

El carbono no es como lo pintan

Coordinaciones no usuales del carbono

Miguel Ángel Méndez-Rojas,¹ Gabriel Merino,² Carlos Amezcua¹

Abstract

The well-known tetrahedral model for carbon structures is not the only possible coordination state of this atom. Several researchers have shown that carbon can be present in different coordination environments, usually with coordination numbers higher than four. Electron-deficient and multi-centered bonds are also part of the chemistry of carbon compounds in the same way as in inorganic compounds. A discussion about unusual coordination of carbon is presented.

Introducción

Desde los modelos de cartulina contruidos por van't Hoff en 1874 para ilustrar la manera en que el carbono tetracoordinado orienta sus sustituyentes, la noción que la mayoría tenemos sobre un átomo de carbono es que se enlaza tetraédricamente con los átomos que lo rodean. Esta idea tan simple modificó la visión de los químicos y los introdujo en un mundo tridimensional que permitió explicar fenómenos como el isomerismo y la quiralidad. A partir de estos tetraedros es posible edificar cadenas o anillos que son la base de la química orgánica: moléculas tan simples como el metano hasta el ácido desoxirribonucleico basan su estructura en los trozos de cartón de van't Hoff.

Uno de los pecados en la ciencia es pretender saberlo todo y con ello dogmatizar las ideas y cerrar posibilidades. Aunque la gran mayoría de las moléculas orgánicas basan su esqueleto en átomos de carbono tetraédricos, no quiere decir que el carbono sea incapaz de enlazarse a más sustituyentes o que lo haga de una manera diferente. En la literatura en-

contramos moléculas que contienen átomos de carbono tetracoordinados planos, carbonos pentacoordinados, hexacoordinados, heptacoordinados e incluso octacoordinados, que se han relegado por su naturaleza tan contraria a lo establecido.

Una característica de estas moléculas es que son sistemas electrodeficientes y por ello se enlazan de una manera especial que viola la regla de un enlace de electrones, pues forman estructuras con enlaces multicéntricos. El concepto de enlaces electrodeficientes no es nuevo: los químicos inorgánicos lo han empleado desde hace 30 años para explicar las interacciones no clásicas entre átomos en sistemas como los complejos de dihidrógeno, boranos y los enlaces agósticos del hidrógeno en compuestos organometálicos (figura 1).

El carbono, como el resto de los elementos, se sujeta a condiciones de estabilización electrónica que definen su ambiente de coordinación. Es tiempo de apreciar su versatilidad y darle la oportunidad de ser visto fuera de su esfera de "orgánico" y de percibir un campo que aún está por descubrirse...

Carbono tetracoordinado plano

En 1970 Roald Hoffmann, propuso una alternativa interesante a la monótona estructura del carbono: carbonos tetracoordinados planos. Hoffmann tomó la molécula orgánica más simple, el metano, y a partir de ella construyó un modelo donde dos átomos de hidrógeno se enlazan al átomo de carbono con una hibridación sp^2 mediante enlaces σ mientras que los hidrógenos restantes y el orbital híbrido vacío del carbono forman un enlace tricéntrico con

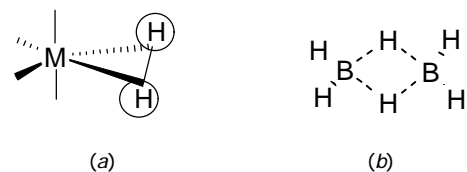


Figura 1. a) enlace electrodeficiente centrado en tres átomos; b) enlace tricéntrico en el diborano.

¹ Department of Chemistry, Texas Christian University, Fort Worth, TX 76129, USA.

² Departamento de Química, CINVESTAV-IPN, A.P. 14-740, México D.F. 07000, México.

Recibido: 10 de julio de 1998; Aceptado: 22 de agosto de 1998.

dos electrones. Los dos electrones de valencia sobrantes del carbono se localizan en el orbital p perpendicular al plano de la molécula generándose un sistema electrodeficiente con seis electrones disponibles para formar cuatro enlaces (figura 2) (Hoffmann, 1970).

