

Iluros y bisiluros de carbono. Química de coordinación sobre átomos de carbono

Manuel Alcarazo

Resumen: En este artículo se introduce una visión alternativa a la naturaleza del enlace en los iluros que permite la extensión de la definición hasta el concepto de iluro de carbono. La química de estos compuestos, así como los intentos encaminados a sintetizar bisiluros de carbono y entender su naturaleza son examinados. El tipo especial de enlace en estos compuestos hace que deban ser interpretados como compuestos de coordinación en el que el átomo de carbono toma el papel de átomo central que interacciona con su esfera de ligandos vía interacciones dadoras yceptoras.

Palabras clave: Iluros, bisiluros, carbono(0), química de coordinación, carbenos.

Abstract: This article introduces an alternative view to ylide nature that allows the definition of carbon ylides. Their physical and chemical properties, as well as the attempts directed to the synthesis of carbon bisylides are also reviewed. The highly non canonical bonding situation in such compounds forces an interpretation as coordination compounds, in which carbon serves as a central atom that interacts with its ligand sphere via donor-acceptor bonds.

Keywords: Ylides, bisylides, carbon(0), coordination chemistry, carbenes.

Introducción

Según la definición de la IUPAC, un iluro es "un compuesto en el que una posición aniónica Y⁻ (normalmente un átomo de carbono, aunque puede ser un átomo de otro elemento) está directamente enlazada a un heteroátomo X⁺ (usualmente nitrógeno, fósforo o azufre) que posee una carga formal positiva."^[1] Dependiendo de la naturaleza del átomo X se habla de iluros de fósforo, azufre, nitrógeno, selenio... mientras que la presencia o ausencia de sustituyentes que estabilicen por efecto inductivo o mesomérico la carga negativa sobre Y⁻ clasifica los iluros en estabilizados o no estabilizados respectivamente. Quizá, de entre todos los iluros, los más conocidos y útiles desde un punto de vista sintético sean los de fósforo. Estos compuestos son los reactivos necesarios para llevar a cabo las olefinaciones de Wittig, uno de los métodos más efectivos para la síntesis de alquenos.

La preparación de los iluros de fósforo en particular, pero que es también aplicable a muchos otros iluros, conlleva un primer paso en el que las fosfinas son alquiladas para formar sales de fosonio. La desprotonación, en presencia de bases fuertes, de un átomo de carbono en posición α al átomo de fósforo, genera el iluro deseado (Esquema 1).

El HOMO de estos iluros, responsable de las propiedades como ligandos de estos compuestos, consiste básicamente en el orbital p_z del átomo de carbono ilídico con una pequeña contribución, cuya cuantificación depende de cada caso particular, de los orbitales σ*(P-R') (Figura 1).

Esta estructura electrónica hace a los iluros de fósforo excelentes ligandos y de hecho, la química de coordinación de estos compuestos es bastante rica.



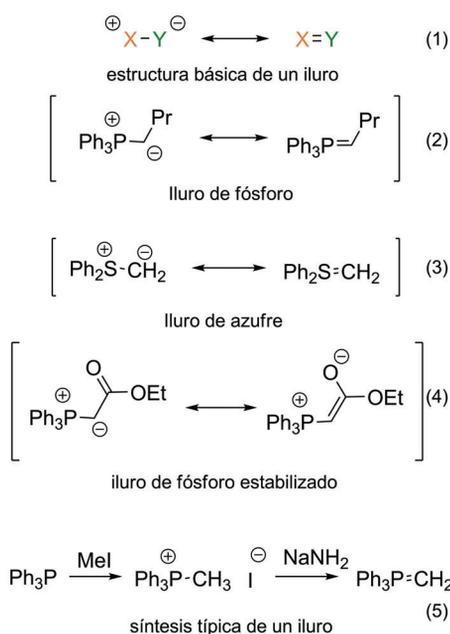
M. Alcarazo

Max Planck Institut für Kohlenforschung
Kaiser Wilhelm Platz 1

45470 Mülheim an der Ruhr, Alemania

C-e: alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de

Recibido: 21/04/2009. Aceptado: 10/06/2009.



Esquema 1. Estructura, síntesis y ejemplos de iluros típicos

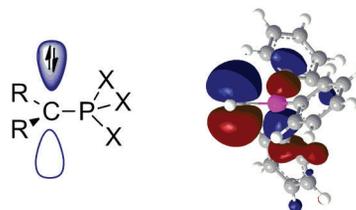


Figura 1. Representación esquemática del orbital HOMO de un iluro de fósforo general (izquierda) y de Ph₃P=CH₂ (derecha).

