

# Ligantes alcóxido en el desarrollo de la química organometálica de los metales de transición de los primeros grupos

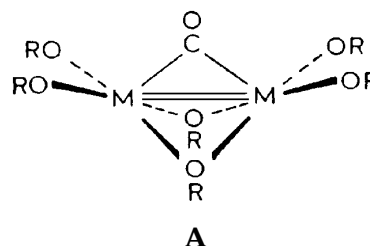
Malcolm H. Chisholm\*

La química organometálica trata con productos no naturales y, como tal, refleja nuestra evolución como químicos.<sup>1</sup> Así, mientras la primera preparación del complejo metálico-olefínico  $K^+[PtCl_3(C_2H_4)]^-$  es atribuida a Zeise,<sup>2</sup> no fue sino hasta el advenimiento de la instrumentación moderna (RMN, IR), la aplicación rutinaria de la difracción de rayos-X de monocristal y los métodos informáticos modernos, que nuestro verdadero (o al menos actual) conocimiento de una metalolefina fue posible. Durante un tiempo se pensó que los enlaces metal-alquilo eran intrínsecamente inestables y el papel de los ligantes auxiliares —tales como el monóxido de carbono o las fosfinas terciarias— en la estabilización de los enlaces metal-alquilo en los elementos de transición de grupos superiores, particularmente en los metales del grupo del platino, era atribuido a efectos de campo ligante.<sup>3</sup> Sin la ahora ubicua familia de los ligantes ciclopentadienilo todavía se sabría relativamente poco sobre la química organometálica de los complejos de metales de transición de los grupos inferiores y mucho menos aún sobre la química organolantánida y actínida. A este respecto, se puede apreciar que los ligantes han dirigido el desarrollo de la química organometálica como subdisciplina de la química. Una clase de ligantes que actualmente están emergiendo como grupo importante de ligantes auxiliares o espectadores son los alcóxidos, arilóxidos, trialquilsilóxidos y otros O-dadores similares.<sup>4</sup> Éstos se complementan con los ya tradicionales ligantes blandos  $\pi$ -aceptores, tales como CO y  $PR_3$ . Los primeros son  $\sigma$ -dadores y duros, pudiendo igualmente actuar como  $\pi$ -dadores sobre metales que posean orbitales  $d_\pi$  vacíos. El tamaño del ligante, RO, y sus propiedades como  $\pi$ -dador pueden ser atenuadas mediante la selección del grupo R. De esta manera, un complejo metálico puede ser diseñado para ser selectivo en cuanto al sustrato en términos de su aceptación o liberación. La capacidad de los ligantes de tipo RO para actuar como puente entre dos o más metales conduce a la

formación de oligómeros o clusters,  $M_x(OR)_y$ . Dichos ligantes pueden, además, presentar propiedades fluxionales tales como intercambio de posiciones puente y terminal. Estas diversas propiedades de los ligantes de tipo RO les permite ser usados como ligantes auxiliares en la química organometálica de los metales de transición de los primeros grupos, los lantánidos y los actínidos. En este artículo me centro en tres aspectos de la química organometálica del tungsteno sostenida por ligantes alcóxido: 1) la activación del monóxido de carbono y su escisión para dar carburo y ligantes óxido; 2) la hidrogenación selectiva de olefinas y dienos, y 3) una comparación de la reactividad de  $W_2(O^tBu)_6$  y  $W_2(OSiMe_2^tBu)_6$  con etileno y alquinos.

## Activación del monóxido de carbono

El monóxido de carbono se adiciona a lo largo del triple enlace M-M del compuesto  $(^tBuO)_3W \equiv W(^tBuO)_3$  para dar el aducto 1:1  $W_2(O^tBu)_6(\mu-CO)$  cuya estructura está indicada por A.



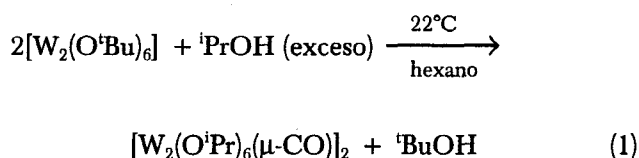
La molécula es fluxional en la escala de tiempo de la RMN y muestra un solo tipo de resonancia para los protones del grupo  $^tBu$  indicando que el intercambio de las posiciones puente y terminal es fácil. El grupo  $\mu-CO$  tiene un valor de  $\bar{\nu}(CO)$  extraordinariamente bajo,  $1575\text{ cm}^{-1}$  aprox., considerablemente apartado del intervalo observado normalmente para los ligantes puente CO en compuestos neutros.<sup>6</sup> Sin embargo, esta circunstancia se puede explicar mediante un análisis de orbitales moleculares.<sup>7</sup> Existe una importante retrodonación por parte del centro  $W_2^{6+}$  que está reforzada por la presencia de los ligantes alcóxido  $\pi$ -dadores. La molécula puede ser concebida como un análogo de una ciclopropenona. En consecuencia, deberíamos esperar que el átomo de oxígeno carbonílico fuera nucleófilo. Las pro-

\*Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405 EUA.

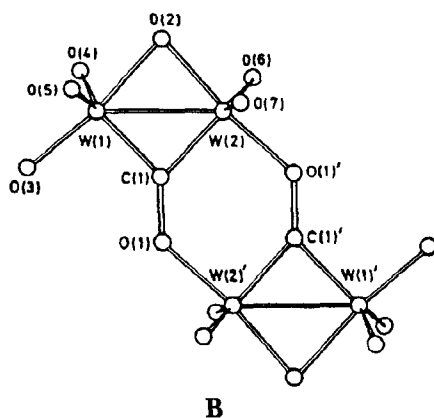
Recibido: 12 de noviembre de 1995.

Aceptado: 20 de octubre de 1996.

