



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**"ANALISIS CUANTITATIVO DE LOS
EFECTOS DE LOS LIGANTES"**

**TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
ANTONIO CALDERÓN COLIN**



MEXICO, D. F.

1998

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Ruiz Azuara Lena
Vocal	Prof. Moreno Esparza Rafael
Secretario	Prof. Sosa Fernández Plinio Jesús
1er. Suplente	Prof. Castillo Blum Silvia Elena
2do. Suplente	Prof. García Alejandro Juventino

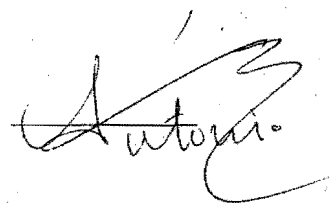
Sitio donde se desarrolló el tema:

Lab. 304. Depto. Química Inorgánica y Nuclear. División de Estudios de Posgrado. Tercer piso del edificio B.

Asesor del tema: Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández.



Sustentante: Antonio Calderón Colín.



Agradecimientos

* *A mis padres, por el cariño y apoyo brindados durante todos estos años.*

* *A Plinio, por la confianza y la amistad que siempre me demostró.*

* *A los doctores Lena Ruiz y Rafael Moreno, por el interés y el tiempo que dedicaron a este trabajo.*

* *Al doctor Juventino García, por las impresiones y su ayuda con las búsquedas.*

* *A Paty Vargas, Marcos Ordaz y la señora Marcela Sosa, por su ayuda con algunos "detalles" técnicos.*

* *A la UNAM, por todo.*

Dedicatorias

* *Esta dedicatoria también tiene mucho de agradecimiento: A Liz, por el amor, paciencia, apoyo y tantas cosas demasiado buenas para poder describirlas, pero principalmente porque el brillo de sus ojos ilumina el camino de mi vida.*

* *A los químicos '89: Ernesto, Xochitl, Hugo, Paty, Julio, Estrella y Rubén. Por todo lo que vivimos, y lo que nos falta.*

* *A mis amigos: Norma, Lety, Juan Carlos, Verónica, Lupita, Laura y Juan Ramón. Porque tienen muy poco en común entre sí, pero mucho en común conmigo.*

* *Al laboratorio 209 y el doctor Hugo Torrens; por todo el apoyo, las enseñanzas y los buenos cuates.*

* *Al laboratorio 201, por los buenos ratos y la ayuda prestada.*

* *A todo aquel que lea más allá de esta página.*

ÍNDICE

GLOSARIO	1
INTRODUCCIÓN	2
ANTECEDENTES	4
LOS PARÁMETROS DE LOS LIGANTES	13
QALE	25
EL DESARROLLO DE QALE	45
QALE EN OTROS GRUPOS	77
CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	83

GLOSARIO

LFER = Relaciones Lineales de Energía Libre

QALE = Análisis Cuantitativo de los Efectos de los Ligantes

$E_{1/2}$ = Potencial de media onda

ν = Frecuencia de absorción en Espectroscopia de Infrarrojo

$\Sigma\sigma^*$ = Parámetro de un ligante PR R'' R''', asumiendo aditividad en la constante de Taft para los grupos R

θ = Ángulo de cono de Tolman

Ω = Ángulo sólido en esterradianes

θ' = Ángulo sólido en grados

E_R = Energía repulsiva

$\Sigma\sigma^{\delta}$ = Parámetro de un ligante PR R'' R''', asumiendo aditividad en la constante de Kabachnik para los grupos R

χ = Parámetro electrónico de Tolman

δ = Desplazamiento químico en RMN

J = Constante de acoplamiento en RMN

I = Energía para la primera ionización de las fosfinas

P_L = parámetro de ligante, de Chatt

E_{α} = Valor del potencial aparente de oxidación de un complejo con una fosfina que no presenta efectos π

$E_{\pi a}$ = Parámetro de acidez π

$E_{\pi b}$ = Parámetro de basicidad π

θ_u = Umbral estérico

E_{ar} = Efecto Arilo

χ_d = Parámetro electrónico de Prock y Giering que no presenta efectos π

k_{mi} = Constante de velocidad de la inserción migratoria

π_u = Umbral estérico π

σ_d = Capacidad donadora σ

π_a = Acidez π

INTRODUCCIÓN

Dada la enorme y aún creciente importancia de los compuestos de coordinación (en procesos bioquímicos¹ y catalíticos² principalmente), resulta natural que también el número de personas dedicadas al estudio de los complejos crezca en forma notoria. Sobre los complejos se han estudiado muchos aspectos; su estructura, su reactividad, los mecanismos de reacción y sus propiedades fisicoquímicas, entre otros. Sin embargo, resulta especialmente interesante estudiar como varían las características del complejo al cambiar sus componentes.

De este modo se ha analizado la geometría³ y reactividad de los complejos de los metales de las distintas familias, así como su eficiencia como catalizadores⁴, la influencia del estado de oxidación y el número de electrones de valencia alrededor del metal⁵. Sobre los ligantes se han hecho múltiples estudios; se ha propuesto una serie en la cual se jerarquiza el *efecto trans*⁶, es decir, la labilidad que provoca un grupo a otro *trans* a sí mismo. También se ha ordenado a los ligantes en una *serie espectroquímica*⁷, según el desdoblamiento que provocan en los orbitales *d* del metal y se ha evaluado la capacidad catalítica de complejos, con fosfinas como ligantes⁸, principalmente.

Todos estos tipos de análisis son básicamente cualitativos, por lo que resultan útiles para explicar tendencias y comportamientos en forma general, pero fallan al intentar explicar casos particulares o hacer predicciones precisas. De tal manera es necesario contar con un análisis de tipo cuantitativo que permita predecir y controlar la reactividad, estructura y propiedades fisicoquímicas de un complejo en particular, empleando ciertos ligantes que se unen al centro metálico. Este tipo de análisis es precisamente el tema central de este trabajo de revisión y lo

denominaremos **QALE** (siglas en inglés para Análisis Cuantitativo de los Efectos de los Ligantes), que es un término creado por el grupo de trabajo de Prock y Giering⁹ para referirse a una metodología muy específica.

En los antecedentes se hace una revisión de las Relaciones Lineales de Energía Libre, por ser **QALE** un caso particular de éstas. En "**PARÁMETROS DE LOS LIGANTES**" se presentan los principales parámetros estéricos y electrónicos con los cuales se realizan los análisis de regresión en **QALE**. El capítulo llamado "**QALE**" expresa la influencia que tuvo Tolman en el desarrollo de **QALE**, se plantea lo que es **QALE** y los primeros trabajos hechos al respecto. "**EL DESARROLLO DE QALE**" es la parte medular de este trabajo, ya que en ese capítulo se hace la revisión del trabajo de ese grupo, dividiéndolo en tres partes: Los trabajos propositivos, los trabajos aplicativos y los trabajos sobre nuevos sistemas. El capítulo "**QALE EN OTROS GRUPOS**" habla sobre trabajos de **QALE** hechos por grupos ajenos a Prock y Giering y el Boston College y se hace énfasis en el grupo de Pöe, ya que sin duda es el más importante en este campo. Las conclusiones enfatizan las aportaciones que ha hecho **QALE** a la química organometálica y a la química en general.

ANTECEDENTES

Existen diversos trabajos en los cuales se correlaciona de una manera empírica a la reactividad con una serie de parámetros. A estas correlaciones se les denomina Relaciones Lineales de Energía Libre (cuyas siglas en inglés son LFER). Debido a su importancia en la fundamentación de QALE, a continuación se hace una breve revisión de LFER.

➤ Relaciones lineales de energía libre.

Desde principios de siglo se ha intentado correlacionar constantes de equilibrio con reactividad. El motivo es que a temperatura constante, la energía libre de Gibbs es función de la constante de equilibrio (Ecuación 1) y que la energía libre de Gibbs es la mejor medida de afinidad química.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1)$$

Así, Derrick propuso en 1911¹⁰ dos términos, negatividad y positividad, θ y ϕ respectivamente (Ecuaciones 2 y 3). Con base en ellos, discutió sobre los mecanismos de reacción de aldehídos y cetonas con agua y con aminas.

$$\theta = -1000/\log K_A \quad (2)$$

$$\phi = -1000/\log K_B \quad (3)$$

Más tarde, Waters y Smallwood intentaron correlacionar, con no muy buenos resultados, las constantes de disociación de ácidos benzoicos *meta*-sustituídos con el momento dipolar de bencenos monosustituídos¹¹.

Resultados similares fueron obtenidos por Nathan y Watson¹² al correlacionar las constantes de acidez (K_{AX}) de ácidos acéticos sustituidos con el momento dipolar (μ) de los correspondientes metanos sustituidos (Ecuación 4):

$$\log K_{AX} = \log K_{AH} - q(\mu + a\mu^2) \quad (4)$$

donde q y a son constantes. Esta relación probó ser muy versátil y también es válida para ácidos fenilacéticos y benzoicos sustituidos, obteniéndose valores de q y a distintos para cada serie. Además también es válida para constantes de velocidad¹³. Lo anterior queda justificado al poderse expresar k (constante de velocidad) en términos de ΔG^\ddagger , empleando la teoría del complejo activado:

$$\ln k = \ln (RTN_{\phi h}) - \Delta G^\ddagger/RT \quad (5)$$

A partir del artículo de Nathan y Watson los trabajos se sucedieron unos a otros, correlacionando distintos parámetros, por ejemplo:

- Cambios en la energía libre de formación con logaritmos de constantes de velocidad (ΔG_f vs. $\log k$)¹⁴.
- Logaritmo de constante de velocidad de la reacción de metilcarboxilatos con trimetil amina con la constante de acidez de los ácidos carboxílicos correspondientes ($\log k$ vs. K)¹⁵.

- Potenciales redox con logaritmo de la constante de velocidad de la correspondiente reducción (E° vs. $\log k_{\text{red}}$)¹⁶.
- Constantes de ionización de fenoles con las mismas para tiofenoles¹⁷.
- Constantes de ionización y de velocidad de bencenos *meta* y *para* sustituidos con las mismas para los ácidos benzoicos correspondientes¹⁸.

Hacia finales de los años treinta, Hammett propuso una ecuación para correlacionar constantes de equilibrio y de velocidad de bencenos *meta* y *para*-sustituidos con las constantes de acidez de los ácidos benzoicos correspondientes¹⁹ (Ecuación 6).

$$\log (K_X / K_H) = \rho \sigma_X \quad (6)$$

En la ecuación de Hammett, K_X es la constante de reacción o de velocidad del derivado sustituido, K_H lo es para el derivado sin sustituir (al que utiliza como referencia), ρ es un parámetro de la reacción y σ resulta ser es un parámetro que no varía para un determinado sustituyente, sin importar las condiciones de reacción. A partir de ese momento σ se emplea como parámetro para medir las propiedades de los sustituyentes. Hammett calculó el valor de σ para 37 sustituyentes y el valor de ρ para 52 juegos de datos.

Al graficar $\log K_A$ contra σ , Hammett notó que las anilinas y los fenoles *para*-sustituidos se desviaban de la linealidad cuando el sustituyente era rico en electrones y podía presentar resonancia. Este problema se atribuyó a la deslocalización y fue solucionado definiendo los valores de ρ a partir de los valores de $\log K_A$ para fenoles *meta*-sustituidos. A partir de estos valores de ρ se calcularon los valores de σ (σ_p'). Estos nuevos parámetros son utilizados

cuando hay grupos aceptadores de electrones por resonancia o cuando el grupo ionizable tiene en el átomo unido al benceno un par de electrones disponible.

Al enfrentarse a casos en los cuales el efecto de resonancia del sustituyente es bastante menor, pero aún observable, Van Bekkum²⁰ y Taft²¹ propusieron otros dos parámetros, σ^+ y σ^- , respectivamente. Para ello, tanto Van Bekkum como Taft usaron anillos *meta*-sustituídos en los cuales la resonancia fuera completamente imposible.

Hasta entonces todos los trabajos en donde se correlacionaban logaritmos de constantes o cualquier otro parámetro, estaban restringidos al uso de compuestos aromáticos sustituidos. Los sistemas con sustituyentes alifáticos eran descartados debido a la complejidad de los fenómenos que ocurren en tales casos.

Taft²² definió un parámetro estérico. Partió de la suposición de que las hidrólisis ácidas de los ésteres XCO_2R dependen únicamente de factores estéricos cuando el grupo X está saturado (y por lo tanto no presenta resonancia con el carbonilo). El parámetro estérico E_S queda:

$$\delta E_S \equiv \log (k_N/k_{N^o})_A \quad (7)$$

se define $\delta = 1.000$ y $X^o = Me$, quedando $E_{S,Me} = 0.000$.

Utilizando el parámetro E_S Taft estudió reacciones de hidrólisis de ésteres en medios ácido y básico:

$$\log (k_N/k_{N^o})_A = \delta E_S + \rho_R \sigma_R \quad (8)$$

y

$$\log (k_N/k_{N^o})_B = \rho^* \sigma^* + \delta E_S + \rho_R \sigma_R \quad (9)$$

en donde A y B se refieren a las hidrólisis ácida y básica, respectivamente, las constantes de velocidad se refieren a la hidrólisis de los ésteres XCO_2R y X^oCO_2R , σ_R es un parámetro de resonancia, ρ_R es un parámetro electrónico localizado y ρ^* , δ y ρ_R son parámetros análogos a ρ . Combinando (8) y (9) obtenemos:

$$\log (k_X / k_{X^o})_B - \log (k_X / k_{X^o})_A = \rho^* \sigma^* \quad (10)$$

Si tomamos $X^o = Me$, $\sigma^* = 0.000$ y $\rho^* = 2.48$ para poner σ^* en la misma escala que la σ de Hammett, tenemos que:

$$\sigma^* \equiv (1/2.48) [\log (k_X/k_{Me})_B - \log (k_X/k_{Me})_A] \quad (11)$$

Estos resultados fueron obtenidos haciendo tres suposiciones: que k_X es una cantidad aditiva en función de efectos polares, de resonancia y estéricos; que en las hidrólisis ácida y básica los efectos estéricos y de resonancia son iguales; y que los efectos polares de los sustituyentes son mucho mayores en las hidrólisis básicas que en las ácidas. Taft aplicó su ecuación a 29 juegos de datos con resultados bastante aceptables.

En 1953, Jaffe²³ propone una modificación para la ecuación de Hammett (Ecuación 12), a la cual le da la forma:

$$Q_X = \rho\sigma_X + h \quad (12)$$

en la cual Q_X es la cantidad que se va a correlacionar y h es la ordenada al origen (igual a Q_H). El trabajo de Jaffe correlacionaba potenciales de media onda ($E_{1/2}$), frecuencias de absorción en el infrarrojo (ν), datos de resonancia magnética nuclear y datos de acoplamiento

cuadrupolar, además de las, para entonces ya bien conocidas, correlaciones con constantes de reacción y de velocidad de reacción. Puede decirse que el trabajo de Jaffe fue un parteaguas en el desarrollo de **LFER**, ya que a partir de entonces proliferaron los trabajos en donde se correlaciona una gran cantidad de parámetros distintos. De hecho, entre los años 1961-1972, el artículo de Jaffe fue el más citado de todos los artículos científicos del área de química.

