

ÍNDICE

<i>Prólogo</i>	13
Tema 1. Introducción a los compuestos de coordinación	17
Introducción.....	18
Objetivos.....	18
1.1. Características de los metales de transición.....	19
1.1.1. Aspectos generales	19
1.1.2. Configuración electrónica.....	20
1.2. Propiedades generales de los metales de transición	21
1.2.1. Estados de oxidación de los metales de transición.....	22
1.2.2. Estabilidad de los estados de oxidación.....	22
1.3. Propiedades magnéticas de los metales de transición.....	25
1.4. Los ligandos.....	26
1.5. Perspectiva histórica de los compuestos de coordinación.....	33
1.5.1. Desarrollo histórico.....	34
1.5.2. Teoría de la coordinación de Werner.....	35
<i>Resumen</i>	41
<i>Lecturas recomendadas</i>	43
<i>Ejercicios de autoevaluación</i>	43
Tema 2. El enlace en los compuestos de coordinación	45
Introducción.....	46
Objetivos.....	46
2.1. El enlace según Lewis: el enlace por pares de electrones.....	47

2.1.1. El número atómico efectivo.....	50
2.1.2. Geometría molecular.....	52
2.2. Teoría del enlace de valencia, TEV.....	58
2.3. La teoría del campo del cristal, TCC.....	67
2.3.1. Coordinación octaédrica.....	68
2.3.1.1. Cálculo del valor del desdoblamiento del campo cristalino.....	74
2.3.1.2. Factores que influyen en los valores de Δ_0	76
2.3.2. Coordinación tetraédrica.....	77
2.3.3. Efecto de Jahn-Teller.....	80
2.4. Teoría de orbitales moleculares, TOM	83
<i>Resumen</i>	87
<i>Lecturas recomendadas</i>	89
<i>Ejercicios de autoevaluación</i>	89
Tema 3. Estabilidad, propiedades y aplicaciones de los compuestos de coordinación	91
Introducción.....	92
Objetivos.....	92
3.1. Estabilidad de los complejos. Factores que influyen en la misma..	93
3.1.1. Influencia del metal y de los ligandos.....	96
3.1.2. Efecto quelato.....	100
3.1.3. Efecto estérico.....	105
3.2. Propiedades electrónicas de los compuestos de coordinación.....	106
3.2.1. Color.....	106
3.2.2. Espectros de absorción.....	109
3.3. Propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación.....	114
3.4. Aplicaciones de los compuestos de coordinación.....	117
<i>Resumen</i>	122

<i>Lecturas recomendadas</i>	124
<i>Ejercicios de autoevaluación</i>	124
Tema 4. Estructura e isomería en los compuestos de coordinación	127
Introducción.....	128
Objetivos.....	128
4.1. Geometría y estructuras.....	129
4.1.1. Esferas de coordinación más frecuentes.....	129
4.1.1.1. Compuestos con número de coordinación 4.....	129
4.1.1.2. Compuestos con número de coordinación 6.....	133
4.1.1.3. Compuestos con otros números de coordinación.....	135
4.2. Tipos de isomería en los compuestos de coordinación.....	139
4.2.1. Isomería estructural.....	140
4.2.1.1. Isómeros de enlace.....	141
4.2.1.2. Isómeros de ionización.....	142
4.2.1.3. Isómeros de hidratación.....	142
4.2.1.4. Isómeros de coordinación.....	143
4.2.2. Estereoisomería.....	144
4.2.2.1. Isómeros geométricos.....	145
4.2.2.2. Isómeros ópticos.....	150
<i>Resumen</i>	157
<i>Lecturas recomendadas</i>	159
<i>Ejercicios de autoevaluación</i>	159
Tema 5. Reactividad de los compuestos de coordinación	161
Introducción.....	162
Objetivos.....	162
5.1. Principales reacciones de los compuestos de coordinación.....	163
5.1.1. Reacciones de sustitución.....	164

5.1.2. Reacciones de disociación.....	165
5.1.3. Reacciones de adición.....	166
5.1.4. Reacciones de oxidación-reducción.....	167
5.1.5. Reacciones de ligando coordinado.....	168
5.2. Aspectos termodinámicos y cinéticos.....	169
5.2.1. Aspectos termodinámicos.....	170
5.2.1.1. Estabilidad en los compuestos de coordinación en fase gaseosa.....	170
5.2.1.2. Estabilidad en los compuestos de coordinación en disolución.....	172
5.2.2. Aspectos cinéticos.....	174
5.3. Principales mecanismos de reacción.....	177
5.3.1. Reacciones de sustitución en complejos octaédricos.....	177
5.3.2. Reacciones de sustitución en complejos plano-cuadrados...	187
5.3.1. Reacciones redox.....	191
<i>Resumen.....</i>	193
<i>Lecturas recomendadas.....</i>	195
<i>Ejercicios de autoevaluación.....</i>	195
Tema 6. Introducción a los compuestos organometálicos: enlace M-C.....	197
Introducción.....	198
Objetivos.....	198
6.1. Introducción histórica.....	199
6.2. Conceptos generales.....	205
6.2.1. El metal en los complejos organometálicos.....	206
6.2.2. Los ligandos en los complejos organometálicos.....	207
6.2.3. Números de oxidación y carga formal de los ligandos	208
6.2.4. Recuento de los electrones de valencia. Regla de los 18 electrones.....	210

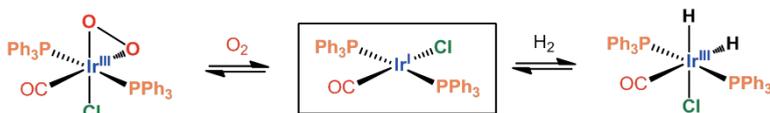
6.3. Compuestos organometálicos con enlace M-C	215
6.3.1. Compuestos organometálicos de los metales de transición...	215
6.3.2. Compuestos organometálicos de otros metales.....	230
6.4. Introducción a la catálisis.....	232
6.4.1. Ciclos catalíticos. Consideraciones generales.....	239
6.5. Principales reacciones catalizadas por compuestos organometálicos.....	240
6.5.1. Hidrogenación de olefinas.....	241
6.5.2. Oxidación de olefinas.....	242
6.5.3. Isomerización de olefinas.....	243
6.5.4. Metátesis de olefinas.....	245
6.5.5. Polimerización de olefinas.....	247
<i>Resumen.....</i>	248
<i>Lecturas recomendadas.....</i>	250
<i>Ejercicios de autoevaluación.....</i>	250
Tema 7. Carbonilos metálicos.....	253
Introducción.....	254
Objetivos.....	254
7.1. Generalidades.....	255
7.2. Carbonilos metálicos mononucleares.....	256
7.2.1. Estructura y enlace.....	258
7.2.2. Propiedades y obtención.....	260
7.2.3. Reactividad de los carbonilos metálicos mononucleares.....	261
7.3. Carbonilos metálicos polinucleares.....	265
7.3.1. Carbonilos polinucleares sin grupos CO puente.....	265
7.3.2. Carbonilos polinucleares con grupos CO puente.....	267
7.3.3. Propiedades y obtención de los carbonilos polinucleares.....	269
7.4. Aspectos estructurales adicionales de los carbonilos metálicos.....	270

7.4.1. Puente CO simétrico.....	272
7.4.2. Puente CO asimétrico.....	274
7.5. Aniones carbonilato.....	276
7.6. Hidruros de carbonilos.....	279
7.7. Haluros de carbonilos.....	282
<i>Resumen</i>	283
<i>Lecturas recomendadas</i>	287
<i>Ejercicios de autoevaluación</i>	287
Tema 8. Otros compuestos con ligandos aceptores π	289
Introducción.....	290
Objetivos.....	290
8.1. Nitrosilos metálicos.....	291
8.1.1. Naturaleza del enlace	291
8.1.2. Síntesis.....	300
8.2. Compuestos de dinitrógeno.....	302
8.3. Cianuros complejos e isonitrilos CNR.....	304
8.3.1. Clasificación de los cianuros complejos.....	304
8.3.2. Isonitrilos CNR.....	306
8.4. Otros ligandos isoelectrónicos con el CO.....	308
<i>Resumen</i>	310
<i>Lecturas recomendadas</i>	312
<i>Ejercicios de autoevaluación</i>	312
Tema 9. Introducción a la Bioinorgánica	315
Introducción.....	316
Objetivos.....	316
9.1. Conceptos generales.....	317
9.2. Metaloproteínas.....	318

9.2.1. El anillo porfirínico.....	319
9.2.2. Hemoglobina y mioglobina.....	320
9.2.3. Citocromos y clorofila	325
9.2.4. Vitamina B ₁₂ y coenzimas.....	332
9.3. Almacenamiento y transporte del hierro.....	338
9.4. Fijación de nitrógeno.....	341
9.5. Otros elementos esenciales.....	344
9.5.1. Cobre	344
9.5.2. Cinc.....	347
<i>Resumen</i>	350
<i>Lecturas recomendadas</i>	353
<i>Ejercicios de autoevaluación</i>	353
Anexo I: Respuestas a los ejercicios de autoevaluación	355
Anexo II: Nomenclatura de los compuestos de coordinación	383
Índice Analítico.....	395

Tema 6

Introducción a los compuestos organometálicos



6.1. Introducción histórica

6.2. Conceptos generales

6.2.1. El metal en los complejos organometálicos

6.2.2. Los ligandos en los complejos organometálicos

6.2.3. Números de oxidación y carga formal de los ligandos

6.2.4. Recuento de los electrones de valencia. Regla de los 18 electrones

6.3. Compuestos organometálicos

6.3.1. Compuestos organometálicos de los metales de transición

6.3.2. Compuestos organometálicos de otros metales

6.4. Introducción a la catálisis

6.4.1. Ciclos catalíticos. Consideraciones generales.

6.5. Principales reacciones catalizadas por compuestos organometálicos

6.5.1. Hidrogenación de olefinas

6.5.2. Oxidación de olefinas

6.5.3. Isomerización de olefinas

6.5.4. Metátesis de olefinas

6.5.5. Polimerización de olefinas

Introducción

Este tema da comienzo con una breve introducción histórica de la Química Organometálica. Se definirán también los compuestos organometálicos y se darán unas indicaciones breves sobre su formulación y nomenclatura, similares a la ya introducida en el tema 4, con algunas salvedades. Se hará hincapié en la estabilidad de los complejos estudiados y cómo ella está condicionada a la ocupación de la capa electrónica de valencia del metal.

Se estudiará la clasificación de los complejos en función del tipo de ligandos que los constituyen: hidrógeno, alquilo, alquilideno, alquilidino etc, describiendo tanto su estructura como los aspectos más relevantes sobre su preparación y reactividad. Se hará especial mención a los metalocenos, entre ellos el ferroceno; se trata de un complejo cuya química presenta gran interés sintético. Finalmente, se estudiarán algunas de las reacciones más importantes de olefinas, en las que los complejos organometálicos actúan como catalizadores del proceso, entre ellas, reacciones de oxidación, isomerización, metátesis y polimerización.

Objetivos

- Distinguir entre un compuesto de coordinación y un complejo organometálico.
- Conocer la estabilidad de los compuestos organometálicos y cómo ello afecta a su reactividad.
- Estudiar algunos tipos de compuestos organometálicos. El ferroceno como metaloceno de interés: estructura, propiedades y reactividad.
- Conocer la importancia de los complejos organometálicos en los procesos catalíticos.
- Estudiar las principales reacciones de olefinas catalizadas por compuestos organometálicos y sus ciclos catalíticos.

6.1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

La Química Organometálica de los metales del bloque *p* se desarrolló fundamentalmente en la primera mitad del siglo XX, mientras que el estudio de compuestos organometálicos de metales de transición y transición interna, bloques *d* y *f* respectivamente, es mucho más reciente.