La diferencia energética entre ambos tipos de geometría, la tetraédrica y la tetracoordinada plana es aproximadamente de 150 kcal/mol: cerca de 45 kcal/mol mayor que la energía de enlace C-H (103 kcal/mol). Hoffmann sugirió que esta geometría energéticamente desfavorable podría ser estabilizada por una combinación adecuada de efectos estereoelectrónicos. Por ejemplo, el par libre de electrones del carbono puede deslocalizarse o incorporarse en un sistema aromático ($4n+2\pi$), lo cual se consigue empleando sustituyentes que sean aceptores π , o bien, sustituir uno o más átomos de hidrógeno por ligantes más electropositivos (electrodonantes, como puede ser un metal), para incrementar el carácter del sistema (Hoffmann, 1971).

Los primeros intentos para sintetizar moléculas que forzaran la planaridad predicha por Hoffmann fueron infructuosos. Una de las estrategias utilizadas fue colocar al carbono en un ambiente policíclico tenso empleando ligantes como los fenestranos, vespirenos y alcapanos (figura 3), pero en todos los casos la geometría plana es energéticamente inestable.

La primera molécula con esta geometría tan peculiar (conocida como arreglo "anti van't Hoff / Le Bel") fue el complejo de vanadio $[V_2(2,6\text{-dimetoxifenil})_4 \cdot 2\text{THF}]$ y se sintetizó en 1976, pero su determinación estructural por difracción de rayos X se realizó hasta un año después (figura 4) (Cotton, 1977).

Las técnicas espectroscópicas, como la resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C , proporcionaron información relevante sobre el ambiente electrónico de los átomos de carbono logrando distinguir desplazamientos a campo bajo atribuibles a carbonos en sistemas electrodeficientes en este tipo de moléculas. También se ha observado un comportamiento dinámico debido a un posible tautomerismo existente en los complejos debido a que la molécula se reorganiza rápidamente pasando a través de un intermediario simétrico. En algunos casos, la selección adecuada de los sustituyentes (R_1 , R_2 y R_3), permite estabilizar uno de los dos tautómeros (figura 5) (Binger, 1995).

Las herramientas teóricas y de cómputo han representado el papel de videntes en esta área, ya que dotan de información crucial acerca de la geo-

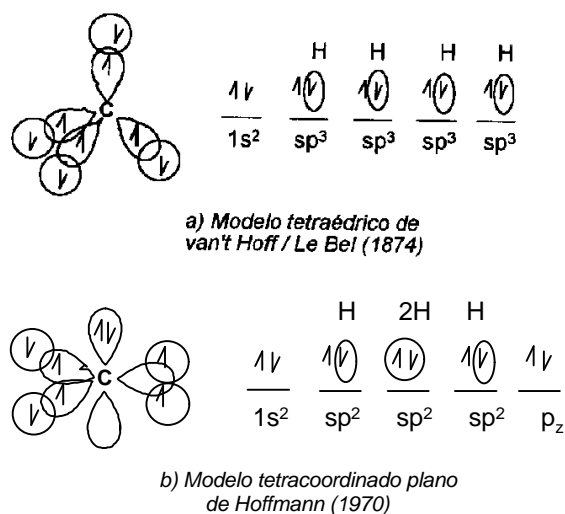


Figura 2. Modelos de coordinación del carbono: (a) clásico y (b) anti-van't Hoff.

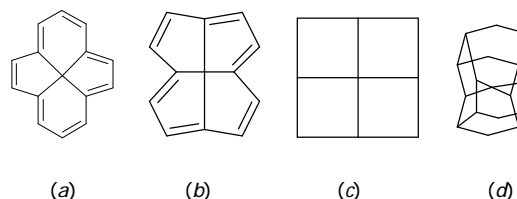


Figura 3. Moléculas propuestas para lograr la planaridad del carbono: (a) [5,6,5,6], (b) [5,5,5,5] y (c) [4,4,4,4] fenestranos; (d) alcapano.