Cuando intentaban correlacionar datos cinéticos de reacciones en las cuales intervenía un ion carbonio, Brown y Okamoto²⁴ notaron que aquellos que estaban *para*-sustituídos con grupos donadores de electrones por resonancia no correlacionaban adecuadamente. Inmediatamente se pensó en un efecto similar al encontrado por Hammett. Así, Brown y Okamoto definieron un parámetro (σ_p^+), basándose en compuestos *meta*-sustituídos para definir ρ y luego calculando σ_p^+ de:

$$\log (k_X / k_H) = \rho \sigma_X^+ \quad (13)$$

También algunos compuestos insaturados han sido correlacionados, principalmente por medio de la ecuación (6), utilizando σ_p y en ocasiones σ_m como parámetros. Charton hizo en 1973 una revisión bastante completa de los trabajos hechos en ese sentido hasta entonces²⁵. En su revisión Charton incluye estudios de una gran cantidad de sistemas heterocíclicos aromáticos (tiofenos, pirroles, piridinas, quinolinas, isoquinolinas y otros).

Los compuestos *orto*-sustituídos fueron tratados por Taft²⁶ del mismo modo que los alifáticos, obteniendo las relaciones (14) y (15):

$$\sigma_o^* = (1/2.48) [\log (k_X/k_H)_B - \log (k_X/k_H)_A] \quad (14)$$

$$E_S^o = \log (k_X/k_H)_A \quad (15)$$

Algunas otras aplicaciones de **LFER** son:

- Lograr correlaciones para sustituyentes unidos a fósforo y para compuestos con sustitución múltiple.
- Elucidación de la dependencia del parámetro de reacción con el reactivo, un sustituyente constante y otras características estructurales de la reacción.
- Dependencia del parámetro de reacción con el disolvente, la presión, la temperatura y otras condiciones de reacción.
- Estimación de múltiples constantes de sustituyentes y la separación de los efectos eléctricos en: localizados (efecto inductivo y efecto de campo) y deslocalizados (efectos de resonancia).

Charton hace una revisión de todos estos aspectos de **LFER** en 1974²⁷.

En general, los alcances de **LFER** son muy amplios²⁸ y van desde la predicción de constantes de velocidad y reacción hasta la aplicación para racionalizar actividades biológicas, pasando por el estudio de sistemas tautoméricos, determinación de mecanismos de reacción, estudio de disolventes y medida de la fuerza aceptadora.

Para racionalizar lo que es **LFER** se puede clasificar a los trabajos en tres grupos de correlaciones, como lo hace Jensen²⁹:

1. **estructura-reactividad**: se trata del estudio de una reacción entre un reactivo y un sustrato, el cual es sistemáticamente modificado. Como ejemplos de estas correlaciones tenemos a las hechas por Hammett y Taft. (*vide supra*)

2. **condiciones-reactividad**: aquí se trata de una reacción simple a la cual se le varían sistemáticamente las condiciones para observar como influyen éstas en la reactividad. Un ejemplo de estas correlaciones son las hechas por Koppell y Palm (estudios de la variación del parámetro de la reacción al cambiar de disolvente)³⁰.
3. **reactivo-reactividad**: el sustrato se mantiene constante y se varían los reactivos para asignarles un valor que jerarquice su reactividad. Los pioneros en este tipo de correlaciones fueron Swain y Scott³¹, que desarrollaron una relación de energía libre para racionalizar este tipo de dependencia:

$$\log (k/k^0) = sn + s^1e \quad (16)$$

donde s y s^1 son parámetros de las condiciones y el sustrato, n es una constante de la capacidad nucleofílica del reactivo y e representa la capacidad electrofílica, generalmente del disolvente.

Otras correlaciones importantes se describen en la Tabla I²⁹.

Autor	Correlación	Parámetros	Aplicaciones
Brønsted	$\log (k/k_0) = \alpha(\log k_s)$	k_i = constante de velocidad de la reacción catalizada k_0 = constante de velocidad de la reacción tomada como estándar K_a = constante de acidez del catalizador α = parámetro de la reacción	Reacciones catalizadas por bases de Brønsted
Edwards	$\log (k/k_0) = \alpha E_i + \beta H_i$ $\log (k_i/k_0) = aE_i + bH_i$	α, β, a, b = constantes dependientes de las condiciones de reacción k_0 = constante de velocidad de la reacción estudiada k_i = constante de velocidad de la reacción tomada como estándar $H_i = pK_a + 1.74$ (del nucleófilo i) $E_i = E_{ox}^0 + 2.6$ (del nucleófilo i) $P_i = \log (R_i/R_{(H_2O)})$; R = índice de refracción	Reacciones de desplazamiento nucleofílico
Guttman	$-\Delta H = aDN + b$ $\delta^{31}P = \delta^{31}P_{ref} - AN/100^{(c)}$	$-\Delta H$ = entalpia de formación del aducto disolvente-ácido a, b = constantes dependientes del ácido utilizado y de las condiciones de reacción DN = número de donador (parámetro de la capacidad donadora del disolvente) $\delta^{31}P$ = desplazamiento químico del aducto disolvente-base $\delta^{31}P_{ref}$ = desplazamiento químico del aducto disolvente-base de referencia AN = número de aceptador (parámetro de la capacidad aceptadora del disolvente) * se divide entre 100 porque este es el valor de AN de la referencia	Evalúa la capacidad de donador y de aceptador de los disolventes

donde n_i representa la fracción mol del conformero i y θ_i es el ángulo de cono de ese conformero. Debido a que se utiliza un enlace M-P más corto que el utilizado por Tolman y a que θ es un promedio ponderado de varias conformaciones, los ángulos obtenidos por este método son mayores que los obtenidos por Tolman, quien sólo toma en cuenta la conformación con menor θ .

Como ya se mencionó, la geometría de los ligantes con simetría distinta a la tetraédrica difícilmente se ajusta a la definición de ángulo de cono. De este modo surge la idea del ángulo sólido, que es la proyección del ligante hacia el exterior, partiendo del centro metálico (Figura 5).

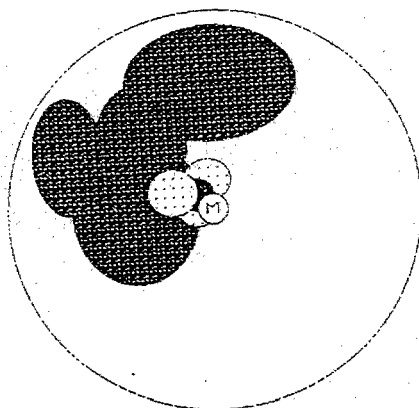


Figura 5: Ilustración del ángulo sólido.

Immirzi y Musco³⁶ dieron a conocer una serie de valores basados en este principio utilizando la ecuación (20) entre el ángulo sólido (Ω) y el ángulo de cono, como el resultado se obtiene en esterradianes, se utiliza la ecuación (21) para obtener el ángulo sólido en grados:

$$\Omega = \int_{\theta=0}^{2\pi} \left(1 - \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right) d\theta \quad (20)$$

$$\Theta = 2 \operatorname{ang} \cos \left(1 - \frac{\Omega}{2\pi}\right) \quad (21)$$

Debido a que se integran todos los valores de $\theta/2$, los valores obtenidos son sistemáticamente menores a los de Tolman.

Otro parámetro estérico que ha sido aplicado al estudio de ligantes es el parámetro de energía repulsiva (E_R)³⁷. Éste difiere de los antes mencionados en que no es una medida geométrica, sino energética. E_R surgió de la necesidad de encontrar una forma más eficiente de correlacionar propiedades de los ligantes cuya forma diste de la cónica, con las propiedades de interés. Mediante un programa de mecánica molecular y una serie de parámetros bien definidos, se une el ligante a un complejo base $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$. Luego se obtiene el conformero de menor energía. En ocasiones este conformero es muy distinto al obtenido para el ligante libre. A continuación se varía la distancia M-L, obteniéndose la energía de repulsión. El parámetro E_R se define como la variación de la energía de repulsión con la distancia de enlace, multiplicada por la distancia de equilibrio.

$$E_R = r_{\text{eq}} (d E_{\text{rep}}/dr) \quad (22)$$

A pesar de que la naturaleza del parámetro E_R es muy distinta a la del ángulo de cono, la correlación entre ellos es razonablemente buena. Además, al correlacionar E_R con un parámetro análogo (E'_R), obtenido mediante el mismo procedimiento, pero utilizando un complejo base sustancialmente distinto, $[\text{CpRh}(\text{CO})]$ se observa una buena correlación, lo que sugiere que el parámetro E_R es válido para una gran cantidad y variedad de sistemas distintos.

Haciendo un análisis retrospectivo resulta notable la aportación hecha por Tolman. A pesar del tiempo transcurrido desde la publicación donde se define el ángulo de cono y de los esfuerzos por encontrar un mejor parámetro para racionalizar las propiedades estéricas de un ligante, no se ha encontrado uno que en términos generales correlacione mejor que el de Tolman. A pesar de haberse utilizado sistemas geométricos complicados, cálculos de mecánica molecular optimizando geometrías, energías de repulsión y calores de formación, el sencillo ángulo del cono de Tolman sigue siendo el parámetro estérico con mayor aceptación en el campo de la organometálica. En 1993 T. L. Brown hace una revisión muy completa sobre las propiedades estéricas de los ligantes³⁸.

➤ **Parámetros electrónicos.**

En cuanto a parámetros electrónicos se refiere, son bastantes los que se han utilizado. Todos ellos tienen una cosa en común: la ausencia de participación de factores estéricos.

Siendo las fosfinas bases de Brønsted, resulta lógico pensar en los valores de pK_a para medir su carácter donador, ya que presumiblemente éste es el único factor participante en la formación del ácido conjugado. Aunque no resulta sencillo determinar estos valores (debido a su insolubilidad en agua y a que en algunos casos se trata de bases muy débiles) en la literatura se pueden encontrar valores para la mayoría de las fosfinas. Streuli³⁹ llevó a cabo estas determinaciones logrando correlacionar pK_a y ΔHNP (potencial de media neutralización en nitrometano, usando difenil-guanidina como referencia):

$$pK_a(H_2O) = 10.12 - 0.0129 \Delta HNP(CH_3NO_2) \quad (23)$$

Los resultados obtenidos fueron reproducibles, encontrándose que las fosfinas con tres sustituyentes alquílicos son las más básicas. Para el mismo sustituyente alquílico la fosfina terciaria es más básica que la secundaria y ésta que la primaria.

Estos resultados coinciden con los encontrados al determinar el pK_a de las fosfinas en mezclas metanol-agua con diversos porcentajes en peso de metanol y extrapolando a 100% de peso de agua.

Henderson y Streuli⁴⁰ correlacionan estos valores de pK_a con la suma de la constante de Taft para los sustituyentes de la fosfina ($\Sigma\sigma^*$). Encuentran que los datos de las fosfinas terciarias, secundarias y primarias se separan en 3 líneas, arrojando las siguientes ecuaciones de correlación:

$$\text{fosfinas terciarias: } pK_a = 7.85 - 2.67 \Sigma\sigma^* \quad (24)$$

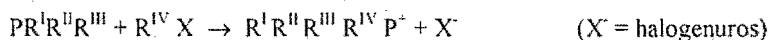
$$\text{fosfinas secundarias: } pK_a = 5.13 - 2.61 \Sigma\sigma^* \quad (25)$$

$$\text{fosfinas primarias: } pK_a = 2.46 - 2.64 \Sigma\sigma^* \quad (26)$$

Ya que para las fosfinas primarias sólo se tenían dos valores, la pendiente es el promedio de las otras. La dispersión obtenida aquí permite predecir el valor de pK_a de una fosfina con una incertidumbre de una unidad de pH, siempre y cuando se conozca el valor de σ^* de R_1 , R_2 y R_3 . En otro artículo⁴¹ Henderson y Buckler establecen una relación lineal de energía libre para evaluar la capacidad nucleofílica de las fosfinas:

$$\log 10^5 K = 1.939 - 0.767 \Sigma\sigma^* \quad (27)$$

Las reacciones utilizadas son del tipo:



En un trabajo más reciente Allman y Goel⁴² correlacionaron los pK_a de las fosfinas con otros parámetros: $\Sigma\sigma^p$, χ (parámetro electrónico de Tolman, *vide infra*), I y J , obteniendo buenas correlaciones en todos los casos, excepto con las constantes de acoplamiento.

Otro parámetro que ha sido ampliamente utilizado es la ν de Tolman⁴³. El parámetro ν es la frecuencia de la banda A_1 de estiramiento de carbonilo en los complejos $[Ni(CO)_3L]$. Tolman observó que la sustitución sucesiva de un grupo en el ligante L, causaba incrementos constantes, lo que lo condujo a formular una regla de aditividad:

$$\nu = 2056.1 + \sum_{i=1}^3 \chi_i \text{ cm}^{-1} \quad (28)$$

Actualmente el parámetro de Tolman se denomina χ_i , pero en realidad es $\sum_{i=1}^3 \chi_i$:

$$\sum_{i=1}^3 \chi_i = \nu - 2056.1 \quad (29)$$

y es obtenido generalmente mediante el uso de las reglas de aditividad de Tolman. Otra observación de valor predictivo es que la inserción de un oxígeno entre el sustituyente y el fósforo provoca incrementos casi constantes de 5.2cm^{-1} . Tolman propone su parámetro para medir las propiedades donador/aceptador de las fosfinas, aunque menciona que estas propiedades no pueden ser separadas sólo con una banda espectral. La ausencia de intervención de factores estéricos en esta medida está fundamentada en el comportamiento regular de los incrementos al sustituir los grupos R de las fosfinas, aún con fosfinas tan

voluminosas como *t*-butilfosfina. La similitud entre el valor de χ para *o*-tolilfosfina y *p*-tolilfosfina también valida esta suposición.

Otra herramienta que ha sido utilizada para evaluar las características electrónicas de algunos ligantes es la RMN. En 1980 Bodner y May⁴⁴ analizaron el desplazamiento químico de ¹³C en el carbonilo de complejos del tipo [Ni(CO)₃L] para 116 ligantes distintos. Al utilizar ligantes del tipo EX₃ (E = P, As, Sb) se puede dividir el desplazamiento químico obtenido entre tres, y utilizarlo para predecir desplazamientos químicos para ligantes del tipo EX₂Y con excelente correlación ($r = 0.997$). Los valores de δ_{CO} obtenidos correlacionan con el parámetro de Tolman ($r = 0.962$). También se encuentra correlación con los valores de δ_{CO}^{CIS} para los complejos [LM(CO)₅], donde M = Mo, Cr.

Generalmente los valores de δ_{CO}^{TRANS} no producen buenas correlaciones y son difíciles de interpretar, aunque se cumple con las reglas de aditividad al igual que con los valores para los carbonilos *cis*.

A partir de sus observaciones, Bodner y May afirman que el desplazamiento químico de estos complejos es una medida de las características donador/aceptador de los ligantes ER₃, y éstas aumentan en el siguiente orden: AsR₃ < PR₃ < SbR₃. Las suposiciones hechas para proponer a δ_{CO}^{CIS} como parámetro de las características donador/aceptador son las siguientes:

- hay una aparente desprotección para la señal del carbonilo al aumentar la retrodonación metal → carbonilo (π), y
- la retrodonación aumenta al aumentar la densidad electrónica sobre el metal.

Por último, también la electroquímica ha sido utilizada para jerarquizar cuantitativamente a los ligantes, ejemplo de ello son las constantes P_L , propuestas por Chatt, Leigh, Pickett y Stanley⁴⁵. La definición de P_L es la siguiente:

$$P_L = E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}] - E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{Cr}(\text{CO})_6] \quad (30)$$

Como puede verse, P_L es el desplazamiento del potencial reversible de oxidación del complejo $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ con respecto al del complejo $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. El valor de P_L se ve sensiblemente afectado por la naturaleza de L. En esta escala, los ligantes cargados negativamente así como los donadores σ y donadores π fuertes tienen los menores valores de P_L en tanto que los cargados positivamente y los donadores σ débiles y aceptadores π fuertes los mayores. De este modo esta escala evalúa en forma neta las características donador/aceptador de los ligantes.