Aproximación alternativa al concepto de iluro

Hasta este momento se ha introducido, desde un punto de vista clásico, el concepto de iluro, su síntesis y propiedades como ligando. Sin embargo, un iluro se puede también definir, al menos desde un punto de vista formal, como *el aducto entre un carbeno en estado singlete y una base de Lewis L*. Un carbeno singlete posee un orbital ocupado por un par de electrones sin compartir y un orbital vacío. Por tanto presenta un carácter ácido-base ambivalente. Por reacción con

una base de Lewis se forma el aducto L-CR₂ cancelándose mutuamente la basicidad de L y la acidez del carbeno (Figura 2). Sin embargo, puesto que el par de electrones sin compartir originario del carbeno no ha sido utilizado y continúa disponible, los aductos L-CR₂, que no son otra cosa que iluros, son compuestos fuertemente básicos que reaccionan, como ya se ha comentado, con ácidos de Lewis, por ejemplo metales, para formar los correspondientes complejos metálicos.

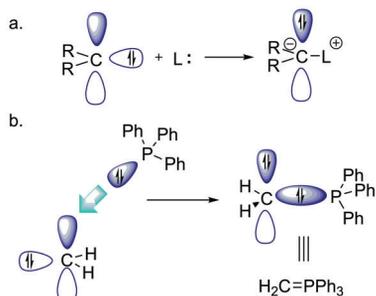


Figura 2. a) Síntesis formal de un iluro por reacción entre un carbeno en estado singlete y una base de Lewis; b) aplicación al caso particular de un iluro de fósforo.

Dependiendo de la naturaleza de la base de Lewis utilizada, se obtendrán iluros de fósforo si L es una fosfina, de azufre si L es un tioéter, etc. Cabe destacar ahora que al admitir, al menos formalmente, esta definición de iluro, se acepta implícitamente que *un iluro no es más que un complejo de coordinación en el que el átomo de carbono central hace las veces de un metal al que L se coordina*.

Iluros de carbono

Una consecuencia lógica de esta forma de entender un iluro es que la utilización formal de un carbeno N-heterocíclico como ligando L, en vez de una fosfina, genera *iluros de carbono*. El primero de estos iluros **1** fue sintetizado por Kuhn y colaboradores hace casi veinte años^[2] y no ha sido hasta muy recientemente cuando la estructura básica **2** ha sido aislada y caracterizada como un sólido térmicamente inestable y extremadamente sensible al aire (Figura 3).^[3] Estos iluros, al igual que los de fósforo, reaccionan con ácidos de Lewis como SnPh₂Cl₂, BF₃ o AuCl para formar los correspondientes aductos (Figura 4).^[4]

Otros datos físicos que apoyan una estructura de tipo iluro para estos compuestos son los desplazamientos químicos de los protones del metileno exocíclico en **1** y **2** que aparecen a

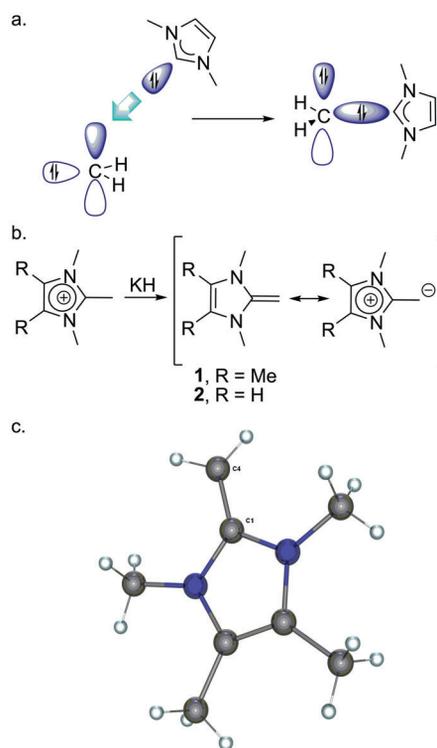


Figura 3. a) Síntesis formal de un iluro de carbono por reacción de un carbeno N-heterocíclico con un segundo carbeno; b) Preparación de iluros de carbono por desprotonación de sales de imidazolio sustituidas en posición 2; c) Diagrama ORTEP de la estructura de rayos X de **1**.