No obstante, en el siglo XIX ya se habían preparado y caracterizado algunos compuestos organometálicos de los elementos de transición; en 1827 W. C. Zeise preparó el complejo de Pt(II) **1**, conocido con el nombre de sal de Ziese (figura 6.1) en el que el centro metálico está coordinado a una molécula de etileno. A finales de este mismo siglo, en 1890, L. Mond, C. Langer y F. Quinke sintetizaron el tetracarbonilníquel (**2**); el descubrimiento del compuesto **2** fue el punto de partida para el desarrollo de gran variedad de carbonilos metálicos entre los que se encuentra $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ **3**.

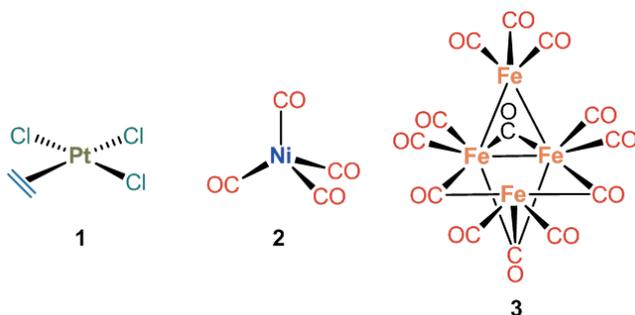


Figura 6.1. Primeros compuestos organometálicos.

El avance en la Química Organometálica de los metales de transición se produjo de forma espectacular con el desarrollo e implementación de diversas técnicas para su caracterización, entre ellas la Difracción de rayos X (DRX) y las Espectroscopias de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) e Infrarroja (IR).

En la segunda mitad del siglo pasado se avanzó considerablemente en el conocimiento de las teorías del enlace químico y en el empleo de los compuestos organometálicos como catalizadores en procesos de

Síntesis Orgánica. En este sentido es importante mencionar que dichos compuestos se utilizaban como tales desde mucho antes de que se comprendieran sus estructuras y enlaces.

En los años cincuenta, H. Taube clasificó los compuestos inorgánicos como inertes o lábiles en función de las reacciones de sustitución de ligando que experimentan este tipo de compuestos, tal y como queda recogido en el tema 5. Al inicio de esta década, numerosos químicos observaron que cuando se hacía circular ciclopentadieno a través de tubos de hierro se formaba un sólido naranja muy estable. A este respecto, Pauson, en 1951, publicó en la revista *Nature* una primera estructura para este compuesto organometálico, el ferroceno $[\text{Fe}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$; una estructura que tenía tan sólo 10 electrones de valencia y suponía la formación de enlaces σ Fe-C (figura 6.2).

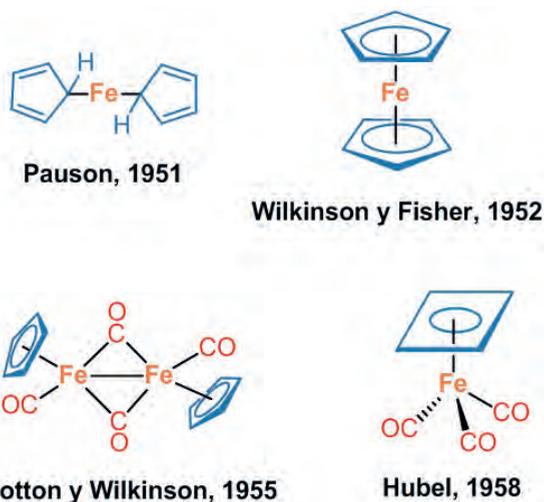


Figura 6.2. Complejos organometálicos de hierro.

Un año más tarde Wilkinson y Woodard, teniendo en cuenta la regla de los 18 electrones para los complejos de metales de transición (Sidgwick, "The Electronic Theory of Valency" Cornell University, Ithaca, 1927), y tan sólo unos meses antes que Fisher, elucidaron la estructura real del ferroceno, a partir de su espectro infrarrojo, estructura que se corroboró mediante DRX. A este respecto, Wilkinson y Fisher fueron

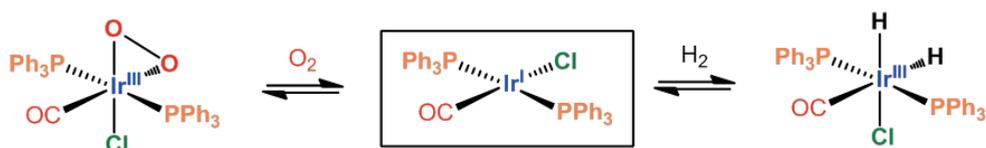
galardonados con el Premio Nobel de Química en 1973 por su contribución en el descubrimiento de la estructura del ferroceno.

Así pues, el ferroceno es un compuesto con estructura tipo sándwich, con 18 electrones, en la que los dos anillos de ciclopentadieno se encuentran en disposición paralela, enlazados al hierro mediante enlace π , tal y como se detallará más adelante.

El descubrimiento del ferroceno constituye entonces un buen punto de partida para el desarrollo de numerosos métodos de síntesis, caracterización y teorías que contribuyeron al desarrollo de la Química Organometálica. De hecho, se sintetizaron muy rápidamente otros complejos tipo sándwich con otros metales de transición, sentando las bases de la Química Organometálica de ligandos π con prácticamente todos los metales de transición; algunos de estos complejos poseen enlaces M-M (figura 6.2). En 1956, Longuet-Higgins y Orgel predijeron que incluso se podrían aislar compuestos con 18 electrones derivados de ciclobutadieno, compuesto altamente inestable, llevándose a cabo la síntesis de este tipo de compuestos tan sólo dos años más tarde (Hubel, 1958, figura 6.2). El descubrimiento del ferroceno y la descripción de su estructura por Wilkinson y colaboradores, junto con el descubrimiento de catalizadores organometálicos de metales de transición para la polimerización de alquenos por Ziegler y Natta, en 1955, (Premio Nobel en Química 1963) son hitos relevantes en el desarrollo de la Química Organometálica.

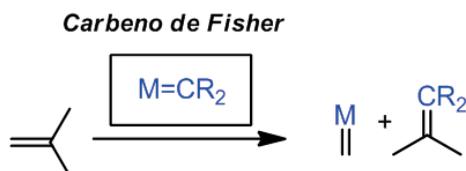
La importancia de la Química de la Coordinación y de la Química Organometálica se traduce en el renacimiento de la Química Inorgánica. En la segunda mitad del siglo XX, de los años sesenta a ochenta, se descubren otros compuestos organometálicos con enlaces múltiples M-C, todo ello junto con el hecho de que existe un interés creciente en la comunidad científica por la catálisis (*La Edad de oro de la catálisis*).

En 1962 Vaska publica un complejo de Ir(I), conocido con el nombre de complejo de Vaska, capaz de experimentar gran variedad de reacciones de adición oxidativa, entre las que se encuentran la fijación de O_2 y H_2 de forma reversible (esquema 6.1).



Esquema 6.1. Reacción de adición oxidativa al complejo de Vaska. Fijación de O_2 y H_2 .

En 1964 se descubren, de forma independiente, el primer carbeno metálico de Fisher, compuesto con enlace $M=C$, y la reacción de metátesis de olefinas. Posteriormente, se supo que los carbenos metálicos catalizan esta reacción (esquema 6.2).



Esquema 6.2. Reacción de metátesis de olefinas.

En 1971, Fisher describe el primer carbino metálico, compuesto organometálico con enlace $M\equiv C$, momento a partir del cual se investiga muy activamente en la reacción de metátesis de olefinas. En la figura 6.3 se representan algunos ejemplos de estos complejos.

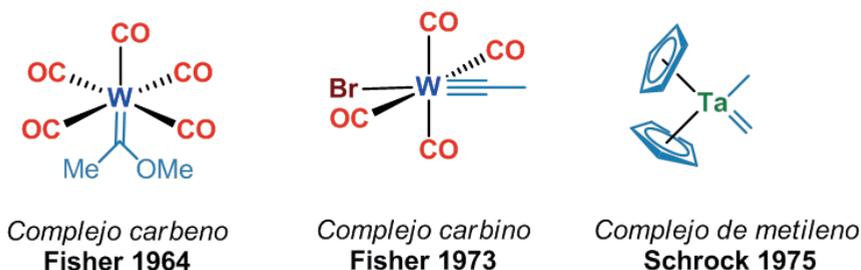
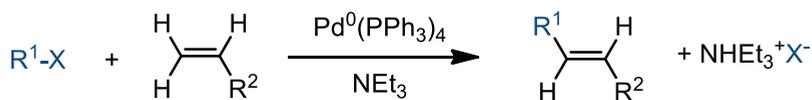


Figura 6.3. Complejos organometálicos con enlace múltiple M-C.

Durante la década de los setenta se descubren algunas reacciones catalizadas por paladio, como son las reacciones de Heck y Tsuji-Trost, reacciones muy utilizadas en Síntesis Orgánica (esquema 6.3).



R^1 = arilo, vinilo, alilo, bencilo

X = haluro, acetato, etc

Esquema 6.3. Esquema general de la reacción de Heck.

En los años ochenta, Bergman (1982), Graham (1982) y Jones (1983) descubren, de forma independiente, la activación intermolecular de enlaces C-H en alcanos, compuestos generalmente inertes, mediante adición oxidante sobre complejos de Ir(I) y Rh(I), contribución de especial interés en Química Organometálica.

Una rama de la Química Inorgánica que surge en las últimas décadas del siglo XX es la Química Bioinorgánica, en la que se encuentran integrados aspectos de la Química Inorgánica referidos a los sistemas biológicos. El término “*bioinorgánica*” puede resultar contradictorio por la asociación del prefijo “bio” – vida – a la palabra “inorgánico” – que se relaciona con lo inanimado o sin vida –. Sin embargo, son muchos los elementos y compuestos considerados comúnmente como “inorgánicos” que se encuentran formando parte de los seres vivos. En una conferencia celebrada en 1995 coincidiendo con el 75 aniversario de la IUPAC, el profesor Williams expuso que la Química Bioinorgánica, al igual que la Química Bioorgánica, se encargan del estudio de moléculas que componen los sistemas biológicos que contienen otro elemento además de H, C, N, O, P y S. Por lo tanto, *el conocimiento de la vida no forma parte exclusivamente de la Química Orgánica.*

El nacimiento de la Química Bioinorgánica, aunque es difícil de fijar, puede situarse en el momento en que se sintetizó el complejo de Vaska, *trans*-carbonilclorobis(trifenilfosfina)-iridio(I), compuesto de coordinación capaz de coordinar oxígeno molecular de forma reversible (esquema 6.1). A partir de entonces se han realizado considerables avances en el estudio del transporte de oxígeno por la hemoglobina, o la fijación en la mioglobina, los procesos de transferencia electrónica o ácido-base catalizados por enzimas, los mecanismos de muchos procesos de absorción, transporte a través de membranas y almacenamiento

de iones, y muchos de los mecanismos de toxicidad inducidos por iones metálicos, así como de los mecanismos de los procesos de eliminación de sustancias o elementos tóxicos.

Una línea de investigación creciente dentro de la Química Bioinorgánica la constituye la aplicación de los metales en Medicina. Cabe destacar el uso del complejo “*cisplatino*” en el tratamiento de tumores genito-urinarios, “*auranofin*”, complejo de oro con ligandos fosfina, para el tratamiento de la artritis reumatoide, la aplicación de compuestos de Tc como agentes de radiodiagnóstico o el empleo de Litio para el control de comportamientos maniaco-depresivos.