La observación anterior no resulta extraña, ya que el nivel energético del HOMO de los complejos $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ debe ser sensible a la carga nuclear neta del metal central. Así, si L es un buen donador los electrones en el HOMO estarán parcialmente apantallados y el potencial en ese caso será menor que con un ligante que done menos carga. Otra explicación puede ser que el orbital HOMO se mezcla con el orbital del ligante, disminuyendo así su energía y resultando en un menor potencial de oxidación. Cualquiera que sea el efecto predominante, el valor de P_L estará dado por la capacidad donador/aceptador del ligante y el fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_5$, que permanece constante.

Se ha encontrado que los valores de P_L correlacionan con los valores $E_{1/2}^{\text{ox}}$ de cualquier serie de complejos. La ecuación de correlación resultante es la siguiente:

$$E_{1/2}^{ox} = E_s + \beta P_L \quad (31)$$

La ordenada al origen E_s es una medida de la densidad electrónica sobre el metal en el fragmento Ms (el metal central junto con los demás ligantes). La pendiente β es una medida de la polarizabilidad del fragmento Ms o de la transmisión de la influencia electrónica de L hacia el HOMO.

Otra evidencia de la dependencia directa del potencial de oxidorreducción con las características donadoras del ligante ha sido apuntada por Kuchynka, Amatore y Kochi⁴⁶. Ellos sugieren que en complejos del tipo $[Mn(CO)_5L]$, el potencial catódico muestra la tendencia de la capacidad donadora del ligante L, siendo más negativos en el orden: Py < MeCN < CO < fosfinas. Ya que se observa una correlación aceptable entre E_p^c (pico catódico) y el valor de pK_a de las fosfinas. El valor de pK_a se relaciona con la capacidad donadora, puesto que en el aducto HPR_3^+ no es posible la interacción π . La dependencia encontrada demuestra la importancia que tiene la disponibilidad electrónica del centro metálico en la reducción. El aumento en la densidad electrónica del metal tiene como resultado el incremento en la energía del HOMO y en la barrera de activación.

QALE

Como ya se mencionó, QALE son las siglas en inglés para “Análisis Cuantitativo de los Efectos de los Ligantes”. Como su nombre lo indica, lo que se pretende es analizar en forma cuantitativa cómo afectan los cambios de las características (electrónicas y estéricas) de los ligantes a las propiedades del complejo.

Aunque el nombre QALE pertenece al grupo de Giering, el concepto se fundamenta en una idea de Tolman⁴⁷. El cual menciona que si cualquier parámetro medible Z está dominado por efectos estéricos del ligante, al graficar Z vs θ la dependencia puede ser encontrada fácilmente.

Del mismo modo, si el parámetro Z está dominado por las características electrónicas del ligante, la dependencia puede ser evidenciada al graficar Z vs ν . Sin embargo, en general se espera que ambos factores, electrónico y estérico, intervengan en las propiedades del complejo, por ello Tolman realiza una gráfica, a la cual denominó mapa electrónico y estérico (Figura 6).

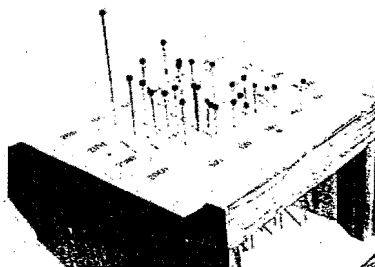


Figura 6: Mapa electrónico y estérico de Tolman.

En este mapa Tolman grafica los parámetros electrónicos y estéricos en la forma ν vs. θ . El

parámetro estudiado (Z) puede representarse por la altura, generando así una gráfica tridimensional. Si los efectos electrónicos son despreciables, la gráfica mostrará una pendiente en el plano θZ . En general, si la superficie de la gráfica puede ajustarse a un plano, puede representarse de la siguiente forma:

$$Z = a\theta + b\nu + c \quad (32)$$

Interesado en evaluar la participación de los parámetros estéricos y electrónicos, Tolman propone una ecuación para obtener el porcentaje de carácter estérico ($\%ce$):

$$\%ce = 100 [a / (a+b)] \quad (33)$$

En el caso de que la superficie no sea plana, $\%ce$ en un punto dado deberá ser definido en términos de $\delta Z / \delta \theta$ y $\delta Z / \delta \nu$.

Tolman aplicó su metodología a potenciales de ionización de ligantes de fósforo libres en fase gaseosa, calores de reacción de *trans*-[MePt(PM)₂(THF)]⁺PF₆⁻ con exceso de un ligante L y desplazamiento químico de ¹³C en complejos [Ni(CO)₃L].

Nueve años después de la publicación del artículo de Tolman, aparece un artículo de Giering y sus colaboradores⁴⁸. En este artículo se presentan los resultados de la revisión hecha por ese grupo, según la cual las correlaciones hechas hasta el momento (por Schlenkhun⁴⁹ y Kochi⁵⁰, principalmente) no son demasiado buenas, exceptuando aquellas que utilizan al pK_a como parámetro electrónico. La pobreza de estos resultados se atribuye a que los parámetros usados no logran separar los efectos σ y los efectos π , con excepción del pK_a , que únicamente tiene carácter σ . Con el fin de mejorar estas correlaciones, después en el artículo se expresa una

forma para separar los efectos σ y π , la cual se describe a continuación:

Toman una serie de complejos $[\eta\text{-MeCpMn}(\text{CO})_2\text{L}]$, teniendo como L a una serie de 5 fosfitos y 15 fosfinas. Como parámetro electrónico, ellos proponen al potencial de oxidación obtenido con la técnica de voltametría cíclica (E^{ox}) y lo validan mostrando la gran correlación de este parámetro con el parámetro electrónico de Tolman y la falta de correlación con el ángulo de cono, también de Tolman. Luego grafican E^{ox} contra el valor del correspondiente $\text{p}K_{\text{a}}$. La gráfica obtenida (Figura 7) muestra que las fosfinas se comportan de tres diferentes modos, las que muestran una dependencia lineal (donadores σ o de clase II), las que exhiben un desplazamiento hacia

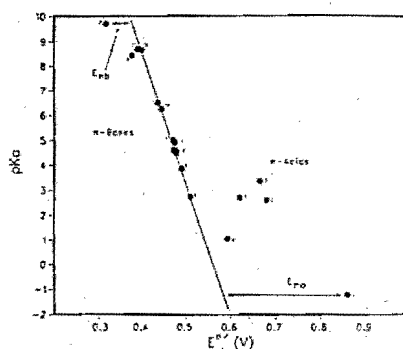


Figura 7: Correlación de $\text{p}K_{\text{a}}$ vs. E^{ox} .

menores valores de E^{ox} con respecto a las de clase II (donadores σ y bases π o de clase I) y las que presentan un desplazamiento hacia mayores valores de E^{ox} (donadores σ y ácidos π o de clase III). La clasificación de las fosfinas en estos tres tipos se fundamenta con el siguiente razonamiento: Si los valores de $\text{p}K_{\text{a}}$ dependen únicamente de la capacidad donadora σ , cualquier desviación de este comportamiento tiene que ser explicada por medio de

interacciones π . Cuando el ligante L es una base π , es más fácil oxidar al metal, debido a la riqueza electrónica del núcleo proporcionada por el ligante.

Cuando L es un ácido π hay retrodonación $M \rightarrow L$, de manera que la desprotección electrónica provocada en el núcleo hace más difícil la oxidación. Para cuantificar la acidez del ligante, se propone como parámetro a la diferencia entre el valor de E'' y el valor que le correspondería si fuera de clase II (E_{σ}). El parámetro de basicidad se define en forma análoga:

$$E_{\pi a} = E_L'' - E_{\sigma} \quad (34)$$

$$E_{\pi b} = E_{\sigma} - E_L'' \quad (35)$$

Si bien se presume y se argumenta que en este análisis no existen influencias de tipo estérico, se acepta que éstas representan un papel cada vez más importante al aumentar el estado de oxidación del metal en el complejo analizado, aumentando el potencial para los de clase II y disminuyendolo para los de clase I. Los efectos π encontrados en este análisis, aunque notorios y medibles, son mucho menores que aquellos de los ácidos y bases π clásicos.

Giering y sus colaboradores proponen una relación lineal de energía libre, que depende de factores estéricos (θ), la capacidad donadora σ (pK_a), la acidez π ($E_{\pi a}$) y la basicidad π ($E_{\pi b}$) del ligante, así:

$$\log k \text{ (o } \log K) = f_1(\theta) + f_2(pK_a) + f_3(E_{\pi a}) + f_4(E_{\pi b}) \quad (36)$$

La relación lineal entre $\log k$ o $\log K$ y pK_a se denomina perfil electrónico (Figura 8) y se establece utilizando fosfinas de clase II. En la gráfica correspondiente de $\log k$ o $\log K$ vs pK_a se traza una línea que pasa por las triarilfosfinas *para*-sustituidas (generándose así la recta

$\log k_a$). Para generar el perfil estérico se grafica el logaritmo observado de las constantes ($\log k_{obs}$) menos $\log k_a$ contra el ángulo de cono (Figura 9).

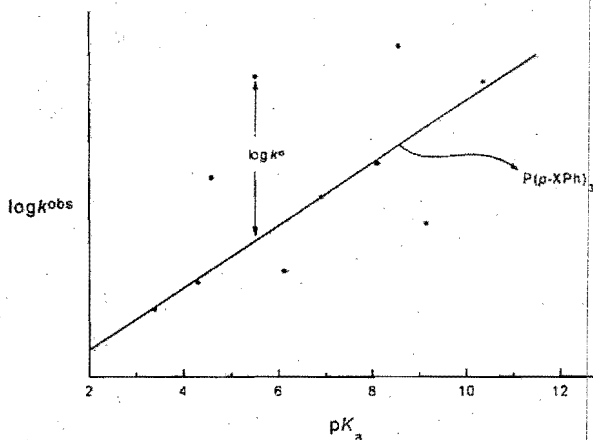


Figura 8: Perfil electrónico.

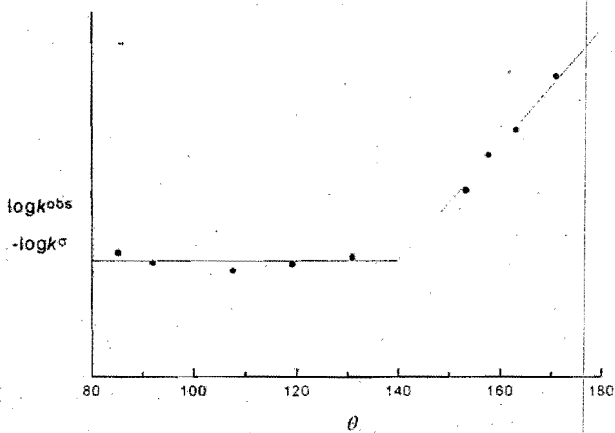


Figura 9: Perfil estérico.

El perfil electrónico indica la importancia del enlace σ en el estado de transición para

reacciones de sustitución dependientes de un nucleófilo. El perfil estérico evidencia el umbral estérico (θ_u), que es el valor de θ por encima del cual los efectos estéricos empiezan a hacerse evidentes. Al valor de la pendiente después del umbral estérico ($d(\log K_{obs}-\log K_{\sigma})/d\theta$) se le da el nombre de *sensibilidad estérica*, y no es más que la capacidad del complejo para acomodar ligantes voluminosos. Un complejo con demandas estéricas flexibles tendrá una pendiente pequeña, mientras que uno con demandas rígidas exhibirá una pendiente mayor.

Este análisis se aplica a reacciones de tipo disociativo, sustitución nucleofílica, adición oxidativa y adición nucleofílica a ligantes coordinados. En ocasiones, los resultados conducen a conclusiones realmente importantes. Por ejemplo, en el análisis de la sustitución nucleofílica en el complejo $[N_4Me_2Fe(CO)_3]$, se señala que la pendiente del perfil electrónico [$d(\log K_{\sigma})/d(pK_a)$] es proporcional al orden de enlace entre el metal y el ligante incipiente en el estado de transición. También se menciona que un valor grande de pendiente en el perfil electrónico combinado con un umbral estérico pequeño sugiere un estado de transición congestionado con un orden de enlace metal-ligante alto. Por el contrario, una pendiente pequeña y un umbral estérico grande indican un estado de transición abierto con orden de enlace metal-ligante pequeño.

En este mismo análisis se define el parámetro de *reactividad intrínseca* como $\log K$ antes de que empiecen a actuar los efectos estéricos. Para estandarizar las condiciones, se utiliza $P(OMe)_3$ ($pK_a = 2.60$) como nucleófilo, ya que su ángulo de K_a es 107° y el menor umbral estérico conocido era de 118° . La *reactividad intrínseca* se relaciona con la formación y rompimiento de enlaces en el estado de transición de la siguiente forma: una reacción con [$d(\log K_{\sigma})/d(pK_a)$] pequeño y reactividad intrínseca pequeña sugiere un estado de transición

con los nuevos enlaces ya muy formados y los que van a desaparecer ya prácticamente rotos.

Este primer artículo provee un método para analizar mecanismos de reacción, además de permitir un acercamiento a la naturaleza del paso determinante de la reacción y a los pasos previos a éste, que generalmente no pueden ser evaluados por los métodos cinéticos ordinarios. Las ecuaciones (34) y (35) proveen parámetros de acidez y basicidad π , que se utilizan junto con el pK_a (parámetro de capacidad donadora σ) para obtener una correlación (Ecuación 36) en la cual los efectos electrónicos σ y π y el efecto estérico aparecen separados. Aunque se evalúan las propiedades de ácido π y base π de las fosfinas, queda claro que la reactividad de los ligantes de fósforo (III) está determinada principalmente por los efectos estéricos y la capacidad donadora σ .

En un segundo artículo, Giering y su grupo³¹ hacen un análisis para entender de mejor manera el enlace metal-fósforo. En este análisis, toman de la literatura los datos de energías de enlace y las correlaciones de tales energías con los parámetros de Tolman. Utilizando su sistema y los parámetros electrónicos pK_a y E_{Ta} , Giering *et al.* logran un acercamiento importante para la comprensión del enlace M-P.

El sistema presentado en este artículo para llevar a cabo el análisis parte de cuatro suposiciones:

1. El calor de reacción puede separarse en cuatro términos: electrónico σ (ΔH_σ), estérico σ (ΔH_σ^{est}), electrónico π (ΔH_π) y estérico- π (ΔH_π^{est}).

$$\Delta H_{RX} = \Delta H_\sigma + \Delta H_\sigma^{est} + \Delta H_\pi + \Delta H_\pi^{est} \quad (37)$$

2. La contribución electrónica σ es una función lineal del pK_a y la contribución electrónica π lo es del término $E_{\pi a}$ (o $E_{\pi b}$) antes y después del umbral estérico.

$$-\Delta H_{\sigma} = a(pK_a) + c \quad (38)$$

$$-\Delta H_{\pi} = b(E_{\pi a}) + c' \quad (39)$$

3. La dependencia del calor de reacción con el pK_a no depende de la clasificación del ligante ni de los efectos estéricos.
4. El calor de reacción es función del ángulo de cono, el pK_a y $E_{\pi a}$ o $E_{\pi b}$, dependiendo del ligante, después del umbral estérico.

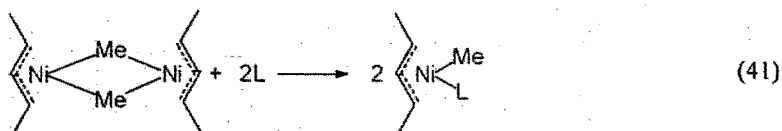
El coeficiente del pK_a puede obtenerse del perfil electrónico σ , (pK_a vs $-\Delta H_{RX}$), utilizando ligantes de clase II y en ausencia de efectos estéricos importantes.