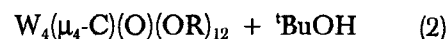
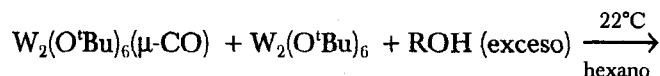
piedades estéricas de la molécula  $W_2(O^tBu)_6(\mu-CO)$  excluyen la posibilidad de autoasociación; sin embargo, la sustitución de los grupos  $O^tBu$  por  $^iPrO$ , menos voluminosos, sí que la permiten (ecuación 1), y el núcleo central  $[W_2O_6(\mu-CO)]_2$  del dímero resultante se muestra en B.<sup>5</sup>



El valor de  $\bar{\nu}(CO)$  se reduce a  $1240 \text{ cm}^{-1}$  en  $[W_2O_6(\mu-CO)]_2$  y el enlace C-O mide  $1.39 \text{ \AA}$ , distancia típica de un enlace simple  $C_{sp^2}-O$ . La reducción del enlace carbonílico C-O en este dímero tiene lugar bajo dos mecanismos: 1) enlace de  $W_2d_{\pi}$  con  $CO\pi^*$ , y 2) enlace de  $Op_{\pi}$  (o  $CO\pi$ ) con  $Wd_{\pi}$ . La distancia O-W es de  $1.97 \text{ \AA}$ , típica de un ligante alcóxido,<sup>8</sup> y las distancias W-C, con un promedio de  $1.95 \text{ \AA}$ , son típicas de los ligantes  $\pi$ -alquilidinos.<sup>9</sup> Para poder escindir el grupo  $C\equiv O$  en carburo y óxido debe reducirse el sustrato situando densidad electrónica en el orbital antienlazante  $2\pi$  del CO y sustrayendo densidad electrónica del orbital  $\pi$  ocupado del CO.

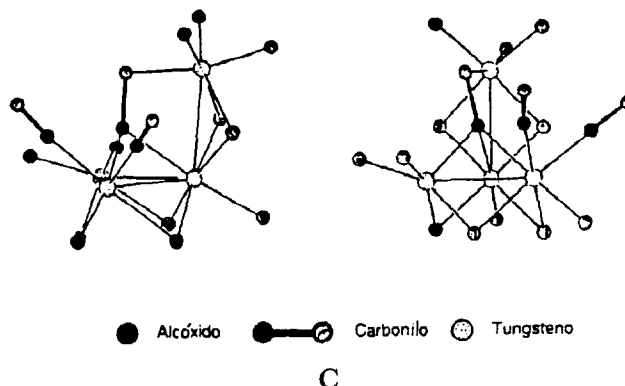


La fragmentación del grupo  $C\equiv O$  en carburo y óxido ha sido efectivamente llevada a cabo en una de dos reacciones. En la ecuación (2) un ligante CO reacciona con una molécula reactiva  $W_2(OR)_6$ , preparada *in situ*, mediante las reacciones de alcoholólisis que conducen a  $W_4(\mu_4-C)(O)(OR)_{12}$  donde  $R = ^iPr$  y  $CH_2^tBu$ . Esta reacción, ecuación (2), es análoga a la escisión reductiva de cetonas y aldehídos en sus reacciones con  $W_2(O^iPr)_6(py)_2$  que dan lugar a los complejos de oxo- $\mu$ -alquilidenos  $W_2(O)(\mu-CRR)(O^iPr)_6(py)$ .<sup>10</sup> La analogía es particularmente apropiada en vista de la descripción del complejo  $W_2(O^tBu)_6(\mu-CO)$  como el análogo inorgánico de una ciclopropanona.



La reacción (2), sin embargo, presenta ciertas complicaciones debido a reacciones secundarias en que los complejos  $W_2(O^iPr)_6(\mu-CO)$  y  $W_2(O^iPr)_6$  (formados inicialmente por la alcoholólisis) reaccionan con ellos mismos (y no el uno con el otro) para dar  $[W_2(O^iPr)_6(\mu-CO)]_2$  (B), y el cluster  $W_4(O^iPr)_{12}$  respectivamente.<sup>11</sup> Este último se obtiene de forma reversible, pero la formación del primero es irreversible, lo cual constituye una pérdida de CO disponible para la escisión, ecuación (2).

Como estrategia alternativa para la fragmentación del CO fue diseñado un método en que los clusters coordinativamente no saturados  $W_4(OCH_2R)_{12}$  [ $R = ^iPr, ^cHex, ^cPen$  y  $^cBu$ ]<sup>12</sup> se hicieron reaccionar con CO usando hidrocarburos como disolvente. Es sumamente interesante el hecho de que tres equivalentes de CO son tomados rápidamente para dar los complejos  $W_4(OCH_2R)_{12}(\mu-CO)(CO)_2$  que comparten una estructura común con un núcleo central  $W_4O_{12}(\mu-CO)(CO)_2$  tal como se muestra en C.<sup>13</sup> El ligante  $\mu-CO$  puede ser visto como un oxi-carbino metalado, es decir  $W_3(\mu_3-COR)$ , donde  $R = W$ . De nuevo, esto es consistente con la larga distancia C-O,  $1.39 \text{ \AA}$ , y las cortas distancias W-C y W-O.



Parecía como si el sustrato CO estuviera impidiendo su propia escisión debido a la captación de tres grupos  $\pi$ -aceptores CO en relación con uno solo. En consecuencia, la reacción entre CO y  $W_4(OCH_2R)_{12}$  fue estudiada en el disolvente dador piridina o en mezclas de piridina:hexano 50:50. Esta estrategia, donde se esperaba que el disolvente dador piridina se uniera reversiblemente a las posi-