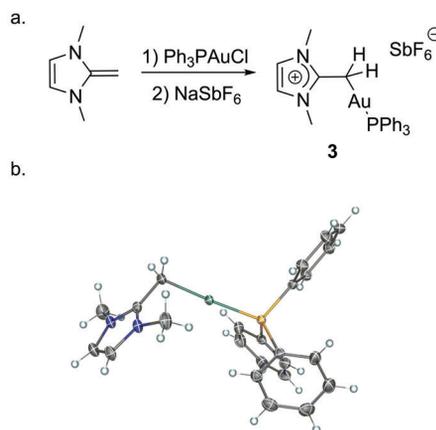


Figura 4. Formación del complejo de Au **3** por reacción del iluro **2** con [Ph₃PAu]⁺; b) Diagrama ORTEP de la estructura de rayos X de **3**.

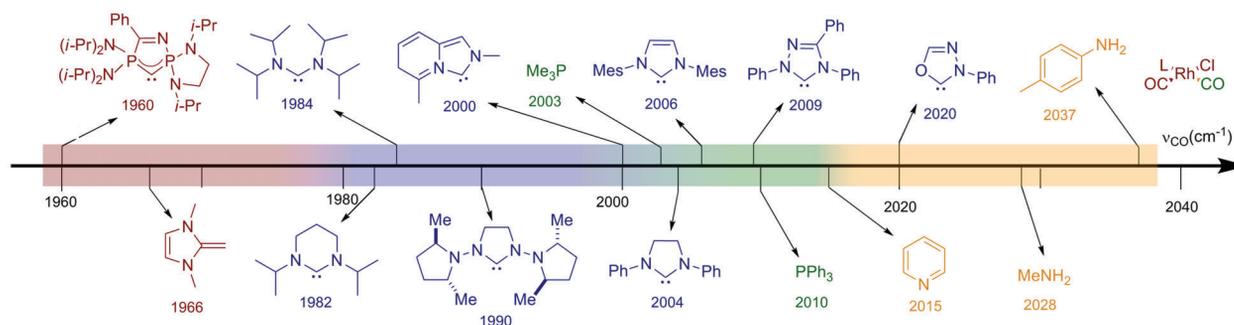
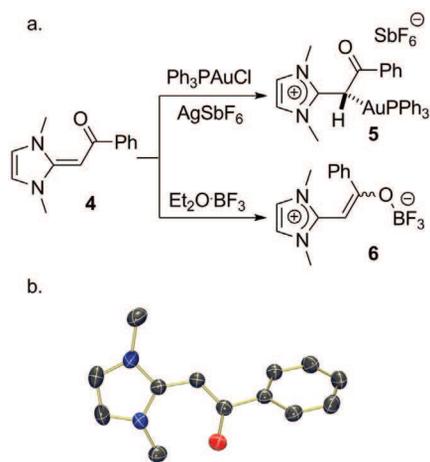


Figura 5. Gráfico comparativo de la capacidad donadora de diferentes tipos de ligandos evaluada a partir de la $\nu_{asim}(CO)$ de complejos de tipo RhCl(CO)₂L.

valores cercanos a las 2 ppm, y la distancia C(1)-C(4) en **2** [1.357(3) Å] que muestra el acortamiento característico de los enlaces ilídicos simples por interacción electrostática como ocurre en el caso de los iluros de fósforo.^[5]

La capacidad dadora de **2** fue evaluada a partir del estudio de las frecuencias de vibración simétrica y asimétrica en el IR de los ligandos CO en el compuesto $\text{RhCl}(\text{CO})_2 \cdot \mathbf{2}$ [2040, 1966 cm^{-1}] y comparada con las de otros ligandos típicos.^[6] De acuerdo con esta escala, que se muestra en la figura 5, estos iluros sobrepasan a los carbenos N-heterocíclicos típicos en capacidad dadora. Este dato es interesante ya que estos carbenos se utilizan comúnmente siempre que ligandos excepcionalmente ricos en electrones son necesarios para llevar a cabo una transformación catalítica determinada.^[7]



Esquema 2. a) Reactividad del iluro de carbono estabilizado **4** frente a ácidos de Lewis de distinta naturaleza; b) Diagrama ORTEP de la estructura de rayos X de **4**.

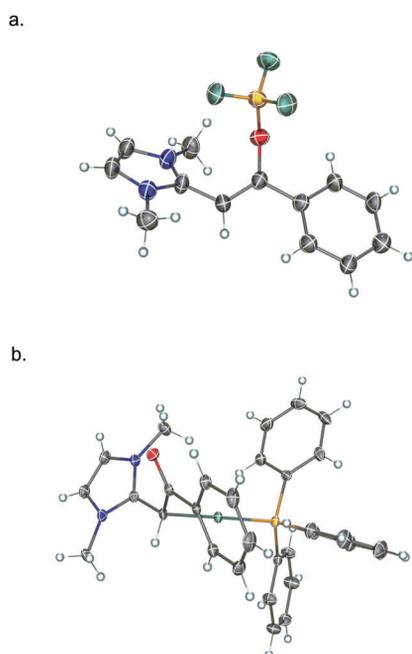


Figura 6. a) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **6**; b) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **5**.