Al aumentar el ángulo de cono de los ligantes, éstos se desvían de la recta en el perfil electrónico σ , si se grafican estas desviaciones (ΔH_{σ}^{est}) contra el ángulo de cono, se obtiene el perfil estérico σ . La ecuación de correlación de dos parámetros para los ligantes de clase II es:

$$-\Delta H_{RX} \text{ (clase II)} = -\Delta H_{\sigma} - \Delta H_{\sigma}^{est} = a pK_a + d\theta + c' \quad (40)$$

Los términos ΔH_{π} y ΔH_{π}^{est} se definen como la desviación de los puntos generados por los ligantes de clases I y III de los perfiles electrónico y estérico, respectivamente. Al no haber efectos estéricos π , $-\Delta H_{\pi}$ correlaciona con $E_{\pi a}$ (o $E_{\pi b}$) y se genera el perfil electrónico π . En el perfil electrónico π , el valor de $E_{\pi a}$, para el cual $-\Delta H_{\pi} = 0$ se define como umbral estérico π (π_u). A la gráfica de ΔH_{π}^{est} contra el ángulo de cono se le denomina perfil estérico π . Al

aplicar este sistema a la reacción:



se obtiene un $\pi_u = 0.053\text{V}$, lo que indica que PPh_3 se comporta como un ácido π muy débil (como π_u es un valor E_{π_a} , y E_{π_a} es una diferencia de potenciales de oxidación, las unidades de π_u son Voltios). Al incluir a PPh_3 entre los ligantes de tipo III y efectuar una regresión lineal de dos parámetros se obtiene la siguiente expresión:

$$-\Delta H_{RX} = \Delta H_{\sigma} - \Delta H_{\pi} = 2.58 (\text{p}K_a) + 153.9 (E_{\pi_a}) + 1.23 \quad (42)$$

de esta ecuación se toma el coeficiente del $\text{p}K_a$ para ser usado como pendiente en el perfil electrónico σ (Figura 10), ajustando una recta con esa pendiente a los cuatro ligantes de clase II restantes se obtiene:

$$\Delta H_{\sigma} = 2.58 (\text{p}K_a) + 10.8 \quad (43)$$

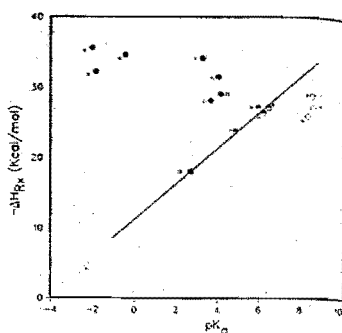


Figura 10: Perfil electrónico σ de la reacción 41.

Haciendo uso del concepto de umbral π y combinando las ecuaciones (42) y (43) se obtiene la ecuación (44):

$$-\Delta H_{RX} = -\Delta H_{\pi} - \Delta H_{\sigma} = 2.58 (pK_a) + \lambda(153.9 (E_{\pi a}) - 9.57) + 10.8 \quad (44)$$

en donde λ es una función que se activa cuando $E_{\pi a} > \pi_{\pi}$ ($\lambda = 0$, $E_{\pi a} < 0.062V$; $\lambda = 1$, $E_{\pi a} > 0.062V$). Debido a la falta de datos no se hace el análisis para los ligantes de tipo I.

Al aplicar el análisis a la reacción:



con $Q = \text{PPhMe}_2$ se sigue el mismo procedimiento; se realiza una regresión lineal de dos parámetros (pK_a , $E_{\pi a}$):

$$-\Delta H_{RX} = -\Delta H_{\sigma} - \Delta H_{\pi} = 1.43 (pK_a) + 43.3 (E_{\pi a}) + 13.51 \quad (46)$$

Con los ligantes de tipo III y el coeficiente del pK_a se utiliza como pendiente del perfil electrónico σ (Figura 11).

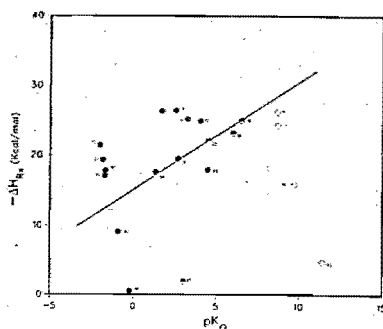


Figura 11: Perfil electrónico σ de la reacción 45.

Los ligantes de tipo III quedan por encima de la línea, a excepción de aquellos demasiado voluminosos. Los ligantes de tipo I quedan por debajo de la línea y los de tipo II están sobre ella, con excepción de los muy voluminosos, que quedan por debajo. Para generar el perfil estérico σ se grafican las desviaciones (ΔH_{σ}^{est}) de los ligandos voluminosos de clases II y III contra el ángulo de cono. Este perfil nos muestra la existencia de un umbral estérico cerca de los 160° . El perfil electrónico π se obtiene de la correlación de las desviaciones ($\Delta H_{\pi} + \Delta H_{\pi}^{est}$) de los ligandos de clase III (obtenidas del perfil electrónico σ) con los valores de $E_{\pi a}$, ajustando la pendiente a 43.3. El valor de π_n obtenido es de 0.045V. El perfil estérico π (Figura 12) presenta dos umbrales estéricos, uno en 130° y el otro en 170° . Para los ligandos de clase II con $\theta < 160^\circ$ y de clase III con $\theta < 130^\circ$ se propone la siguiente ecuación de correlación:

$$-\Delta H_{RX} = -\Delta H_{\sigma} - \Delta H_{\pi} = 1.43 (pK_s) + \lambda(43.2 (E_{\pi a}) - 1.99) + 15.55 \quad (47)$$

en la cual: $\lambda = 0, E_{\pi a} < 0.045V$; $\lambda = 1, E_{\pi a} > 0.045V$.

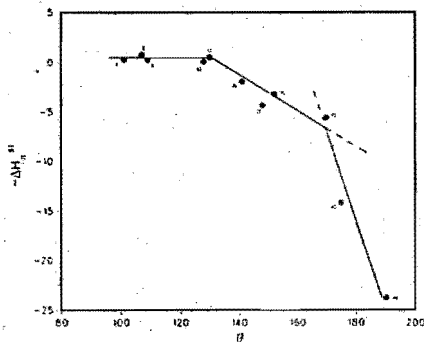


Figura 12: Perfil estérico π de la reacción 45.

En el último análisis discutido en este artículo, sobre la reacción:



se observa la ausencia de efectos π , obteniéndose buenas correlaciones para $-\Delta H_{\text{RX}}$ y $\nu(\text{A}_1)$ únicamente con un parámetro electrónico (ρK_a) y uno estérico (θ):

$$-\Delta H_{\text{RX}} = -\Delta H_{\sigma} - \Delta H_{\sigma}^{\text{est}} = 0.629 (\rho K_a) - 0.354 + 83.6 \quad (49)$$

$$\nu(\text{A}_1) = -5.89 (\rho K_a) 0.255\theta + 2111.8 \quad (50)$$

De las correlaciones anteriores, los autores extraen las siguientes conclusiones:

Los perfiles electrónicos π arrojan información acerca de la componente π en estas reacciones.

El enlace π es extremadamente fuerte y engloba hasta el 88% (30Kcal/mol) del calor de la reacción (41) y el 42% (9Kcal/mol) de la reacción (45).

La existencia de un umbral estérico π (π_u) indica que el enlace π no ocurrirá a menos de que la diferencia de energía entre los correspondientes orbitales del metal y del fósforo esté por debajo de un valor crítico, por lo que se considera a π_u como una medida de la energía del orbital de valencia del metal. Para entender más claramente este concepto, se presenta un diagrama (Figura 13) de interacción orbital π entre el fósforo y el metal. En el diagrama se presentan los orbitales que pueden participar en un enlace π y se han omitido los orbitales que participan en el enlace σ .

Las líneas punteadas indican el intervalo dentro del cual puede existir interacción. En el primer caso el orbital del metal se encuentra equidistante a los orbitales σ^* y σ , mientras que ambos están demasiado lejos para poder formar un enlace. En el segundo caso los orbitales del

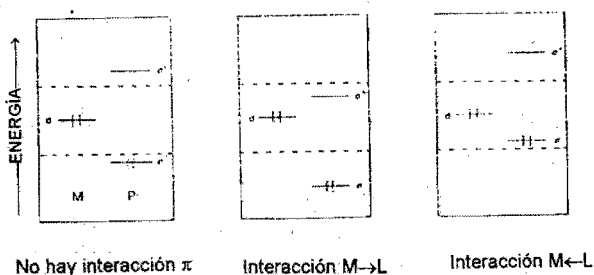


Figura 13: Diagramas de interacción orbital π del enlace M-P.

fósforo se encuentran con menor energía y el orbital σ^* está dentro de la región de enlace. El ligante se comportará como un ácido π . El tercer caso presenta a los orbitales del fósforo con mayor energía, por lo que el orbital σ es el que puede formar un enlace. Ahora el ligante funciona como una base π . Los ligantes de clase II corresponden al primer caso, los de clase III al segundo y los de clase I al tercero.

Aceptando que la clasificación del ligante depende de la diferencia de energía entre los orbitales del metal y del fósforo, resulta lógico esperar que dicha clasificación pueda variar al cambiar la energía del orbital del metal (cambiando ligantes, número de coordinación, metal o estado de oxidación del mismo). Un ejemplo de ello es PMe_3 que actúa como ligante de clase II para el manganeso y de clase I para el níquel y el platino.

Para la reacción con $[\text{MePt}(\text{PPhMe}_2)(\text{THF})]^+$ los ligantes $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ y PPh_3 se comportan como de clase II, a pesar de tener un valor de $E_{\pi\sigma}$ mayor a π_{σ} . Esto sólo puede ser por medio de efectos estéricos. De este modo se genera el término umbral estérico π . El valor de este umbral es 130° , menor que el umbral estérico σ (160°). Lo anterior no resulta ilógico, ya que el enlace π provoca un acercamiento aún mayor entre el metal y el fósforo, por lo que puede verse

afectado con ligantes de menor ángulo de cono.

Para los ligantes de clase II demasiado voluminosos se define un segundo umbral estérico π , a partir del cual incluso ligantes con un marcado carácter ácido π se comportan como ligantes de clase II. Como apoyo a esta observación está el hecho de que si a los ligantes de clase III, que tienen ángulos de cono mayores a este segundo umbral, se les toma como de clase II, todos ellos caen en el perfil estérico σ .

A modo de conclusión puede decirse que la distancia metal-fósforo es determinante para la existencia de un enlace π . A distancias de enlaces grandes, este enlace se ve impedido, mientras que a distancias pequeñas se ve favorecido.

De este modo, se establece que el calor de reacción puede ser expresado en función de un término electrónico σ , uno estérico σ , uno electrónico π y uno estérico π (ecuación 37). En la mayoría de los casos, sin embargo, uno o más de estos términos pueden ser despreciados. Así, queda establecida una forma sistemática para realizar correlaciones con $-\Delta H_{RX}$, aunque posteriormente no se realizan más correlaciones de este tipo.

En el artículo se menciona que las correlaciones hechas utilizando QALE son en todos los casos mejores que las de los artículos originales. Aún más, los resultados de QALE abarcan y superan a los originales, que utilizan χ y ν como parámetros electrónicos, en vez de pK_a , como lo hacen Giering *et al.*

Quizá lo más importante del artículo sea la explicación de porqué un ligante PR_3 puede comportarse como donador σ , donador σ /aceptador π o donador σ /donador π .

El tercer artículo de esta serie fue publicado en 1989⁵². Este artículo es de suma importancia debido a que en él los autores prácticamente se retractan en cuanto a varias de sus propuestas hechas en los artículos anteriores. En primer lugar hablan de la existencia de "al menos dos tipos de ligantes", sin comprometerse a afirmar la existencia de un tercer tipo, que sería los donadores σ /donadores π (clase I). En segundo lugar, cuestionan fuertemente la pertinencia de utilizar al pK_a como medida de la capacidad donadora σ . Lo anterior se debe a que el pK_a es resultado de la interacción entre el átomo de fósforo y un ácido duro, mientras que en un complejo el centro metálico actúa como un ácido blando. También se menciona el inconveniente de que los valores de pK_a seguramente son afectados por las energías de solvatación de la fosfina. Una prueba de ello es que en fase gaseosa la capacidad donadora de las fosfinas tiene el orden inverso a su basicidad en solución. El hecho de que PMe_3 sea la fosfina más básica en disolución puede ser explicado diciendo que forma el menor catión ($HPMe_3^+$) y por tanto tiene la mayor energía de solvatación. Por último, afirman que hasta el momento QALE ha requerido ciertas suposiciones y criterio químico, lo cual puede ser un serio inconveniente, de modo que ahora presentan un método para clasificar a los ligantes en donadores σ y donadores σ /aceptadores π , de modo que no se dependa de escalas de capacidad donadora σ (σ_d) ni de acidez π (π_a).

El método tiene como principio el análisis de ciertas propiedades en los complejos, las cuales se relacionan linealmente con la capacidad donadora σ y la acidez π . Las propiedades que se utilizan son: la banda de estiramiento de carbonilo (ν) y el potencial de reducción (E^o). En ausencia de efectos estéricos, dichas propiedades pueden ser expresadas como una función de la capacidad donadora σ y de la acidez π , obteniéndose las siguientes expresiones:

Donadores σ

$$\nu = a \sigma_d + c \quad (51)$$

$$E^\circ = a' \sigma_d + c' \quad (52)$$

Aceptadores π

$$\nu = A\sigma_d + B\pi_a + C \quad (53)$$

$$E^\circ = A'\sigma_d + B'\pi_a + C' \quad (54)$$

Eliminando σ_d para los donadores obtenemos:

$$\nu = (a/a') E^\circ + C - ac'/a' \quad (55)$$

y haciendo lo mismo para los aceptadores:

$$\nu = (A/A') E^\circ + (B - AB'/A') \pi_a + C - AC'/A' \quad (56)$$

la ecuación (55) predice que los complejos con ligantes donadores σ mostrarán una gráfica de E° vs ν en forma lineal y con poca dispersión. Para complejos con ligantes que además presentan carácter ácido π , la gráfica mostrará mayor dispersión, ya que la variable π_a ha entrado en juego. La única manera de obtener una sola recta para ambos casos es que E° sea proporcional con π_a y que las pendientes y ordenadas al origen sean iguales, lo cual es bastante improbable. En consecuencia, al graficar E° vs ν de una familia de complejos deben distinguirse dos clases de ligantes, en forma de dos rectas de distinta pendiente y una más dispersa que la otra (ácidos π).

Al aplicar su metodología a tres familias distintas de complejos, Giering y sus colaboradores obtienen los resultados predichos (Figura 14), encontrando un comportamiento anómalo solamente en tres fosfinas: PCy_2H , PPh_2Et y PPh_2Me .

En el primer grupo se encuentran fosfinas con basicidades entre 1.03 y 8.69. Dada la basicidad de estas fosfinas y la poca dispersión que presentan, se considera que las fosfinas de este grupo presentan únicamente capacidad donadora σ . Las fosfinas del grupo 2 presentan valores superiores a los de una línea trazada por las fosfinas del grupo 1 y su dispersión es

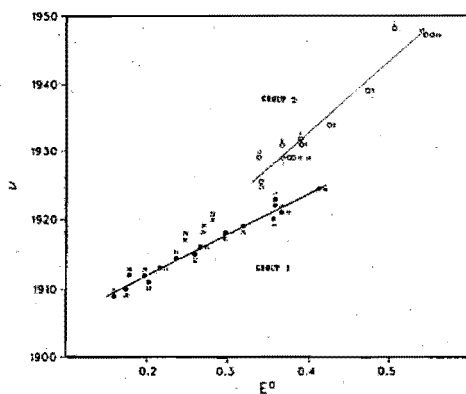


Figura 14: Gráfica de E^σ vs ν .

considerablemente mayor. Dado lo anterior y considerando que en ese grupo se encuentran las fosfinas clásicamente consideradas como aceptadores π de regulares a fuertes, se designa a este grupo como fosfinas donador σ /aceptador π .