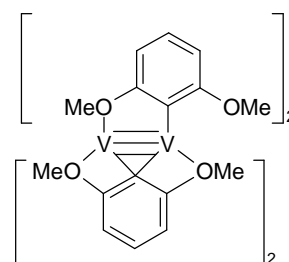


Figura 4. $V_2(2,6\text{-dimetoxifenil})_4 \cdot 2\text{THF}$ con un carbono tetracoordinado plano.

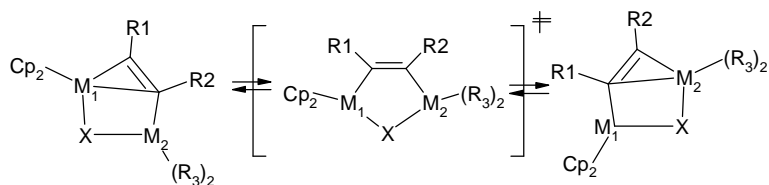


Figura 5. Tautomerismo del carbono tetracoordinado plano.

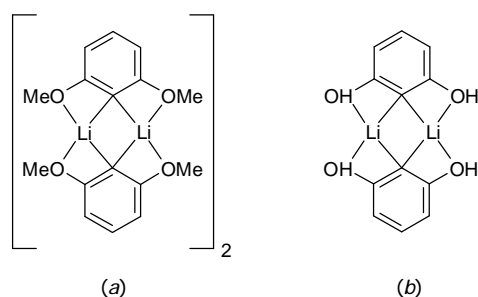


Figura 6. (a) 2,6-dimetoxifenil-litio; (b) 2,6-dihidroxifenil-litio.

metría y energía de las moléculas estudiadas y dicha evaluación guía la síntesis del compuesto. La primera evidencia de la existencia de una molécula con un carbono tetracoordinado plano fue dada por una computadora en 1976; el cálculo de energía de la molécula 1,1-dilitiociclopropano indicaba que ésta prefería una estructura plana a una tetraédrica (Schleyer, 1996). Otro ejemplo más claro es el tetrámero 2,6-dimetoxifenil-litio (figura 6a). La molécula modelo utilizada en los cálculos teóricos fue el dímero 2,6-dihidroxifenil-litio (figura 6b), los resultados numéricos indicaban que la estructura plana era más estable que la tetraédrica por 29.1 kcal/mol; siete años después la estructura tetramérica fue sintetizada (Harder, 1988).

Bellos ejemplares con esta geometría tan peculiar fueron sintetizados a partir de esa fecha, siendo la aproximación sintética más exitosa la desarrollada por Erker *et al.* en Alemania. Ellos emplean sistemas bimetalicos que contienen en un centro Ti, Zr ó Hf y en el otro Al, Ga, B ó Zr, confirmando los conceptos de Hoffmann sobre la estabilización estereoelectrónica (figura 7) (Erker, 1991; Röttger, 1996).

Carbonos pentacoordinados

La idea de un carbono pentacoordinado no es nueva. El ion CH_5^+ es una especie inestable formada por la ionización del metano en espectrometría de masas

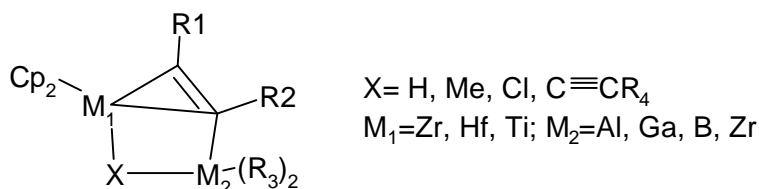
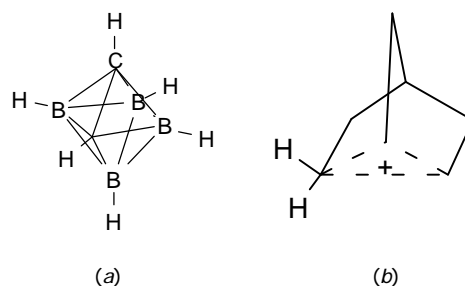


Figura 7. Complejos de Erker con un carbono tetracoordinado plano.


