

Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete: una nueva y excepcional familia de ligandos

Salvador Conejero

Resumen: Aunque durante muchos años los carbenos se han considerado como especies muy reactivas, difíciles de aislar, tras muchos esfuerzos, la síntesis de carbenos estables se ha convertido en una realidad. Su excepcional comportamiento como ligandos en complejos de los metales de transición ha propiciado la síntesis de numerosos carbenos estables (o persistentes) con estructuras muy variadas y con propiedades electrónicas y estéricas muy características que serán objeto de esta revisión.

Palabras clave: Carbenos acíclicos, carbenos *N*-heterocíclicos, carbenos estables, carbenos singlete.

Abstract: Carbenes have been considered as highly reactive species, difficult to isolate, for a long time. The successful synthesis of stable carbenes and their extraordinary behaviour as ligands for the transition metals have brought about to the synthesis of several stable (or at least persistent) carbenes with different structural and electronic motifs that will be revised here.

Keywords: Acyclic carbenes, *N*-heterocyclic carbenes, stable carbenes, persistent carbenes, singlet carbenes.

1. Introducción

Los carbenos son especies neutras divalentes en las que el átomo de carbono tiene sólo seis electrones en su capa de valencia. La geometría de un carbeno puede ser lineal (**I**) o angular (**II-V**) (Figura 1). En la primera el carbeno posee una hibridación *sp* con dos orbitales *p* degenerados en energía, mientras que en la segunda el átomo de carbono carbénico adopta una hibridación *sp*² que hace que estos dos orbitales, ahora denominados *p*_π y σ , dejen de estar degenerados. El orbital σ adquiere un mayor carácter *s* y se estabiliza, mientras que el *p*_π se mantiene inalterado. La mayor parte de los carbenos tienen una estructura angular y su multiplicidad de espín dependerá de la diferencia energética entre el estado singlete y el triplete, que a su vez vendrá determinada por los factores electrónicos y estéricos de los sustituyentes del carbeno.

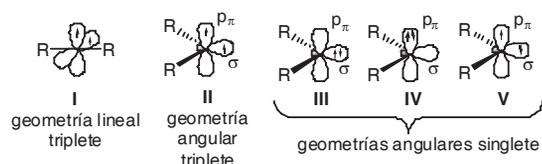


Figura 1. Carbenos de estructura lineal y angular.

Sin analizar los aspectos estructurales y electrónicos que determinan su estabilidad,^[1] estas especies han sido consideradas a lo largo de los años como transitorias y, por este motivo, durante la década de los años 50 algunos grupos de investigación concentraron sus esfuerzos en su síntesis y estabilización a fin de poder comprender su reactividad y estructura. Por desgracia y pese a que la idea original de estabilizar a los carbenos mediante heteroátomos era correcta, las dificultades experimentales no permitieron alcanzar este objeti-



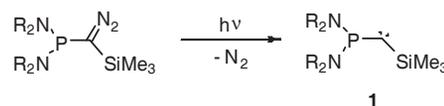
S. Conejero

Instituto de Investigaciones Químicas
Universidad de Sevilla-CSIC
C/ Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España
C-e: sconejero@iiq.csic.es
Recibido: 05/09/2008. Aceptado: 16/10/2008.

vo.^[2] A finales de los años 1980 y principios de 1990 dos importantes descubrimientos marcaron el comienzo de un área de la química cuya expansión continúa en la actualidad. El primero y más controvertido fue la obtención accidental por el grupo de Bertrand de un carbeno estabilizado por un grupo fosfano y otro trimetilsililo.^[3] El objetivo inicial no era la obtención de un carbeno, sino la formación de un enlace múltiple P-C.^[4] Aunque inicialmente Bertrand no reconoció su naturaleza carbénica, en un artículo publicado en 1989 se refirió por vez primera a esta especie como un carbeno estable.^[5] El segundo descubrimiento, y sin lugar a dudas el que más impacto ha tenido en la comunidad científica, fue la síntesis por el grupo de Arduengo del primer carbeno *N*-heterocíclico estable.^[6] A pesar de que los carbenos sustituidos con grupos amino eran bien conocidos en Química Organometálica,^[7] la síntesis de los carbenos libres y sus propiedades como ligandos han estimulado su uso, en especial como alternativa a las fosfanos terciarios. Desde aquellos primeros momentos hasta el presente, se ha alcanzado un nivel extraordinario en la comprensión de su estabilidad, y en la de los factores electrónicos y estéricos que determinan sus propiedades. En los siguientes apartados se expondrán las diferentes clases de carbenos estables singlete de estructura **III** conocidos en la actualidad, y las diferencias estructurales y electrónicas de algunos de ellos.

2. Carbenos acíclicos

El primer carbeno acíclico, **1**, sintetizado por Bertrand mediante la fotólisis de un diazo-derivado (Esquema 1),^[3] corroboró las ideas originales de Wanzlick que predecían que la estabilidad de un carbeno se vería incrementada si se utilizaban grupos dadores π y aceptores σ como sustituyentes del átomo de carbono carbénico.^[8]



Esquema 1. Síntesis del primer carbeno acíclico estable **1**.

El efecto producido por esta clase de sustituyentes se ve reflejado en una disminución de la electrofilia del carbeno y por tanto de su reactividad. El compuesto **1** es un líquido aceitoso, que puede incluso destilarse, y que presenta una reactividad similar a la de los carbenos de existencia fugaz.