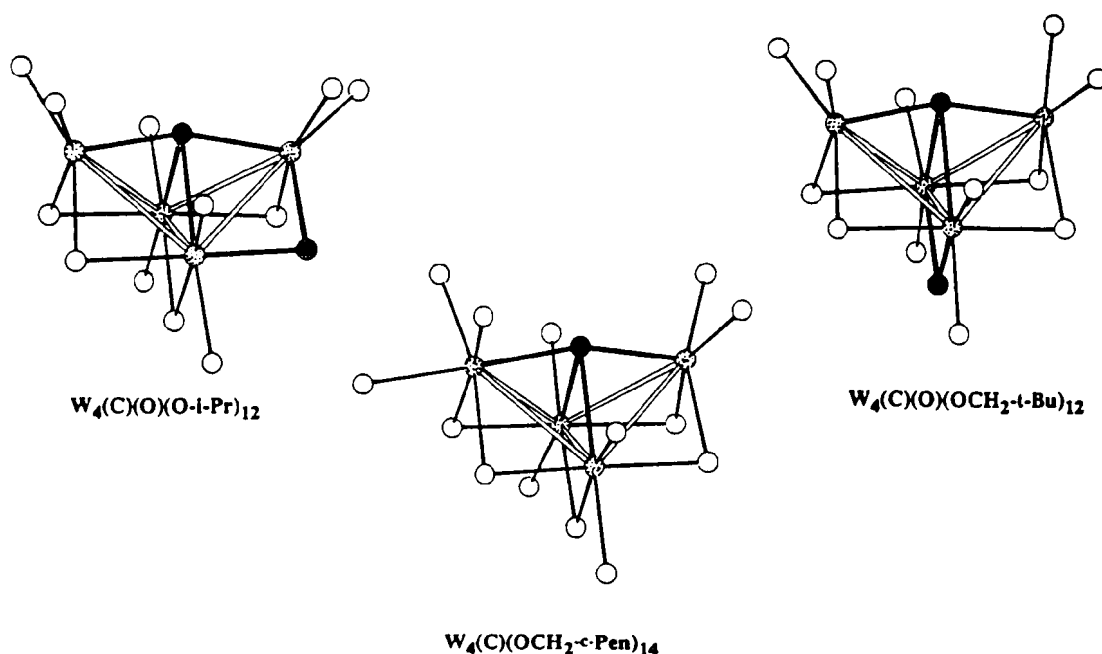


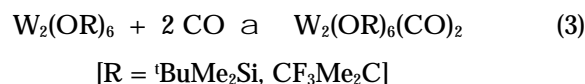
Figura 1.

ciones que de otra manera estarían disponibles para la asociación de CO, resultó un éxito. Un único ligante CO fue captado y escindido para dar compuestos del tipo  $W_4(\mu_4-C)(O)(OCH_2R)_{12}$  a  $-30^\circ\text{C}$  aprox., sin que fuera detectada la formación de ningún aducto simple con CO.<sup>14</sup> Por lo tanto, en el disolvente dador piridina, la captación de CO es la etapa determinante de la velocidad de escisión del CO. En muchos casos se produce un intercambio intermolecular entre grupos oxo y grupos OR a continuación de la escisión que da lugar a especies  $W_4(\mu_4-C)(OCH_2R)_{14}$  donde R = <sup>c</sup>Pen, <sup>t</sup>Bu y <sup>i</sup>Pr. Las reacciones fueron controladas por espectroscopía de RMN (de <sup>13</sup>C y <sup>17</sup>O) mediante el empleo de <sup>13</sup>CO, <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O y <sup>13</sup>C<sup>17</sup>O. Los núcleos centrales  $W_4(\mu_4-C)O_{13/14}$  de los clusters  $W_4(\mu_4-C)\mu_2-O)(OR)_{12}$ , donde R = <sup>i</sup>Pr y  $CH_2^tBu$ , y  $W_4(\mu_4-C)O_{14}$ , donde R = <sup>c</sup>Pen se muestran en la figura 1.

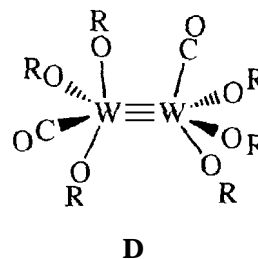
El enlace en estos clusters de alcóxido con núcleo  $W_4(\mu-C)$  ha sido examinado mediante métodos de cálculo de Orbitales Moleculares Fenske-Hall y presenta muchas similitudes con los clusters  $M_4$  de rutenio e hierro sostenidos por grupos carbonilo.<sup>15</sup> Estas similitudes surgen de la relación isolobular entre los fragmentos  $d^3-W(OR)_3$  y los fragmentos  $d^n-M(CO)_x$  de metales de transición de los últimos grupos discutidos previamente.<sup>15</sup>

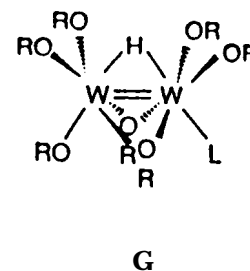
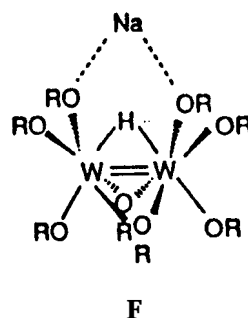
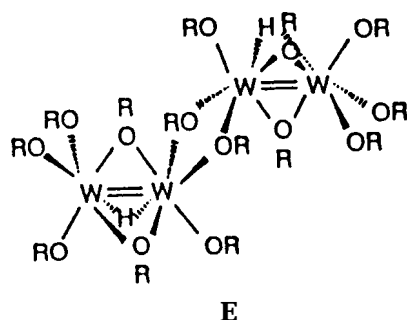
En un compuesto del tipo  $W_2(OR)_6$  la naturaleza de R puede cambiar drásticamente la reactividad del centro dinuclear debido tanto a razones estéricas como electrónicas. No siempre es posible separar las dos causas, pero la espectroscopía fotoelectrónica revela la influencia de R en las energías de ionización de los orbitales  $\pi$  W-W. Los orbitales HOMO están fuertemente influenciados por el conjunto de propiedades del ligante RO<sup>-</sup> como dador de electrones. Compáre-

se, por ejemplo, la energía de ionización de 6.27 eV cuando R = <sup>t</sup>Bu con la de 7.31 eV para  $OCMe_2CF_3$ .<sup>16</sup> En reacciones que involucran CO, cuando R = <sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>Si o  $CF_3Me_2C$  se produce un equilibrio reversible que conlleva la captación de **dos** equivalentes de CO, ecuación (3), y a pesar de que una especie monocarbonilo debe ser un intermediario, los estudios de RMN no muestran evidencias de ello.<sup>17</sup>



La estructura del aducto dicarbonilo ha sido determinada para R =  $CF_3Me_2C$  y está representada esquemáticamente por **D**. En el estado sólido hay dos átomos W tetracoordinados que están unidos por un enlace W-W de tal forma que los grupos carbonilo se encuentran en posición *gauche*.<sup>17</sup> Cálculos de Orbitales Moleculares muestran que la disposición *gauche*(CO)M-M(CO) con un ángulo dihedral de  $90^\circ$  está favorecida respecto a la disposición *syn* o *anti*.<sup>18</sup> Sin embargo, en solución es posible controlar la rotación respecto al enlace M-M en la escala de tiempo de RMN, y esto tiene lugar más rápidamente que la disociación reversible.