 Figura 8. (a) 1,2- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$; (b) ion carbono 2-norbornilo.

y conocida desde hace un buen tiempo (Jennings, 1979). A partir de 1963 se tiene una idea más clara acerca de este tipo de geometría en el carbono (al menos en teoría) con las estructuras de los carbonos propuestas por varios investigadores (figura 8a), resaltando entre ellos W.N. Lipscomb (Lipscomb, 1963).

La pentacoordinación del carbono se planteó para describir las estructuras de algunos iones no clásicos (figura 8b) lo que causó una polémica discusión en los setenta que involucró a los más prestigiados fisicoquímicos orgánicos de la época y la cual aún no está resuelta en su totalidad (Brown, 1977).

Fue hasta 1977 que se reportaron los primeros compuestos estructuralmente caracterizados con esta peculiar coordinación. La geometría del carbono pentacoordinado es similar a la de una bipirámide trigonal (*bpt*) distorsionada, que puede ser descrita en función de una planarización incompleta o parcial del átomo de carbono tetraédrico (figura 9).

Si recordamos, en las reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular ($\text{S}_\text{N}2$) se propone un estado de transición donde el carbono presenta una geometría de bipirámide trigonal. El carbono sujeta a tres átomos en el plano por el solapamiento de tres orbitales sp^2 , mientras que los enlaces parcia-

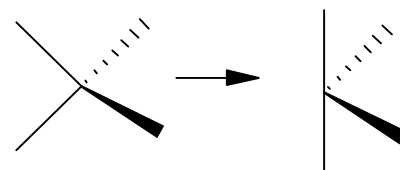


Figura 9. Esquema de la planarización parcial respecto a un tetraedro.

les con el grupo saliente y el nucleófilo se forman por el solapamiento del orbital p vacío, así que hemos manejado el concepto de pentacoordinación para el carbono desde hace algunos años (figura 10).

Existen diferentes compuestos que estabilizan a los carbonos pentacoordinados mediante distintas estrategias: algunos presentan carbonos cargados negativamente que incorporan un contraión en su esfera de coordinación (por ejemplo, algunos compuestos de litio o samario) (Clark, 1994); otros presentan un sistema electrodeficiente, con un átomo de carbono que sirve como puente entre dos centros metálicos. En el último lustro se han sintetizado ejemplos claros que apoyan las ideas propuestas sobre la estabilización de carbonos pentacoordinados, tanto el compuesto obtenido por Piers *et al.* en Francia en 1996 (figura 11) como el obtenido accidentalmente por Ashe y su grupo en la Universidad de Michigan en 1997 comparten una peculiaridad interesante: un enlace zirconio-carbono y un enlace boro-carbono en el mismo carbono pentacoordinado (Sun 1996; Ashe, 1997). Como ha sido señalado por Erker *et al.*, los sistemas heterometálicos entre metales del grupo IV (Ti, Zr, Hf) y del grupo XIII (B, Al, Ga) parecen reunir las características electrónicas necesarias para estabilizar compuestos con carbonos tetracoordinados planos y carbonos pentacoordinados (Röttger, 1997).

Una característica importante en los compuestos con carbonos tetracoordinados planos y carbonos pentacoordinados es la distancia metal-carbono, la cual se encuentra en un intervalo entre 2.38 y 2.53 Å que en muchas ocasiones es más corta que la distancia promedio entre un metal y el carbono en sistemas, como en los metalocenos, lo que indica una gran estabilidad del enlace.

Números de coordinación mayores

Se conocen desde hace tiempo clusters que contienen átomos de carbono coordinados a más de cinco sustituyentes. Moléculas con átomos de carbono rodeados por varios metales de transición unidos a su vez a carbonilos se han reportado desde 1962. Estos carbonos no están simplemente atrapados en cajas metálicas, sino que contribuyen de manera importante a mantener la construcción unida.