Aunque no se pudo confirmar su estructura por difracción de rayos X, unos años más tarde se obtuvieron cristales adecuados para el estudio cristalográfico de un derivado de estructura análoga.^[9] En años sucesivos surgieron diversos trabajos relacionados con la preparación de los fosfano-carbenos **2**^[10a] y **3a,b**^[10a,b] (véase la Figura 2) en los que se demostró que la estabilización del carbeno se podía conseguir con un único heteroátomo, siguiendo la predicción de Pauling que expresaba que los sustituyentes con propiedades electrónicas opuestas podrían estabilizar carbenos preservando la electroneutralidad en el centro carbénico.^[11] En todos los casos el grupo fosfano se comporta como dador π y σ débil, y en los carbenos **3a** y **3b** los sustituyentes del grupo arilo determinan su estabilidad. Así, mientras el derivado **3a** es perfectamente estable a temperatura ambiente, la especie **3b** que contiene un grupo arilo potencialmente dador π se descompone a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ en unas pocas horas.^[10b]

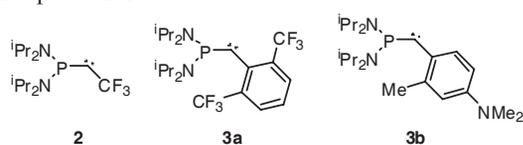


Figura 2. Diferentes fosfino-carbenos estables.

Por otro lado, en la segunda mitad de la década de los años 1990, Alder llevó a cabo una serie de estudios encaminados hacia la obtención de diamino-carbenos que concluyeron con la síntesis del carbeno **4** (Figura 3),^[12] uno de los más básicos conocidos hasta la fecha,^[13] y de los aminoalcoxi- y amino-tio-carbenos de estructura **A**.^[14]



Figura 3. Amino-carbenos acíclicos estables.

Es interesante destacar la superioridad de los grupos amino en la estabilización de los carbenos, en comparación con los grupos alcóxico, como consecuencia de la mejor capacidad dadora π de los primeros. A efectos comparativos, mientras que el derivado MeO-C-OMe sólo se ha podido caracterizar en matrices a bajas temperaturas,^[15] su homólogo Me₂N-C-NMe₂ es estable en disolución durante algunos días.^[16] La obtención del carbeno **5**, que contiene un grupo amino y otro fosfano, ha permitido establecer cuál de estos dos sustituyentes estabiliza en mayor medida el centro carbénico (Figura 4).^[17] En la estructura de **5**, obtenida mediante difracción de rayos X, se observa claramente que el grupo amino interacciona fuertemente con el carbeno, mientras que el fosfano actúa prácticamente como un espectador.

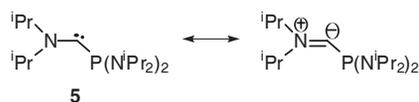


Figura 4. Carbeno acíclico sustituido con grupos amino y fosfano y contribución resonante más importante.

Esta superioridad de los grupos amino en la estabilización de carbenos unida al hecho de que un único heteroátomo puede ser suficiente para aislar estas especies, como ocurre con los derivados **2** y **3**, concluyó con la síntesis del carbeno

6 que contiene un único sustituyente electrónicamente activo (Figura 5),^[18] mientras que el grupo 2,6-bis(trifluorometil)fenilo actúa como espectador (al contrario de lo que ocurre con el derivado **3a** en el que existe una interacción del par de electrones libre del carbeno con el grupo 2,6-(CF₃)₂C₆H₃). Más recientemente se ha preparado un derivado perfectamente estable (**7**, Figura 5) que contiene sólo un grupo alquilo, además del grupo amino.^[19] La basicidad del carbeno **7** es muy similar a la de los carbenos N-heterocíclicos y a la del derivado **4**, aunque su reactividad es muy diferente puesto que, a diferencia de otros amino-carbenos, **7** experimenta reacciones de ciclopropanación con olefinas, un comportamiento más propio de los carbenos transitorios que tiene su origen en una diferencia energética entre el estado triplete y el singlete de 26,7 Kcal/mol, considerablemente más pequeña que la de los N-heterocíclicos (~ 85 Kcal/mol) y la de los diamino-carbenos (~ 58 Kcal/mol).

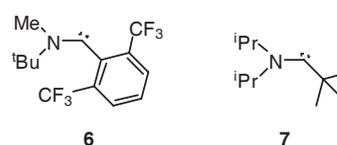
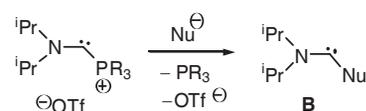


Figura 5. Primeros carbenos acíclicos sustituidos con grupos arilo y alquilo, **6** y **7**.

La síntesis de carbenos con grupos espectadores, que no parecen ejercer una función específica, abrió la posibilidad de utilizar los carbenos como simples grupos funcionales, en particular en reacciones de sustitución. Recientemente se han sintetizado diversos carbenos sustituidos con grupos fosfano que actúan como nucleófilos en reacciones S_N2 para generar un carbeno, estable o no, de estructura **B** (Esquema 2).^[20]

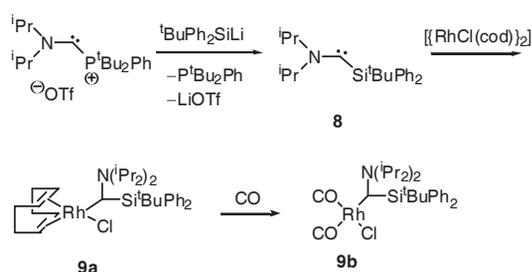


Esquema 2. Reacción de sustitución sobre un centro carbénico.

