura 4.9 Posibilidades de enlace de los grupos ciclopentadieno y ciclopentadienilo con los metales.

De manera similar, el benceno y sus derivados sustituidos pueden actuar como ligantes de seis, cuatro o dos electrones, o como grupo fenilo σ -enlazado (**Figura 4.10**).

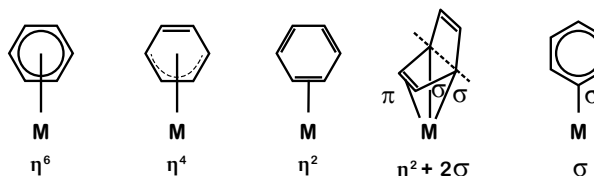


Figura 4.10 Posibilidades de enlace del benceno con los metales.

Semejantes posibilidades se conocen para anillos de siete (**Figura 4.11**) y de ocho miembros (**Figura 4.12**).

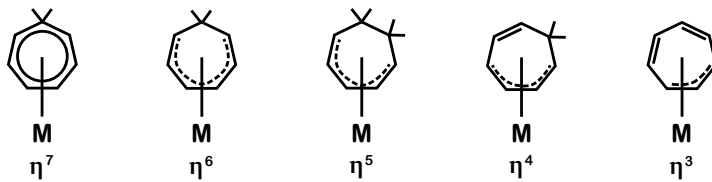


Figura 4.11 Posibilidades de enlace de los grupos cicloheptatrieno y cicloheptatrienilo a los metales.

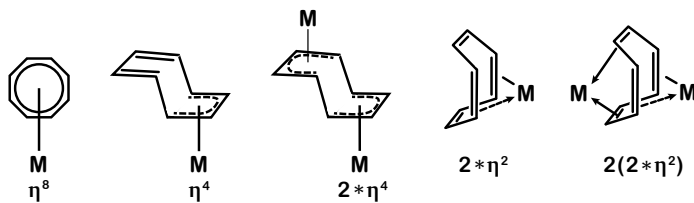


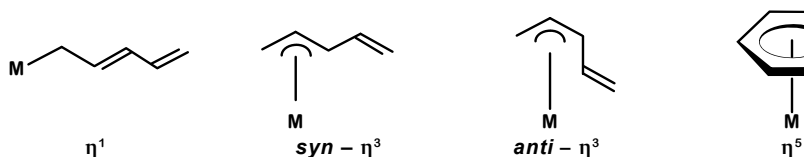
Figura 4.12 Posibilidades de enlace del ciclooctatetraeno a los metales.

Las monoolefinas, en las cuales el metal forma dos enlaces equivalentes con los dos átomos de carbono, se denominan *ligantes dihapto* (η^2); el grupo alilo es trihapto (η^3); el ciclobutadieno es tetrahapto (η^4), etcétera.

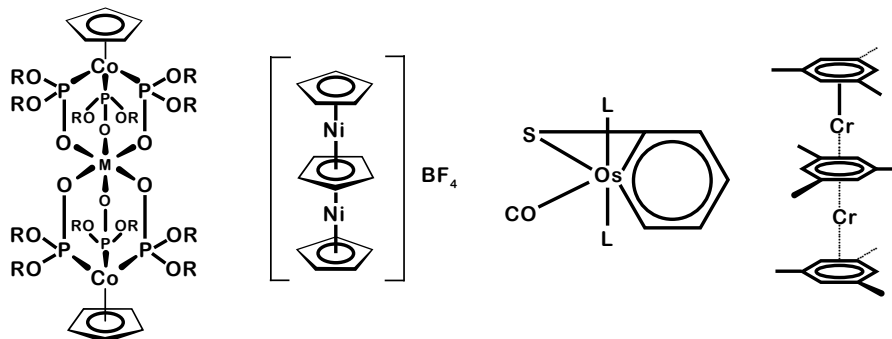
La diversidad estructural de los compuestos organometálicos derivados de ciclopolienos se ve además favorecida por las capacidades de enlace tan variadas. Un ejemplo es el ligante pentahapto-ciclopentadienilo, el cual puede formar estructuras paralelas o dobladas cuando los dos grupos η^5 -C₅H₅ están unidos al átomo metálico, o puede también formar estructuras conocidas como de capa triple (triple-decker) y también pueden unirse al átomo metálico como unidades η^1 y η^5 simultáneamente.



En estas últimas estructuras observamos, sin embargo, que el ligante ciclopentadienilo no presenta comúnmente capacidad para enlazarse de manera trihapto, lo cual hace en contadas ocasiones, contrastando con la química de su análogo acíclico, el pentadienilo, quien ha mostrado mayor versatilidad en su enlace al átomo metálico como unidades η^1 , η^3 y η^6 .



Las estructuras más inesperadas se presentan en la Química Organometálica cuando los ligandos orgánicos con contribución de tipo π participan en el enlace. Algunos ejemplos son:



4.5 Síntesis de compuestos

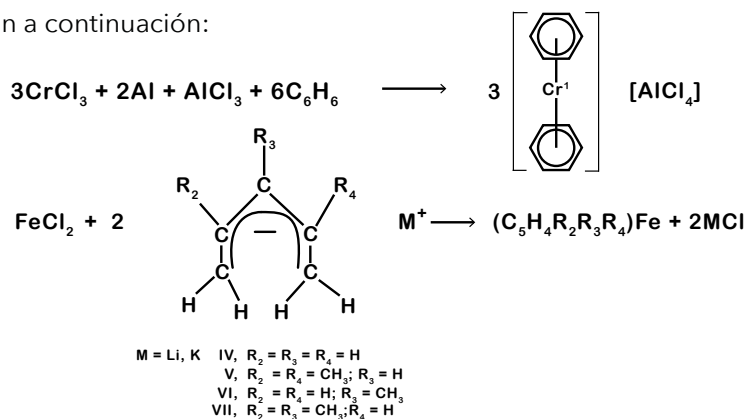
Los compuestos de partida más comunes empleados en la síntesis de organometálicos son los haluros metálicos anhidros y otros complejos neutros como los derivados carbonilos o acetilcetonatos.

En cuanto al medio de la reacción, se llevan a cabo, por lo general, en condiciones homogéneas, con bajas temperaturas y utilizando disolventes orgánicos como éteres, hidrocarburos saturados y, en menor extensión, disolventes de mayor polaridad.

Los métodos preparativos son muy variados, algunos muestran ser de gran generalidad y son los que se mencionarán como ejemplo de métodos de síntesis para la obtención de compuestos característicos en Química Organometálica.

4.5.1 Métodos de síntesis a partir de una sal metálica, un agente reductor y el ligante

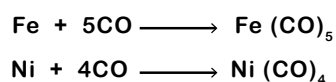
Cuando el haluro metálico está en un estado de oxidación formal más alto que en el compuesto organometálico que va a ser preparado, es necesario añadir un agente reductor a la mezcla de reacción. Éste es un principio general en la preparación de todos los complejos en "bajos estados de oxidación". Algunos ejemplos de este método se dan a continuación:



4.5.2 Métodos de síntesis a partir de un metal y del ligante

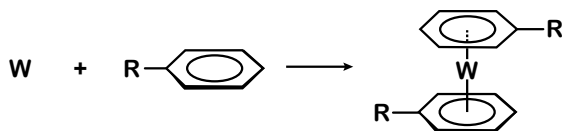
Cuando el compuesto de partida está ya en estado de oxidación formal adecuado para la formación del producto esperado, puede ocurrir la sustitución directa del ligante sin necesidad de incluir un agente reductor a la mezcla de reacción.

Como ejemplo característico de este método tenemos la síntesis de carbonilos metálicos a partir de monóxido de carbono y el metal correspondiente:



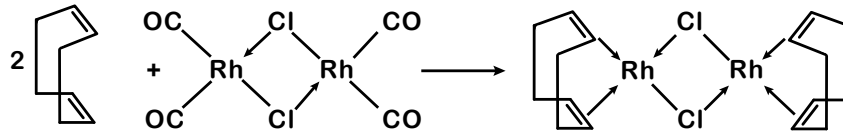
Hasta hace tiempo, este método estaba muy restringido debido a que los productos, bajo las condiciones drásticas de temperatura empleadas, resultaban térmicamente inestables. El desarrollo de una técnica conocida como síntesis por vapores metálicos ha sido, desde hace ya una década, mejorada con el uso de un dispositivo llamado *electrón gun furnace*, el cual permite alcanzar temperaturas aun mayores a 4000 °C y puede ser usada para evaporar el metal en un rango de 2 a 5 gramos por hora.

La técnica del haz de electrones fue desarrollada por Green y Cloke en 1981, consiste en usar un haz de electrones, electrostáticamente dirigido, emitidos a partir de un filamento caliente de molibdeno o de tungsteno. La muestra metálica se coloca en una pieza de cobre enfriada por agua, se calienta el metal, vaporiza y se esparce sobre las paredes del reactor, el cual se enfría a 77 °K y se co-condensa junto con el ligante elegido, el cual se encuentra en exceso y también gasificado. Este método permite preparar compuestos de metales refractarios para los cuales no se conocen otras rutas o las que se conocen son tediosas y difíciles por métodos convencionales. Un ejemplo de las ventajas de esta técnica es la síntesis del bis-toluenotungsteno en cantidad de gramos, permitiendo así explorar y desarrollar la química de este complejo.

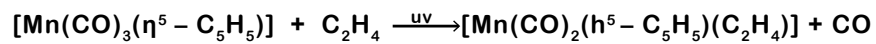
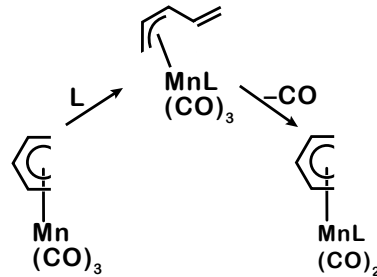


4.5.3 Métodos de síntesis de desplazamiento de ligante a partir de compuestos metálicos y del ligante

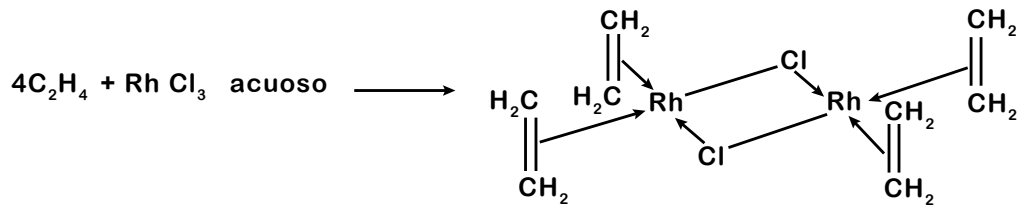
Compuestos hidrocarbonados con enlace π son formados eficientemente por desprendimiento de monóxido de carbono en presencia del ligante hidrocarbonado no saturado.



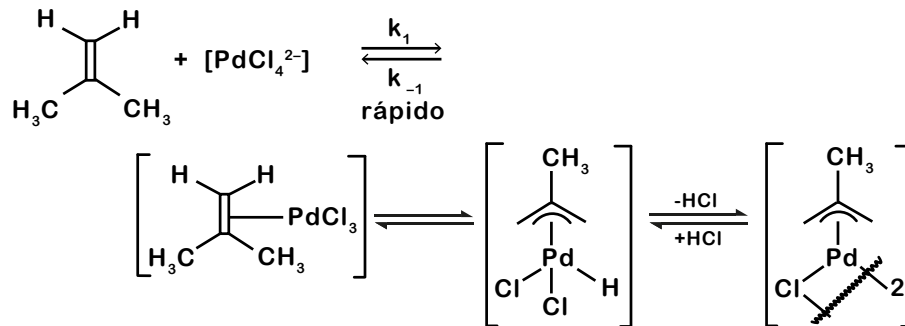
Las reacciones térmicas y fotolíticas pueden dar productos diferentes. Ambos métodos han sido empleados para adicionar y/o substituir ligantes.



Disoluciones de sales metálicas en presencia de olefinas son otro método clásico de obtener los compuestos organometálicos.

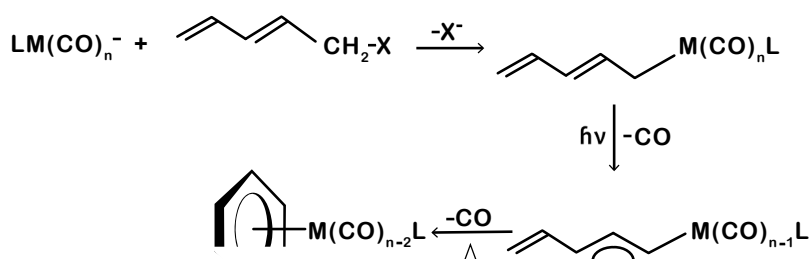


Las reacciones de alquenos con cloruro de paladio(II) proceden en mejores rendimientos, si las olefinas empleadas favorecen la formación de complejos con sustituyentes en la posición 2.



4.5.4 Métodos de síntesis empleando complejos aniónicos de metales de transición y ligantes halogenados

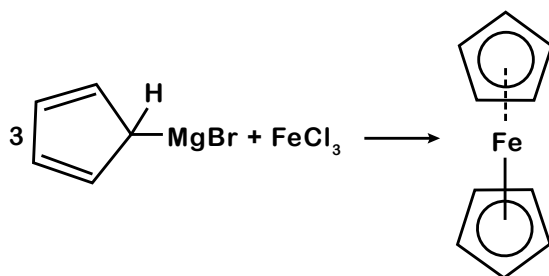
El 1-halopenta-2,4-dieno reacciona con aniones de carbonilos metálicos en forma controlada, para dar el derivado η^1 -2,4-pentadienilo, mismo que mediante rearrreglos σ - π , puede transformarse en el derivado (syn- η^3 -pentadienilo) y (η^5 -pentadienilo) por conversión fotoinducida y térmica respectivamente.



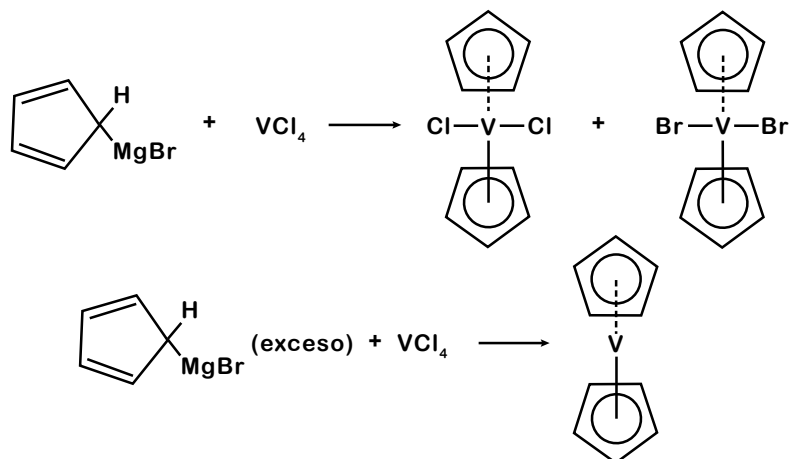
4.5.5 Métodos de síntesis empleando derivados organometálicos de los elementos de los grupos principales

Este método es uno de los más empleados en la preparación de compuestos π con ligantes como alilos, ciclopentadienilos y arenos.

La reacción con el reactivo de Grignard apropiado y un haluro metálico es un método útil en la preparación de complejos. La reacción del bromuro de ciclopentadienilmagnesio con cloruro férrico constituye el método original para la síntesis del ferroceno:



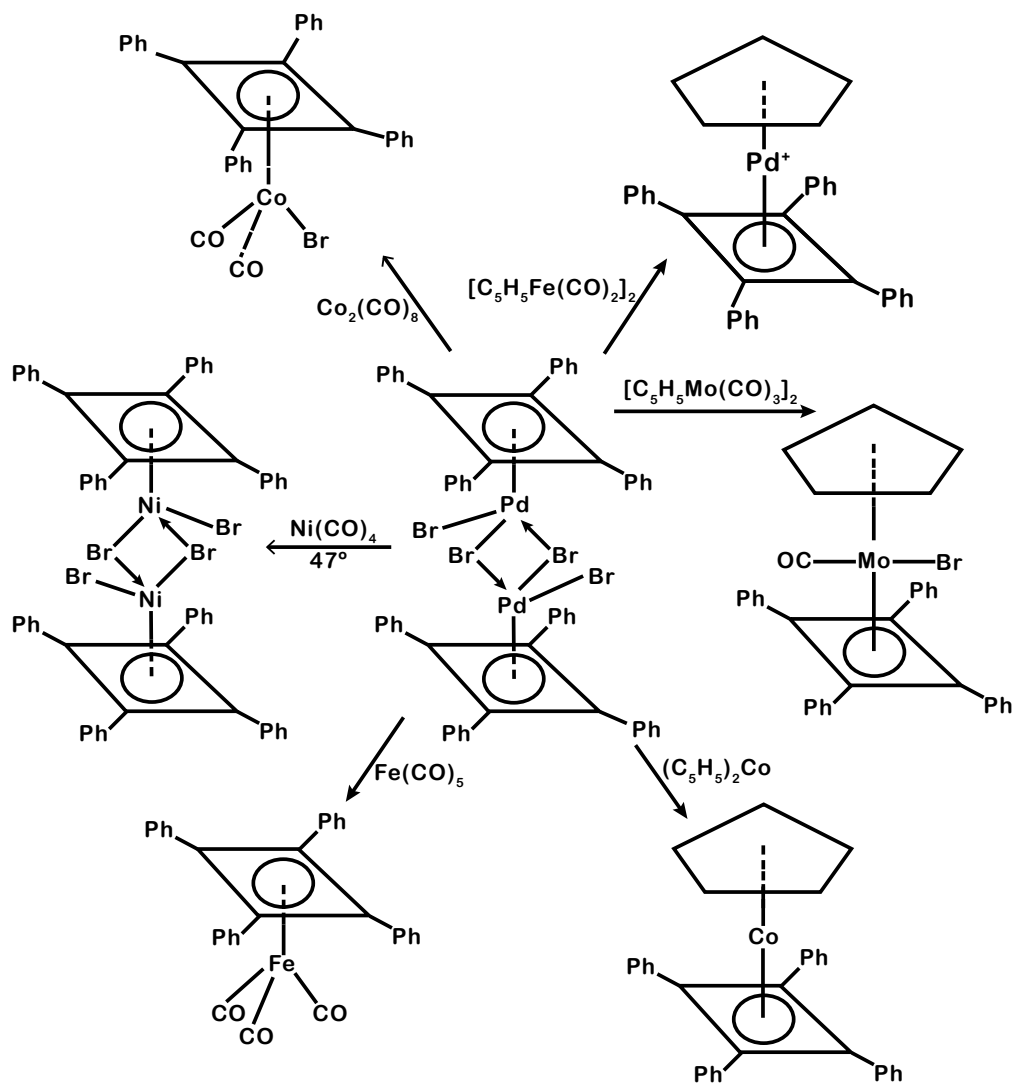
Debido a que el reactivo de Grignard actúa como un agente reductor, el estado de valencia del metal se reduce durante la formación del complejo. La cantidad del reactivo de Grignard puede influenciar el estado de valencia del metal. Una mol de cloruro de vanadio(IV) reacciona con una mol de bromuro de ciclopentadienilmagnesio para dar una mezcla de dihaluros, mientras que la misma reacción con un exceso de bromuro de ciclopentadienilmagnesio da el bisisociclopentadienilvanadio.



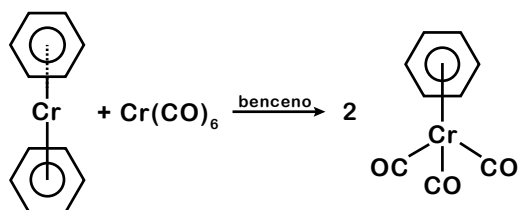
Si se observa, este método podría ser utilizado para la síntesis de complejos (bisareno-metal) con un reactivo de Grignard adecuado; sin embargo, en la experiencia del laboratorio, se ha visto que es únicamente recomendado para haluros de cromo. Lo anterior conduce al estudio de técnicas más elaboradas como la propuesta en el **punto 4.5.2**.

4.5.6 Métodos de síntesis empleando derivados organometálicos de los elementos de transición para efectuar la transferencia del ligante

Es un método bastante general para la preparación de ciclobutadienos metálicos:



Y para obtener complejos con ligantes mixtos:

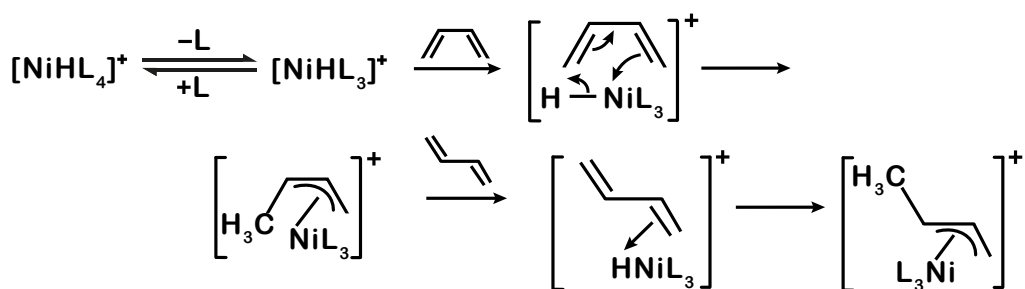


4.5.7 Reacción de hidruros metálicos con dienos

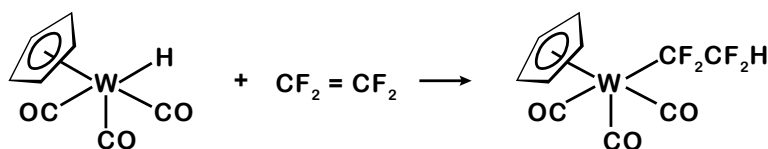
Hidruros lábiles en complejos pentacoordinados, normalmente, permiten la obtención directa de complejos η^3 -alilo.

El estudio de la adición del complejo $[\text{NiH}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4]^+$ a una gran variedad de dienos, permitió proponer, como primer paso de la reacción, la disociación de un ligante fosfito para dar una especie de 16 electrones coordinadamente insaturada, a la cual se adiciona el dieno.

El butadieno da mezcla de los productos *anti*- y *syn*- η^3 -1-metilalilo en proporción de 88:12, pudiendo por calentamiento llegar a una mezcla termodinámicamente controlada de 5:95. La preferencia del isómero *anti* se atribuye a que el hidruro $[\text{NiHL}_3]^+$ se adiciona al dieno de configuración *cis*oide, mientras que el *syn* se debe al dieno de configuración *trans*oide.



Olefinas sustituidas electronegativamente reaccionan fácil con hidruros metálicos coordinadamente saturados, en contraste con el etileno.



4.5.8 Reacciones de haluros de alilo con carbonilos metálicos

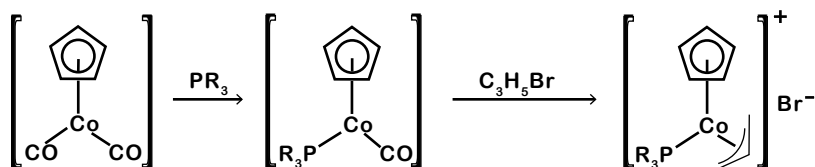
La adición de haluros de alilo a carbonilos metálicos, en especial los de hierro, es una de las rutas características para formar complejos η^3 -alílicos.

La reacción de haluros de alilo en presencia de tetracarbonilníquel da los derivados halogenados del alilníquel correspondientes, mismos que son catalizadores importantes en reacciones de olefinas.



El ciclopentadienildicarbonilcobalto reacciona fácilmente frente a haluros de alilo.

Dependiendo del disolvente y del alilo, las especies formadas son iónicas $[\text{Co}(\text{alilo})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]^+\text{X}^-$ o covalentes $[\text{Co}(\text{alilo})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{X}]$. Complejos con fosfinas sustituidas son obtenidas como se muestra a continuación:



4.6 Reacciones y estructuras

En esta sección se discutirán algunas de las reacciones y estructuras de los compuestos organometálicos de los elementos de transición. Su clasificación está basada en el tipo de ligante de acuerdo con la discusión presentada en la **sección 4.3**.

4.6.1 Compuestos con ligantes de un electrón

Como se ha podido apreciar en los capítulos anteriores, los compuestos con enlace σ metal-carbono son característicos de los elementos del grupo principal; sin embargo, y a pesar de ser significativamente menores en número con respecto a enlaces π metal-carbono, casi todos los metales de transición tienen derivados estables con enlaces σ .

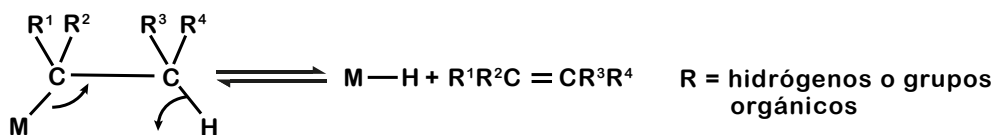
Reportes del aislamiento de complejos alquilo o arilo con metales de transición han mostrado que algunos ligantes, tales como el ciclopentadieno, el monóxido de carbono y fosfinas terciarias ayudan a estabilizar a estas especies.

La estabilidad de los derivados orgánicos de metales de transición σ enlazados, se favorece cuando algunos factores estabilizadores se presentan:

- La coordinación de ciertos ligantes a los metales de transición. En particular, ligantes que tengan la característica de ser buenos aceptores π , como CO, PR_3 o C_5H_5 ; aunque donadores como la fenantrolina (fen) y el bipyridilo (bipy) son a veces también adecuados.

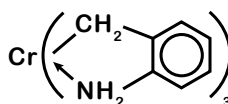
- b) Evitar la eliminación β (*vide infra*) utilizando grupos orgánicos de estructura apropiada.
- c) Protección estérica con la ayuda de sustituyentes voluminosos.
- d) Formación de anillos por quelatos.

Los grupos alquilo σ enlazados a metales de transición tienden a eliminar olefinas al migrar un átomo de hidrógeno de la posición β al metal, para formar el correspondiente hidruro, esta migración es conocida como *eliminación β* .



Esta reacción es reversible y el proceso contrario consiste en la inserción de un alqueno en un enlace M-H (ver la **sección 4.5.7**), siendo una ruta, a nivel industrial, para la obtención de algunos alquilos metálicos, como por ejemplo los trialquilos de aluminio.

Grupos orgánicos como $-\text{CH}_2\text{SiR}_3$, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{CH}_2\text{CMe}_3$, etc., carecen de un hidrógeno β , por lo que forman estables derivados σ en comparación con otros grupos alquilo. Estos grupos además presentan un factor estérico considerable y, de hecho, derivados homolépticos MR_n se han obtenido con este tipo de sustituyentes en los ligantes.



La formación de anillos favorece la estabilidad de los σ -derivados y grupos orgánicos σ enlazados.

Los compuestos con ligantes aceptores π , donde normalmente $n = 1$ y 2 , son generalmente heterolépticos, del tipo L_mMR_n (ver **Tabla 4.5**).

Tabla 4.5 Compuestos organometálicos de metales de transición con enlace σ .

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
CrRCl ₂ (THF) R = Me, Et, Pr ⁿ , Bu' CrRCl ₂ (base) _n CrPh(acac) ₂	MnPh ₂ PCy ₃	FeR ₂ (bipy) R = Me, Et, Pr ⁿ	CoEt(bipy) ₂ [CoR ₂ (bipy) ₂][AlR ₄] R = Me, Et CoMe(PPH ₃) ₃ CoMe(dppe) ₂	NiR ₂ (bipy) R = Me, Et, Pr ⁿ , Bu' NiR ₂ (PR' ₃) ₂ R = Me, Et PR' ₃ = PEt, PBu, 1/2dppe	CuMe CuR(PR') _n R = Me, Et, Pr ⁿ , Bu' PR' ₃ = PPh ₂ , PPh ₂ Me, PPh ₂ Me, Pet, PBu, PCy. (CuR) ₂ (dppe) CuR(bipy)
		FeEt(acac)(PPh ₃) ₃ FeMe(acac) ₂ (PPhMe ₂)	CoR ₂ (acac)(PR' ₃) ₂ R = Me, Et, Pr ⁿ , Bu' PR' ₃ = PPhMe ₂ , PPh ₂ Me PEt ₃ , PBu ₃ , PCy ₃ CoMe ₃ (PR ₃) ₂	NiR(acac)(PR' ₃) ₂ R = Me, Et, Ph PR' ₃ = PPH ₃ , PPh ₂ , Et, PCy ₃	
					Pt
					PdR ₂ L ₂ PtR ₂ (PPh) ₄
					R = Me, Et, Pr ⁿ L = PEt ₂ , PPh ₂ , Me, PPhMe ₂ 1/2dppe

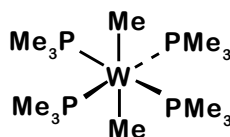
El grupo R puede ser alifático, aromático, olefínico (σ -vinilo, σ -alilo), acilo ($-\text{CO}-\text{R}$), perfluorinados o perclorinados (CF_3 , C_3F_7 , C_6F_5 , C_6Cl_5 , etc.) o un grupo alquinilo $-\text{C}=\text{C}-\text{R}$ (en acetiluros), siendo los más favorables aquellos que no sufran la eliminación β .

El carácter electronegativo del grupo orgánico aumenta la estabilidad de los compuestos σ enlazados. Por ello, los compuestos aromáticos y los polihalogenados dan especies más estables.

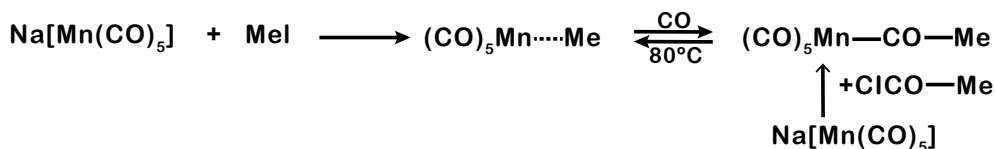
La síntesis de estos derivados σ es semejante a la de los compuestos organometálicos del grupo principal y, en general, pueden utilizarse casi todos los métodos descritos en la **sección 4.5**.

Como ejemplo de estos compuestos tenemos:

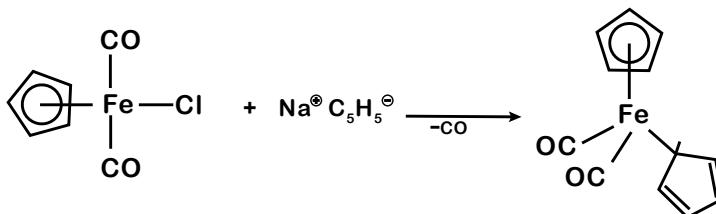
La reacción WCl_6 con metil-litio o trimetilaluminio da el compuesto $[\text{WMe}_6]$, el cual es explosivo. El aducto formado con la trimetilfosfina, WMe_6PMe_3 , descompone lentamente para dar el complejo $\text{trans-WMe}_2\cdot 4\text{PMe}_3$.



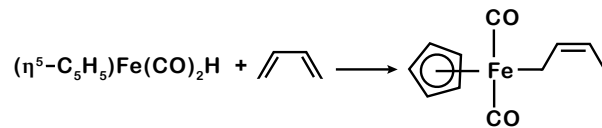
Para el grupo 7, los derivados pentacarbonilalquilo son típicos. La sal de sodio del anión $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ forma en presencia de ioduro de metilo el derivado σ $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3]$. Este compuesto absorbe monóxido de carbono reversiblemente, formando un derivado acetilo.



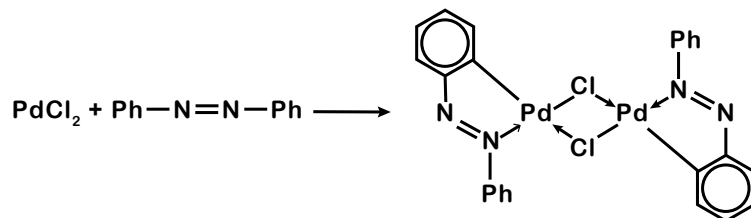
El complejo $[\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\sigma-\text{C}_5\text{H}_5)]$ se prepara a partir del correspondiente haluro y el ciclopentadienuro de sodio:



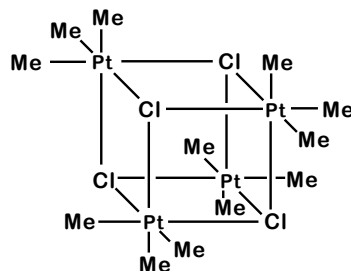
La adición de un hidruro metálico a una olefina da compuestos con enlace σ .



El paladio forma enlaces σ en derivados σ -orto-sustituidos a partir de la orto-metalación o ciclometalación. Un ejemplo es la reacción entre cloruro de paladio(II) y el azobenceno:



Una estructura cúbica se observa para complejos tetraméricos de platino $(\text{Me}_3\text{PtX})_4$ (X = Cl, I, etc.) preparados a partir de cloruro de platino(II) y reactivos de Grignard.



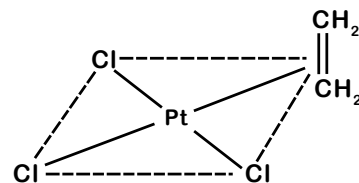
El complejo trimetiloro ha sido preparado a partir de bromuro de oro(III) y metil-litio, estabilizándose esta estructura por acomplejamiento con aminas o fosfinas terciarias, para dar $\text{Me}_3\text{Au.L}$.

4.6.2 Compuestos con ligantes de dos electrones

Los metales de transición tienen la capacidad de formar complejos con olefinas en las cuales el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ contribuye con dos electrones al metal.

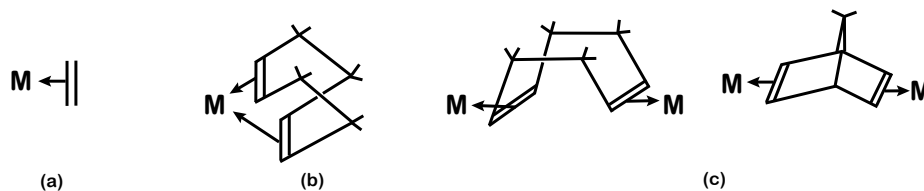
El primer compuesto de este tipo fue un complejo de platino con etileno $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparado en 1827 por Zeise, siendo propuesta hasta 1951 una explicación satisfactoria del enlace metal-olefina por Dewar; en 1953, Chatt y Duncanson presentan el modelo discutido en este capítulo, en la parte correspondiente al enlace metal-carbono (**sección 4.4**).

El estudio de difracción de rayos x obtenido en 1954 muestra a la olefina situada perpendicularmente al plano formado por el átomo de platino y átomos de cloro.



Las monoolefinas y las poliolefinas forman complejos con casi todos los metales de transición. Su estabilidad varía de acuerdo con la naturaleza del metal y de la olefina, así como de los sustituyentes en los átomos de carbono olefínicos.

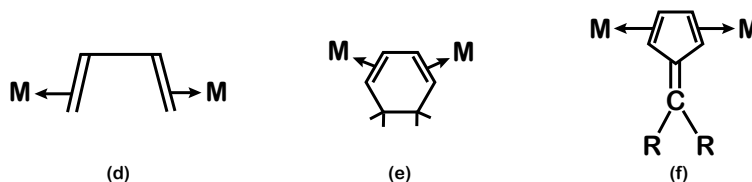
Las monoolefinas ocupan un sitio de coordinación, actuando como ligantes monodentados (a); mientras que las poliolefinas pueden actuar como donadores independientes cuando sus enlaces C=C son aislados o no conjugados, pudiendo presentarse dos casos:



(b) Poliolefina con dos dobles enlaces aislados y actuando como ligante bidentado.

(c) Poliolefina con grupos C=C aislados, actuando como ligante doblemente monodentado.

En algunos casos, las olefinas conjugadas, como butadieno (d), ciclohexadieno (e) o fulvenos (f), presentan sus grupos C=C actuando independientemente al coordinarse:



Las moléculas que contienen varios enlaces C=C, como el ciclooctatetraeno, pueden formar un puente doble bidentado.

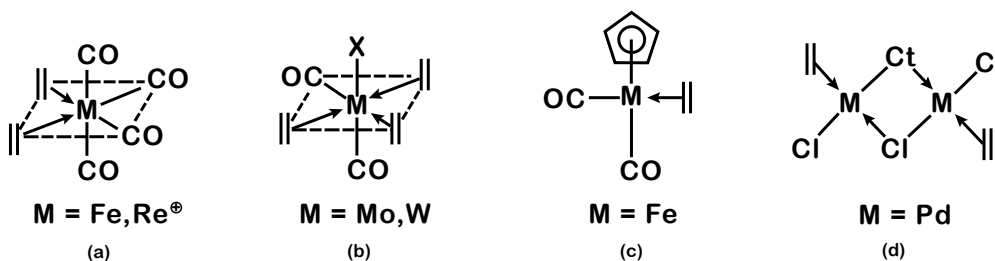


Olefinas monodentadas

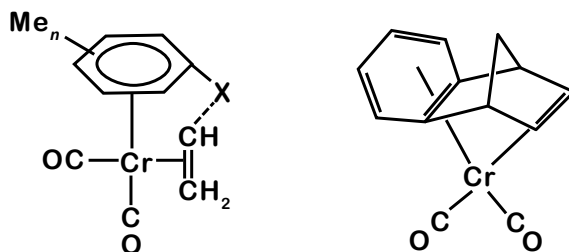
Los complejos conteniendo sólo monoolefinas son muy raros.

Complejos con etileno han sido preparados para $M(C_2H_4)_n$ cuando $M = Co$ ($n = 1$ y 2); $M = Ni, Pd, Cu$ ($n = 1, 2$ y 3) y Au ($n = 1$) mediante la técnica de síntesis por vaporización de metales, siendo detectados los complejos en matrices a baja temperatura.

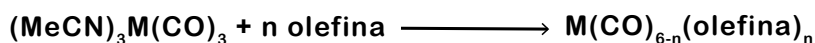
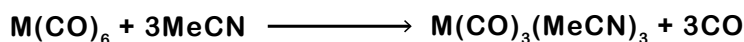
Las olefinas se caracterizan por estar acompañadas de diversos ligantes, como complejos con carbonilos metálicos (a, b) con ciclopentadienilos y carbonilos metálicos (c), con haluros metálicos (d), etcétera.



En la triada del cromo, molibdeno y tungsteno, vemos que hay relativamente pocos complejos con alquenos, sobre todo para el metal más ligero, siendo en la mayoría de los casos el enlace η^2 -alqueno parte de un ligante quelato.



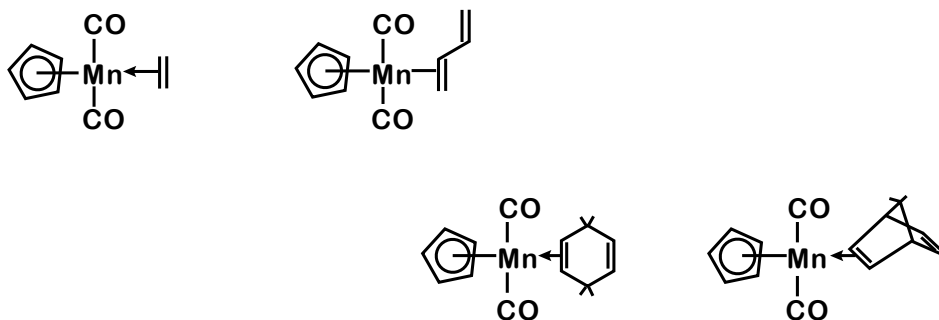
Un método común de síntesis para estos metales es utilizando al acetonitrilo como ligante lábil.



Cuando $[Mo(CO)_6]$ es calentado en presencia de acrilonitrilo $CH_2=CHCN$, se forman los complejos $[Mo(CO)_4(CH_2=CHCN)_2]$ y $mer-[Mo(CO)_3(CH_2=CHCN)_3]$, cuya evidencia espectroscópica sugiere que la molécula del alqueno está coordinada al metal a través del par libre del átomo de nitrógeno en el primer caso y, en el segundo, a través del doble enlace.

Para el tungsteno, la reacción de $[W(CO)_5(MeCN)]$ en exceso de acrilonitrilo da $[W(CO)_5(CH_2=CHCN)]$, el cual se enlaza a través del nitrógeno y, sin embargo, el tratamiento de $[W(CO)_3(CN)_3]$ con el mismo ligante da el derivado $[W(CO)_3(CH_2=CHCN)_3]$ con un enlace η^2 -alqueno-tungsteno.

Reacciones fotoquímicas del $[C_5H_5Mn(CO)_3]$ con etileno, butadieno, 1,3-ciclohexadieno y norbornadieno dieron complejos en los cuales los dienos actúan ligante monodentados.



Olefinas bidentadas

El 1,5-ciclooctadieno es una olefina de uso común en organometálica, otros ligantes bidentados son el 1,4-ciclohexadieno, norbornadieno, etc.

La **Figura 4.13** ilustra estos tipos de complejos con ligantes bidentados.

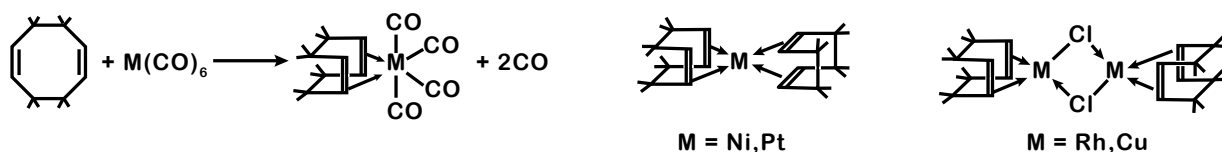
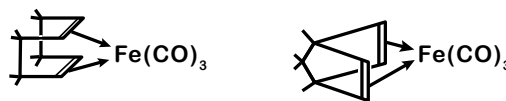


Figura 4.13 Diolefinas no conjugadas que actúan como ligantes bidentados en complejos metálicos.

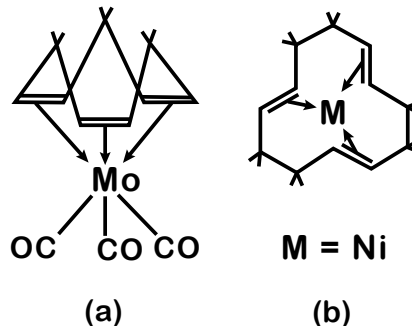
En ocasiones, diolefinas no conjugadas sufren isomerización en presencia de metales de transición para dar especies conjugadas (donadores de cuatro electrones).

Sin embargo, el 1,5-ciclooctadieno reacciona con el $[Fe(CO)_9]$ para dar el complejo con la diolefina en forma bidentada.



Olefinas tridentadas

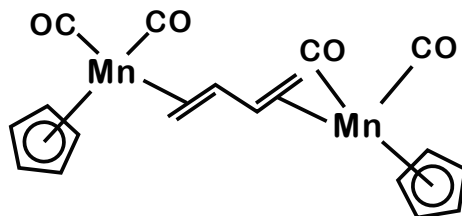
Triolefinas no conjugadas, pueden actuar como ligandos tridentados, tales como el *cis*-, *cis*-ciclononatrieno al reaccionar con $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ para dar $[\text{Mo}(\text{C}_9\text{H}_{12})(\text{CO})_3]$ con la estructura mostrada en (a).



La reducción de acetilacetato de níquel con $\text{Et}_2\text{Al-OEt}$ en presencia del 1,5,9-*trans*-, *trans*-, *trans*-ciclododecatrieno origina la formación de (b), en la cual el átomo de Ni está coordinadamente insaturado y acepta fácilmente un par de electrones.

Olefinas puenteadas

Las diolefinas y poliolefinas pueden enlazarse en forma puenteadas requiriendo de dobles enlaces no conjugados. El butadieno, el 1,3-ciclohexadieno, el norbornadieno y el 1,5-ciclooctadieno forman, aparte de los complejos monodentados, los puenteados bimetalícos como:



El ciclooctatetraeno reacciona fotoquímicamente con el $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) para dar el complejo:



El complejo de níquel antes mencionado (ver **sección 4.6.2**) reacciona frente a ciclooctatetraeno para dar el polímero $[\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_8)]_n$ con puentes dobles del ciclooctatetraeno bidentado.

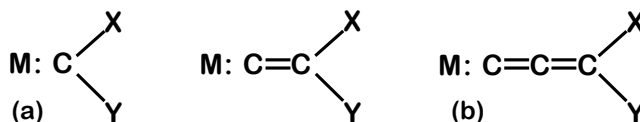


Complejos metal-carbeno

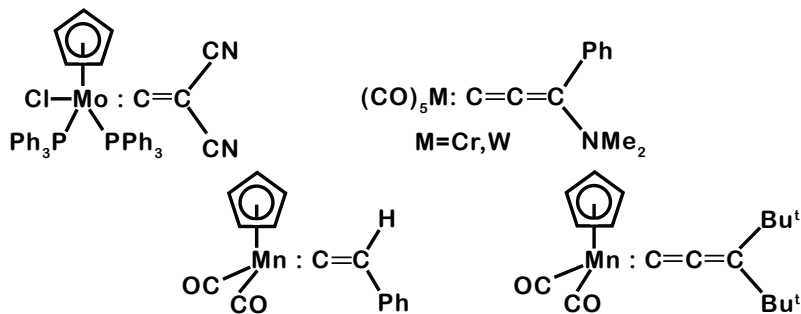
Los carbonos divalentes: CR_2 , no pueden ser aislados en reacciones orgánicas y han sido postulados como intermediarios en síntesis. Estas especies, como se comentó al inicio del capítulo, pueden ser estabilizadas al coordinarse con un metal de transición a través de un orbital hibridado sp^2 con un par de electrones disponibles para la

donación y con un orbital vacío p_z disponible para la retrodonación. Los carbenos actúan como ligantes monohapto, donadores de dos electrones.

Se conocen complejos en los cuales el ligante, que es un polieno, está unido al metal a través del átomo del carbeno terminal.



En (a) X y Y pueden ser iguales o diferentes (H, R, OR, NR_2 , SR) y en (b), frecuentemente, son iguales $X = Y = \text{CN}$ (complejos dicianovinilidenos).

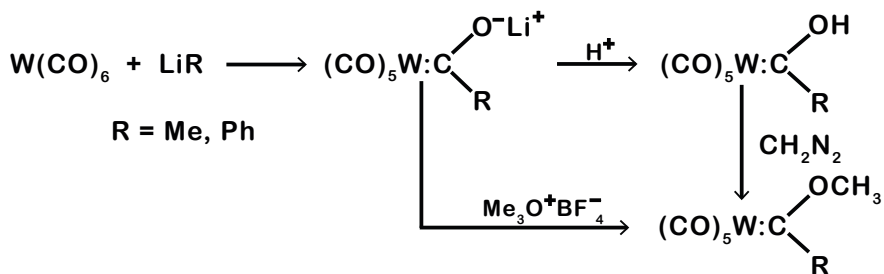


Metales como Ti, Zr, Hf, V, Os, Cu, Ag y Au carecen aún de representante en la Química Organometálica de los carbenos.

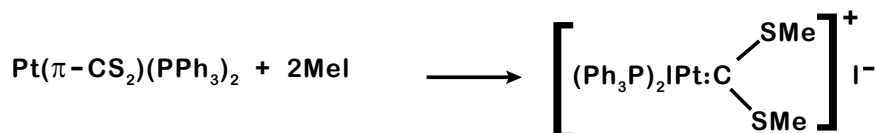
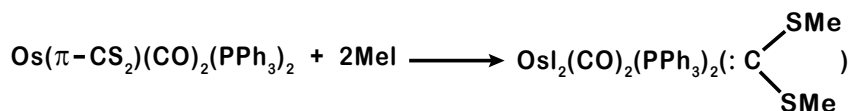
El número de compuestos con más de un ligante carbeno en su estructura es escaso y estos complejos comúnmente son neutros.

Son raros los ejemplos de especies catiónicas y aniónicas.

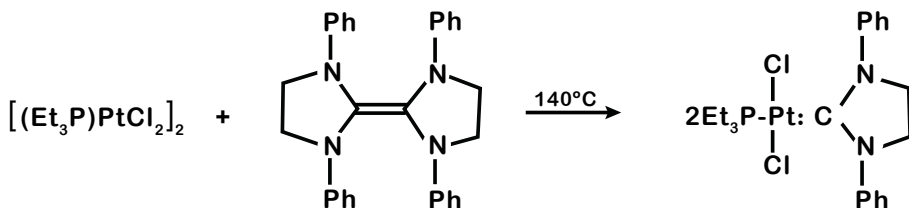
El primer complejo metal-carbeno fue preparado al tratar $\text{W}(\text{CO})_6$ con reactivos organolitados, seguido de una protonación y luego una reacción con diazometano. Una ruta alternativa de obtención es a partir del reactivo organolitado y entonces alquilar con tetrafluoroborato de trialquilonio.



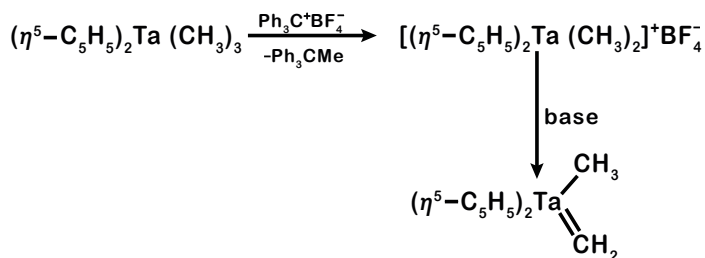
El disulfuro de carbono coordinado puede convertirse en un ligante carbeno por ataque electrofílico con haluros de alquilo.