Los valores de  $\bar{\nu}(\text{CO})$  para los compuestos  $\text{W}_2(\text{OR})_6(\text{CO})_2$  van de 2081 a 1995  $\text{cm}^{-1}$  indicando que la retrodonación procedente del centro  $\text{W}_2^{6+}$  es relativamente poco importante, en oposición a lo observado para el compuesto  $[\text{W}_2(\text{O}^i\text{Bu})_6(\mu\text{-CO})]$ . Esto es quizás una muestra del mayor carácter de ácido de Lewis que tiene el centro  $\text{W}_2^{6+}$  cuando éste se encuentra sostenido por los ligantes  $^i\text{BuMe}_2\text{Si}$  y  $\text{CF}_3\text{Me}_2\text{C}$ , dadores  $\pi + \sigma$  relativamente más pobres que el  $^i\text{Bu}$ . Cabe destacar que el compuesto derivado con sustituyentes  $^i\text{Bu}_3\text{SiO}$  (= silox),  $1,2\text{-W}_2\text{Cl}_2(\text{silox})_4$  también se enlaza con dos ligantes CO y, aumentando la temperatura hasta 80-90°C en solución, se produce la escisión del grupo CO para dar  $[\text{W}_2(\mu\text{-C})(\text{O})(\text{silox})_4\text{Cl}_2]$ .<sup>19</sup> Esto representa la escisión reductiva de seis electrones de CO a carburo y óxido, y constituye un análogo de las escisiones reductivas de seis electrones de nitrilos y alquinos a cargo del compuesto  $\text{W}_2(\text{O}^i\text{Bu})_6$ . Los valores de  $\bar{\nu}(\text{CO})$  para el aducto dicarbónico  $\text{W}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{silox})_4$  no difieren demasiado de los observados para los compuestos  $\text{W}_2(\text{OR})_6(\text{CO})_2$  discutidos más arriba, a saber 2055 y 2035  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>19</sup> Por consiguiente, no es fácil explicar por qué la escisión tiene lugar con  $\text{W}_2\text{Cl}_2(\text{silox})_4(\text{CO})_2$  y no con los compuestos  $\text{W}_2(\text{OR})_6(\text{CO})_2$  [ $\text{R} = \text{CF}_3\text{Me}_2\text{C}$ ,  $^i\text{BuMe}_2\text{Si}$ ]. Probablemente los factores estéricos asociados con los ligantes silox, extremadamente voluminosos, son importantes.

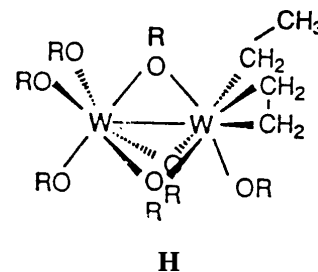
### Hidrogenación de olefinas y dienos

Los hidruros metálicos juegan un papel crucial en el desarrollo de numerosas reacciones tanto catalíticas como estequiométricas. Durante los últimos años, una serie de alcóxidos/trialquilxilóxidos o arilóxidos metal hidruros han sido descubiertos por nosotros y otros.<sup>20</sup> Rothwell y sus colaboradores han demostrado que arilóxidos de niobio y tántalo con sustituyentes voluminosos y fórmula  $(\text{Ar}'\text{O})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$  sirven como precursores catalíticos para la hidrogenación *cis* de los anillos aromáticos fusionados.<sup>21</sup> Wolczanski *et al.* han dado cuenta de la reactividad extraordinaria de los compuestos  $(\text{silox})_4\text{Ta}_2\text{H}_4$  con CO para dar productos conteniendo  $\mu$ -formilo,  $\mu$ -metileno,  $\mu$ -propilideno y  $\mu$ -oxo mediante la reducción del ligante CO.<sup>22</sup> Estas reacciones sirven como

modelo de muchas de las reacciones de  $\text{CO} + \text{H}_2$  sobre superficies metálicas que resultan en hidrocarburos y agua: la denominada química de Fischer-Tropsch.<sup>23</sup>

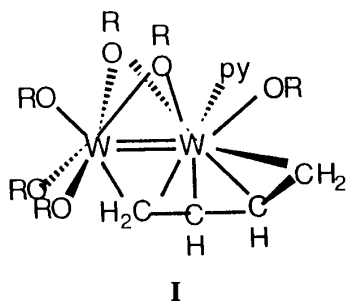
En nuestro laboratorio hemos descubierto la adición oxidativa de  $^i\text{PrOH}$  sobre  $\text{W}_2(^i\text{PrO})_6$  promovida por una base para dar los compuestos  $[\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{O}^i\text{Pr})_7]_2$ ,  $\text{NaW}_2(\mu\text{-H})(\text{O}^i\text{Pr})_8$ , o  $\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{O}^i\text{Pen})_7(\text{HNMe}_2)$ , los cuales han sido caracterizados cristalográficamente y están representados por **E**, **F** y **G**, respectivamente.