Esta metodología puede tener ciertas ventajas con respecto a la obtención tradicional de los carbenos. Por ejemplo, la síntesis de carbenos sustituidos con grupos amino y sililo no es trivial puesto que los procedimientos habituales para su obtención, como la desprotonación de las correspondientes sales de amidinio o la fotólisis de sus diazo-derivados, no pueden aplicarse cuando estos precursores son desconocidos o inestables. La reacción de sustitución sobre un centro carbénico se ha aplicado con éxito en este caso para la obtención del carbeno **8** como se representa en el Esquema 3.^[21] La estructura del carbeno **8** no se ha podido determinar mediante estudios de difracción de rayos X. No obstante, **8** reacciona con [{RhCl(cod)}₂] para formar el complejo **9a**, que por tratamiento con monóxido de carbono origina el derivado **9b**. La medida de la frecuencia de vibración de tensión del enlace C-O da una estimación de la basicidad del ligando carbeno,^[13] que se encuentra a medio camino entre la del carbeno **4** y la de los N-heterocíclicos.

A pesar de que los carbenos acíclicos sustituidos con grupos amino son por lo general más básicos que los N-heterocíclicos (NHC), la dificultad de su síntesis consecuencia de

Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete.



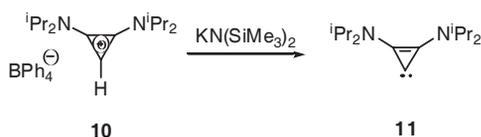
Esquema 3. Obtención de un amino-carbeno estabilizado por un grupo sililo por reacción de sustitución y formación de complejos de rodio.

su mayor inestabilidad, en comparación con los NHC y su menor capacidad de coordinación a centros metálicos han limitado sus aplicaciones.^[22] Por su parte, los fosfano-carbenos adoptan ángulos P-C_{carbeno}-sustituyente relativamente grandes, mayores incluso que los amino-carbenos acíclicos, lo que dificulta su coordinación a centros metálicos.^[23] Por esta razón la mayor parte de los estudios actuales se centran en las versiones cíclicas de los carbenos, con sustanciales modificaciones en su estructura que serán discutidas en los siguientes apartados.

3. Carbenos Cíclicos

3.1 Carbenos derivados de anillos de 3 miembros

El ciclopropenilideno es el carbeno cíclico más pequeño que se puede formar y su existencia en el espacio interestelar se conoce desde hace más de veinte años.^[24] En la década de los años 1970, Yoshida y Weiss intentaron preparar de forma independiente el bis(diisopropilamino)ciclopropilideno libre **11** (Esquema 4) mediante la desprotonación del ciclopropenio precursor **10**,^[25] pero tan solo pudieron aislar un aducto de litio, estable a temperaturas bajas, que más adelante fue caracterizado cristalográficamente.^[26] El carbeno **11** puede obtenerse en su forma libre por desprotonación del ciclopropenio **10** con bis(trimetilsilil) amida de potasio (véase el Esquema 4), y es perfectamente estable en disolución y en el estado sólido.^[27] Su estabilidad es en parte consecuencia de la considerable diferencia energética que existe entre los estados singlete y triplete (~ 59 Kcal/mol),^[28] que evita su posible dimerización. El comportamiento como ligando del carbeno **11** ha sido estudiado en complejos de Pd y Rh,^[29a] y su versión quirral en complejos de plata.^[29b]

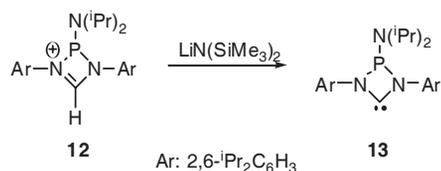


Esquema 4. Síntesis del bis(diisopropilamino)ciclopropenilideno **11**.

3.2 Carbenos derivados de anillos de 4 miembros

Hasta el presente se han publicado dos artículos relacionados con la preparación de carbenos estables de 4 miembros, con la intención de que la modificación de sus propiedades electrónicas y/o estéricas, con respecto a los carbenos *N*-heterocíclicos de 5 miembros, pudiera alterar las propiedades catalíticas de los complejos que formen. El carbeno **13** ha sido el primero de esta familia (Esquema 5), y su síntesis a partir de la correspondiente sal de iminio **12** no ha estado exenta de

dificultad.^[30a] El ángulo formado por los átomos N-C_{carbeno}-N de 96° es muy pequeño en comparación con los derivados de 5 miembros (~ 102°), lo que induce un ángulo C_{carbeno}-N-C_{arilo} grande (~ 122°-126°) y por tanto una disminución en la protección estérica del carbeno, siendo necesaria la utilización de grupos muy voluminosos sobre las aminas para evitar la dimerización. Se ha estudiado la actividad catalítica en la metátesis de olefinas de un complejo de rutenio que contiene a **13** como ligando, pero su eficiencia es inferior a la observada con carbenos de 5 miembros.^[30b]



Esquema 5. Formación de un carbeno cíclico de 4 miembros.

El carbeno **14** (Figura 6), que posee una estructura análoga al compuesto **13**, ha sido sintetizado recientemente.^[31] Este derivado *no* es antiaromático, puesto que los 4 electrones π no están totalmente deslocalizados en el anillo de 4 miembros, sino que se encuentran deslocalizados fundamentalmente en el fragmento NCN, sin que exista apenas interacción entre la nube π y el átomo de boro.