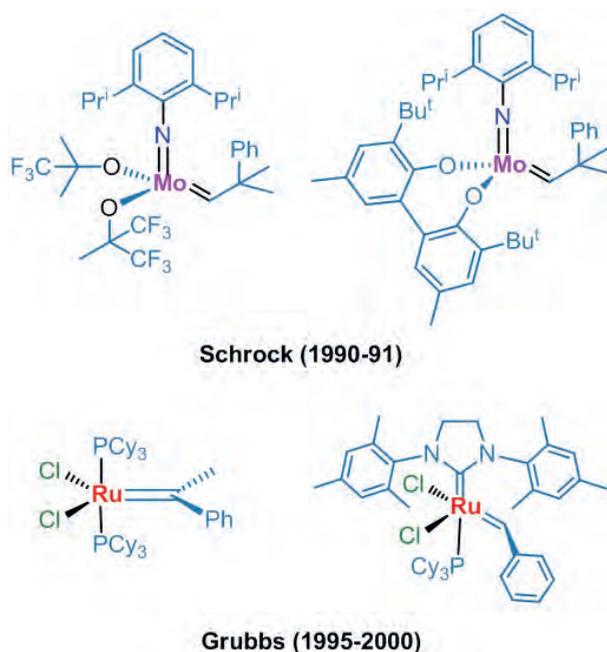


Figura 6.4. Sistemas catalíticos desarrollados por Schrock y Grubbs para la metátesis de olefinas.

Por otra parte, en la última década del siglo XX se utilizan cada vez más los sistemas catalíticos en Química Orgánica y su aplicación en síntesis asimétrica, aspecto de gran importancia en la industria farmacéutica; adquieren especial relevancia las contribuciones de Kagan, Sarples y Noyori en catálisis enantio- y diastereoselectiva. Además, se investiga activamente en el diseño de nuevos catalizadores, fundamen-

talmente de paladio, para reacciones de acoplamiento de Suzuki, Sonogashira y Stille, así como nuevos sistemas catalíticos mejorados y más sofisticados útiles en metátesis de olefinas, entre los que destacan los catalizadores de Schrock y Grubbs (figura 6.4). Chauvin, Grubbs y Schrock obtuvieron el Premio Nobel en Química en 2005 por sus contribuciones en el desarrollo de la metátesis de olefinas en Síntesis Orgánica.

Aunque, en este apartado se han resumido de forma muy breve algunas de las aportaciones más interesantes de la Química Organometálica durante el siglo pasado, la química de los metales debido a su riqueza y gran variedad hará frente muy probablemente con éxito a los retos y necesidades planteados en nuestra sociedad.

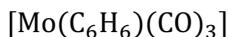
6.2. CONCEPTOS GENERALES

Parece oportuno comenzar este tema con la definición del tipo de los compuestos que nos ocupan. Se podría decir que un compuesto organometálico, como su nombre indica, es aquel que contiene al menos un centro metálico y un ligando orgánico; sin embargo, es imprescindible hacer algunas matizaciones. Por ejemplo, el complejo $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ es, como hemos visto, un compuesto de coordinación denominado quelato, y aunque contiene ligandos orgánicos en su estructura no presenta enlaces M-C. Por tanto, de forma más precisa, los compuestos organometálicos son aquellos que contienen enlaces M-C. Como ejemplos representativos de este tipo de complejos están los que se representan en las figuras 6.1-6.4.

En contraste con esta definición, se conocen otros tipos de complejos, como por ejemplo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ que, aun teniendo enlaces M-C, no se consideran complejos organometálicos. Ello es debido, fundamentalmente, a que concretamente este compuesto presenta unas propiedades más parecidas a los complejos de Werner que a los compuestos organometálicos. Sin embargo, aquellos compuestos metálicos cuyos ligandos coordinados son moléculas de CO, ligando isoelectrónico con CN^- , son compuestos organometálicos; sus propiedades físicoquímicas son claramente diferentes a las de los compuestos de coordinación o de

Werner. Los carbonilos metálicos y sus derivados se estudiarán en el tema 7.

La nomenclatura recomendada por la IUPAC para los compuestos organometálicos es la misma que la utilizada en el caso de los compuestos de Werner. Muy brevemente para la formulación de los complejos se escribe, entre corchetes, el metal seguido de los ligandos aniónicos en orden alfabético y a continuación los ligandos neutros en orden alfabético de sus símbolos químicos. Los ligandos se nombran en orden alfabético seguidos del nombre del metal y de su estado de oxidación entre paréntesis; en el caso de los complejos aniónicos el nombre del metal se termina con el sufijo -ato. Sin embargo, en los artículos científicos no siempre se siguen estas normas; frecuentemente, el nombre del metal aparece en medio del nombre del compuesto omitiendo el estado de oxidación del metal (*ver Anexo I*).



Bencenotricarbonilmolibdeno(0) o Bencenomolibdenotricarbonilo

Tal y como se verá más adelante, los compuestos organometálicos que se estudiarán en este tema se clasifican en función de su enlace M-L; así, se estudiarán los complejos con uniones:

- M-L mediante un único enlace σ
- M-olefina y, por último,
- M-compuesto aromático.

A continuación, se comentarán algunos aspectos clave sobre las unidades constituyentes de los compuestos organometálicos, centro metálico y ligandos en su esfera de coordinación.

6.2.1. El metal en los complejos organometálicos

En este tema se tratarán de forma preferente los complejos organometálicos de los metales de transición.

Conviene recordar que los metales de transición son elementos que presentan capas electrónicas incompletas, en los que los orbitales p de

la última capa están vacíos. En general, la formación de complejos estables de estos metales requiere el llenado de sus capas electrónicas incompletas por cesión o compartición de electrones con los ligandos; en este caso, la formación de enlaces M-L permite al metal alcanzar la configuración electrónica del gas noble correspondiente.

6.2.2. Los ligandos en los complejos organometálicos

Los ligandos que forman parte de la esfera de coordinación de un compuesto organometálico son de naturaleza orgánica, aunque tal y como se ha comentado existen algunas excepciones.

En este apartado introducimos un nuevo concepto relacionado con la naturaleza de los ligandos en un complejo organometálico, la hapticidad, denominada con la letra η .

HAPTICIDAD, η

Número de átomos del ligando que pueden unirse al metal en un complejo organometálico

Otra forma de definir η de un ligando es, pues, el número de átomos del ligando que se encuentran dentro de la distancia M-L. Como se ha mencionado anteriormente, a continuación, se muestran algunos ejemplos sobre η de los ligandos en los distintos tipos de complejos a los que este tema se refiere:

L: CH ₃	Monohapto, η^1	M-CH ₃
L: CH ₂ =CH ₂	Dihapto, η^2	
L: Ciclopentadieno	Pentahapto, η^5	

Los ligandos más comunes que forman enlaces M-C en los complejos organometálicos que nos ocupan así como su hapticidad y su estructura M-L se recogen en las tablas 6.1 y 6.2.

Es importante resaltar que no hay que confundir entre estado de oxidación, que se define como la carga formal de un complejo, y número de coordinación que coincide, en general, con el número de posiciones de coordinación ocupadas por un ligando en un compuesto de coordinación.

REGLAS PARA EL CÁLCULO DEL ESTADO DE OXIDACIÓN

- *El estado de oxidación del centro metálico se omite siempre y cuando no exista ambigüedad.*
- *Los ligandos de elementos no metálicos como, por ejemplo, $-H$, $-CH_3$, $-C_5H_5$ toman un electrón del átomo metálico y, por lo tanto, se les asigna número de oxidación -1 .*
- *El ligando η^2 -ciclooctatetraeno, cuando es plano, toma dos electrones del metal por lo que se convierte en un ión con dos cargas negativas, $[C_8H_8]^{2-}$.*

6.2.3. Números de oxidación y carga formal de los ligandos

Aunque los números de oxidación en compuestos organometálicos tienen una importancia menor que en otros compuestos inorgánicos, en este caso sirven para sistematizar algunos tipos de reacciones como por ejemplo las reacciones de adición oxidativa y también para poder establecer analogías entre las propiedades químicas de este tipo de complejos y los compuestos de Werner.

En la tabla 6.3 se recogen algunos ejemplos de las geometrías de complejos organometálicos correspondientes a las esferas de coordinación más frecuentes.

En los compuestos organometálicos, los ligandos orgánicos ayudan a estabilizar estados de oxidación bajos en el centro metálico. Las reglas para el cálculo del estado de oxidación de un elemento en un complejo organometálico son las mismas que las que se emplean en otro tipo de compuestos. A continuación, se muestran algunos ejemplos de complejos organometálicos en los que se determina el número de oxidación del metal.

Tabla 6.1. Ligandos en compuestos organometálicos

Ligando	Hapticidad, η	Electrones	M-L	Método A ^b	Método B ^b
Metilo, CH ₃	η^1	1	M-CH ₃	1	2
Alquilo, ·CH ₂ R	η^1	1	M- CH ₂ R	1	2
Alquilideno (carbeno)	η^1	2		2	2
Alqueno, CH ₂ =CH ₂	η^2	2		2	2
π -Alilo, C ₃ H ₅	η^3	3		3	4
Alquilidino, C-R	η^1	3		2	2
1,3-Butadieno, C ₄ H ₆	η^4	4		4	4
Ciclobutadieno, C ₄ H ₄	η^4	4		4	5
Ciclopentadienilo, ^a C ₅ H ₅ (Cp)	η^1	1		5	6
	η^3	3			
	η^5	5			
Benceno, C ₆ H ₆	η^6	6		6	7
Cicloheptatrieno, C ₇ H ₈	η^6	6		6	7
Ciclooctetraeno, ^a (cot), C ₈ H ₈	η^4	4		8	9
		6			
		8			

^a η variable. ^b Regla de los 18 electrones.

Tabla 6.2. Otros tipos de ligandos en compuestos organometálicos

Ligando	Electrones	Método A ^a	Método B ^a
H	1	1	2
Ph	1	1	2
CO	2	2	2
O ₂	2	2	2
N ₂	2	2	2
PPh ₃	2	2	2
NR ₃	2	2	2
F, Cl, Br, I*	1 ó 3	1	2
NO lineal	1 ó 3	3	2
NO angular	--	1	2

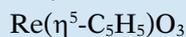
^aRegla de los 18 electrones. * Según necesidades de M.



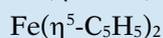
Ir(I)



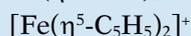
U(IV)



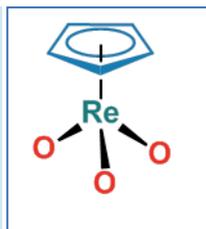
Re(VII)



Fe(II)



Fe(III)



6.2.4. Recuento de los electrones de valencia. Regla de los 18 electrones

Sidgwick, en 1920, estudiando la estabilidad del complejo $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se dio cuenta de que el Ni en este carbonilo metálico tenía el mismo número de electrones de valencia que un gas noble, es decir su capa de valencia totalmente ocupada por 18 electrones. Todos aquellos compuestos organometálicos estables cumplían lo que él denominó la regla del gas inerte, actualmente conocida con el nombre de regla de los 18 electrones.

Sin embargo, como se verá más adelante, los compuestos organometálicos de la serie *d* no cumplen tanto esta regla como lo hacen los compuestos de los elementos del segundo periodo con la regla del octeto, existiendo algunas excepciones. Es importante mencionar que a los compuestos de la serie *f* no se les aplica esta regla.

Existen dos métodos para hacer el recuento electrónico en los compuestos organometálicos: A) método neutro o covalente y B) método iónico o de par donador. Aunque ambos métodos de recuento electrónico son correctos, a lo largo de este texto se utilizará principalmente el método A.

Método A

M y Ls se consideran especies neutras.

- *Se cuentan todos los electrones de M.*
- *Los Ls neutros aportan 2 electrones y los Ls aniónicos aportan 1 electrón.*
- *En los complejos binucleares con enlace M-M este enlace se considera formado por un electrón de cada centro metálico.*

Método B

M y Ls, en su caso, se consideran especies iónicas.

- *Se cuentan los electrones de M en su estado de oxidación.*
- *Los Ls neutros, alquilo y X = haluro aportan 2 electrones.*

En las tablas 6.2 y 6.3 se muestran algunos ejemplos de ligandos y los electrones que aportan en función del método utilizado. En este sentido en la figura 6.5 se recogen algunos compuestos de coordinación en los que se hace el recuento de electrones siguiendo ambos métodos.