Clusters con un mayor grado de agregación, contenido hasta seis átomos de W y cinco hidruros han sido igualmente aislados y son objeto de una recopilación reciente.<sup>20</sup> Como aspecto clave surge el tema de la reactividad de los ligantes hidruro en estos compuestos. Hasta cierto punto, los ligantes hidruro se encuentran estéricamente protegidos al estar rodeados por los voluminosos ligantes OR. Sin embargo, aquellos ligantes han mostrado cierta reactividad con los enlaces múltiples C-C, C-O y C-M. Los compuestos  $[\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{O}^i\text{Pr})_7]_2$  y  $\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{O}^i\text{Pen})_7(\text{HNMe}_2)$  reaccionan con etileno para dar los complejos *cis*,  $\eta^2$ -etileno, etilo cuya estructura se muestra en **H**.<sup>25</sup> El ligante  $\eta^2$ -etileno se encuentra enlazado con relativa fuerza y no muestra rotación de enlace olefínico W-C<sub>2</sub> dentro de la escala de tiempo de RMN, ni tampoco se intercambia con etileno adicional, tal como muestran los experimentos con reactivos marcados isotópicamente.



Es de destacar, a su vez, que los compuestos  $[\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{O}^i\text{Pr})_7]_2$  y  $\text{W}_2(\mu\text{-H})(\text{O}^i\text{Pen})_7(\text{HNMe}_2)$  no reaccionan con propileno. Más concretamente, a partir de experimentos llevados a cabo en tubos de RMN, se muestra por espectroscopía de RMN la existencia de una mezcla formada únicamente

por propileno y el complejo hidruro ditungsteno. Una situación similar se produce con 1-buteno y 1-hexeno, aunque a 60°C en benceno tiene lugar una **lenta** isomerización de la  $\alpha$ -olefina. Estos nos condujo a creer que la  $\alpha$ -olefina estaba reaccionando con el complejo  $W_2(\mu-H)$  para reversiblemente dar el complejo  $W_2(n\text{-alquil})(OR)_7$ , y que factores estéricos no favorecían la formación del compuesto  $W_2(OR)_7(n\text{-alquil})(\eta\text{-}\alpha\text{-olefina})$ . Una prueba más en favor de esta idea la constituye el hecho de que mientras no hay evidencias de que el  $H_2$  (o  $D_2$ ) reaccionen con los compuestos  $W_2(\mu-H)(OR)_7$ , estos últimos actúan como catalizadores de la hidrogenación de  $\alpha$ -olefinas cuando ésta y el  $H_2$  (o  $D_2$ ) se encuentran presentes. La hidrogenación es selectiva puesto que las olefinas internas no son hidrogenadas. Las reacciones que involucran a 1,3-dienos, así como la reacción con aleno, son más complejas, presumiblemente a causa de que los complejos  $\eta^3$ -alilo tungsteno son accesibles. Sin embargo, el complejo  $W_2(OCH_2^tBu)_6(py)_2$  reacciona reversiblemente con 1,3-butadieno para dar  $W_2(\mu-\eta^1, \eta^4-C_4H_6)(OCH_2^tBu)_6(py)_2$ .<sup>26</sup> Este último compuesto revela un modo de enlace para el 1,3-butadieno mucho más inusual. El esqueleto  $W_2O_6C_4N$  central se denota por **I**.



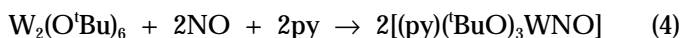
En cierta manera, este ligante puede ser descrito como un fragmento hidrocarburo  $\mu$ -alquilo- $\eta^3$ -alilo. El isopreno también reacciona reversiblemente para dar un aducto, pero la espectroscopía de RMN no muestra ninguna evidencia de que se formen aductos con otros 1,3-dienos sustituidos. Sin embargo, el complejo  $W_2(OCH_2^tBu)_6(py)_2$ , 1,3-dienos e hidrógeno reaccionan para dar selectivamente 3-enos de forma catalítica.<sup>27</sup> Esta reacción se limita a los 1,3-dienos y no funciona para dienos conjugados internos. La única excepción parece ser la de los dienos cíclicos, puesto que tanto el 1,3- como el 1,5-ciclooctadieno son hidrogenados catalíticamente para dar cicloocteno.<sup>27</sup>

En resumen, lo que se acaba de exponer más arriba revela el potencial de los complejos  $W_2(\mu-H)(OR)_7$  y  $W_2(OR)_6$  para actuar como catalizadores de reacciones de hidrogenación selectiva, tema que está siendo objeto de investigación intensa.

### Comparaciones de la reactividad del complejo $W_2(O^tBu)_6$ respecto a la de $W_2(OSi^tBuMe_2)_6$

La diferencia de  $pK_a$  entre el  $^tBuOH$  (19.2) y el  $^tBuMe_2SiOH$  (14) no es muy amplia<sup>28</sup> pero es suficiente para hacer que el silóxido sea un  $\sigma + \pi$  dador más pobre, y que las EI (energía de ionización) de los orbitales moleculares  $\pi$  en el enlace  $M \equiv M$  difieran en 1 eV aproximadamente.<sup>16</sup> Tal como ha sido destacado anteriormente con la reactividad de los compuestos  $W_2(OR)_6$  con CO, esta diferencia es suficiente para que con  $R = ^tBu$  se forme el complejo  $W_2(O^tBu)_6(\mu-CO)$ ,<sup>5</sup> mientras que con  $R = ^tBuMe_2Si$  se forma reversiblemente el compuesto biscarbonilo  $W_2(OSi^tBuMe_2)_6(CO)_2$ .<sup>17</sup> Mientras esto parece una diferencia en reactividad relativamente modesta, las reacciones donde intervienen alquinos, nitrilos y óxido nítrico revelan mayor disparidad.