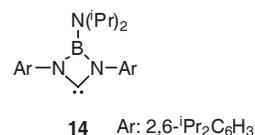


Figura 6. Carbeno estable de 4 miembros obtenido por Bertrand y col.

3.3 Carbenos derivados de anillos de 5 miembros

Sin lugar a dudas, los carbenos *N*-heterocíclicos de 5 miembros son los que más atención han recibido hasta el presente, en especial los derivados del imidazol-2-ilideno (**C**) y del imidazolidin-2-ilideno (**D**) (Figura 7). El extraordinario desarrollo de estos derivados se debe a los numerosos procedimientos existentes para su síntesis, a su elevada estabilidad y a la facilidad con que se pueden funcionalizar, lo que permite introducir quiralidad en su estructura o preparar carbenos NHC con diferentes funciones que les permitan comportarse como ligandos polidentados. Existen numerosas revisiones bibliográficas relacionadas con su utilización como ligandos para la formación de complejos organometálicos y las propiedades catalíticas que de ellos se derivan y que escapan de los objetivos de esta revisión.^[1,32] No obstante en este apartado se destacarán las variaciones estructurales conocidas en la actualidad.

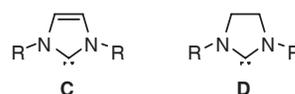
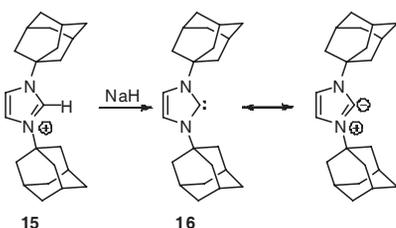


Figura 7. Carbenos derivados del imidazol-2-ilideno, **C**, y del imidazolidin-2-ilideno, **D**.

El primer carbeno *N*-heterocíclico estable **16** se sintetizó en 1991 por desprotonación de la correspondiente sal de imidazolio, **15** (ver Esquema 6).^[6] La estabilidad de este carbeno, que tiene su origen en diversos factores, es sorprendente y ha sido objeto de numerosos estudios.^[32e] Por un lado existe una donación π considerable desde el par de electrones no com-

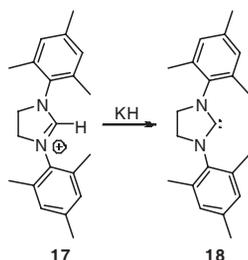
partido del átomo de nitrógeno al orbital *p* vacío del carbeno, aunque la distancia N–C_{carbeno} en **16** es mayor a la N–CH de su precursor **15**, por lo que la estructura resonante de tipo iluro representada en el Esquema 6 no es dominante. Además, la presencia de dos átomos de nitrógeno más electronegativos como sustituyentes del átomo de carbono carbénico y un cierto carácter aromático del sistema proporcionan una estabilización adicional. La contribución aromática a la estabilización del carbeno no es tampoco determinante, puesto que los carbenos derivados del imidazolidin-2-ilideno **D** son también estables, a pesar de no ser aromáticos. Por último, los grupos adamantilo voluminosos contribuyen a una estabilización cinética, aunque es posible aislar carbenos NHC con sustituyentes de tamaño muy inferior.^[33]



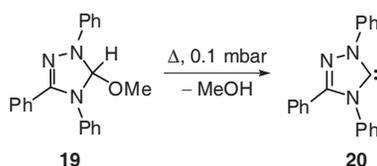
Esquema 6. Síntesis del primer carbeno cíclico estable **16**, y representación de su estructura resonante de tipo iluro.

Pocos años después, Arduengo prepararía con éxito un carbeno derivado del imidazolidin-2-ilideno (**18**, Esquema 7).^[34] Estas sustancias son algo más inestables que los derivados del imidazol-2-ilideno, y son también más propensas a experimentar procesos de dimerización cuando los sustituyentes de los grupos amino son menos voluminosos. La disminución de la energía entre el estado singlete y el triplete (~ 70 Kcal/mol) en comparación con los imidazol-2-ilidenos (~ 85 Kcal/mol) parece ser responsable de este efecto.

Simultáneamente a la obtención de **18**, Enders aisló el carbeno **20** derivado del triazol-2-ilideno por eliminación térmica de metanol en condiciones de vacío a partir del compuesto **19** (Esquema 8).^[35] El derivado **20** se convirtió en el primer carbeno comercializado y es uno de los menos básicos conocidos.



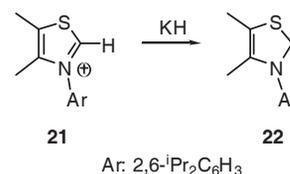
Esquema 7. Obtención del primer carbeno estable derivado del imidazolidin-2-ilideno, **18**.



Esquema 8. Carbeno estable derivado del triazol.

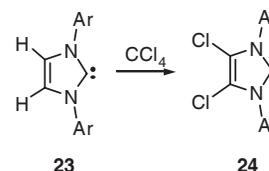
Este resultado demostró la posibilidad de modificar estructuralmente los carbenos de 5 miembros sin que por ello se viese alterada su estabilidad significativamente. En los años sucesivos las investigaciones se dirigieron hacia la obtención de nuevas estructuras y la modulación electrónica de carbenos

derivados del imidazol-2-ilideno **C** (Figura 7). En 1997 Arduengo publicó la síntesis de tiazolil-2-ilideno **22** por desprotonación de la sal de tiazolio **21** (Esquema 9).^[36] En este caso, la existencia en la estructura del heterociclo de un átomo de azufre y de un único átomo de nitrógeno exige que el sustituyente sobre este último sea suficientemente voluminoso como para evitar su dimerización.