Tabla 6.3. Geometrías en los complejos de coordinación.

n.c.	Geometría		Complejo
2	Lineal		$[\text{NC-Ag-CN}]^+$
3	Trigonal		$\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pt}$
4	En forma de T Tetraédrica		$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$
	Plano-cuadrada		$\text{PhH}_2\text{C}-\text{Ti}$
5	Bipirámide trigonal		$[\text{Co}(\text{CNPh})_5]^{2+}$
	Pirámide de base cuadrada		
6	Octaédrica		
	Pseudooctaédrica		
	Antiprisma		$[\text{WMe}_6]$
	Octaédro con punta		$[\text{ReH}(\text{PR}_3)_3(\text{MeCN})_3]^+$
7	Biprisma pentagonal		$[\text{IrH}_5(\text{PPh}_3)_2]$

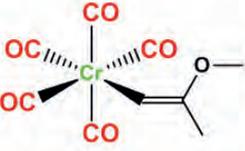
		REGLA 18 ELECTRONES				
		MÉTODO A		MÉTODO B		
$\text{Mo(H)}_4(\text{PPh}_3)_4$	Mo^0	d^6	$6 e^-$	Mo^{4+}	d^2	$2 e^-$
	H		$1 e^-$	H		$2 e^-$
	PPh_3		$2 e^-$	PPh_3		$2 e^-$
	$6 + (4 \times 1) + (4 \times 2) = 18 e^-$			$2 + (4 \times 2) + (4 \times 2) = 18 e^-$		
	Fe^0	d^8	$8 e^-$	Fe^{2+}	d^6	$6 e^-$
	Cp		$5 e^-$	Cp		$6 e^-$
	CO		$2 e^-$	CO		$2 e^-$
	Alquilo		$1 e^-$	Alquilo		$2 e^-$
	$8 + 5 + (2 \times 2) + 1 = 18 e^-$			$6 + 6 + (2 \times 2) + 2 = 18 e^-$		
	Cr^0	d^6	$6 e^-$	Cr^0	d^6	$6 e^-$
	CO		$2 e^-$	CO		$2 e^-$
	$\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$		$2 e^-$	$\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$		$2 e^-$
	$6 + (5 \times 2) + 2 = 18 e^-$			$6 + (5 \times 2) + 2 = 18 e^-$		

Figura 6.5. Recuento de electrones de la capa de valencia de algunos complejos organometálicos empleando diferentes métodos de recuento.

Excepciones a la regla de 16/18 electrones

Existen compuestos organometálicos que no cumplen la regla de los 18 electrones. Estas excepciones se dan sobre todo en los complejos de elementos de la serie *d* de la parte izquierda de la tabla periódica. En estos casos existe una competencia entre los factores electrónicos y estéricos, no siendo posible la participación de los ligandos suficientes para completar la esfera de coordinación del metal.

Por otro lado, los complejos de 16 electrones son bastante corrientes en los metales de la serie *d*, principalmente de los grupos 9 y 10. Con-

viene recordar que este tipo de compuestos adoptan fundamentalmente una geometría plano-cuadrada; la EECC de los complejos d^8 favorece la geometría plano-cuadrada de bajo espín cuando Δ es grande, típico de los metales de la serie d de los periodos 5 y 6.

En la figura 6.6 se representan algunos ejemplos de compuestos organometálicos que cumplen la regla de los 18 electrones junto con algunas excepciones.

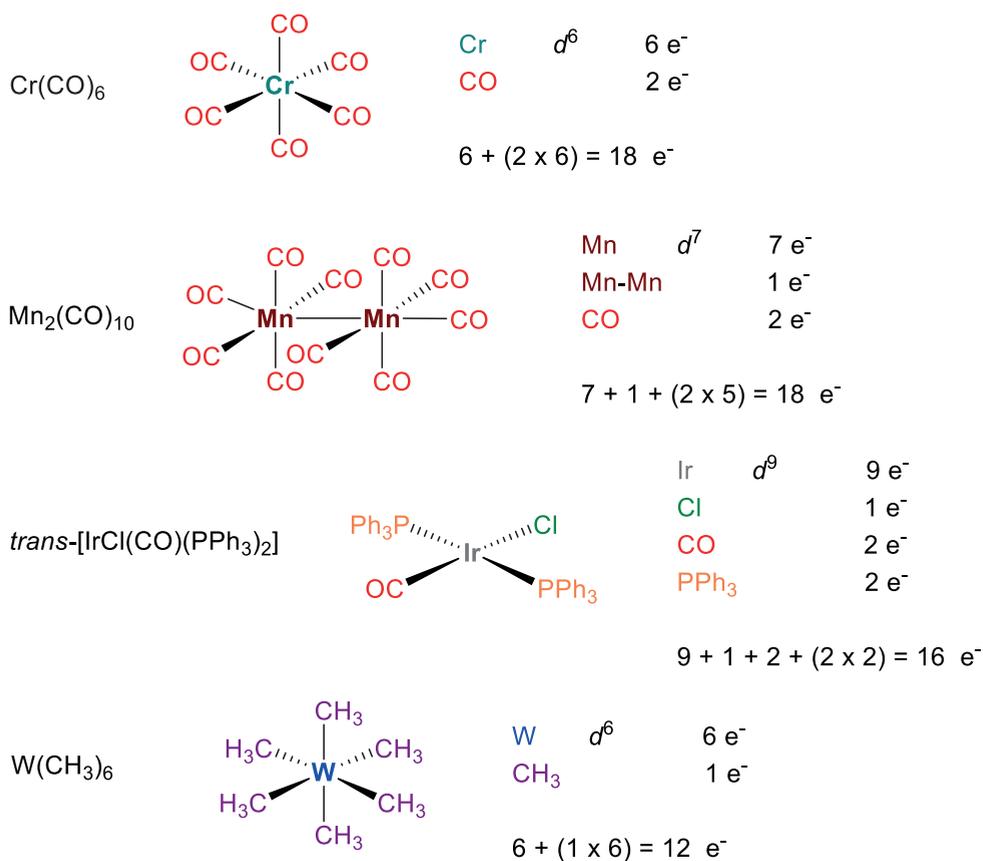


Figura 6.6. Recuento de electrones de la capa de valencia de algunos complejos organometálicos.

En los complejos bisciclopentadienil neutros, frecuentemente, se observan desviaciones de la regla de 16/18 electrones, lo que se traduce en

una disminución de la estabilidad; si tenemos en cuenta que cada ligando $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ contribuye a la capa de valencia del complejo con 5 electrones, la regla de los 18 e^- tan sólo se cumplirá en el caso de los complejos neutros de los metales del grupo 8. Por lo tanto, dichos compuestos organometálicos son los más estables; tal es el caso del ferroceno.

La estabilidad de este tipo de compuestos viene determinada por la longitud de sus enlaces M-C y de sus propiedades redox. Como ejemplo se puede citar el complejo $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$; este compuesto tiene 19 electrones en su capa de valencia lo que le convierte en particularmente inestable, teniendo entonces gran tendencia a la oxidación dando lugar al correspondiente complejo catiónico, $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$.

En este mismo sentido, un complejo que no obedece a la regla de los 18 electrones es $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$; presenta 17 electrones en su capa de valencia por lo que tienen gran tendencia a completarla con un electrón más. Ello se pone de manifiesto también en el complejo análogo, $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, que presenta tres ligandos CO en vez del ligando PPh_3 , más voluminoso. Este último complejo tiene gran tendencia a dimerizarse mediante la formación de un enlace Cr-Cr, completando así su capa de valencia, lo que le confiere gran estabilidad. Es importante mencionar que la dimerización en el caso $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$ está restringida por impedimento estérico debido a las mayores dimensiones del ligando PPh_3 .

6.3. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS CON ENLACE M-C

En este apartado se estudiarán la estructura y enlace de los compuestos organometálicos que poseen enlace M-C, haciendo especial énfasis en los complejos de metales de transición. Además, se describirán algunas de sus reacciones.

6.3.1. Compuestos organometálicos de los metales de transición

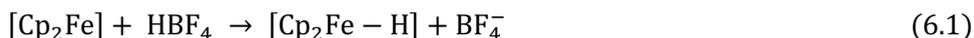
Los complejos más importantes de los metales de transición se pueden clasificar en función del tipo de ligandos que los constituyen. Así pues, en las secciones siguientes se analizará el enlace, estructura y

reactividad de aquellos complejos que contienen ligandos: i) hidrógeno, ii) alquilo, iii) alquilideno, iv) alquilidino, v) alquenos, vi) π -alilo, vii) alquino, viii) dienos y polienos, y ix) polienos cíclicos.

i) Hidrógeno

El hidrógeno es un ligando muy empleado en Química Organometálica. La formación del enlace M-H se puede producir por protonación de complejos metálicos aniónicos y neutros conduciendo a complejos estables, tal y como se verá en el caso de los carbonilos metálicos (*ver* tema 7).

Como ejemplos de formación de este tipo de complejos se puede citar la protonación de ferroceno con un ácido fuerte como es el caso de HBF_4 . Este tipo de reacciones transcurre, a menudo, con un cambio en el estado de oxidación del centro metálico (ecuación 6.1). Mientras que en el ferroceno el átomo de hierro es Fe(II) en el correspondiente complejo protonado se encuentra como Fe(IV).



Entre las aproximaciones sintéticas más importantes para la síntesis de este tipo de complejos se encuentra las reacciones de adición oxidativa; estas reacciones tienen lugar, generalmente, en complejos con 16 electrones en su capa de valencia, de tal forma que la adición de H_2 conduce a complejos estables con 18 electrones. Ejemplos de adición de H_2 y HCl a $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ se muestran en las ecuaciones 6.2 y 6.3.



ii) alquilo

En estos complejos el grupo alquilo está unido al centro metálico mediante un enlace σ M-C, es decir un enlace sencillo. En este apartado se pueden incluir también aquellos complejos en los que los ligandos son grupos arilo.

En general, se trata de compuestos inestables; sin embargo, cuando el metal pertenece a las series *s* o *p* los complejos correspondientes son relativamente estables. Teniendo en cuenta que desde un punto de vista

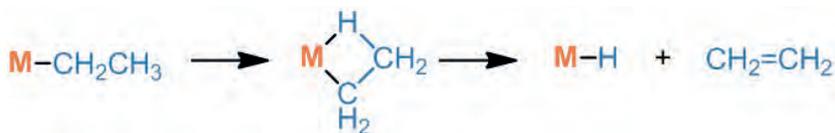
termodinámico las energías de enlace M-C son similares a las de los complejos metálicos de los bloques *s* y *p*, la inestabilidad de estos complejos, cuando el metal es un elemento de la serie *d*, es debida, fundamentalmente, a que tienen tendencia a experimentar reacciones de β -eliminación de H dando lugar a olefinas (tabla 6.3). No obstante, los complejos que no presentan ligandos alquilo con H en posición β , como por ejemplo ligandos arilo (tabla 6.3), $-\text{CH}_2\text{-X}$, donde X es un grupo $-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{N-}$, $-\text{CN}$, $-\text{SiR}_3$ etc presentan una mayor estabilidad.

Entre las reacciones cinéticamente favorecidas en los complejos de metales de transición con ligandos alquilo están la eliminación de hidrógeno en posición β , la inserción de CO y la eliminación reductora.

Tabla 6.3. Energías de disociación M-C

Enlace	D (kJ mol ⁻¹)	Enlace	D (kJ mol ⁻¹)
Pt-Me	164	Zn-Me	175
Ti-Me	250	Cd-Me	138
Pt-C ₆ H ₅	250	Hg-Me	121
Ti-C ₆ H ₅	350	--	--

En general, la reacción tiene lugar con modificación del ligando alquilo transformándose éste en un ligando que posee un doble enlace; la reacción transcurre a través de un intermedio cíclico de cuatro eslabones, tal y como se representa de forma general en el esquema 6.4.