De la misma forma que la introducción de un grupo electrón atractor estabiliza a los iluros de fósforo, una cetona hace lo mismo con un iluro de carbono de forma que **4** tolera la presencia de aire y es térmicamente estable. La reactividad de

este compuesto frente a ácidos de Lewis depende ahora fuertemente de la naturaleza de dicho ácido (Esquema 2). Si son blandos como los derivados de Au(I), se coordinarán al iluro a través del átomo de carbono, mientras que si son duros como BF_3 lo harán a través del átomo de oxígeno (Figura 6).^[8]

Por último cabe destacar que esta reactividad de tipo iluro se obtiene también usando como grupo estabilizador de la carga positiva otros fragmentos carbénicos distintos del imidazol-2-ilideno, como son los piridin-2-ilidenos, oxazol-2-ilidenos o dialquilamino carbenos entre otros.^[9]

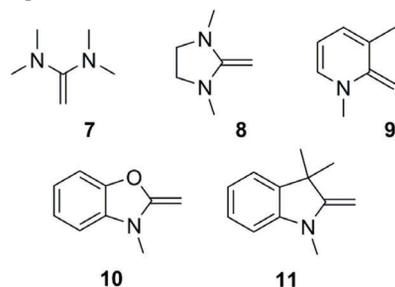


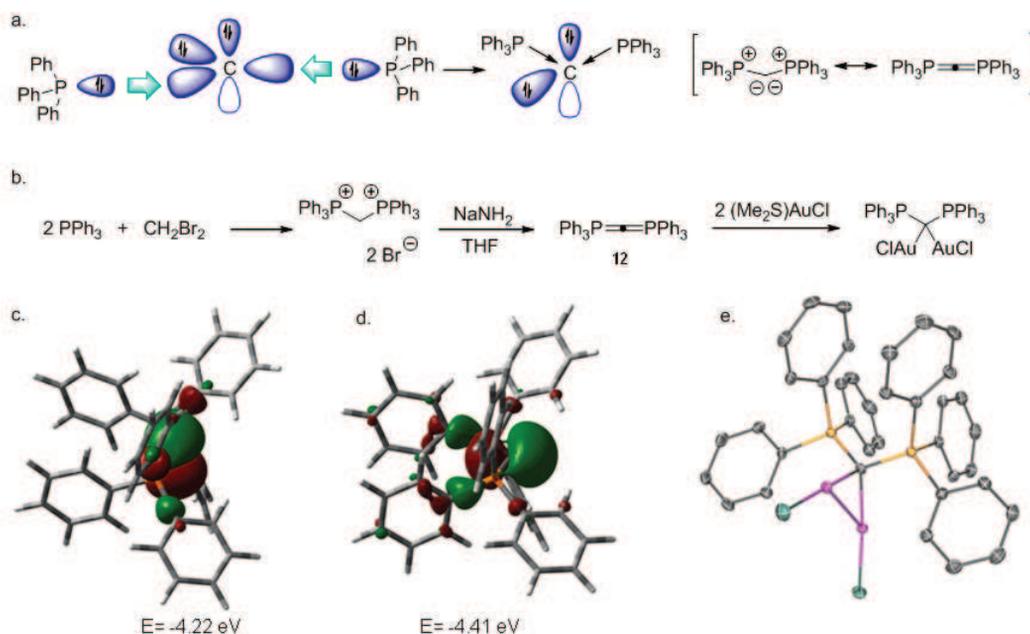
Figura 7. Otros alquenos ricos en densidad electrónica con reactividad de tipo iluro.

Bisiluros de carbono

Los iluros no estabilizados de fósforo, como los de carbono, son compuestos estables aunque bastante sensibles. A primera vista puede parecer que los bisiluros en los que ambas funciones ilídicas se localizan sobre el mismo átomo de carbono deben ser compuestos aún más escurridizos, ya que la doble funcionalidad de tipo iluro obliga al átomo de carbono central a mantener sus cuatro electrones de valencia en forma de dos pares no compartidos. Sin embargo, recientes estudios teóricos sugieren que esta extraña forma de enlace puede originar compuestos estables, de hecho, algunos de ellos son conocidos desde hace décadas aunque la naturaleza de su enlace no ha sido comprendida en toda su extensión.