Otro método clásico de obtención de carbenos es el uso de olefinas ricas en electrones.

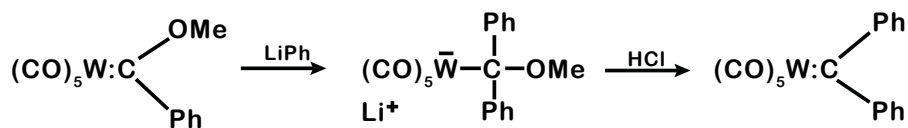


Complejos con carbenos no sustituidos se han preparado para niobio y tántalo por abstracción de un hidruro.



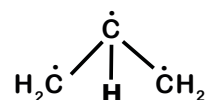
Los ligantes carbeno trigonal-plano son mejores donadores σ y débiles aceptores π comparados con el CO.

Reacciones de adición, sustitución, rearrreglos, etc., pueden llevarse a cabo en el ligante carbeno sin que ocurra ruptura de su enlace con el metal. La conversión de fenilmetoxicarbeno en un ligante difenilcarbeno se obtuvo para el complejo de tungsteno:



4.6.3 Compuestos con ligantes de tres electrones

El ligante representativo es el grupo alilo enlazado en forma trihapto al metal. Este ligante de tres electrones consiste en una cadena de tres átomos hibridados sp^2 , teniendo cada uno un electrón disponible para la formación del enlace metal-ligante.



El grupo alilo puede presentarse como un grupo aislado o como fragmento de una cadena o anillo (π -enilo).

En la **Figura 4.14** se ilustran compuestos alílicos homolépticos (a, b, c) y complejos mixtos que incluyen al sistema alílico (d-k).

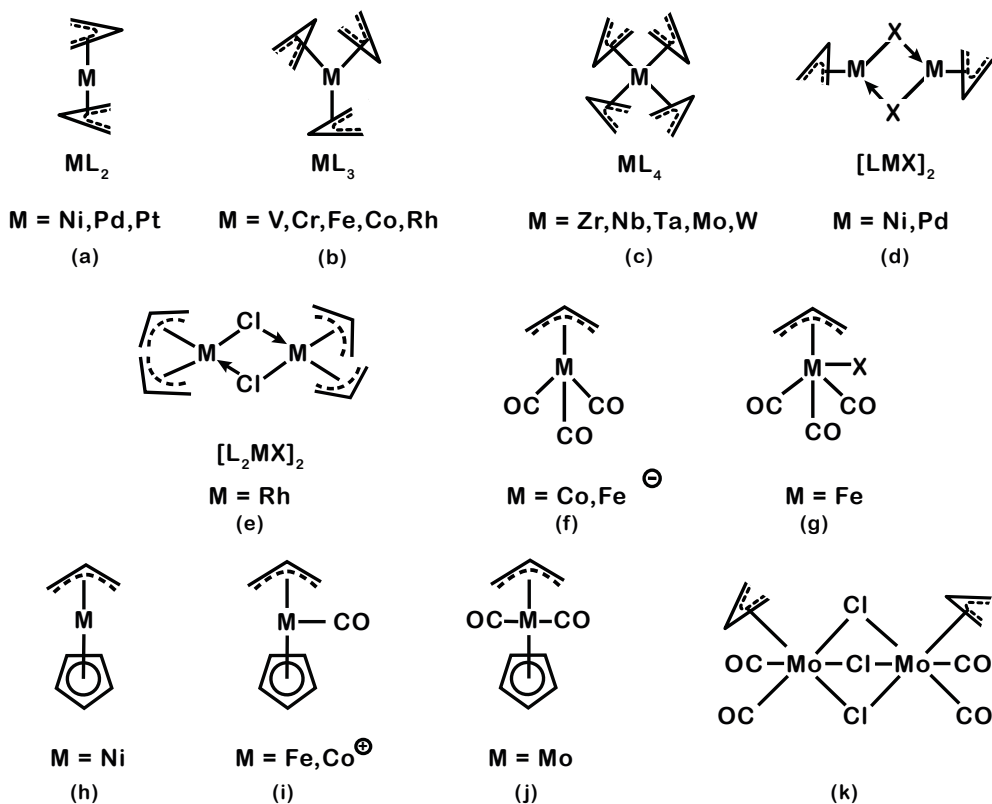
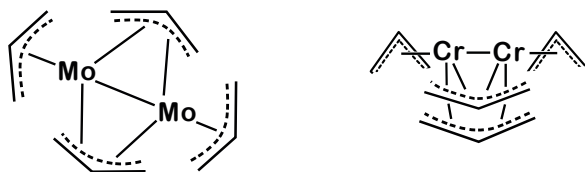


Figura 4.14 Tipos estructurales de complejos η^3 -alílicos.

Los ligantes alílicos puenteados existen para complejos de paladio y en tetraalilos de dicromo y dimolibdeno.

Para estos últimos se han encontrado en cada caso dos derivados homolépticos $[M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_n]$ ($M = \text{Cr}$ y $n = 3$; $M = \text{Mo}$ y $n = 4$) y los ya mencionados $[M_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ ($M = \text{Cr, Mo}$), todos extremadamente sensibles al aire y a la humedad.



El complejo $[\text{Cr}(\eta^3\text{-alilo})_3]$ sufre la transformación a la especie dimérica $[\text{Cr}_2(\eta^3\text{-alilo})_4]$ inducida vía térmica o fotoquímica. Ambas especies diméricas fueron determinadas por estudios cristalográficos de rayos x, los cuales mostraron que cada metal cuenta con un grupo alilo terminal y dos grupos alilo puenteados que apoyan el enlace metal-metal, el cual es de 197 pm para el compuesto de Cr y de 218.3 pm para el de Mo.

En el caso del metal más pesado de esta triada, se ha reportado únicamente la existencia de la especie homoléptica $[\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})_4]$.

Otros grupos que actúan como ligantes π -alilo son el η^3 -bencilo, η^3 -cicloheptatrienilo, η^3 -cicloheptadienilo, η^3 -ciclohexenilo, η^3 -ciclopentenilo y, rara vez, el η^3 -ciclopentadienilo. Algunos ejemplos se observan en la **Figura 4.15**.

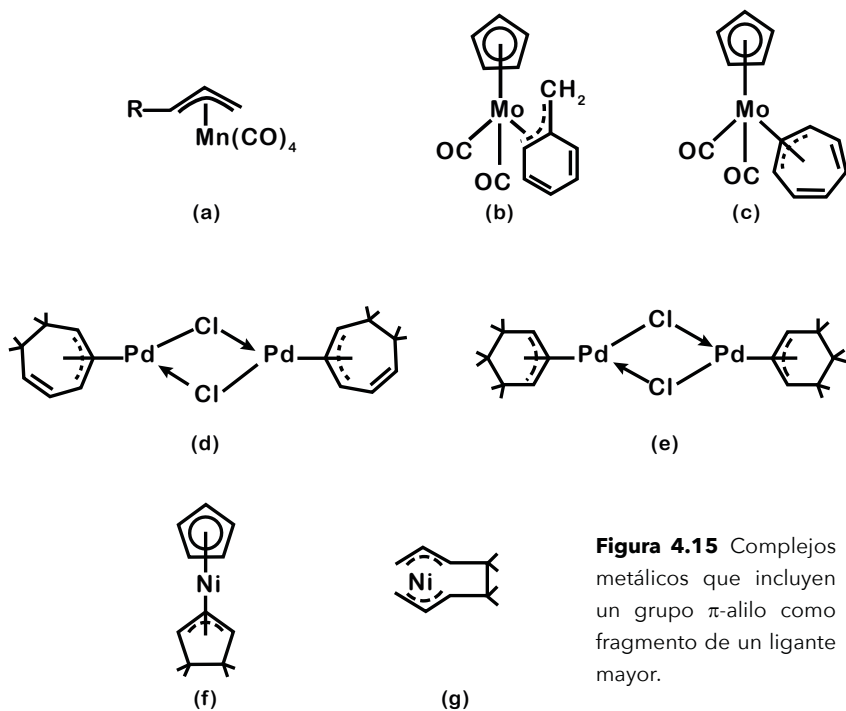
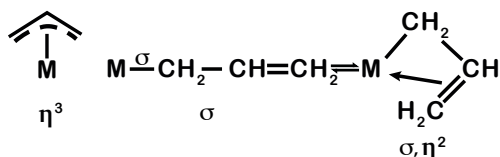


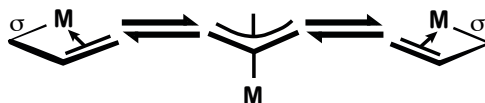
Figura 4.15 Complejos metálicos que incluyen un grupo π -alilo como fragmento de un ligante mayor.

Los ligantes η^3 -alílicos pueden enlazarse además como ligantes σ -alilo o como ligantes σ - η^2 -alilo.

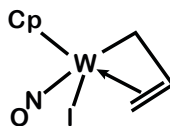


Debe asignarse con cuidado estas estructuras alílicas, ya que la regla de los 18 electrones puede ayudar a discriminar entre σ y η^3 -alilo, pero el tercer tipo (σ, η^2) puede ser identificado únicamente mediante la determinación de su estructura.

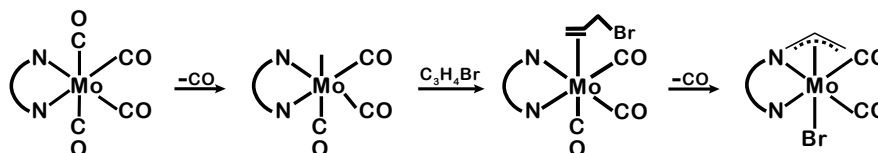
El grupo η^3 -alilo se une simétricamente, por lo que el plano del grupo es perpendicular al enlace metal-alilo. Los complejos σ, η^2 -alilo son fluxionales, alternando la posición del metal de un lado al otro del plano, teniendo como intermediario en este proceso al sistema η^3 -alílico mencionado.



Un ejemplo de este tipo de estructura se presenta en el complejo:

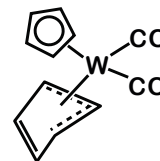


Compuestos mixtos con ligantes alílicos han sido estudiados, observándose en la cinética de la reacción de $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{fen})]$ y el bromuro de alilo el mecanismo propuesto a continuación:

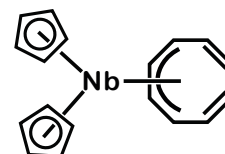


Primeramente, la pérdida de un grupo carbonilo, luego la adición del doble enlace del alilo y, finalmente, el rearrreglo del grupo alilo para romper la asimetría electrónica, dando un tipo de enlace trihapto.

Un ejemplo raro de un anillo ciclopentadienilo adoptando una forma de enlace trihapto en lugar de pentahapto, evitando así una configuración de 20 electrones para el complejo, se presenta al hacer reaccionar $[\text{WCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ con amalgama de sodio en presencia de monóxido de carbono (165 atm) para dar el complejo $[\text{W}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, en donde el anillo $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ está torcido.

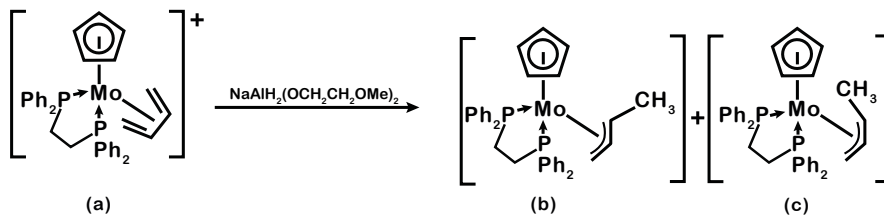


El niobio forma un complejo con ligantes mixtos del tipo $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_7)]$, en el cual el grupo ciclooctatrienilo se enlaza en forma trihapto, satisfaciendo la regla de los 18 electrones.



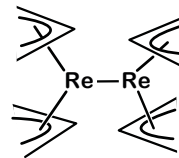
El ataque nucleofílico a dienos coordinados es un método muy conocido para la obtención de complejos η^3 -alílicos.

La reducción del catión (a) da la mezcla de los isómeros 1-metilalilo syn (b) y anti (c).

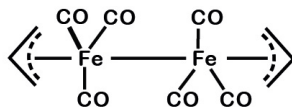


El complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ no tiene alilos puenteados, a diferencia de los compuestos $[\text{M}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) mencionados anteriormente.

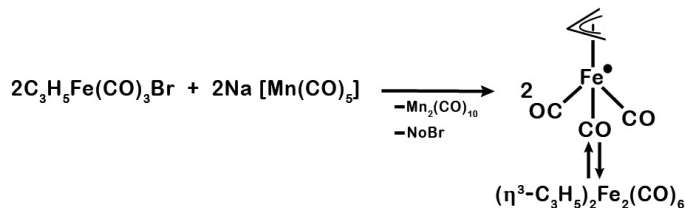
Derivados π -alilo para la triada Fe, Ru y Os son abundantes, sobre todo para el primero.



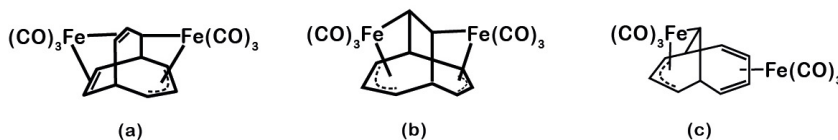
El $\text{Fe}(\text{CO})$ en presencia de haluros de alilo da lugar a los compuestos $[\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{halógeno}$). Se ha observado que cuando $\text{X} = \text{I}$, éste se elimina por cromatografía en columna para dar el dímero:



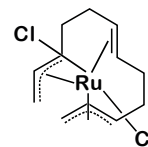
Mismo que puede obtenerse mediante la reacción abajo descrita:



Las estructuras de compuestos alílicos quelatos son comunes para el caso de Fe. Por ejemplo, los compuestos (a), (b) y (c) son formados a partir del bulvaleno.



Burbejando butadieno a través de una solución de tricloruro de rutenio(III) en 2-metoxietanol a 90 °C, se obtuvieron unos cristales café-amarillo del complejo $[\text{RuCl}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ cuyo estudio cristalográfico de rayos x mostró ser el dicloro (dodeca-2,6,10-trieno-1,12-diil) rutenio(IV) con un ligante formado por la ciclotrimerización del butadieno y coordinado al Ru por un doble enlace y dos grupos π -alilo.

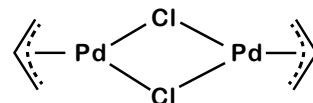


Como puede observarse, éste es otro ejemplo de compuestos inesperados e interesantes que ofrece la química de los complejos π .

Gran cantidad de trabajo se ha hecho alrededor de la química del sistema alílico y el níquel, debido a su importancia en catálisis, como ya se mencionó anteriormente (ver **sección 4.5.8**).

La reacción de ciclotrimerización del butadieno para dar el ciclododecatrino permitió estudios mecanísticos muy minuciosos en donde el complejo bis(η^3 -alil) níquel juega un papel imprescindible.

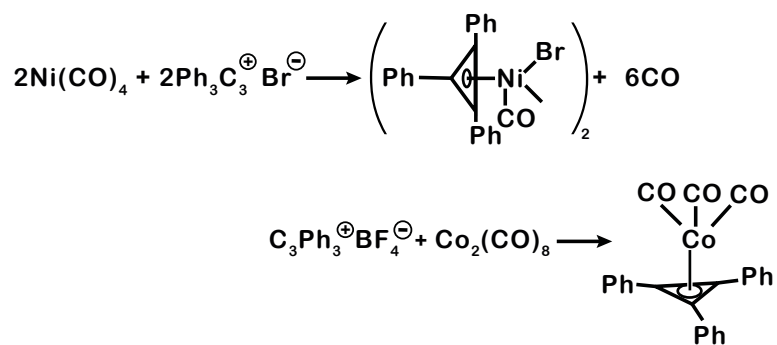
El cloruro de paladio(II) forma el dímero alílico $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ a partir de cloruro de alilo en ácido acético o con el alcohol alílico.



En donde el metal tiene una geometría cuadrada plana y es una especie de 18 electrones. Un gran número de complejos η^3 -alilpaladio(II) son conocidos, debido a la facilidad de preparación y a que al igual que el níquel tienen un papel importante en catálisis.

El anillo ciclopropenilo de tres miembros e insaturado puede actuar como un ligante de tres electrones.

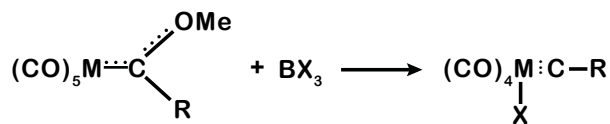
El uso de sales trialquil(aril)ciclopropeno, $\text{C}_3\text{R}_3^+\text{X}^-$ y carbonilos metálicos permiten la formación de estas especies:



Los carbinos contribuyen con tres electrones al metal $\text{M}=\text{C}-\text{R}$, permitiendo la formación del triple enlace metal-carbono.

Los complejos con carbinos pueden ser interpretados como resultado de un enlace σ , seguido de donación del carbono al metal y con retrodonación del metal a los orbitales π del átomo de carbono.

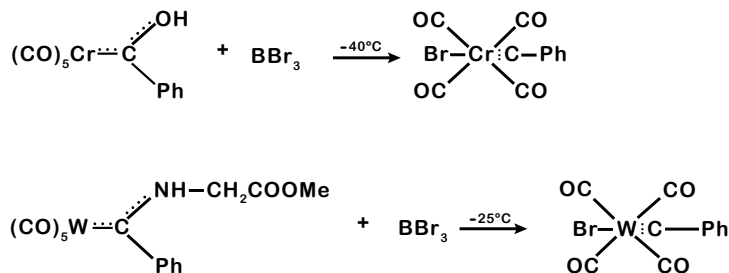
Estos compuestos fueron descubiertos en un intento de intercambiar halógenos en metoxicarbenos al reaccionar con trihaluros de boro.



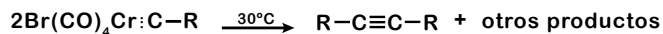
M = Cr, Mo, W
R = Me, Et, Ph
X = Cl, Br, I

El arreglo lineal de los átomos del fragmento M-C-R es el esperado para complejos de este tipo.

Esta síntesis se ha extendido a otros carbenos como:



Complejos frágiles que se descomponen térmicamente para dar acetilenos disustituídos.



4.6.4 Compuestos con ligantes de cuatro electrones

Las diolefinas pueden contribuir con cuatro electrones al metal.

Las diolefinas conjugadas pueden ser lineales (como el 1,3-butadieno y derivados) o cíclicas (como el ciclobutadieno, ciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno, fulvenos, etcétera).

Trienos y olefinas cíclicas con más de dos dobles enlaces, pero utilizando sólo un fragmento butadieno, pueden también participar en el enlace tetrahapto (como el 1,3,5-cicloheptatrieno o el ciclooctatetraeno).

Los cuatro átomos de carbono híbridos sp^2 del fragmento butadieno deberán ser coplanares.

Algunos de los ligantes de cuatro electrones más importantes, se ilustran en la **Figura 4.16**.

En el grupo trimetilenmetilo, los cuatro átomos de carbono sp^2 están en un arreglo ramificado (h).

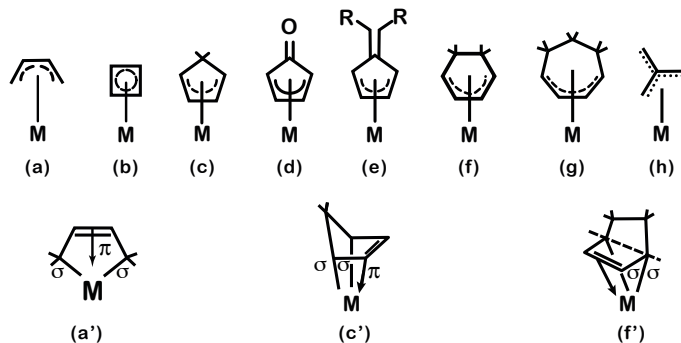
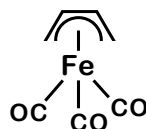


Figura 4.16 Ligantes típicos de cuatro electrones y su unión al átomo metálico.

Un método alternativo de enlace, implica el enlace, η^2 -olefina-metal y dos enlaces σ metal-carbono (a', c' y f').

Para el caso del butadieno, para el ciclopentadieno (d') y para el ciclohexadieno (f'), la no equivalencia de los tres tipos de enlace C-C involucrados en la coordinación es el argumento principal para pensar en estos tipos de enlace alternativos. Sin embargo, en todos los casos se reconoce una contribución η^4 - del ligante.

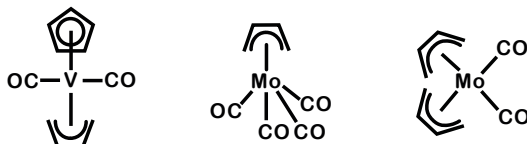
El primer complejo de un metal de transición con el butadieno fue preparado en 1930 mediante la reacción de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y butadieno, obteniéndose unos cristales amarillos de punto de fusión bajo (19°C). Sin embargo, la naturaleza de su enlace no fue apreciada sino hasta 30 años después.



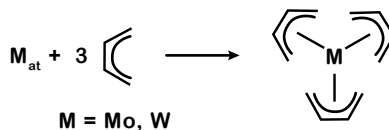
El ligante butadieno es plano, sugiriendo que los pares de electrones π están deslocalizados a través del esqueleto de cuatro átomos de carbono. Este compuesto es el más sencillo de un gran número de complejos de este tipo.

El vanadio forma un complejo con butadieno bajo acción fotoquímica del ciclopentadieniltetracarbonilvanadio [$\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_4$], sustituyendo dos grupos carbonilos para dar [$\text{V}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_4\text{O}_6)$].

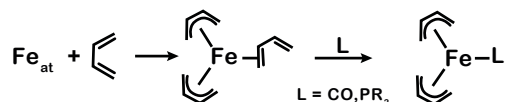
El hexacarbonilmolibdeno reacciona de manera similar para formar [$\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$] y [$\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2$].



Los complejos tris(η^4 -butadieno) de Mo y W han sido preparados mediante la síntesis de vapores metálicos:

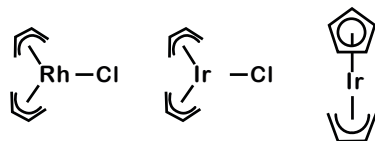


El complejo análogo de Fe es muy inestable, no pudiendo aislarse, pero se convierte fácilmente en el derivado estable bis(butadieno) en presencia de un aceptor π .



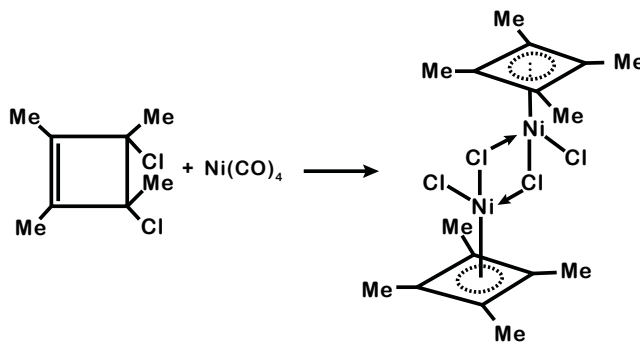
La reacción del tricloruro de rodio(III) con butadieno da el compuesto $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2]$; el análogo de iridio se prepara a partir de la sal Na_2IrCl_4 con butadieno.

El compuesto $[\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ se obtuvo mediante la reacción de $[\text{IrCl}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ con TiC_5H_5 :



En 1956, Longuet-Higgins y Orgel predijeron que el sistema inestable ciclobutadieno se estabilizaría por formación de complejos con un metal de transición. Tres años después, Criegee aisló el primer complejo de π -ciclobutadieno como un polvo rojo-violeta en donde el grupo C_4Me_4 es casi plano y los enlaces anulares C-C tienen toda la misma magnitud.

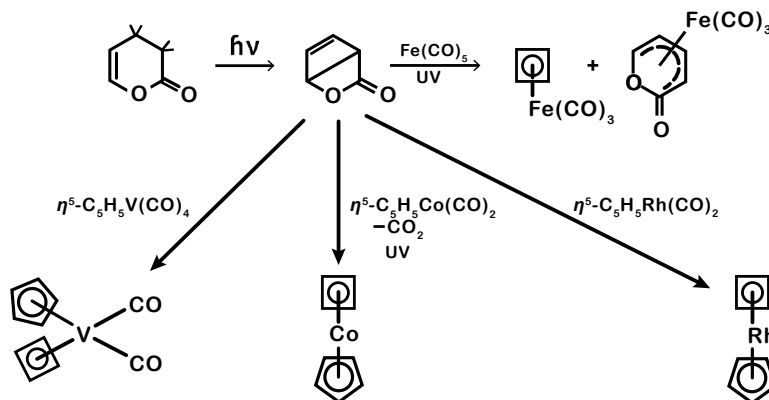
El complejo de π -ciclobutadieno no sustituido, presentado en la introducción de este capítulo (**sección 4.1**) fue preparado más tarde por un método análogo al usado para el complejo de Ni.



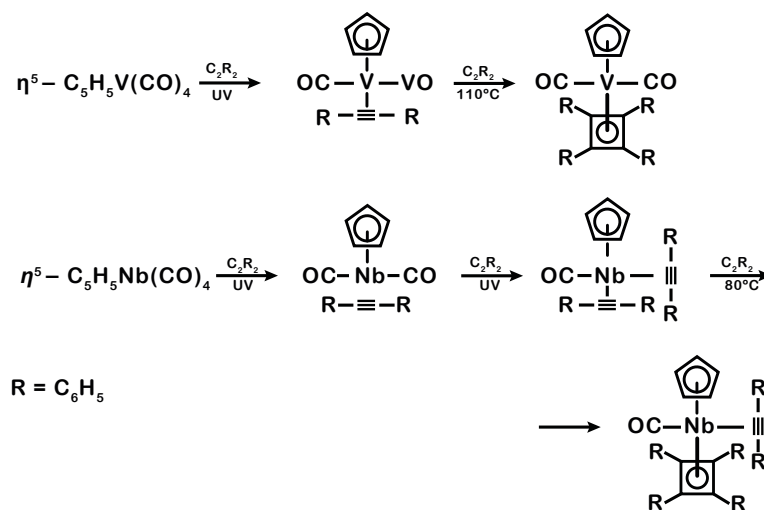
La síntesis de estos compuestos, como puede observarse, consiste en la formación simultánea del ligante ciclobutadieno y del complejo que lo estabilizará.

Los precursores son comúnmente compuestos con un anillo de cuatro miembros (como el 1,2-diclorociclobuteno, foto- α -pirona, etc.) y de acetilenos.

La transformación fotoquímica de la α -pirona, seguida de la coordinación a un metal y pérdida de monóxido de carbono, conduce a la formación de diversos complejos.



El vanadio y el niobio forman complejos con el tetrafenilciclobutadieno a partir de difenilacetileno:



El carácter aromático de este anillo cíclico se refleja en las reacciones llevadas a cabo con $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$ en la **Figura 4.17**.

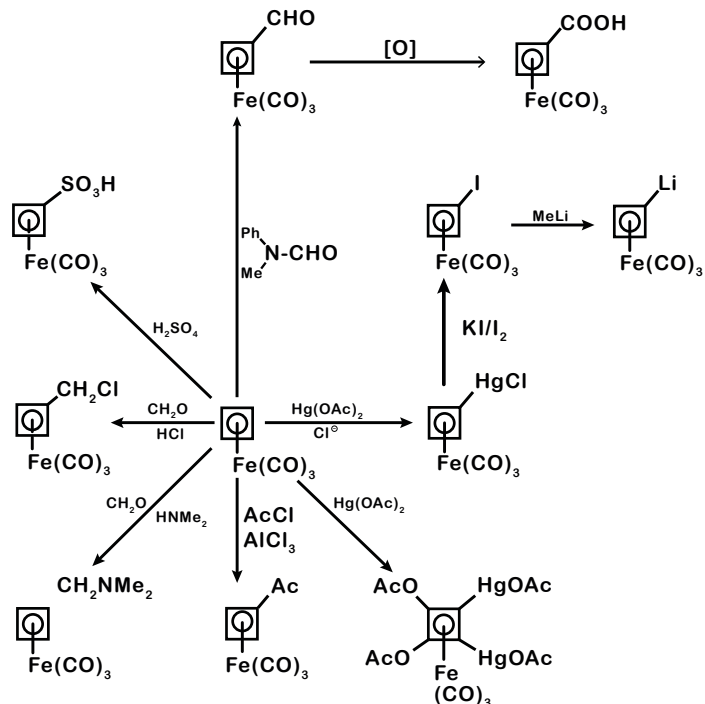
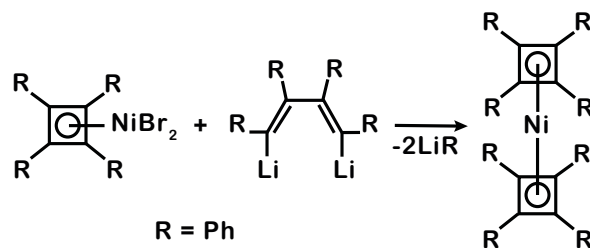


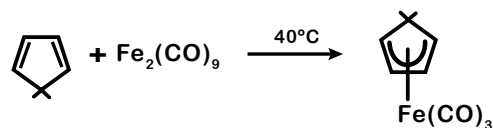
Figura 4.17 Reacciones de sustitución aromática del complejo $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$ y sus derivados.

La oxidación de $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ con Fe^{3+} , Ce^{4+} o Ag^+ genera la liberación de ciclobutadieno, mismo que es atrapado con varios compuestos orgánicos. Este método ha sido explotado para la preparación de compuestos poco usuales y no accesibles por otros métodos.

El bis (tetrafenilciclobutadieno)níquel se obtuvo a partir de $(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)\text{NiBr}_2$ y dilittotetrafenilbutadieno.

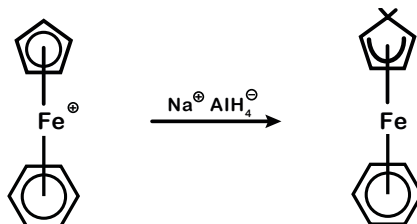


El ciclopentadieno reacciona con el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bajo condiciones suaves de reacción para dar el compuesto $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]$:



el cual calentando a $140\text{ }^\circ\text{C}$ da el conocido dímero $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$, por lo que se propone como especie intermedia en la síntesis de este último.

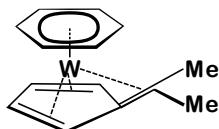
El catión $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ sufre reducción por adición de NaAlH_4 para dar la especie neutra $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, la cual es isoelectrónica con el ferroceno.



Los fulvenos pueden actuar como donadores de cuatro electrones, aunque puede ocurrir también que haya una redistribución de los electrones π para dar la formación del ligante η^5 -ciclopentadienilo.



La reacción del bisbencenotungsteno y el 6,6-dimetilfulveno en tolueno a 80°C , durante una semana, dio el derivado mixto:

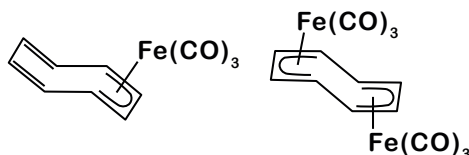


observándose el desprendimiento de los dos anillos de benceno.

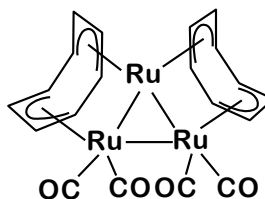
La misma reacción llevada a cabo en benceno dio lugar al complejo análogo correspondiente $[\text{W}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4=\text{C}(\text{CH}_3)_2)]$.

Como ejemplo de un gran número de poliolefinas que coordinan a metales tenemos al ciclooctatetraeno, el cual en presencia de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ da varios compuestos, dependiendo de las condiciones de reacción. El $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ presenta dos dobles enlaces actuando como un sistema conjugado, dejando el otro par de dobles enlaces libres.

El otro complejo $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, obtenido a partir de ciclooctatetraeno y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, tiene dos unidades $\text{Fe}(\text{CO})_3$ unidas a dos fragmentos butadieno.



El mismo ciclooctatetraeno en presencia de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ permite la obtención del complejo polinuclear.



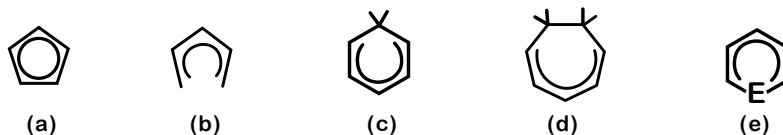
4.6.5 Compuestos con ligantes de cinco electrones

El ligante de cinco electrones más conocido es el grupo ciclopentadienilo, C_5H_5 (conocido en forma abreviada como Cp), enlazado en forma pentahapto.

El ferroceno o bisciclopentadienilhierro es el compuesto cuyo descubrimiento accidental en 1951 marcó el inicio de una nueva era en la Química Organometálica de los elementos de transición.

La fuerte tendencia de los metales a formar complejos con este ligante se demuestra por la formación de muchos metalocenos (*vide infra*), a pesar de que éstos no cumplen con la regla de los 18 electrones. Esto se debe a que el enlace M-Cp tiene una estabilidad cinética particularmente alta con respecto a la descomposición térmica y esto justifica la gran diversidad de compuestos conocidos que contienen a este ligante.

Además del ligante ciclopentadienilo (a), otros ligantes de cinco electrones conocidos son el pentadienilo (b), el ciclohexadienilo (c), el cicloheptadienilo (d) y otros como anillos de seis miembros que incluyen un heteroátomo (e) (que no contribuye con más electrones) como B, Si, P, N, etcétera.



El grupo η^5 -ciclopentadienilo solo o asociado con otros ligandos forma un sinnúmero de compuestos de gran variedad de estructuras (ver **tablas 4.6 y 4.7**, y figuras **4.18 y 4.19**). Los más comunes son los metalocenos, los cuales serán discutidos en la **sección 4.6.5**.

Los ligandos con complejos mixtos han sido también preparados, incluyendo carbonilos (ver **Tabla 4.6**), halógenos (ver **Tabla 4.7**.) y sulfuros con ciclopentadienilos metálicos y muchos otros. En estos compuestos los anillos η^5 - C_5H_5 están, por lo común, doblados en lugar de estar en planos paralelos como en el caso de los metalocenos.

Tabla 4.6. Complejos carbonilos de ciclopentadienilos metálicos.

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$	$\text{CpV}(\text{CO})_4$ $\text{CpV}(\text{CO})_3^-$ $\text{CpV}(\text{CO})_2^+$ $[\text{CpV}(\text{CO})_2]_3$ $\text{CpV}(\text{CO})_4$ $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CO})_2^+$ $\text{Cp}_2\text{V}_2(\text{CO})_5$	$\text{CpCr}(\text{CO})_4^+$ $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ $\text{CpCr}(\text{CO})_3^-$ $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2$	$\text{CpMn}(\text{CO})_3$	$\text{CpFe}(\text{CO})_3^+$ $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$ $[\text{CpFe}(\text{CO})]_4$	$\text{CpCo}(\text{CO})_2$ $\text{CpCo}(\text{CO})_3$ $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_3$ $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})_2$	$\text{CpNi}(\text{CO})_2$ $\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_3$	CpCuCO
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$	$\text{CpNb}(\text{CO})_4$ $\text{Cp}_3\text{Nb}_3(\text{CO})_4$	$\text{CpMo}(\text{CO})_4^+$ $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ $\text{CpMo}(\text{CO})_3^-$ $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$	$\text{CpTc}(\text{CO})_3$	$[\text{CpRu}(\text{CO}_2)]_2$	$[\text{CpRh}(\text{CO})_2]_3$ $\text{CpRh}(\text{CO})_3$ $\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$ $\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\text{CO})_4$		
$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CO})_2$	$\text{CpTa}(\text{CO})_4$	$\text{CpW}(\text{CO})_4^+$ $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ $\text{CpW}(\text{CO})_3^-$ $[\text{CpW}(\text{CO})_2]_2$	$\text{CpRe}(\text{CO})_3$ $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_5$	$[\text{CpOs}(\text{CO}_2)]_2$	$\text{CpIr}(\text{CO})_2$ $\text{Cp}_3\text{Ir}_3(\text{CO})_2$	$\text{CpPt}(\text{CO})_2$	

Tabla 4.7. Complejos de haluros de ciclopentadienilos metálicos.

Cp_2ScX_2 $\text{X} = \text{Cl}$ $(\text{CpScX})_2$ $\text{X} = \text{Cl}$	Cp_2TiX_2 $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$ (Cp_2TiX) $\text{X} = \text{Cl}$ CpTiX_3 $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$	Cp_2VX_2 $\text{X} = \text{Cl, Br}$ Cp_2VX $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ CpVX_3	Cp_2CrX $\text{X} = \text{I}$ CpCrX_2 $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$	CpFeX $\text{X} = \text{F}$
Cp_2YX_2 $\text{X} = \text{Cl}$ CpYX_2 $\text{X} = \text{Cl}$	Cp_2ZrX_2 $\text{X} = \text{Cl, Br}$	Cp_2NbX_3 $\text{X} = \text{Cl, Br}$ $\text{X} = \text{Cl, Br}$ Cp_2NbCl_2 Cp_2NbCl	Cp_2MoX_2 $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ CpMoX_4 $\text{X} = \text{Cl}$	$(\text{CpRhX}_2)_n$ $\text{X} = \text{Cl, Br}$
	Cp_2HfX_2 $\text{X} = \text{Cl}$	Cp_2TaX_3 $\text{X} = \text{Cl, Br}$ $\text{Cp}_4\text{Ta}_2\text{Cl}_3$	Cp_2WX_2 $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$	$(\text{CpPdX})_2$ $\text{X} = \text{Cl}$

Con excepción del oro, prácticamente todos los elementos de transición, incluyendo lantánidos y actínidos forman complejos metálicos η^5 -ciclopentadienilo.

Estos derivados son térmicamente estables, pero su estabilidad frente a la oxidación varía de metal a metal. Compuestos de 18 electrones en la capa de valencia, como MCp_2 ($\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$) y binarios como $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) son los más estables, exhibiendo todos ellos carácter aromático, demostrado en numerosas reacciones de sustitución aromática.

A continuación, en la **Figura 4.18** se ilustran algunos tipos básicos de complejos ciclopentadienilo mononucleares.

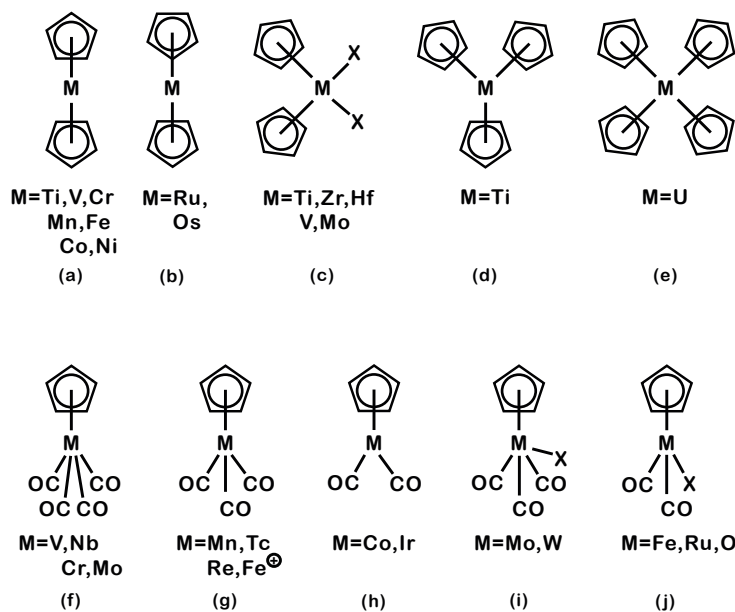


Figura 4.18 Complejos metálicos mononucleares con ligantes ciclopentadienilo.

Se conocen una gran cantidad de complejos carbonilos de ciclopentadienilo metálico. Las estructuras se observan en la **Figura 4.19**. Con muy pocas excepciones, estos compuestos obedecen la regla de los 18 electrones.

Ejemplos de compuestos binucleares con grupos carbonilo terminales se muestran en (a) y (b); binucleares con grupos carbonilo puenteados (c) y (d); trinucleares con grupos carbonilo puente (e) y con grupo carbonilo tricoordinado (f).

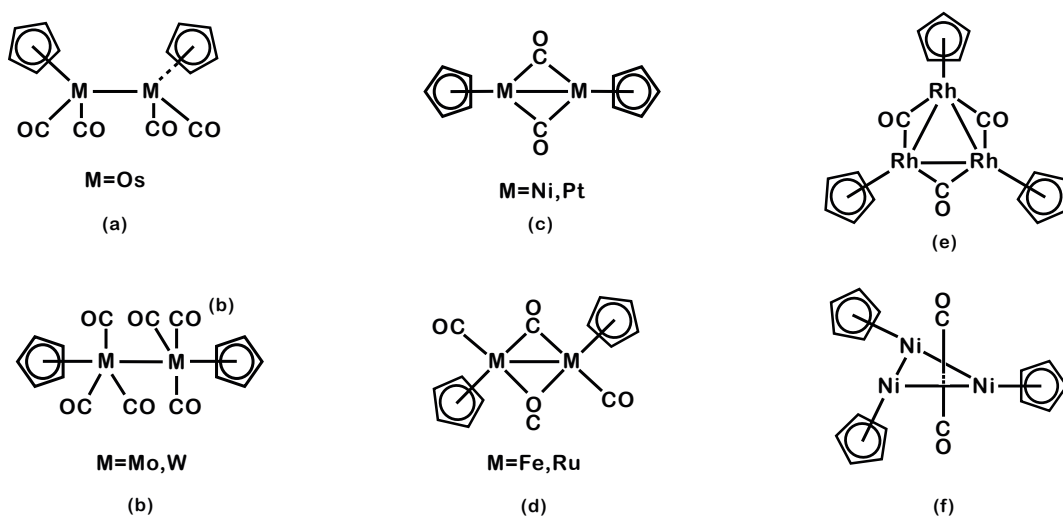


Figura 4.19 Complejos con carbonilos metálicos binucleares y polinucleares, y ligantes ciclopentadienilo.

Reacciones típicas tanto de aniones π -ciclopentadienilo carbonilo como de aniones carbonilo se ilustran en la **Figura 4.20**.

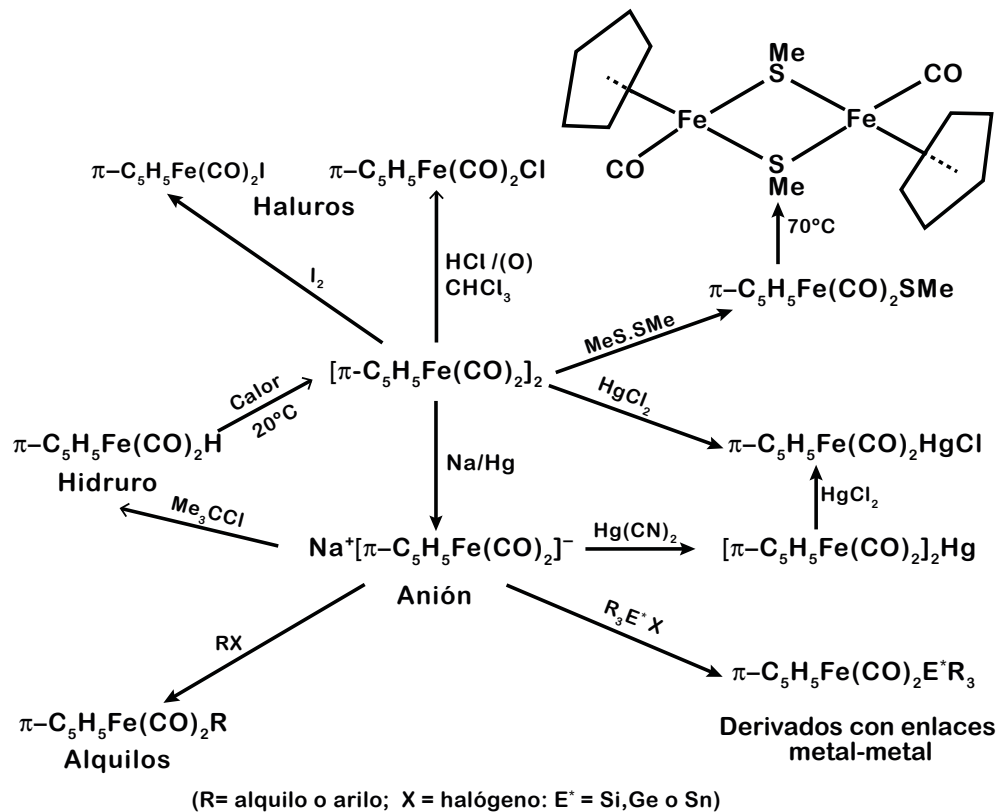
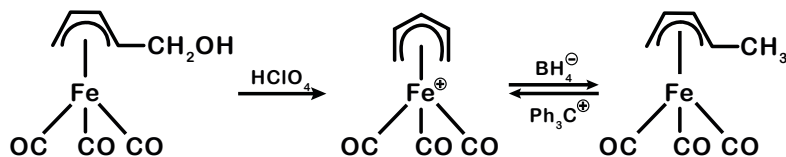
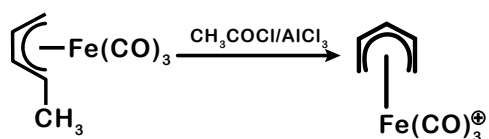


Figura 4.20 Reacciones del dímero $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$.

Derivados de butadienotricarbonilhierro son convertidos en complejo catiónicos pentadienilo, ya sea por protonación de un complejo con hidroximetilbutadieno o por la abstracción de un hidruro del complejo metilbutadieno.

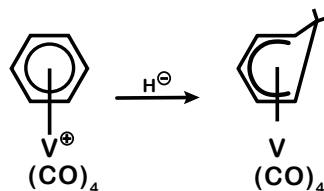


La acilación de Friedel-Crafts del metilbutadienotricarbonilhierro también conduce a un derivado pentadienilo.



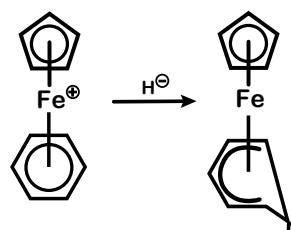
Los grupos donadores de seis electrones en complejos η^6 -arenos (descritos en 4.6.6) pueden ser reducidos con el ión hidruro para dar los ligantes de cinco electrones η^5 -ciclohexadienilos.

El complejo catiónico η^6 -bencenotetra-carbonilvanadio se reduce en presencia de borohidruro para dar el derivado η^5 -ciclohexadienilo correspondiente.



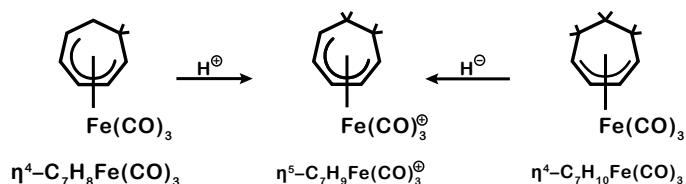
A su vez, el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ se convierte en $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)]$. El anillo de seis miembros pierde su aromaticidad al reducirse y un átomo de carbono hibridado sp^3 queda fuera del plano de los otros cinco carbonos.

El catión $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ es reducido con LiAlH_4 para dar el complejo neutro η^5 -ciclopentadienil- η^5 -ciclohexadienilhierro.

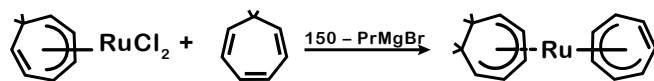


Anillos de siete miembros también pueden actuar como donadores de 5 electrones.

El complejo de cicloheptatrieno con el grupo $\text{Fe}(\text{CO})_3$ unido a un fragmento butadieno del anillo puede ser protonado en medio ácido para dar el η^5 -cicloheptadienilo $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_7)]^+$, mismo que puede obtenerse a partir del cicloheptadieno $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_{10})]$.



El complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ reacciona con cicloheptatrieno y PrMgBr para dar el compuesto η^5 -ciclopentadienil- η^5 -cicloheptatrienilrutenio con dos enlaces pentahapto en los anillos.