En un intento para explicar el comportamiento anómalo de 3 de las fosfinas primero se pensó que podrían pertenecer al grupo 2, ya que a pesar de encontrarse cerca del grupo 1, fácilmente estarían dentro del grupo 2, si este grupo llegara a esos valores de ν y E^σ . Sin embargo, al

estudiar las distancias de enlace, se observa que éstas se parecen mucho más a las encontradas en los donadores σ que a las de los donadores σ /aceptadores π . La razón de este comportamiento permanece sin respuesta.

En cuanto a los efectos estéricos, tienen importancia para los ligantes más voluminosos, tanto así que no pudieron sintetizarse los complejos con fosfinas con $\theta > 170^\circ$. Para las fosfinas con $152^\circ < \theta < 170^\circ$, los complejos presentan varias bandas de absorción de carbono terminal, lo cual puede deberse a efectos estéricos. Para los ácidos π los efectos estéricos se manifestaron mucho antes ($\theta = 130^\circ$), lo cual concuerda con el hecho de que los ácidos π presentan una distancia de enlace metal-fósforo menor.

Después de haber caracterizado a las fosfinas en dos grupos, se grafica χ vs E° de las fosfinas del grupo I (Figura 15). Se observa una dependencia lineal, con relativamente poca dispersión, por lo que estas fosfinas siguen perteneciendo al grupo I, frente al fragmento $\text{Ni}(\text{CO})_3$. Para comparar la basicidad de Brønsted de las fosfinas contra su capacidad donadora σ , se grafica $\text{p}K_a$ vs. χ (Figura 16). En la gráfica se puede observar un comportamiento lineal, el cual presenta, sin embargo, bastante dispersión. El análisis de regresión lineal nos proporciona la siguiente ecuación:

$$\text{p}K_a = -0.603 \chi + 11.6 \quad r = 0.95 \quad (57)$$

Si se incluye al ángulo de cono en el análisis, la correlación mejora:

$$\text{p}K_a = -0.6775 \chi - 0.047\theta + 18.9 \quad r = 0.98 \quad (58)$$

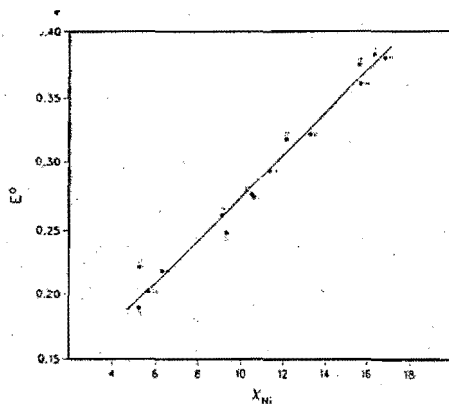


Figura 15: Gráfica χ vs E^0 de las fosfinas del grupo I.

Dado lo pequeño del coeficiente del ángulo de cono, se realizó la prueba secuencial F, la cual indica que la probabilidad de que el coeficiente sea cero es menor al 1%. El intervalo de confianza al 95% de este valor es -0.047 ± 0.027 . Resulta interesante el hecho de que el valor de pK_a disminuye con θ , ya que esto apoya a la hipótesis de que el menor HPR_3^- se encuentra solvatado en un mayor grado.

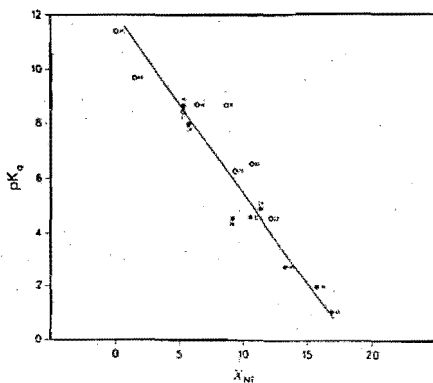


Figura 16: Comparación de la basicidad de Brønsted de las fosfinas contra su capacidad donadora σ (pK_a vs. χ).

Para terminar, en el artículo se expresa que dada la mayor participación de χ en el valor de pK_a , el utilizar pK_a como medida de la capacidad donadora σ no debe conducir a grandes errores, pero los valores de χ son más representativos de σ_d .

Los valores de ν y χ pueden ser utilizados como medida de la capacidad donadora σ para ligantes que sean únicamente donador σ .

Lo más relevante de este artículo, además de la discusión sobre la participación de efectos estéricos en pK_a y efectos π en χ , es que en él se presenta una forma para separar a los ligantes en donadores σ y donadores σ /aceptadores π .

EL DESARROLLO DE QALE

Los tres artículos donde se presenta QALE resultan ahora clásicos de la química organometálica. La producción de este grupo siguió en forma creciente. Para hacer una revisión de estos trabajos, se ha dividido a los artículos en tres grandes grupos temáticos:

- Los trabajos propositivos, aquellos en los que, como su nombre lo indica, se proponen nuevos elementos para QALE. Estos elementos pueden ser parámetros a correlacionar o modificaciones a la metodología de QALE.
- Los trabajos aplicativos, en los cuales se estudia un sistema determinado mediante QALE en la forma clásica.
- Los trabajos sobre nuevos sistemas. Por nuevos sistemas debe entenderse: el uso de ligantes distintos a fosfinas y fosfitos, sistemas orgánicos (en las cuales no hay un metal central) y la correlación con el parámetro $\log (amilsyn)$, que es usado para estudiar la dependencia de la estereoselectividad con las características de los ligantes.

➤ Los trabajos propositivos.

I. *Sobre los perfiles estéricos de reacciones con ligantes de fósforo (III) espectadores*⁵³.

En este artículo se predicen los posibles tipos de perfil estérico y se argumenta sobre las causas que pueden conducir a dichos perfiles. Hay cuatro posibles tipos de perfil estérico (Figura 17).

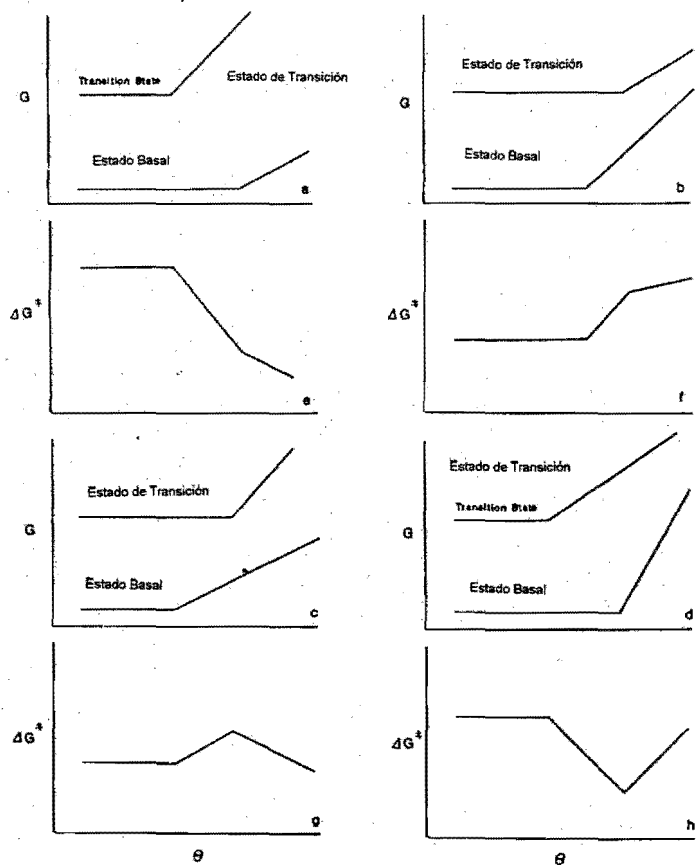


Figura 17: Gráficas de G (Energía libre de Gibbs) vs θ y los cuatro posibles tipos de perfil estérico.

Para visualizar esta situación se grafica G vs θ , tanto del estado basal como del estado de transición. En el primer caso el estado de transición está más congestionado que el estado basal, por lo que su umbral estérico aparece antes. El estado de transición es más rígido que el estado basal, por lo que

presenta una pendiente mayor (a). El perfil estérico es el resultado de G para el estado basal menos G para el estado de transición (e). En el segundo caso el perfil estérico f es el resultado de un estado de transición menos congestionado y menos rígido que el estado basal (b). El tercer caso de perfil estérico (g) muestra un estado de transición menos congestionado pero más rígido que el estado basal (c). Por último, se encuentra el perfil estérico h, el cual corresponde a un estado basal más congestionado y menos rígido que el estado basal (d).

Cabe señalar que estos perfiles estéricos muestran tres regiones con pendiente diferente, lo cual corresponde a dos umbrales estéricos. En la práctica la observación de estos umbrales queda determinada por la separación entre ellos y por la diferencia de las pendientes después del umbral en los estados basal y de transición.

II. *Sobre el parámetro χ_d y un nuevo modelo de enlace M-P⁵⁴.*

Con el fin de encontrar un parámetro que represente únicamente la capacidad donadora σ de los ligantes, se correlaciona pK_a con los parámetros χ y θ , utilizando ligantes para los cuales se considera ausente la acidez π . La ecuación de correlación obtenida es la siguiente:

$$pK_a = - [0.68 \pm 0.03] \chi - [0.047 \pm 0.010] \theta + 18.9 \pm 1.6 \quad (60)$$

Utilizando valores conocidos de pK_a y θ en la ecuación (60), se calculó un nuevo juego de valores de χ (χ_d) para los ácidos considerados π .

Al utilizar χ_d para obtener perfiles estéricos, se observa que éstos muestran menos dispersión y mejor definición del umbral estérico que los perfiles estéricos obtenidos utilizando pK_a .

Para validar el procedimiento anterior se analizan las distancias de enlace M-P. Los ligantes considerados ácidos π presentan repetidamente distancias de enlace menores que los ligantes considerados únicamente como donadores σ .

Aunque aparentemente se ha podido separar a los ligantes en donadores σ y donadores σ /aceptadores π , llama la atención el hecho de que en las reacciones de sustitución dependientes del ligante entrante, todos los ligantes parecen comportarse únicamente como donador σ . La explicación que se propone es la siguiente: El comportamiento depende de la forma de la curva de energía potencial que describe el enlace M-P (Figura 18). Se propone que esta curva (c) sea el resultado de la suma de las curvas individuales para el enlace σ (b) y para el enlace π (a). El enlace múltiple M-P se forma sólo cuando la estabilización del enlace π es lo suficientemente grande como para compensar la desestabilización que se produce en el enlace σ a esa distancia tan corta.

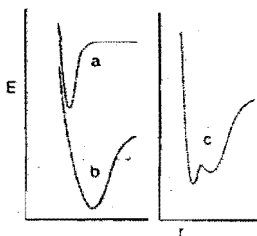


Figura 18: Curvas de energía potencial del enlace M-P.

Dos factores pueden desestabilizar al enlace π ; poca acidez de la fosfina y factores estéricos. Si en la curva (c) el mínimo del enlace π queda por arriba del mínimo del enlace σ , entonces el ligante se

comportará como donador σ únicamente. Si el mínimo del enlace π queda por debajo del mínimo del enlace σ , el ligante será donador σ /aceptador π . Los autores afirman que si el modelo propuesto es correcto, los complejos de este tipo deben incluirse dentro del raro grupo llamado "isómeros de alargamiento de enlace". En tal caso este tipo de isomerismo debe ser encontrado más frecuentemente dentro de la química organometálica.

III. Sobre el Efecto Arilo (E_{ar})⁵³.

Algunos de los resultados obtenidos por el grupo de Prock y Giering los llevaron a pensar en la existencia de un efecto adicional relacionado con las arilfosfinas. Este efecto fue cuantificado y nombrado *Efecto Arilo*, cuyo parámetro correspondiente es E_{ar} . La ecuación de correlación de tres parámetros es la siguiente:

$$\log k = a \chi + b (\theta - \theta_0) \lambda + c E_{ar} + d \quad (61)$$

Para determinar el valor de E_{ar} , se procedió a analizar la dependencia de la constante polar de Taft ($\Sigma\sigma^*$). El perfil electrónico (Figura 19a) es la gráfica de $\Sigma\sigma^*$ vs χ , el perfil estérico (Figura 19b) es la gráfica de las desviaciones de $\Sigma\sigma^*$ con respecto a la línea que pasa por las fosfinas isoestéricas ($P(p-XPh)_3$) contra θ .

En el perfil estérico se observa que las fosfinas se separan en tres líneas paralelas, la línea **a** corresponde a las trialquilfosfinas, la línea **b** a las dialquilfenil fosfinas, la **c** a las alquildifenil y la línea **d** es la línea que hace máximo el valor de r^2 para las trifenilfosfinas (isoestéricas). Se define $E_{ar} = 0$ para las trialquilfosfinas, $E_{ar} = 1$ para las dialquilfenil fosfinas y $E_{ar} = 2$ para las

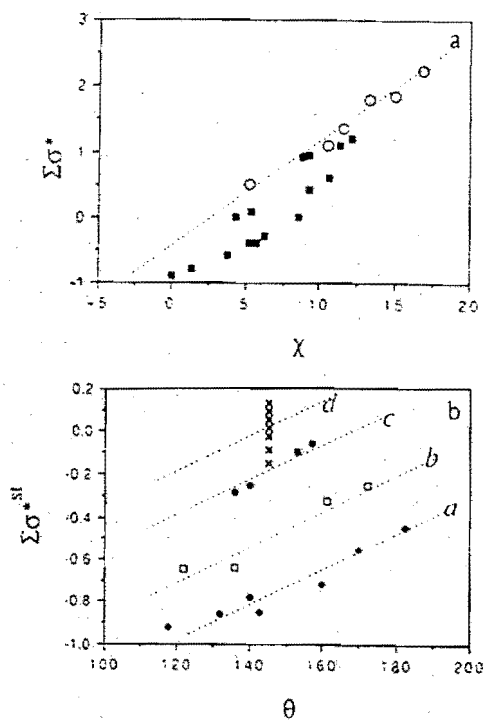


Figura 19: a) Perfil electrónico ($\Sigma\sigma^*$ vs χ) (la línea se traza sobre los puntos para las fosfinas isoestéricas, círculos abiertos). b) Perfil estérico ($\Sigma\sigma^*$ vs. θ).

alquildifenilfosfinas. El valor de E_{ar} para las fosfinas del tipo PAr_3 es 2.7. La ecuación de correlación es la siguiente:

$$\Sigma\sigma^* = (0.158 \pm 0.005) \chi + (0.0077 \pm 0.001) \theta + (0.289 \pm 0.023) E_{ar} - (2.32 \pm 0.22) \quad (62)$$

Del perfil estérico se observa que $\Sigma\sigma^*$ depende de θ , para demostrar que esta dependencia reside en

$\Sigma\sigma^*$ por sí mismo y no en χ , se argumenta lo siguiente:

- χ es tomado del complejo $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$, el cual es tetraédrico y tan poco congestionado como puede ser un complejo organometálico.
- Los valores de χ para $\text{P}(\rho\text{-MePh})_3$ y $\text{P}(o\text{-MePh})_3$ son muy similares, a pesar de tener éste último un ángulo de cono 49° mayor que el primero.
- La primera ionización vertical de las fosfinas (I) depende de su capacidad donadora, por lo que χ muestra una alta correlación con este parámetro. El análisis estadístico muestra que θ no afecta significativamente el valor de I , aunque se encuentra que E_{ar} sí participa y contribuye con el 31% al valor de I .