Del mismo modo se han sintetizado compuestos con carbonos hexacoordinados (Tachikawa, 1980; Sirigu, 1969), heptacoordinados y octacoordinados (Albano, 1976), siendo ocho el mayor número de

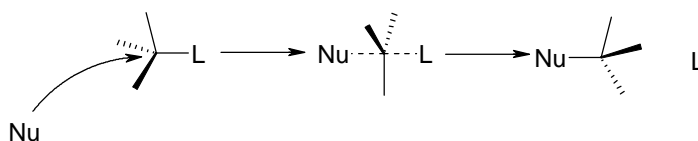


Figura 10. Mecanismo propuesto para la reacción de sustitución nucleofílica bimolecular, S_N2 .

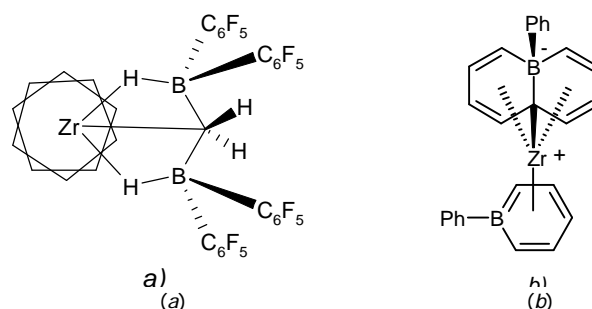


Figura 11. Carbono pentacoordinado en: (a) un complejo de zirconoceno; (b) un complejo de boratanaftaleno-zirconoceno.

coordinación observado para el carbono. Por ejemplo, recientemente se reportó la síntesis y caracterización de un nuevo compuesto que estabiliza un carbono hexacoordinado en su estructura y donde los vértices están ocupados por Pd y S (figura 12) (Leoni, 1997).

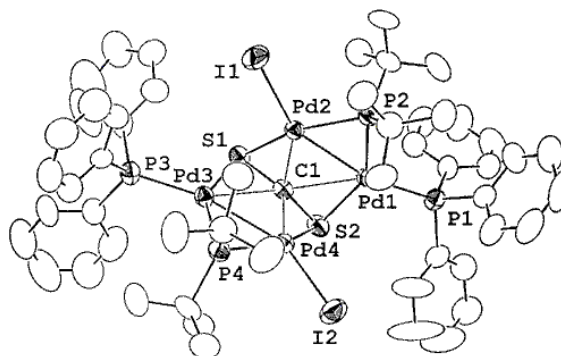


Figura 12. $Pd_4(m\text{-}P^tBu)_2(m\text{-}CS_2)(PPh_3)_2$ exhibiendo un carbono hexacoordinado.

Conclusiones

Los avances en la química, tanto teórica como experimental, muestran que el número de compuestos con coordinaciones "inusuales" del carbono, tiende a multiplicarse. Así que el mundo de cartulina construido por van't Hoff presenta pedazos de metal. Los trabajos de Hoffmann, Lipscomb, Olah, Brown, Schleyer y otros investigadores no trataron de cambiar un concepto convertido en dogma, el carbono tetraédrico, sino de abrir una posibilidad. Las herramientas y los conceptos estaban: el enlace multicéntrico, los métodos teóricos, la imaginación y la incredulidad.

En ciencia es excepcionalmente raro que un concepto aceptado sea puesto en duda, pero también es cierto, que de los retos surgen nuevos problemas de investigación. La química, como cualquier otra ciencia, es un conjunto de conocimientos exactos y razonados, basados en la imaginación de aquellos que construyen figuras de cartón o de aquellos que no cierran su mente a una idea dogmatizada. ▣