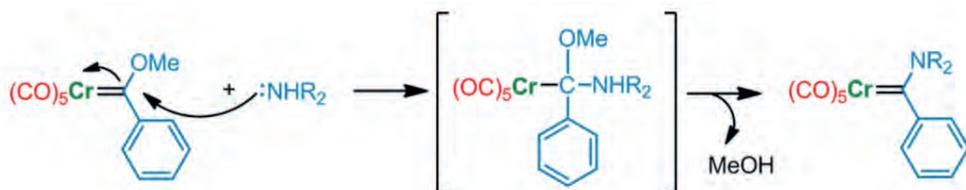
Esquema 6.4. Reacción de eliminación de H en β en complejos de metales de transición con ligandos alquilo.

iii) Alquilideno

Los Carbenos de Fisher son complejos de gran importancia en Química Organometálica y Síntesis Orgánica, tal y como se ha comentado de manera muy sucinta en el apartado 6.1; contienen ligandos del tipo

$=\text{CH}_2$, $=\text{CHR}$ o $=\text{CR}_2$, ligandos monohapto de dos electrones que forman enlaces dobles $\text{M}=\text{C}$ entre los orbitales d de M y los orbitales p del C ; el solapamiento de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ de M con el orbital p_x del C dará lugar a un enlace σ mientras que el enlace π se formará por solapamiento de d_{yz} de M y p_z de C .

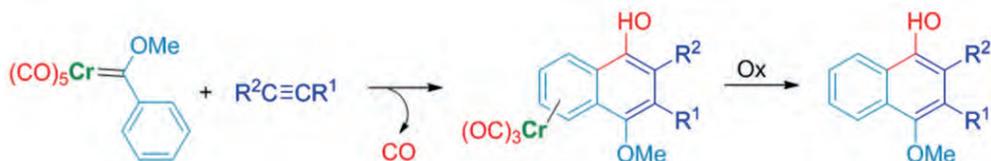
El C en los carbenos de Fisher presenta, generalmente, carácter electrófilo por lo que puede ser atacado por reactivos nucleófilos permitiendo la síntesis de una gran variedad de carbenos; tal es el caso de la reacción del carbeno con una amina secundaria en la que, en primer lugar, se produce el ataque nucleófilo de la amina al C del carbeno, seguido del desplazamiento de una molécula de MeOH (esquema 6.5).



Esquema 6.5. Reacción de carbenos de Fisher con nucleófilos.

La electrofilia de los carbenos de Fisher se atribuye fundamentalmente a que los orbitales d_π de M son de menor energía que los orbitales p del C ; además, están ocupados por una densidad electrónica procedente principalmente de M . Por el contrario, el orbital p del C , vacío, puede ser atacado por reactivos nucleófilos.

La reacción de carbenos de Fisher con alquinos es de gran interés en la síntesis de naftalenos sustituidos; los átomos de C que intervienen en la formación del anillo aromático son los del ligando alquilideno del carbeno, los del alquino y un ligando CO del complejo metálico. La eliminación final del metal se lleva a cabo, generalmente, mediante una oxidación suave (esquema 6.6).

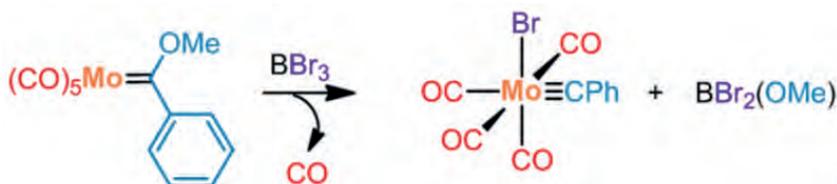


Esquema 6.6. Síntesis de naftalenos sustituidos.

iv) Alquilidino

Los ligandos alquilidino son del tipo $C\equiv CH$ o $C\equiv CR$, ligandos monohapto de tres electrones, que forman enlaces triples $M\equiv C$ constituidos por un enlace σ $M-C$ formado por solapamiento entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ de M y p_z de C , y dos enlaces π entre los orbitales d de M y los orbitales p del C .

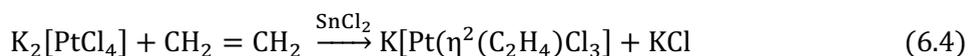
La síntesis de estos complejos se puede realizar o bien por ruptura del enlace $M\equiv M$ de clusters metálicos (véase tema 7) o bien a partir de carbenos de Fisher; la eliminación de un grupo alcóxido en el carbeno empleando BBr_3 conduce al correspondiente complejo con enlace $M\equiv C$ (esquema 6.7).



Esquema 6.7. Síntesis de complejos organometálicos con enlace $M\equiv C$.

v) Alqueno

Los alquenos son ligandos dihapto dadores de dos electrones a un metal formando un complejo organometálico. Un ejemplo de este tipo de compuestos es el complejo que se conoce con el nombre de sal de Zeise (figura 6.1), $[Pt(\eta^2(C_2H_4)Cl_3)]$, en el que la olefina se encuentra perpendicular al plano que forman el Pt y los tres Cl . La preparación de este complejo se lleva a cabo, normalmente, por reacción de $K_2[PtCl_4]$ con etileno en presencia de $SnCl_2$ (ecuación 6.4).



En general, el enlace $M-CH_2=CH_2$ tiene dos componentes y se conoce con el nombre de modelo de Chatt-Dewar:

a) enlace dador-aceptor en el que interaccionan el orbital π ocupado de la olefina y el híbrido d_{sp^2} vacío del centro metálico lo que supone la desaparición de enlace $C=C$ (figura 6.6A).

b) enlace dador-aceptor, en sentido opuesto al anterior, entre el orbital d_{xz} , o híbrido $d_{xz}p_x$, ocupado del centro metálico y el orbital π^* vacío del alqueno (figura 6.7B). La formación de este enlace, en general, tiene como consecuencia la ocupación parcial del orbital π^* del alqueno lo que supone un efecto repulsivo que se traduce en una disminución del orden de enlace comprendido entre 1 y 2.

Existen excepciones a este comportamiento general en el que el enlace $C=C$ sigue existiendo en el complejo organometálico, como es el caso de la sal de Ziese.

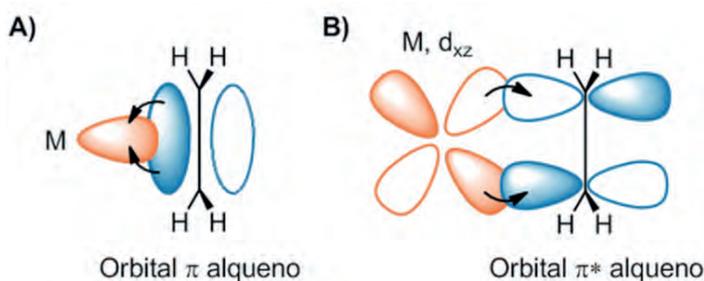


Figura 6.7. Interacción de etileno con un M en un complejo organometálico.

vi) π -Alilo

Tal y como se ha comentado, el ligando alilo puede formar enlace con un centro metálico por cesión de 1 (nomohapto, η^1) ó 3 electrones (trihapto, η^3). Ejemplos de complejos con ambas uniones se muestran en la figura 6.8. Normalmente los complejos de π -alilo son compuestos muy reactivos debido fundamentalmente a la flexibilidad del enlace; cuando el grupo alilo está distintamente sustituido, a veces se ha observado el intercambio de los sustituyentes debido a que muy probablemente se producen transformaciones $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$.

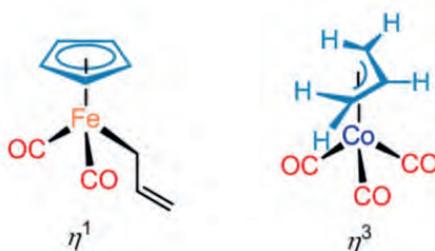


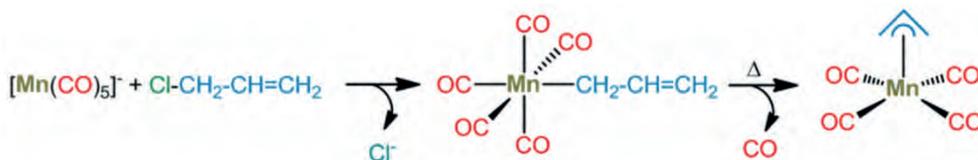
Figura 6.8. Hapticidad del ligando π -alilo en complejos organometálicos.

Existen diversos métodos de preparación de complejos π -alilo:

a) Reacción de S_N de un reactivo de Grignard, en este caso, bromuro de alilmagnesio, y un haluro metálico (ecuación 6.5).



b) Reacción de S_N de un carbonilo metálico aniónico (M en estado de oxidación bajo) con un haluro de alilo conduciendo a $\text{Mn}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_5$, que por calentamiento conduce a la formación de $\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_4$ con desplazamiento de uno de los ligandos CO (esquema 6.8). Es importante hacer notar el cambio de geometría que tiene lugar dependiendo de si la coordinación con el ligando π -alilo es a través de 1 ó 3 electrones.



Esquema 6.8. Síntesis de $\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_4$.

c) Protonación de un complejo que presenta ligandos butadieno. En este caso la reacción se produce exclusivamente si el centro metálico no tiene carácter básico; como ejemplo de esta reacción se encuentra la reacción del carbonilo metálico de hierro que se recoge en el esquema 6.9 (véase tema 7).



Esquema 6.9. Síntesis de π -alil-complejos por protonación de complejos ciclobutadienilo.

vii) Alquino

El alquino más sencillo es el acetileno; al tener dos enlaces π se puede presuponer que se debe comportar como un ligando donador de cuatro electrones. Sin embargo, no está claro que actúe siempre de esta forma.

En el caso de alquinos sustituidos, la presencia de los grupos fenilo da estabilidad al complejo (figura 6.9).



Figura 6.9. Estructura del complejo $\text{Co}_2(\text{PhC}_2\text{Ph})(\text{CO})_6$.

viii) Dienos y polienos

Cuando el ligando es un hidrocarburo insaturado que posee más de un doble enlace, el centro metálico puede enlazarse con uno o varios de estos enlaces. En este caso nos podemos encontrar con dos situaciones diferenciadas:

a) Cuando la olefina presenta dos enlaces $\text{C}=\text{C}$ aislados, el metal se puede unir a uno o a los dos dobles enlaces de forma semejante a como lo hace en el caso de las monolefinas.

b) Cuando el hidrocarburo insaturado posee dos enlaces $\text{C}=\text{C}$ conjugados, las uniones M-L son más complejas.

Esta última situación la vamos a ilustrar con el butadieno como hidrocarburo más sencillo, que contiene dos dobles enlaces conjugados. En la figura 6.10 se muestran las distancias de enlace en el butadieno en estado fundamental y en estado excitado. Como se puede observar, en la molécula en estado fundamental las distancias de enlace C=C son más cortas que para el enlace sencillo C-C (figura 6.10A); sin embargo, en estado excitado la molécula adoptaría la configuración en la que el enlace C=C se sitúa en los C-2 y C-3 mientras que los carbonos terminales, C-1 y C-4, presentarían un electrón desapareado (figura 6.10B).

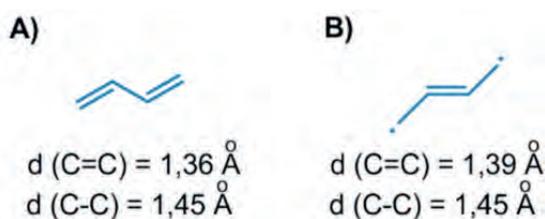


Figura 6.10. Descripción de la estructura del butadieno.

Teniendo en cuenta la estructura del butadieno, y de igual forma que en el caso de las olefinas sencillas, el enlace M-butadieno se podría describir según el modelo de Chatt-Dewar; nos encontramos ante dos situaciones límite en las que:

- el M está unido a los dos enlaces C=C del dieno conservando su identidad como tales (figura 6.11A), y
- el M es capaz de formar tres enlaces, dos de ellos enlaces σ con los C terminales del hidrocarburo y un tercer enlace con el enlace C=C central (figura 6.11B).