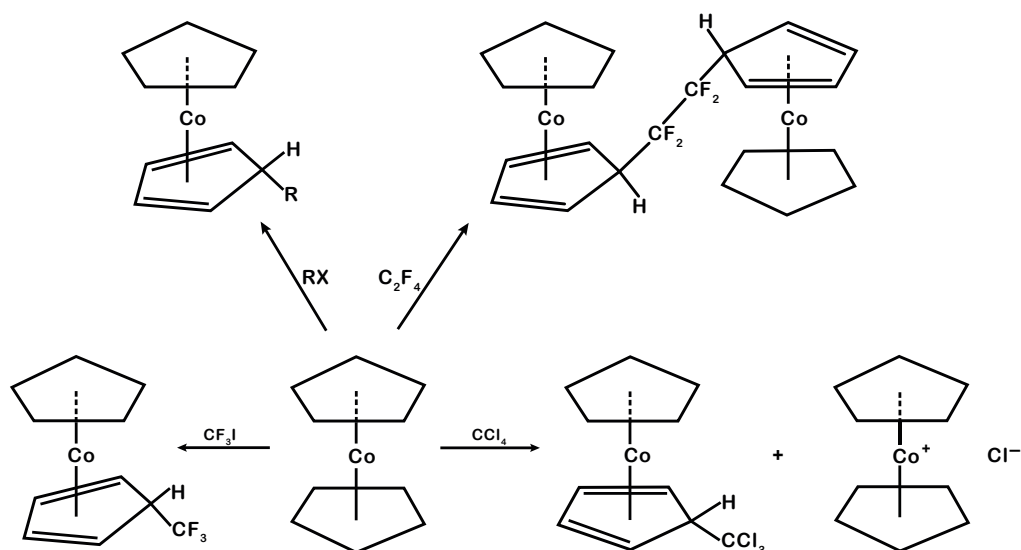
Complejos bis- π -ciclopentadienilo

Los compuestos bis- π -ciclopentadienilo son conocidos como metallocenos o compuestos "sándwich" (constituidos por un metal de transición colocado entre dos anillos ciclopentadienilo en planos paralelos, ya sea con una orientación eclipsada o alternada), siendo bastante estables térmicamente, fundiendo sin descomponer alrededor de los 173 °C.

Son generalmente estables frente a la hidrólisis y los anillos C_5H_5 resisten hidrogenación catalítica. Su estabilidad frente a la oxidación varía dependiendo de la naturaleza del metal.

El primer compuesto sándwich preparado fue el ferroceno (1951), el cual a temperatura ambiente es inerte al oxígeno molecular, mientras que el cromoceno (con una configuración de 16 electrones) es pirofórico en el aire.

En soluciones ácidas, el ferroceno se oxida para dar la solución azul-verdosa que contiene al ión oxidable $[Fe(C_5H_5)_2]^+$. El cobaltoceno es fácilmente oxidable, perdiendo un electrón y alcanzando así la configuración de gas noble. La especie resultante, el ión cobalticinio $[(C_5H_5)_2Co]^+$ es muy resistente a oxidaciones ulteriores, siendo estable en ácido nítrico concentrado. Este último sufre interesantes reacciones, alcanzando la configuración estable de 18 electrones mediante la conversión de un grupo π ciclopentadienilo en un ligante ciclopentadieno de cuatro electrones por adición al anillo:



El níqueloceno reacciona también fácilmente para dar productos en los cuales un anillo π -ciclopentadienilo se convierte en un ligante π -enilo de tres electrones.

La formación y los métodos de síntesis para derivados ciclo-pentadienilo depende del hecho de que el ciclopentadieno es un ácido débil ($pK_a = 20$) y con bases fuertes da sales del ión ciclopentadienuro $C_5H_5^-$. Ya que el anión $C_5H_5^-$ actúa como un ligante uninegativo, los compuestos formados son del tipo $[(\eta^5-C_5H_5)_2M]X_{n-2}$, en donde el estado de oxidación del metal M es n y X es el ión uninegativo. Compuestos neutros cristalinos son conocidos para elementos de la primera serie de transición

como V, Cr, Fe, Co y Ni, siendo todos éstos isomorfos. Los anillos de C_5H_5 en estos complejos son planos y todas las distancias de enlace C-C son iguales.

Los sólidos VCp_2 , $CrCp_2$ y $RuCp_2$ tienen una orientación eclipsada, mientras que en $FeCp_2$ y $CoCp_2$ están alternados sus ligantes ciclopentadienilo.

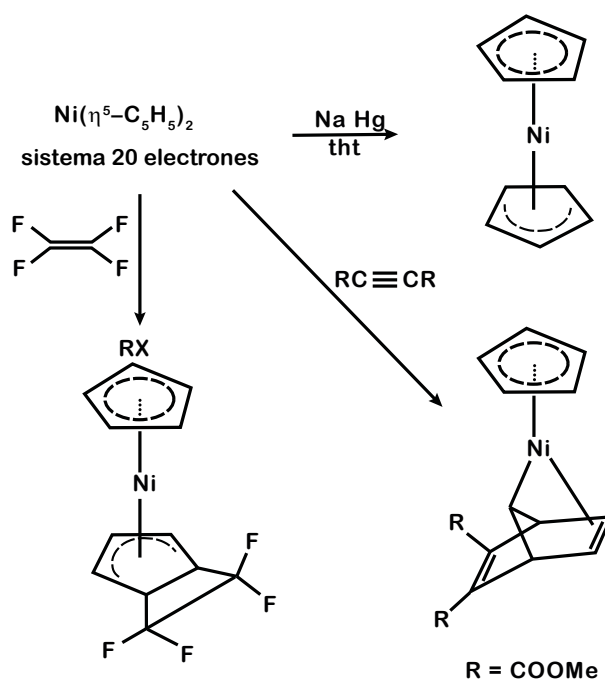
Complejos bis- π -pentadienilo

De reciente interés ha sido el desarrollo de los complejos bis(pentadienilo)metal denominados por R.D. Ernst como *metallocenos abiertos*. Estos nuevos compuestos han permitido un estudio comparativo entre sistemas con ligantes pentadienilo y el ciclopentadienilo, encontrando que el primero parece comportarse como un híbrido entre los ligantes ciclopentadienilo y alilo, ya que presentan sus derivados una estabilidad termodinámica razonable y una mayor reactividad química, como es el caso de los ligantes alílicos.

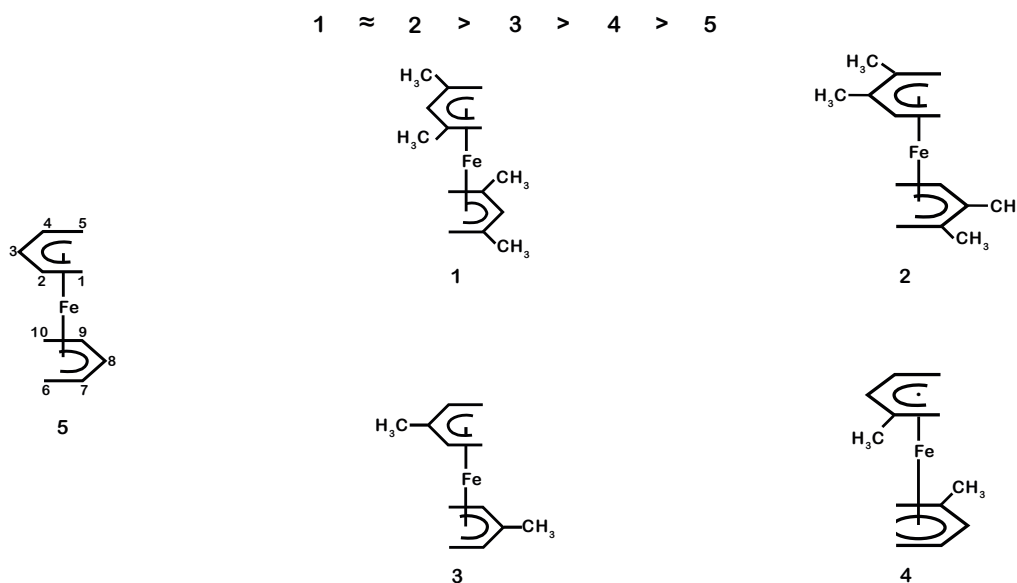
Es evidente, en algunos casos, la semejanza existente de estos ligantes acíclicos con los metallocenos o con la química de los alilos metálicos; sin embargo, en otros casos, éstos muestran estructuras y reactividades marcadamente distintas.

Conformacionalmente, estos complejos acíclicos son más variados que los metallocenos y, por ello, química y catalíticamente más reactivos.

El ferroceno abierto $[(C_5H_7)_2Fe]$ (reportado en 1980) es semejante al ferroceno $[(C_5H_5)_2Fe]$, soluble en hidrocarburos, sublima y es estable al aire por algunas horas; sin embargo, descompone fácilmente para dar dipentadienilo y subproductos ferromagnéticos del hierro.

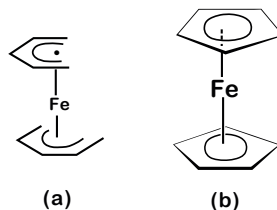


La sustitución de grupos metilo en este ligante C_5H_7 tiene un efecto importante en controlar la estabilidad y reactividad química, muy probablemente debido al impedimento estérico que evita se lleven a cabo procesos de acoplamiento, permitiendo aislar y caracterizar por completo estas especies. El orden cualitativo de estabilidad en función del ligante es la siguiente:

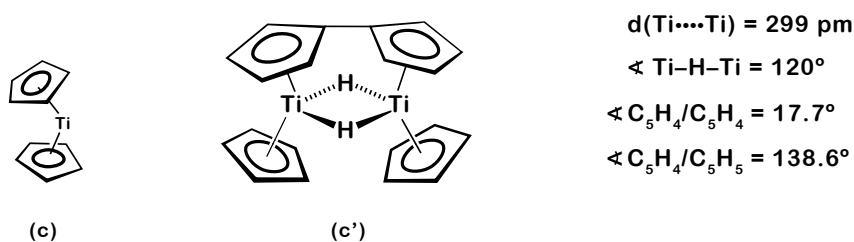


En muchos aspectos, estos compuestos se parecen al ferroceno, siendo la diferencia más notable la falta de carácter aromático del ligante π enlazado.

La distancia promedio Fe-C para el bis(2,4-dimetilpentadienil)hierro y para el ferroceno son de 2.089 Å vs 2.064 Å, respectivamente, debiéndose la diferencia en gran medida a la geometría del ligante. La conformación favorecida para el ferroceno abierto en estado cristalino es la gauche-eclipsada (a) mientras que el ferroceno tiene una conformación alternada (b).



Un contraste marcado se observa en la ya bien conocida inestabilidad de la estructura de tipo sándwich $[Ti(C_5H_5)_2]$ (c), la cual se sabe ahora no es (c) sino (c'), y la estabilización de la molécula acíclica también deficiente en electrones $[Ti(2, 4-(C_7H_{11})_2)]$. El mayor tamaño del ligante pentadienilo y la propiedad de generar especies de bajo espín parece beneficiar la estabilización de complejos deficientes de electrones.



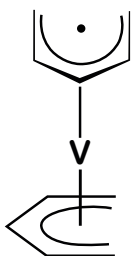
Es interesante ver que el titanoceno abierto aún en presencia de ligantes que coordinan fuertemente, como el CO, da el compuesto de 16 electrones $[\text{Ti}(\text{CO})(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_2]$, en lugar de una especie estable de 18 electrones.

El ligante pentadienilo, basado en sus cinco átomos de carbono enlazados al metal, es razonablemente plano.

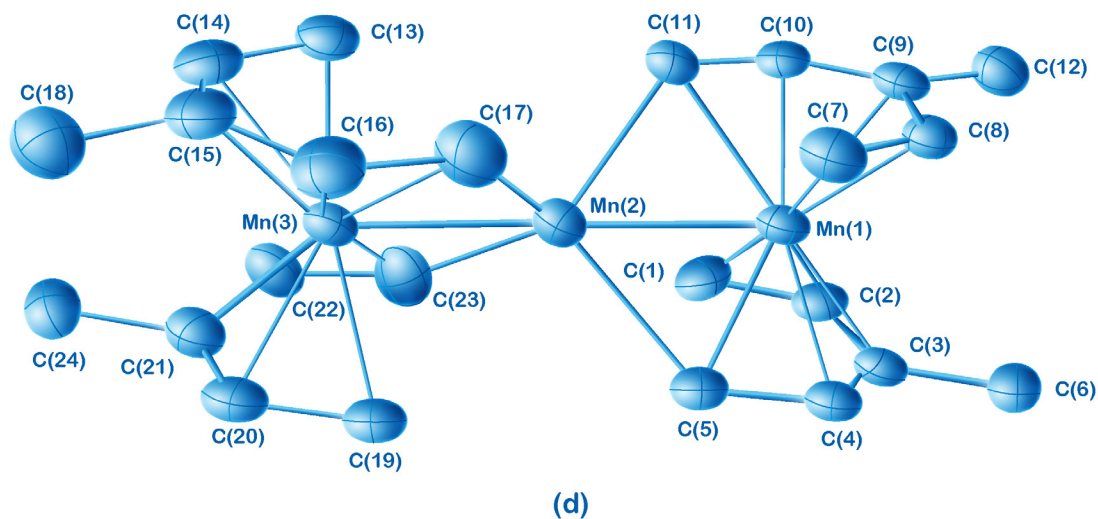
En situaciones comparables en donde las configuraciones electrónicas son semejantes, hay una correspondencia clara en los parámetros de enlace en general.

Es interesante observar la propiedad de los ligantes pentadienilo de generar espín bajo, a pesar de que las razones no son hasta el momento perfectamente entendidas, se piensa que algunos factores como el tamaño del ligante, las energías más favorables de sus orbitales moleculares π para el enlace y la menor simetría de sus complejos, permiten una mayor interacción entre orbitales d del metal y los orbitales del ligante.

El vanadoceno posee tres electrones desapareados, mientras que el vanadoceno abierto $[\text{V}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_2]$ existe como un estado de espín bajo con únicamente un electrón desapareado. Esta propiedad poco usual permitió una diferencia notable en las distancias promedio V-C. Mientras que el promedio del enlace V-C en vanadoceno es 2.280 \AA , el promedio para $[\text{V}(2,4\text{-C}_7\text{H}_{11})_2]$ es mucho más corto 2.211 \AA . El vanadoceno abierto parece poseer una interacción metal-ligante más fuerte que el derivado cíclico.



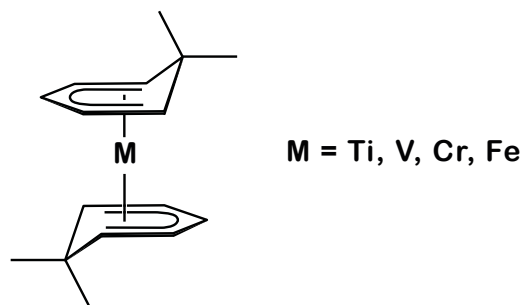
Un arreglo trimetálico casi lineal, poco usual, son los cristales café-ambar $[\text{Mn}_3(3\text{-C}_6\text{H}_7)_4]$ (d). Este complejo de espín alto, con cinco electrones desapareados no es muy soluble en hidrocarburos y es mucho menos volátil que los anteriores.



Otro ligante dienilo que actúa como un puente entre las especies ciclopentadienilo y pentadienilo, es el ciclohexadienilo.

El 6,6-dimetilciclohexadienilo [$(\eta^5\text{-}6,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] ha sido recientemente utilizado para sintetizar nuevos complejos de tipo sándwich para metales como Ti, V, Cr y Fe.

Los complejos de Fe y Ti son diamagnéticos, mientras que los complejos de V y Cr poseen 1 y 2 electrones desapareados respectivamente.



4.6.6 Compuestos con ligantes de seis electrones

El ligante de seis electrones más importante es el benceno y, junto con otros arenos, forma diversos complejos como los ilustrados en la **Figura 4.21**.

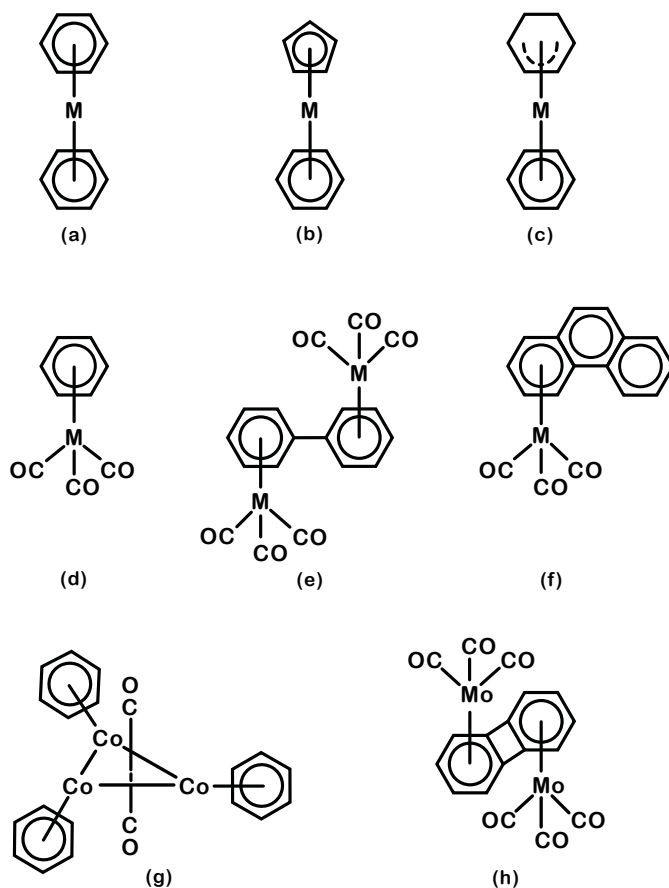
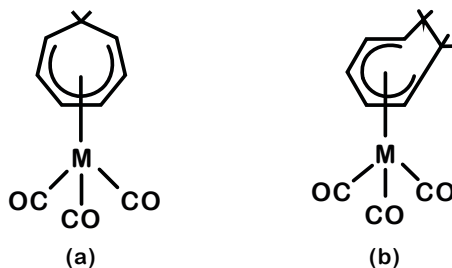


Figura 4.21 Complejos metálicos con benceno y otros arenos.

Los polifenilos y poliarenos condensados pueden usar uno o más de sus anillos aromáticos en el enlace con el metal. Algunos trienos cíclicos no aromáticos, como son el cicloheptatrieno, ciclooctatrieno y el ciclooctatetraeno pueden actuar como donadores de seis electrones.



Se conoce una serie bastante grande de complejos de areno, pero la diversidad de clases es, en cierta forma, pequeña, comparada con las formadas por el ligante π -ciclo-pentadienilo.

Excepto para la primera triada (Sc, Y, La), Hf, Pt y la triada (Cu, Ag, Au) existen complejos metálicos con ligantes de seis electrones.

La reactividad de los complejos η^6 -areno es muy diferente a la observada con arenos libres y con los complejos η^5 -ciclopentadienilo debido a una disminución del carácter aromático del ligante, la cual se manifiesta por su falta de reactividad frente a reactivos clásicos (reacciones de acetilación de Friedel-Crafts, sulfonación, nitración, etc.) que permiten la sustitución del anillo aromático no acomplexado.

El benceno forma principalmente compuestos metálicos bisareno, carbonilo metálico con areno y compuestos mixtos de π = arenos con otros ligantes como $-\text{C}_5\text{H}_5$, $-\text{C}_7\text{H}_7$ y $-\text{C}_3\text{H}_5$.

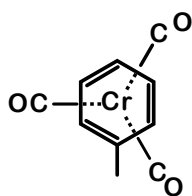
Los complejos neutros bis- π -areno forman cristales bien definidos, son moderadamente solubles en los disolventes orgánicos comunes y subliman en vacío a unos 100 °C. Las energías medias de disociación del enlace (kcal/mol) para los enlaces metal-anillo muestran que el ferroceno (69.5+10) tiene un enlace casi dos veces más fuerte que la especie isoelectrónica, bisbencenocromo (40.5+8).

La mayoría de los complejos metálicos bisareno son paramagnéticos, haciendo sus espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno muy anchos. Sin embargo, una línea fina se ha observado en el caso de $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, misma que sale desplazada a campo alto en comparación con el benceno, debido al abatimiento de densidad electrónica del anillo por el acomplexamiento con el metal.

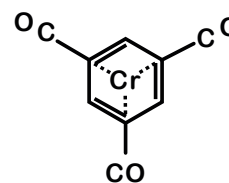
Los complejos bisareno neutros se oxidan fácilmente a cationes bisareno.

El estudio del dibencenocromo por métodos cristalográficos eclipsados, en la que todas las distancias de enlace C-C son iguales (1.423+0.002 Å) y que los anillos areno son planos y paralelos entre sí.

A diferencia del dibencenocromo, los complejos mixtos del tipo $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ y $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ presentan una conformación alternada en el estado cristalino.



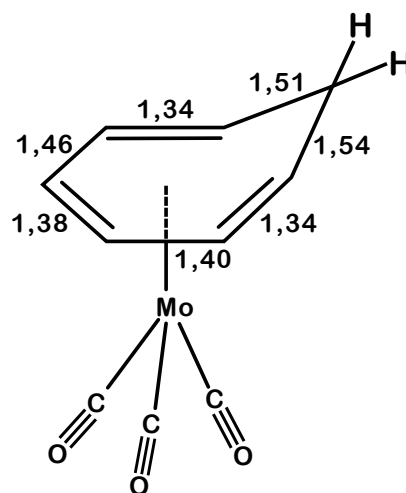
Alternada



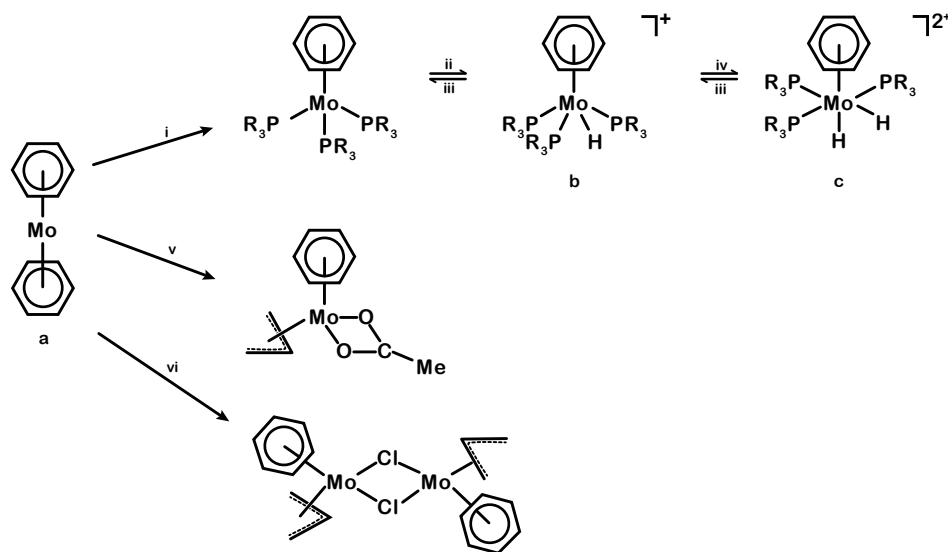
Eclipsada

Reacciones con arenos coordinados, en donde éste tiene cadenas laterales con átomos de carbono, tienen amplia posibilidad de uso en síntesis orgánica, ya que bajo condiciones suaves de oxidación o irradiación el grupo $\text{Cr}(\text{CO})_3$ puede ser liberado.

El cicloheptatrieno forma complejos con los carbonilos metálicos del grupo 6. El derivado rojo-naranja de molibdeno $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$ muestra que los seis átomos de carbono sp^2 forman un plano, encontrándose el átomo de molibdeno debajo y casi equidistante de los seis átomos de carbono (2.53 Å). Sin embargo, aquí las distancias se alternan de forma clara como en el hidrocarburo libre. El grupo metileno del ligante C_7H_8 permanece por encima del plano, lo que sugiere algún carácter sp^3 para los átomos de carbono a los que está unido. Los carbonilos están casi diametralmente opuestos a las posiciones de los enlaces dobles carbono-carbono.



La reacción con fosfitos y fosfinas terciarias monodentadas dan generalmente la sustitución de un ligante areno exclusivamente y la formación de complejos estables $[\text{Mo}(\text{PR}_3)_3(\eta^6\text{-areno})]$ en buenos rendimientos (ver **Figura 4.22**).



i, PR_3 [$\text{R}_3 = \text{PhMe}_2, \text{Ph}_2\text{Me}, \text{Ph}_2(\text{OMe}), (\text{OMe})_3, (\text{OPh})_3$], 90-120°C; ii, conc. HCl; iii, NaOH; iv, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$; v, $\text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{Me}$; vi, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

Figura 4.22 Reacciones de monosustitución de dibencenolmolibdeno (a).

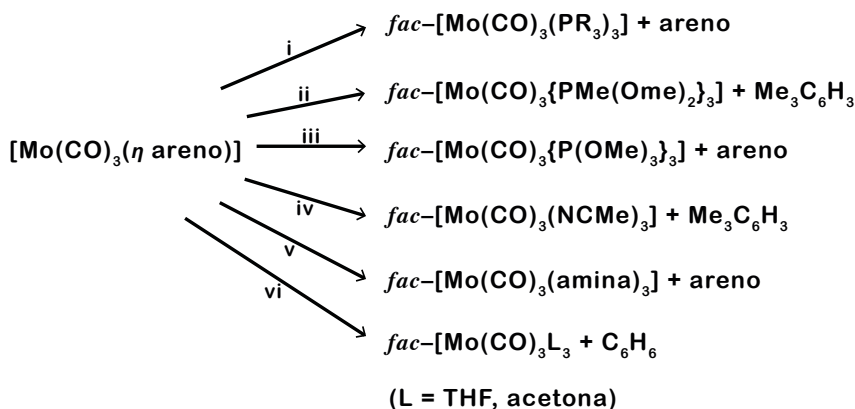
La misma reacción no procede cuando la fosfina presenta sustituyentes voluminosos como PPh_3 o si la fosfina tiene fuerte carácter básico, como la PEt_3 .

Estos complejos son ricos en electrones y fácilmente se protonan en HCl concentrado para dar los cationes monohidruro $[\text{MoH}(\text{PR}_3)_3(\eta\text{-areno})]^+$ (b).

La presencia del grupo Mo-H se confirmó mediante la observación de una señal débil en el infrarrojo a 1915 cm^{-1} (KBr) para el complejo con PPhMe_2 y una señal entre $\delta = 0 - 2\text{ ppm}$ en $^1\text{H-RMN}$. En un ácido más fuerte como el $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ocurre la protonación doble para dar el dicatión (c). Éste es el único ejemplo de adición de dos protones al mismo átomo de una molécula neutra, pudiendo ser aislado el catión; demostrando así la alta densidad electrónica en el átomo de Mo y su habilidad para deslocalizar esta carga positiva.

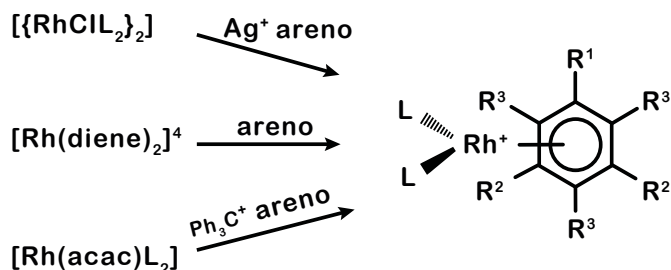
Ambos cationes (b) y (c) presentan una conducta fluxional en la RMN.

Reacciones de desplazamiento térmico del ligante areno de especies $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-areno})]$ han sido reportadas para una variedad de nucleófilos σ - y π -donadores.



i, $\text{R}_3 = \text{F}_3, \text{Cl}_3, \text{Cl}_2\text{Ph}, \text{Bu}^n_3$; ii, PMe(OMe)_2 ; iii, P(OMe)_3 ; MeCN ; v, amina = morfolina o piperazina; L = THF o acetona

Una gran variedad de complejos η^6 -areno catiónicos de rodio se han preparado de acuerdo con el siguiente diagrama, en donde se ve que los sustituyentes en el benceno, generalmente metilos, estabilizan estas especies.



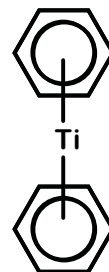
El único complejo de paladio mononuclear con un ligante areno reportado en la literatura es el catión alílico con hexametilbenceno preparado como se indica a continuación:



El complejo es en extremo inestable y pierde el hexametilbenceno fácilmente, aun en disolventes que se coordinan con dificultad.

A diferencia, complejos con metales de transición del lado izquierdo de la Tabla Periódica dan complejos aislables y bien definidos con ligantes areno. El complejo diamagnético $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ tiene una estructura "sándwich" semejante a la del derivado de Cr.

Los cristales rojos de $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ han sido muy estudiados, observando que son sensibles frente al oxígeno y en ausencia de impurezas, son estables por al menos un año en estado sólido bajo atmósfera de nitrógeno.



Los complejos correspondientes de Zr y Hf han sido detectados a bajas temperaturas solamente, siendo térmicamente inestables.

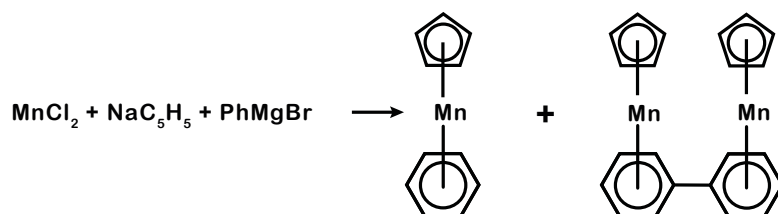
Los derivados areno con titanio(0) son agentes reductores muy enérgicos, por lo que su aplicación en síntesis está en pleno desarrollo.

El dibencenovanadio $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$, especie de 17 electrones, puede ser fácilmente reducida con metales alcalinos al anión de 18 electrones $[\text{V}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]^-$.

El complejo hexafeniltricarbonilvanadio $[\text{V}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{Ph}_6)_2]$, también paramagnético, se forma por reacción de $\text{V}(\text{CO})_6$ con difenilacetileno.

Los derivados de bisarenoniobio han sido también preparados a partir de vapores de niobio y benceno, tolueno o mesitileno.

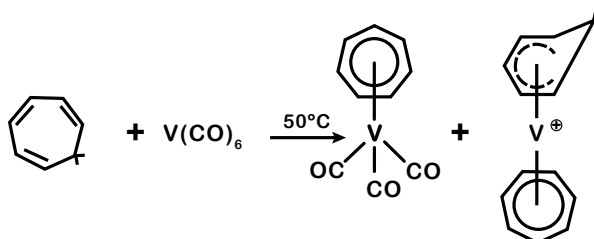
El cloruro de manganeso(II) reacciona con la sal de sodio del ciclopentadienuro y bromuro de fenilmagnesio para dar el derivado mixto junto con el derivado bimetalico:



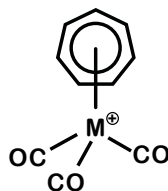
4.6.7 Compuestos con ligantes de siete electrones

El cicloheptatrienilo, C_7H_7 , y el ciclooctatrienilo, C_8H_7 , pueden actuar como donadores de siete electrones.

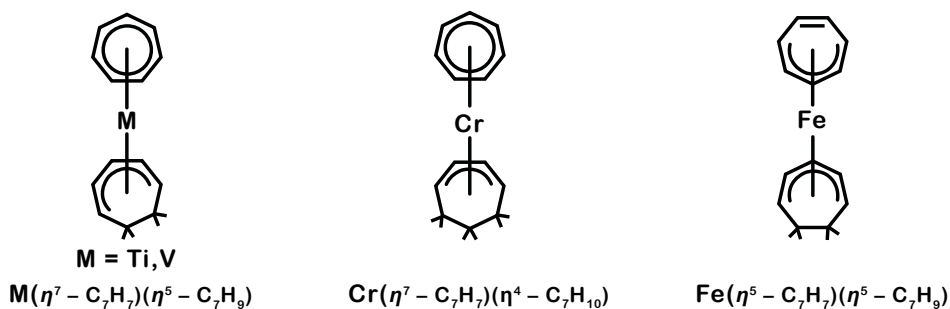
El cicloheptatrieno reacciona con ciclopentadieniltetracarbonilvanadio para dar el complejo $[V(\eta^7-C_7H_7)(\eta^5-C_5H_5)]$.



En complejos con cicloheptatrieno del tipo $(\eta^6-C_7H_8)M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo$ y W), puede fácilmente abstraerse un hidruro para formar los complejos cicloheptatrienilo.



El cicloheptatrieno reacciona con metales vaporizados (Ti, V y Fe) para dar los η^7 -cicloheptatrienilos de Ti y V, mientras que el Fe da $[Fe(\eta^5-C_7H_7)(\eta^5-C_7H_9)]$.



El único compuesto completamente caracterizado para Nb es el complejo mixto $[Nb(\eta^5-C_5H_5)(\eta^7-C_7H_7)]$ preparado a partir de $NbCl_5$, NaC_5H_5 , C_7H_8 y $PrMgBr$.

4.6.8 Compuestos con ligantes de ocho electrones

El ligante más común donador de ocho electrones es el ciclooctatetraeno. Este ligante forma complejos η^8 - únicamente con metales de transición que requieren de un gran número de electrones para alcanzar la configuración de gas noble.

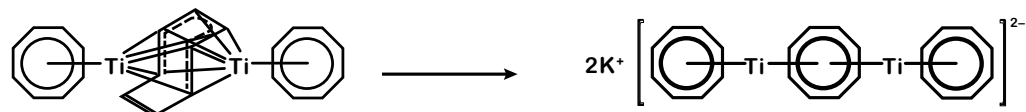
No se conocen complejos η^8 -ciclooctatetraeno para metales de transición más allá del grupo 6.

Los derivados de escandio han sido preparados de acuerdo con la secuencia:

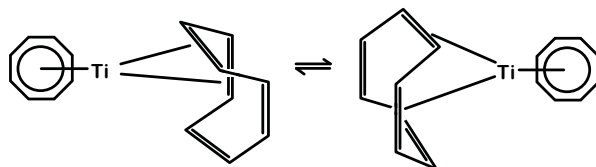


El tetrabutiltitanato y trietilaluminio en presencia del ciclooctatetraeno reaccionan para dar $[\text{Ti}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3]$, el cual contiene dos ciclooctatetraenos terminales como donadores de ocho electrones y un tercer grupo formando un puente.

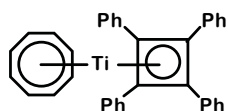
Este producto es reducido con potasio al complejo aniónico de tres capas, con tres anillos C_8H_8 planos.



En el complejo $[\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ un ligante $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ es plano, mientras que el otro adopta una configuración de bote y se coordina solamente la mitad de la molécula. Una interconversión rápida de los dos anillos de ocho miembros se presenta en solución (ver **sección 4.4**).



La reacción del tricloruro de titanio con el reactivo de Grignard, Pr^iMgX , en presencia de ciclooctatetraeno y difenilacetileno dan el complejo diamagnético de tipo sándwich:



siendo éste el primer compuesto aislado de titanio con un ligante ciclobutadieno.

4.7 Propiedades magnéticas y espectroscópicas

Dentro de esta sección veremos brevemente, y no en detalle, algunos métodos instrumentales que apoyan el estudio de los compuestos organometálicos de metales de transición, entre ellos la espectroscopia en el infrarrojo, la resonancia magnética nuclear y la espectrometría de masas. Conviene, sin embargo, mencionar que para la elucidación estructural de compuestos contamos también con el apoyo de otras técnicas espectroscópicas específicas como resonancia paramagnética electrónica, espectroscopia de fotoelectrón, espectroscopia electrónica, espectroscopia Mössbauer, etcétera.

Otro tipo de mediciones como conductividad, determinación del momento dipolar, susceptibilidad magnética, análisis elemental, determinación del peso molecular, etc., son también parámetros de utilidad en el conocimiento de la estructura. Finalmente, podemos decir que el estudio de la difracción de rayos x es la herramienta de mayor utilidad en la determinación estructural de un compuesto; sin embargo, las dificultades experimentales y el consumo de tiempo en estos estudios hace que no pueda extenderse a todos y cada uno de los nuevos compuestos sintetizados.

En relación con los complejos organometálicos de metales de transición y sus propiedades magnéticas podemos decir que, generalmente, adoptan configuración de espín bajo (debido al aumento en el carácter covalente en el enlace de estas especies), reflejado en la formación de capas de valencia completamente llenas, alcanzando así la configuración de un gas inerte.

Lo anterior conduce a que la mayoría de los compuestos organometálicos sean diamagnéticos y no presenten, por lo tanto, un momento magnético.

Describiendo ahora tres de los métodos instrumentales de mayor utilidad, tenemos:

4.7.1 Espectroscopia en el infrarrojo

La región espectral normal entre 4000 y 650 cm^{-1} es la más generalizada en el estudio de los complejos organometálicos π .

En esta región, se observan los modos característicos de los grupos orgánicos. Las bandas atribuidas a sistemas metal-ligante se encuentran en la región del infrarrojo lejano ($650\text{-}50\text{ cm}^{-1}$).

La utilidad del infrarrojo es particularmente importante en los derivados organometálicos que contienen grupos carbonilo, ya que el número de bandas activas

ν CO y sus intensidades relativas dependen de la simetría local de la esfera de coordinación. Los carbonilos terminales presentan frecuencias de estiramiento CO en la región comprendida entre 2140 a 1800 cm^{-1} , mientras que los carbonilos que están puentando una estructura aparecen a menores frecuencias (ν CO 1850 a 1700 cm^{-1}). Como una primera aproximación puede decirse que la frecuencia ν CO refleja el orden de enlace CO, el cual disminuye al haber retroenlace (ver tipo de enlace con orbitales d en la **sección 4.4**) como sigue:

grupo CO terminal > CO en puente > CO tricoordinado

En la **Figura 4.23** se observa el tipo de enlace C-O para algunos carbonilos metálicos neutros.

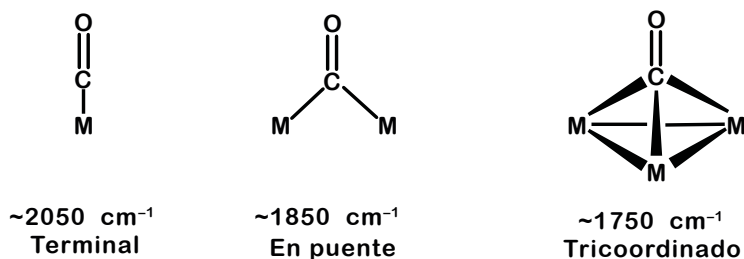
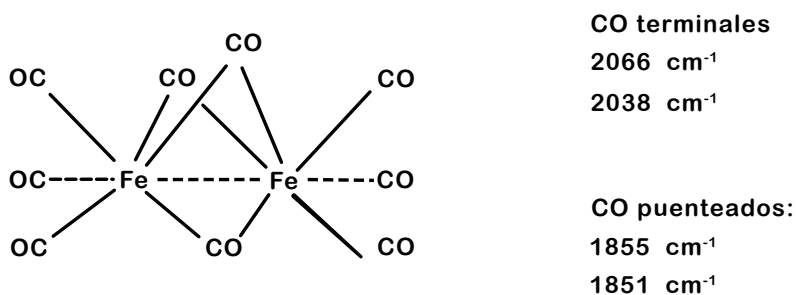


Figura 4.23 Tipos de enlace del monóxido de carbono con metales de transición.

A continuación, se observan las frecuencias $\nu(\text{CO})$ de estiramiento para el carbonilo metálico neutro $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



Las bandas de estiramiento de carbonilos, generalmente de fuerte intensidad, facilitan seguimientos de reacciones que involucran a estos ligantes.

Un ejemplo es la sustitución de un carbonilo por otro ligante L, en donde la simetría local de la molécula es reflejada en los espectros de la **Figura 4.24**.

La frecuencia de estiramiento C-C es otra banda característica que da información acerca del enlace π en estos sistemas, al sufrir un corrimiento apreciable (alrededor de 50-180 cm^{-1}) a números de onda menores en comparación con la olefina libre.

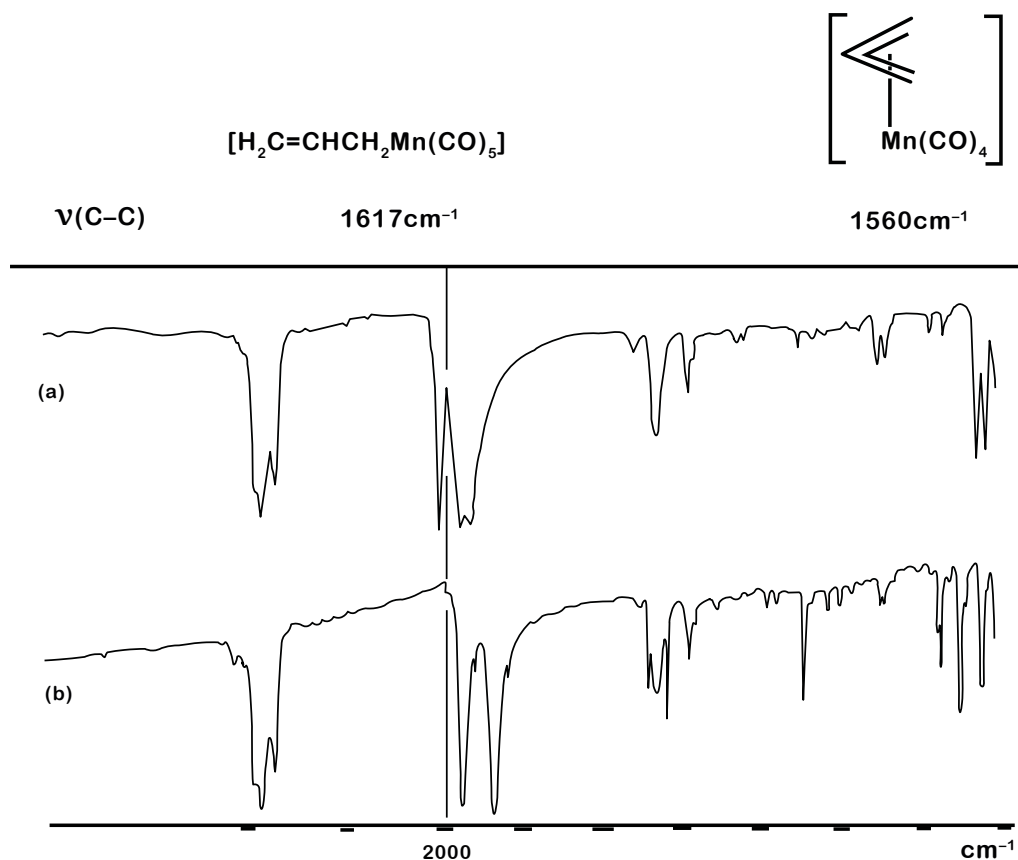


Figura 4.24 Espectros en el infrarrojo de los compuestos: a) pentadieniltricarbonilmanganeso y b) pentadienyldicarbonil (trifenilfosfina)-manganeso.

4.7.2 Resonancia magnética nuclear (rmn)

La resonancia magnética nuclear (rmn) de diversos núcleos ha sido uno de los factores decisivos en el desarrollo acelerado de la Química Organometálica. El uso de la rmn de ^1H y ^{13}C ha dado una gran información acerca de los ligandos orgánicos coordinados al metal de transición en estos sistemas y no solamente en su función básica, consistente en localizar núcleos magnéticamente activos mediante la medición del desplazamiento químico y los parámetros de acoplamiento espín-espín, sino también en el estudio de procesos que involucren movimiento molecular e intercambios químicos, así es común encontrar en la literatura estudios de temperatura variable en compuestos que sufren rearrreglos tipo $\sigma-\pi$, moléculas con estereoquímica no rígida. Estas moléculas que sufren rearrreglos intramoleculares de manera rápida y reversible pueden adoptar geometrías equivalentes, pero no idénticas con la configuración inicial, por lo que, analizando detalladamente los espectros de rmn de compuestos organometálicos, a menudo es posible establecer un mecanismo para el proceso de rearrreglo observado.

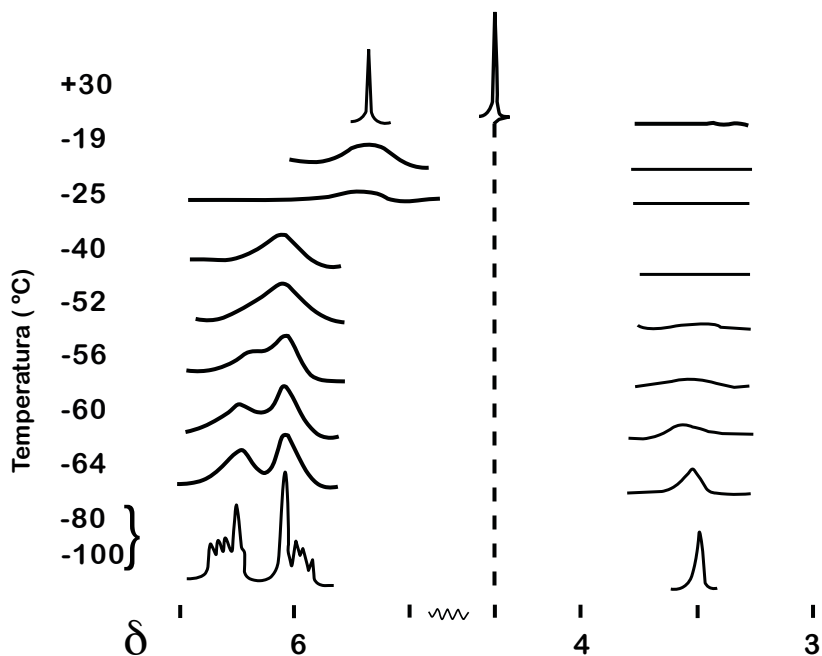
Un ejemplo de molécula no rígida y de las primeras en estudiarse en resonancia magnética nuclear de hidrógeno fue $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$.

Era de esperarse, de acuerdo con la regla de los 18 electrones y a evidencias químicas y del infrarrojo, que la estructura debía tener un anillo monohapto y otro pentahapto.

Para esta estructura el espectro de ^1H en rmn, debería mostrar un singulete con una intensidad relativa de cinco en un rango de $\delta = 3\text{-}5$ ppm para el anillo $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; un multiplete AA'BB' con intensidad relativa de cuatro, debida a los protones olefínicos de $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ y otra resonancia con intensidad de uno a campo alto, para el hidrógeno del carbono σ enlazado al metal.

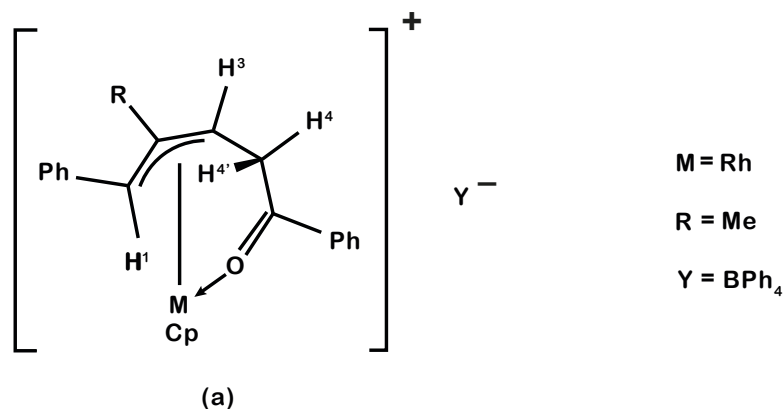
Sin embargo, lo que se observó en el espectro fueron dos singuletes de igual intensidad, explicando los autores del trabajo que uno de los ligantes sí era el ciclo-pentadienilo monohapto, pero que éste debía estar enlazándose al metal a través de cada uno de los cinco átomos de carbono del anillo, con rearrreglos concomitantes del sistema del doble enlace. La rapidez de desplazamiento del enlace σ Fe-C era el responsable de observar en el espectro sólo el promedio de este fenómeno.

El problema se resolvió 10 años después (1966), al observarse el espectro del compuesto mencionado a baja temperatura (ver el espectro a continuación), confirmando la proposición anterior.



La presencia de metales en los compuestos permite, en ocasiones, obtener mayor información de los compuestos debido a las constantes de acoplamiento metal-hidrógeno, metal-carbono, metal-fósforo, etc.

Un ejemplo de la interacción metal-carbono se observa en el compuesto de rodio (a) cuya estructura alílica η^3 fue apoyada en la observación de acoplamientos entre el ^{103}Rh y los átomos de carbono C_1 , C_2 y C_3 , pero no con C_4 y C_5 , siendo del orden de $J(\text{RhC}_1) = 8 \text{ Hz}$, $J(\text{RhC}_2) = 5.3 \text{ Hz}$ y $J(\text{RhC}_3) = 10.6 \text{ Hz}$.



4.7.3 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas para la caracterización de complejos organometálicos de metales de transición ha sido muy utilizada; sin embargo, poco se ha hecho en relación con establecer correlaciones de los patrones de fragmentación y energías de enlace de estos sistemas.

Uno de los ligantes más estudiados ha sido el ciclopentadienilo, el cual se sabe que no se fragmenta extensivamente, tendiendo a perderse por unidades C_5H_5 . En un complejo, es común que los carbonilos sufran pérdidas sucesivas.

4.8 Aplicaciones de la Química Organometálica

En 1950, la Química Organometálica era un componente minoritario de la síntesis orgánica y aun, en menor escala, componente de la Química Inorgánica. En la industria, prácticamente no se conocía y su potencial en catálisis homogénea no se había manifestado.

Desde 1989, la Química Orgánica de los metales de transición ha invadido las áreas más tradicionales de la Química. Los procesos industriales basados en la Química Organometálica y catálisis homogénea han contribuido apreciablemente.