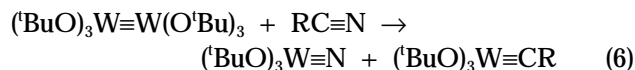
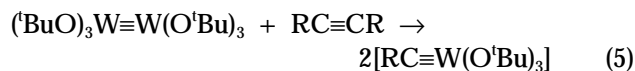
$W_2(O^tBu)_6$  y óxido nítrico reaccionan para dar compuestos nitrosilo mediante la escisión del enlace  $W \equiv W$ . Con dos equivalentes de NO en presencia de piridina, las reacciones proceden según la ecuación (4).<sup>29</sup>



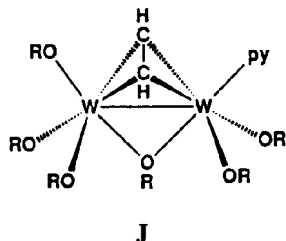
El compuesto  $(py)(^tBuO)_3WNO$  contiene un fragmento  $NO_3WN$  trigonal bipyramidal con los ligantes nitrosilo y piridina en mútua posición *trans*. El valor de  $\bar{\nu}(NO)$  es de 1555  $cm^{-1}$  aprox., extremadamente bajo para un ligante nitrosilo lineal unido a un metal en modo terminal, indicando extensiva retrodonación del orbital  $Wd_{\pi}$  al  $NO \pi^*$ . Sin embargo, de las reacciones entre  $W_2(OSi^tBuMe_2)_6$  y NO no se obtiene ningún derivado de nitrosilo parecido, sino que, por el contrario, se forman especies oxo tungsteno y, en presencia de piridina, los compuestos  $WO_2(OSiMe^tBu)_2(py)_2$  y  $WO(OSiMe_2^tBu)_4(py)$  han sido aislados y su estructura determinada.<sup>30</sup> Esta reacción ha sido seguida en cierto detalle por espectroscopía de RMN mediante el empleo de NO marcado ( $^{15}N$  y  $^{17}O$ ); a partir de estos estudios es evidente que en las primeras etapas de la reacción se forma  $N_2O$ , y que éste actúa entonces como dador de átomos de oxígeno. Efectivamente, el producto último que contiene nitrógeno procedente del NO es  $N_2$  gas; por otro lado, es posible obtener directamente los productos  $WO_2(OSiMe_2^tBu)_2(py)_2$  y  $WO(OSiMe_2^tBu)_4(py)$  de la reacción entre  $W_2(OSi^tBuMe_2)_6$  y  $N_2O$ . Se podría especular, sin embargo, que el centro  $W_2$  sirve como molde para la formación del enlace N-N, y que un ligante  $\mu-N_2O_2$  lleva a cabo la transferencia de un átomo de oxígeno con liberación de  $N_2O$ . Por qué esto ocurriría con  $W_2(OSi^tBuMe_2)_6$  y no con  $W_2(O^tBu)_6$  no está claro en absoluto. Si se añade un exceso de  $^tBuMe_2SiOH$  a  $(py)(^tBuO)_3WNO$  en presencia de piridina se forma el compuesto  $(py)_2(^tBuMe_2SiO)_3WNO$ , demostrando que los ligantes silóxido y nitrosilo pueden ser acomodados en el centro

tungsteno satisfactoriamente. El valor de  $\bar{\nu}(\text{NO})$  es de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  aprox., algo mayor que en el compuesto análogo sustituido con  ${}^t\text{BuO}$ , indicando menor retrodonación del orbital  $\text{Wd}\pi$  al  $\text{NO}\pi^*$ . Sin embargo, una comparación directa de ambos valores de  $\bar{\nu}(\text{NO})$  es complicada debido al hecho de que el compuesto sustituido con  ${}^t\text{BuO}$  es una bipirámide trigonal con un único ligante piridina, mientras que el complejo con silóxido es pseudooctahédrico con dos ligantes piridina, uno en *trans* y el otro en *cis* respecto del ligante nitrosilo.<sup>30</sup>

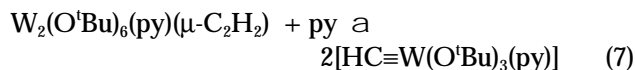
La reacción entre alquinos,  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  con  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$  y  ${}^n\text{Pr}$ , y el complejo  $\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$  para dar alquilidinos, ecuación (5), fue advertida por primera vez por Schrock y sus colaboradores, al igual que la análoga escisión reductiva de nitrilos,  $\text{RC}\equiv\text{N}$  ( $\text{R} = \text{alquilo o arilo}$ ), ecuación (6).<sup>31</sup>



Las reacciones (5) y (6) pueden ser llevadas a cabo en hexano u otros disolventes hidrocarburos y la fragmentación reductiva del enlace triple  $\text{C}\equiv\text{X}$  tiene lugar rápidamente a  $0^\circ\text{C}$ . Es de destacar que etino y  $\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$  reaccionan en presencia de piridina para formar el complejo  $\mu$ -etino  $\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)(\text{py})$  con estructura **J**. En solución, el complejo  $\mu$ -etino se encuentra en equilibrio con el complejo



metilidino  $\text{HC}\equiv\text{W}(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{py})$ , ecuación (7), y este último puede ser capturado mediante la adición de quinuclidina.<sup>32</sup>

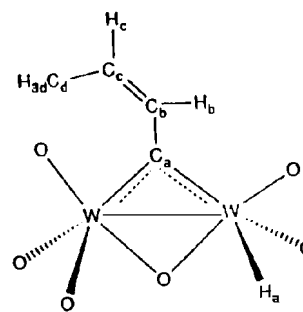
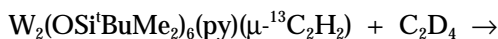


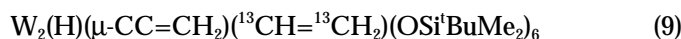
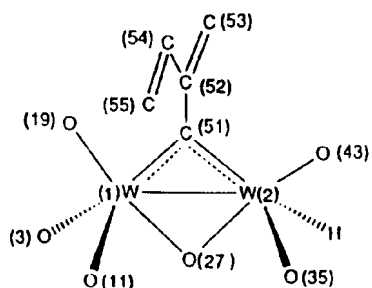
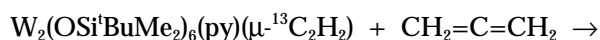
$\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_6$  y etino reaccionan en presencia de piridina para formar un aducto etino  $\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_6(\text{py})(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)$  que es estructuralmente análogo al obtenido con el complejo terbutóxido ilustrado por **J**.<sup>33</sup> Sin embargo, no hay evidencias de que en solución tenga lugar un equilibrio del tipo que se muestra la ecuación (7), y los acetilenos dialquilo y alquilnitrilos no experimentan las reacciones de metátesis

(las escisiones reductivas mostradas en las ecuaciones (5) y (6)). Esta falta de reactividad entre  $\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_6$  y  $\text{MeCN}$  es bastante sorprendente viendo la facilidad con la que esta escisión tiene lugar con  $\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$ .