Esquema 9. Síntesis del tiazolin-2-ilideno **22**.

La sustitución de los átomos de hidrógeno del doble enlace de los imidazolil-2-ilidenos por otros grupos funcionales puede tener consecuencias importantes en su estabilidad y en su capacidad dadora σ . Por ejemplo, el 1,3-dimesitil-4,5-dicloroimidazolil-2-ilideno **24**, que se obtiene por reacción del carbeno **23** con tetracloruro de carbono (Esquema 10), es excepcionalmente estable tanto en disolución como en estado sólido, manteniendo su estructura intacta después de haber sido expuesto al aire durante dos días.^[37] También es estable en presencia de cloroformo, al contrario que su precursor **23**. Jones y Junk han descrito que el 1,3-dimesitil-4,5-dibromoimidazolil-2-ilideno, sintetizado a partir de **23** y tetrabromometano, es estable al aire durante más de 3 meses.^[38]



Esquema 10. Síntesis del carbeno **24** estable al aire.

Una alternativa para conseguir una modificación significativa de las propiedades electrónicas de los carbenos consiste en la utilización de heterociclos fusionados, como en los derivados **25**,^[39a] **26**^[39b] y **27**^[39c] de la Figura 8. El primer ejemplo de esta clase sintetizado, el derivado del bencimidazol-2-ilideno **25**, exhibe unas características electrónicas intermedias entre los imidazol-2-ilidenos y los imidazolidin-2-ilidenos, y de nuevo, los sustituyentes sobre el grupo amino tienen que ser suficientemente grandes como para evitar un posible proceso de dimerización.^[32a]

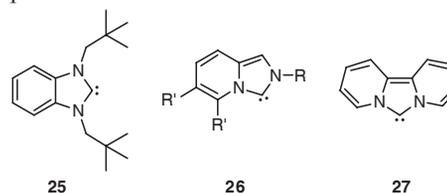


Figura 8. Carbenos estables con anillos arilo fusionados.

Teniendo en cuenta la estabilidad del carbeno acíclico **7**, con un único átomo de nitrógeno actuando como estabilizador del centro carbénico, y las mejores propiedades coordinativas de los carbenos derivados del imidazol-2-ilideno, el grupo de Bertrand diseñó la síntesis de los denominados CAACs (Cyclic Amino-Alkyl Carbenes, en sus siglas inglesas) **28** y **29** (Figura 9).^[40] La sustitución de uno de los dos átomos de

Carbenos estables con estructura electrónica de tipo singlete.

nitrógeno electronegativos en los NHC de Arduengo por un grupo alquilo origina dos efectos de gran importancia en las características electrónicas y estéricas del carbeno. Por un lado la mejor capacidad dadora σ del grupo alquilo como resultado de un efecto inductivo positivo (al contrario que el grupo amino) hace que este carbeno sea más rico electrónicamente que los imidazol-2-ilidenos. Además, el grupo alquilo proporciona un entorno estérico que difiere mucho de los NHC convencionales, con la ventaja añadida de que permite la presencia de un centro estereogénico en posición α con respecto al carbono carbénico, como ocurre en el derivado **29**. En la actualidad se están estudiando compuestos de metales de transición que contienen este tipo de ligandos en su esfera de coordinación como catalizadores, y los resultados obtenidos son realmente alentadores.^[41]

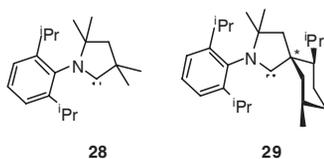


Figura 9. Carbenos cíclicos sustituidos con grupos alquilo (CAAC).

La sustitución de los grupos alquilo o arilo sobre el átomo de nitrógeno por grupos dialquilamino en los derivados del imidazolidin-2-ilideno provoca una interacción conjugada $n \rightarrow \pi$ que incrementa muy levemente la densidad electrónica sobre el carbeno, como ocurre con el derivado **30** (Figura 10).^[42]

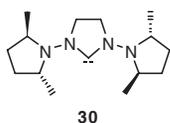
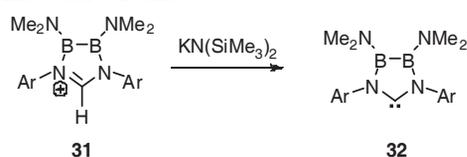


Figura 10. Modificación exocíclica de imidazolidin-2-ilidenos.

Una alternativa interesante consiste en la sustitución de los átomos de carbono de las posiciones 3 y 5 (que forman el enlace doble) en los imidazol-2-ilidenos por átomos de boro. Roesler ha obtenido la sal precursora **31**, que cuando se desprotona con una base fuerte origina el carbeno **32** (Esquema 11).^[43] Este carbeno, es estable a temperatura ambiente en atmósfera inerte, pero los enlaces N–B se hidrolizan rápidamente cuando **32** se expone al aire. Es interesante comparar los parámetros estructurales de **32** con los de los NHC convencionales. La incorporación del fragmento B–B en el anillo de 5 miembros provoca un aumento del ángulo N–C–N ($\sim 108^\circ$) y tiene como consecuencia que los grupos arilo se aproximen más al átomo de carbono carbénico confiriéndole una mayor protección estérica. Los enlaces N–B endocíclicos son más largos que los exocíclicos de lo que se deduce que los pares de electrones no compartidos de los átomos de nitrógeno del ciclo interactúan más fuertemente con el orbital p vacío del carbeno que con los átomos de boro. Roesler ha evaluado mediante cálculos computacionales el efecto producido por la sustitución de los átomos de boro por átomos de aluminio (véase la Figura 11), y concluido que este intercambio no tiene apenas repercusión en las propiedades electrónicas del carbeno.^[44]



Esquema 11. Carbeno con sustituyentes inorgánicos en su estructura.