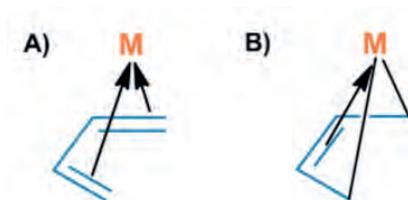


Figura 6.11. Descripción teórica del tipo de enlace M-C en compuestos organometálicos en los que el butadieno interviene como ligando; A) dos enlaces M-olefina (η^2), B) dos enlaces M-olefina (η^1) y un enlace M-olefina (η^2).

Como ejemplo de este tipo de complejos se puede citar el complejo de hierro que se muestra en la figura 6.12, en el que las distancias de enlace C-C son similares como consecuencia de la formación de enlaces M-L; como ya se ha comentado en la *sección vi*, la complejación del hidrocarburo insaturado con el centro metálico, el átomo de hierro en este caso, produce un alargamiento de los C=C y un acortamiento del enlace C-C como consecuencia de una mayor contribución de la componente π al enlace M-L.

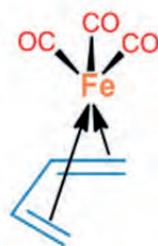


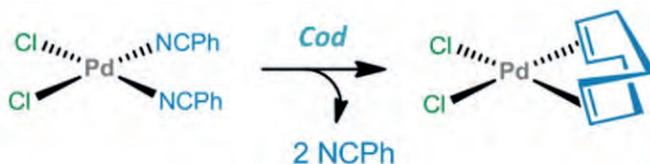
Figura 6.12. Estructura de $\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$.

Como ya se ha comentado, los ligandos polieno tienen la posibilidad de formar enlaces polihapto. Generalmente, los complejos en los que un ligando polieno ocupa varias posiciones en la esfera de coordinación del metal son más estables que los complejos en los que el ligando es una olefina sencilla que presenta únicamente un enlace C=C; ello es debido al efecto quelato, al igual que sucede en los complejos de Werner.

ix) Polienos cíclicos

Los ligandos polieno cíclicos ocupan un lugar importante en la Química Organometálica. En este apartado se contemplarán diferentes polienos cíclicos, con carácter aromático o no, de entre 4 y 8 eslabones.

A menudo, los complejos con ligandos polieno cíclicos se sintetizan por reacciones de sustitución de ligando. En el esquema 6.10 se muestra como ejemplo la síntesis del complejo $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$.



Esquema 6.10. Síntesis de $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$.

Entre los ligandos más utilizados está el ciclooctatetraeno, abreviado como *cot*. Los complejos en los que *cot* interviene como ligando presentan una estabilidad intermedia, suficiente como para ser aislados; *cot* puede ser desplazado de la esfera de coordinación del metal por ligandos más fuertes como es el caso de los ligandos CO. Ello permite la síntesis *in situ* de carbonilos metálicos extremadamente tóxicos como es el caso de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (ecuación 6.6).



En general, los polienos cíclicos forman dos tipos de compuestos organometálicos:

- aquellos en los que el metal sólo forma enlace con algunos de los átomos de C del ligando, y
- los que se denominan metalocenos; son compuestos conocidos como complejos “tipo sándwich” en los que el centro metálico se encuentra situado entre dos ligandos planos polihapto.

Metalocenos

En este grupo de complejos organometálicos el ligando ciclopentadienilo destaca por la gran variedad de compuestos a los que puede dar lugar. Sin embargo, existen otros metalocenos estables que presentan

en su estructura otros ligandos cíclicos polieno. A continuación, se ilustra con ejemplos los compuestos más importantes de este grupo en función de la estructura de los ligandos que lo forman: a) compuestos metalociclopentadienilo, y b) metaloarenos.

a) *Compuestos metalociclopentadienilo*

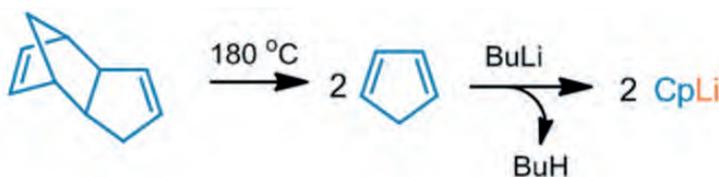
El ligando que se encuentra presente en este tipo de metalocenos es el ciclopentadienilo, abreviado como *Cp*, C_5H_6 . Este ligando puede presentar diferente η ; de hecho, se conocen compuestos organometálicos en los que *Cp* es dador de 1 (η^1), 3 (η^3) y 5 (η^5) electrones, siendo esta última la situación más frecuente.

Los metalociclopentadienilo se preparan, generalmente, a partir de ciclopentadienuro sódico y haluros de metales de transición mediante una reacción sencilla de sustitución de ligando (esquema 6.11).



Esquema 6.11. Preparación de metalociclopentadienilmanganeso.

También se pueden preparar a partir del dímero de ciclopentadieno por calefacción a $180\text{ }^\circ\text{C}$, posterior desprotonación por reacción con una base fuerte, *n*-BuLi, seguido de tratamiento con el haluro del metal correspondiente (esquema 6.12).



Esquema 6.12. Preparación de ciclopentadienil-litio.

Existe una gran variedad de este tipo de metalocenos, no sólo tipo sándwich sino con otras estructuras en las que los anillos ciclopentadi-

enilo se encuentran en una disposición angular etc. En la figura 6.13 se muestran algunos ejemplos de estos complejos.

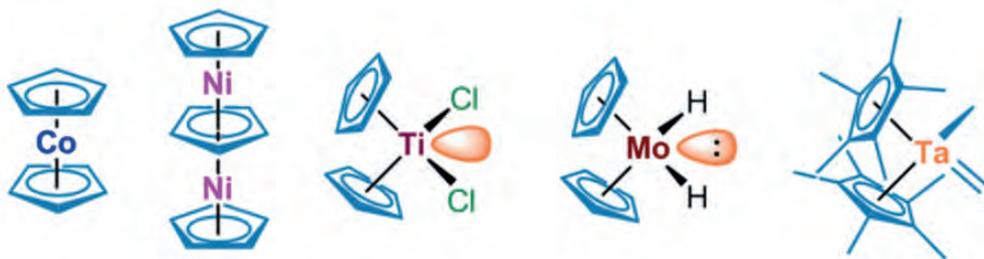


Figura 6.13. Estructura de algunos ciclopentadienilmetalocenos.

Algunos de estos metalocenos no obedecen a la regla de los 18 electrones lo que se traduce en una variación significativa en las longitudes de enlace M-L.

Tan sólo se conoce un único metaloceno aniónico, $[\text{MnCp}_2]^-$ que obedece a la regla de los 18 electrones, estable pero extraordinariamente reactivo. Es importante mencionar que tanto $[\text{MnCp}_2]^-$, $[\text{FeCp}_2]$, como $[\text{CoCp}_2]^+$ son moléculas isoelectrónicas.

En este grupo de compuestos destaca el ferroceno; es un metaloceno insoluble en hidrocarburos, con un momento dipolar nulo. Presenta una estructura tipo sándwich en la que el centro metálico, en este caso Fe(II), en configuración de bajo espín, ocupa la posición central entre los dos anillos Cp. La estructura de los ligandos se corresponde con un pentágono regular, lo que es indicativo de su carácter aromático. En este metaloceno todos los enlaces M-C son covalentes siendo las interacciones M-C de distinta naturaleza: i) enlaces σ (Cp \rightarrow Fe) por solapamiento frontal de orbitales, ii) enlaces π (Cp \rightarrow Fe) por solapamiento lateral de orbitales y, enlaces δ (Fe \rightarrow Cp) de retroceso.

El ferroceno posee dos conformaciones isoenergéticas: eclipsada (figura 6.14A) y alternada (figura 6.14B); la barrera de energía de interconversión entre ambas estructuras es pequeña, del orden de 5 kJ mol^{-1} , por lo tanto, se trata de una transformación rápida en disolución.

En general, se conocen análogos del ferroceno de la mayoría de los metales de transición; los compuestos bis-*Cp* de los metales de los grupos 3-7, anteriores al Fe, no disponen de electrones suficientes para completar los orbitales moleculares enlazantes, mientras que los de los metales de los grupos 9-11, posteriores al Fe, alojan parte de sus electrones en orbitales moleculares antienlazantes. Por lo tanto, estos últimos son metallocenos más inestables térmicamente que se oxidan fácilmente al contacto con el aire, mientras que el ferroceno es estable.

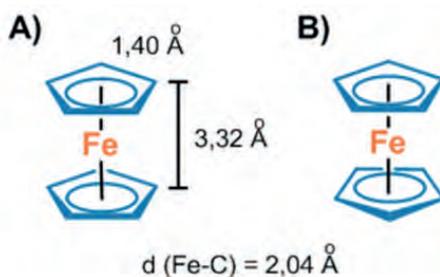


Figura 6.14. Estructura del ferroceno; A) prisma trigonal, B) antiprisma trigonal.

Los metallocenos, en general, poseen propiedades redox; pueden poseer un número de electrones muy variado, manteniendo incluso su estructura tipo sándwich. Sin embargo, su estabilidad disminuye a medida que se alejan de la regla de los 18 electrones. De hecho, en el caso del ferroceno hay evidencias de que el Fe puede existir en diferentes estados de oxidación que van desde Fe(I) hasta Fe(IV), detectados electroquímicamente por voltametría cíclica. En la figura 6.15 se muestran los potenciales de reducción asociados a cada uno de los estados de oxidación del hierro en diferentes cationes y aniones del ferroceno con respecto al electrodo de referencia de calomelanos saturado. La reducción u oxidación, en cada caso, es un proceso reversible.

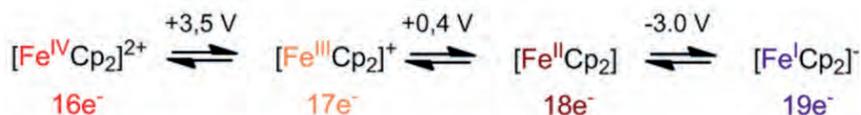
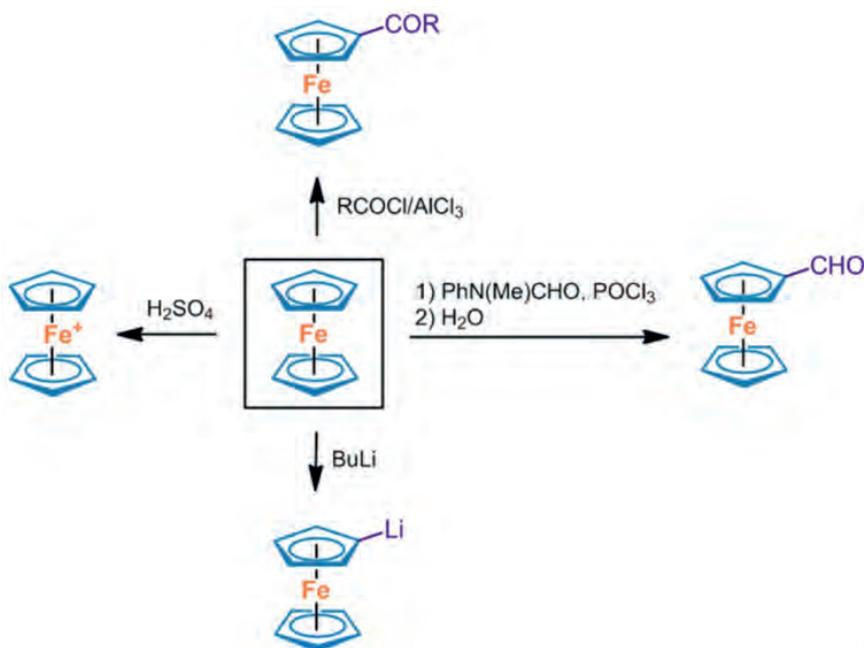


Figura 6.15. Iones del ferroceno.