Sin embargo, el compuesto  $\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_6(\text{py})(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)$  es reactivo en solución, y estas reacciones han sido seguidas por espectroscopía de RMN mediante el empleo de etinos marcados ( $\text{DC}\equiv\text{CD}$ ,  $\text{H}^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{CH}$ ) y en presencia de piridina y  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiOH/D}$  añadidos. La primera reacción es la disociación reversible de piridina que da lugar a la reactiva molécula  $\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_6(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)$ , que a su vez elimina  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiOH}$  irreversiblemente para formar  $\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_5(\mu\text{-C}_2\text{H})$ .<sup>33</sup> Este último compuesto ha sido totalmente caracterizado y posee una unidad central  $\text{W}_2(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-C}_2)$ . El  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiOH}$  liberado puede reaccionar con la molécula  $\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_6(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)$  para formar  $\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_7(\mu\text{-CHCH}_2)$  y  $\text{W}_2(\text{OSiMe}_2{}^t\text{Bu})_7(\mu\text{-CMe})$ , isómeros formados a través de rutas independientes tal como ha sido demostrado mediante estudios realizados con reactivos marcados.<sup>33</sup> Los protones del ligante  $\mu$ -etilidino son intercambiables con los deuterones de  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiOD}$ , mientras que el ligante  $\sigma$ - $\pi$ -vinilo  $\mu\text{-CHCHD}$  es químicamente inerte respecto al subsiguiente intercambio H/D en presencia de  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiOD}$ . Estas reacciones están resumidas en la figura 2, donde se propone que un  $\mu$ -vinilideno es el intermediario en la formación del ligante  $\mu$ -etilidino.

Mientras el ligante  $\mu\text{-C}_2\text{H}_2$  en el compuesto  $\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\text{py})(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)$  es lábil con respecto al acoplamiento C-C con etino para dar una especie  $\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\mu\text{-C}_4\text{H}_4)$  que ha sido capturada y cuya estructura ha sido determinada en forma de aducto carbonilo  $\text{W}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6(\mu\text{-C}_4\text{H}_4)(\text{CO})$ ,<sup>34</sup> ningún acoplamiento similar del ligante  $\mu\text{-C}_2\text{H}_2$  con etino tiene lugar cuando el complejo está sostenido por los ligantes silóxido  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiO}$ . Sin embargo, el ligante  $\mu\text{-C}_2\text{H}_2$  es lábil con respecto al acoplamiento tanto con eteno como con aleno, tal como se muestra en las ecuaciones (8) y (9).<sup>35</sup>





Tanto en la reacción (8) como en la (9) hay una notable especificidad en los enlaces (C-C y C-H/D) que se rompen y se producen en la formación de complejos  $\mu$ -alquilidino hidruro  $W_2(H)(\mu\text{-}CR)(OSi^tBuMe_2)_6$ . La localización de los hidruros no ha sido determinada cristalográficamente, pero era evidente a partir de las posiciones vacantes en el centro metálico, y a la luz de la espectroscopía de RMN en que la intensidad de la integral de los satélites debido al acoplamiento  $^{183}W\text{-}^1H(^{183}W, I = 1/2, 14.5 \text{ abund. nat.})$  era 14%, indicando grupos W-H terminales.

### Conclusiones

Los ligantes alcóxidos y los silóxidos que se relacionan con ellos, así como los ligantes arilóxidos, ya han sido utilizados con éxito en el desarrollo de la química organometálica de los elementos de transición de los grupos 4, 5 y 6. Con el tiempo es de esperar que este uso se incremente y se haga más sofisticado a medida que se vaya consiguiendo la estereoespecificidad de reacciones estequiométricas o catalíticas mediante el diseño y la elección de ligantes. Los alcóxidos y los ligantes dadores de oxígeno relacionados deberían igualmente hallar una extensa aplicación como ligantes auxiliares en el desarrollo de la química organometálica de los elementos del grupo principal, de los lantánidos y de los actínidos. A este respecto, es preciso recordar que los ligantes alcóxido quelatantes quirales ya gozan de una extensa aplicación en la modificación de la reactividad de los grupos Mg- y Zn-alquilo, así como proporcionando alta estereoselectividad con respecto a la transferencia de alquilo en reacciones orgánicas estequiométricas.<sup>36</sup>

### Agradecimientos

Agradezco a mis talentosos colaboradores citados en las referencias por sus esfuerzos incansables en el laboratorio, al Department of Energy, Office of Basic Science y a la Chemistry Division por el apoyo económico; a los organizadores del Symposium del V Congreso Iberoamericano de