Las aplicaciones de compuestos organometálicos en catálisis son numerosas, como el proceso Wacker (oxidación del etileno para obtener acetaldehído, 1956), la polimerización, metátesis, hidrogenación e hidroformilación de olefinas, etc., el descubrimiento de Ziegler-Natta para polimerizar el etileno y otras olefinas (1955-1965) fue de gran impacto en la industria, dando lugar a nuevos productos como el polietileno lineal, mediante el uso de catalizadores de $R_3Al/TiCl_4$.

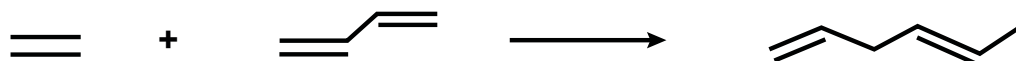
Es interesante mencionar cómo los estudios de Ziegler involucrados estrictamente en investigación básica, le llevan a desarrollar una investigación aplicada de gran magnitud, como fue la de los plásticos, llevándonos a considerar que no puede concebirse un adelanto tecnológico si no hay detrás un estudio científico, una infraestructura básica que lo apoye.

Actualmente, el desarrollo de polímeros sintéticos para fibras, plásticos, elastómeros, películas y adhesivos requiere de muchos compuestos organometálicos nuevos, como intermediarios.

Otro ejemplo de la efectividad de los catalizadores se manifiesta con el complejo de rodio conocido como catalizador de Wilkinson $[RhCl(PPh_3)_3]$ en la hidrogenación de olefinas, reportado en 1966 (ver sección 4.8.1).

Este catalizador, junto con el catalizador de Schrock-Osborn $[RhL_2(PR_3)_2]^+$, muestran la capacidad de las fosfinas para estabilizar las especies catalíticamente activas.

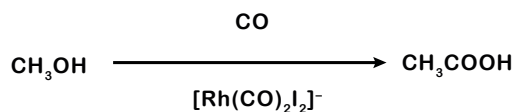
Otro descubrimiento de gran impacto dentro de la tecnología fue la reacción de butadieno con etileno para dar, mediante la reacción catalizada con $RhCl_3$, el trans-1,4-hexadieno.



En la década de los años setenta, surge el establecimiento de dos procesos de gran interés industrial, utilizando catalizadores de rodio:

1) El proceso de obtención del ácido acético a partir de metanol en presencia de monóxido de carbono y el catalizador $[Rh(CO)_2I_2]^-$.

El metanol proviene del gas de síntesis, una mezcla de CO/H_2 proveniente del petróleo, del gas, del carbón o de desperdicios orgánicos, por lo que este proceso requiere de materias primas muy baratas y abundantes por un periodo indefinido en el futuro.



2) El segundo proceso es la hidrogenación de una olefina proquiral como el ácido cinámico sustituido, para obtener un isómero óptico específico

de un precursor de la 1-DOPA empleando el catalizador ya antes mencionado $[\text{RhL}_2(\text{PR}_3)]_2^+$, en donde las fosfinas quirales empleadas imparten asimetría molecular al catalizador.

Además de estos dos procesos mencionados, la obtención de aldehídos y olefinas lineales, así como adiponitrilo fueron procesos comercializados con éxito en la década de los setenta.

Durante la década actual, la innovación en el campo de la catálisis homogénea se ha visto mermada debido a razones múltiples, entre las más importantes, la recesión económica mundial y el hecho de que los procesos comercializados en la década anterior fueron exitosos, técnica y económicamente hablando, haciendo poco interesante el desarrollo de nuevos procesos.

Dentro de las aplicaciones de la Química Organometálica discutiremos el papel de ésta en catálisis homogénea, en síntesis orgánica y en Medicina.

4.8.1 Catálisis homogénea

Los complejos organometálicos pueden actuar como catalizadores homogéneos, esto quiere decir que coexistirán en la misma fase de la reacción que catalizarán. Lo anterior permite que sean estudiados más fácilmente sus mecanismos de reacción en comparación con los catalizadores heterogéneos, ya que podemos seguir paso a paso la reacción, pudiendo establecer cómo el catalizador actúa en cada serie de pasos, todos ellos caracterizados por una energía de activación menor.

Estos compuestos con capacidad catalítica son ejemplos interesantes de cómo la coordinación del metal modifica notoriamente la química del grupo orgánico.

Estudios de la hidroformilación catalizada por cobalto $[\text{RCOC}(\text{CO})_4]$ y la dimerización de olefinas por catálisis de rodio (RhCl_3) fueron los pioneros que permitieron establecer los principios de la catálisis empleada hoy en día.

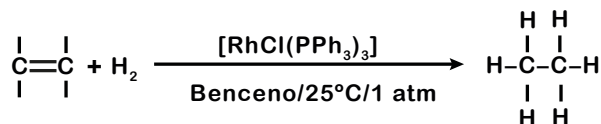
Como ejemplos de catálisis homogénea por metales de transición se presenta a continuación el proceso de hidrogenación de alquenos y la conversión de eteno a etanal (Proceso Wacker).

Hidrogenación de alquenos

Este proceso es catalizado por un complejo de rodio $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, conocido como el *catalizador de Wilkinson*.

La hidrogenación de alquenos es una reacción de gran importancia a nivel industrial, tanto en la petroquímica como en la industria farmacéutica (algunos medicamentos implican una hidrogenación estereoselectiva cis de algún doble enlace en la molécula con actividad biológica) y en la industria de la margarina (algunos de los

componentes de la margarina son preparados mediante la hidrogenación de aceites vegetales líquidos). En la hidrogenación de dobles enlaces específicos en moléculas que contienen varios enlaces de este tipo, un catalizador muy eficiente, y sobre todo selectivo, ha sido este catalizador de rodio, el cual actúa como catalizador homogéneo en soluciones de hidrocarburos aromáticos, tales como el benceno y el tolueno.



Una ventaja apreciable de este catalizador es que puede hidrogenar a presión atmosférica o cercana a ésta, evitando el riesgo y la necesidad de emplear costosos reactores para trabajar altas presiones a nivel industrial.

Un cuidadoso examen del ciclo descrito en la **Figura 4.25** muestra que los reactivos son el hidrógeno y el alqueno, y el producto terminal, un alcano. Si se observa, hay eliminación y reabsorción de trifenilfosfina y no hay pérdida ni ganancia de rodio; por lo tanto, puede hablarse de este ciclo como un ciclo catalítico característico.

El perfil de energía de la hidrogenación de olefinas con o sin el catalizador $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ se presenta en la **Figura 4.26**. De ésta, podemos ver que la reacción es más rápida cuando es catalizada, debido a que el paso único de la reacción sin catalizador implica una barrera de energía muy alta, la cual es reemplazada por una serie de pasos para los cuales las energías de activación son relativamente bajas.

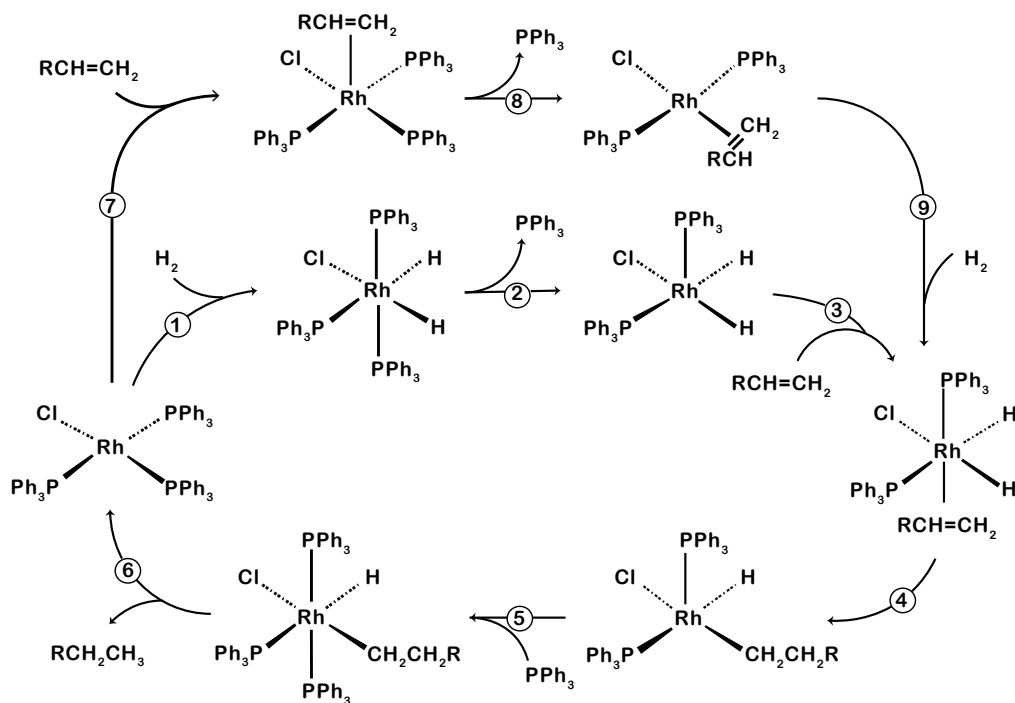


Figura 4.25 Ciclo catalítico para la hidrogenación de olefinas por $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

Para el análisis, considerando la presencia del catalizador, tenemos que el primer domo representa la adición de hidrógeno al complejo de rodio (paso 1), el segundo representa la pérdida de la fosfina voluminosa (paso 2). El paso 3 representa la adición del alqueno al complejo, el paso más lento de la reacción y, por lo tanto, el de mayor energía de activación E^\ddagger .

Los valores relativos de E^\ddagger para los diferentes pasos pueden ser estimados de las entalpías de enlace y de los cambios de entalpías de las estabilidades relativas de los complejos. El cambio de entalpía global ΔH es medida directamente.

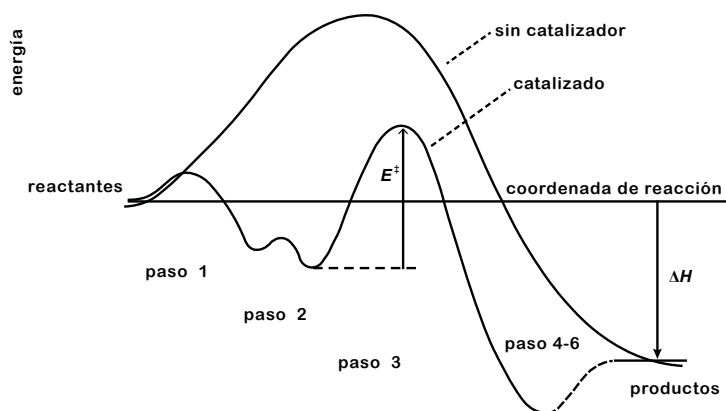
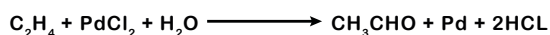


Figura 4.26 Perfil de energía en la hidrogenación de olefinas con y sin catalizador.

Proceso Wacker

El desarrollo del proceso Wacker, consistente en la obtención de acetaldehído a partir de un reactivo barato como el etileno, marcó el fin del uso del acetileno, reactivo caro, como precursor de este aldehído, teniendo que:



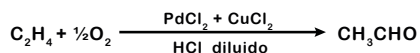
En donde el paladio metálico no puede reciclarse directamente como catalizador, sino que debe ser oxidado a Pd(II), como se encontraba en un inicio. Afortunadamente, la oxidación es fácil y se lleva a cabo *in situ* usando una sal de Cu(II), la cual se reduce a Cu(I).



Si la solución es ácida, la sal de Cu(I) puede, a su vez, reoxidarse a Cu(II) burbujeando oxígeno con el medio de reacción:



Siendo el resultado neto de la reacción, el proceso catalítico conocido como *Wacker*.

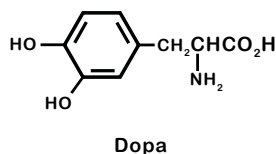
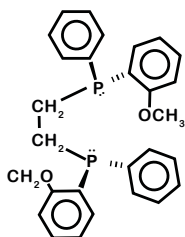


4.8.2 La Química Organometálica en la síntesis orgánica

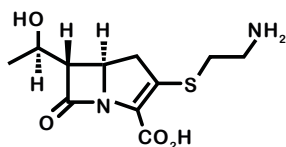
Para muchas transformaciones orgánicas, un reactivo organometálico o una reacción catalizada homogéneamente ofrecen reemplazar varios pasos de una síntesis convencional. Aún más, reactivos metálicos o catalizadores pueden ser empleados para transformaciones estereoselectivas difíciles de realizar por otros métodos.

La industria farmacéutica es un campo particularmente atractivo para los métodos organometálicos, aunque la aceptación de la metodología organometálica a la fecha ha sido limitada.

La síntesis de la 1-DOPA es un ejemplo de la utilidad de los compuestos organometálicos, ya que su uso permite la obtención exclusiva del isómero 1, el cual presenta la actividad biológica deseada. El uso de un catalizador asimétrico, conocido como DiPAMP, acomplejado con rodio, permite tener el isómero óptico deseado en más de un 90 % de exceso enantiomérico.



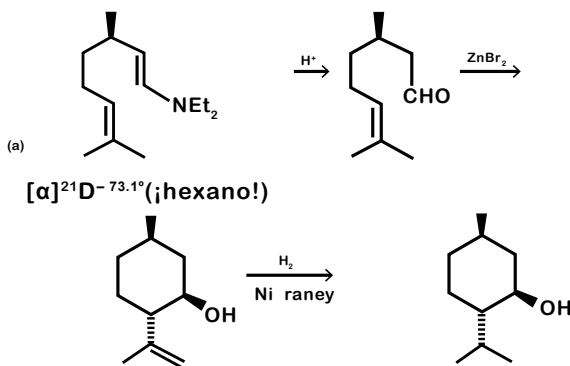
En 1980, un catalizador de rodio de estructura cíclica permitió producir a nivel el antibiótico denominado *tienamicina*, el cual, mediante los métodos tradicionales de síntesis, es difícil de obtener.



En la industria de los productos químicos para la agricultura, se requiere de nuevos productos de alta selectividad y que se apliquen en pequeñas cantidades. Muchos de los insecticidas son piretroides sintéticos, muy selectivos y con alto nivel de actividad. De hecho, un catalizador de rodio permite la formación del anillo de tres miembros característico de algunas moléculas sintéticas de los piretroides.

El uso de feromonas para el control de plagas en la agricultura es otro aspecto en el que la Química Organometálica puede echar una mano. Muchas de las feromonas de los insectos son olefinas que, en principio, pueden obtenerse a través de la metátesis de olefinas.

En la Química de los sabores y fragancias se cuenta con alcoholes terpénicos, los cuales se obtienen a escala industrial mediante catálisis homogénea. El 1-mentol es producido gracias a una oligomerización de olefinas, como es el caso de la enamina (a), con un catalizador de rodio.



El metiléster de la 1-fenilalanina es obtenido de la hidrogenación asimétrica de una enamida en forma semejante a la síntesis de la 1-DOPA. Siendo empleado el catalizador $[\text{Rh}(\text{NBA})(\text{PNNP})]\text{PF}_6$ (NBA = norbornadieno y PNNP = N, N'-bis[(R)-(+)- α -metilbencil-N, N'-bis(difenilfosfina)etilendiamina).

Es muy probable que este éster sea utilizado en la producción del endulzador sintético conocido como *aspartame*.

4.8.3 La Química Organometálica en Medicina

Los compuestos organometálicos han empezado a ser considerados como agentes para el diagnóstico y tratamiento de enfermedades.

Los complejos de coordinación de los metales de transición han tenido un empleo importante en el área, como en el caso del cis-platino $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (a) en el tratamiento del cáncer testicular y los complejos de tecnecio en imágenes radiográficas. En comparación, los compuestos organometálicos han participado poco en este campo y, en principio, éstos pueden actuar como portadores de iones metálicos a casi cualquier parte del cuerpo, dependiendo del diseño del ligante orgánico que actúe como sustrato.

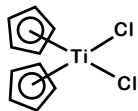


(a)

En estudios bioquímicos, microbiológicos y médicos, los metallocenos han sido una de las especies más socorridas, ya que tienen tres características que los hacen herramienta útil para el estudio y tratamiento de procesos metabólicos tanto *in vivo* como *in vitro*.

- 1) Los metallocenos son moléculas pequeñas, rígidas, hidrofóbicas, que pueden cruzar fácilmente la membrana celular. Aún cuando estos proceden de derivados con sustituyentes polares, los metallocenos pueden cruzar la membrana rápidamente.
- 2) Los metallocenos en su superficie exterior se asemejan bastante a un sistema aromático cíclico, con la ventaja de ser más gruesos y teniendo, aproximadamente, el mismo grosor a lo largo y a lo ancho, pudiendo así, imitar o pasar por un compuesto aromático sencillo, pero pudiendo bloquear sitios activos de enzimas debido a su grosor "extra".
- 3) El átomo metálico en los metallocenos está enlazado fuertemente, evitándose su ruptura y pudiendo funcionar como rastreadores, particularmente cuando el metal es extraño o ajeno a los sistemas vivos, como en el caso de elementos como el Ru y el Ti, o cuando estos son radiactivos.

Los metallocenos con dihaluros del tipo (b) han mostrado propiedades antitumorales, debido a su acción sobre el metabolismo del DNA y, subsecuentemente, del RNA y de las proteínas.



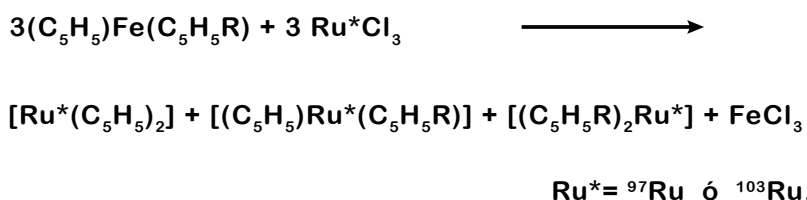
(b)

El dicloruro de titanoceno (TiDC) es el metalloceno más efectivo como agente antitumoral; otras especies análogas, teniendo como metales centrales V, Nb y Mo presentaron también este tipo de actividad.

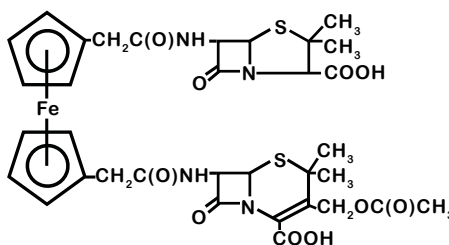
Se propone que su habilidad para interactuar con el DNA de las células enfermas debe ser similar al encontrado para el cis-diclorodiaminplatino (cis-platino).

Metallocenos radioactivos pueden tener aplicación en diagnóstico en Medicina nuclear, ya que presentan algunas de las variables importantes de los agentes radiofarmacéuticos.

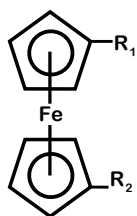
Derivados del rutenoceno, conteniendo ^{97}Ru y ^{103}Ru , ofrecen una combinación estable de un emisor γ fuertemente enlazado a una molécula orgánica aromática. El método más sencillo para sintetizar estos metallocenos radioactivos es empleando ferrocenos en presencia de haluros radioactivos, vía un intercambio de ligante π .



A nivel celular, se ha visto que los derivados de metallocenos son efectivos agentes para modificar antibióticos, evitando así que las bacterias los degraden y pierdan su actividad. Un compuesto con actividad antibiótica combina la penicilina y la cefalosporina con el α, α' -ferrocenilo, para dar:



Otros derivados del ferroceno, con grupos acilo en lugar de los grupos penicilina o cefalosporina, se han visto que tienen actividad antimicrobiana, actuando contra una variedad de bacterias, levaduras y hongos.



	R ₁	R ₂
<u>a</u>	-C(O)CH=CHCl	-H
<u>b</u>	-C(O)C≡CH	-H
<u>c</u>	-CCl=CH-CHO	-H
<u>d</u>	-C(O)CH ₂ CH ₂ Cl	-C(O)CH ₂ CH ₂ Cl
<u>e</u>	-C(O)CH=CHPh	-C(O)CH ₂ CH ₂ Cl

Los derivados de metallocenos mostraron inhibir ciertos metabolismos de enzimas, ofreciendo un método único de estudiar los sitios activos y receptores de las enzimas en tres dimensiones, en lugar de dos dimensiones como comúnmente se hace al añadir sustituyentes a un sustrato soluble.

La β -ferrocenilalanina (R = ferroceno), debido a su semejanza estructural con la fenilalanina (R = C₆H₅), se empleó para estudiar reacciones características de este aminoácido.



Además de su efectividad como inhibidor de enzimas, los metallocenos ofrecen un acercamiento y mejor comprensión en el estudio de la incorporación de metales en las proteínas.

Estudios de reacciones de transferencia de electrones se han llevado a cabo con derivados del ferroceno y del ión ferricinio, encontrando que éstos pueden ser utilizados como modelos de metaloproteínas en pruebas de óxido-reducción a nivel del citocromo c.

De lo anterior, puede apreciarse el potencial tan grande que la Química Organometálica ofrece desde el punto de vista de aplicaciones al emplear moléculas que involucren un metal y un ligante hidrocarbonado.

4.9 Bibliografía recomendada

1. Transition-metal chemistry 1. *The nature of chemistry*. Unit 12. The Open University. Great Britain, **1916**.
2. *Principles of Organometallic Chemistry* 2nd ed., Chapman and Hall, London, **1988**.
3. J.P. Collman, L.S. Hegedeus, J.R. Norton, R.G. Finke *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. 2nd ed., University Science Books, California, **1981**.
4. I. Haiduc, J.J. Zuckerman, *Basic Organometallic Chemistry*. Watter de Gruyter, New York, **1985**.
5. F.A. Cotton, G. Wilkinson *Advanced Inorganic Chemistry* 5th.ed., J. Wiley, New York, 1988. 6. K.F. Purcell, J.C. Kotz *An Introduction to Inorganic Chemistry* W.B. Saunders Co., Philadelphia, **1980**.
7. L.M. Jackman, F.A. Cotton. *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York, **1915**.
8. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Ed). *Comprehensive Organometallic Chemistry* Vol (1-9). Pergamon Press, New York, **1982**.
9. R.H. Crabtree. *The organometallic chemistry of the transition metals*. J. Wiley, New York, **1988**.
10. Ch. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallics. A Concise Introduction*. 2nd ed., VCH Weinheim, **1992**.
11. S.G. Davies. *Organotransition Metal Chemistry. Applications to Organic Synthesis*. Pergamon Press, New York, **1982**.
12. G.W. Parshall. *Organometallics*, 6, 687, **1987**.

Química Inorgánica es cualquier fase de la Química que es de interés para un químico inorgánico.

J.E. Huheey

CAPÍTULO 5

Bloque f

Cecilio Álvarez Toledano

- 5.1 Introducción
- 5.2 Compuestos de ciclopentadienilos
 - 5.2.1 Compuestos $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{L}$
 - 5.2.2 Compuestos $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}$
- 5.3 Compuestos con enlace σ Ln-C
 - 5.3.1 Complejos homolépticos
 - 5.3.2 Complejos heterolépticos
 - 5.3.3. Reactividad
 - 5.3.4 Resumen
- 5.4 Síntesis y reactividad de enlaces Ln-H
 - 5.4.1 Hidruros diméricos de organolantánidos
 - 5.4.2 Hidruros triméricos de organolantánidos
 - 5.4.3 Reactividad de los hidruros de ciclo pentadienil-lantánidos
 - 5.4.4 Resumen
- 5.5 Química de los estados de oxidación bajos
 - 5.5.1 Reacciones del metal a temperatura ambiente
 - 5.5.2 Reacciones del metal en fase de vapor
 - 5.5.3 Estado de oxidación 2(+)
 - 5.5.4 Resumen
- 5.6 Pentametilciclopentadienil-lantánidos
 - 5.6.1 Complejos trivalentes $\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$
 - 5.6.2 Complejos divalentes de Yb y Eu
 - 5.6.3 Complejos divalentes de Sm
 - 5.6.4 Resumen
- 5.7 Referencias

En este capítulo se tomó como base un artículo de Evans⁽¹⁾ que apareció en 1985 y describe la química de los elementos del bloque *f*.

La química de los organolantánidos es una de las áreas que más rápidamente se ha desarrollado dentro de la Química Organometálica. En unos cuantos años, este campo ha sufrido una dramática transformación de la síntesis y estudio de los primeros organolantánidos (de carácter iónico) tales como: $(C_5H_5)_3Ln(1)$, $[(C_5H_5)_2LnCl]_2$ y $[(C_5H_5)_2LnR]_2$ (Ln = metal lantánido, R = alquilo o arilo) en los cuales se encontró una reactividad limitada, a una área en expansión con una gran variedad de nuevas clases de compuestos organometálicos, muchos de los cuales presentan estructuras únicas con reactividad elevada.

5.1 Introducción

Los lantánidos se diferencian de los demás elementos metálicos debido a que sus electrones de valencia se encuentran en orbitales $4f$. Cálculos efectuados sobre la configuración electrónica $(Xe)4f^n$ indican que los orbitales $4f$ no tienen una extensión radial más allá de la capa externa del $(Xe) 5s^25p^6$; debido a lo anterior, la apariencia externa de los iones lantánidos se asemeja a la configuración de un gas noble con tres cargas positivas. En este sentido, los lantánidos tienen un comportamiento semejante a los iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos ya descritos en el **Capítulo 2** y, como consecuencia, su química es principalmente de carácter iónico.

La estabilidad, estructura y propiedades químicas de los complejos con iones lantánidos dependen principalmente de factores estéricos y electrostáticos, más que de las interacciones entre los orbitales del metal y los del ligante.

Una consecuencia de lo limitado de la función radial $4f$ es que los complejos de lantánidos, independientemente del metal, o de la configuración $4f^n$ tienen un comportamiento químico similar, encontrándose pequeñas diferencias debido a una disminución gradual de sus radios iónicos (contracción lantánida). Por ejemplo, todos los complejos de tipo $(C_5H_5)_3Ln$, para $Ln = La-Lu$, tienen un comportamiento químico semejante, a diferencia de los correspondientes $(C_5H_5)_2 M$, $M = Ti-Cu$, cuyas propiedades químicas son diferentes.

Otra similitud entre los iones lantánidos es que el estado de oxidación más notable y común a todos ellos es Ln^{3+} .

Dado que el comportamiento químico de los organolantánidos es probablemente independiente del número de electrones en los orbitales $4f$, un metal con radios y cargas similares puede tener propiedades químicas semejantes, tal es el caso del ytrio que no es formalmente un lantánido, pero puede ser considerado como tal, ya que su radio iónico es similar al de Er^{3+} . Sin embargo, existen cuatro elementos lantánidos que presentan además otros estados de oxidación: Ce^{4+} ($4f^0$), Eu^{2+} ($4f^7$), Yb^{2+} ($4f^{14}$) y Sm^{2+} ($4f^6$); puesto que el Ce^{4+} es un oxidante fuerte y los iones divalentes son buenos agentes reductores, los estados de oxidación $2+$ y $4+$ no son disponibles en un mismo metal, de lo cual se deduce que en la química de estos elementos no pueden ocurrir procesos redox con transferencia de dos electrones.

Las propiedades de los elementos lantánidos permiten establecer dos generalizaciones sobre la estabilidad de sus complejos organometálicos:

1. Para los sistemas iónicos Ln^{3+} la carga debe ser neutralizada y las interacciones electrostáticas optimizadas, lo cual se logra empleando aniones orgánicos estables como ligantes.

2. La estabilidad de los complejos aumenta llenando la esfera de coordinación del metal con ligantes voluminosos.

Una razón para que los últimos elementos de la serie Er, Yb y Lu hayan sido más estudiados es que es más fácil saturar estéricamente sus pequeños centros metálicos. Los iones lantánidos presentan números de coordinación altos entre 8 y 12.

Dos ligantes que satisfacen los requerimientos estéricos y electrostáticos de los iones lantánidos son los aniones ciclopentadienilo (-1) y ciclooctatetraenilo (-2).

En el pasado, el estudio de la química de los organolantánidos fue menos interesante, debido a que el alto carácter iónico de los complejos organometálicos trivalentes hizo suponer que estos compuestos tendrían una interacción mínima con moléculas pequeñas (H_2 , CO, fosfinas e hidrocarburos neutros insaturados), además de la imposibilidad de los iones lantánidos para efectuar ciclos de dos electrones (18-16e) característicos de la actividad catalítica en los metales de transición *d* (ver **sección 4.8.1**).

La gran variedad en la reactividad de los metales de transición *d* (por cambio de metal en un período o por cambio de estado de oxidación en un mismo metal) no se presenta en la serie de los lantánidos, donde todos los elementos tienen un comportamiento químico similar y un estado de oxidación predominante.

Estos hechos, aunados a la creencia general, pero falsa, de que las llamadas *tie-rras raras*, en verdad son raras y caras (realmente son más abundantes que el mercurio y la plata) y que los organolantánidos son sensibles al aire y a la humedad, hizo que los químicos concentraran sus esfuerzos en otros elementos metálicos de la tabla periódica.

A pesar de que algunas de las propiedades químicas mencionadas pueden parecer desventajosas o limitantes, en comparación con la amplia versatilidad de propiedades de los metales de transición *d*, en realidad son una ventaja para el desarrollo de una nueva Química Organometálica. Así, podemos decir que no existen en la Tabla Periódica otros elementos con comportamiento químico semejante, con una disminución gradual en las dimensiones de sus radios, ofreciendo los lantánidos la posibilidad de variar sustancialmente su reactividad, seleccionando el tamaño adecuado del metal, entre 14 elementos.

La falta de sobreposición entre los orbitales del metal y los de los ligantes sugiere que la interacción covalente por retrodonación no es posible, por otro lado, la falta de participación de los orbitales $4f$ en el enlace puede facilitar que cierto tipo de reacciones (prohibidas por la rigidez direccional de los orbitales) se puedan efectuar con un lantánido como centro metálico. Los rearrreglos y modificaciones reversibles de la geometría de coordinación pueden ser más fáciles en ausencia de requerimientos de direccionalidad del enlace y sólo ser afectados por los factores electrostáticos. Como es sabido, en los ciclos catalíticos existen pasos intermedios no esenciales, los

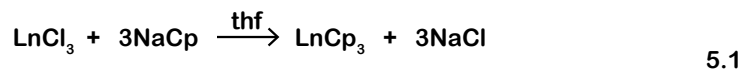
cuales se llevan a cabo mediante una interacción con los orbitales del metal, que en el caso de los lantánidos pueden no existir, lo que ocasiona que la reacción sea más rápida.

El gran tamaño y la alta carga positiva de los lantánidos dificulta su manejo experimental, pero también los hace fuertemente electrofílicos y oxófilos, propiedades que pueden resultar ventajosas en el desarrollo de una nueva Química Organometálica.

En resumen, la combinación de las propiedades físicas de los lantánidos puede capitalizarse en un nuevo y potencialmente útil comportamiento químico.

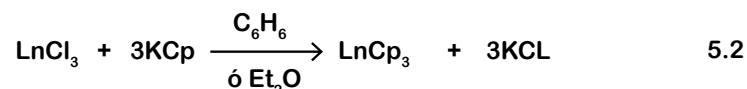
5.2 Compuestos de ciclopentadienilos

Los primeros complejos de ciclopentadienilos de lantánidos fueron sintetizados por Birmingham y Wilkinson⁽²⁾, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb.

En la primera etapa de la reacción se aislaron compuestos formando aductos con el disolvente, los cuales se sublimaron a 200 °C para obtener los complejos libres, que resultaron inestables al aire y a la humedad. Un método alternativo para la preparación de estos compuestos fue el siguiente:



Por medio del cual se obtuvieron los complejos de holmio, tulio, lutecio e yterbio.

Aun cuando la síntesis de complejos $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}$ no solvatados ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nb}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) fue realizada en 1956, la determinación estructural ha sido difícil para la mayoría de estos compuestos. En 1969, un reporte basado en un análisis cristalográfico de rayos x sugirió para el complejo Cp_3Sm una estructura compleja con dos cadenas poliméricas diferentes y los anillos Cp desordenados,⁽³⁾ mientras que el Cp_3Sc contiene unidades bien definidas $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Sc}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ formando las cadenas.⁽⁴⁾ Por otro lado, el compuesto polimérico Cp_3Pr está formado por cadenas alternadas con unidades diferentes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pr}(\mu\text{-}\eta^x\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ con $1 < x < 2$.⁽⁵⁾

Siguiendo el procedimiento de Wilkinson, recientemente fue preparado el compuesto $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}$ ⁽⁶⁾ (**Figura 5.1**), del cual se pudieron obtener cristales adecuados

para rayos x por sublimación al alto vacío. La estructura obtenida tiene semejanzas con la del complejo de praseodimio en su sistema cristalino y grupo espacial, lo cual quiere decir que el complejo de lantano forma cadenas poliméricas no lineales con los anillos de ciclopentadienilos desordenados, pero en contraste al complejo de Pr, el La tiene unidades bien definidas ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{La}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$).

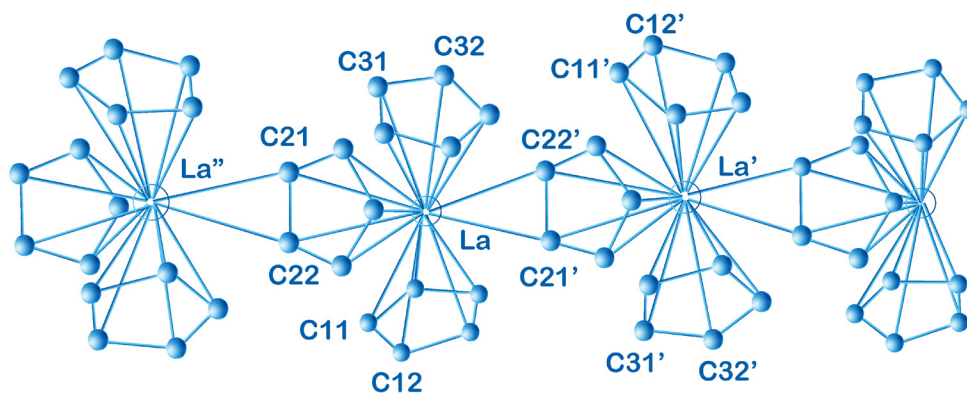


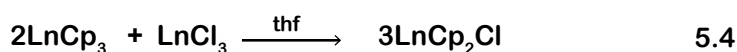
Figura 5.1 Estructura cristalina del compuesto $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$.

5.2.1 Compuestos $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\cdot\text{L}^*$

Mientras que los complejos LnCp_3 muestran formalmente un número de coordinación de 9, con la posible excepción del derivado de escandio, las especies $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\cdot\text{L}$ tienen un número de coordinación formal de 10 y se forman fácilmente como aductos de amoníaco, thf, trifenilfosfina, ciclohexil isocianuro y pirazina. Las especies $\text{LnCp}_3\cdot\text{L}$ tienden a ser significativamente más solubles en disolventes orgánicos que los compuestos LnCp_3 y casi invariablemente resultan de la disolución del compuesto LnCp_3 en los respectivos disolventes coordinantes.

5.2.2 Compuestos $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}^{**}$

Este tipo de compuestos han probado ser, hasta ahora, los organolantánidos más útiles para la Química de sustitución. Se han preparado de acuerdo con los siguientes métodos:⁽⁷⁾



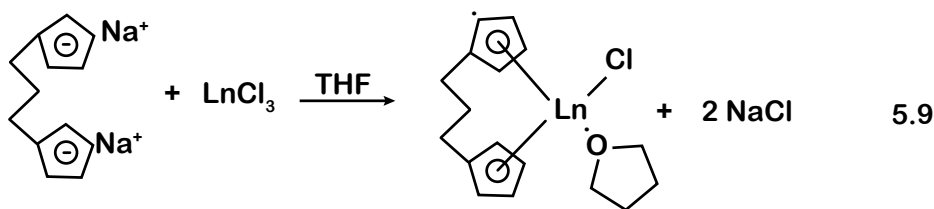
* L = Ligante.

** X = Halógeno.

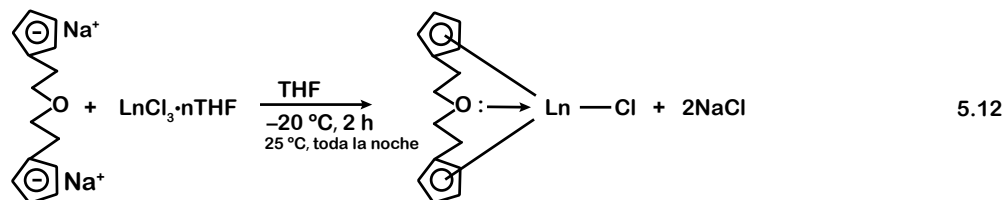
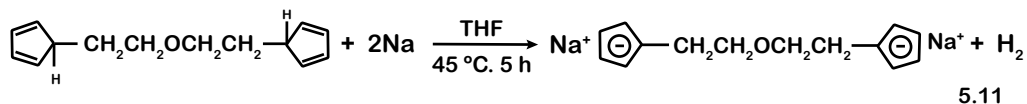
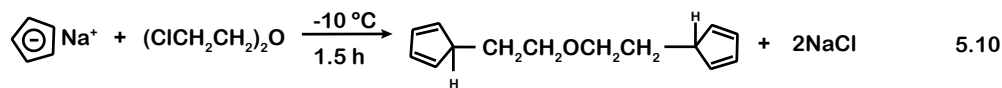
Algunos de los compuestos que han sido sintetizados a partir de estos complejos LnCp_2Cl son:



Los cloruros de biciclo-pentadienil-lantánido son muy importantes en la química de los organolantánidos, dado que son intermediarios clave para la síntesis de compuestos que contengan enlaces σ Ln-C, Ln-N y Ln-O. Probablemente, debido a la contracción lantánida, los derivados de metales más ligeros como La, Ce, Pr y Nd han sido difíciles de aislar. Sin embargo, utilizando como ligante la sal del 1,3-biciclo-pentadienilpropano⁽⁸⁾ fueron preparados y caracterizados los cloruros solvatados de Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Yb y Lu.

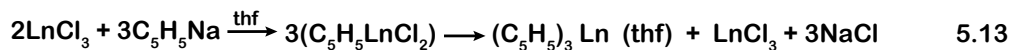


Con el objeto de prevenir la desproporción de los diciclo-pentadienilos de metales lantánidos más voluminosos, se ha utilizado como ligante, entre otros, el pentametilciclo-pentadieno, pero en todos los casos, para completar la esfera de coordinación, se obtienen los organolantánidos aniónicos o solvatados. Recientemente,⁽⁹⁾ se reportó la síntesis de un ligante conteniendo dos anillos ciclo-pentadienilo unidos por un átomo de oxígeno, con el cual se obtuvieron compuestos neutros no solvatados, con buena solubilidad, estabilidad y reactividad. El nuevo ligante biciclo-pentadienil 1,1'(3-oxapentametileno) fue sintetizado de CpNa con 2,2'-diclorodietiléter (**ecuaciones 5.10 y 5.11**). Los nuevos complejos se prepararon de acuerdo con la **Ecuación 5.12**.



Así mismo, la síntesis de dicloruros de ciclopentadienilo de lantánidos pesados (C_5H_5) $LnCl_2(thf)_3$ han sido realizadas, reportándose la estructura de rayos x para $Ln = Yb$.⁽¹⁰⁾

La reacción entre el ciclopentadienil sodio y $LnCl_3$ (anhidro) en una relación 1:1 para lantánidos ligeros, produce triciclopentadienil-lantánidos por una desproporción del producto deseado, (**ecuación 5.13**).



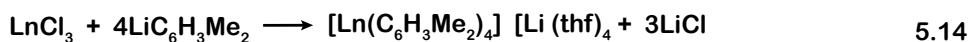
Sin embargo, el $(C_5H_5)NdCl_2(thf)_3$ fue preparado bajo condiciones especiales para evitar la desproporción utilizando los mismos reactivos.⁽¹¹⁾

5.3 Compuestos con enlaces σ Ln-C

Los enlaces simples σ Ln-C se han encontrado únicamente en dos tipos de complejos: homolépticos $LnRx^{(x-3)}$ y heterolépticos con dos anillos de ciclopentadienilo $[(C_5H_5)_2LnR]_2$ y $(C_5H_5)_2LnR$ (disolvente), donde R es un alquilo o arilo.

5.3.1 Complejos homolépticos

El primer complejo homoléptico sintetizado y caracterizado estructuralmente conteniendo un enlace Ln-C fue el tetraquis (2,6-dimetilfenil), $[Lu(C_6H_3Me_2)_4Li(thf)_4]$ donde los cuatro ligandos voluminosos están ordenados de forma tetraédrica alrededor del metal, con una longitud de enlace de 2.4 a 2.5 Å. La reacción iónica para generar este complejo, representada en la **ecuación 5.14**, es el método clásico para la síntesis de organolantánidos.

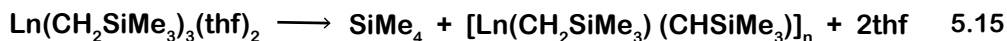


Este complejo mostró la importancia de la saturación de la esfera de coordinación del metal en la obtención de un compuesto estable.

La reacción en la **ecuación 5.14** da productos aislables únicamente para Yb y Lu. El intento de síntesis para otros metales y fenilos menos sustituidos no dieron resultados positivos.

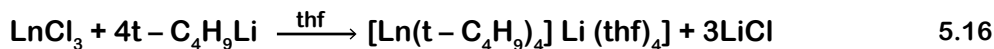
Otra clase de ligandos voluminosos investigados son los metil-trimetilsilil sustituidos $(CH_3)_3SiCH_2-$ y $[(CH_3)_3Si]_2CH-$, con los cuales se prepararon complejos neutros de fórmula $Ln(CH_2SiMe_3)_3(thf)_x$; $Ln = Y, Tb, Er, Tm, Yb, Lu$ y $X = 0, 2, 3$ y $Y[CH(SiMe_3)_2]_3$, así como especies aniónicas tales como $[Ln(CH_2SiMe_3)_4Li(L)_4]$; $Ln = Y, Er, Yb, Lu$ y $L = THF, Et_2O$.

Los ligantes $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ y $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ fueron escogidos, ya que la descomposición por beta eliminación no puede efectuarse por carecer de átomos de hidrógeno en esa posición (ver **sección 4.6.1**). Sin embargo, la reactividad de los hidrógenos en posición alfa sí ha sido observada, y la eliminación de SiMe_4 de algunos de esos complejos es posible generando ligantes $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2^-$ a partir de la especie $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, siguiendo la **ecuación 5.15**.



Aunque algunos de los compuestos alquilidénicos ha sido caracterizado por difracción de rayos x, es de esperarse que su química se desarrollará significativamente en los próximos años.

Cuando el grupo ter-butilo fue utilizado como un ligante alquílico voluminoso, los complejos correspondientes a $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Yb}$ y Lu fueron obtenidos, con la **ecuación 5.16**.

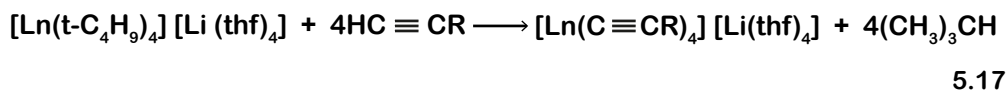


Estos complejos son muy estables a pesar de que existen, alrededor del centro metálico, 36 hidrógenos beta.

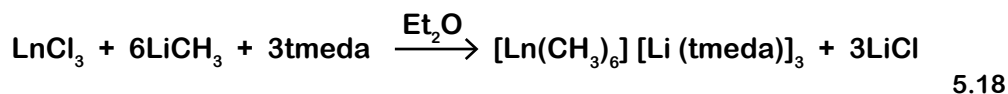
Así, al estudiar la descomposición del complejo menos estable de la serie $[\text{Sm}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4][\text{Li}(\text{thf})_4]$, después de 16 horas en thf a 40°C , el espectro de RMN^1H indica que la descomposición es completa con la formación de 3.2 equivalentes de $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ por mol de complejo. La ausencia de cantidades iguales de los productos derivados de la beta eliminación $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ y $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ sugirió que ésta no es el mecanismo favorecido en la descomposición de organolantánidos. Esto es un claro ejemplo de que los organolantánidos pueden presentar un patrón de reactividad particular.

Los resultados obtenidos en los complejos de ter-butilo indican que no es posible aplicar exactamente los principios de la Química Organometálica de los metales de transición *d* a los organolantánidos. Siendo uno de los aspectos interesantes de la química de los organolantánidos el establecer dichos patrones.

Los complejos con ligantes ter-butilo, $[\text{Ln}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_4][\text{Li}(\text{thf})_4]$, son excelentes agentes metalantes y la reacción de estos complejos con alquinos terminales se ha utilizado para producir nuevas especies homolépticas (**ecuación 5.17**), en donde $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{nC}_9\text{H}_9, \text{t-C}_4\text{H}_9$.



Esta metalación da un camino de síntesis para complejos con enlace Ln-C que ha sido aplicada en otro tipo de compuestos organolantánidos. Además de los complejos tetracoordinados, se han sintetizado hexacoordinados a partir de la reacción entre tricloruros de lantánidos y un exceso de metil litio en presencia de tetrametilendiamina (tmeda), formando una unidad octaédrica, (**ecuación 5.18**, Ln = Pr, Nd, Sm, Er, Tm, Yb, Lu).



Estudios de rayos x revelan que en el compuesto de Er cada unidad Li(tmeda) forma un puente con dos grupos metilo para dar una estructura $\text{Ln}[(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmeda})]_3$ con una distancia Ln-C de 2.57 Å, **Figura 5.2**.

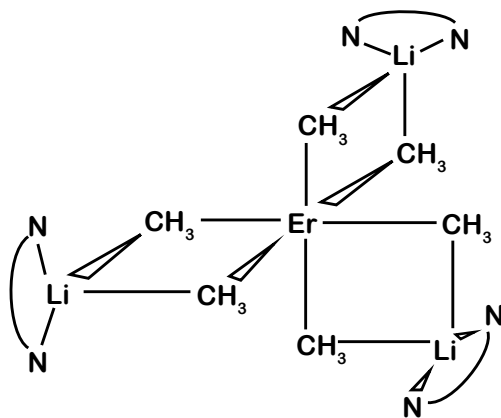


Figura 5.2 Estructura cristalina del compuesto $\text{Er}[(\mu\text{-CH}_3)_2\text{Li}(\text{tmeda})]_3$.

Los cuatro o seis grupos alquilo por centro metálico en estos compuestos son potencialmente más reactivos, que los bis-alquil(ciclopentadienilos).

5.3.2 Complejos heterolépticos

El primer complejo, bis-alquilciclopentadienil-lantánido fue sintetizado haciendo reaccionar $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnCl}]_2$ con LiR (R = Me, C_6H_5 y $\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_5$).

La unidad $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnR}$ puede ser aislada como un dímero puente, deficiente en electrones $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\mu\text{-R})]_2$, o como una unidad monomérica solvatada $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnR}(\text{thf})$, dependiendo del disolvente y del grupo R. Utilizando thf como disolvente en un gran número de casos, se aíslan compuestos solvatados, excepto cuando R es un grupo que forme

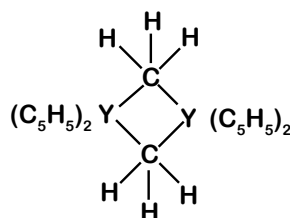


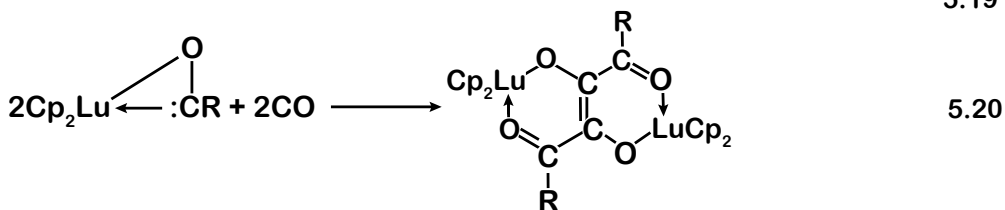
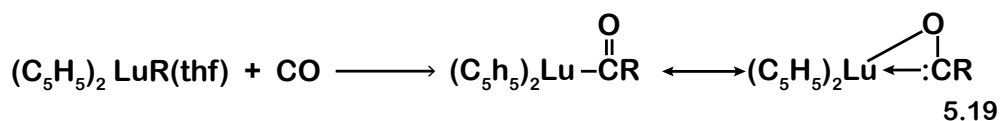
Figura 5.3 Estructura del compuesto $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Y}(\mu\text{-CH}_3)]_2$.

puentes particularmente estables como el $C\equiv CR'$. De tolueno se aíslan generalmente dímeros, excepto para los grupos terbutílicos.

En las estructuras de rayos x de los complejos diméricos de Y e Yb, se ha encontrado un carbono puente deficiente en electrones ($\mu\text{-CH}_3$), con una distancia promedio Yb-C de 2.15 Å.

5.3.3 Reactividad

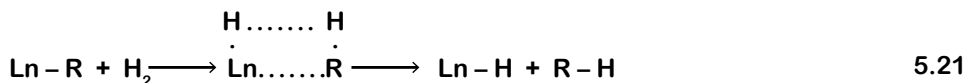
El complejo ter-butilo $(C_5H_5)_2Lu(t\text{-}C_4H_9)(thf)$ ha resultado importante en el conocimiento de la reactividad de los complejos alquil-lantánidos, por ejemplo, reacciona selectivamente con CO en un proceso de dos pasos según las **ecuaciones 5.19** y **5.20**. El producto aislado de la reacción entre cantidades equivalentes de CO con el complejo de lutecio fue caracterizado como un producto de monoinserción (un acilo).