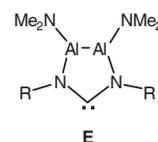
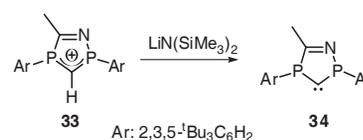


Figura 11. Posible modificación estructural de un carbeno heterocíclico.

Anteriormente se había mencionado que los átomos de nitrógeno son superiores a los de fósforo en la estabilización de carbenos. Sin embargo la capacidad dadora del fósforo es, en principio, tan elevada como la del nitrógeno, y el hecho de que se consideren a los grupos fosfano como dadores π débiles reside en la dificultad de que el átomo de fósforo adquiera una geometría plana trigonal.^[45] Así pues la obtención de un carbeno de estructura análoga a los NHC de Arduengo donde se reemplacen los átomos de nitrógeno por átomos de fósforo con sustituyentes que fueren una estructura plana trigonal tiene un gran interés para poder comparar sus propiedades electrónicas con los carbenos derivados del imidazol-2-ilideno. Bertrand ha sintetizado el primer carbeno P-heterocíclico (PHC) **34** a partir de su ácido conjugado **33**, evitando la piramidalización del átomo de fósforo utilizando grupos arilo muy voluminosos (Esquema 12).^[46]



Esquema 12. Carbeno P-heterocíclico, **34**.

Los pares de electrones no compartidos de los átomos de fósforo interactúan con el orbital p vacío del carbeno, lo que le confiere un carácter fuertemente básico, muy similar a los carbenos derivados del imidazolidin-2-ilideno y a los diaminocarbenos acíclicos.

3.4 Carbenos derivados de anillos de 6 y 7 miembros

La formación de carbenos derivados de anillos de 6 miembros tiene importantes implicaciones tanto en su estabilidad como en sus propiedades estéricas relativas a sus homólogos de 5 miembros. Al pasar de un ciclo de 5 a uno de 6 se produce un aumento en el ángulo N–C_{carbeno}–N, y en consecuencia una reducción del ángulo α (Figura 12) haciendo que los sustituyentes sobre el átomo de nitrógeno se aproximen al carbono carbénico en comparación con los NHC de 5 miembros. Por ejemplo, el carbeno **35** (Figura 13),^[16] es estable a la temperatura ambiente, al contrario que el carbeno **36** que en las mismas condiciones se dimeriza.^[47]

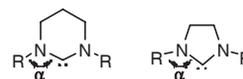


Figura 12. Ilustración del ángulo α .

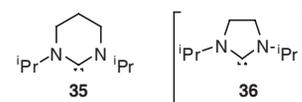


Figura 13. Carbenos N-heterocíclicos saturados de 6 y 5 miembros.

Un efecto similar se observa en el carbeno **37** (Figura 14),^[48] que ha podido ser caracterizado por difracción de rayos X y que tiene un ángulo N–C_{carbeno}–N de 115.3° , con-

siderablemente mayor que el observado para los carbenos de estructuras **C** y **D** (100-110°) (Figura 7). El ángulo α para el carbeno **37** es de 115.5°, mientras que los valores encontrados para las estructuras **C** y **D** es de ~ 122°.

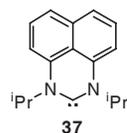
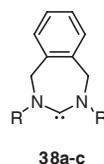


Figura 14. Carbeno derivado de un anillo de 6 miembros con grupos arilo fusionados.

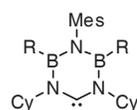
Más recientemente, Cavell ha sintetizado por vez primera los carbenos **38a-c** que forman parte de anillos de 7 miembros (Figura 15).^[49] Resulta de interés analizar algunas características espectroscópicas de estas sustancias, en concreto las observadas en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. El átomo de carbono carbénico resuena a 258-260 ppm, es decir, a campos considerablemente más bajos que los carbenos análogos de 5 y 6 miembros donde la misma señal aparece entre 235 y 245 ppm. Este efecto parece estar relacionado con una interacción menos efectiva entre el par de electrones del átomo de nitrógeno y el orbital $p(\pi)$ vacío del carbeno y en consecuencia la contribución triplete del carbeno a la estructura electrónica es mayor en comparación con los anillos de 5 y 6 miembros. La diferencia energética entre el estado singlete y el triplete se ha calculado en aprox. 40 Kcal/mol para los carbenos de 7 miembros (70 y 61 Kcal/mol para los de 5 y 6, respectivamente).^[50]



R: 2,6-Me₂C₆H₃, **38a**; 2,3,5-Me₃C₆H₂, **38b**; ⁱPr **38c**

Figura 15. Carbenos cíclicos derivados de anillos de 7 miembros.

Se conocen carbenos de anillos de 6 miembros en los que se incorporan en la estructura átomos de boro. Esta modificación estructural permite modular las propiedades electrónicas del carbeno por medio de los sustituyentes sobre el átomo de boro, sin que apenas se vean alteradas las propiedades estéricas en torno al centro carbénico. Los grupos dadores π sobre el átomo de boro, como el NMe₂ (**39a**), hacen que el carbeno sea más rico electrónicamente que los grupos fenilo (**39b**) (Figura 16).^[51]



Mes: mesitilo; Cy: ciclohexilo
R = NMe₂, **39a**; R = Ph, **39b**

Figura 16. Incorporación de átomos de boro en un carbeno heterocíclico.