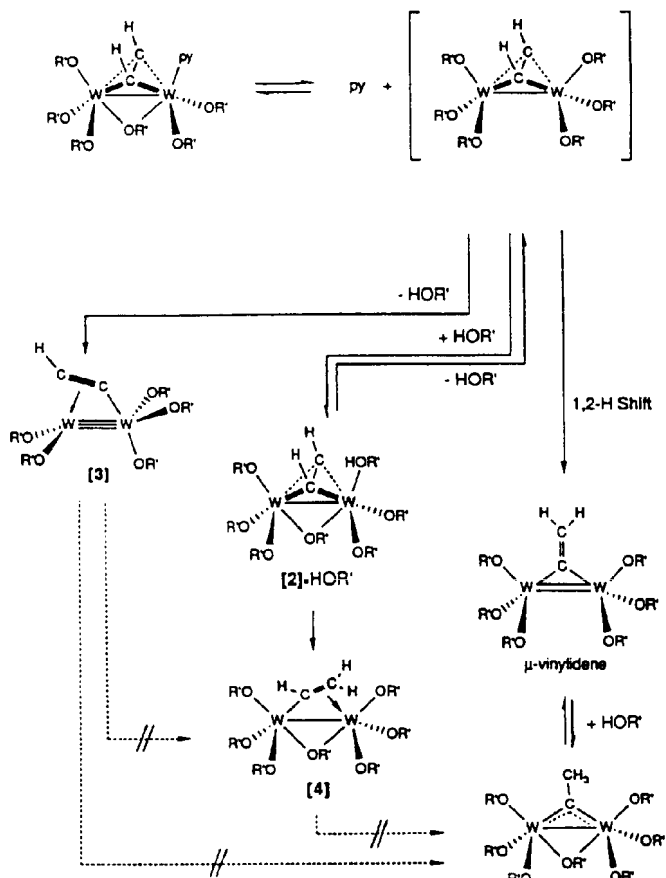


Figura 2.

Química Inorgánica y XII Congreso Mexicano de Química Inorgánica por darme la oportunidad de presentar este trabajo, y a Guillem Aromí por su tiempo y paciencia en la traducción de mi pobre inglés en un español fluido.

### Referencias

- Para una perspectiva cronológica véase:
  - J.P. Collman, L.S. Hegadus, J.R. Norton and R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, p. 8-14;
  - C. Elschenbroich and C. Saltzer, *Organometallics, A Concise Introduction*, 2nd ed., VCH Publishers, New York, 1992, p. 1-6.
- W.C. Zeise, *Ann. Phys.*, **1827**, 9, 932.
- J. Chatt and B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 705.
- (a) M. H. Chisholm, *ChemTracts Inorganic*, **1992**, 4, 273; (b) *Polyhedron Symposium-In-Print*, No. XY, *Polyhedron* **1995**, 14, abcd.

5. M.H. Chisholm, D.M. Hoffman and J.C. Huffman, *Organometallics*, **1985**, *4*, 986.
6. "Para moléculas neutras los ligantes CO puente absorben en el intervalo 1700 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ ": F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Interscience Publishers, New York, 1972, p. 693.
7. P.J. Blower, M.H. Chisholm, D.L. Clark and B.W. Eichhorn, *Organometallics*, **1986**, *5*, 2125.
8. M.H. Chisholm, *Polyhedron*, **1983**, *2*, 681.
9. M.H. Chisholm and J.A. Heppert, *Advances in Organometallic Chemistry*, **1986**, *26*, 97.
10. (a) M.H. Chisholm, and J.A. Klang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2324;  
(b) M.H. Chisholm, J.A. Klang and K. Folting, *Organometallics*, **1990**, *9*, 602, 607.
11. M.H. Chisholm, D.L. Clark and M.J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 574.
12. M.H. Chisholm, K. Folting, C.E. Hammond, M.J. Hampden-Smith and K.J. Moodley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5300.
13. M.H. Chisholm, K. Folting, V.J. Johnston and C.E. Hammond, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, *394*, 265.
14. M.H. Chisholm, C.E. Hammond, V.J. Johnston, W.E. Streib and J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7056.
15. M.H. Chisholm, D.L. Clark, M.J. Hampden-Smith and D.M. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **1989**, *28*, 432.
16. T. Gilbert, D. Lichtenberger and J. Pollard, *ACS Abstracts Inorganic*, Denver, CO, March 1993.
17. T.A. Budzichowski, M.H. Chisholm, D.B. Tiedtke, J.C. Huffman and W.E. Streib, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2318.
18. M.H. Chisholm and M.A. Lynn, resultados por publicar.
19. R.L. Miller, P.T. Wolczanski and A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 10422.
20. M.H. Chisholm, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, *24*, 79.
21. (a) B.C. Ankiyanec, P.E. Fanwick and I.P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4710;  
(b) J.S. Yu, B.C. Ankiyanec, M.T. Nguyen and I.P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1927.
22. R. Toreki, R.E. LePointe and P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7558.
23. (a) H. Fischer and H. Tropsch, *Brennstoff Chem.*, **1926**, *7*, 97;  
(b) C. Masters, *Adv. Organometal. Chem.*, **1979**, *17*, 61.
24. (a) M.H. Chisholm, J.C. Huffman and C.A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *208*, 222;  
(b) S.T. Chacon, M.H. Chisholm, K. Folting, M.J. Hampden-Smith and J.C. Huffman, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3122.
25. J.T. Barry, S.T. Chacon, M.H. Chisholm, J.C. Huffman and W.E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1974.
26. M.H. Chisholm, J.C. Huffman, E.A. Lucas and E.B. Lubkovsky, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3424.
27. J.T. Barry and M.H. Chisholm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, en prensa.
28. (a) S. Patai, ed., *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Wiley, New York, 1971;  
(b) El pKa citado para  ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiOH}$  es el publicado para  $\text{Et}_3\text{SiOH}$ : H. Arm, K. Hochstrasser and P.W. Schindler, *Chimica*, **1974**, *28*, 237.
29. M.H. Chisholm, F.A. Cotton, M.W. Extine and R.L. Kelley, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 116.
30. (a) M.H. Chisholm, C.M. Cook and W.E. Streib, *Inorganica Chimica Acta*, **1992**, *198-200*, 63;  
(b) *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2721.
31. (a) M.L. Listemann and R.R. Schrock, *Organometallics*, **1985**, *4*, 75;  
(b) R.R. Schrock, M.L. Listemann and L.G. Sturgeooff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4291.
32. M.H. Chisholm, K. Folting, D.M. Hoffman and J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6794.
33. M.H. Chisholm, C.M. Cook, J.C. Huffman and W.E. Streib, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 929.
34. M.H. Chisholm, D.M. Huffman and J.C. Huffman, resultados por publicar.
35. M.H. Chisholm, C.M. Cook, J.C. Huffman and W.E. Streib, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2677.
36. R. Noyori and M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, **1991**, *30*, 49.