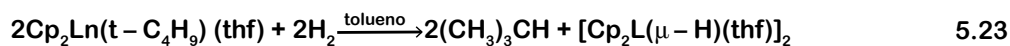
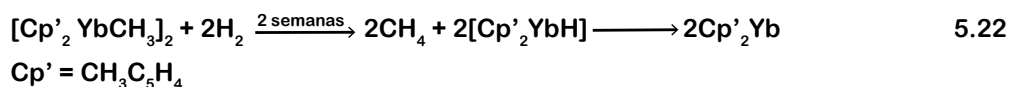
De los datos espectroscópicos se postuló una estructura dihaptoacil con una interacción importante Lu-O. Con exceso de CO fue aislado un complejo dimérico con cuatro moléculas de CO acopladas vía un doble enlace C=C y dos enlaces simples C-C para formar un compuesto simétrico. La condensación de esas cuatro moléculas de CO puede explicarse de acuerdo con el carácter carbenoide del átomo de carbono del dihaptoacilo.

Otra reacción, en la cual el $(C_5H_5)_2Ln(t\text{-}C_4H_9)(thf)$ fue un reactivo importante, fue la hidrogenólisis del enlace Ln-C. Esta reacción es importante debido a que produjo el primer hidruro organolantánido caracterizado cristalográficamente, además de revelar algunos principios generales sobre la reactividad de los enlaces Ln-R.

Puesto que ninguno de los lantánidos presentan estados de oxidación n^+ y $(n+2)^+$, la reacción entre el enlace Ln-R con hidrógeno es poco probable que se efectúe vía una adición oxidativa de hidrógeno, seguida de una eliminación reductiva de R-H. Una alternativa más probable es que la reacción de hidrogenólisis se efectúe vía un mecanismo de cuatro centros, ver **ecuación 5.21**.



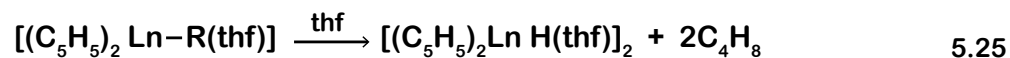
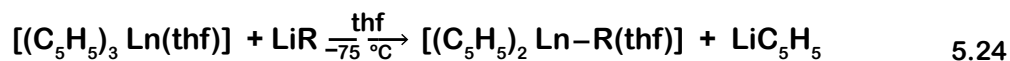
La primera reacción de hidrogenólisis descrita en la literatura fue entre el complejo dimérico con metilos puente $[(\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Yb}(\mu\text{-CH}_3))_2]$ con H_2 en tolueno. La reacción fue muy lenta, requiriéndose dos semanas para completarse. Durante ese tiempo ocurre la conversión de Yb^{3+} a Yb^{2+} (**Ecuación 5.22**). La reacción es una buena ruta para la obtención del complejo divalente, pero no del hidruro trivalente inestable.



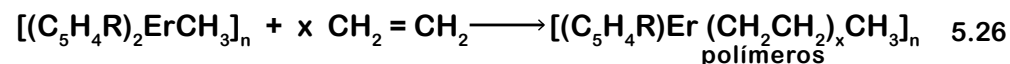
En contraste, la reacción de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{thf})$ con H_2 en tolueno se lleva a cabo rápidamente, según 5.23, donde $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$. Aunque la reacción del mismo complejo terbutílico en thf se efectúa mucho más lentamente, se puede concluir que la reacción de hidrogenólisis depende de varios factores entre los que se pueden mencionar: el disolvente, el carácter de R (puente o terminal), los factores estéricos y las combinaciones electrofílicas y nucleofílicas entre el centro metálico y los ligantes. Lo que hace que estos compuestos sean excepcionalmente reactivos hacia enlaces con pequeño carácter dipolar, como H-H y C-H.

Los principios básicos de reactividad de los enlaces Lu-C, sugeridos por los resultados con H-H, parecen ser seguidos por otros lantánidos, basándose en que la reacción puede ocurrir por un mecanismo de cuatro centros.

Recientemente, se ha encontrado⁽¹²⁾ que la reacción entre los tris(ciclopentadienil)lantánidos ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Lu}$) con sec-butil y ter-butillitio a temperaturas bajas produce los butil-bis(ciclopentadienil)lantánidos que descomponen a -30°C y 0°C , respectivamente, para formar buteno y los correspondientes hidruros bis(ciclopentadienil)lantánidos de Nd y Lu (**ecuaciones 5.23 y 5.25**), mismos que, de acuerdo con su estructura, pueden ser buenos catalizadores de hidrogenación.



Otra característica de los complejos $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnR}]_2$ es su actividad hacia la polimerización catalítica de alquenos (**Ecuación 5.26**), ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{SiMe}_3$ y $n = 1, 2$).



5.3.4 Resumen

Actualmente, se han establecido un gran número de aspectos sobre la síntesis y estructura de los enlaces Ln-C. En cuanto a la reactividad, la mayoría de las reacciones de los mismos, para los complejos homolépticos y heterolépticos, caen dentro de tres categorías:

- a) Inserción formal, demostrada con CO y alquenos.
- b) Metalación de enlaces CH.
- c) Hidrogenólisis.

Sin embargo, estas tres reacciones sólo han sido probadas con unos cuantos sustratos.

Un ligante clave en el desarrollo de los principios sobre el comportamiento del enlace Ln-C es el grupo *ter*-butilo, que puede ser considerado voluminoso y además no tiene tendencia a formar puentes. Este grupo ha demostrado que:

- a) Los caminos de reactividad clásicos de la Química Organometálica de los metales de transición *d* no necesariamente se aplican para el caso de los lantánidos.
- b) La reactividad del enlace Ln-C parece estar relacionada con la habilidad del grupo alquilo para no formar puentes sobre un centro metálico no solvatado estéricamente insaturado.

5.4 Síntesis y reactividad de enlaces Ln-H

La primera evidencia para la existencia de hidruros de organolantánidos surgió del estudio de los productos de la hidrogenación catalítica de alquinos por lantánidos en fase vapor.

5.4.1 Hidruros diméricos de organolantánidos

Como ya se indicó con anterioridad en las ecuaciones 5.22 y 5.23, la hidrogenólisis de los compuestos del tipo $(C_5H_4R)_2LnR$ dio una ruta de síntesis hacia los hidruros de organolantánidos. La estructura de uno de los primeros hidruros caracterizados por estudios cristalográficos $[(C_5H_4R)_2Ln(\mu-H)(thf)]_2$, $R = H, CH_3$ y $Ln = Y$, **Figura 5.4**, muestra que cada átomo metálico está rodeado por dos anillos de ciclopentadienilo, dos ligantes hidruro puente y una molécula de thf, para dar un número de coordinación formal de 9. Los espectros de RMN de 1H e ^{89}Y del $[(CH_3C_5H_4)_2Y(\mu-H)(thf)]_2$ muestran señales triples $J_{Y-H} = 27.2$ Hz, lo cual indica que la estructura dimérica con un hidruro puente deficiente en electrones se mantiene en solución.

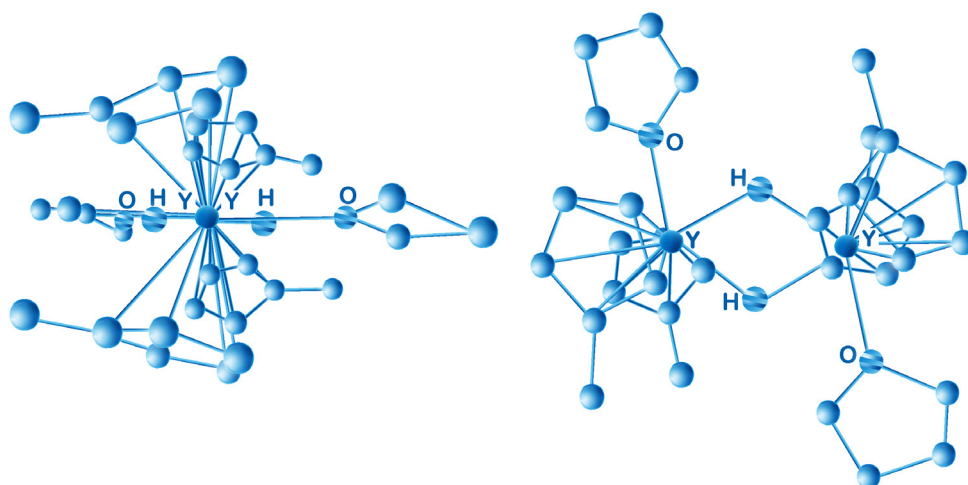
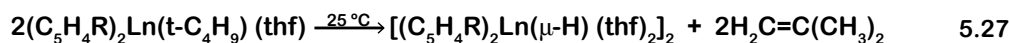


Figura 5.4 Estructura cristalina del compuesto $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Y}(\mu\text{-H})(\text{thf})]_2$.

Los hidruros diméricos se obtienen también a partir de $[(\text{C}_4\text{H}_5\text{R}_2\text{Ln}(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{thf}))]$ no sólo por hidrogenólisis, sino también una reacción de beta eliminación de hidrógeno (**Ecuación 5.27**).



Recientemente,⁽¹³⁾ se describió la síntesis de hidruros diméricos nonacoordinados con ligantes 1,3-dimetilciclopentadienilo $[(1,3\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-H})(\text{thf})]_2$, en los cuales se afecta su comportamiento químico, debido al incremento estérico causado por los grupos metilo, ya que el thf es fácilmente desplazado para formar el trímero octacoordinado $[(1,3\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Y}(\mu\text{-H})]_3$.

Los complejos $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{thf})$ de metales más grandes, por ejemplo erbio e ytrio son más reactivos, puesto que están estéricamente menos saturados, la beta eliminación se efectúa a temperatura ambiente.

De manera interesante, los derivados metilciclopentadienilos $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{thf})$ son menos estables y más propensos a la beta eliminación que los correspondientes ciclopentadienilos, aunque los primeros son estéricamente más voluminosos. Esta aparente excepción al principio, de que la saturación estérica confiere estabilidad, puede resultar debido a que la esfera de coordinación en los complejos de metilciclopentadienilo está sobresaturada.

El complejo bis(ciclopentadienil)ter-butilo está estéricamente saturado, el análogo $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ al ser más voluminoso puede causar la disociación del thf, esto genera un complejo alquílico terminal no saturado, no solvatado, que es una de las formas más reactivas de los organolantánidos.

Las estabilidades relativas de los complejos heterolépticos de ter-butilo muestran un principio adicional de la reactividad de los organolantánidos: "la sobre-

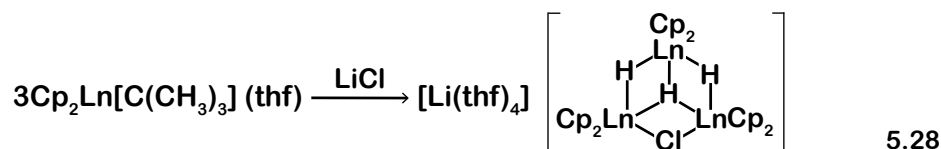
saturación estérica de la esfera de coordinación del metal puede producir especies menos estables" (es decir, más reactivas).

Se han preparado⁽¹⁴⁾ hidruros diméricos, coordinativa y electrónicamente saturados $(\text{Cp}_2\text{LuAlH}_4)_2 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{Et}_2\text{O}, \text{NEt}_3, \text{C}_4\text{H}_8$), de la reacción entre el monocloruro de biciclopentadienil lutecio con LiAlH_4 en presencia de bases de Lewis.

La irradiación con rayos x de alta energía sobre un monocristal de $[\text{Cp}_2\text{LuAlH}_4 \cdot \text{NEt}_3]_2$ genera un complejo monomérico $[\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{m}_2\text{-H})\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3]$, (conteniendo un átomo de lutecio con $14e^-$), del cual es de esperarse una actividad catalítica y comportamiento químico especial.

5.4.2 Hidruros triméricos de organolantánidos

Si la eliminación de un hidrógeno beta del complejo $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ln}(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{thf})$ se lleva a cabo en presencia de cloruro de litio, se genera un nuevo tipo de complejos organolantánidos (**Ecuación 5.28**), $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Y}$.



El análisis de la esfera de coordinación del metal en el complejo $\{[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ErH}_3\text{Cl}]\{[\text{Li}(\text{thf})_4]\}_3$, caracterizado cristalográficamente, revela que es similar a los encontrados en los hidruros diméricos. Cada átomo metálico tiene un número de coordinación formal de 9 con dos grupos ciclopentadienilo, dos ligantes puente (en este caso dos hidruros o un hidruro y un cloro) y dos ligantes adicionales (en este caso un hidruro o un cloro en lugar del thf terminal), **Figura 5.5**.

Aunque existe cierta semejanza estructural entre el dímero y el trímero, en el caso del trímero "la posición del hidrógeno coplanar" triplemente coordinado con los metales es única en la química de los hidruros metálicos.

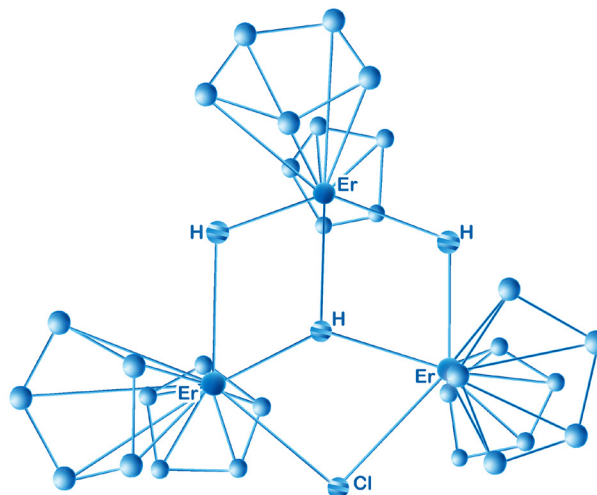
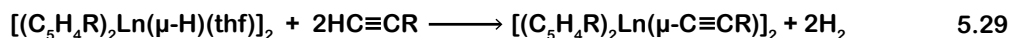


Figura 5.5 Estructura cristalina del compuesto $\{[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ErH}_3\text{Cl}]\{[\text{Li}(\text{thf})_4]\}_3$.

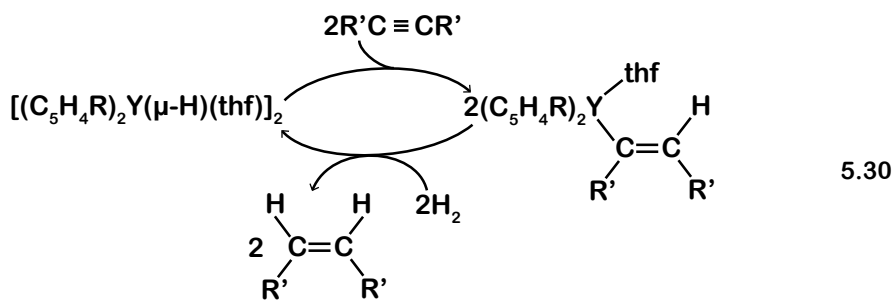
5.4.3 Reactividad de los hidruros de ciclopentadienil-lantánidos

Los patrones básicos sobre reactividad de los enlaces Ln-H de compuestos organolantánidos han sido investigados al estudiar la reactividad de $[(C_5H_4R)_2Y(\mu H)(thf)_2]$ con hidrocarburos insaturados, lo anterior proporcionó información sobre la naturaleza del enlace Ln-H, generando también nuevas especies heterolépticas Ln-C.

Como es de esperarse, los hidruros de organolantánidos reaccionan con hidrocarburos conteniendo hidrógenos ácidos (**Ecuación 5.29**).



Esta reacción de metalación es análoga a la de los alquilorganolantánidos (**Ecuación 5.17**). Los hidruros reaccionan con alquenos para formar complejos alquilo, con alenos para dar sistemas alílicos y con alquinos para producir complejos cis-alquénlicos. Si la reacción de adición 1-2 de Ln-H a un alquino para formar un complejo alquénlico se combina con una reacción de hidrogenólisis, resulta un ciclo para la hidrogenación catalítica de sustratos insaturados (**Ecuación 5.30**), donde $R = H, CH_3$, y $R' = C_2H_5$, ya que los complejos $[(C_5H_4R)_2Y(\mu-H)(thf)]_2$ y $\{(C_5H_4R)_2Y[C(R'C=CHR'')](thf)\}$ pueden ser interconvertidos en esta forma y ambos iniciar la hidrogenación catalítica de alquinos a cis-alquenos.



5.4.4 Resumen

Debido a que los complejos de hidruros metálicos son muy importantes en una gran cantidad de reacciones organometálicas (estequiométricas y catalíticas), la síntesis y caracterización de los hidruros de organolantánidos es muy importante. El enlace Ln-H está ahora sólidamente establecido en la química de organolantánidos. Los resultados estructurales más recientes indican que la unidad Ln-H provee nuevos ambientes de coordinación para el hidrógeno y nuevas clases de complejos polinucleares para los lantánidos en general. Las reacciones de hidrogenólisis han demostrado que los ligandos alquílicos terminales sobre centros metálicos no solvatados y estéricamente insaturados producen entidades altamente reactivas.

5.5 Química de los estados de oxidación bajos

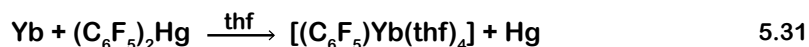
Una de las áreas más desarrolladas en la química de los organolantánidos se relaciona con los metales en bajos estados de oxidación. Antes de 1978, con excepción de algunos informes sobre especies divalentes, los complejos de organolantánidos presentaban exclusivamente el estado de oxidación 3+.

Hay dos estados posibles de valencia baja para los lantánidos en condiciones normales: el estado de oxidación 2+ y el estado de oxidación formal de cero que está disponible para toda la serie, únicamente tres de los miembros de ésta tienen estados de oxidación de 2+ en condiciones normales: $\text{Eu}^{2+}(\text{4f}^7)$, $\text{Yb}^{2+}(\text{4f}^4)$ y $\text{Sm}^{2+}(\text{4f}^6)$. Los potenciales de reducción $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ (comparados con el electrodo de hidrógeno) con valores de -0.34 V para Eu, -1.04 V para Yb y -1.50 V para Sm, indican que el Eu^{2+} es el más estable y el Sm^{2+} es el más reactivo de estos iones, así mismo, basándose en consideraciones de tamaño radial, el Sm es también el más reactivo, debido a que es el más grande y, por lo tanto, el más difícil de saturar estéricamente.

5.5.1 Reacciones del metal a temperatura ambiente

Algunos de los primeros estudios de la Química de los lantánidos describieron reacciones entre los metales en el estado elemental con yoduros de alquilo y arilo. El análisis de los productos obtenidos para $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$ establece una fórmula RLnI para estos compuestos, aunque se sabe que ésta puede representar un número de especies diferentes en equilibrio. Siendo su comportamiento químico similar al de los reactivos de Grignard (ver **sección 2.4**).

Los lantánidos elementales (Yb, Eu y Sm) reaccionan con los derivados de mercurio del tipo R_2Hg mediante reacciones de transmetalación (**Ecuación 5.31**).



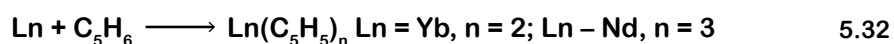
5.5.2 Reacciones del metal en fase de vapor

Son útiles en la síntesis de complejos metálicos de valencia cero y 2+ las reacciones del metal en fase de vapor, en las cuales un metal se vaporiza en un recipiente al vacío, mediante una resistencia de calentamiento y, posteriormente, es condensado con un ligante a temperaturas entre -125 y -196°C.

La estabilidad del estado de oxidación cero en los complejos de los metales de transición *d* depende, en gran parte, de la capacidad del metal para transferir el exceso de densidad electrónica hacia los ligantes, mediante una retrodonación. Dada la extensión radial de los orbitales 4*f*, la posibilidad de estabilizar un complejo con metales lantánidos en estado de oxidación cero por retrodonación de la densidad electrónica de los orbitales 4*f* es poco probable; sin embargo, el espectro atómico de los lantánidos muestra que en estados de oxidación bajos, los orbitales 5*d* están cercanos en energía a los niveles 4*f*, pudiendo dar una variedad de mezclas de configuraciones electrónicas 4*f*, 5*d* y 6*s*, de baja energía. Por tanto, es posible que los electrones de los metales lantánidos en estado de oxidación bajos tengan carácter tanto 5*d* como 4*f*. Por ejemplo, el Er con valencia cero en un complejo neutro puede tener configuraciones tales como 4*f*¹³*d*¹, 4*f*¹²5*d*², 4*f*¹¹5*d*²6*s*¹, así como la configuración 4*f*¹²6*s*², del elemento metálico.

Uno de los primeros estudios de la química de los metales lantánidos con valencia cero en fase vapor involucró el asilamiento de los productos de reacción con CO en una matriz. Basándose en datos de IR, se postularon varios complejos carbonílicos del tipo Ln(CO)_n donde n = 1-6. Los productos de reacción no son estables más que a muy baja temperatura. Debido a esto no fue posible confirmar la fórmula y estructura de estos compuestos.

Las reacciones del metal en fase vapor con hidrocarburos insaturados como C₅H₆, C₈H₈, (reducidos por metales electropositivos para dar ligantes aniónicos) dan productos provenientes de la reducción del ligante y la oxidación de metal (**Ecuación 5.32**).



5.5.3 Estado de oxidación 2(+)

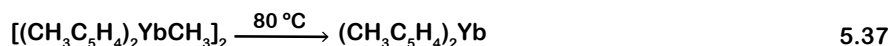
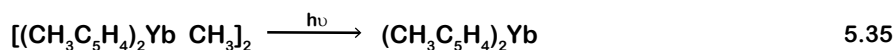
Los estudios iniciales de los organolantánidos divalentes dieron como resultado la preparación de los siguientes compuestos: (C₅H₅)₂Ln, (C₅H₅)₂LnB y C₈H₈Ln donde Ln = Eu, Yb; B = NH₃, thf y [(C₅H₅)₂Sm]_n. La síntesis de estos compuestos implicó condiciones fuertemente reductoras. Los complejos de Eu e Yb fueron preparados disolviendo el metal en amoníaco líquido y agregando C₅H₆ o C₈H₈.

Recientemente, se vio que la disolución del complejo C₈H₈Yb en piridina no produce una coloración roja como se informó inicialmente,⁽¹⁵⁾ sino una coloración verde-

café, característica de los complejos divalentes de Yb, de la cual cristalizó un compuesto que fue caracterizado por rayos x, encontrándose que el complejo C_8H_8Yb coordinativamente insaturado completa su esfera de coordinación al formar aductos con la piridina.⁽¹⁶⁾

El $(C_5H_5)_2Yb$ también fue preparado de $[(C_5H_5)_2YbCl]_2$ o $(C_5H_5)_3Yb$ por reducción de Na o Yb. El $[(C_5H_5)_2Sm]_n$ fue preparado a partir de $(C_5H_5)_3Sm$ por reducción con potasio. Debido a que los complejos de Sm fueron insolubles en todos los disolventes con los cuales no reaccionan, su comportamiento químico no fue investigado.

Los avances recientes en el estudio de los complejos de lantánidos divalentes con ligantes ciclopentadienilos han dado lugar a nuevas rutas de síntesis y de caracterización estructural, entre las cuales se pueden citar las mostradas en las **ecuaciones 5.34-37**, para la síntesis del complejo $(CH_3C_5H_4)_2Yb$, las cuales se llevan a cabo en condiciones menos drásticas que las reducciones con metales previamente citadas.



Estas reacciones son importantes para cualquier ciclo catalítico que considere el par Ln^{3+}/Ln^{2+} , en tal ciclo, el reactivo crítico es la especie divalente. El fácil acceso a Yb^{2+} por fotólisis, hidrogenólisis o termólisis de Yb^{3+} aumenta las posibilidades para ciclos que contengan reacciones basadas en Yb^{2+} .

Aunque los primeros organolantánidos divalentes fueron sintetizados en 1965, no fue sino hasta 1980 que se determinó la primera estructura de un complejo organometálico de Ln(II). En el mismo año fueron reportadas tres estructuras $(CH_3C_5H_4)_2Yb(thf)$, $[C_5H_3(SiMe_3)_2]Yb(thf)$ y $(C_5Me_5)_2Yb(thf)$ (tolueno 0.5). Las últimas dos estructuras con sustituyentes en los anillos ciclopentadienilos cristalizan como monómeros. En contraste, el $(CH_3C_5H_4)_2Yb(thf)$ oligomeriza en estado sólido, a través de un anillo de ciclopentadienilo coordinado a dos núcleos metálicos por ambos lados (**Figura 5.6**).

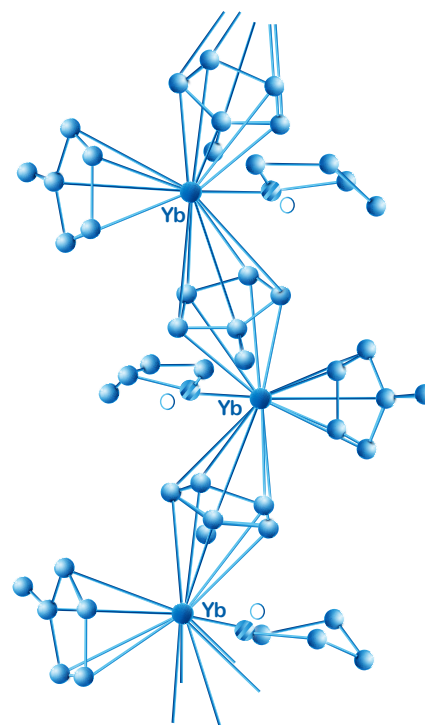


Figura 5.6 Estructura cristalina del compuesto $[(CH_3C_5H_4)_2Yb(thf)]_n$.

5.5.4 Resumen

El estudio del comportamiento químico de los lantánidos de baja valencia abrió un amplio intervalo de posibilidades para su desarrollo, demostrándose que los hidrocarburos insaturados son claramente sustratos/reactivos, que los ciclos de reacción $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$ son posibles y que las especies de baja valencia con ligantes poco voluminosos oligomerizan y no pueden ser estabilizados con ligantes comunes.

5.6 Pentametilciclopentadienil-lantánidos

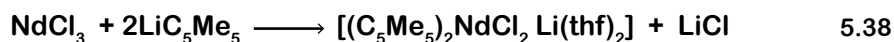
Los iones ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo juegan un papel importante en el desarrollo de la química de los organolantánidos, como ligantes monoaniónicos, que proveen tres pares de electrones y generan ambientes electrónicos y estéricos característicos alrededor de la esfera de coordinación del metal.

De particular interés son los trabajos de Bercaw y colaboradores, quienes demostraron cómo el ligante pentametilciclopentadienilo, C_5Me_5 , puede dar estabilidad, solubilidad y cristalinidad a los sistemas de titanio y zirconio difíciles de caracterizar, usando el ligante ciclopentadienilo C_5H_5 .

Puesto que la saturación estérica es muy importante en la química de los organolantánidos, el ligante C_5Me_5 estéricamente voluminoso necesariamente fue importante en la química de los lantánidos, causando un gran impacto y relacionándose a los mayores avances de esta área.

5.6.1 Complejos trivalentes $\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$

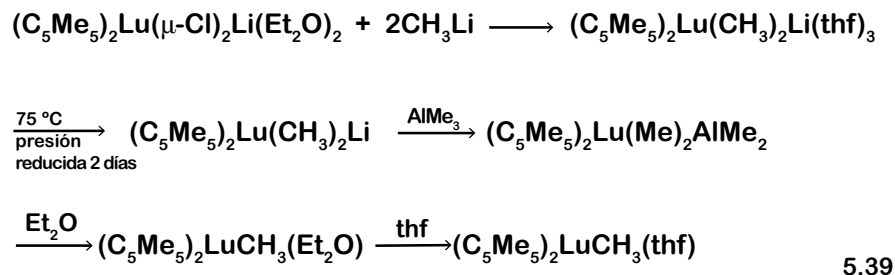
Uno de los primeros organolantánidos con el ligante C_5Me_5 estudiado implicó el uso de este ligante para extender el sistema $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{LnCl}]_2$ hacia metales más grandes que el Sm. Para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ y Nd , estos complejos son inestables. Usando C_5Me_5 , un complejo de Nd fue aislado como un aducto de LiCl (**Ecuación 5.38**).



Posteriormente, fueron aislados los complejos $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdCl}(\text{thf})]$ y $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Nd} \text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ libres del metal alcalino, junto con $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmX}_2\text{MLy}]$, y una serie de derivados de yterbio donde X = halogenuro, M = metal alcalino, L = ésteres o aminas.

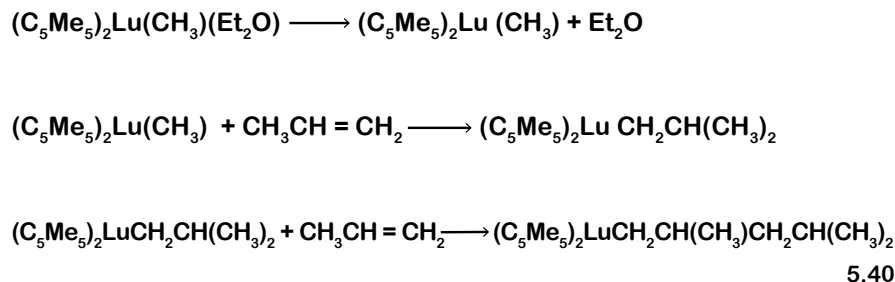
Siguiendo la metodología desarrollada para los lantánidos de ciclopentadienilo, el siguiente paso en la química de los complejos con C_5Me_5 fue la conversión de los halogenuros y alquilos, y los alquilos a hidruros, por una hidrogenólisis.

Así, el $[(C_5Me_5)_2LuCH_3(thf)]$ ha sido sintetizado de acuerdo con las reacciones mostradas en la **Ecuación 5.39**.



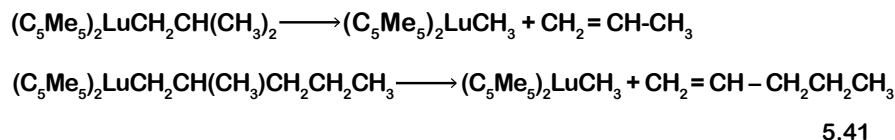
Estas reacciones dependen del disolvente, del metal alcalino, del halogenuro y de la temperatura.

En los primeros trabajos sobre la reactividad del complejo lutecio $(C_5Me_5)_2LuCH_3(Et_2O)$ se observó que polimeriza el etileno y oligomeriza propileno. Los análisis cinéticos por RMN de las reacciones con propileno son consistentes con la disociación de Et_2O , seguida de la inserción del alqueno dentro del enlace alquil-lantánido como se puede observar en la **Ecuación 5.40**.



Las velocidades fueron tales que algunos productos de oligomerización pudieron ser observados por espectroscopia de RMN¹H. Por tanto, este sistema es un excelente ejemplo de la inserción de un alqueno dentro de un enlace metal carbono y, como tal, constituye un modelo experimental de inserción directa como en el mecanismo de polimerización de alquenos de Ziegler-Natta. El resultado fue importante porque los mecanismos de reacción que involucren cambios en el estado de oxidación para el Lu en la reacción de inserción pueden ser eliminados. Por lo que el hecho de que los lantánidos posean una química redox limitada puede ser una ventaja.

Estudios posteriores de este sistema, indicaron que la última reacción puede ser reversible por una beta-alquil eliminación (**Ecuación 5.41**).



Excepto por un reporte sobre un sistema de alquil aluminio, ninguna reacción de eliminación beta-alquilo de este tipo había sido observada con anterioridad. Éste es otro ejemplo en el cual los organolantánidos tienen un comportamiento especial.

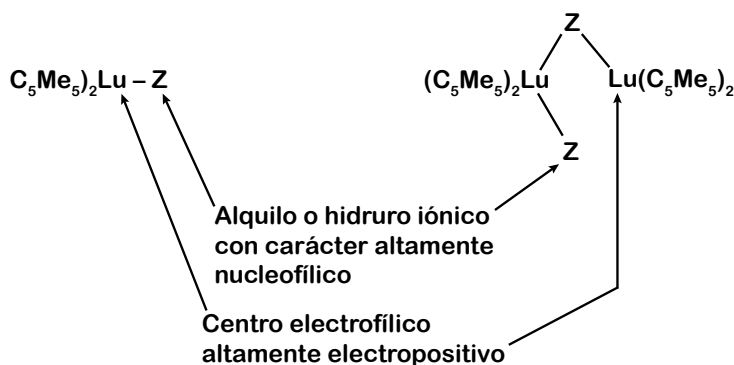
La reacción de oligomerización de propileno fue complicada por presentar una gran variedad de subproductos, algunos de los cuales fueron atribuidos a reacciones de beta-eliminación de hidrógeno que produce el hidruro $(C_5Me_5)_2LuH$, el cual no puede ser fácilmente aislado. Los intentos de sintetizarlo por hidrogenólisis de $(C_5Me_5)_2LuCH_3(Et_2O)$ fueron infructuosos, aunque se logró aislar $(C_5Me_5)_2Lu(Et_2O)$. Finalmente, la reacción de hidrogenólisis del complejo no solvatado $(C_5Me_5)_2LuCH_3$ produjo el hidruro correspondiente.

Tanto el alquil complejo como el hidruro en solución existen en un equilibrio monómero/dímero asimétrico.



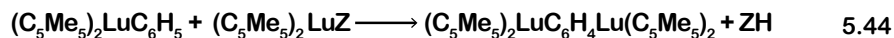
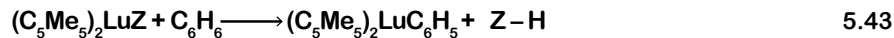
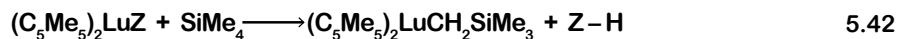
$Z = H, CH_3$. Los dímeros adoptan una estructura asimétrica, porque un dímero puente simétrico es estéricamente impedido cuando los ligantes voluminosos C_5Me_5 están presentes, siendo este sistema otro ejemplo de sobresaturación estérica. Esto tiene consecuencias importantes en la reactividad; como monómeros, los complejos $(C_5Me_5)_2LuZ$ tienen un grupo alquilo o hidruro sobre un centro metálico estéricamente insaturado; como se demostró en los estudios de hidrogenólisis en los enlaces Ln-R y es común en la química de los alquil litios, esto genera una alta reactividad. El dímero asimétrico tiene también un grupo reactivo alquilo o hidruro terminal, el cual está junto a un centro metálico insaturado, por lo cual se puede esperar una reactividad alta, debido a la naturaleza electropositiva de los metales y iónica de los complejos.

Los compuestos $(C_5Me_5)_2LuZ$ tienen, a la vez, sitios adyacentes altamente nucleófilos y electrófilos, los cuales están idealmente situados para proporcionar una reactividad alta con moléculas débilmente polares (**Esquema 5.1**).



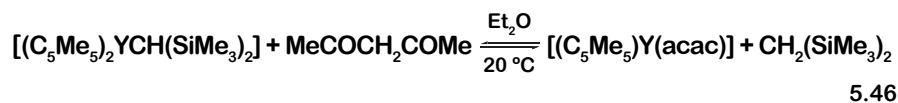
Esquema 5.1

Así, los complejos de este tipo metalan a una gran variedad de sustratos, que normalmente sólo pueden ser metalados por los alquil litos, más fuertes, en presencia de bases coordinantes como tmeda. Algunos ejemplos se dan en las siguientes reacciones:

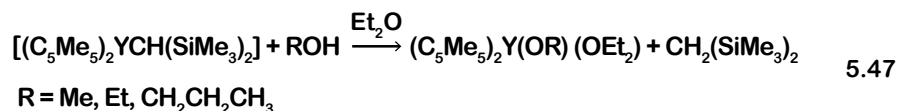


La **Reacción 5.45** fue el primer ejemplo bien caracterizado entre un complejo organometálico y metano y dio un amplio panorama sobre la reactividad característica a ser desarrollada con los lantánidos.

Recientemente fue informada la síntesis de nuevos permitil-ytrocenos monoméricos de $14e^-$ $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ y $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YMe}(\text{thf})]^{(17)}$ para los cuales fue anticipado que podrían tener una gran reactividad química, la cual fue confirmada,⁽¹⁸⁾ ya que estos compuestos reaccionan rápidamente con moléculas pequeñas como CO_2 , t-BuCN y t-BuNC, así como con diferentes moléculas conteniendo hidrógeno,⁽¹⁹⁾ con HCl producen los cloruros $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCl}]_2[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCl}(\text{thf})]$, con acetil acetona dan el derivado correspondiente (**Ecuación 5.46**).



y con los alcoholes en éter, se obtienen los correspondientes alcoholóxidos, (**Ecuación 5.47**):

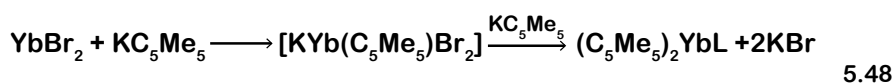


Habiéndose propuesto un mecanismo de cuatro centros para estas reacciones.

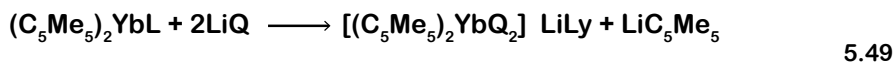
5.6.2 Complejos divalentes de Yb y Eu

El ligante C_5Me_5 fue inicialmente utilizado en la química de los lantánidos de valencia baja para ayudar a la síntesis y elucidación de las estructuras de complejos del tipo

$(C_5Me_5)_xYb(\text{halogenuro})_y$. En los primeros estudios entre Yb y halogenuros de alquilo este elemento se hizo reaccionar con C_5Me_5I en presencia de LiI, después de 15 horas de reacción se obtuvo en un 30 % de rendimiento el complejo $C_5Me_5YbI_3Li(Et_2O)$. Después de 39 horas de reacción, se obtiene otro complejo con una distribución de ligantes diferentes, también en un 30 %, $(C_5Me_5)_2Yb(\mu-I)_2Li(Et_2O)_2$, los derivados divalentes pueden ser obtenidos partiendo de $YbBr_2(thf)$, el cual es preparado de Yb y $BrCH_2CH_2Br$, el $(C_5Me_5)_2YbL$ se obtiene directamente por una reacción de metátesis iónica, (**Ecuación 5.48**).



Uno de los ligantes C_5Me_5 puede ser sustituido haciendo reaccionar el complejo LiI o $LiCH_3$, **Ecuación 5.49**, $Q = I$ o CH_3 .



La metátesis iónica entre los dihalogenuros de lantánidos y sales de metales alcalinos del C_5Me_5 depende de las condiciones de reacción, aunque el compuesto $(C_5Me_5)YbL$ puede ser preparado a partir de $YbBr_2$ y LiC_5Me_5 de $YbCl_2$ y NaC_5Me_5 en thf. Las reacciones de $YbCl_2$ y NaC_5Me_5 en éter o $YbCl_2$ y LiC_5Me_5 en thf no dan el complejo esperado. El sistema con europio es más complejo, el compuesto divalente $(C_5Me_5)_2Eu(thf)$ se obtiene más fácilmente del halogenuro trivalente $EuCl_3$ y tres equivalentes de NaC_5Me_5 en thf. La reacción no funciona cuando se usa tolueno como disolvente. La reacción análoga al Yb, $EuCl_2/NaC_5Me_5/thf$ no da el producto deseado.

El complejo $(C_5Me_5)_2Yb$ (disolvente) presenta una gran variedad de reacciones. La oxidación de éste (donde disolvente = dme, 1,2 dimetoxietano) con $[(C_5Me_5)_2Fe][PF_6]$ da los complejos organolantánidos catiónicos trivalentes $[(C_5Me_5)_2Yb(dme)][PF_6]$. Estos complejos pueden ser los precursores ideales de nuevos productos trivalentes, sin embargo, todos los intentos para producir hidruros o alquilo trivalentes a partir de éstos con KH y $(CH_3)_3CCH_2Li$ regeneran el compuesto divalente $(C_5Me_5)_2Yb(dme)$.

La reacción de $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ con $(C_5Me_5)_2Yb(Et_2O)$ da un producto insoluble conteniendo fosfina, pero con $Me_2PCH_2PMe_2$ el complejo $(C_5Me_5)_2Yb(Me_2PCH_2Pme_2)$ fue obtenido y estructuralmente caracterizado. Éste fue el primer organolantánido divalente conteniendo una fosfina, que pudo ser identificado y demostró que un ligante con fósforo puede desplazar a un ligante conteniendo oxígeno de los metales lantánidos tradicionalmente oxófilos.

En contraste a la reacción de la fosfina, ni el CO, NO, $CH_2=CH_2$ reaccionan con el compuesto solvatado por thf. Se sabe que el thf se coordina más fuerte con el Et_2O .

Los carbonilos de los metales de transición también reaccionan con $(C_5Me_5)_2Yb(Et_2O)$ para dar productos interesantes. El organolantánido divalente reduce el $Co_2(CO)_8$ al anión $[Co(CO)]_4^-$ produce el $[(C_5Me_5)_2Yb(thf)(\mu-OC)Co(CO)_3]$. La determinación de la estructura por rayos x indica que la unidad aniónica está coordinada al Yb por un enlace Yb-O-C-Co.

Con $Fe(CO)_5$ se forma un compuesto que parece contener el anión $Fe(CO)_4^{2-}$ producto de una reducción. Estos resultados son consistentes con la característica de los lantánidos divalentes a actuar como reductores y con la oxofilia de los mismos.

La reacción de $(C_5Me_5)_2Yb(Et_2O)$ con $Fe_3(CO)_{12}$ o $Fe_2(CO)_9$ es más compleja, dando un producto de fórmula $[(C_5Me_5)_2Yb(\mu-OC)_2Fe(CO)_3]_2Fe(CO)$, en el cual el enlace Fe-Fe del carbonilo precursor es roto para formar un ligante metal acetilacetato (**Figura 5.7**).

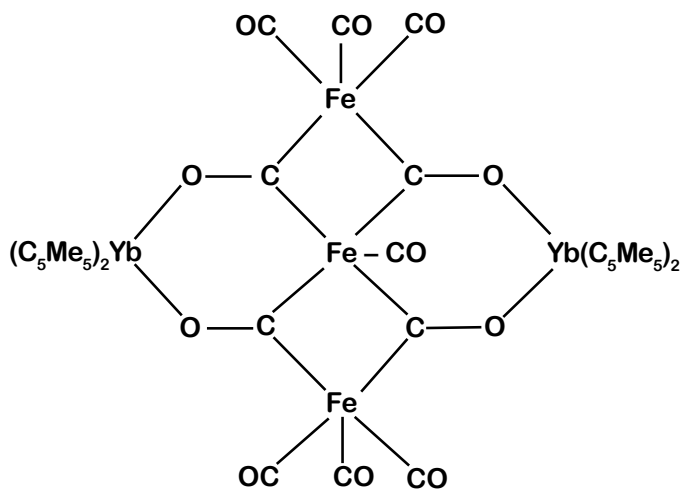
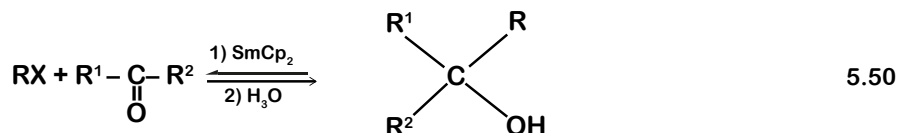


Figura 5.7 Estructura del compuesto $[(C_5Me_5)_2Yb(\mu-OC)_2Fe(CO)_3]_2Fe(CO)$.

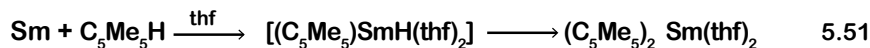
5.6.3 Complejos divalentes de Sm

El mayor impacto del ligante C_5Me_5 en la Química divalente de los organolantánidos ha sido con el samario. En contraste con el Eu e Yb, los derivados de ciclopentadienilo y metilciclopentadienilo de samario $[(C_5H_5)_2Sm]_n$, $[(CH_3C_5H_4)_2Sm]_n$ son insolubles en disolventes comunes, aunque recientemente se informó que el $(C_5H_5)_2Sm$ (insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos) reacciona fácilmente en carbonilos de aldehídos y cetonas para promover la reacción de pseudo Barbier (**Ecuación 5.50**), con buenos rendimientos y más fácilmente que el SmI_2 .



Por tanto, con este antecedente, la síntesis del compuesto soluble $[(C_5Me_5)_2Sm(thf)_2]$ dio oportunidad de explorar la Química Organometálica del Sm(II), el más reactivo de los lantánidos divalentes.

La síntesis inicial del complejo fue lograda por el método del metal en fase vapor. Éste dio una ruta para la síntesis de complejos libres de halógenos y también dio otro ejemplo de adición oxidante de C-H a un metal lantánido.



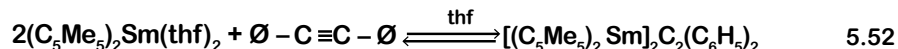
El hidruro divalente intermediario fue identificado por análisis elemental y por deuterólisis (la cual forma HD y D₂), pero no fue obtenido en forma pura. Dada la alta reactividad de $(C_5Me_5)_2Sm(thf)_2$, no es sorprendente que el hidruro más insaturado coordinativamente sea difícil de obtener y pueda fácilmente convertirse en el complejo bis-cíclico. El análisis de este complejo por difracción de rayos x muestra una estructura monomérica disolvatada similar a un metaloceno. El complejo fue también caracterizado por rmn, no obstante, su momento magnético de aproximadamente 3.6 M.B., lo que demostró por vez primera que los organometálicos de Sm(II) son especies accesibles a esta espectroscopia.

El compuesto $(C_5Me_5)_2Sm(thf)_2$ reacciona con CO y NO, polimeriza al etileno, funciona como un precursor catalítico en la hidrogenación en fase homogénea y reacciona con HgR₂ para formar complejos trivalentes $(C_5Me_5)_2SmR(thf)_2$. Las reacciones con CO y NO son complejas y la identificación de todos los productos no ha sido posible, uno de ellos totalmente caracterizado es un óxido puente $[(C_5Me_5)_2Sm]_2(\mu-O)$.

El complejo $(C_5Me_5)_2Sm(OEt_2)$ da reacciones de adición oxidante con halogenuros de alquilo más rápidamente que cualquier organometálico conocido hasta la fecha.⁽²⁰⁾ En contraste, el $(C_5Me_5)_2Eu(OEt_2)$ no da reacciones redox con los halogenuros, actuando sólo de manera similar a un reactivo Eu^{II}-Grignard. Comparando las velocidades de reacción relativas de los complejos de Sm^{II}, Eu^{II} e Yb^{II} se obtiene un orden decreciente para la adición oxidante $Sm^{2+} > Yb^{2+} > Eu^{2+}$, lo cual está de acuerdo con los valores del potencial de reducción de estos elementos, que sigue el mismo orden.

El complejo $(C_5Me_5)_2Sm(thf)_2$ en la hidrogenación catalítica de alquinos fue mucho más activo que los organolantánidos estudiados previamente, con velocidades de reacción que son las más altas conocidas para los elementos del bloque *f*, comparables con las obtenidas en las hidrogenaciones, utilizando sistemas de rodio como catalizadores.

La adición estequiométrica de acetilenos no terminales RC≡CR al complejo púrpura $(C_5Me_5)_2Sm(thf)_2$ produce un compuesto de color negro intenso, $(C_5Me_5)_2SmC_2R_2$ (**Ecuación 5.52**).



Los resultados espectroscópicos y de hidrólisis son consistentes, pero no definitivos, para una estructura enedil, $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}](\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_5)[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]$. Mientras que el momento magnético de este complejo fue indicativo de Sm(III), el compuesto es inusual para este estado de oxidación en: a) es negro, b) la adición de thf regenera los reactivos (**Ecuación 5.52**). Considerando la fuerte tendencia del Sm(II) a oxidarse a Sm(III), la reacción se lleva a cabo en condiciones sorprendentemente suaves.

El complejo $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}]_2\text{C}_2\text{R}_2$ reacciona con hidrógeno para formar el hidruro $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmH}]_2$ (**Ecuación 5.53**).



Aunque el hidruro estéricamente insaturado es muy reactivo, no lo es tanto como el sobresaturado $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuH}$. Por ejemplo, aunque el $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmH}]_2$ reacciona con thf y Et_2O , es relativamente estable a alcanos y arenos, permitiendo esto estudiar su comportamiento químico sin las complicaciones de la metilación observada para el $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuH}$. Los complejos $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnH}$, Ln = Sm y Lu, y los hidruros de ciclopentadienil lantánidos, en general, constituyen un ejemplo de cómo se puede aprovechar la propiedad gradual de los lantánidos al cambiar el tamaño de sus radios en una serie de sistemas químicamente similares.