Bielawski ha estudiado el efecto que produce la incorporación de un grupo ferrocenilo en la parte posterior del carbeno **41**, que deriva formalmente de un anillo de 6 miembros (Figura 17).^[52] En los complejos de rodio que forma **41** se observa una interacción a través del espacio entre el átomo de rodio y el grupo ferrocenilo, que depende de los ligandos coordinados al átomo de rodio. Los estudios de voltametría

cíclica realizados para los complejos del tipo **41** revelan que el potencial redox del centro de hierro depende de la densidad electrónica sobre el átomo de rodio.

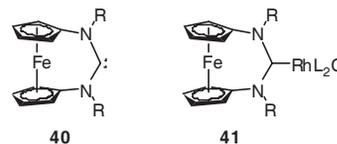


Figura 17. Incorporación de un grupo ferrocenilo en la estructura de un carbeno.

3.5 Carbenos N-heterocíclicos aniónicos

En esta categoría se incluyen aquellos carbenos que aun siendo neutros contienen algún grupo funcional en su estructura que les confiere la condición de aniónicos, lo cual puede tener implicaciones considerables en los complejos que formen. Los carbenos **42**,^[53] **43**^[54] y **44**^[55] representados en la Figura 18 pertenecen a esta clase.

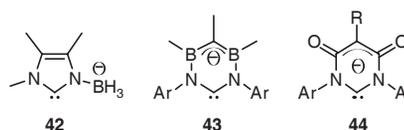


Figura 18. Diferentes motivos estructurales de carbenos aniónicos.

La estructura del aducto de litio que forma el carbeno **43** y sus propiedades se asemejan mucho a las del anión terfenilo, es decir, se trata de un carbeno con unas características intermedias entre los NHC clásicos y el anión terfenilo. Los carbenos aniónicos pueden formar complejos metálicos zwitteriónicos que exhiban un comportamiento distinto de los complejos catiónicos clásicos.^[55]

Conclusiones

Los carbenos, considerados en el pasado como sustancias extremadamente reactivas y muy difíciles de observar, constituyen en la actualidad una familia muy importante de compuestos, muchos de ellos estables en las condiciones habituales de trabajo. En la última década hemos sido testigos del importante desarrollo de este área de la química motivada en gran medida por las propiedades de estas sustancias como ligandos en la formación de complejos metálicos. La incorporación de carbenos en la esfera de coordinación de los metales de transición ha permitido elaborar catalizadores más robustos, y en algunos casos más eficientes, siendo uno de sus máximos exponentes el catalizador de Grubbs de segunda generación. Hasta ahora la mayoría de los procesos catalíticos estudiados corresponde a derivados de los imidazol-2-ilidenos e imidazolidin-2-ilidenos, pero la gran flexibilidad estructural de los carbenos augura un futuro prometedor que, en no pocos aspectos, está aún por explorar.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi gratitud al Prof. Ernesto Carmona por su constante apoyo y sus comentarios al manuscrito original, al Prof. Guy Bertrand por introducirme en el mundo de los carbenos estables y a la Junta de Andalucía (Proyecto FQM 3151) y al Ministerio de Educación y Ciencia (Consolider-Ingenio 2010CSD 2007-00006) por la financiación recibida.

Bibliograf a

- [1] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabba , G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *39*, 39–91.
- [2] a) A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1963–1965; b) A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- [3] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [4] G. Bertrand en *Carbene Chemistry: From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents* (Ed.: G. Bertrand), Marcel Dekker, New York, **2002**, p. 177.
- [5] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 621–622.
- [6] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [7] a) K. Of le, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43; b) H. W. Wanzlick, H. J. Sch nherr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141–142; c) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545–574.
- [8] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 75–85.
- [9] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 998–999.
- [10] a) C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science* **2000**, *288*, 834–836; b) E. Despagnet-Ayoub, S. Sole, H. Gornitzka, A. B. Rozhenko, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 124–130.
- [11] L. Pauling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 688–689.
- [12] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121–1123.
- [13] G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2465–2478.
- [14] R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526–11527.
- [15] R. A. Moss, M. Wlostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4443–4444.
- [16] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, J. M. Oliva, A. G. Orpen, M. J. Quayle, *Chem. Commun.* **1999**, 241–242.
- [17] N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806–6807.
- [18] S. Sole, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901–1903.
- [19] V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadi u, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670–8671.
- [20] a) N. Merceron-Saffon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, G. Bertrand, *Science* **2003**, *301*, 1223–1225; b) S. Conejero, Y. Canac, F. S. Tham, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4089–4093.
- [21] Y. Canac, S. Conejero, B. Donnadi u, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7312–7313.
- [22] a) W. A. Herrmann, K. Of le, D. Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235–248; b) L. M. Slaughter, *Comments Inorg. Chem.* **2008**, *29*, 46–72.
- [23] W. W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10115–10120.
- [24] P. Thaddeus, J. M. Vrtilik, C. A. Gottlieb, *Astrophys. J.* **1985**, *299*, L63–L66.
- [25] a) Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1977**, 850–851; b) R. Weiss, C. Priesner, H. Wolff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 446–447.
- [26] V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadi u, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6652–6655.
- [27] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadi u, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722–724.
- [28] W. W. Schoeller, G. D. Frey, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4711–4718.
- [29] a) G. Kuchenbeiser, B. Donnadi u, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 899–904; b) D. Holschumacher, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem Commun.* **2007**, 3661–3663.
- [30] a) E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198–10199; b) E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2005**, *24*, 338–340.
- [31] Y. Ishida, B. Donnadi u, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 13585–13588.
- [32] Ver entre otros: a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; b) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781–2800; c) S. W rtz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523–1533; d) J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841–859; e) S. D iez-Gonz lez, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874–883; f) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813; g) S. T. Liddle, I. S. Edworthy, P. L. Arnold, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *251*, 1732–1744; h) N. M. Scott, S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815–1828; i) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451–5457; j) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239–2246; k) W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3122–3172.
- [33] A. J. Arduengo, H. V. Rasika-Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [34] A. J. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [35] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsik, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021–1023.
- [36] A. J. Arduengo, H. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 365–374.
- [37] A. J. Arduengo, F. Davison, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749.
- [38] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2002**, *262*, 1296–1303.
- [39] a) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bl aser, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1931–1935; b) M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fern andez, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290–3291; c) R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 344–347.
- [40] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadi u, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) G. D. Frey, R. D. Dewhurst, S. Kousar, B. Donnadi u, G. Bertrand, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1674–1682.
- [41] a) V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadi u, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2007**, *104*, 13569–13573; b) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadi u, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5244–5228.
- [42] M. Alcarazo, S. J. Roseblade, E. Alonso, R. Fern andez, E. Alvarez, F. J. Lahoz, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13242–13243.
- [43] K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142–4143.
- [44] A. Kausamo, H. M. Tuononen, K. E. Krahulic, R. Roesler,

- Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1145–1154.
- [45] a) J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahasa, P. v-P. Schleyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2236–2238; b) S. Goumri, Y. Leriche, H. Gornitzka, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1539–1542.
- [46] a) D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700–1703; b) J. Masuda, D. Martin, C. Lyon-Saunier, A. Baceiredo, H. Gornitzka, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. As. J.* **2007**, *2*, 178–187.
- [47] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2518–2519.
- [48] a) P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13314–13315; b) P. Bazinet, T.-G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, *26*, 2885–2895.
- [49] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2008**, *27*, 3279–3289.
- [50] R. W. Alder, M. E. Blake, L. Chaker, J. N. Harvey, F. Paolini, J. Schütz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5896–5911.
- [51] C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182–10183.
- [52] D. M. Khramov, E. L. Rosen, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267–2270; durante el transcurso de la preparación de este manuscrito se ha descrito la caracterización estructural por difracción de rayos-X de un derivado de 40 (véase: U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, 98–100).
- [53] A. Wacker, C. G. Yan, G. Kaltenpoth, A. Ginsberg, A. M. Arif, R. D. Ernst, H. Pritzkow, *W. Siebert J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 195–202.
- [54] T. D. Forster, K. E. Krahulic, H. M. Tounonen, R. McDonald, M. Parvez, R. Roesler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356–6359.
- [55] C. César, N. Lugan, G. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11286–11287.

IONER[®]

Ion Explorer by Ramem

Scientific Instrumentation

www.ioner.net

Plane-parallel Differential Mobility Analyzers



- N1 DMA**
- Patented plane-parallel DMAs applied to the measurement of ultrafine particles in the range 3–100nm.
 - The N1 can be used with any kind of charger (corona, radioactive, UV)
 - Fully automated



- X1 DMA**
- High resolution plane-parallel DMA for the classification of VOCs and clusters in the range 0.3–3nm.
 - Extremely careful hydrodynamic design: sheath flowrate up to 900lpm with less 0.1% turbulence
 - Applications: VOC detection, analytical chemistry, ultrafine aerosols
 - Fully automated

Electrospray source (EL-3020)



- Fluid-electrodynamic device that generates an electrically charged nanoaerosol from a liquid phase sample.
- Can be operated downwards, upwards or horizontally
 - Easy maintenance
 - Separate control module (pressure, voltage and sheath gas flowrate) and spraying head for greater versatility.
 - Taylor's cone can be monitored thanks to a video camera installed in the spraying chamber. Capture of images and video is also possible.

Corona charger (CC-8020)



- Device for charging aerosols and particles based on corona effect.
- No radioactive source, no cumbersome regulations.
- Especially effective for ultrafine particles.
- Bipolar
- Includes high DC voltage source
- Current measurement

Electrometers



EL-5010, an all-purpose electrometer:

- Range: +/- 9999.9 fA, Resolution: 0.1 fA
- Noise: < 1 fA (RMS)
- A/D effective resolution: 21 bits
- Selectable digital filter
- Selectable amplifier gain
- Remote control interface: USB, RS485
- Labview control software
- Electronic offset correction
- CE-marked

EL-5020, compact electrometer (16 x 6 x 3 cm), battery-powered (8 working hours) and communicated through wireless protocol Zig-Bee, especially conceived for the measurement of ultra-low current at high voltages. It is PC-controlled, with an option of a console for manual interface.



EL-5030, electrometer for the measurement of ultra-low currents generated by ionized gases and electrically charged aerosols. It includes, besides the electronics for the measurement of the current, a Faraday cup with a HEPA filter inside for the collection of nanoparticles and a flowmeter for the calculation of the concentration of particles or ions.

Ramem, SA. C/ Sambara 33 28027 Madrid (Spain) Tel: +34 91 404 45 75 Fax: +34 403 45 96
www.ioner.net ioner@ioner.net