Una vez demostrado que χ no tiene dependencia con θ , se procede a evaluar la dependencia de χ con E_{ar} . Se grafican frecuencias de infrarrojo contra χ . Para el complejo $[\text{Ir}(\text{CO})\text{ClL}_2]$ (Figura 20a) las triarilfosfinas presentan valores superiores que las trialquil, indicando que las primeras son donadores más débiles que las segundas. Para el complejo $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ (Figura 20b) ambos grupos presentan valores sobre la misma línea, esto se debe a que los valores de χ son tomados precisamente de ese complejo. Para el complejo $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}]$ (Fig. 20c) las triarilfosfinas presentan valores por debajo de los de las trialquilfosfinas, esto indica que en este complejo las primeras son mejores donadores que las segundas.

De lo anterior se deduce que E_{ar} está presente en todos los casos, aún en el complejo $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$. Si un conjunto de datos puede ser correlacionado sin E_{ar} , esto significa que el *Efecto Arilo* es similar al

que existe en el estándar $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$. E_{ar} es la desviación del comportamiento con respecto al estándar.

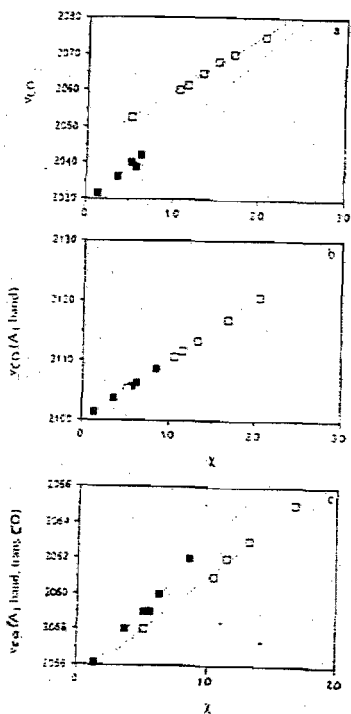


Figura 20: Evaluación de la dependencia de χ con E_{ar} para: a) $[\text{Ir}(\text{CO})\text{ClL}_2]$ b) $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ c) $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}]$

Por último, debe hacerse notar que la existencia de este *Efecto Arilo* trae consigo algunas dudas: ¿Es posible la existencia de un efecto alcoxi o de un efecto halogenuro? Los autores se comprometen a analizar estas posibilidades en el futuro.

IV. Sobre el acoplamiento de análisis de regresión y análisis gráficos⁵⁶.

Para casos en los cuales una propiedad muestra cierta dependencia del ángulo de cono antes del umbral estérico, la ecuación de correlación puede tomar la forma:

$$\text{propiedad} = a(\chi) + b(\theta) + b'(\theta - \theta_0)\lambda + c(E_{ar}) + d \quad (63)$$

Como puede observarse hay seis parámetros, los cuales deben adquirir valor (a , b , b' , c , d , θ_0). Al tener tantas variables es muy probable que la correlación arroje resultados poco significativos, por ello se propone un protocolo para asignar valores a estas variables de una manera más confiable.

- **La búsqueda del umbral estérico.**

Para los ligantes triarílicos con forma AR_3 , E_{ar} es cero y θ correlaciona linealmente con χ (Figura 21A). Si graficamos a la propiedad (por ejemplo, $\log K$) vs θ o χ (Figura 21B) una discontinuidad indicará la presencia de un umbral estérico. Para separar los coeficientes de χ y θ , pueden utilizarse también a las familias AR_2Ph y $ARPh_2$ para mejorar la correlación. En los casos de reacciones dependientes del ligante entrante el valor de b es cero, por lo que el análisis se simplifica.

- **Estimación del coeficiente de χ .**

Si se realiza el análisis únicamente con ligantes isoestéricos ($A(p-XPh)_3$), E_{ar} y θ son constantes, por lo que en la gráfica de la propiedad contra χ , el coeficiente de χ será la pendiente.

- **Estimación de la importancia de E_{ar} y de los efectos estéricos.**

Esta importancia puede ser estimada al graficar los valores de la propiedad de AR_3 y de $A(p-XPh)_3$

contra χ en una misma gráfica (Figura 22).

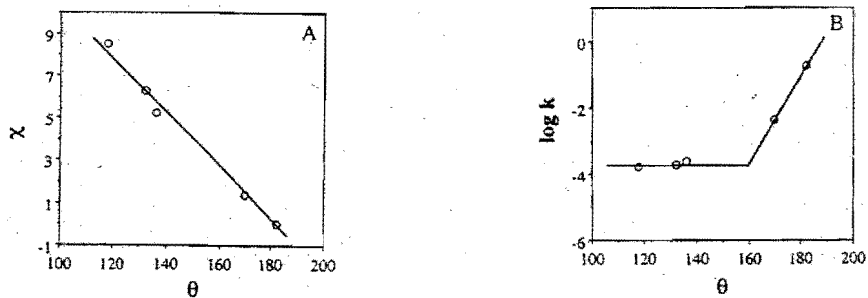


Figura 21: A) Correlación de θ con χ para los ligantes trialquílicos. B) Localización de un umbral estérico ($\log k$ vs θ).

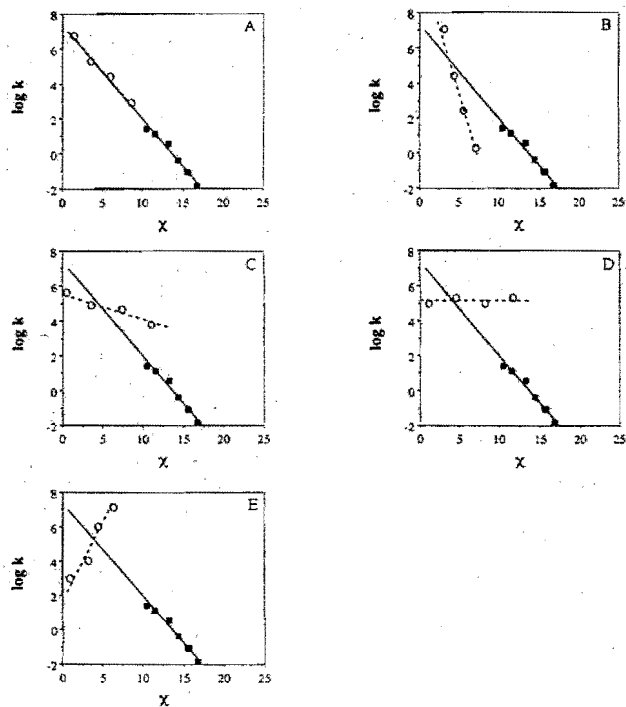


Figura 22: Gráficas de los valores de la propiedad de AR, y de $A(\rho\text{-XPh})_3$, contra χ .

En ausencia de *Efecto Arilo* o efectos estéricos, los valores para AR_3 y $A(p-XPh)_3$ serán colineales (A). Si la reacción es acelerada estéricamente, los valores para AR_3 mostrarán una pendiente menor, debido a que χ disminuye al aumentar θ (B). Si la reacción es ligeramente inhibida estéricamente, la pendiente de los valores de AR_3 será mayor que la de $A(p-XPh)_3$, pero aún negativa (C). Si la inhibición estérica compensa al efecto electrónico, la pendiente de AR_3 será cero (D). Finalmente, si la inhibición estérica es el efecto predominante, la pendiente de los puntos para AR_3 será positiva (E). En todos los casos anteriores ambas líneas se cruzan en $\chi = 4.8$ y $\theta = 145^\circ$, cuando hay participación del *Efecto Arilo*, el cruce será en un punto distinto a $\chi = 4.8$, esta desviación es una medida del *Efecto Arilo*.

- **Generación de los perfiles estérico y electrónico.**

Estos perfiles se generan sustrayendo a la propiedad los términos obtenidos de la regresión, con excepción de aquel que se está buscando:

$$\text{propiedad } (\theta) = \text{propiedad (exp)} - a \chi - c E_{ar} - d \quad (64)$$

$$\text{propiedad } (\chi) = \text{propiedad (exp)} - b (\theta - \theta_i) \lambda - c E_{ar} - d \quad (65)$$

$$\text{propiedad } (E_{ar}) = \text{propiedad (exp)} - a \chi - b (\theta - \theta_i) \lambda - d \quad (66)$$

- **Los puntos que no correlacionan.**

Estos casos pueden atribuirse a errores experimentales o a fenómenos no tomados en cuenta por el modelo. Estos puntos pueden confundirse con un umbral estérico, pero si se toma en cuenta el tipo

de reacción y aparentemente hay dos umbrales estéricos debiendo haber sólo uno, entonces deberá ser eliminado el punto que ocasione esta confusión.

➤ **Los trabajos aplicativos.**

IV. Estudio de la carbonilación de $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFeMe}]$ promovida oxidativamente.

Ésta es una serie de tres artículos, la figura 23 ilustra los procesos estudiados en ellos (la existencia e identidad de 4^+ se discute en el tercer artículo de esta serie, ref. 59). En el primero⁵⁷ de los artículos se presenta evidencia obtenida de estudios cinéticos, estereoquímicos, marcación con isótopos, disolventes y efectos de los ligantes, que indica que la especie oxidada $[(\eta\text{-Cp})\text{L}(\text{CO})\text{FeMe}]^+$ se carbonila mediante un ataque nucleofílico. El ligante L se varía, utilizando una serie de 14 fosfinas distintas. Como perfil electrónico se toma la gráfica de $\log k_{\text{mi}}$ (constante de velocidad de la inserción migratoria) contra χ de la fosfina L. El perfil estérico es la gráfica de las desviaciones de $\log k_{\text{mi}}$ con respecto a la línea formada por las fosfinas isoestéricas ($\log k_{\text{si}}$) contra el ángulo de cono. El perfil electrónico muestra que la velocidad para la carbonilación aumenta al disminuir la capacidad donadora de L. El perfil estérico muestra una región de inhibición estérica para L pequeñas, seguida de un umbral estérico en 150° , después del cual la tendencia se revierte acelerándose la carbonilación. Al estudiar E° del par $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFeMe}]^{0/+}$ se observa que no hay efectos estéricos a $\theta < 149$, en 150° está el umbral, después del cual los valores de E° se mueven hacia valores más positivos de potencial.

$$E^\circ (\text{mV}) = (23.8 \pm 0.8) \chi + (273 \pm 0.59) (\theta - 149) - (690 \pm 10) \quad r = 0.997 \quad (67)$$

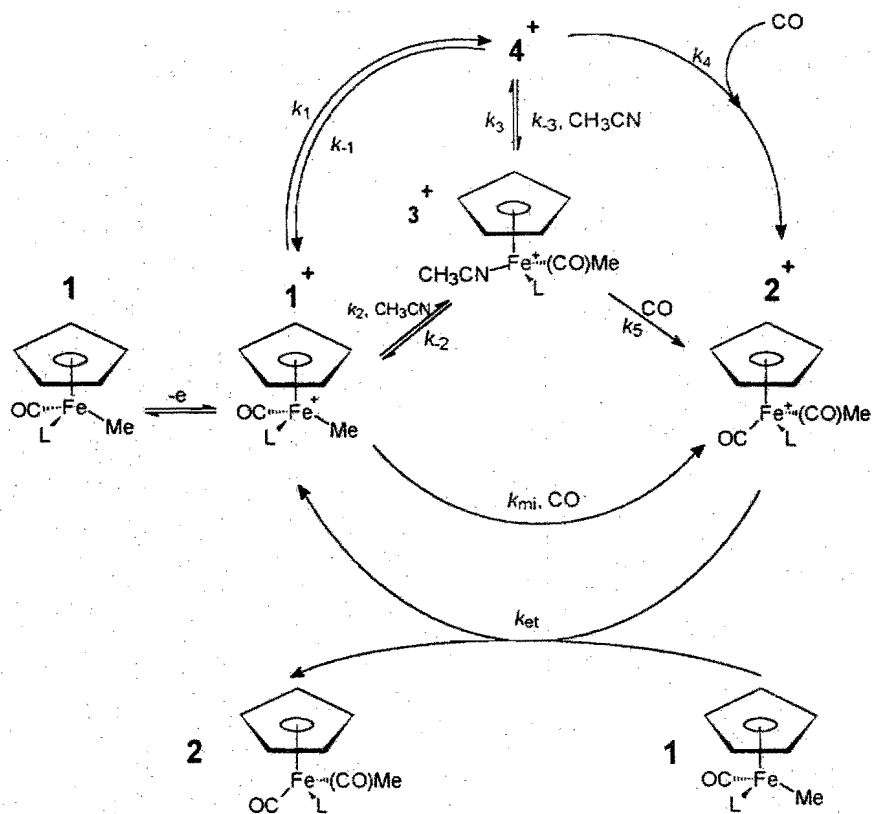


Figura 23: Procesos en la carbonilación de $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFeMe}]$ promovida oxidativamente.

La cinética de la reacción muestra que la velocidad de carbonilación no depende de $[\text{CO}]$, por lo que se piensa que el metilo migra y forma un intermediario en el paso lento de la reacción. Con los estudios realizados no es posible saber si se forma un complejo de 15 electrones hexacoordinado o uno de 17 heptacoordinado. Un modelo compatible con el perfil estérico sería que el estado de transición fuera más impedido, pero menos rígido que el estudio basal. Para ligantes con $\theta < 150^\circ$, la

energía del estado de transición aumenta levemente, mientras que la energía del estado basal no se ve afectada. Después de $\theta = 150$, el estado basal se desestabiliza y como es más rígido que el estado de transición, este efecto es el que se observa.

Con base en la información anterior se propone que la especie $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{LFe}(\text{COMe})]^+$ sea un intermediario entre los complejos 1^+ y 2^+ .

En el segundo artículo de esta serie⁵⁸ el sistema es estudiado cambiando el disolvente a acetonitrilo, asumiendo que bajo estas condiciones el paso lento de la reacción será la reacción entre $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^+$ y CO, permitiendo así estudiar los pasos hacia el producto de carbonilación $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFe}(\text{COMe})]^+$.

En los estudios electroquímicos se observa una segunda onda catódica aproximadamente 0.6V menor que la onda anódica para $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFe}(\text{Me})]$. En un estudio anterior, utilizando $\text{L}=\text{PPh}_3$, se caracterizó a la especie $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{COMe})]^+$ como responsable de esta onda. Como en todos los casos el comportamiento electroquímico es similar al del complejo con PPh_3 , se asume que las especies $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^+$ son las responsables para esta onda. La gráfica del cociente de la corriente de las ondas catódicas de $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^+$ y $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFe}(\text{Me})]^+$ contra $[\text{CH}_3\text{CN}]$ es lineal, lo que indica una relación estequiométrica de 1:1 entre $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})(\text{L})\text{FeMe}]^+$ y acetonitrilo.