Si se observan estos compuestos desde la misma perspectiva que anteriormente se aplicó a los iluros, los carbodifosforanos **12** se pueden considerar como dos ligandos fosfina que se coordinan a un átomo de carbono central formalmente cervalente y, debido a ello, con dos pares de electrones disponibles para ser donados (Esquema 3). Uno de estos pares reside en un orbital de simetría σ (HOMO-1) mientras que el otro par se encuentra en un orbital de tipo π (HOMO). Este análisis, corroborado por estudios teóricos de alto nivel, es consistente con el hecho de que los carbodifosforanos son compuestos con geometría angular^[12] y se pueden protonar o incluso metalar dos veces en el átomo de carbono central dando compuestos *gem*-dimetalados.^[13]

Parece por tanto lógico intentar la síntesis de carbodicarbenos, compuestos que pueden ser interpretados como bisiluros de carbono o átomos de carbono (0) estabilizados por dos ligandos de tipo carbeno. Tres compuestos de este tipo han sido sintetizados hasta la fecha **13–15**^[14] aunque la naturaleza de bisiluro del último de ellos es aún discutida por la deslocalización del par de electrones de simetría π del posible átomo de carbono (0) en la nube π del anillo de pirazol (Figura 8).^[15]



Esquema 3. a) Síntesis formal de carbodifosforanos por reacción formal de dos fosfinas con un átomo de C(0); b) Síntesis y reactividad de un carborano frente a AuCl; c) Diagrama del orbital HOMO de **12**; d) Diagrama del orbital HOMO-1 de **12**; e) Diagrama ORTEP de la estructura del complejo $12 \cdot 2\text{AuCl}$.

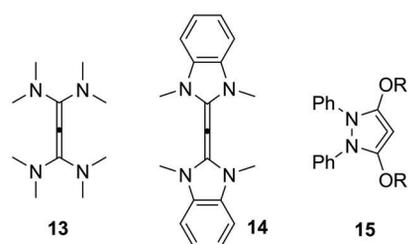
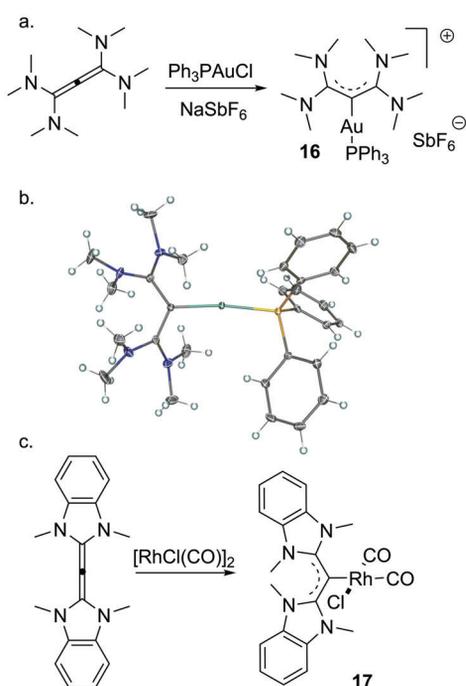


Figura 8. Carbodicarbenos sintetizados hasta la fecha.



Esquema 4. a) Síntesis de **16**; b) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **16**; c) Monometalación con $\text{RhCl}(\text{CO})_2$ de **14**.

Complejos metálicos derivados de la monometalación de **13** y **14** han sido aislados por los grupos de Fürstner^[3] y Bertrand^[14b] respectivamente (Esquema 4). Sin embargo, y a pesar de los múltiples intentos, estos compuestos no han podido ser dimetalados. Este hecho no debe considerarse como algo anecdótico o carente de importancia, ya que la *gem* dimetalación es la prueba experimental concluyente que demuestra la existencia de dos pares de electrones sin compartir sobre el átomo de carbono en estado de oxidación 0. La confirmación experimental de este hecho en los compuestos **13** y **14**, quizá utilizando otros metales, está aún por llegar.

En un intento de entender cuál es la naturaleza exacta y las propiedades necesarias que un ligando coordinado al átomo de carbono central ha de poseer para ser capaz de estabilizar átomos de carbono en estado de oxidación 0, Fürstner y colaboradores estudiaron la química de coordinación de compuestos de tipo $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{L}$, siendo L ligandos típicos donadores de un par de electrones como CO, PhNC y carbenos (Figura 9).^[16]

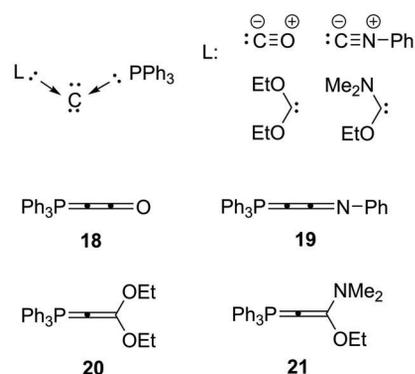


Figura 9. Estructura de los compuestos analizados para estudiar el posible estado de oxidación 0 de su átomo de carbono central.