Debido al carácter aromático del ligando Cp , el ferroceno y metalocenos análogos presentan una reactividad similar a la del benceno; en el esquema 6.15 se muestran algunas de las reacciones que puede experimentar el ferroceno entre las que destacan la acilación de Friedel-Crafts, formilación, litiación entre otras (esquema 6.13).



Esquema 6.13. Reactividad del ferroceno.

b) Metaloarenos

Los metales de transición forman compuestos análogos a los metalociclopentadienilos con otros anillos aromáticos de entre 3 a 8 átomos de carbonos. De todos ellos, después de los complejos organometálicos derivados de ciclopentadienilo, los más importantes son los compuestos que forman los metales de transición con el benceno, C_6H_6 , y sus derivados. Como ejemplos de este tipo de complejos están $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$ y $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})]$ (figura 6.16).

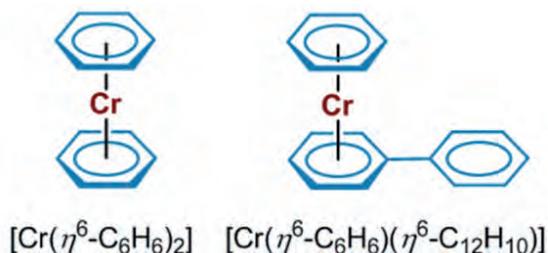


Figura 6.16. Metaloarenos de cromo.

6.3.2. Compuestos organometálicos de otros metales

En este apartado se esbozarán algunas de las propiedades de los compuestos organometálicos de los metales de los bloques *s* y *p*.

En función de las características de *M*, se formarán compuestos organometálicos con distintos tipos de enlace; así, los compuestos organometálicos de estos metales se clasifican en: i) iónicos y ii) covalentes. Además, estos últimos pueden subdividirse en covalentes poliméricos y monoméricos o volátiles.

i) Iónicos

Este tipo de compuestos organometálicos son los formados entre aniones de alquilo y cationes de los metales más electropositivos – los metales alcalinos Na, K, Rb y Cs –. Pueden considerarse, entonces, como carbaniones unidos a los cationes metálicos mediante enlace iónico.

Generalmente, se trata de compuestos incoloros, insolubles en hidrocarburos. Desde el punto de vista químico, son compuestos inestables que se inflaman espontáneamente al contacto con el aire. Se comportan como nucleófilos; su reactividad disminuye cuando la carga negativa del carbanión está deslocalizada en un sistema aromático, aumentando, por tanto, la estabilidad del compuesto. Tal es el caso del anión ciclopentadienilo.

ii) Covalentes poliméricos y monoméricos

Por otro lado, los metales alcalinos y alcalinotérreos de pequeño tamaño cuyos cationes tienen un campo electrostático intenso – Li, Be y

Mg – tienden a formar compuestos organometálicos por enlace covalente. Al igual que B y Al, metales del bloque *p*, estos metales poseen menor número de electrones que los que se necesitan para la formación de enlaces σ ; por esta razón, estos metales, a excepción del B, forman con los radicales alquilo, compuestos poliméricos con enlaces covalentes multicentro en los que el radical alquilo actúa como puente.

Como ejemplos de este tipo de compuestos se pueden citar el metil o etil litio, especies tetraméricas, y los alquil derivados de Be, Mg y Al (figura 6.17). El metil litio es una molécula tetramérica de estructura cúbica centrada en el espacio. En esta molécula no existe la unión Li-Li sino se forman enlaces covalentes multicentro Li-C-Li (figura 6.17A).

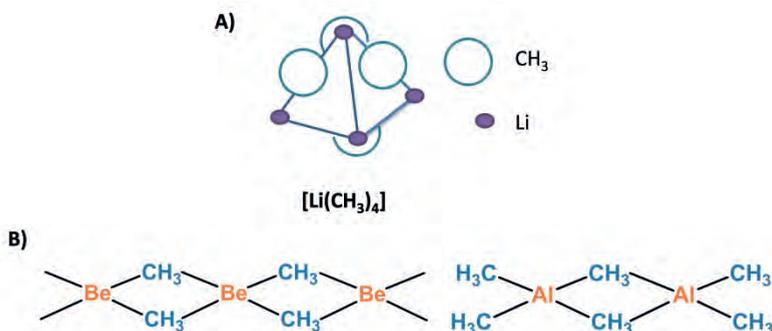
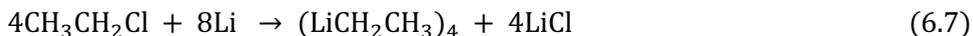


Figura 6.17. Compuestos organometálicos poliméricos.

Los compuestos alquil litio tienen propiedades típicas de los compuestos covalentes; son líquidos a temperatura ambiente o sólidos de bajo punto de fusión, volátiles y la mayoría de ellos son solubles en disolventes apolares; reaccionan muy rápidamente con el O_2 del aire y con el H_2O conduciendo a la formación del hidrocarburo correspondiente y $LiOH$.

Se sintetizan, generalmente, a partir del haluro de alquilo correspondiente por tratamiento con Li metálico (ecuación 6.7).



Como ya se ha comentado, los alquil derivados de Be o Mg forman estructuras poliméricas de longitud indefinida; tal y como se puede observar en la figura 6.17 tanto la hibridación del centro metálico como la

del C es sp^3 , por lo que tanto el M como el L adoptan una geometría tetraédrica, y los grupos metilo actúan de puente entre los átomos de Be. El número de electrones involucrado en estos enlaces es de cuatro, donde en M aporta un electrón al igual que cada uno de los restos alquilo; la distancia de enlace M-C en los CH_3 puente es mayor que la distancia de enlace sencillo M-C.

El análogo de Al es un dímero; en este caso la distancia Al- CH_3 terminal es similar a la de un enlace sencillo, por lo que esta circunstancia hace que la polimerización esté limitada a la formación de un dímero (figura 6.17B).

El boro forma los correspondientes trialquil boro, especies monoméricas, como es el caso del $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, formado exclusivamente por enlaces σ B-C; se considera el análogo metilado del ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$.

6.4. INTRODUCCIÓN A LA CATÁLISIS

La catálisis ha ocupado un lugar importante en el desarrollo de la industria química durante la última década del siglo pasado. Actualmente, juega un papel fundamental, junto con las denominadas tecnologías limpias, en el desarrollo de nuevos procesos compatibles con el medio ambiente; el uso de catalizadores no sólo reduce el impacto medioambiental, desde un punto de vista tanto energético como de generación de residuos, sino que también reduce considerablemente el costo de los procesos, aspecto fundamental para la industria.

La Catálisis es el principio número nueve de la Química Verde (QV); QV es el término universalmente aceptado que describe el movimiento social dirigido hacia el diseño y generación de productos, demandados por la sociedad, mediante procesos químicos que no dañan el medio ambiente y, por lo tanto, previenen la contaminación ambiental. Los procesos considerados como QV se basan, fundamentalmente, en la preparación de productos químicos mediante utilización de materias primas, a ser posible reciclables, y la posterior eliminación de residuos, descartando en la medida de lo posible el uso de reactivos tóxicos o corrosivos y de disolventes.

Los principales residuos generados en la síntesis de compuestos orgánicos son las sales inorgánicas, como consecuencia directa del uso de cantidades estequiométricas de reactivos inorgánicos. Se conocen gran cantidad de procesos que usan tales cantidades de reactivos entre los que se pueden citar, a grandes rasgos, las reducciones con metales o hidruros metálicos, oxidaciones con permanganato potásico o dióxido de manganeso y una gran variedad de reacciones que emplean ácidos minerales o de Lewis, entre las que destacan sulfonaciones, nitraciones, diazotaciones, acilaciones etc. La solución a este problema es, pues, evidente y consiste en la sustitución de las metodologías que utilizan cantidades estequiométricas, o incluso superiores, de este tipo de reactivos por otras alternativas como son la catálisis.

Catalizador

Sustancia que, añadida en cantidades muy inferiores a las estequiométricas, acelera la velocidad de un determinado proceso; en general, los catalizadores son especies químicas que se regeneran durante la reacción manteniéndose inalteradas al final del proceso.

El uso de catalizadores abre la posibilidad de que un determinado proceso tenga lugar por caminos de reacción alternativos, más atractivos desde el punto de vista energético, hacia la formación de productos. Ello no necesariamente simplifica la ruta reactiva, ya que incluso el proceso puede tener lugar a través de distintas etapas, cinéticamente favorables, en las que los intermedios de reacción son más complejos (figura 6.18).

Al conjunto de todas estas etapas por las que tiene lugar un determinado proceso químico se le conoce, como ya hemos visto en el tema 5, como mecanismo de la reacción.

Aun siendo la catálisis considerada como una sub-disciplina dentro de la Química Física, al principio únicamente se entendía en el contexto de la industria petroquímica. El uso de catalizadores en la preparación de productos de alto valor añadido, generalmente estructuras complejas en cuya síntesis se imponía la quimio- regio y estereoselectividad, tan sólo se aplicaba de forma esporádica. Sin embargo, más recientemente, con la legislación medioambiental, la minimización de residuos ha sido

la norma clave para la introducción definitiva de la catálisis en Síntesis Orgánica.

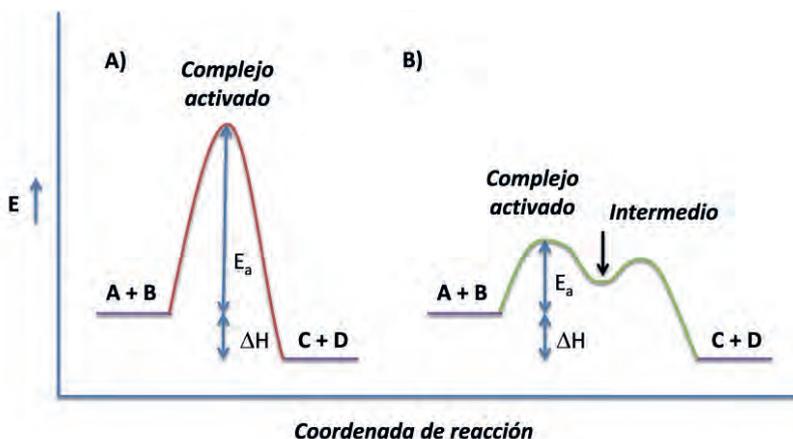


Figura 6.18. Perfil de energía de la reacción $A + B \rightarrow C + D$, A) sin catalizar, B) catalizada.

Los tipos de catálisis se pueden clasificar en función de las propiedades del catalizador empleado; de forma muy general se puede distinguir entre catálisis homogénea y heterogénea (figura 6.19).

Catálisis	
Homogénea	sistemas catalíticos en los que catalizador y reactivos se encuentran en la misma fase, siendo esta en la mayoría de los casos líquida
Heterogénea	sistemas catalíticos en los que el catalizador es insoluble en el medio de reacción

Figura 6.19. Tipos de catálisis.

En la última década se han desarrollado numerosos compuestos organometálicos que catalizan gran cantidad de procesos constituyendo una rama fundamental de la catálisis homogénea, la catálisis organo-

metálica, que tiene sus orígenes en las metaloenzimas como catalizadores bioactivos (véase tema 9).