Aumentando el tamaño del ligante en los complejos de los metales pequeños, se puede alcanzar una sobresaturación estérica y, cuando esto ocurre, en un complejo con hidruros terminales se obtienen especies excepcionalmente reactivas como el $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuH}$, el cual es tan reactivo que no ha podido ser totalmente caracterizado.

Por incremento del tamaño del metal del Lu a Sm, conservando los ligantes C_5Me_5 se obtienen complejos estéricamente saturados, los cuales pueden ser caracterizados y estudiados, sin embargo, lo suficientemente insaturados para continuar siendo altamente reactivos. Esos hidruros muestran cómo la relación reactividad/estabilidad puede variar extensivamente dentro de una serie para los lantánidos. Para los complejos (ciclopentadienil) $_2$ Ln (ligante reactivo), tres parámetros pueden variar: tamaño del anillo, del metal y del ligante reactivo. Manejando adecuadamente estos factores se pueden presentar una variedad de patrones de reactividad. En la actualidad esto se ha hecho con algunos complejos y en el futuro debe ser una área de desarrollo en el contexto de ciclos catalíticos.

5.6.4 Resumen

El C_5Me_5 permite obtener complejos difíciles de sintetizar y caracterizar con otros ligantes, pero más importante es el hecho de que permitió la síntesis de algunos de los complejos de organolantánidos más reactivos conocidos a la fecha, siguiendo el principio de sobresaturación estérica.

Además, como se demostró con los hidruros de samario y lutecio, cambiando el tamaño del metal, se puede obtener una reactividad variable. Es conocido que la reactividad de los organolantánidos puede ser incrementada, aumentando el tamaño del metal, para hacer el complejo menos saturado estéricamente .

5.7 Referencias

1. W.J. Evans, "Advances in Organometallic Chemistry", **1985**, 24, 131.
2. J.M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am.Chem.Soc.*, **1956**, 78, 42.
3. C. Wong, T. Lee, Y. Lee, *Acta Crystallogr. Sec. B. Struct. Cristallogr.*, **1969**, B25, 2580.
4. J.L. Atwood, K.D. Smith, *J. Am.Chem.Soc.*, **1973**, 95, 1488
5. W. Hinricks, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. John R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 251, 299.
6. S.H. Eggerst, J. Kopt R.D. Fisher, *Organometallics*, **1986**, 5, 383.
7. R.E. Maginn, S. Manastnyorkyj, M. Dubeck, *J. Am.Chem.Soc.*, **1963**, 85, 672.
8. Q. Changtao, Y. Changquing, L. Hanzhang, L. Yugin, H. Yaozeng., *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 263, 333.
9. Q. Changtao, X Zuowei, H. Yaozeng, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 323, 285.
10. M. Adam. X.F. Li, W Oroschin, r.d. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 296. C19.
11. Y. Guangdi, F, Yuguo, J. Zhongsheng, Y. Yang. C. Wenki, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 57, 322.
12. H. Schumann, G. Jeshe, *Angew. Chem. Int. Ed.Engl.*, **1985**, 24. 225.
13. W. J. Evans, D.K. Drummond, T.P. Hanusa, R.J. Doedens, *Organometallics*, **1987**, 6, 2279.
14. S.Y. Knjazhanski, B.M. Bulychev, V.K. Beisky, G.L. Soloveichink, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 327. 173.
15. R.G. Hayes, J.L. Thomas, *Inorg.Chem.*, **1969**, 3, 2421.
16. A.L. Wayda, I. Mukerki, J.L. Dye, R.D. Rogers, *Organometallics*, **1987**, 6, 1328.
17. D. Hann, R.H. de Boer, J.L.Teube, J.H. Spek, A.L.K. Prodie, B, Hays, G.R. Huis, *Organometallics*, **1986**, 5, 1626.
18. K.H. deen Haan, G.A. Luinistra, A. Meetsma, J.H. Teube, *Organometallics*, **1987**, 6, 2053.
19. K.H. deen Haan, Y. Wieistra, J.H. Teube, *Organometallics*, **1987**, 6, 2053.
20. R.G. Finke, S.R. Keenan, D.A. Schiraldl, P.L. Watson, *Organometallics*, **1987**, 6, 1356.

*De la ciencia experimental se suele decir -y bien- que castiga
la agudeza de los más delgados ingenios.*

Quevedo

CAPÍTULO 6

Experimentos en Química Organometálica

Juventino García Alejandre

Jorge Morgado Moreno

6.1 Introducción

6.2 Obtención del reactivo de Grignard C_6H_5MgBr

6.3 Síntesis de tetrafenil plomo

6.4 Síntesis de ferroceno

6.5 Síntesis de acetilciclopentadienil-ciclopentadienil
hierro (II)

6.6 Purificación de acetilferroceno por medio de
cromatografía

6.7 Síntesis de un areno: mesitilen tricarbonilmolibdeno

6.8 Síntesis de bis(tricarbonil- η^5 -ciclopentadienil-
molibdeno)

6.9 Espectroscopia IR en carbonilos metálicos

6.1 Introducción

En el **Capítulo 3** se describieron algunos procedimientos generales de laboratorio. La idea básica de los experimentos que aquí se presentan es el dar algunos ejemplos de los compuestos organometálicos más representativos. Las experiencias que aquí se describen han sido escogidas, entre otras razones, por la relativa facilidad de manipulación, reactivos accesibles en costos y en existencias, tiempo de realización aproximado a tres horas. Además de haber sido, todas ellas, el resultado de tres años de enseñanza práctica a nivel licenciatura.

Es importante aclarar que varios de estos experimentos no son los mejores métodos para la obtención de altos rendimientos, pero a cambio de ello, se realizan en condiciones menos rigurosas y con material de fácil acceso.

6.2 Obtención del reactivo de Grignard C_6H_5MgBr

Introducción

Entre los compuestos organometálicos, tal vez el mejor conocido por todos los químicos sea el *reactivo de Grignard*, llamado así en honor a Victor Grignard de la Universidad de Lyons, quien obtuvo el premio *Nobel* en 1912 por su descubrimiento. Probablemente, éste sea el compuesto organometálico más utilizado en síntesis orgánica y organometálica (Fessenden, 1983; Powel, 1988).

Objetivo

Sintetizar bromuro de fenil magnesio y comprobar su reactividad.

Material

- Matraz de bola (24/40) de dos bocas de 200 mL
- Refrigerante (24/40) con mangueras
- Trampa de $CaCl_2$
- Agitador magnético
- Embudo de adición de presión compensada
- Recipiente para baño de aceite
- Parrilla de calentamiento

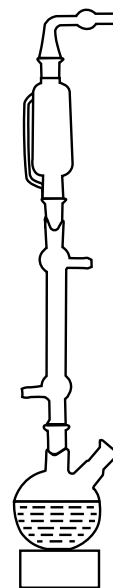


Figura 6.1 Dispositivo para la síntesis del reactivo de Grignard.

Reactivos

- 14 mL de bromobenceno
- 3.5 g de limadura de Mg
- 1 cristal de yodo
- 60 mL de éter ANHIDRO

Procedimiento

Antes de empezar, es importante tener presente que, para lograr buenos resultados en este tipo de reacciones, es esencial que el material esté perfectamente seco y que los reactivos sean anhidros.⁽¹⁾

Se colocan en el matraz 4 mL de bromobenceno, 3 g de limadura de magnesio, 10 mL de éter ANHIDRO,⁽²⁾ y un cristal de yodo.⁽³⁾ El matraz se conecta a un refrigerante en cuya parte superior se encuentra un embudo de adición de presión compensada conectado a una trampa de cloruro de calcio como se muestra en la

Figura 6.1.

En el embudo de adición se colocan 50 mL de éter y 10 mL de bromobenceno, se esperan unos minutos sin agitar, hasta que se inicie la reacción (esto se sabe cuando desaparece la coloración característica del yodo), ocasionalmente es necesario calentar muy suavemente con baño de aceite si la reacción no da inicio, lo cual no siempre se requiere, si el magnesio es de buena calidad. Se comienza la agitación y se empieza a gotear muy lentamente la solución contenida en el embudo de adición, la reacción será violenta los primeros minutos y durará aproximadamente media hora, obteniéndose una disolución de color ámbar.

Al terminar se guarda cuidadosamente el Grignard obtenido en atmósfera inerte, bien tapado y de preferencia en un refrigerador, el cual será usado en la siguiente práctica.

Preguntas sugeridas

1. Escriba la reacción efectuada.
2. ¿Por qué es importante trabajar en condiciones anhidras?
3. ¿Con qué objeto se usa el yodo?
4. ¿Qué diferencia habría en preparar el Grignard en clorobenceno en lugar de bromobenceno?
5. ¿Qué precauciones hay que tener en el manejo de reactivos de Grignard?
6. ¿Qué diferencia hay entre preparar el Grignard en éter o en THF?
7. ¿Como se puede cuantificar experimentalmente la concentración de un Grignard?

Notas

- 1) Un método para obtener éter anhidro (Vogel, 1989; Perrin, 1988) es tratar 1 litro de éter con 10 gramos de sodio y 10 gramos de benzofenona,

la mezcla se calienta bajo flujo de nitrógeno hasta la aparición de un color azul oscuro permanente. Antes de agregar sodio, verifique que el disolvente esté libre de peróxidos.

2) Recuerde que el éter es un material sumamente volátil e inflamable, por lo que se recomienda que la reacción se efectúe en una campana de extracción o un lugar perfectamente ventilado.

3) Agregue únicamente un solo cristal, pues un exceso de yodo no le permitirá observar los cambios en la coloración.

Referencias

- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. *Techniques and Experiments for Organic Chemistry*, Willard Grant Prees, Boston (1983).
- Perrin, D.D. and Armarego, W.L.F. *Purification of laboratory Chemicals*, 3rd Ed. Pergamon Press (1988).
- Powel, P. *Principles of Organometallic Chemistry*. 2nd Ed. Chapman and Hall. London (1988).
- Vogel, A.I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Ed, Logman, New York (1989).

6.3 Síntesis de tetrafenil plomo

Introducción

Los compuestos organoplúmbicos son muy utilizados en la actualidad, todos conocemos el tetraetil plomo utilizado como antidetonante en gasolinas. Desafortunadamente, estos compuestos son a la vez responsables de gran parte de la contaminación en las grandes ciudades (Hutzinger, 1991).

Objetivo

Sintetizar un compuesto organoplúmbico utilizando un reactivo de Grignard (Wilkinson, 1982).

Material

- Matraz bola (24/40) de dos bocas de 200 mL
- Refrigerante (24/40) con mangueras
- Trampa de cloruro de calcio
- Canastilla de calentamiento
- Reóstato

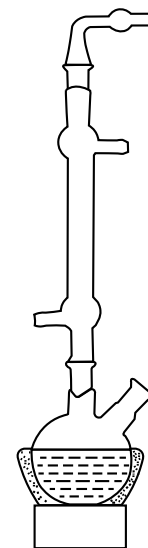


Figura 6.2 Dispositivo para la síntesis de tetrafenil plomo.

- Agitador y barra magnética
- Papel filtro
- Vaso de precipitados de 500 mL
- Buchner y Kitasato de 250 mL
- Pinzas de tres dedos con nuez

Reactivos

- Bromuro de fenil magnesio
- 60 mL de tolueno ANHIDRO
- 14.5 g de cloruro de plomo (II)
- 27 g de cloruro de amonio
- 125 g de agua
- 125 g de hielo
- 75 mL de cloroformo
- Sulfato de magnesio anhidro

Procedimiento

A la disolución de bromuro de fenil magnesio obtenida en la práctica anterior (6.2) se le adiciona una suspensión de 14.5 g de cloruro de plomo (II) en 60 mL de tolueno ANHIDRO.⁽¹⁾ El matraz se conecta a un refrigerante y a éste una trampa de cloruro de calcio, la mezcla se calienta en una canastilla y se agita con un agitador magnético (**Figura 6.2**). La solución cambia de café rojizo a café verdoso, se deja que la mezcla empiece a refluir y después de unos minutos se observa la formación de un precipitado oscuro. Se deja en reflujo dos horas, al cabo de las cuales se suspende el calentamiento y se deja que alcance temperatura ambiente.

Se hidroliza la mezcla vertiéndola sobre 27 g de cloruro de amonio en 125 g de hielo y 125 g de agua, se observa la formación de un precipitado blanco. La mezcla se agita durante 15 minutos al cabo de los cuales se deja reposar y se observa la separación de una fase acuosa y una fase orgánica, se separan por decantación, la fase acuosa se filtra obteniéndose un sólido de color gris. A este sólido se le practican tres extracciones con 25 mL de cloroformo cada una (la extracción se realiza en la campana, con objeto de evitar la inhalación de vapores tóxicos del CHCl_3). Se colectan los extractos y se secan con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se evapora el disolvente obteniéndose un sólido blanco. Este compuesto puede ser recristalizado de tetracloruro de carbono. Determine su punto de fusión (224 °C).

Preguntas sugeridas

1. Escriba la reacción completa de la síntesis.
2. ¿Con qué fin se adiciona el tolueno?
3. ¿A qué se debe el residuo negro de la reacción?
4. ¿Cual es el punto de fusión del tetrafenil plomo?
5. Calcule el rendimiento con respecto al $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ obtenido.
6. Investigue los usos que puede tener el compuesto preparado.

Notas

1) Para la obtención de tolueno anhidro, se puede hacer lo siguiente (Perrin, 1988; Vogel, 1989), tratar 1 litro de tolueno con 10 gramos de sodio y 10 gramos de benzofenona, la mezcla se calienta bajo flujo de nitrógeno hasta la aparición de un color azul oscuro permanente.

2) Recuerde que estos disolventes son agentes con potencialidad cancerígena (Kokoska, 1989), por lo que se puede sustituir por un disolvente menos tóxico como el xileno.

Referencias

- Hutzinger, O. Ed. *The handbook of Environmental Chemistry*. Volumen 4. Part. C. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg (1991).
- Kokoska, L.C. and Flood, J.W. *Environmental Management Handbook. Toxic Chemical Materials and Wastes*. M. Dekker, Inc. New York (1989).
- Perrin, D.D. and Armarego, W.L.F. *Purification of laboratory Chemicals*. 3rd Ed. Pergamon Press (1988).
- Vogel, A.I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5th Ed. Longman. New York (1989).
- Wilkinson, G. Ed. *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Volumen 2. Pergamon Press. Estados Unidos (1982).

6.4 Síntesis de ferroceno

Introducción

Con el descubrimiento del ferroceno se marca uno de los eventos importantes de la Química Organometálica de los metales de transición y se abre una extensa área de investigación sumamente activa en la actualidad.

Objetivo

Sintetizar un compuesto de la familia de los metalocenos: el bis-ciclopentadienil hierro II (modificado de Jolly, 1968).

Material

- Matraz pera
- Columna vigreux
- T de destilación
- Refrigerante de agua
- Colector
- Mangueras de látex
- Fibra de vidrio
- Canasta de calentamiento
- Vaso de precipitados 500 mL
- Matraz de tres bocas 500 mL

- 2 soportes universales
- 3 pinzas de tres dedos con nuez
- 2 pipetas de 10 mL
- Agitador magnético
- Barra de agitación
- Tanque de nitrógeno con manómetro
- 2 tapones suba-seal
- Kitasato
- Embudo Buchner
- Bomba de vacío
- Reóstato
- Espátula
- 2 agujas de jeringa
- Piedras de ebullición
- Papel filtro

Reactivos

- 20 mL de biciclopentadienilo
- 85 mL de THF anidro
- 25 mL de KOH molido
- 6.5 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 90 mL de HCl 6 M
- Hielo

Procedimiento

Antes de iniciar la síntesis, es necesario refluir durante tres horas y destilar posteriormente 20 mL de biciclopentadienilo, utilizando un equipo de destilación con columna vigreux.⁽¹⁾

La fuente de nitrógeno se conecta a un matraz de tres bocas de 500 mL que contiene un agitador magnético. La boca central del matraz se cierra con un tapón suba-seal⁽²⁾ con una aguja de jeringa insertada y se hace pasar por el matraz (con la tercera boca abierta) una corriente de nitrógeno durante un minuto.

Inmediatamente después, se coloca en el matraz 65 mL de THF anhidro⁽³⁾ y 25 g de KOH molido sin suspender la corriente de nitrógeno. Se tapa la tercera boca con un tapón y la mezcla se agita durante cinco minutos al cabo de los cuales se agregan 5.5 mL de ciclopentadienilo recién destilado y se vuelve a tapar el matraz. Se agita vigorosamente durante media hora.

Se prepara una solución con 6.5 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de THF anidro, ésta se agrega gota a gota por medio de una pipeta a la mezcla de reacción, manteniendo siempre el flujo de nitrógeno. Se vuelve a tapar el matraz, se disminuye el paso de nitrógeno mínimo y se deja la mezcla con agitación constante durante una hora.

Se suspende la agitación y el flujo de nitrógeno, la mezcla de reacción se vierte cuidadosamente en un vaso de precipitados de 500 mL colocado en un baño de hielo, conteniendo 90 mL de HCl 6 M y 100 g de hielo. Se obtiene una solución azul y un precipitado de aspecto gelatinoso, de color naranja. Se filtra al vacío y el residuo se lava con porciones de 20 mL de agua hasta que el agua de lavado sea incolora. Se seca el producto al vacío. Una vez seco se pesa y determina punto de fusión.

Preguntas sugeridas

1. Escriba las reacciones completas y balanceadas.
2. Investigue las propiedades y los usos del ferroceno.
3. ¿Por qué es necesario trabajar bajo atmósfera de nitrógeno?
4. ¿Con qué objeto se utiliza el HCl?
5. Calcule el rendimiento de la reacción y analice ¿qué factores afectan en él?

Notas

- 1) ¡Cuidado con la destilación! Prduce abundante espuma.
- 2) Puede usarse cualquier tapón de látex tipo septa.
- 3) Para el secado de THF, se puede proceder como sigue (Perrin, 1988; Vogel, 1989), tratar 1 litro de THF con 10 gramos de sodio y 10 gramos de benzofenona, la mezcla se calienta a reflujo bajo corriente de nitrógeno hasta la aparición de un color azul oscuro permanente.

Referencias

- Jolly, W.L. *Inorganic Synthesis*, **1968**, 11, 120.
- Perrin, D.D. and Armarego, W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed., Pergamon Press, Great Britain (**1988**).
- Vogel, A.I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Ed., Logman, New York (**1989**).

6.5 Síntesis de acetilciclopentadienil-ciclopentadienil hierro (II)

Introducción

A partir del descubrimiento del ferroceno, numerosos trabajos se dedicaron a la investigación de su comportamiento químico. Uno de los rasgos más sobresalientes es que los anillos de ciclopentadienilo presentan propiedades similares a los derivados aromáticos bencénicos o aún más acentuadas que el benceno mismo. Por lo que la molécula de ferroceno es susceptible de sufrir reacciones de sustitución electrofílica en el anillo.

Objetivo

Sintetizar un metalloceno funcionalizado: el acetilciclopentadienil-ciclopentadienil hierro (II).

Material

- Matraz bola (24/40) de 100 mL
- Trampa de CaCl_2 anhidro
- Agitador magnético con barra
- Recipiente para baño María
- Vaso de precipitados de 250 mL
- Kitasato
- Embudo Buchner
- Bomba para vacío
- Parrilla de calentamiento
- Papel filtro

Reactivos

- 1 mL de ácido fosfórico al 85 %
- 1.5 g de ferroceno (ver 6.4 anterior)
- 5 mL de anhídrido acético
- NaHCO_3
- 20 g de hielo

Procedimiento

En un matraz bola de 100 mL se mezclan 1.5 g de ferroceno (Angelici, 1977), con 5 mL de anhídrido acético. La mezcla se agita y se agrega gota a gota 1 mL de ácido fosfórico al 85 %. Se tapa con una trampa de CaCl_2 . Se calienta en baño María 10 min, y después se vierte sobre 20 g de hielo en un vaso de precipitados. Cuando se ha derretido el hielo se neutraliza agregando cuidadosamente bicarbonato de sodio hasta que ya no haya desprendimiento de CO_2 .⁽¹⁾ Se enfría en baño de hielo media hora. Se filtra al vacío lavando con agua hasta que el filtrado sea de color amarillo claro. El residuo se seca y se guarda para purificarlo en la siguiente práctica, ya que contiene materia prima, acetyl ferroceno y algunas otras impurezas.

Preguntas sugeridas

1. ¿Por qué es necesaria la trampa de CaCl_2 ?
2. Escriba el mecanismo de la reacción efectuada.
3. Proponga un método para purificar el compuesto obtenido.
4. Investigue las propiedades del acetylferroceno.

Notas

1) Habitualmente se emplea mucho NaHCO_3 , depende de la calidad del ácido fosfórico.

Referencia

- Angelici, R.J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders & Co. U.S.A. (1977).

6.6 Purificación de acetilferroceno por medio de cromatografía

Introducción

Una de las técnicas que se utiliza con frecuencia en el laboratorio para purificar y separar mezclas de compuestos, aprovechando la polaridad inherente de las especies que la componen, es la cromatografía.

Objetivos

Utilizando la cromatografía en capa fina y en columna, separar los componentes que se encuentran mezclados en el producto de la síntesis de acetilferroceno.

Material

- Placas de sílica gel para cromatografía en capa fina
- Dos cámaras de elución
- Una cámara de revelado con yodo
- Capilar de vidrio
- Columna para cromatografía⁽¹⁾
- Fibra de vidrio
- 40 cm de alambre de acero
- Papel carbón
- Cuatro vasos de precipitados de 100 mL
- Un vaso de precipitados de 500 mL
- Soporte universal
- Dos pinzas de tres dedos con nuez

Reactivos

- Acetilferroceno (ver 6.5 anterior)
- Sílica gel, para cromatografía en columna
- Hexano, R.A.
- Tolueno, R.A.
- Acetato de etilo, R.A.

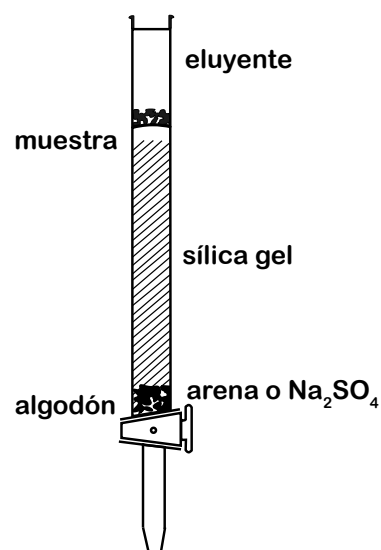


Figura 6.3 Partes que componen una columna para cromatografía.

Procedimiento

Utilizando las placas de cromatografía en capa fina, haga pruebas de separación de la mezcla de reacción con los siguientes eluyentes: tolueno, acetato de etilo y hexano. Es posible utilizar mezclas de ellos para encontrar el eluyente adecuado que permita separar mejor la mezcla de productos formados en la práctica anterior (6.5, acetilferroceno).

Una vez que haya encontrado el mejor eluyente, proceda a empacar la columna, siguiendo el esquema de la **Figura 6.3**, tape con fibra de vidrio la parte inferior de la columna, adicione suficiente sulfato de sodio anhidro sólido hasta formar una capa de un centímetro de espesor. Prepare por separado una suspensión de sílica gel, empleando el eluyente que haya elegido y vierta la suspensión en la columna. Espere a que sedimente la sílica, permitiendo que el volumen del eluyente disminuya hasta aproximadamente dos centímetros antes de llegar a la superficie de la sílica y adicione una segunda capa de sulfato de sodio anhidro sólido. Coloque en la parte superior de la columna una disolución o suspensión (en el eluyente elegido) de su muestra problema y adicione pequeñas cantidades de eluyente al tiempo que abre y cierra la llave de la columna. Repita esta operación hasta que toda su muestra se encuentre inmersa en la capa superior de sulfato de sodio, finalmente, llene la columna con el eluyente. Recuerde que es importante que la columna nunca se seque. Como en este caso sus productos son sensibles a la luz, deberá cubrir el exterior de la columna con papel carbón y observar periódicamente el desarrollo de la separación. Debe obtener una fracción de ferroceno y otra de acetilferroceno. En la parte superior de la columna quedará un residuo.

Recupere de la disolución los productos dejando evaporar el disolvente.

Preguntas sugeridas

1. ¿Eluye primero el ferroceno o el acetilferroceno? ¿Por qué?
2. Si sus productos no hubieran sido coloridos, ¿cómo los habría detectado?
3. Ordene en orden creciente de polaridad los disolventes usados en la práctica junto con otros cinco disolventes de uso común en el laboratorio.
4. Explique qué es la serie electrónica (ver Vogel, 1989).

Nota

- 1) Puede usarse una bureta de 50 mL.

Referencia

- Vogel, A.I. *Vogel's. Textbook of Practical Organic Chemistry*. 5th Ed. Longman Inc. New York (1989).

6.7 Síntesis de un areno: mesitilen tricarbonilmolibdeno

Introducción

Aunque se conocía que el enlace π presente en las olefinas constituía una vía esencial por medio de la cual éstas se podían coordinar a los metales de transición, no fue sino hasta 1955 que se consideró la posibilidad de que el benceno formara complejos similares. En donde es posible que éste ocupe tres posiciones de coordinación, uniéndose a la nube π de los seis átomos de carbono (η^6) del anillo aromático (Powel, 1988).

Objetivo

Sintetizar un complejo arénico, a partir de un anillo bencénico sustituido (Nicholls, 1959).

Material

- Matraz fondo redondo de dos bocas (24/40) de 50 mL
- Refrigerante (24/40) con mangueras
- Conector
- Manta de calentamiento de 50 mL
- Agitador magnético
- Barra magnética
- Reóstato
- Kitasato
- Buchner
- Papel filtro

Reactivos

- 1.0 g de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$
- 5 mL de mesitileno destilado
- 30 mL de hexano
- 5 mL de CH_2Cl_2

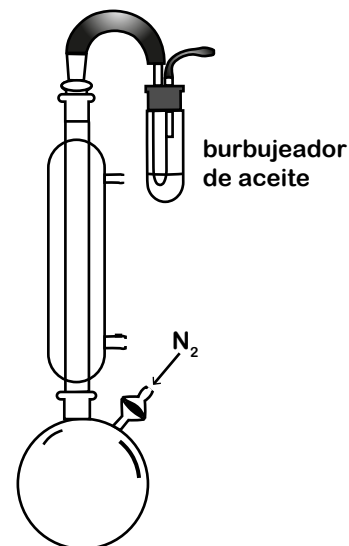


Figura 6.4 Dispositivo para la síntesis del $[1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$.

Procedimiento

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL, colocar 1.0 g de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ⁽¹⁾ y 5 mL de mesitileno anhidro. Una de las bocas del matraz se conecta a un refrigerante en cuya parte superior se encuentra un conector acoplado a una trampa con aceite. La segunda de las bocas del matraz se conecta a la fuente de nitrógeno y se deja que el gas fluya durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo se reduce al mínimo el flujo

de nitrógeno, se agita y se inicia el calentamiento, se deja en reflujo por 30 minutos, se suspende el calentamiento y se incrementa un poco la corriente de nitrógeno. Cuando la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiente se suspende el flujo de nitrógeno.

Se adicionan 15 mL de hexano para completar la precipitación el producto de color amarillo que se obtiene, se filtra por medio de vacío y se lava con porciones de 5 mL de hexano hasta que las aguas de lavado salgan incoloras. El producto amarillo queda contaminado con un sólido de color negro.

Purifique el producto crudo disolviéndolo en la mínima cantidad de diclorometano.⁽²⁾ Filtre la solución y adicione 25 mL de hexano para precipitar el producto; fíltrelo y lave con dos fracciones de 4 mL de hexano. El producto que se obtiene descompone en presencia de luz y se debe guardar en un frasco ámbar.

Preguntas sugeridas

1. Escriba las reacciones completas.
2. Proponga un mecanismo para la reacción efectuada.
3. Calcule el rendimiento de la reacción.
4. Investigue las propiedades del mesitileno tricarbonyl molibdeno.
5. ¿Qué cambios en propiedades del producto final esperaría si en lugar de utilizar mesitileno utiliza benceno?
6. ¿Qué métodos emplearía para caracterizar el producto obtenido?
7. ¿A qué se debe la impureza de color negro que presenta el producto de reacción?

Notas

1) Debido a que la mayoría de los carbonilos metálicos son volátiles y tóxicos, se recomienda pesar rápidamente y con guantes, en un lugar ventilado.

2) Recuerde que estos disolventes son agentes con potencialidad cancerígena (Kokoska, 1989), puede sustituirlo por hexano.

Referencias

- Kokoska, L.C. and Flood, J.W. *Environmental Management Handbook. Toxic Chemical Materials and Wastes*. M. Dekker, Inc. New York (1989).
- Nicholls, B. and Whiting, M.C. *J. Chem. Soc.*, **1959**, 551.
- Powel, P. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2nd Ed. Chapman and Hall. London (1988).

6.8 Síntesis del bis(tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdeno)

Introducción

En los carbonilos metálicos, el ligante CO puede coordinarse a uno, dos o tres centros metálicos en conjunción con la formación de enlaces metal-metal.

Objetivo

Sintetizar el bis(tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdeno).

Material

- Matraz redondo de dos bocas (24/40) de 50 mL
- Refrigerante con mangueras
- Conector
- Manta de calentamiento de 50 mL
- Agitador magnético
- Barra magnética
- Reóstato
- Kitasato
- Buchner
- Papel filtro

Reactivos

- 1.0 g de hexacarbonilo de molibdeno
- 6.6 mL de dicitopentadieno anhidro
- 35.0 mL de hexano
- 10.0 mL de diclorometano

Procedimiento

En un matraz bola de dos bocas de 50 mL, colocar 1.0 g de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ y 6.6 mL de dicitopentadieno. Una de las bocas del matraz se conecta a un refrigerante en cuya parte superior se encuentra un conector acoplado a una trampa de aceite. La segunda de las bocas del matraz se conecta a la fuente de nitrógeno y se deja que el gas fluya al sistema durante 1 minuto. Una vez que el sistema se encuentra en atmósfera inerte, se disminuye el flujo de nitrógeno. Se agita y se comienza el calentamiento, se deja en reflujo dos horas, al final de este tiempo se observa un cambio de coloración (amarillo-ámbar-púrpura). Se suspende el calentamiento y se aumenta la corriente de nitrógeno en el sistema. Cuando la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiente, se suspende el flujo de nitrógeno.

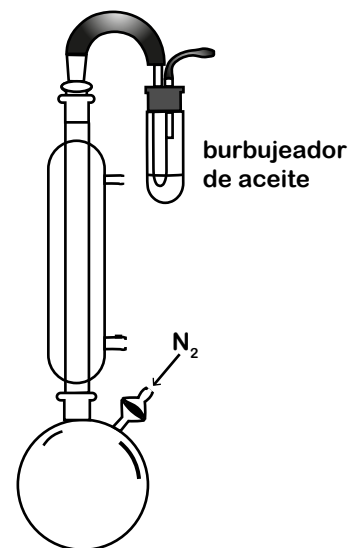


Figura 6.5 Dispositivo para la síntesis del $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$.

Se adicionan 15 mL de hexano para completar la precipitación. El producto de color púrpura que se obtiene se filtra por medio de vacío y se lava con porciones de 5 mL de hexano hasta que las aguas de lavado salgan incoloras.

Purifique el producto disolviéndolo en la mínima cantidad de diclorometano. Filtre la solución y adicione 25 mL de hexano para precipitar el producto; fíltrelo y lave con dos porciones de 4 mL de hexano.

Preguntas sugeridas

1. Escriba las reacciones completas.
2. Proponga un mecanismo para la reacción efectuada.
3. Calcule el rendimiento de la reacción.
4. Proponga una estructura para el $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$.
5. ¿Qué métodos emplearía para caracterizar el producto obtenido?

Referencias

- Powel, P. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2nd Ed. Chapman and Hall. London (1988).
- Purcell, K.F. and Kotz, J.C. *Inorganic Chemistry*, Holt-Saunders. Japan (1985).
- Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 209.
- Hayter, R.G. *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1031.

6.9 Espectroscopia IR en carbonilos metálicos

Introducción

Los carbonilos de los metales de transición con frecuencia son utilizados como materiales de partida para la preparación de otros compuestos. El monóxido de carbono no sólo puede ser sustituido por una amplia variedad de ligantes, sino que los grupos carbonilo que quedan coordinados al centro metálico frecuentemente pueden utilizarse como una prueba de la estructura electrónica y molecular de un compuesto. Dicha información puede obtenerse observando la frecuencia, intensidad y número de los modos de vibración de tensión del enlace C-O en la región de infrarrojo (ver, por ejemplo, Powel, 1988).

Objetivo

Elucidar la estructura del mesitilentricarbonilmolibdeno y del bis(tricarbonil- η^5 -ciclo-pentadienilmolibdeno) empleando la espectroscopia IR.

Material

- Espectrofotómetro de infrarrojo
- KBr
- $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (ver 6.7)
- $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (ver 6.8 anterior)
- $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$
- Mortero pequeño
- Espátula
- Varilla con gendarme
- Porta muestras de IR

Procedimiento

Se coloca en el mortero 5 mg de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ y se le agrega 1 gota de nujol y se mezclan vigorosamente hasta la formación de una pasta, la cual se colecta con un gendarme y se esparce sobre la superficie del portamuestras. Se barre la región entre 2200 y 1850 cm^{-1} .

Repita la misma operación empleando 5 mg de $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ por un lado, y la misma cantidad de $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ por el otro. Compare los tres espectros y anote sus observaciones.

Preguntas sugeridas

1. Investigue las bases teóricas de la espectroscopia infrarroja.
2. ¿Cuáles son los distintos tipos de carbonilos metálicos que se pueden presentar y en qué región del espectro de IR se ubica cada uno?
3. ¿Por qué se observa un desplazamiento en las señales entre el $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ y las especies $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ y $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$?
4. Con base en los espectros de IR de los productos obtenidos en las prácticas 6.7 y 6.8, proponga una estructura.

Nota

1) Es posible usar KBr o CsI, con estas sales se procede preparando una pastilla, desafortunadamente es mayor la probabilidad de que se evaporen los productos, los cuales son muy tóxicos.

Referencias

- Powel, P. *Principles of Organometallic Chemistry*. 2nd Edition. New York (1988).

Me gustan los conceptos que no pueden ser reducidos a la Física. No hay que avergonzarse de contar electrones en público, porque saber hacerlo es una de las ventajas que tenemos los químicos sobre los físicos.

R. Hoffmann

APÉNDICE A

Construyendo puentes entre la Química Orgánica e Inorgánica

Conferencia del Premio Nobel 1981,

Roald Hoffmann*

Traducción de la Dra. María de Jesús Rosales Hoz
Departamento de Ingeniería Química, UNAM

Robert B. Woodward, un ordenador supremo del caos, fue uno de mis maestros. Le dedico esta conferencia a él porque es nuestra colaboración en la conservación de la simetría orbital, los factores electrónicos que gobiernan el curso de las reacciones químicas, lo que es reconocido con la mitad del Premio Nobel de Química de 1981. De Woodward aprendí mucho, el significado del estímulo experimental a la teoría, el arte de construir explicaciones y la importancia de la estética en la Ciencia. Voy a tratar de mostrarles cómo estas características de la teoría química se pueden aplicar a la construcción de puentes conceptuales entre la Química Orgánica y la Inorgánica.

Fragmentos

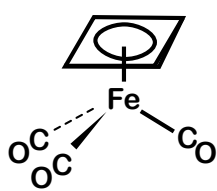
Cadenas, anillos, sustituyentes; éstos son los ladrillos constructores del edificio maravilloso de la Química Orgánica moderna. Se puede construir cualquier hidrocarburo en el papel, a partir de grupos metilo (CH_3), metilenos (CH_2), metinos (CH) y átomos de carbono (C). Con sustituciones y la introducción de heteroátomos, se pueden obtener todos los esqueletos y grupos funcionales imaginables, desde etano hasta tetradotoxina.

* Se puede consultar el documento original en <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198207113>.

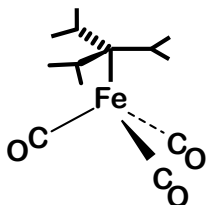
Los últimos 30 años han sido testigos de un extraordinario resurgimiento de la Química Orgánica y un florecimiento especial en el campo de la Química Organometálica de los metales de transición. Los complejos 1-9 son una selección de algunas de las creaciones más simples del laboratorio en este rico campo siempre creciente.

Las estructuras 1-3 ilustran, de manera rápida, una característica sobresaliente de los fragmentos de metales de transición. Aquí están tres complejos de tricarbonyl hierro con fragmentos orgánicos: ciclobutadieno, trimetilenmetano y 1-hidroxil-1,3-butadieno, que, solos, tienen poca estabilidad cinética o termodinámica. Sin embargo, coordinados a $\text{Fe}(\text{CO})_3$ estas moléculas son relativamente estables: existen en una botella. El fragmento inorgánico no es simplemente un advenedizo inocente unido débilmente: transforma esencial y fuertemente las relaciones de enlace en la molécula.

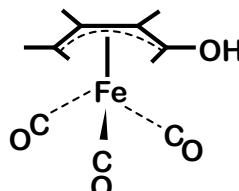
Las estructuras 4-6 contienen el conspicuo ligante ciclopentadienilo (Cp), dos de ellos en el arquetipo ferroceno, uno en $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, dos doblados hacia atrás en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. Las estructuras 7-9 nos presentan los ejemplos más simples de la creciente clase de cúmulos; ensamblajes de dos o más átomos metálicos embellecidos con ligantes externos.



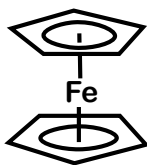
1



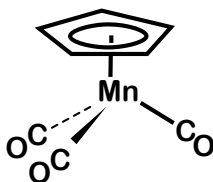
2



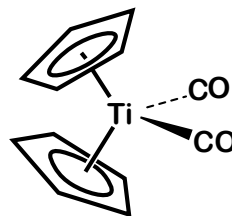
3



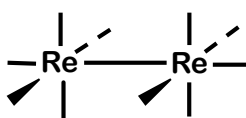
4



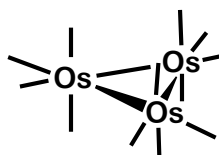
5



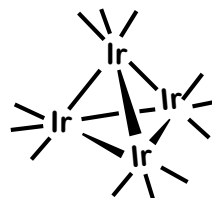
6



7



8



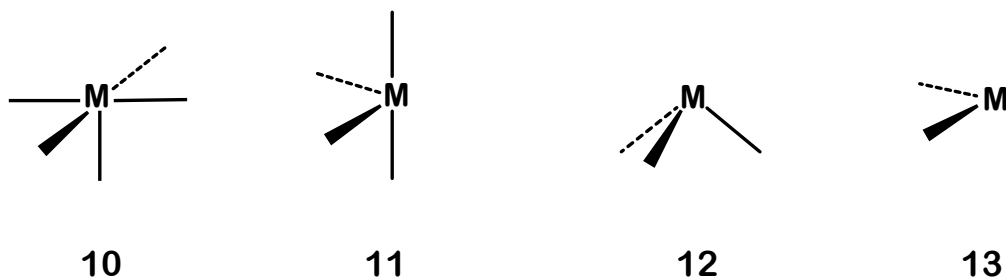
9

Si buscamos orden, unidad, una manera de pensar acerca de estos complejos, no es difícil darse cuenta de que las moléculas contienen fragmentos metal-ligante, ML, tales como $M(CO)_5$, $M(CO)_4$, $M(CO)_3$, o MCp, como bloques constructores. Debemos también decir que el ligante carbonilo no tiene nada de especial. Es simplemente un representante y un componente común de los complejos organometálicos. Las olefinas, las fosfinas, los alquilos también servirían para el mismo propósito.

Para reconstruir los complejos 1-9, necesitamos la estructura electrónica de los fragmentos. Para obtener la imagen cualitativa simple del enlace en estas moléculas que buscamos, no necesitamos saber cada mínimo detalle de la estructura electrónica de cada molécula. El conocer los orbitales frontera de los fragmentos va a ser suficiente; los ocupados de más alta energía y los desocupados de más baja energía; dicho de otra manera, los orbitales activos, de valencia de cada fragmento. Fue K. Fukui quien nos enseñó la importancia de los orbitales de frontera. Pronto veremos que es el parecido entre los orbitales de frontera de los grupos orgánicos e inorgánicos lo que nos va a proporcionar el puente que buscamos entre los subcampos de nuestra ciencia.

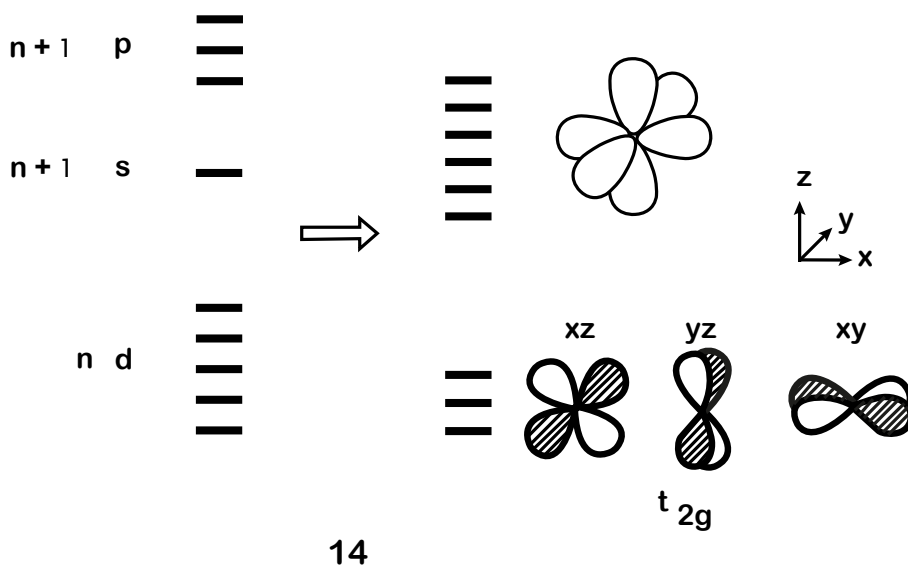
Durante los últimos ocho años, mis colaboradores y yo hemos reunido una biblioteca de los orbitales de fragmentos ML_n .⁽¹⁻³⁾ La hemos hecho, utilizando cálculos de orbitales moleculares aproximados enteramente cualitativos, del tipo de Hückel expandido (un procedimiento desarrollado, en su tiempo, con otro de mis maestros, W.N. Lipscomb) y argumentos de simetría (yo aprendí por primera vez el valor de estos orbitales moleculares de otro de mis maestros, Martin P. Gouterman). La Teoría de Orbitales Moleculares, la gran contribución de R.S. Mulliken a la Química, es fundamental para nuestro estudio, ya sea en la construcción de los orbitales mismos de los fragmentos, sus cambios en deformaciones moleculares o la interacción de varios de estos fragmentos para rehacer la molécula completa. Aún más, me veo obligado a regresar al esquema de unión valencia que introdujera Linus Pauling al mundo de la Química.⁽⁴⁾

Volvamos a los bloques constructivos. Los fragmentos generales ML_n , 10-13, se pueden ver de muchas maneras. Una forma conveniente es considerarlo como piezas de un octaedro.

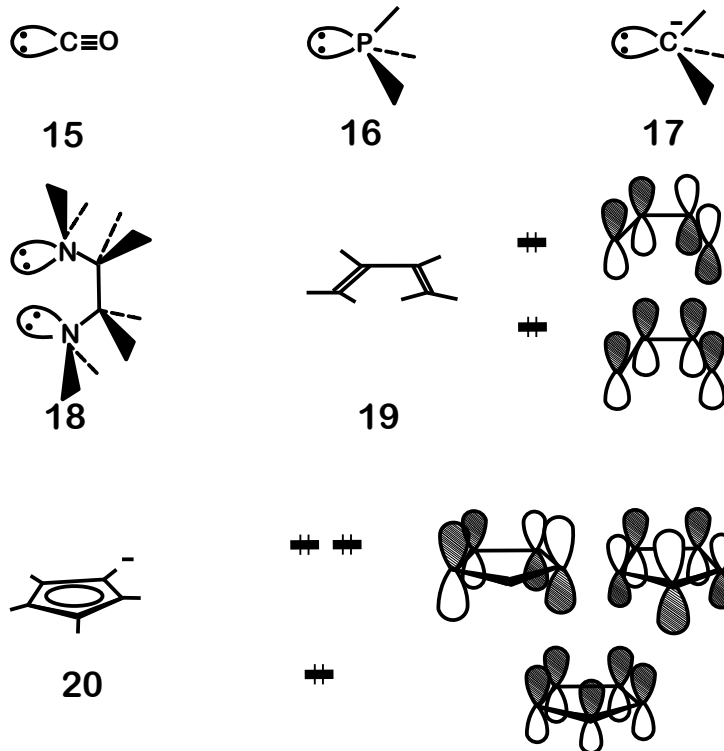


Esto es análogo a percibir CH_3 , CH_2 y CH en un tetraedro. Si bien, no es el único punto de vista, es uno útil. Dado que tenemos un octaedro o piezas de él, preparemos al átomo metálico para una unión octaédrica y entonces introduzcamos el número adecuado de ligantes.

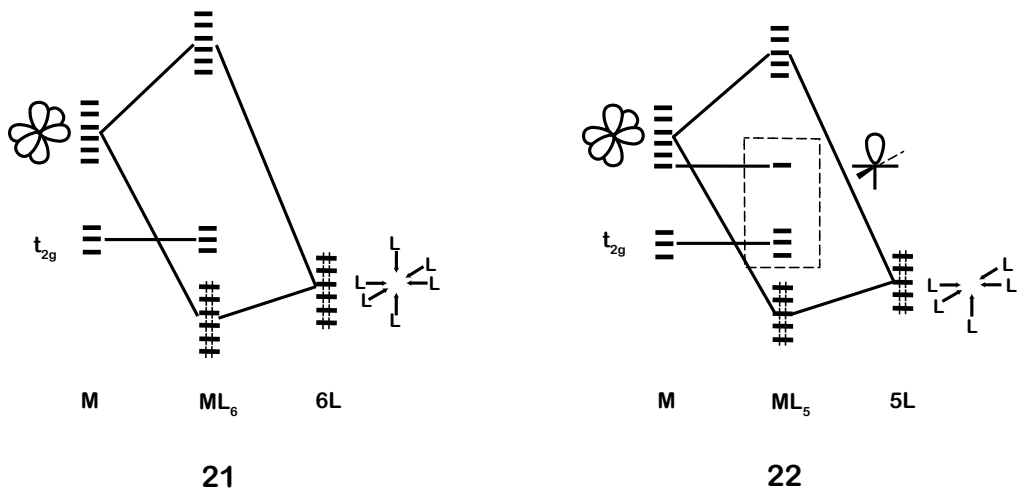
Los orbitales de valencia de los metales de transición son nd , $(n+1)s$ y $(n+1)p$, con $n=3, 4, 5$. Para preparar el átomo metálico para el enlace, uno debe formar seis híbridos octaédricos equivalentes. Esto se logra (ver 14), usando todas las funciones s y p y dos de las d . Tres funciones d , d_{xz} , d_{xy} y d_{yz} se dejan sin hibridizar. Se pueden describir como el conjunto t_{2g} de las teorías del campo cristalino, campo ligante o de orbitales moleculares de un complejo octaédrico.⁽⁵⁾



Para formar un complejo octaédrico, tendríamos que introducir seis ligantes para hacer uso de los seis híbridos octaédricos. Tal vez éste es el momento adecuado para distraernos un poco y aclarar nuestra convención de lo que es un ligante, una especie a la que siempre se considera como una base de Lewis con un número par de electrones. Mientras que es deseable que un ligante tenga un cierto carácter aceptor o acidez de Lewis, la basicidad de Lewis o donación es esencial. Vemos la basicidad en forma de los pares solitarios de CO , PH_3 y CH_3^- (15-17), en ligantes bidentados con cuatro electrones, sean etilendiaminas (18) o butadieno (19), o en el electrónicamente tridentado C_5H_5^- (Cp. 20), el equivalente de tres bases de dos electrones.⁽⁶⁾



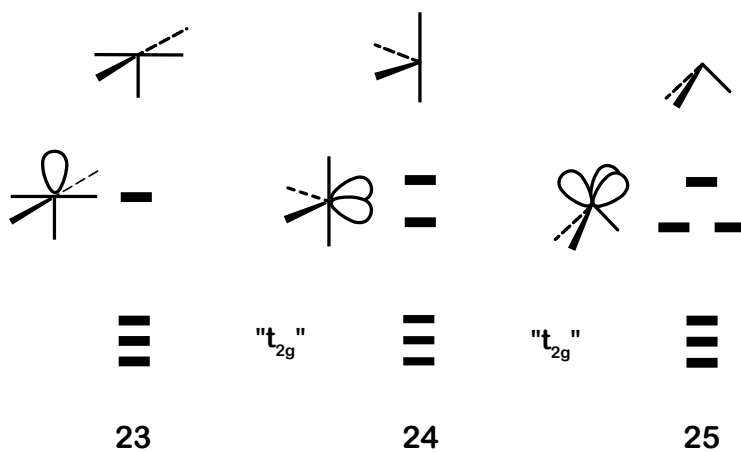
Dejemos que seis ligantes de dos electrones se aproximen al átomo dejándolo preparado para una unión octaédrica (21). Un traslape σ importante da lugar a la formación de combinaciones de enlace metal-ligante fuertes y sus contrapartes fuertemente de antiunión σ^* metal-ligante. Los seis pares de electrones de los ligantes conforman las seis combinaciones de enlace. Cualquier electrón con el que contribuya el metal entra en el orbital t_{2g} que se dejó atrás. De hecho, para $\text{Cr}(\text{CO})_6$ con sus seis electrones metálicos obtenemos una bonita configuración de capa cerrada, una situación que, en Química Orgánica, hemos aprendido a asociar con una gran estabilidad termodinámica y cinética.