Como ácido de Lewis para intentar la dimetalación utilizar el fragmento metálico AuCl ya que es neutro, y forma complejos con geometría lineal, lo que reduce los efectos estéricos desestabilizantes de los ligandos sobre el átomo de Au a la mínima expresión.

Los compuestos **18**^[17] y **19**^[18] pudieron ser monometalados con buenos rendimientos, pero **18**•AuCl y **19**•AuCl resultaron ser inertes hacia una segunda metalación. Los ligandos CO y PhNC no sólo donan un par de electrones al carbono central, sino que también aportan orbitales vacíos (los orbitales π^* de los ligandos CO y PhNC), que poseen la misma simetría que el orbital π lleno sobre el átomo de carbono central, permitiendo la interacción de este último con los primeros y estabilizando por tanto el par de electrones π hasta un punto que lo hace inutilizable para una posterior coordinación a un ácido de Lewis como el AuCl. Esta explicación de la situación de enlace en estas moléculas, corroborada por cálculos teóricos rigurosos,^[16] implica que el átomo de carbono central en los compuestos **18** y **19** acepta densidad electrónica σ de su ligando CO o PhNC, a los que también retrozona densidad electrónica π . Es interesante resaltar que los conceptos de donación y retrodonación, usados normalmente para explicar el enlace en complejos de coordinación, se vuelven ahora indispensables para explicar el enlace entorno a un átomo de carbono que se comporta como un metal (Figura 10).

Los mismos autores estudiaron también la reactividad de **20** y **21** que contienen un dioxo- y un oxoamino-carbonylo respectivamente como ligandos sobre el carbono central. Al igual que los carbodifosforanos, **20** pudo ser mono y bis metalado (Esquema 5) revelando claramente el estado de oxidación 0 del átomo de carbono central. Puesto que dentro de los carbonos estabilizados por dos heteroátomos los dioxocarbonos son los peores donadores σ y los mejores aceptores π debido a la electronegatividad de los átomos de oxígeno, el hecho de que el carbono central de **20** apenas deslocalice densidad electrónica sobre el sistema π del dioxocarbonylo (Esquema 5d) hace pensar que, en principio, cualquier carbono enlazado a dos heteroátomos también será capaz de estabilizar átomos de carbono 0.

Sin embargo, la dimetalación de **21** no fue posible en las mismas condiciones en las que la de **20** ocurre. Este resultado

es sorprendente ya que a primera vista un oxoamino carbonylo debe ser peor aceptor π que un dioxocarbonylo y por tanto más apropiado para evitar la deslocalización del par de electrones π del carbono central.

El análisis de la estructura optimizada de **21** es en este caso revelador. Mientras que los dos grupos alcoxi de un dioxocarbonylo pueden permanecer en el mismo plano permitiendo un perfecto solapamiento de los orbitales p llenos de los oxígenos con el orbital p vacío del carbono carbénico, en **21** el impedimento estérico entre uno de los metilos del grupo dialquilamino y el metileno del grupo etoxi impiden parcialmente esta interacción (Figura 11). Como resultado, el orbital π de enlace del fragmento carbénico se desestabiliza y, lo que es más importante, el π^* baja en energía, permitiendo ahora de forma mucho más eficiente que el átomo de carbono central deslocalice densidad electrónica en él con lo que pierde su carácter de carbono(0) (Figura 12).