Son muchos los catalizadores homogéneos desarrollados para todo tipo de procesos. Sin embargo, aunque se denominan catalizadores, presentan un gran inconveniente; en muchos casos el catalizador es destruido, como consecuencia de las etapas finales de hidrólisis para el aislamiento de los productos de reacción, perdiendo así la capacidad de reutilización y, por tanto, favoreciendo la formación de residuos. Como alternativa surge la catálisis heterogénea que generalmente utiliza sólidos inorgánicos insolubles en el medio de reacción. Las principales ventajas que presenta el uso de catalizadores heterogéneos en un determinado proceso se resumen a continuación:

- Se facilita el aislamiento y purificación productos de reacción; la separación del catalizador queda reducida a una única etapa de filtración.
- En algunos casos es posible su reutilización, lo que supone un ahorro en coste y, en muchos casos, de tiempo de operación y minimización de residuos.
- Los catalizadores heterogéneos son más robustos que los catalizadores homogéneos, soportando rangos superiores de temperatura y presión.
- Poseen una menor capacidad corrosiva; esto permite una mayor duración de los equipos en la industria.
- Son menos tóxicos. La mayor parte de los catalizadores heterogéneos son sustancias no volátiles e inocuas en contacto con la piel, lo que permite cumplir fácilmente la normativa vigente de seguridad de uso en la industria.

Entre los sólidos inorgánicos utilizados como catalizadores heterogéneos con menor repercusión e impacto medioambiental se encuentran la sílica gel, alúmina, arcillas, zeolitas y carbones, y más recientemente los sólidos mesoporosos y las redes metaloorgánicas o “Metal Organic Frameworks”, todos ellos con distinta composición y propiedad.

des texturales. En la figura 6.20 se muestran algunos ejemplos de las estructuras de este tipo de sólidos.

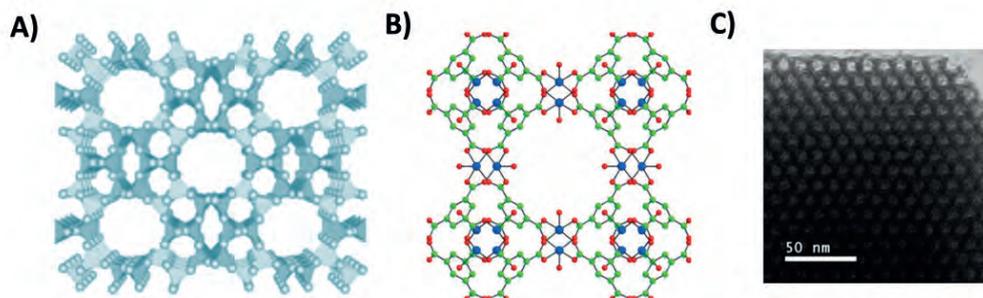
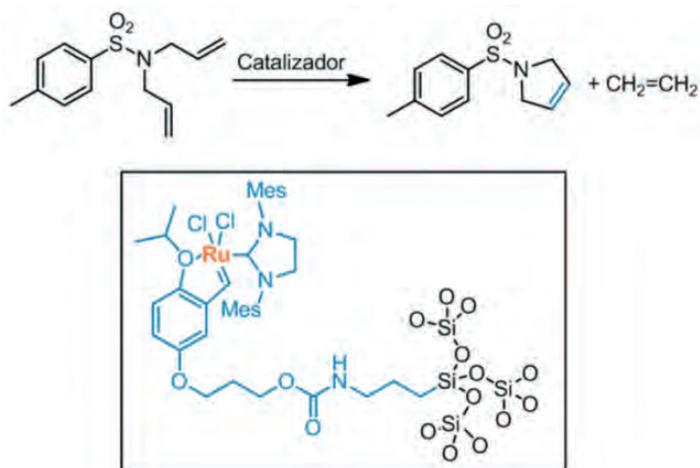


Figura 6.20. Estructura de algunos catalizadores heterogéneos. A) Zeolita compuesta por tetraedros SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} unidos entre sí, y cationes metálicos que compensan la carga; B) Red metaloorgánica, CuBTC (BTC: ácido bencenotricarboxílico) y C) SBA-15, sólido mesoporoso amorfo de estructura hexagonal.

Un tipo de catálisis heterogénea es la denominada catálisis soportada; permite la preparación de sólidos inorgánicos funcionalizados, de manera análoga a los catalizadores homogéneos, en un proceso conocido como heterogenización de catalizadores homogéneos. En el esquema 6.14 se muestra un ejemplo de metátesis de olefinas en la que se emplea un catalizador de Ru heterogenizado sobre un soporte de silíceo.



Esquema 6.14. Metátesis de olefinas catalizada por complejos organometálicos de Ru soportados.

La catálisis también puede clasificarse en:

— Catálisis ácido-base

A menudo este tipo de catalizadores presentan acidez o basicidad de Brønsted o de Lewis; generalmente son compuestos orgánicos o inorgánicos que actúan como catalizadores homogéneos o heterogéneos. También, en algunos casos, los compuestos organometálicos catalizan reacciones ácido-base. Como ejemplo se puede citar la red metaloorgánica CuBTC (figura 6.20B), capaz de catalizar reacciones condensación, ya que se trata de un sólido que presenta acidez de Lewis, y también reacciones de ciclopropanación de olefinas con diazoacetato de etilo siendo el correspondiente carbeno, en este caso, la especie activa.

— Catálisis redox

Se emplea en procesos de oxidación o reducción en los que el catalizador puede ser tanto homogéneo como heterogéneo; emplea catalizadores orgánicos, inorgánicos y organometálicos.

— Catálisis por transferencia de fase o bifásica

La catálisis por transferencia de fase (CTF) es una de las metodologías sintéticas más poderosas utilizada en muchas áreas de la Química. Es una técnica por la que tienen lugar reacciones entre dos o más reactivos en dos o más fases y se utiliza, generalmente, cuando la reacción no se produce debido a una mala interacción entre los reactivos de partida. Para ello, es necesaria la presencia de un agente de transferencia de fase (ATF), a menudo sales de amonio cuaternarias, encargado de transferir las especies reactivas de una fase a otra para que se produzca la reacción.

Un ejemplo clásico de CTF es la formación de nitrilos a partir de cloruros de alquilo y cianuro sódico en presencia de un ATF (figura 6.21).

La secuencia catalítica tiene lugar en varias etapas:

- *Transferencia del anión CN^- de la fase acuosa a la fase orgánica.* En primer lugar, se produce el intercambio de Cl^- por CN^- en la sal de amonio cuaternaria en la fase acuosa. Posteriormente tiene

lugar la transferencia de cianuro de amonio a la fase orgánica a través de un proceso de equilibrio.

- *Reacción entre el haluro de alquilo y CN^-* . La reacción entre ambos reactivos de partida tiene lugar en la fase orgánica conduciendo al correspondiente nitrilo y generando de nuevo $\text{R}'_4\text{N}^+\text{Cl}^-$.
- *Transferencia de ATF de la fase orgánica a la fase acuosa*. El ATF es transferido rápidamente a la fase acuosa en la que está disponible para un nuevo ciclo catalítico.

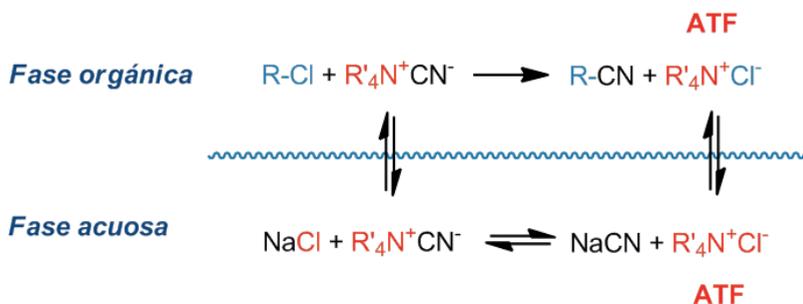


Figura 6.21. Preparación de nitrilos a partir de cloruros de alquilo y cianuro sódico por CTF.

— Catálisis enzimática o biocatálisis

La biocatálisis emplea enzimas como catalizadores que son totalmente compatibles con el medio ambiente; tiene lugar en condiciones suaves de reacción, a pH y temperatura fisiológicos y en agua como disolvente. Es importante mencionar que, frecuentemente, estos biocatalizadores son compuestos organometálicos.

La gran actividad catalítica de los biocatalizadores, junto con el hecho de que es posible obtener un alto grado de quimio-, regio- y estereoselectividad en moléculas polifuncionales, imposibles desde el punto de vista de la Síntesis Orgánica clásica, convierten a la biocatálisis en una alternativa interesante en el contexto de la QV. Además, el uso de enzimas en procesos catalíticos evita la necesidad de llevar a cabo la activación de grupos funcionales, no siendo necesarias las etapas de protección-desprotección tan utilizadas tradicionalmente en Síntesis Orgánica.

Todo ello unido a que, en general, los procesos biocatalíticos tienen lugar en tiempos de reacción cortos y generan menor cantidad de residuos, hace que estos procesos, además de totalmente compatibles con el medio ambiente, sean económicamente más atractivos que el empleo de la catálisis convencional, aspecto fundamental para la industria.

El continuo avance de las nuevas técnicas que emplea la ingeniería de proteínas permite el diseño y la manipulación de enzimas de tal forma que muestren unas propiedades determinadas, como por ejemplo especificidad por un sustrato de interés, actividad, estabilidad, etc.

6.4.1. Ciclos catalíticos. Consideraciones generales.

Como ya se ha comentado, el empleo de catalizadores constituye una forma más limpia, energéticamente más favorable y menos costosa de generación de productos demandados por la sociedad.

La catálisis no sólo tiene interés, en el caso que nos ocupa, porque muchos catalizadores son complejos organometálicos, sino también porque durante el proceso se forman, frecuentemente, nuevas especies organometálicas en las que existen enlaces M-C. Así pues, el estudio de los ciclos catalíticos constituye también uno de los objetivos primordiales de la Química Organometálica. En este caso, el proceso catalizado está constituido por varias reacciones en cadena, en las que los complejos iniciales se transforman en otros que difieren en el número y naturaleza de los ligandos en la esfera de coordinación del metal; por tanto, la especie catalítica no sólo se puede atribuir al complejo de partida, sino al conjunto de compuestos organometálicos que se forman durante el proceso.

En general, estas reacciones transcurren por mecanismos muy complicados; en el caso de la catálisis homogénea es posible, aunque no siempre, el aislamiento de algunos intermedios de reacción que pueden caracterizarse mediante técnicas espectroscópicas, entre otras. Sin embargo, esto no es posible en el caso de la catálisis heterogénea.

Es por ello, que hoy en día no se concibe la Química Organometálica como una disciplina independiente dentro de la Química Inorgánica; si

bien es necesaria la especialización en determinadas áreas de la Química, el avance científico-tecnológico viene regido actualmente por la cooperación multidisciplinar. En el caso que nos ocupa, para el conocimiento de los mecanismos de las reacciones catalizadas por complejos organometálicos se hace necesario el empleo de la Química Computacional que nos permita el entendimiento de estos procesos.

A continuación, se enumeran algunas condiciones generales que debe cumplir tanto la especie catalítica como algunos de los intermedios que se forman durante el proceso catalizado:

- La especie catalítica tiene que presentar vacantes de coordinación; es decir, el metal en su capa electrónica de valencia debe de tener, al menos, 16 electrones, de manera que permita la coordinación de los reactivos para su activación. Es importante recordar que la estabilidad de un complejo organometálico depende del número de electrones en su capa de valencia; debe de cumplir la regla de los 16/18 electrones.
- En determinadas ocasiones el complejo no presenta vacantes de coordinación, que se forman in situ por descoordinación de ligandos débilmente enlazados en la esfera de coordinación del metal; este es el caso de ligandos PR_3 o moléculas de disolvente denominados ligandos auxiliares.
- El papel principal de los ligandos auxiliares es evitar la coprecipitación del metal, asegurando así que el proceso tenga lugar con una velocidad y selectividad, en su caso, razonables.
- Las diferentes especies organometálicas que intervienen en un ciclo catalítico poseen de forma alterna entre 16 y 18 electrones.

6.5. PRINCIPALES REACCIONES CATALIZADAS POR COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

Este apartado está dedicado al estudio de algunas de las reacciones más importantes de olefinas catalizadas por complejos organometálicos, así como una descripción general de los catalizadores empleados, y del ciclo catalítico por el que tienen lugar; se describen las reacciones