¿Y qué pasa si en vez de participar seis ligantes se tienen sólo cinco? Esta situación se ilustra en 22. Cinco híbridos que van a interactuar fuertemente se retiran de la región de orbitales de la frontera, tal y como sucedió con todos los seis en 21. Un híbrido, el que apunta hacia donde no hay ligantes, permanece prácticamente inalterado, relativamente bajo en energía. Los orbitales de frontera, encerrados en una caja punteada en 22, ahora contienen al conjunto t_{2g} más un híbrido.

¿Qué tal si tenemos cuatro ligantes (ML_4) o tres (ML_3)? Sucede más o menos lo mismo. En ML_4 se dejan dos híbridos, en ML_3 se dejan tres. Así, hemos alcanzado la perspectiva más simple de todas las posibles de la estructura electrónica de los fragmentos ML_n con $n = 5, 4, 3$, es decir, 23-25. Los orbitales de frontera de los fragmentos ML_n están formados por los descendientes de un conjunto octaédrico t_{2g} relativamente a baja energía y encima de ellos $6-n$ híbridos (uno para $n = 5$, dos para $n = 4$, tres para $n = 3$) apuntando hacia los vértices ausentes del octaedro.

Lo que queda por decidir es cuántos electrones colocar en estos orbitales de frontera y aquí, la siempre útil tabla de Mendeleev, modificada en 26 con el propósito de contar electrones, nos dice que el Fe en estado de oxidación cero va a tener ocho electrones en $Fe(CO)_4$ o $Fe(CO)_3$ y ese mismo número va a tener Co^I o Ni^{II} .

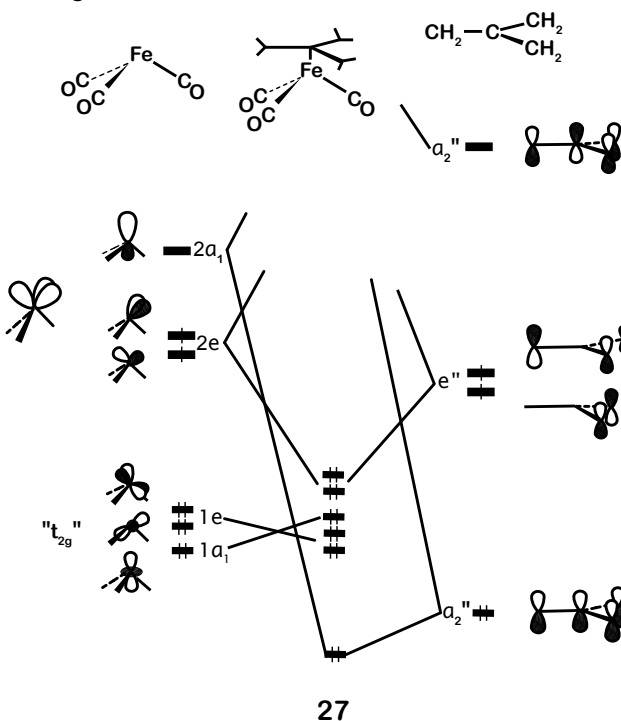


4	5	6	7	8	9	10
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

El lector debe de estar consciente de algo; el procedimiento delineado aquí está simplificado tanto como me atrevo a simplificarlo. En ese proceso, forzosamente, se pierden detalles preciosos y la complejidad que hacen al $\text{Fe}(\text{CO})_3$ diferente del FeCl_3^{3-} . Hay un tiempo para el detalle y hay un tiempo para la generalidad. El lector de mis artículos sabrá que mis colaboradores y yo no reparamos en los detalles, ya sea en explicaciones o en revisión de la literatura. Pero ahora es el momento, aquí, para construir estructuras conceptuales y, por tanto, la semejanza y la unidad tienen preferencia temporal sobre las diferencias y la diversidad.

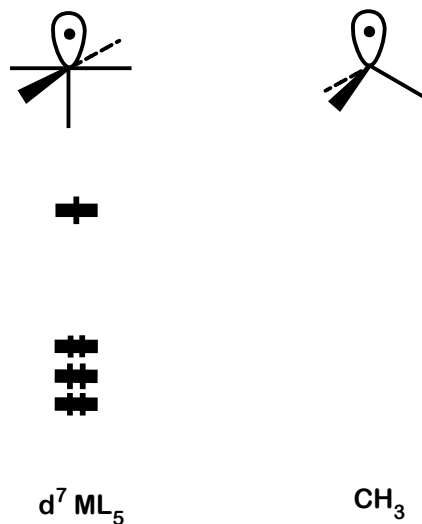
Hay que recordar que la razón para construir los orbitales de frontera de fragmentos inorgánicos es que deseamos utilizar estos orbitales en la construcción de complejos inorgánicos y organometálicos. Ahora estamos listos para esta tarea. Si, por ejemplo, queremos tricarbonyl (trimetilenmetano) hierro, construimos un diagrama de interacción de orbitales moleculares (ver 27). De un lado están los orbitales del $\text{Fe}(\text{CO})_3$ que acabamos de discutir, del otro lado los orbitales más viejos, mejor conocidos del $\text{C}(\text{CH}_2)_3$. Hacemos que los dos interactúen, utilizando todas las armas de la teoría de grupos y de la teoría de perturbación⁽⁷⁾ para seguir lo que pasa.

No voy a llevar este argumento más allá, ya que el propósito principal de este seminario no es la descripción de la estructura electrónica de los complejos organometálicos. Mis colaboradores y yo hemos hecho esto ampliamente en otras ocasiones.^(1,8) En vez de eso, quiero descubrir un puente entre la Química Orgánica y la Inorgánica que se vuelve posible en el momento en que ganamos conocimiento de los orbitales de los fragmentos ML_n .



La analogía isolobal

Consideremos el fragmento d^7 , $Mn(CO)_5$ (o $Co(CN)_5^{3-}$). Arriba de los tres pares solitarios en el conjunto t_{2g} , esta molécula tiene un solo electrón en un híbrido apuntando hacia afuera del ML_5 . La semejanza con CH_3 , al radical metilo es obvia (ver 28).



28

La representación 28 es, desde luego, esquemática. La **Figura 1** muestra los orbitales a_1 de MnH_5 y del CH_3^{\cdot} , para hacer una comparación más realista.

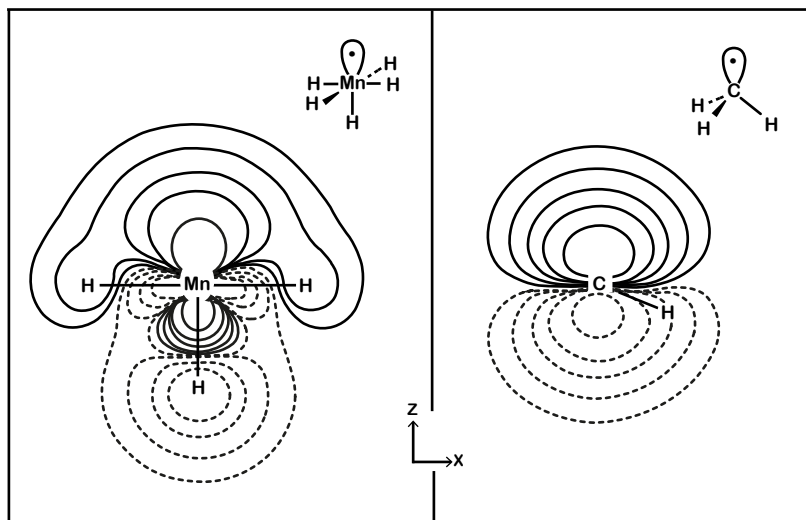
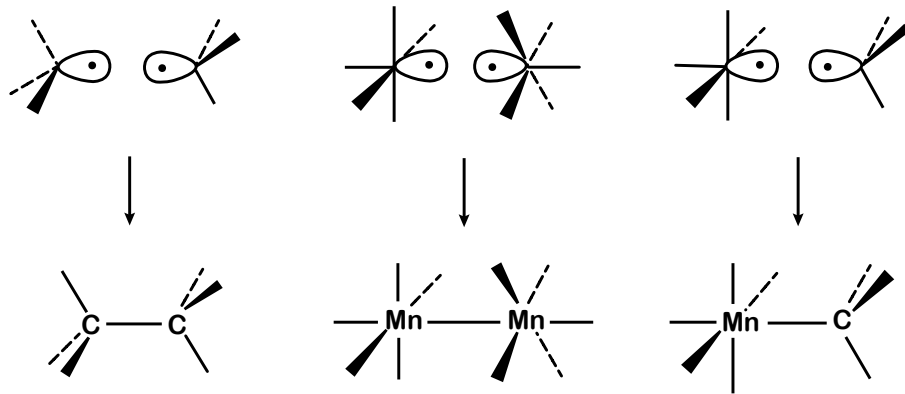


Figura 1. Diagrama de contorno de los orbitales a_1 de MnH_5^{\cdot} (izquierda) y CH_3^{\cdot} (derecha) obtenidos a través del método Extended-Hückel. Los contornos de ψ , graficados en el plano que pasa a través de Mn y de tres H (izquierda) y del C y un H (derecha) son ± 0.2 , ± 0.1 , ± 0.055 , ± 0.025 , ± 0.01 .

Si $d^7\text{-ML}_5$ es como CH_3 , entonces ambos deberían comportarse de manera similar. Pensemos en lo que hace un radical metilo. Se dimeriza a etano y comienza cadenas de radicales. El $\text{Mn}(\text{CO})_5$ o el $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ hacen cosas parecidas. Se dimerizan a $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ o $\text{Co}_2(\text{CN})_{10}^{6-}$ (ver 29) y ambos tienen una química rica de radicales.⁽⁹⁾ Uno puede hasta codimerizar los fragmentos inorgánicos y orgánicos para dar $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$. Puede que éste no sea el camino preferido para preparar este complejo organometálico alquílico común en el laboratorio, pero la construcción en el papel es permisible.



29

El CH_3 y el $d^7\text{-ML}_5$ se parecen. Otra forma en la que se puede ver ese parecido, rastreando hasta los orbitales a_1 , que tienen un solo ocupante, es comparar el traslape de ambos orbitales con un ligante de prueba como un átomo de hidrógeno. Esto se hace en la **Figura 2**. Observemos el comportamiento paralelo tan notable de los dos traslapes. El traslape $\text{CH}_3\text{-H}$ es más pequeño que el traslape H-MnL_5 en todas partes, pero la dependencia de ambos con la distancia es muy parecida.

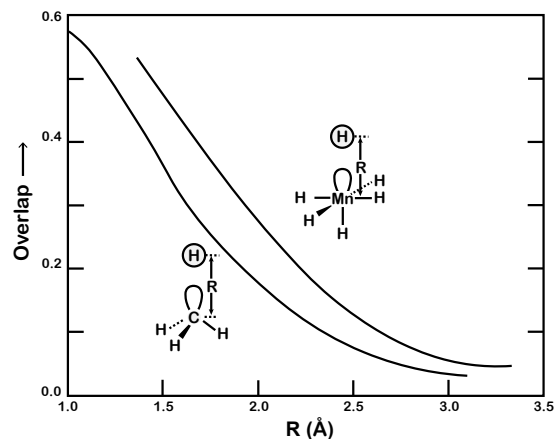
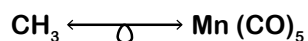


Figura 2. Integrales de traslapamiento entre el orbital frontera a_1 de MnH_5^- y CH_3 y el orbital $1s$ de H a una distancia R de Mn o C .

Se necesita un comentario para describir el parecido de los fragmentos, CH_3 y $d^7\text{-ML}_5$. Ciertamente no son isoestructurales ni isoelectrónicos. Sin embargo, ambos fragmentos tienen un orbital de frontera que se ve aproximadamente igual. Vamos a llamar a dos fragmentos isolobales, si el número, propiedades de simetría, energía aproximada y forma de los orbitales de frontera y el número de electrones que contienen son similares, no idénticos sólo similares. Así, el CH_3 es isolobal con el $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Vamos a introducir un símbolo para la relación isolobal: una flecha de dos cabezas que tiene debajo un orbital. Entonces



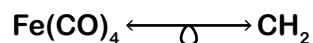
Extendamos un poco la definición:

1) Si $\text{Mn}(\text{CO})_5$ es isolobal con CH_3 , también lo son $\text{Tc}(\text{CO})_5$ y $\text{Re}(\text{CO})_5$, así como $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$. La forma de un híbrido a_1 , variará ligeramente con diferentes números cuánticos principales, pero fundamentalmente sólo el conteo de electrones d importa.

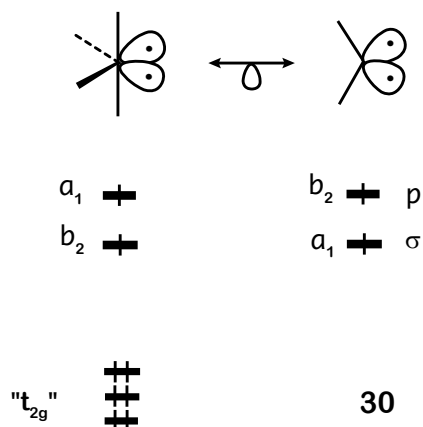
2) Si $\text{Mn}(\text{CO})_5$ es isolobal con CH_3 , entonces $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_5$ o $\text{W}(\text{CO})_5$ son isolobales con CH_3^+ y el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (una pirámide cuadrada) es isolobal con CH_3^- .

3) Si $\text{Mn}(\text{CO})_5$ es isolobal con CH_3 , también $\text{Mn}(\text{PR}_3)_5$ o MnCl_5^{5-} o cualquier especie $d^7\text{-ML}_5$ lo es y también lo es $\text{CpFe}(\text{CO})_2$, un fragmento siempre presente. Aquí el procedimiento es escribir $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ como $\text{Cp}^-\text{Fe}^+(\text{CO})_2$ y sustituir el Cp^- por su equivalente isolobal de tres carbonilos, llegando a $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ que es isoelectrónico con $\text{Mn}(\text{CO})_5$.

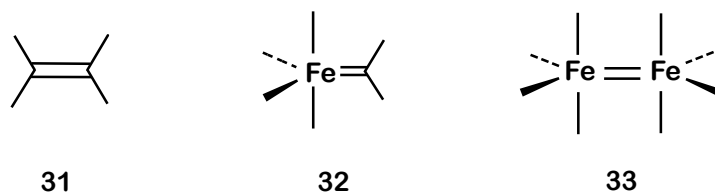
Tomamos ahora un fragmento ML_4 . Es claro que una especie $d^8\text{-ML}_4$ como el $\text{Fe}(\text{CO})_4$ es isolobal con un metileno (carbeno CH_2).



Como se puede observar en 30, ambos fragmentos tienen dos electrones en orbitales a_1 y b_2 deslocalizados que son el equivalente de dos híbridos localizados. Hay diferencias explicables en el ordenamiento de las dos combinaciones.⁽¹¹⁾ Sin embargo, el ordenamiento diferente no tiene consecuencias graves, recordemos que estamos más interesados en las capacidades de enlace de los fragmentos que en los fragmentos mismos. En el momento en que hacemos interactuar al $\text{Fe}(\text{CO})_4$ o al CH_2 con otro ligante, el ordenamiento inicial de a_1 y b_2 se vuelve relativamente sin importancia, ya que generalmente ambos están fuertemente involucrados en el enlace.



Si dimerizamos, conceptualmente, los fragmentos isolobales $\text{Fe}(\text{CO})_4$ y CH_2 , se obtiene etileno, 31, el complejo carbenotetracarbonil-hierro, 32, de los que se conocen varios derivados⁽¹²⁾ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, 33. La última molécula es inestable y hasta ahora sólo se ha observado en una matriz.⁽¹³⁾ Aquí llegamos a un punto en que es importante dar una nota de precaución de la analogía isolobal. La analogía isolobal lo lleva a uno de moléculas orgánicas a moléculas inorgánicas de estructura electrónica parecida. Sin embargo, no hay garantía de que el resultado de una relación isolobal ($31 \xleftrightarrow{\delta} 33$) lo conduzca a uno a una molécula de gran estabilidad cinética. Puede ser que sí o puede ser que no.

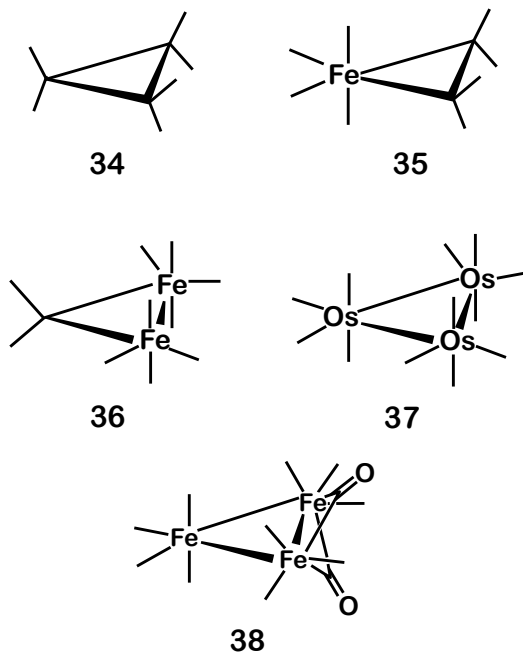


En caso de que el lector esté preocupado por esta limitación de la analogía, permítame recordarle lo que sucede cuando uno pasa del etileno hacia abajo en el grupo IV. Una sustitución de C por Si, Ge, Sn, Pb da lugar a análogos de olefinas, pero que son tan inestables cinética y termodinámicamente que se ha necesitado un gran esfuerzo para tener evidencia de su efímera existencia.

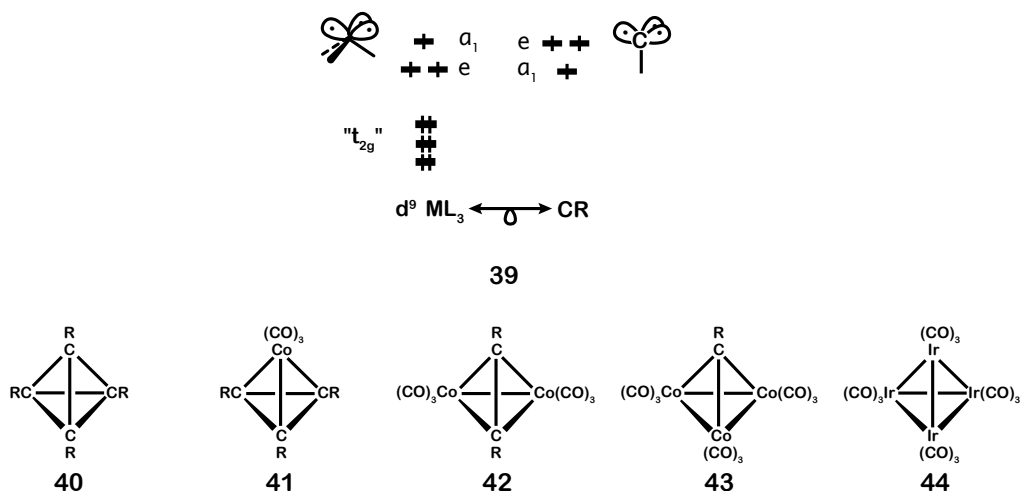
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, 33, tiene niveles π y π^* similares a los de etileno. Pero la baja energía de su π^* hace a esta molécula coordinativamente insaturada. Por ejemplo, puede adicionar otra molécula de CO para formar el nonacarbonildihierro que es estable. Aún más interesante es el hecho de que, como veremos pronto, la estrategia para estabilizar al inestable $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ es hacer un complejo de él tal y como se hace rutinariamente para moléculas orgánicas inestables (1-3).

$\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Ru}(\text{CO})_4$ u $\text{Os}(\text{CO})_4$ se pueden trimerizar en varias combinaciones con metileno como se muestra en 34-37. Estos ciclopropanos que van de totalmen-

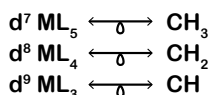
te orgánicos a totalmente inorgánicos son conocidos. Sin embargo, note que cuando mostramos el anillo de tres miembros "totalmente metálico" tengo que hacerlo con osmio. Se sabe bien que la estructura del estado basal de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ es 38 con dos carbonilos puente.⁽¹⁴⁾ Aquí encontramos otra limitación de la analogía isolobal; la estructura de hierros sin puente análoga a 37 ciertamente no está mucho más alta en energía que 38, la cual presenta puentes; sin embargo, la estructura de energía más baja está puentada. El movimiento de algunos ligantes (por ejemplo, carbonilos, pero no fosfanos) hacia adentro y hacia afuera de las posiciones puente es una realidad experimental, un proceso fácil, para complejos de metales de transición, especialmente de la primera serie de transición. Interconversiones tan sencillas como ésta de posiciones terminales a puentes son raras en la Química Orgánica, con la excepción de los iones carbonio. Los ligantes puente en la Química Inorgánica, cuando se encuentran, no ocasionan una perturbación muy grande en la naturaleza de los orbitales de frontera.



Consideramos ahora el fragmento $d^9\text{-ML}_3$ como el $\text{Co}(\text{CO})_3$. Éste es isolobal con un metilidino (o carbino) CH , como se muestra en 39. Una vez más hay diferencias, aunque no de gran significado, en el ordenamiento de la energía a_1 vs e de los dos fragmentos. Su parecido es mucho más obvio si se recuerda la existencia de la serie completa de tetraedranos mixtos orgánicos e inorgánicos 40-44. Es cierto que 41 puede ser llamado complejo ciclopropenilo y 42 complejo binuclear acetilénico, pero creo que algo se gana al ver la serie completa como una progresión de sustitución isolobal.



Hasta ahora se han expuesto los fundamentos de la analogía isolobal. Qué tanto alcance tienen las relaciones que se presentan aquí



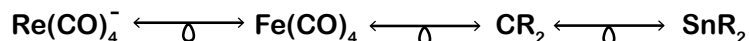
se nos aclarará pronto. Por el momento es importante notar que la analogía isolobal no es únicamente una creación de mi grupo de investigación. J. Halpern, en sus fructíferas exploraciones de la reactividad de complejos d^8 -plano-cuadrados, frecuentemente utilizó la semejanza de una entidad ML_4 a un carbeno.^(9a) Hizo lo mismo para las especies d^7 - ML_5 y los radicales libres.^(9b) L.F. Dahl, en una preciosa serie de estudios estructurales de cúmulos de metales de transición, vio claramente la relación de los orbitales de un fragmento ML_n a un átomo de la familia de los calcógenos o pnictógenos que se relacionan fácilmente con CR.^(15,16) Más importante aún, K. Wade⁽¹⁷⁾ y D.M.P. Mingos,⁽¹⁸⁾ independientemente, desarrollaron una visión completa y elegante de la estructura electrónica de los cúmulos de metales de transición relacionándolos a los hidruros de boro poliedrales (que W.N. Lipscomb y yo estudiamos previamente, entonces ¡el círculo se cierra!). Es un paso trivial ir de BH a CH^+ . Todos estos investigadores vieron la esencia de la analogía isolobal.

Implicaciones estructurales de la analogía isolobal

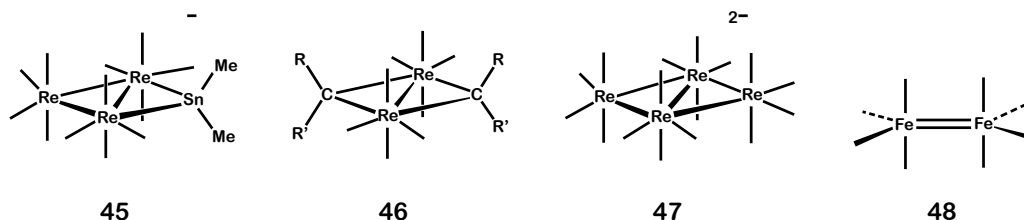
¡Que rápidamente las manos y la mente del hombre nos dan el problema de la elección! Las moléculas necesarias para ilustrar cómo funciona la analogía isolobal no existían hace 30 años. Ahora las tenemos en superabundancia alrededor de nosotros. He hecho una selección basada parcialmente en la facilidad con que estas moléculas ilustran los principios, en parte por la efímera y ambigua razón de que aparecieron recientemente (1981) en la literatura.

Un uso obvio de la analogía isolobal es en un sentido estructural. La analogía nos permite ver la esencia simple de estructuras aparentemente complejas. Me gustaría mostrarles algunos ejemplos centrados en el fragmento ML_4 .

El año pasado apareció la estructura del cúmulo $HRe_3(CO)_{12}Sn(CH_3)_2$ como resultado del trabajo de H.D. Kaesz *et al.*⁽¹⁹⁾ El hidruro no se localizó; posiblemente se encuentra formando un puente en un enlace Re-Re. Si quitamos el hidrógeno como un protón, una convención que hemos encontrado útil,⁽⁸ⁿ⁾ obtenemos $Re_3(CO)_{12}Sn(CH_3)_2^-$, 45. Una molécula poco usual; sin embargo, la cadena isolobal

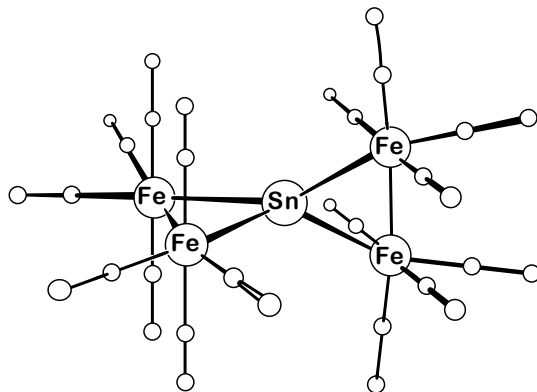


nos permite ver que hay un parecido muy cercano de esta estructura a las anteriores conocidas 46⁽²⁰⁾ y 47.⁽²¹⁾



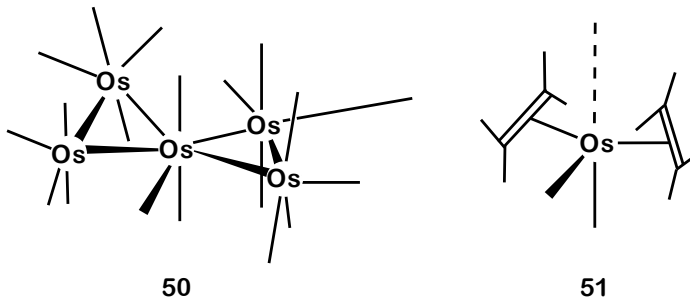
Es interesante especular acerca de cuándo podremos ver los miembros que faltan de la serie del lado orgánico, $(CO)_4Re(CH_2)_3^+$ y $(CH_2)_4^{2+}$.

Dos fragmentos ML_4 unidos dan el ya mencionado sistema inestable $Fe_2(CO)_8$, 48. Se sugirió antes que uno debería de pensar en estabilizar esta especie formando complejos. Hay un ejemplo bonito a la mano, 49.⁽²²⁾ Dos unidades $Fe_2(CO)_8$ están formando un complejo con un átomo de estaño. Note cómo los carbonilos ecuatoriales apuntan hacia atrás de forma análoga a cómo se hacen para atrás los hidrógenos en una olefina que forma un complejo con un metal de transición. De forma alternativa e interesante, esto se puede considerar un espiropentano.

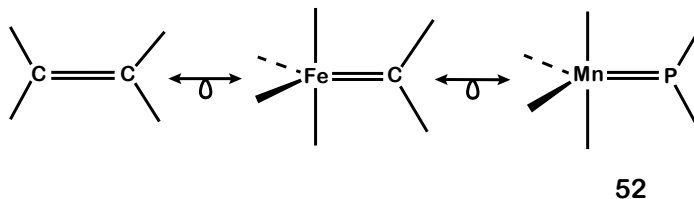


49

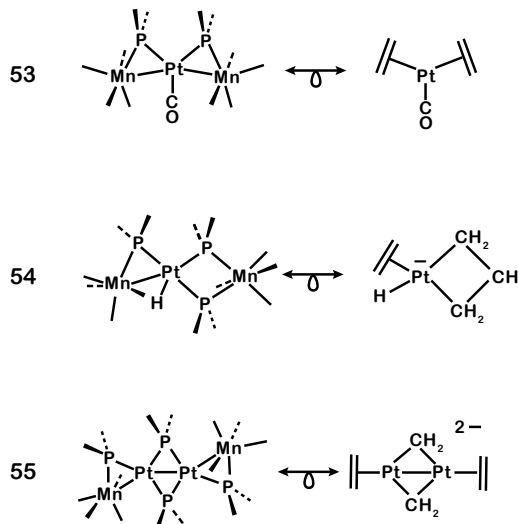
A principios del año pasado, Lewis, Johnson *et al.* publicaron la síntesis y estructura de $\text{Os}_5(\text{CO})_{19}$.⁽²³⁾ La estructura, 50, parece terriblemente complicada hasta que uno se da cuenta de que realmente es 51, un derivado típico de $\text{Os}(\text{CO})_5$ en forma de bipirámide trigonal con dos de los carbonilos ecuatoriales sustituidos con olefinas o, más bien, con los análogos a olefinas $\text{Os}_2(\text{CO})_8$. La orientación de la "olefina" es justamente como debería ser.^(1k,o)



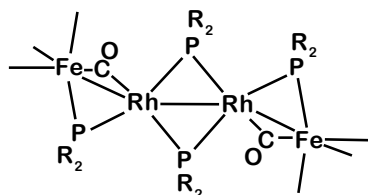
Otro sistema isolobal al etileno y al $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ es el "dímero mixto" $(\text{CO})_4\text{FeCH}_2$. Desplazando formalmente un electrón del metal al carbono, con un poco de alquimia, uno obtiene un complejo fosfuro 52:



La razón para esa secuencia de transformación es que se han preparado los complejos de $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_2$. Braunstein, Grandjean *et al.* han descrito un conjunto notable de estructuras, entre ellas las tres que se muestran con sus análogos isolobales en 53-55.⁽²⁴⁾ En cada estructura podemos ver la entidad $(\text{CO})_4\text{MnPR}_2$, obviamente parecida al etileno.

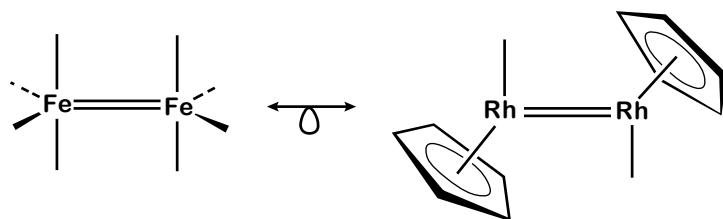


El compuesto 56 que apareció al mismo tiempo que se publicaron estas estructuras, fue sintetizado de una forma totalmente diferente por Haines, Steen y English.⁽²⁵⁾ Retiremos los dos carbonilos semi-puente y con un poco más de alquimia electrónica relacionando Mn-Pt a Fe-Rh, la relación con 55 se vuelve clara.



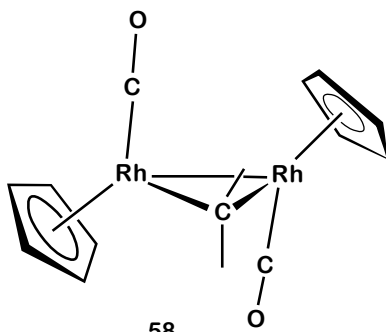
56

Al darnos cuenta de que $\text{Fe}(\text{CO})_4 \longleftrightarrow \text{CpFe}(\text{CO}) \longleftrightarrow \text{CpRhCO}$, vemos inmediatamente que 57 es también otro análogo de $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$.



57

De esta manera, el complejo de metileno 58, sintetizado por Herrmann *et al.* es un ciclopropano con dos tercios de puentes inorgánicos.⁽²⁶⁾



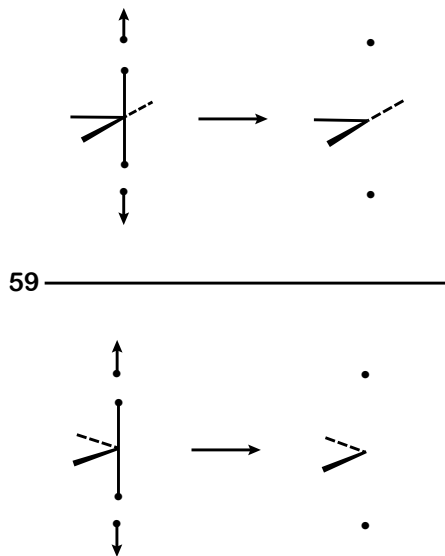
58

Existen otras estructuras $\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2$ más fascinantes que se puedan mostrar, pero primero necesitamos examinar una extensión del concepto isolobal.

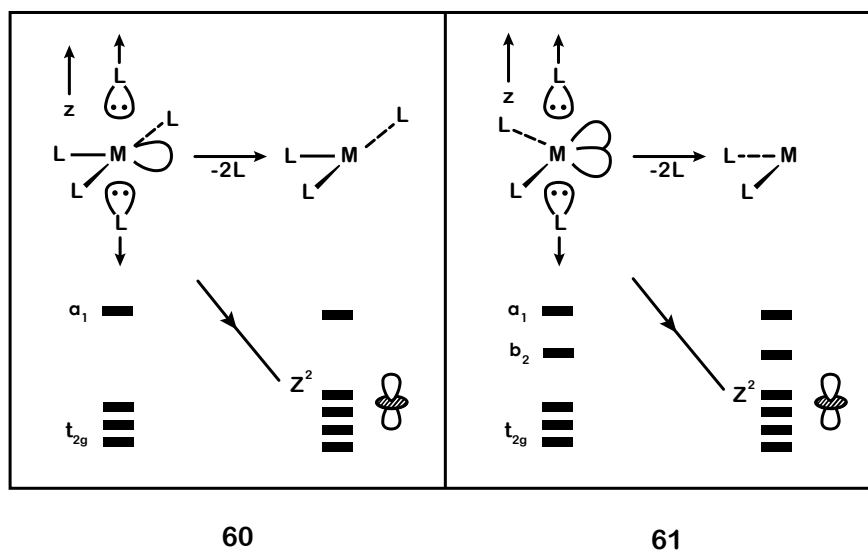
La relación entre fragmentos ML_n y ML_{n-2}

Un poco antes en esta discusión, vimos dos fragmentos octaédricos, ML_5 y ML_4 en los que quedaban un par de ligantes axiales.

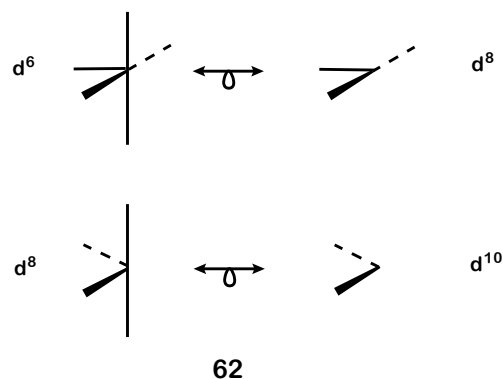
Si quitamos estos ligantes (ver 59), se obtiene una extensión interesante de la analogía isolobal.



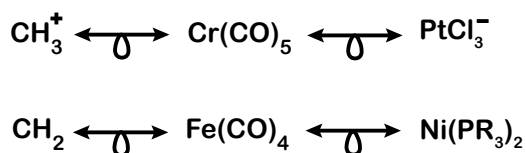
Si el eje z se orienta a lo largo de la dirección de los ligantes que desaparecen, se vuelve claro que el resultado principal de esta perturbación es que el orbital atómico d_{z^2} baja en energía. Regresa del multiplete de orbitales σ de antienlace para convertirse en un orbital de no-enlace (ver 60-61).^(1a, 3c)



Los orbitales que están altos (uno en ML_5 , dos en ML_4) permanecen.⁽²⁷⁾ Las relaciones obvias que surgen son aquellas entre un d^n-ML_5 y un $d^{n+2}(C_{2v})$ o un ML_3 en forma de T y entre $d^n(C_{2v})-ML_4$ y $d^{n+2}ML_2$. O para ponerlo explícitamente en términos de los fragmentos más comunes, 62.

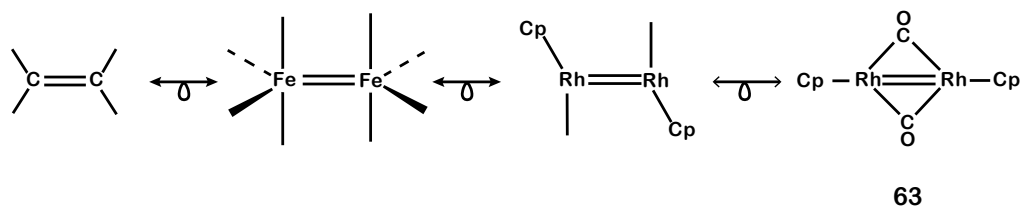


Así que ahora podemos añadir mayor diversidad a la proyección no-isomórfica que es la relación isolobal:



Una aplicación obvia es para los complejos olefinicos; la semejanza de $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ a $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$, y de $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4)$ a la sal de Zeise surgen inmediatamente.^(10, x)

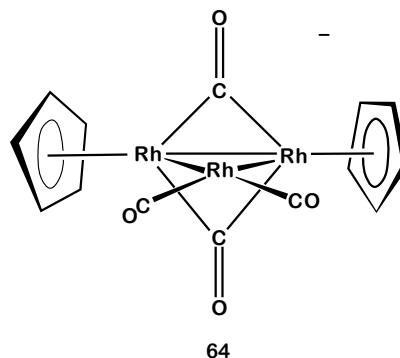
Regresando ahora al análogo de etileno $[\text{CpRh(CO)}]_2$ podemos pensar en algunas otras estructuras. Primero, resulta que, si movemos los grupos carbonilo a una posición puente, cambia muy poco la naturaleza parecida al etileno del fragmento dirodio 63.^(1u)

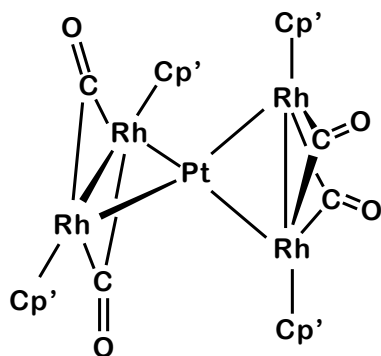


Como $\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{Fe(CO)}_4 \longleftrightarrow \text{Pt(CO)}_2 \longleftrightarrow \text{RH(CO)}_2^-$,

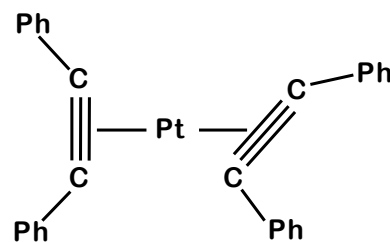
es posible ver en el compuesto de Bergman *et al.*, 64,⁽²⁸⁾ un análogo del compuesto de Herrmann, 58.

El mismo fragmento, 63, es el que esencialmente reaparece en la maravillosa estructura de Stone *et al.*⁽²⁹⁾ $[\text{Cp}'\text{Rh(CO)}]_4\text{Pt}$, 65, se puede relacionar con la estructura 66, $(\text{RC}\equiv\text{CR})_2\text{Pt}$, que había sido sintetizado antes por el mismo grupo.⁽³⁰⁾





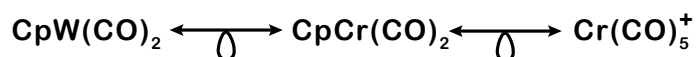
65



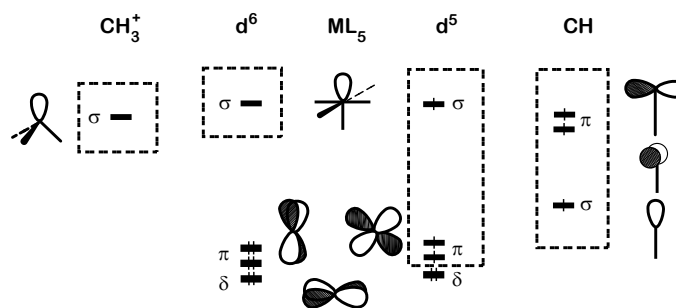
66

Hacia adentro de la Capa t_{2g}

Resulta que no sólo el d^9 - $\text{Co}(\text{CO})_3$ es isolobal con CH, sino que también lo es el d^5 - $\text{CpW}(\text{CO})_2$. Para ver cómo se llega a esto, vamos primero a relacionar el complejo Cp a un simple ML_n .



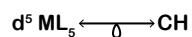
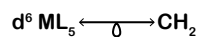
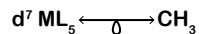
Como se demostró antes, el $\text{Cr}(\text{CO})_5^+$ es isolobal con el CH_3^+ . Ésta no es una analogía muy productiva. Así pues, examinemos al $\text{Cr}(\text{CO})_5^+$ con más detalle. Antes se dio la estructura electrónica de un fragmento ML_5 . Ésta se repite más detallada del lado izquierdo de 67. La analogía $\text{ML}_5\text{-CH}_3$ se concentra en el híbrido σ de simetría (a_1). Pero el conjunto t_{2g} , aún cuando es menos direccional que los híbridos, tiene una magnitud en el espacio y propiedades de simetría bien definidas, en particular, dos de los orbitales t_{2g} son de pseudosimetría π , uno de tipo δ . Sí, como nos vemos obligados a hacer por la deficiencia electrónica, extendemos nuestra visión al componente π del conjunto t_{2g} (las líneas punteadas a la derecha en 67), vemos una relación clara en d^5 - ML_5 y CH, tal y como hay entre d^7 - ML_5 y CH_3 .



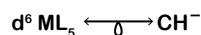
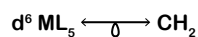
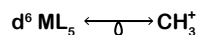
67

Una relación más se obtiene usando una mitad del conjunto π del conjunto t_{2g} entre d^6 - ML_5 y CH_2 .

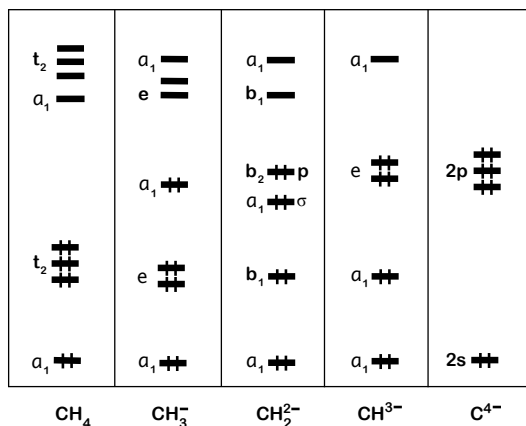
Para resumir:



o para ponerlo de otra forma



Esto nos da otra manera de ver las cosas, una *analogía de desprotonación*. ¿En qué se parece CH_3^+ a CH_2 o CH^- ? Dibujemos sus orbitales esquemáticamente, incluyendo CH_4 para tener una buena comparación, en 68.

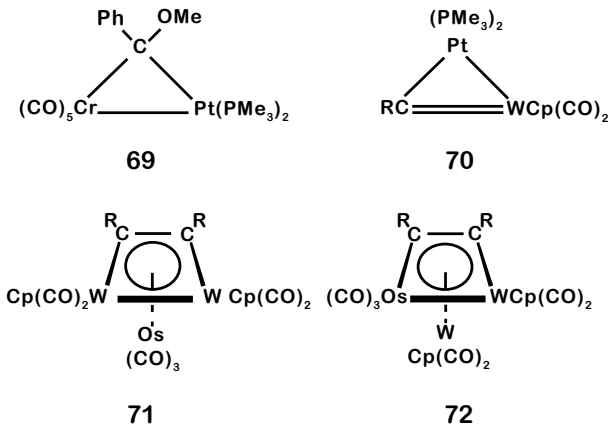


68

Sacar un protón de cada fragmento molecular no cambia su habilidad para funcionar como donador (aunque su calidad o fuerza donadora será muy diferente). Cada fragmento, de CH_4 a C^4+ , es en principio un donador de ocho electrones.

Para recapitular: la analogía isolobal no es una proyección uno a uno. Un fragmento d^6ML_5 es isolobal con CH_3^+ , CH_2 y CH^- . Por esto es que el d^5 -CpW(CO)₂ es isolobal con CH.

La analogía isolobal para metales con número bajo de electrones d ha sido muy explotada por el trabajo del grupo de Stone en Bristol. Cuatro compuestos de sus muchos ejemplos hermosos se muestran en 69-72.⁽³¹⁾



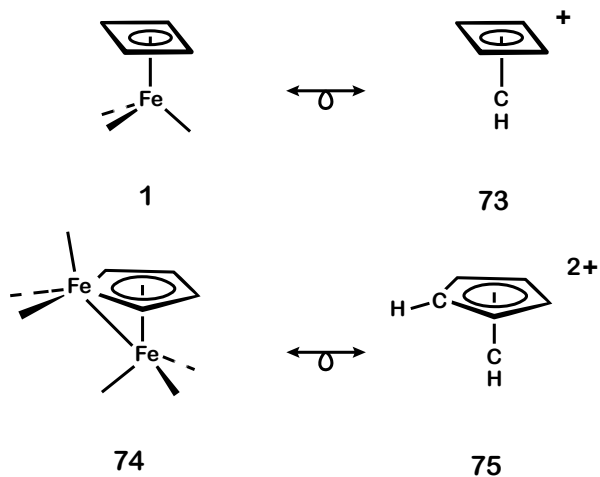
Como $d^6\text{-Cr(CO)}_5 \longleftrightarrow \text{CH}_2 \longleftrightarrow d^{10}\text{-Pt(PR}_3)_2$, 69 corresponde a ciclopropano. Ambos isómeros 71 y 72 están relacionados a $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{ciclobutadieno})$, 1, o incluso a la pirámide cuadrada orgánica C_5H_5^+ .⁽³²⁾

De la Química Inorgánica a la Química Orgánica

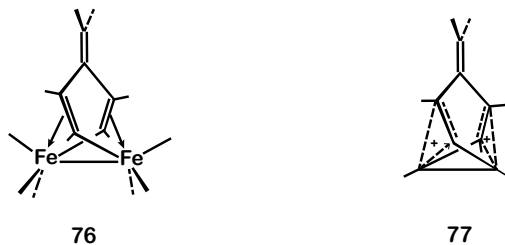
La dirección psicológica de la analogía isolobal ha sido, en general, hacerlo sentir a uno más cómodo con las estructuras de moléculas inorgánicas complejas relacionándolas a moléculas orgánicas conocidas, supuestamente más simples. Es interesante advertir este proceso y pensar en estructuras orgánicas que todavía no han sido sintetizadas relacionándolas a estructuras inorgánicas conocidas. La proyección de un campo de la Química a otro debe estar acompañado por la advertencia ya dada: no hay garantía de que el "producto" de una transformación isolobal sea tan estable, cinética o termodinámicamente, como el "reactivo".⁽³³⁾

Fe(CO)_3 es isolobal con CH^+ . Así pues, 1 está relacionado a C_5H_5^+ , 73⁽³²⁾ y los ferroles, 74,⁽³⁴⁾ están relacionados con $\text{C}_6\text{R}_6^{2+}$, 75.⁽³⁵⁾ Otro producto de la interacción de acetilenos con especies carbonilhierro es el de la molécula de "puente volador", un complejo de fulveno de anillo abierto binuclear,⁽³⁴⁾ 76.

El reemplazo isolobal lo lleva a uno a 77.

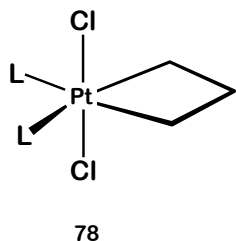


Éste es un hidrocarburo poco usual $C_8H_8^{2+}$ de simetría C_2 , un catión homoalílico doble hipotético. No es una geometría que uno hubiera pensado normalmente para un dicatión heptafulveno, sin embargo, una vez obtenido por una proyección isolobal parece geoméricamente razonable.⁽³⁰⁾ Hay más proyecciones de este tipo que esperan ser explotadas.