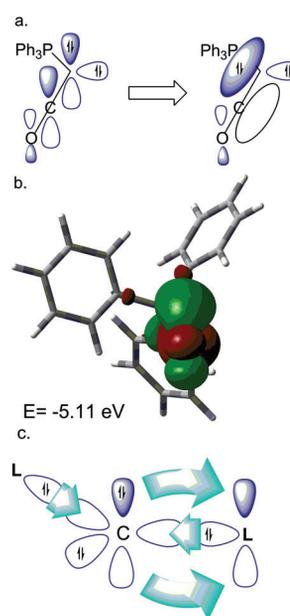
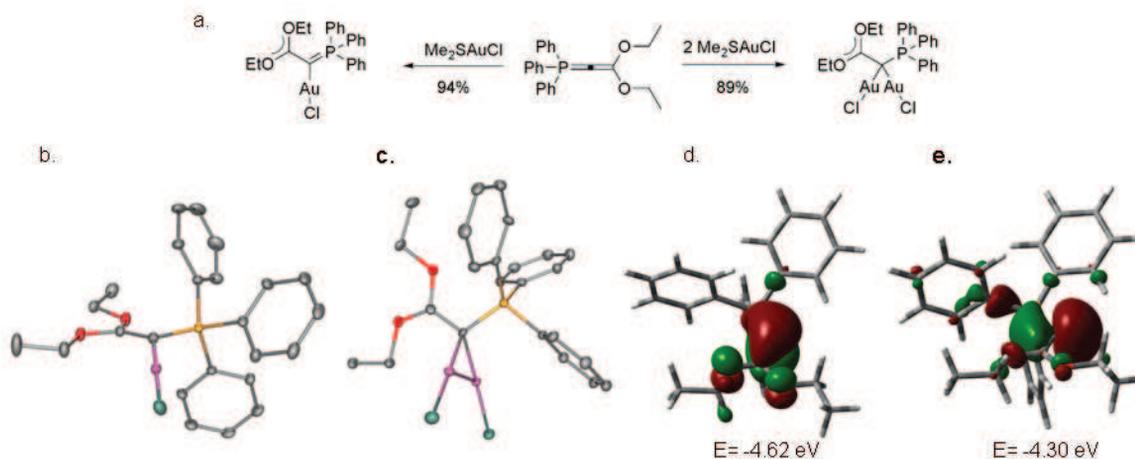


Figura 10. a) Estabilización del sistema π del átomo de carbono central por interacción con el orbital π^* del ligando CO en **18**; b) Orbital molecular HOMO-1 de **18**, compárese la deslocalización electrónica π con el caso de carbodifosforanos (esquema 4c); c) situación del enlace del átomo de carbono central en los compuestos **18** y **19**.



Esquema 5. a) Síntesis de **20**•AuCl y **20**•(AuCl)₂; b) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **20**•AuCl; c) Diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de **20**•(AuCl)₂; d) Orbital molecular HOMO-1 de **20**; e) Orbital molecular HOMO de **20**.

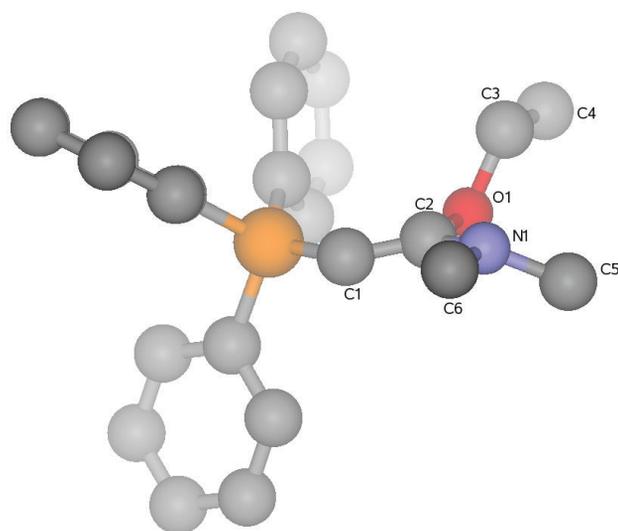


Figura 11. Optimización de la estructura de **21** (BP86(RI)/def2-TZVP).

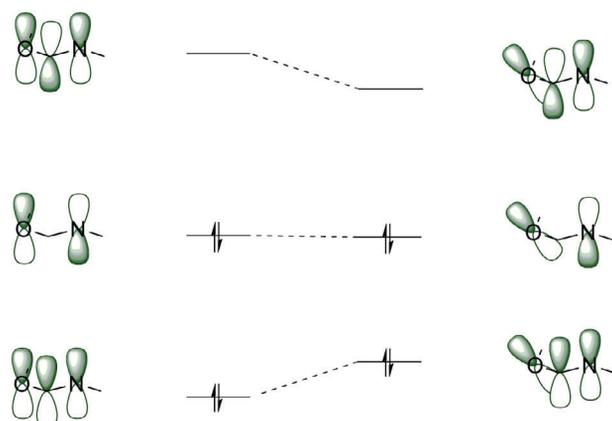


Figura 12. Efecto sobre los orbitales del sistema π de un carbeno al impedir la planaridad de éste.

Conclusiones

La estructura y reactividad de los iluros y los bisiluros ha sido explicada en términos de donación σ y retrodonación π entre un átomo de carbono central y sus sustituyentes de la misma forma que se racionaliza la interacción entre un metal y sus ligandos en complejos de coordinación. Esta interpretación del enlace en estos compuestos se muestra aún más convincente considerando el concepto de analogía isolobular. Un átomo de carbono (0) de estructura L_2C como los estudiados es isolobular a $[Fe(CO)_4]^{-2}$ o $[W(CO)_4]^{-2}$, aniones ambos con gran tendencia a la diauración.^[19] Normalmente se utiliza la analogía isolobular para intentar entender de forma sencilla el enlace en complejos de coordinación de estructura compleja, sin embargo en este caso nos puede llevar a comprender el comportamiento particular del átomo de carbono en los compuestos estudiados (Figura 13).