Para el análisis vía QALE, se grafica el valor de $\log K_{\text{eq}}$ de la transformación $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFe}(\text{Me})]^+ / [(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^+$ contra el parámetro electrónico χ , generándose así el perfil electrónico (Figura 24a). En este perfil se observa una marcada

dependencia de $\log K_{eq}$ con la capacidad donadora de L. A los donadores débiles les corresponden valores de K_{eq} grandes. El perfil estérico (Figura 24b) se construye en la forma habitual y muestra que $\log K_{eq}$ disminuye al aumentar θ . Lo anterior indica que $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^\ddagger$

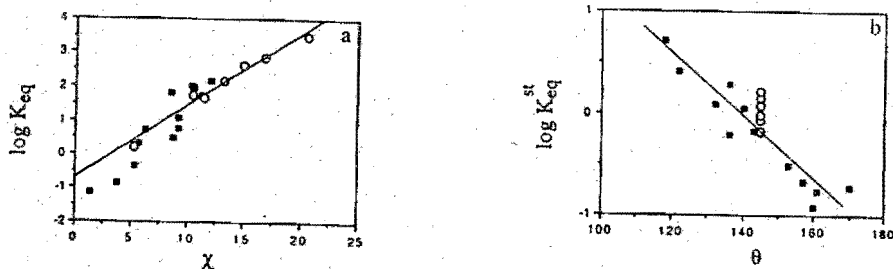


Figura 24: Perfiles electrónico (a) y estérico (b) de la transformación $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFe}(\text{Me})]^\ddagger / [(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^\ddagger$.

está más congestionado que $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFe}(\text{Me})]^\ddagger$. El efecto estérico es pequeño comparado con el efecto electrónico. La gráfica de $\log k_2$ vs $\log K_{eq}$ para los ligantes isoestéricos tiene una pendiente de 0.73, lo cual indica que el estado de transición se parece más al producto que al reactivo. Al graficar la componente estérica de $\log k_2$ contra la misma para $\log K_{eq}$ se obtiene una línea con pendiente de 0.78, lo que es interpretado como que los factores estéricos son ligeramente más severos en $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^\ddagger$ que en el estado de transición. Cuando se grafica $\log k_2$ vs $\log K_{eq}$ se observa una pendiente negativa poco pronunciada. Esto sugiere un estado de transición ligeramente menos rico en electrones que el complejo con el acetonitrilo coordinado. Al realizar nuevamente esta gráfica, ahora con las componentes estéricas, se obtienen resultados similares, indicando que el estado de transición está tan sólo ligeramente más congestionado. De toda la

información anterior se deduce un estado de transición con un enlace acetilo extensamente formado y un acetonitrilo como ligante entrante. Este estado de transición coincide con el propuesto para CH_2Cl_2 , con la diferencia de que el acetonitrilo está ligado más fuertemente. Comparando la cinética del paso k_1 con CH_2Cl_2 y del paso k_2 con acetonitrilo, se observa que ambas se comportan de manera similar. Ambas son aceleradas al disminuir la capacidad donadora de L, lo que lleva a pensar en un estado de transición más rico que el estado basal. Lo anterior no es extraño, ya que en ambos casos el ácido π fuerte es reemplazado por un ligante donador de electrones, ya sea CH_2Cl_2 o CH_3CN . La diferencia entre ambas reacciones es que con CH_2Cl_2 el paso lento es la formación del complejo solvatado, mientras que con CH_3CN el paso lento es la sustitución del acetonitrilo por CO.

El perfil estérico del paso k_1 presenta un umbral estérico alrededor de 150° , esto se atribuye a que los efectos estéricos en $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{LFe}(\text{Me})]^+$ entran en acción. Si lo anterior es correcto este umbral debería aparecer también para el paso k_2 . Como esto no sucede, se dice que los efectos electrónicos son tan fuertes que no permiten observar el umbral estérico y que éste probablemente sea poco pronunciado.

En el último artículo de la serie⁵⁹ se pretende determinar si la reacción entre $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^+$ y CO es directa o si procede mediante un preequilibrio entre el complejo y algún complejo transitorio (4^+), el cual después reacciona con CO.

Al llevar a cabo la reacción con $\text{L}=\text{PPh}_3$ en CH_2Cl_2 al cual se le agregan pequeñas cantidades de CH_3CN se observa que la constante de velocidad aumenta para luego volver a disminuir, encontrándose el máximo en $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0.046 \text{ M}$. El porcentaje de acetonitrilo añadido que

maximiza k_{obs} disminuye al aumentar χ del ligante L (Figura 25).

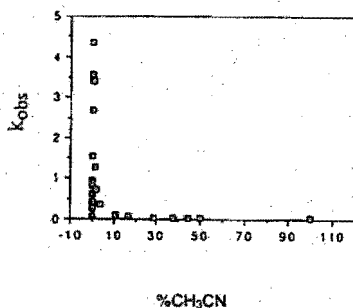
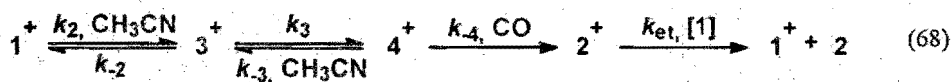


Figura 25: Gráfica de %CH₃CN contra k_{obs} .

El efecto desaparece completamente cuando se utilizan fosfitos como L. En la ecuación (68) se propone un mecanismo que explica el efecto:



Según este mecanismo, a concentraciones altas de acetoneitrilo, 4^+ se convierte en 3^+ y por ello k_{obs} disminuye. El perfil estérico de $\log k_3$ vs χ indica que este paso no es afectado por la capacidad donadora de L. El perfil estérico muestra un umbral estérico en 135°, después del cual la reacción se acelera. La falta de un segundo umbral estérico hace pensar en un estado de transición menos congestionado y/o menos rígido que $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_3\text{CN})\text{LFe}(\text{COMe})]^+$, con el acetoneitrilo débilmente ligado. Se descarta que 4^+ sea $[(\eta\text{-Cp})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{LFe}(\text{COMe})]^+$, ya que CH_2Cl_2 es un donador débil y por lo tanto en el estado de transición debería entrar más rápido de lo que sale el acetoneitrilo, por lo que este estado de transición estaría congestionado. La competencia entre las reacciones k_4 y k_3 es

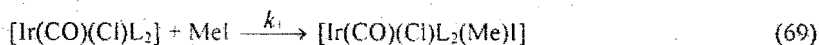
utilizada para descartar a $[(\eta\text{-Cp})\text{LFe}(\eta^2\text{-COMe})]^+$. El perfil electrónico para $\log k_4/k_3$ muestra que esta cantidad aumenta al incrementarse la capacidad donadora de L, lo cual sí es consistente, sin embargo, el perfil estérico no lo es. Se encuentran dos umbrales estéricos, uno en 136° , después del cual hay aceleración estérica y otro en 145° , después del cual hay inhibición estérica. El intermediario $[(\eta\text{-Cp})\text{LFe}(\eta^2\text{-COMe})]^+$ debe ser poco congestionado, por lo que la inhibición estérica no tendría sentido.

Así, resulta que la única opción imaginable que muestra viabilidad es el complejo $[(\eta\text{-Cp})(\text{PF}_6)\text{LFe}(\text{COMe})]$. Que el acetonitrilo sea desplazado por un anión explica la falta de sensibilidad de k_3 a χ . Además, es razonable pensar que CO reaccione más fácilmente con un complejo neutro que con uno catiónico. Por último, esta reacción puede darse mediante un estado de transición en el cual el enlace Fe-CO está considerablemente formado y el enlace Fe-PF₆ apenas empieza a romperse. Este estado de transición puede ser el responsable de la inhibición estérica después de 145° .

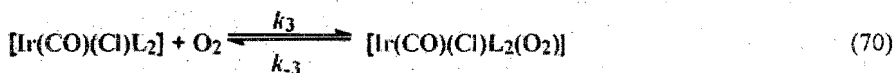
Aunque parece razonable que 4^+ sea $[(\eta\text{-Cp})(\text{PF}_6)\text{LFe}(\text{COMe})]$, esto no dejará de ser una hipótesis hasta que surja evidencia concluyente que lo confirme o lo desmienta.

II. Aplicación de QALE en adiciones oxidativas al complejo de Vaska⁶⁹.

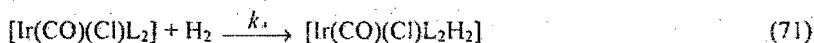
La adición oxidativa del yoduro de metilo al complejo de Vaska (Ecuación 69) ha sido estudiada por casi treinta años.



Sin embargo, todos los esfuerzos por establecer correlaciones entre la velocidad de adición oxidativa y las propiedades estereoelectrónicas de L han resultado infructuosos. Resultados similares han sido obtenidos para la adición de O₂ (Ecuación 70):



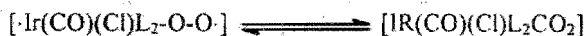
En este artículo se pretende estudiar meticulosamente, via QALE, estas dos reacciones, junto con una tercera:



En el perfil electrónico de la adición de MeI se observa (de las fosfinas isoestéricas) que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la capacidad donadora de L. Además, el ligante P(*i*-Bu)₃ es mucho menos reactivo de lo que sería la fosfina P(*p*-XPh)₃ con el correspondiente valor de χ , a pesar de ser P(*i*-Bu)₃ prácticamente isoestérico con P(*p*-XPh)₃. En el perfil estérico se observa claramente que los puntos se separan en tres líneas paralelas, dependiendo del número de grupos fenilo en el ligante L. Resulta pues, evidente que el *Efecto Arilo* tiene importancia en esta reacción, por lo que se procede a hacer correlaciones para la adición de MeI, O₂ y H₂ en función de θ , χ y E_{ar} . El valor del coeficiente de χ para la adición de H₂ en tolueno es diez veces menor que el de la adición de MeI en benceno. Esto indica que la reacción de H₂ se da vía un estado de transición no polar y la de MeI se da vía un estado de transición considerablemente polar. Como el coeficiente para la reacción con O₂ es intermedio, se piensa que la polaridad del estado de transición también lo es. En los perfiles estéricos se observa una notable disminución en la velocidad de adición al aumentar θ . Este efecto es de gran importancia para la reacción con MeI, disminuye para la reacción

con O_2 y disminuye aún más con la reacción de adición de H_2 . Las *sensibilidades estéricas*, sin embargo, son muy similares, lo que hace pensar que la inhibición estérica puede deberse en parte, a la compresión de los ligantes espectadores. Los coeficientes para el *Efecto Arilo* son en todos los casos, importantes. La importancia de este efecto explica el extraño patrón de reactividad en la adición de MeI ($PEtPh_2 > PEt_2Ph > PPh_3$). Al ir de PEt_2Ph a $PEtPh_2$ la disminución de la velocidad se debe a que el efecto positivo al aumentar χ y θ es sobrepasado por el efecto negativo de E_{ar} . Por otro lado, al ir de $PEtPh_2$ a PPh_3 , el efecto negativo al aumentar χ y θ no es compensado por el pequeño aumento en E_{ar} . Al realizar determinaciones en diferentes disolventes, se asume que el cambio en la pendiente del perfil electrónico al ir de un disolvente no polar a uno polar puede deberse a diferencia en las cargas de los estados basal y de transición. De este modo el cambio en la pendiente al cambiar de benceno a acetona para la adición de MeI es grande. Por el contrario, para la adición de H_2 , al cambiar el disolvente de tolueno a DMF, el cambio en la pendiente es pequeño.

Si el coeficiente de χ para O_2 es menor que el de MeI, y si se piensa que el estado de transición de MeI es $[Ir(CO)(Cl)L_2Me]^+$, es razonable pensar que el estado de transición para la adición de O_2 no presente carga. En virtud de lo anterior, se propone un mecanismo de reacción vía radicales libres:



Finalmente, en el artículo se discute la posible existencia de un parámetro electrónico (χ') que incluya a χ y E_{ar} . De ser este el caso, la ecuación de correlación podría escribirse:

$$\log k = a' \chi' + b\theta + d \quad (72)$$

si la ecuación de correlación de tres parámetros (χ , θ y E_{ar}) puede ser escrita del modo:

$$\log k = a(\chi + (c/a) E_{ar}) + b\theta + d \quad (73)$$

Comparando las ecuaciones 72 y 73, se deduce que χ' debe correlacionar linealmente con $(\chi + (c/a) E_{ar})$. En este sistema la cantidad c/a toma el valor de -10.3 ± 1.9 . Para el análisis de v_{co} del complejo de Vaska, c/a vale 2.8 ± 0.5 . Esta inconsistencia significa que no es posible encontrar un parámetro χ' que contenga ambos efectos electrónicos, χ y E_{ar} .

➤ Los trabajos sobre nuevos sistemas.

I. Adición de iones carbonio a alilsilanos⁶¹.

En este artículo, se utiliza QALE para racionalizar el comportamiento de adición de *p*-anisilfenil carbonio a alilsilanos (Figura 26). Aunque en esta reacción no participan fosfinas ni metales de transición, se argumenta la validez de QALE debido a que PR_3 y SIR_3 son isoestructurales.

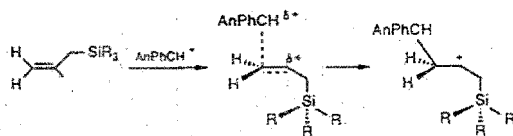


Figura 26: Adición de *p*-anisilfenilcarbonio a alilsilanos.

La ecuación de correlación es la siguiente:

$$\log k = (-0.221 (\pm 0.01)) \chi - (0.0192 (\pm 0.004)) \theta + 6.407 (\pm 0.707) \quad r = 0.994 \quad (74)$$

De la ecuación de correlación se concluye que la reacción es retardada por grupos SiR_3 más electronegativos y más voluminosos. No se encontró umbral estérico, ya que desde 118° (el menor valor de θ) los factores estéricos ya operan.

II. Desplazamiento de acetona por nitrilos en los complejos $[(\eta\text{-Cp}^*)((\text{CH}_3)_2\text{CO})(\text{CO})\text{Fe}(\text{COMe})]^+$ y $[(\eta\text{-Cp}^*)(\text{AC})(\text{CO})\text{Fe}(\text{COMe})]^+$ ⁶².

En este estudio no se utilizan fosfinas debido a que éstas son relativamente lábiles y podrían disociarse durante el proceso. Los estudios cinéticos indican que la reacción es de primer orden con respecto al complejo. En todos los casos, el complejo con Cp^* resultó ser más reactivo que su análogo con Cp . Esto resulta sorprendente, ya que Cp^* es mejor donador y más voluminoso que Cp . Se realizaron análisis de regresión utilizando distintos parámetros electrónicos (χ , σ^* y $\Sigma\sigma^*$) y distintos parámetros estéricos (θ , θ_{iso} y E_s). En todos los casos al aumentar la capacidad donadora del nitrilo la reacción se acelera. Ninguna de las reacciones presentó umbral estérico. El hecho de que para ambas familias de compuestos, los coeficientes de χ , al igual que los de θ sean similares, junto con la mayor reactividad de los complejos con Cp^* , habla de que en el estado de transición la acetona ya está muy disociada y el grupo entrante apenas está entrando a la esfera de coordinación del metal. En ese estado de transición (parecido al de un proceso puramente disociativo) el ligante Cp^* estabiliza electrónicamente al centro metálico. Cp^* desestabiliza al estado basal más de lo que lo hace Cp . Si los efectos estéricos se debieran a repulsiones entre los ligantes, los coeficientes de θ no serían tan cercanos. Se piensa que los efectos estéricos se deben a que el grupo de R del nitrilo impide la solvatación o la formación de pares iónicos. Los análisis de E^\ddagger del par

$[(\eta\text{-Cp}^*)(\text{RCN})(\text{CO})\text{Fe}(\text{COMe})]^{0/+}$ en términos de χ y θ arrojan los siguientes resultados:

$$E^{\circ} \text{ (mV, Cp}^*) = (2.7 \pm 0.3) \chi + (1.8 \pm 0.1) \theta - (88 \pm 17) \quad r^2 = 0.98 \quad (75)$$

$$E^{\circ} \text{ (mV, Cp)} = (2.3 \pm 0.2) \chi + (1.9 \pm 0.1) \theta - (98 \pm 8) \quad r^2 = 0.996 \quad (76)$$

De estas ecuaciones se deduce que al disminuir la capacidad donadora de RCN, la facilidad para oxidar al complejo disminuye. Al aumentar el ángulo de cono cada vez es más difícil oxidar al complejo. Las correlaciones para Cp y Cp* arrojan resultados muy similares, lo que indica que los cambios en las propiedades estéricas de las formas oxidada y reducida no dependen del anillo, sino de la solvatación del catión o formación de un par iónico entre el catión y el contraión PF_6^- .