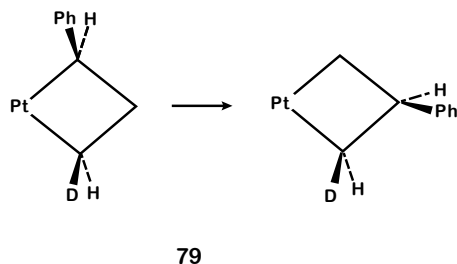


De mecanismos de reacción inorgánicos a orgánicos

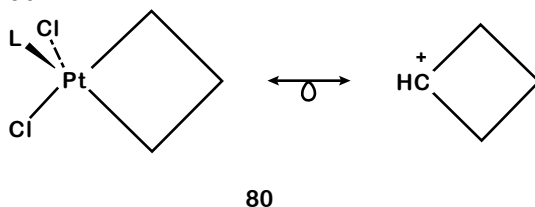
Puddephatt, Tipper *et al.*⁽³⁷⁾ han descubierto un rearrreglo de un platinociclobutano notable, 78, en el que un átomo de carbono contiguo al metal, con sus sustituyentes, se intercambia de una forma específica, con el átomo de carbono opuesto al metal.⁽³⁷⁾



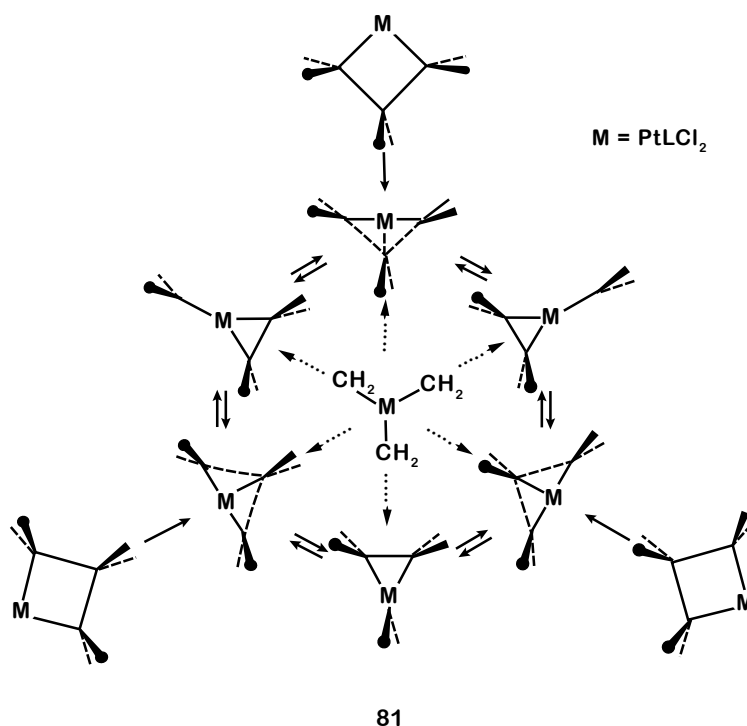
El experimento de marcado isotópico de Casey *et al.* en que se muestra este fenómeno más directamente da en 79.⁽³⁸⁾ ¿Cómo pasó esto?



Existe evidencia cinética para un paso primario disociativo a $C_1_2(py)Pt(CH_2)_3$.⁽³⁷⁾ Supongamos que el fragmento ML_3 se puede distorsionar de su forma original de T a una geometría C_3v . Como $d^8-PtCl_2(py)$ es isolobal con CH^+ , podemos ver una relación al catión ciclobutilo 80.



Esta asociación inmediatamente nos trae a la mente las complejas especulaciones y hechos que rodean el fácil rearrreglo de cationes ciclobutilo a través de estructuras "biciclobutonio".⁽³⁹⁾ Los movimientos que probablemente suceden se muestran en 81. La pérdida de un ligante está seguida por una reorganización geométrica en el metal, aproximación a una estructura de "biciclobutonio", un camino alrededor de la periferia de una rueda de Jahn-Teller a través de puntos de "ciclopropilcarbinil" y salida a través de una estructura de "biciclobutonio" isomérica.



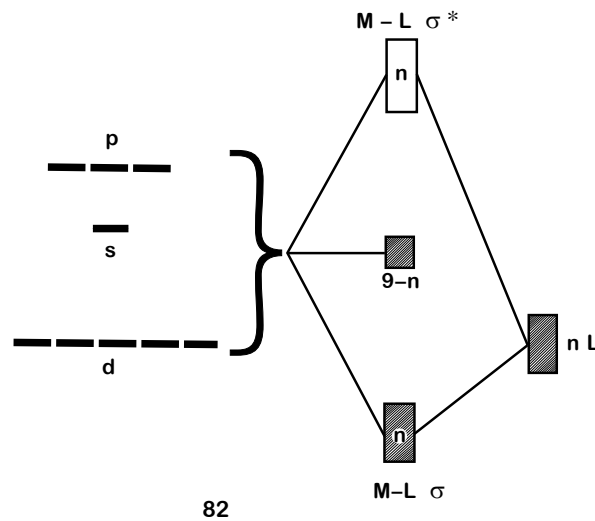
Éste es sólo un ejemplo entre muchos en donde la analogía isolobal es útil al moverse entre mecanismos de reacción inorgánicos y orgánicos.

Más allá del octaedro

El octaedro fue un punto de partida muy útil para generar orbitales de frontera de fragmentos, engendrando así la analogía isolobal. Pero el politipo octaédrico no es único para complejos hexacoordinados y es posible tener números de coordinación mayores. Necesitamos otra derivación de más largo alcance y encontramos una basada en la regla de los 18-electrones.

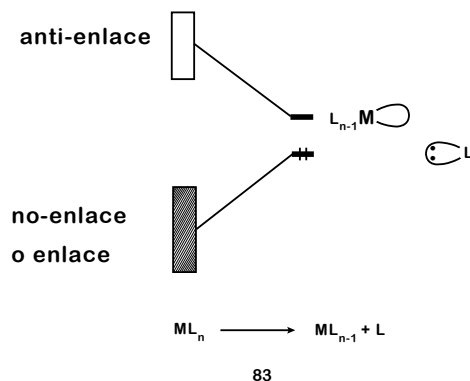
Una justificación no-original de esta regla es la siguiente: consideren n ligantes $n \leq 9$ acercándose a un metal con sus nueve orbitales de valencia (ver 82). Un poco de teoría de grupos muestra que para el octaedro y la mayoría, pero no todas, de las geometrías de coordinación, los n orbitales del ligante van a encontrar un

conjunto equivalente en número, propiedades de simetría y volumen en el espacio entre los conjuntos híbridos que se pueden formar a partir de los nueve orbitales del metal. Las excepciones se entienden muy bien.⁽⁴⁰⁾ Formada esta pareja, n combinaciones de enlace σ M-L bajarán en energía y n σ^* M-L de antienlace subirán, y $9-n$ orbitales metálicos quedarán relativamente sin cambio, aproximadamente de no-enlace. Entonces la regla de los 18 electrones dice: "no llenarás orbitales de antienlace". Al llenar $(n) + (9-n)$ orbitales de enlace y no-enlace respectivamente se tienen nueve pares de electrones o 18 electrones.



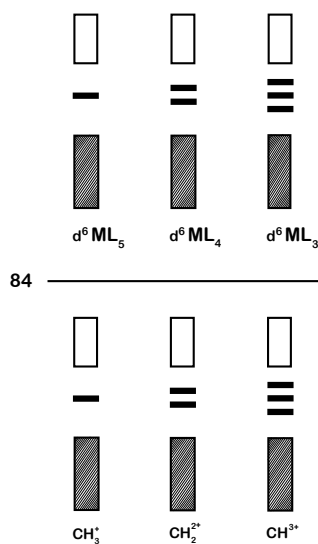
Esta prueba es trivial, pero no ociosa. Un poco de reflexión dejará al descubierto las limitaciones de la regla de los 18 electrones en los lados izquierdo y derecho de las series de transición, para casos de simetría especiales y para campos ligantes débiles.

El siguiente paso es quitar un ligante, una base, del complejo de 18 electrones. Se crea un agujero localizado en el metal, un híbrido direccional. El par electrónico sale con el ligante (ver 83). Para ponerlo de otra manera, en alguna descripción localizada del enlace, se forma un enlace σ M-L por la interacción de un par de electrones del ligante con un híbrido basado en el metal. Inviertiendo este proceso, rompiendo el enlace, se libera ese híbrido.

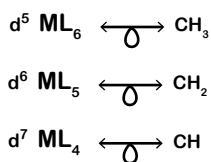


Un análisis paralelo para elementos representativos conduce a la regla del octeto, ya que sólo se considera a los orbitales *s* y *p* como orbitales de valencia. Los híbridos se liberan quitando ligantes, de tal manera que CH_3^+ tiene un orbital direccional vacante, CH_2^{2+} tiene dos.

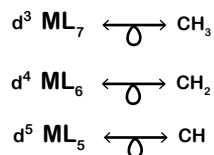
El paralelo entre fragmentos ML_n y EL_n (M=Metal de transición, E=elemento representativo) se deriva de la generación de patrones de híbridos similares al quitar ligantes de configuraciones de 18- u 8-electrones. Por ejemplo, si se utiliza el politipo octaédrico como punto de partida, la regla de los 18 electrones se satisface para un $d^6\text{-ML}_6$. Entonces $d^6\text{-ML}_5$ tendría un híbrido y ningún electrón en el espacio entre los niveles de unión o no-unión y los de anti-unión, tal y como CH_3^+ , 84: $d^6\text{ML}_4$ tendrá dos híbridos vacíos, y también los tendrá CH_2^{2+} . La forma común de la analogía isolobal continúa a partir de allí.



La ventaja de esta derivación alternativa es que se extiende fácilmente a números de coordinación mayores. Por ejemplo, en cualquiera de las muchas geometrías de heptacoordinación^(8g) la configuración de 18 electrones es d^4 . De inmediato, se obtiene para fragmentos derivados de estas estructuras heptacoordinadas que



Comenzando en un punto de partida octacoordinado^(8p), donde la configuración de 18 electrones es d^2 .



Las conclusiones se pueden resumir en la **Tabla 1**.

Note otra vez la naturaleza "muchos a uno", no isomórfica de la analogía isolobal. También, los resultados de la sección *Hacia adentro de la Capa t_{2g}* (página 215) están incluidos en esta discusión.

Tabla 1. Analogías islobales.

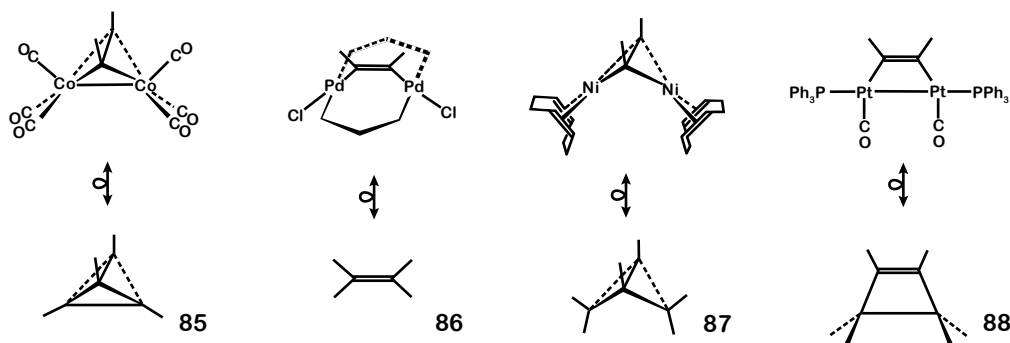
Fragmento orgánico	Número de coordinación del metal de transición en el que se basa la analogía.				
	9	8	7	6	5
CH ₃	d ¹ -ML ₈	d ³ -ML ₇	d ⁵ -ML ₆	d ⁷ -ML ₅	d ⁹ -ML ₄
CH ₂	d ² -ML ₇	d ⁴ -ML ₆	d ⁶ -ML ₅	d ⁸ -ML ₄	d ¹⁰ -ML ₃
CH	d ³ -ML ₆	d ⁵ -ML ₅	d ⁷ -ML ₄	d ⁹ -ML ₃	

L = Ligante de dos electrones neutro

Miscelánea

Con las reglas generales en la mano, entendidas las precauciones, uno puede proceder a aplicar la analogía isolobal. De hecho, mi estrategia ha sido mostrar las aplicaciones a medida que introducía las extensiones del modelo. Aquí hay algunos ejemplos adicionales:

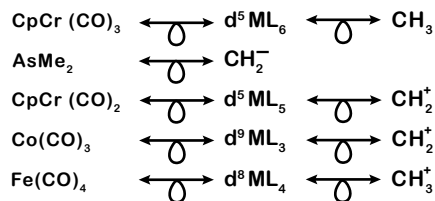
En un estudio reciente de complejos binucleares de acetilenos, la discusión se centró en cuatro tipos estructurales 85-88.⁽⁴¹⁾



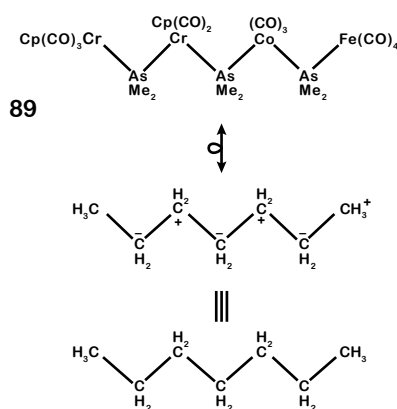
El que éstos fueran islobales con tetraedrano, una olefina, ciclobutano y ciclobuteno era no sólo curioso, sino que nos facilitó el complicado análisis de la interconversión de estas moléculas. Y la analogía isolobal sugiere la síntesis de los, todavía desconocidos, "isómeros" en la serie, dimetalaciclobutadienos y butadienos, que ya se conocen como complejos.

Finalmente, por diversión, considere la cadena 89, ensamblada por Vahrenkan *et al.*⁽⁴²⁾ (no se hacen implicaciones en el dibujo simplificado de la estereoquímica de la cadena). ¿Existirá una relación con n-heptano? ¡Más vale que la haya!, y la hay. Procedemos a utilizar la **Tabla 1** a medida que la necesitamos. El CpCr(CO)₃ aparece

aquí heptacoordinado, también el $\text{Cp}(\text{CrCO})_2$; mientras que $\text{Co}(\text{CO})_3$ y $\text{Fe}(\text{CO})_4$ están en un ambiente pentacoordinado. A continuación:



Ahora es claro- la cadena inorgánica 89 realmente es n-heptano.



Uno de muchos puentes

La analogía isolobal es un modelo. Es el deber de nuestro arte científico llevarlo hasta sus extremos y, siendo solamente un modelo, es seguro que va a fallar en algún momento, ya que cualquier modelo, no importa cuán ingeniosa sea su construcción, está confinado a incluir sólo una parte de la realidad. El lector acaba de ver qué tanto se puede extender el modelo y en dónde se rompe.

El aspecto agradable de este modelo en particular es que reúne subcampos diferentes de nuestra ciencia central. Estamos separados químicos inorgánicos, físicos, biólogos, orgánicos y analíticos. La variedad de moléculas que nosotros creamos y los métodos que utilizamos para estudiarlas dan origen a un lenguaje y una especialización. Sin embargo, debajo de la aparente complejidad, debe existir una unidad profunda. Creo que este punto de vista le hubiera gustado a R.B.W.

Debe de ser obvio para el lector que el espíritu de esta nueva línea de trabajo de mi grupo debe mucho a lo que sucedió antes. En particular, yo tengo una deuda directa de gratitud a mis maestros H.P. Gouterman, W.N. Lipscomb, Jr., E.J. Corey, R.B. Woodward y mis colaboradores más jóvenes en los "días orgánicos". E.L. Muetterties me ayudó a aprender Química Inorgánica. Pero son mis colaboradores estudiantes de posgrado, visitantes de postdoctorado, otros visitantes, quienes en largas reuniones

de grupo, pacientemente con inspiración, me ayudaron a conformar esta visión de una parte de la experiencia química. En un orden cronológico burdo, en el que pasaron por los Lab Baker en los "días inorgánicos" están: M. Elian, N. Rösch, A.R. Rossi, J.M. Howell, K. Haraki, M.M.-L. Chen, D.M.P. Mingos, A.B. Anderson, P.D. Mollère, P.J. Hay, J.C. Thibeault, P. Hofmann, J.W. Lauher, R.H. Summerville, T.A. Albright, D.L. Thorn, D.L. DuBois, Nguyen Trong Anh, A. Dedieu, E.M. Shustorovich, P.K. Mehrotra, M.-H. Whangbo, B.E.R. Schilling, K. Tatsumi, J.K. Burdett, H. Berke, A.R. Pinhas, S. Shaik, E.D. Jemmis, D. Cox, A. Stockis, R.D. Harcourt, R. Bach, O. Eisenstein, R.J. Goddard, H.H. Dunken, P. Kubáček, D.M. Hoffman, C. Mealli, Z. Havlas, C.N. Wilker, T. Hughbanks, S.-Y. Chu, S. Wijeyesekera, C. Minot, S. Cain, S. Sung, M. Kertesz, C. Zheng, Kaz Tatsumi me ayudó especialmente al preparar este artículo. Los "días orgánicos" fueron precedidos por: C.-C. Wan, D. Hayes, J.R. Swenson, P. Clark, G.W. Van Dine, A. Imamura, G.D. Zeiss, W.J. Hehre, R. Gleiter, M. Gheorghiu, R. Bissell, R.R. Gould, D.B. Boyd, S. Z. Goldberg, B.G. Odell, S. Swaminathan, C.A. Zeiss, R.B. Davidson, R.C. Dobson, W.-D. Stohrer, J.E. Williams, A. Devaquet, C.C. Levin, H. Fujimoto, C.S. Kim y L. Libit.

Me muevo en el negocio de comunicar ideas a la gente. El aspecto gráfico de esta empresa, ya sean transparencias o artículos publicados, es crítico. A través de todos estos años casi todos mis dibujos, que contienen innumerables "orbitales" han sido ejecutados, con mano experta y de manera hermosa, por Jane S. Jorgensen y E. Fields, a quienes estoy muy agradecido. Mis artículos los escriben a máquina y vigilan otros detalles de su producción, un trabajo duro, Elanor R. Stolz y Eda J. Kronman a quienes doy las gracias por su ayuda.

A través de este periodo, mi trabajo ha sido apoyado económicamente de forma casi total por una beca de investigación National Science Foundations' Quantum Chemistry Program. Ayuda adicional ha sido proporcionada por el Materials Science Center en Cornell y otras pequeñas becas de investigación abiertas de las fundaciones de Eli Lilly, Allied and Exxon.

1. Algunos artículos selectos de mi grupo en esta materia son:

- (a) Elian, M. and Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, 14, 1058 (1975).
- (b) Hoffmann, R. and Hofmann, P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 98,598 (1976).
- (c) Lauher, J. W. and Hoffmann, R., *ibid*, 98, 1729 (1976).
- (d) Lauher, J. W., Elian, M., Summerville, R. H. and Hoffmann, R., *ibid*, 98, 3219 (1976).
- (e) Elian, M., Chen, M. M.-L., Mingos, D. M. P. and Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, 15, 1148 (1976).
- (f) Summerville, R. H. and Hoffmann, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 7240 (1976); 101, 3821 (1979).
- (g) Hoffmann, R., Chen, M. M.-L. and Thorn, D. L., *Inorg. Chem.*, 16, 503 (1977).
- (h) Albright, T. A., Hofmann, P. and Hoffmann, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 7546 (1977).
- (i) Thorn, D. L. and Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, 17, 126 (1978).

- (j) Nguyen Trong Ahn, Elian, M. and Hoffmann, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 110 (**1978**).
- (k) Hoffmann, R., Albright, T. A. and Thorn, D. L., *Pure Appl. Chem.*, 50, 1 (**1978**).
- (l) Dedieu, A. and Hoffmann, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 2074 (**1978**).
- (m) Schilling, B.E.R., Hoffmann, R. and Lichtenberger, D. L., *ibid*, 101, 585 (**1979**).
- (n) Schilling, B.E.R. and Hoffmann, R., *ibid*, 101, 3456 (**1979**).
- (o) Albright, T. A., Hoffmann, R., Thibeault, J. C. and Thorn, D. L., *ibid*, 101, 3801 (**1979**).
- (p) Albright, T.A., Hoffmann, R., Tse, Y.-C. and D'Ottavio, T., *ibid*, 101, 3812 (**1979**).
- (q) Dedieu, A., Albright, T.A. and Hoffmann, R., *ibid*, 101, 3141 (**1979**).
- (r) Shaik, S., Hoffmann, R., Fisel, C. R. and Summerville, R. H., *ibid*, 102, 7667 (**1980**).
- (s) Goddard, R.J., Hoffmann, R. and Jemmis, E. D., *ibid*, 102, 7667 (**1980**).
- (t) Jemmis, E. D., Pinhas, A. R. and Hoffmann, R., *ibid*, 102, 2576 (**1980**).
- (u) Pinhas, A. R., Albright, T. A., Hoffmann, P. and Hoffmann, R., *Helv. Chim. Acta*, 63, 29 (**1980**).
- (v) Hoffmann, R., *Science*, 211, 995 (**1981**).
- (w) Tatsumi, K. and Hoffmann, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 3328 (**1981**).
- (x) Eisenstein, O. and Hoffmann, R., *ibid*, 103, 4308 (1981); 102, 6148 (**1980**).
- (y) Gráficas de contorno a color de los orbitales de frontera de los fragmentos más importantes se han hecho en un panfleto que no se ha publicado: Albright, T.A. "A Holliday Coloring Book of Fragment Molecular Orbitals." Cornell University, **1977**. Algunos orbitales se han producido en 3a.

2. Otros han contribuido mucho al desarrollo del formalismo de fragmentos en la Química Inorgánica. Algunas referencias:

- (a) Burdett, J.K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2, 70, 1599 (**1974**).
- (b) Whitesides, T.H., Lichtenberger, D. L. and Budnik, R. A., *Inorg. Chem.*, 14, 68 (**1975**).
- (c) Kettle, S.F.A., *J. Chem. Soc., A*, 420 (1966); *Inorg. Chem.*, 4, 1661 (**1965**).
- (d) Green, M.L.H., "Organometallic Compounds", Vol. 2, *Methuen*, London, **1968**, p. 115.
- (e) Wade, K., *Chem. Commun.*, 792 (**1971**); *Inorg. Nucl. Chem. Lctt.*, 8, 559, 563 (**1972**); "Electron Deficient Compounds", Nelson, London, **1971**.
- (f) Mingos, D.M.P., *Nature (London), Phys. Sci.*, 236, 99 (**1972**).
- (g) Braterman, P.S., *Struct. Bonding (Berlin)*, 10, 57 (**1972**).
- (h) Cotton, F.A., Edwards, W.T., Rauch, F.C., Graham, M.A., Perutz, R.N. and Turner, J.J., *J. Coord. Chem.*, 2, 247 (**1973**).
- (i) Korolkov, D.V. and Miessner, H., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 253, 25 (**1973**).

3. Tres revisiones recientes del formalismo de fragmentos por algunos de los trabajadores más activos en el campo:

- (a) Burdett, J.K. "Molecular Shapes", *Wiley Interscience*, New York, **1980**.
- (b) Mingos, D.M.P. in "Comprehensive Organometallic Chemistry" ed. Wilkinson, G., Stone, F.G.A. and Abel, E. W., Pergamon, Oxford, **1982**.
- (c) Albright, T.A., *Tetrahedron*, **1982**, 38, 1339.

4. (a) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, **1960**.

(b) Pauling ha regresado recientemente al problema de la estructura electrónica de complejos de metales de transición. Véase e. g.: Pauling, L., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 72, 3799, 4200 (**1975**); 73, 274, 1403, 4290 (**1976**); 74, 2614, 5235 (**1977**); 75, 12, 569 (**1978**); *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34, 746 (**1978**).

5. Una referencia guía es Ballhausen, C.J., *Introduction to Ligand Field Theory*; McGraw-Hill, New York, **1962**.

6. Una excelente introducción a las convenciones y logros de la Química Organometálica es Collman, J.P., Hegedus, L.S., *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Books, Mill Valley, **1980**.

7. Para una introducción a la metodología véase Heilbronner, E. and Bock, H. "Das HMO Modell und seine Anwendung", *Verlag Chemie*, Weinheim, **1968**; Jorgensen, W.L., and Salem, L., "The Organic Chemist's Book of Orbitals", Academic Press, New York, **1973**; Hoffmann, R. *Accts. Chem. Res.*, 4, 1 (**1971**).

8. (a) Rösch, N. and Hoffman, R., *Inorg. Chem.*, 13, 2656 (**1974**).

(b) Hoffmann, R., Chen, M. M.-L., Elian, M., Rossi, A.R. and Mingos, D.M.P., *ibid*, 13, 2666 (**1974**).

(c) Rossi, A.R. and Hoffmann, R., *ibid*, 14, 365 (**1975**).

(d) Hay, P.J., Thibeault, J.C. and Hoffman, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 4884 (**1975**).

(e) Hoffmann, R., Howell, J.M. and Rossi, A.R., *ibid*, 98, 2484 (**1976**).

(f) Komiyama, S., Albright, T.A., Hoffmann, R. and Kochi, J., *ibid*, 98, 7255 (**1976**); 99, 8440 (**1977**).

(g) Hoffmann, R., Beier, B.F., Muettterties, E.L. and Rossi, A.R., *Inorg. Chem.*, 16, 511 (**1977**).

(h) Barnett, B.L., Krüger, C., Tsay, Y.-H., Summerville, R.H. and Hoffmann, R., *Chem. Ber.*, 110, 3900 (**1977**).

(i) Hoffmann, R., Thorn, D.L. and Shilov, A. E., *Koordinats. Khim.* 3, 1260 (**1977**).

(j) DuBois, D.L. and Hoffman, R., *Nouv. J. Chim.*, 1, 479 (**1977**).

(k) Thorn, D.L. and Hoffman, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 2079 (1978); *Nouv. J. Chim.*, 3, 39 (**1979**).

(l) Albright, T.A. and Hoffmann, R., *Chem. Ber.*, 111, 1578 (1978); *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 7736 (**1978**).

(m) Albright, T.A., Hoffmann, R. and Hofmann, P., *Chem. Ber.*, 111, 1591 (**1978**).

(n) Hoffmann, R., Schilling, B.E.R., Bau, R., Kaesz, H.D. and Mingos, D.M.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 6088 (**1978**).

(o) Mehrotra, P.K. and Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, 17, 2187 (1978).

- (p) Burdett, J.K., Hoffmann, R. and Fay, R. C., *ibid*, 17, 253 (**1978**).
- (q) Schilling, B.E.R. and Hoffmann, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 7224 (**1978**); *Acta Chem. Stand.* B33, 231 (**1979**).
- (r) Berke, H. and Hoffmann, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 7224 (**1978**).
- (s) Schilling, B.E.R., Hoffmann, R. and Faller, J.W., *ibid*, 101, 592 (**1979**).
- (t) Pinhas, A.R. and Hoffman, R., *Inorg. Chem.*, 18, 654 (**1979**).
- (u) Krüger, C., Sekutowski, J.C., Berke, H. and Hoffman, R., *Z. Naturf.*, 33b, 1110 (**1978**).
- (v) Jemmis, E.D. and Hoffman, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 2570 (**1980**).
- (w) Stockis, A. and Hoffman, R., *ibid*, 102, 2952 (**1980**).
- (x) Tatsumi, K., Hoffman, R. and Whangbo, M.-H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 509, (**1980**).
- (y) Tatsumi, K. and Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, 19, 2656 (1980); *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3328 (**1981**); *Inorg. Chem.*, 20, 3781 (**1981**).
- (z) McKinney, R.J., Thorn, D.L., Hoffman, R. and Stockis, A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 2595 (**1981**).
- (aa) Tatsumi, K., Hoffmann, R., Yamamoto, A., Stille, J.K., *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 54 1857 (**1981**).
- (ab) Kubáček, P. and Hoffmann, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 4320 (**1981**).
- (ac) Eisenstein, O., Hoffmann, R. and Rossi, A.R., *ibid*, 103, 5582 (**1981**).
- (ad) Kamata, M., Hirotsu, K., Higuchi, T., Tatsumi, K., Hoffman, R. and Otsuka, S., *ibid*, 103, 5772 (**1981**).
- (ae) Cox, D.N., Mingos, D.M.P. and Hoffman, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1788 (**1981**).
- (af) Hoffman, D.M. and Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*, 20, 3543 (**1981**).

9. (a) Halpern, J., *Advances in Chemistry; "Homogeneous Catalysis"*, Ser. 70, 1 (**1968**); *Disc. Far. Soc.*, 46, 7 (**1968**).

(b) Kwiatek, J. and Seyler, J.K., *ibid*, 70, 207 (**1968**).

10. El término "isolobal" fue presentado en 1e, pero el concepto, como veremos más tarde, es más antiguo.

11. En el metileno, el a_1 está debajo del b_2 porque el segundo es un orbital puro p , pero el primero tiene cierto carácter s . En el $\text{Fe}(\text{CO})_4$ se puede pensar que a_1 y b_2 se derivan del orbital e_g (z^2, x^2-y^2) del octaedro. Al retirar dos ligantes *cis* x^2-y^2 (b_2) se estabiliza más que $z^2(a_1)$. Si los ligantes que se retiran son *trans*, para alcanzar el fragmento plano-cuadrado ML_4 , la situación sería la inversa. Véase también 3.

12. Fischer, E.O., Beck, H.-J., Kreiter, C.G., Lynch, J., Müller, J. and Winkler, E., *Chem. Ber.*, 105, 162 (**1975**); Pfiz, R. and Daub, J., *J. Organometal. Chem.*, 152, C32-C34 (**1978**); LeBozec, H., Gorgues, A. and Dixneuf, P. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 3946 (**1978**); Lappert, M. F. and Pye, P. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2172 (**1977**).

13. Poliakoff, M., Turner, J.J., *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2403.
14. Wei, C.H., Dahl, L.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 1351.
15. Foust, A.S., Foster, M.S., Dahl, L.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5631 y referencias incluidas allí.
16. Vea también Ellis, J.E., *J. Chem. Educ.*, 53, 2 (**1976**) para una exposición extensa de esa analogía.
17. Wade, K. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18, 1 (**1976**); *Chem. Br.*, 11, 177 (**1975**); cf. también 2e.
18. Mingos, D.M.P., *Adv. Organometal. Chem.*, 15, 1 (**1977**); Mason, R., Mingos, D.M.P., *MTP Int. Rev. Sci. Phys. Sci. Ser. II*, 11, 121 (**1975**); Mingos, D.M.P., *Trans. Am. Cryst. Assoc.* 16, 17 (**1980**); cf. también 2f y 3b.
19. Huie, B.T., Kirtley, S.W., Knobler, C.B., Kaesz, H.D., *J. Organomet. Chem.*, 213, 45, (**1981**).
20. Fischer, E.O., Lindner, T.L., H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich, F.R. Kreissl, *Z. Naturforsch.*, 32b, 648 (**1977**).
21. Bau, R., Fontal, B., Kaesz, H. D. and Churchill, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6374 (**1967**).
22. Cotton, J. D., Duckworth, J., Knox, S. A. R., Lindley, P. F., Paul, I., Stone, F. G. A. and Woodward, P., *Chem. Comm.* 253 (**1966**). Cotton, J. D., Knox, S. A. R., Paul, I. and Stone, F. G. A., *J. Chem. Soc. (A)*, 264 (**1967**); Lindley, P. F. and Woodward, P., *ibid*, 382 (**1967**).
23. Farrar, D. H., Johnson, B. F. G., Lewis, J., Nicholls, J. N., Raithby, P. R. and Rosales, M. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 273 (**1981**).
24. Braunstein, P., Matt, D., Bars, O., Louër, M., Grandjean, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organometal. Chem.*, 213, 79, (**1981**).
25. Haines, R. J., Steen, N. D. C. T. and English, R. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 587 (**1981**).
26. Herrmann, W.A., Krüger, C., Goddard, R. and Bernal, I., *Angew. Chem.*, 89, 342 (**1977**); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 334 (**1977**); P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91, 591 (**1979**); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1979**, 18, 554.

27. Hay otros detalles adicionales que no se discuten aquí, pero sí en otras publicaciones [1o, 1x, 3c]. En particular, el ML_2 va a tener otro orbital de relativamente baja energía cuando L sea un aceptor π .

28. Jones, W. D., White, M. A. and Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6770 (1978).

29. Green, M., Howard, J. A. K., Mills, R. N., Pain, G. N., Stone, F. G. A. and Woodward, P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 869 (1981); b) Para otras moléculas conteniendo una unidad semejante vea: Cirjat, L.M., Huang, J.-S., Zhu, Z.-H., L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6623 (1980).

30. Boag, N. M., Green, M., Grove, D. M., Howard, J. A. K., Spencer, J. L. and Stone, F.G.A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2170 (1981).

31. a) Stone, F.G.A., *Accounts Chem. Res.*, 14, 318 (1981) y las referencias que allí aparecen; Busetto, L., Green, M., Howard, J.A.K., Hessner, B., Jeffery, J.C., Mills, R.M., Stone, F.G.A. and Woodward, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1101 (1981). Ashworth, T. V., Chetcuti, M. J., Farrugia, L. J., Howard, J. A. K., Jeffery, J. C., Mills, R., Pain, G.N., Stone, F.G.A. and Woodward, P., A.C.S. Symposium Series 155 "Reactivity of Metal-Metal Bonds", ed. M. H. Chisholm, Washington, 1981, p. 299-313.

b) Para otras moléculas del tipo 71 y 72 véase: Sappa, E., Manotti Lanfredi, A.M., Tiripicchio, A. *J. Organomet. Chem.*, 221, 93 (1981); Shapley, J.R., Park, J.T., Churchill, M.R., Bueno, C., Wasserman, H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7385 (1981); Jaouen, G., Marinetti, A., Mentzen, B., Mutin, R., Saillard, J.-Y., Sayer, B.G., McGlinchey, M.J., *Organometallics*, 1, 753 (1982).

32. a) Stohrer, W.-D. and Hoffman, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1661 (1972).

b) Williams, R.E., *Inorg. Chem.*, 10, 210; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18, 67 (1976).

c) Masamune, S., Sakai, M. and Ona, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 8955 (1972); Masamune, S., Sakai, M., Ona, H. and Jones, A. L., *ibid*, 94, 8956 (1972);

d) Hart, H. and Kuzuya, M., *ibid*, 94, 8958 (1972).

33. En este contexto vea: Chandrasekhar, J., Schleyer P.v.R., and Schlegel, H.B., *Tetrahedron Lett.*, 3393 (1978).

34. Cf. 11 para las citas literarias relevantes.

35. Hogeveen, H. and Kwant, P. W., *Accounts Chem. Res.*, 8,413 (1976). Para algunas estructuras relacionadas de los elementos representativos véase: Jutzi, P., Kohl, F., Hofmann, P., Krüger, C. and Tsay, Y.-H., *Chem. Ber.*, 113, 757 (1980).

36. Pero después de todo parece ser una estructura inestable: Sevin, A. and Devaquet, A., *Nouv. J. Chim.*, 1, 357 (**1977**); Clark, T. and Schleyer, P.v.R., *ibid*, 2, 665 (**1978**).
37. Al-Essa, R.J., Puddephatt, R.J., Thompson, P.J. and Tipper, C.F.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7546 (**1980**) y referencias allí incluidas.
38. Casey, C.P., Scheck, D.M. and Shusterman, A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4233.
39. Cf. Saunders, M. and Siehl, H.-U., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6868 (**1980**) y referencias incluidas allí.
40. Las excepciones incluyen $Zr(BH_4)_4$, $W(RCCR)_3(CO)$, Cp_3M y Cp_3MR , Cp_4U , UO_2L_6 ; entre otros. Para las referencias relevantes véase S.-Y. Chu, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 86, 1289 (**1982**) y 3a.
41. Hoffman, D.M. and Hoffmann, R., Fisel, C.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3858 (**1982**); Hoffman, D.M. and Hoffmann, R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* En prensa.
42. Langenbach, H.J., Keller, E. and Vahrenkamp, H., *J. Organomet. Chem.*, 191, 95 (**1980**).

APÉNDICE B

Bibliografía general en Química Organometálica

1. G. Wilkinson, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, New York, 1982.
2. F.G.A. Stone and R.C. West, "Advances in Organometallic Chemistry", Academic Press New York, 1964.
3. J. Buckingham, "Dictionary of Organometallic Compounds", Chapman and Hall, London, 1984.
4. G.E. Coates, "Organometallic Compounds", Vol. 1, 3rd ed., Barnes & Noble, New York, 1961.
5. M.L.H. Green, "Organometallic Compounds", Vol. 2, 3rd ed., Barnes & Noble, New York, 1961.
6. J.J. Eisch and R.B. King, "Organometallic Synthesis", Vol. 1, Academic Press, New York 1965.
7. J.J. Eisch, "Organometallic Synthesis", Vol. 2, Academic Press, New York, 1981.
8. R.B. King and J.J. Eish, "Organometallic Synthesis", Vol. 3. Elsevier Amsterdam, 1986.
9. M. Tsuisui, "Characterization of Organometallic Compounds", Part 1, Interscience-Wiley, 1968; Part 2, 1970.
10. E.I. Becker and M. Tsutsui, Eds., "Organometallic Reactions", Interscience, New York, Vol. 1 a 4 en prensa.
11. D.F. Shriver and M.A. Drezdson, "The Manipulation of Air Sensitive Compounds", Wiley, Chichester, 1986, 2nd ed.
12. D.B. Denney, "Techniques and Methods of Organic and Organometallic Chemistry", Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1969.
13. J.K. Kochi, "Organometallic Mechanisms and Catalysis", Academic Press, New York, 1979.
14. R.F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry: A Mechanistic Approach", Academic Press, New York, 1974.
15. S.J. Ashcroft and G. Beech, "An Introduction to the Thermodynamic of Inorganic and Organometallic Compounds", Van Nostrand-Rheinhold, New York, 1973.

16. C.E. Carraher, J.E. Sheats, and C.V. Pittman, "Symposium on Organometallic Polymers", Academic Press, New York, 1978.
17. M. Litzow, "Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds", New York, Elsevier, 1973.
18. G.L. Geoffroy, "Organometallic Photochemistry", Academic Press, New York, 1979.
19. M. Tsutsui, Y. Ishii, and Y. Z. Huang, "Fundamental Research in Organometallic Chemistry", Van Nostrand Reinhold Inc., New York, 1982.
20. E. Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1, J. Wiley & Sons, New York, 1980.
21. B.F.G. Johnson, "Transition Metal Clusters", Wiley, London, 1980.
22. J.R. Blackborrow and D. Young, "Metal Vapor Synthesis in Organometallic Chemistry", Springer-Verlag, New York, 1979.
23. G.W. Parshall, "Homogeneous Catalysis", J. Wiley, New York, 1980.
24. G. Geoffroy, "Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry", John Wiley and Sons, New York, 1981.
25. M.H. Chisholm, ed., "Reactivity of Metal-Metal Bonds", ACS Symposium Series No. 155, American Chemical Society, Washington, D.C., 1981.
26. B.E. Mann and B.F. Taylor, "¹³C-N.M.R. Data for Organometallic Compounds", Academic Press, New York, 1981.
27. F.A. Cotton and R.A. Walton, "Multiple Bonds Between Metal Atoms", Wiley Interscience, New York, 1982.
28. F.R. Hartley and S. Patai, "The Chemistry of the Metal-Carbon Bond", Vol. 1-4 Wiley, Chichester, 1987.
29. J.S. Thayer "Organometallic Compounds and Living", Organisms Academic Press, New York, 1984.
30. G.A. Olah, G.K.S. Prakash, R.W. Williams, L.D. Field and K. Wade, "Hypercarbon Chemistry", Wiley Chichester, 1987.
31. M.W. Twigg, "Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions", Vol. 4 Plenum Press, New York, 1986.
32. L. Brandsma and H. Verkruijsse, "Preparative Polar Organometallic Chemistry", Springer Verlag, 1987.
34. R.H. Crabtree, "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", John Wiley and Sons, Singapore, 1988.
33. J. Bernal ed. "Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds", Elsevier, Amsterdam, 1986.
34. R. H. Crabtree, "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", John Wiley and Sons, Singapore, 1988.
35. Ch. Elschenbroich and A. Salzer, "Organometallics. A Concise Introduction", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992.

APÉNDICE C

Fechas importantes en la Química Organometálica

- 1760** Preparación del cacodilo
- 1827** Descubrimiento de la sal de Zeise $K[(C_2H_4)PtCl_3]$
- 1849** E. Frankland introduce el término valencia como resultado de su trabajo con $Zn(C_2H_5)_2$
- 1864** E. Frankland prepara el C_2H_5Li
- 1868** M.P. Shutzaberger sintetiza el primer carbonilo metálico $[PtCl_2(CO)_2]_2$
- 1890** C. Mond prepara $Ni(CO)_4$
- 1900** V. Grignard inicia la aplicación sistemática de compuestos organomagnesianos a la síntesis orgánica
- 1908** P. Ehrlich con el Salvarsan inicia el estudio de la quimioterapia de los compuestos organometálicos
- 1923** Se emplea $Pb(Et)_4$ como aditivo de gasolina
- 1925** Se desarrolla el proceso Fischer-Tropsch
- 1938** D. Roelen descubre el proceso oxo catalizado por cobalto
- 1938-45** El grupo de W. Reppe desarrolla diversos procesos de catálisis homogénea
- 1945** E.G. Rochow a través de la síntesis directa prepara derivados de Si
- 1951** Se sintetiza el ferroceno
- 1952** G. Wilkinson propone una estructura sándwich para el ferroceno
- 1955** K. Ziegler y G. Natta descubren la polimerización de olefinas catalizadas por metales
- 1956** H.C. Longett-Higgins y L.E. Orgel predicen la formación de compuestos estables de ciclobutadieno tres años antes de su síntesis
- 1958** La estructura del $[CpMo(CO)_3]_2$ indica la presencia de un enlace metal-metal
- 1961** Se elucida la estructura de la coenzima de la vitamina B_{12} mostrando un enlace Co-C
- 1964** E.O. Fischer aisla el primer carbeno metálico $[(CO)_5WC(OMe)Me]$
- 1964** R.L. Banks informa sobre la metátesis olefínica

- 1965** A.D. Allen y C.V. Senoff preparan el primer compuesto con dinitrógeno
R.S. Coffey y G. Wilkinson descubren independientemente el "catalizador de Wilkinson"
- 1968** A. Streitwieser sintetiza el uranoceno
- 1969** P.L. Timms prepara compuestos organometálicos por medio de la cocondensación del metal y el ligante en fase vapor
- 1972** H. Werner prepara el primer compuesto triple sándwich $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$
- 1973** E.O. Fischer aísla el primer carbino metálico $[I(CO)_4Cr(CR)]$
E.O. Fischer y G. Wilkinson son galardonados con el premio *Nobel*
- 1976** Se establece la presencia de carbono octa-coordinado en $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$
Se le concede el premio *Nobel* a W.N. Lipscomb por sus trabajos en boranos
- 1979** H.C. Brown y G. Wittig son distinguidos con el premio *Nobel*
- 1981** R. West prepara el primer compuesto estable que contiene un doble enlace $>Si=Si<$, $(1, 3, 5-Me_3C_6H_2)_4Si_2$
R. Hoffmann y K. Fukui son laureados con el premio *Nobel*
- 1983** R.G. Bergman y W.A.G. Graham informan sobre la reacción intermolecular de compuestos organometálicos con alcanos

ÍNDICE DE CONTENIDO

Aspectos generales sobre los compuestos organometálicos	1
Introducción	3
Donadores σ	5
Donadores π	9
Compuestos lineales	9
Compuestos cíclicos	11
Estabilidad	13
Referencias	15
Bloque s	17
Introducción	19
Generalidades	19
Compuestos de Li	20
Compuestos con enlace C-Li	22
Compuestos con enlace N-Li	24
Compuestos con enlace P-Li	26
Compuestos internamente coordinados	27
Compuestos de Mg	29
Conclusiones	32
Referencias	32
Bloque p	35
Introducción	37
Métodos de síntesis	38
Síntesis directa	38
Hidrometalaciones	40
Haluros del metal en presencia de un organometálico previamente preparado de los grupos 1, 2 y 13	41
Intercambio metal-metal	42
Otros métodos	43
Estructura, enlace y reactividad	43
Estructura y enlace	44
Enlace carbono-elemento-metal de transición	47

Reactividad	48
Propiedades químicas de un enlace elemento del bloque <i>p</i> metal de transición	51
Reacciones misceláneas	54
Técnicas de manipulación y caracterización	56
Disolventes y atmósfera inerte	56
Operación	59
Almacenamiento y purificación	59
Medidas de seguridad	61
Condiciones generales	61
Caracterización de compuestos organometálicos	62
Hacia una Química Organometálica práctica	63
De la arena sílica a un compuesto organometálico de silicio	64
Química Organometálica del estaño	65
Referencias	66
Bloque <i>d</i>	69
Introducción	71
El bloque <i>d</i>	73
Los ligantes	75
Enlace con participación de orbitales <i>d</i>	79
Síntesis de compuestos	87
Métodos de síntesis a partir de una sal metálica, un agente reductor y el ligante	87
Métodos de síntesis a partir de un metal y del ligante	88
Métodos de síntesis de desplazamiento del ligante a partir de compuestos metálicos y del ligante	88
Métodos de síntesis empleando complejos aniónicos de metales de transición y ligantes halogenados	90
Métodos de síntesis empleando derivados organometálicos de los elementos de los grupos principales	90
Métodos de síntesis empleando derivados organometálicos de los elementos de transición para efectuar la transferencia del ligante	92
Reacción de hidruros metálicos con dienos	93
Reacciones de haluros de alilo con carbonilos metálicos	93

Reacciones y estructuras	94
Compuestos con ligantes de un electrón	94
Compuestos con ligantes de dos electrones	98
Olefinas monodentadas	100
Olefinas bidentadas	101
Olefinas tridentadas	102
Olefinas puenteadas	102
Complejos metal-carbeno	102
Compuestos con ligantes de tres electrones	105
Compuestos con ligantes de cuatro electrones	110
Compuestos con ligantes de cinco electrones	116
Complejos bis- π -ciclopentadienilo	121
Complejos bis- π -pentadienilo	122
Compuestos con ligantes de seis electrones	125
Compuestos con ligantes de siete electrones	131
Compuestos con ligantes de ocho electrones	132
Propiedades magnéticas y espectroscópicas	133
Espectroscopia en el infrarrojo	133
Resonancia magnética nuclear	135
Espectrometría de masas	137
Aplicaciones de la Química Organometálica	137
Catálisis homogénea	139
Hidrogenación de alquenos	139
Proceso Wacker	141
La Química Organometálica en la síntesis orgánica	142
La Química Organometálica en Medicina	143
Bibliografía recomendada	147
Bloque <i>f</i>	149
Introducción	151
Compuestos de ciclopentadienilos	153
Compuestos $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3 \cdot \text{L}$	154
Compuestos $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{X}$	154
Compuestos con enlace σ Ln-C	156

Complejos homolépticos	156
Complejos heterolépticos	158
Reactividad	159
Resumen	161
Síntesis y reactividad de enlaces Ln-H	161
Hidruros diméricos de organolantánidos	161
Hidruros triméricos de organolantánidos	163
Reactividad de los hidruros de ciclopentadienil-lantánidos	164
Resumen	164
Química de los estados de oxidación bajos	165
Reacciones del metal a temperatura ambiente	165
Reacciones del metal en fase de vapor	165
Estados de oxidación 2(+)	166
Resumen	168
Pentametilciclopentadienil-lantánidos	168
Complejos trivalentes $\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_3$	168
Complejos divalentes de Yb y Eu	171
Complejos divalentes de Sm	173
Resumen	176
Referencias	177
Experimentos en Química Organometálica	179
Introducción	181
Obtención del reactivo de Grignard $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	181
Síntesis de tetrafenil plomo	183
Síntesis de ferroceno	185
Síntesis de acetilciclopentadienil-ciclopentadienil hierro (II)	187
Purificación de acetilferroceno por medio de cromatografía	189
Síntesis de un areno: mesitilen tricarbonilmolibdeno	191
Síntesis de bis(tricarbonil- η^5 -ciclopentadienilmolibdeno)	193
Espectroscopia IR en carbonilos metálicos	194

APÉNDICE A	
Construyendo puentes entre la Química Orgánica e Inorgánica	197
Fragmentos	197
La analogía isolobal	204
Implicaciones estructurales de la analogía isolobal	209
La relación entre fragmentos ML_n y ML_{n-2}	213
Hacia adentro de la capa t_{2g}	215
De la Química Inorgánica a la Química Orgánica	217
De mecanismos de reacción inorgánicos a orgánicos	218
Más allá del octaedro	219
Miscelánea	222
Uno de muchos puentes	223
APÉNDICE B	
Bibliografía general en Química Organometálica	231
APÉNDICE C	
Fechas importantes en Química Organometálica	233

Química Organometálica

es una obra editada por la Facultad de Química.

Se utilizaron en la composición las familias de las fuentes
Avenir next, Arial Rounded MT Bold y Symbol.

La publicación de esta obra fue posible gracias al apoyo de
la Coordinación de Comunicación,
a través del Departamento Editorial.

El cuidado de la edición estuvo a cargo de
M en C Brenda Álvarez Carreño

Diseño de portada: Lic. Verónica García Olivares

Trazado de figuras: DG Elda Cisneros

Publicación autorizada por el
Comité Editorial de la Facultad de Química

Julio de 2023

El presente texto sobre *Química Organometálica* ofrece a sus lectores un curso introductorio a la Química de los compuestos que presentan, por lo menos, un enlace metal-carbono. Aborda los aspectos más básicos y relevantes de la síntesis, estructura y reactividad de los elementos de los bloques *s*, *p*, *d* y *f*. Ejemplos prácticos de su preparación también son incluidos. El material es adecuado para un curso teórico-práctico de un semestre.