Referencias

- Albano V.; Ciani P.; Sansoni M.; Strumolo D.; Heaton B.; Martinengo S. "Stabilization of carbonyl clusters by a carbide atom. Synthesis and characterization of $[\text{Co}_8(\text{CO})_{18}\text{C}]^{2-}$ and of paramagnetic $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}\text{C}]^-$ anions", *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5027-5028.
- Ashe A.; Al-Ahmad S.; Kampf J.; Young V. "Boratabenzene zirconium(II) complexes: an unusual annulation with ethynes", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2014-2016.
- Binger P.; Sandmeyer F.; Krüger C.; Erker G. "New bimetallic complexes ($\text{M}^1=\text{Ti}$, Zr ; $\text{M}^2=\text{B}$) containing planar tetracoordinate carbon." *Tetrahedron*, **1995**, *51* (15), 4277-4290.
- Brown H.C., *The Non-Classical Ion Problem*, Plenum Press, New York, 1977.
- Clark D.; Gordon J.; Huffman J.; Watkin J.; Zwick B." A samarium alyl-aryloxide complex containing a trigonal bipyramidal carbon atom: X-ray structure of $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{Sm}(\text{O}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ", *Organometallics*, **1994**, *13*, 4266-4270.
- Cotton F.; Millar M. "The probable existence of a triple bond between two vanadium atoms", *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7886-7891.
- Erker G.; Albrecht M.; Krüger C.; Werner S. "Novel synthetic route to hydrocarbyl-bridged dinuclear zirconium/aluminium complexes exhibiting a planar tetracoordinate carbon center", *Organometallics*, **1991**, *10*, 3791-3793.
- Harder S.; Boersma J.; Brandsma L.; Heteren A.; Kanters J.; Bauer W.; Schleyer P. v. R. "Planar tetracoordinate carbon atoms hidden in the tetrameric aggregate of (2,6-dimethoxy-phenyl)lithium", *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7802-7806.
- Hoffmann R.; Alder R.; Wilcox Jr. C. "Planar tetracoordinate carbon", *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 4992-4993.
- Hoffmann R. "The theoretical design of novel stabilized systems", *Pure Appl. Chem.*, **1971**, *28*, 181-194.
- Jennings K., *Gas Phase Ion Chemistry*, M.T. Bowers Academic, New York, **1979**, Vol. 2, p. 123.
- Leoni P.; Pasquali M.; Fadini L.; Albinati A.; Hoffmann P.; Markus M., "Synthesis and structure of $\text{Pd}_4(\text{m-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{m-CS}_2)(\text{PPh}_3)_2$, a neutral palladium(I) derivative with a hexacoordinate carbon and a CS_2 molecule bridging four palladium centers", *J. Am. Chem. Soc.*; **1997**; *119*(37); 8625-8629.
- Lipscomb W., *Boron Hydrides*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963.
- Röttger D.; Erker G.; Fröhlich R.; Kotila S., "Stabilization of a planar tetracoordinate carbon center in an organometallic complex containing both a zirconocene and a hafnocene moiety", *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 1-3.
- Röttger D., Erker G., "Compounds containing planar-tetracoordinate carbon", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 812-827.
- Schleyer P. v. R.; Collins J. B.; Dill J. D.; Jemmis E. D.; Apeloig Y.; Seeger R.; Pople J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5419-5425.
- Schleyer P. v. R.; Sorger K.; Stalke O., "Dimeric [3,3-Dimethyl-2-(trimethylsilyl) cyclopropenyl]-lithium-tetramethylethylenediamine: distortion of the cyclopropenyl geometry due to strong rehybridization at the lithiated carbon", *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1086-1091.
- Sirigu A.; Bianchi M.; Benedetti E., "The crystal structure of $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ ", *Chem. Commun.*, **1969**, 596.
- Sorger K.; Schleyer P. v. R., "Planar and inherently non-tetrahedral tetracoordinate carbon: a status report", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1995**, *338*, 317-346.
- Sun Y.; Piers W.; Rettig S. "Reactions of bis(pentafluorophenyl)borane with phosphine olefin complexes of zirconocene", *Organometallics*, **1996**, *15*, 4110-4112.
- Tachikawa M.; Muetteries E. "Metal clusters. 25. A uniquely bonded C-H group and reactivity of a low-coordinate carbidic carbon atom", *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4541-4542.