Por último, este concepto de coordinación sobre un átomo de carbono puede ser extendido a otros compuestos. Por ejemplo, un carbeno N-heterocíclico puede ser interpretado como una 1,2-bisimina coordinada a un átomo de carbono(0). Es evidente que el átomo de carbono carbénico del carbeno N-heterocíclico no muestra ninguna tendencia a la dimetalación porque el par de electrones de su orbital p_z se encuentra involucrado en la aromaticidad del anillo de imidazol. Sin

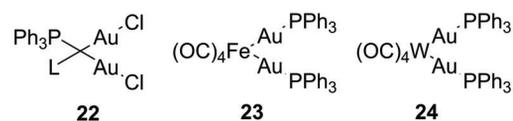


Figura 13. Relación isolobular entre complejos *gem* diaurados de carbonio(0) y carbonilos metálicos.

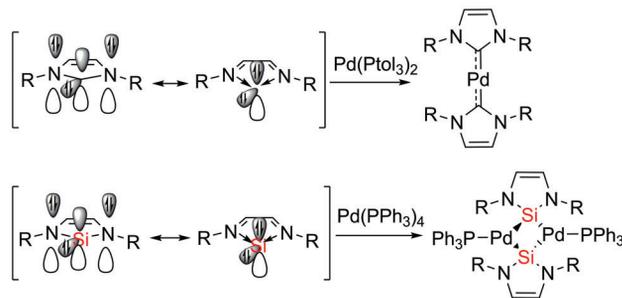


Figura 14. El átomo de silicio en los sililenos N-Heterocíclicos posee, al menos parcialmente, carácter de silicio (0).

embargo, si sustituyéramos formalmente el carbono por un átomo de silicio, se reduce la aromaticidad del anillo debido a un solapamiento orbital menos eficiente y el carácter de silicio (0) emerge permitiendo la *gem* dimetalación (Figura 14).^[20]

Agradecimientos

Quisiera expresar mi gratitud al Prof. Alois Fürstner por su constante motivación y ayuda y al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca postdoctoral que me permitió trabajar en este tema. De la misma forma quisiera agradecer a la Max Planck Gesellschaft y en particular al Max Planck Institut für Kohlenforschung por la financiación de los proyectos actuales. Por último quisiera agradecer a todos los miembros del grupo de investigación de la Prof. Rosario Fernández y el Dr. José M. Lassaletta su continuo apoyo.

Bibliografía

- [1] Libro de oro de la IUPAC, <http://goldbook.iupac.org/Y06728.html>
- [2] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1136–1137.
- [3] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210–3214.
- [4] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 1267–1278.
- [5] H. midbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Kruger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341–352.
- [6] Para la comparación de las diferentes escalas utilizadas para evaluar la capacidad donadora de distintos ligandos, así como para una recopilación de los datos existentes, ver : A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12676–12677 y su información complementaria.
- [7] a) A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91; c) W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; d) F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1348–2352; e) "*N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*": *Topics in Organometallic Chemistry. Vol 21* (Ed. F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**.

- [8] Ejemplos de iluros de fósforo estabilizados coordinados a átomos de Au se encuentran en: a) J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, P. G. Jones, B. Ahrens, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4938–4944; b) J. Vicente, M. T. Chicote, J. A. Cayuelas, J. Fernandez-Baeza, P. G. Jones, G. M. Scheldrick, P. Espinet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1163–1168; c) J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2579–2583.
- [9] a) U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2053–2064; b) H. Weingarten, W. A. White, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2874–2875; c) N. Gamon, C. Reichart, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1746–1754.
- [10] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289.
- [11] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391–402.
- [12] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 502–503.
- [13] J. Vicente, A. Singhal, P. G. Jones, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5887–5900.
- [14] a) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 566–567; b) A. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206–3209; c) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5411–5414.
- [15] a) M. Christl, B. Engels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1538–1539; b) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1540–1542.
- [16] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 295–301.
- [17] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 274–277.
- [18] H. J. Bestmann, M. Hotz, M. Witschel, D. Roht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2151–2153.
- [19] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. Sanders, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C29–C32; b) J. A. Gladysz, W. A. Tam, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2279–2280.
- [20] a) A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641–6649; b) A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2001**, 2372–2373.