Aunque en todas las correlaciones se obtuvieron resultados aceptables, el coeficiente de θ cambia si se usa χ o σ^* como parámetro electrónico. Esto coincide con la idea de que σ^* tiene una componente estérica.

Al comparar E_S con θ (Figura 27) se observa que la dependencia no es lineal. Los efectos estéricos aparecen en E_S cuando $\theta = 110^\circ$, después de lo cual se observa un comportamiento lineal bastante aceptable. Aunque en este caso ambos sistemas son muy parecidos, los coeficientes obtenidos no son idénticos. Parece poco probable que se puedan analizar distintas familias en una sola correlación. Los coeficientes obtenidos de las correlaciones no sólo reflejan las propiedades estudiadas, sino también otras, que dentro de una misma familia son constantes. Por ello los coeficientes pueden cambiar mucho de una familia a otra.

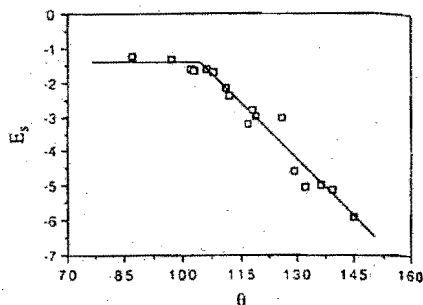


Figura 27: E_s vs θ .

III. Desplazamiento de acetona por tioéteres en los complejos $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})\text{Fe}(\text{COMe})]^+$ y $[(\eta\text{-Cp}^*)(\text{CO})\text{Fe}(\text{COMe})]^+$.

Se ha observado que los tioéteres son más nucleofílicos que los nitrilos, por lo que es natural pensar que la velocidad de reacción dependa mucho de las características del tioéter. Para racionalizar esta dependencia y evaluar la influencia de Cp y Cp* en la reactividad de los complejos metálicos, se analizan vía QALE, las velocidades de sustitución de acetona por tioéteres, en los complejos arriba mencionados. Este artículo es continuación del anterior, en el cual se utilizan nitrilos en vez de tioéteres. La reacción es promovida oxidativamente como se muestra en la figura (28). La velocidad del paso a estudiar está dada por $\log k_3$. Como la gráfica de θ vs χ para los tioéteres alquílicos es lineal (Figura 29), se procede a graficar θ vs $\log k_3$ (Figura 30A). Esta gráfica es el perfil estérico, y como no muestra ningún quiebre, se asume que para la reacción no hay umbral estérico. Tanto en el perfil estérico como en el electrónico (Figura 30B) el punto para $S(n\text{-Bu})_2$ no correlaciona, probablemente debido a alguna interacción entre los grupos butílicos y los metilos de Cp*. Este punto se excluye del análisis. En el perfil electrónico se grafican los datos para ligantes del tipo SR_2 (círculos llenos) y $\text{S}(\text{Me})(p\text{-XPh})$ (círculos vacíos), el círculo con la cruz corresponde a SEtPh . De la

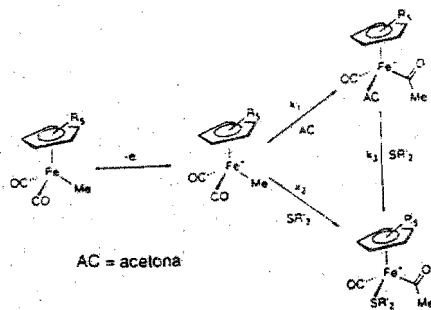


Figura 28: Reacción de desplazamiento de acetona por tioéteres promovida oxidativamente.

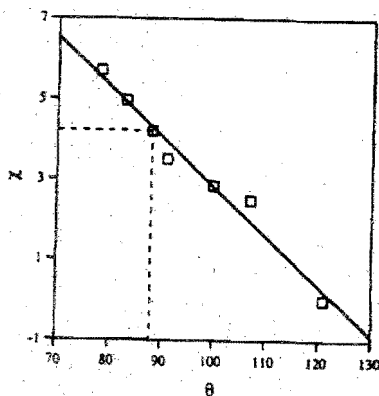


Figura 29: Gráfica de θ vs χ .

pendiente de los ligantes isoestéricos se obtiene el coeficiente de χ , ya que θ y E_{ar} son constantes. Como en el perfil electrónico ambas líneas tienen signo opuesto, se piensa en un efecto estérico dominante e inhibitorio. Las líneas punteadas en la figura 30B corresponden a un ligante con θ igual al de $S(p-XPh)_2$, pero sin *Efecto Arilo*. El cruce se da en $\chi = 4.2$. En el perfil electrónico las líneas

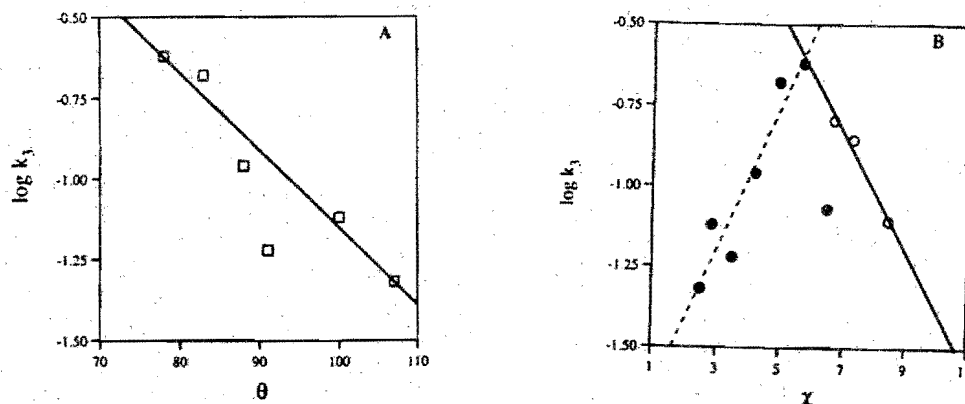


Figura 30: Análisis gráfico de $\log k_3$. A) Perfil estérico. B) Perfil electrónico.

se cruzan en 6.2, por lo que el *Efecto Arilo* debe ser considerable.

La ecuación de correlación de tres parámetros es la siguiente:

$$\log k_3 = - (0.13 \pm 0.06) \chi - (0.040 \pm 0.008) \theta + (0.33 \pm 0.19) E_{ar} + (3.3 \pm 1.0) \quad r^2 = 0.92 \quad (77)$$

El elevado valor de los errores estándar no implica una mala correlación, sino una elevada correlación entre χ , θ y E_{ar} .

Para obtener mejores resultados se hace el análisis de regresión sólo para $L = S(\text{Me})(p\text{-XPh})$. El coeficiente de χ obtenido se sustrae a $\log k_4$ para todos los datos, quedando $\log k_3(\theta, E_{ar})$ al cual se hace análisis de regresión en función de θ y E_{ar} . Estos coeficientes de χ , θ y E_{ar} se utilizan para correlacionar los datos para el complejo con Cp^* , quedando:

$$\log k_3(\text{Cp}^*) = - (0.18 \pm 0.03) \chi - (0.045 \pm 0.007) \theta + (0.46 \pm 0.15) E_{ar} + (4.34 \pm 1.0) \quad r^2 = 0.90 \quad (78)$$

al realizar el mismo análisis para Cp , se obtiene:

$$\log k_2(\text{Cp}) = -(0.50 \pm 0.05) \chi - (0.16 \pm 0.02) \theta + (0.46 \pm 0.24) E_{\text{ar}} + (16.5 \pm 1.6) \quad r^2 = 0.97 \quad (79)$$

Las ecuaciones anteriores tienen la forma características de las reacciones que dependen del ligante entrante. Los coeficientes negativos de χ indican que la reacción se acelera al aumentar la capacidad donadora del ligante. Los coeficientes negativos de θ indican que la reacción se favorece con ligantes pequeños. Los coeficientes positivos de E_{ar} sugieren que los grupos arilo aumentan la capacidad donadora del tioéter. Como el coeficiente de χ es mayor para Cp que para Cp*, se sugiere que en el estado de transición de Cp, hay una mayor interacción Fe-S que en el de Cp*. El hecho de que el coeficiente de θ para Cp sea mayor (mayor *sensibilidad estérica*) sugiere que este complejo tiene un estado de transición más rígido.

Con base en la información anterior se proponen los siguientes modelos de estados de transición: el estado de transición de Cp es más asociativo, y el de Cp* más disociativo. El grado de disociación en Cp* puede deberse a la capacidad donadora de Cp*. También las características estéricas favorecerían el mecanismo disociativo en Cp* y el asociativo en Cp.

También se realizaron análisis de correlación utilizando E_{R} y Ω_{R} como parámetros estéricos, sin embargo, en ambos casos la correlación obtenida fue bastante pobre ($r^2 = 0.63$ y 0.74 respectivamente).

IV. Estudio de la estereoselectividad de la adición de hidruro a $[(\eta\text{-Cp})(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Fe}(\text{C}(\text{OMe})(\text{Me}))]$ ⁶⁴.

Aunque el sistema utilizado no es del todo inusual, este artículo se incluye en esta categoría por tratarse de un sistema quiral y porque el parámetro a correlacionar (\log *anti/syn* del producto

obtenido) es novedoso en este tipo de correlaciones. El resultado del análisis de correlación de tres parámetros es la ecuación (80):

$$\log(\text{anti/syn}) = -(0.022 \pm 0.009)\chi + (0.086 \pm 0.010)(\theta - 145)\lambda - (0.137 \pm 0.034)E_{\text{st}} + (0.77 \pm 0.072) \quad r^2 = 0.968 \quad (80)$$

Cuando se realiza el análisis utilizando únicamente triarilfosfinas el coeficiente de χ es estadísticamente indistinguible con el de la ecuación 80. Lo anterior se interpreta como muestra de la consistencia interna del análisis. En el perfil estérico se observa un comportamiento lineal hasta $\theta = 145^\circ$. El único punto después de este valor ($\theta = 153^\circ$) presenta un valor de $\log(\text{anti/syn})_{\text{est}}$ notablemente mayor. Esto se interpreta como un umbral estérico entre 145° y 153° . Para fines prácticos se toma el valor de 145° como umbral estérico.

Numerosos estudios indican que el conformero más estable debe ser el *anti* (menos congestionado). Si la velocidad de rotación del enlace hierro-carbono es rápida, con respecto a la velocidad de adición del hidruro, el cociente de los estereoisómeros no será afectado por cambios en la concentración de los reactivos. El cociente *anti/syn* está determinado por el cociente de la constante de velocidad de adición de hidruro a los dos conformeros y la constante de equilibrio entre ambos conformeros.

Aunque en el artículo se menciona que sólo hay un punto con $\theta > 145^\circ$, para el cual $\log(\text{anti/syn})$ es aproximadamente 1.5 ($\text{anti/syn} = 31.6$), luego se menciona que para $\theta = 160^\circ$ ya no se observa al conformero *syn* ($\text{anti/syn} > 30$). Parece ser que para las fosfinas grandes los efectos estéricos se hacen demasiado importantes, alejándose de la linealidad. El umbral estérico puede explicarse como la entrada en acción de los efectos estéricos cuando el ligante alcanza un tamaño crítico.

Otra forma de explicar la existencia de un umbral estérico es que la ecuación de correlación de $\log k$ sea la combinación de dos rutas (k_1 y k_2) paralelas para llegar al producto. También puede producirse un umbral estérico si $\log k$ mide la rapidez en la formación de un producto después de dos reacciones consecutivas. Se realizaron las correlaciones pensando en estas dos posibilidades:

$$\ln k_{(\text{paralel})} = 0.091 \chi + 0.237 (\theta - 151^\circ) \lambda + 0.156 \quad r^2 = 0.992 \quad (81)$$

$$\ln k_{(\text{consec})} = 0.045 \chi - 0.165 (\theta - 141^\circ) \lambda - 0.132 \quad r^2 = 0.987 \quad (82)$$

En el primer caso el análisis se realizó en la forma usual, mientras que para el segundo, $\ln k$ es el inverso del tiempo necesario para obtener la mitad del producto.

En la correlación con $\log(\text{anti/syn})$ se observa que $\log(\text{anti/syn})$ aumenta al aumentar la capacidad donadora del ligante L. E_{ar} tiene mucho peso en esta correlación, la presencia de grupos arilo tiende a hacer que $\log(\text{anti/syn})$ disminuya.

La falta de dependencia de $\log(\text{anti/syn})$ con θ para los complejos con L pequeña indica que la estabilidad del conformero *anti* se debe a factores electrónicos. Como $\log(\text{anti/syn})$ aumenta dramáticamente para ligantes con $\theta > 160^\circ$, se asume que el umbral estérico es real y no debido a que el punto con $\theta = 153^\circ$ no correlaciona adecuadamente. Los complejos con $\theta > 145$, en presencia de metóxido, sufren la pérdida de metanol. Debe haber un umbral estérico en el estado basal de esta reacción. De hecho, se ha demostrado que el complejo $[(\eta\text{-Cp}^*)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{CH}(\text{OMe})(\text{Et}))]$ también sufre esta pérdida de metanol. El ligante PPh_3 tiene un ángulo de cono de 145° , pero el grupo etilo hace que este complejo tenga un umbral estérico

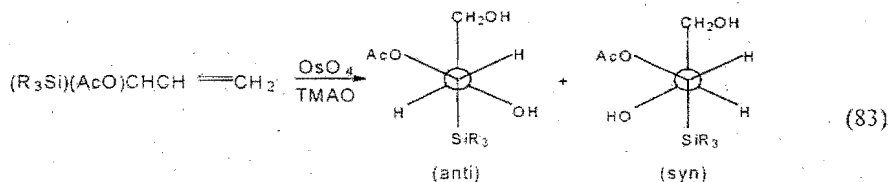
menor.

Aunque en este caso no puede discernirse entre el modelo con umbral estérico y un modelo continuo más complejo, para alcanzar mayor estereoselectividad deben estudiarse los ligantes con ángulo de cono mayor al umbral estérico.

V. *Estudio de la estereoselectividad de la osmilación de acetoxi-alilsilanos quirales*⁶⁵.

En este artículo primero se hace una pequeña revisión de la reacción de osmilación (dihidroxiadición a dobles ligaduras). Luego se presentan los datos de nueve correlaciones con silanos orgánicos. De estas correlaciones la menos buena resulta no ser del todo mala, por lo que las correlaciones con silanos quedan justificadas.

De las nueve correlaciones, la última (reacción de benzoanulación con siloxialquinos quirales) correlaciona log (*anti/syn*) con los parámetros usuales. Resulta notable que el coeficiente de θ sea indistinguible con cero y no se observe umbral estérico. No puede argumentarse que lo anterior se deba a una pobre correlación, ya que el valor de r^2 no es malo (0.970). Como en el análisis anterior se observa una buena correlación entre los parámetros estereoquímicos y la estereoselectividad de la reacción, se procede a analizar del mismo modo la siguiente reacción de osmilación:



La ecuación de correlación obtenida es la siguiente:

$$\log(\text{anti/syn}) = - (0.070 \pm 0.012) \chi - (0.0020 \pm 0.002) \theta + (0.18 \pm 0.06) E_{ar} + (1.55 \pm 0.41) \quad r^2 = 0.74 \quad (84)$$

De la cual se observa que:

- El cociente *anti/syn* no muestra una clara dependencia con el tamaño del grupo SiR₃.
- El cociente *anti/syn* aumenta al aumentar la capacidad donadora del grupo SiR₃.
- El cociente *anti/syn* aumenta al aumentar la cantidad de grupos arilo.

En estudios anteriores se había observado que el cociente *anti/syn* aumentaba con el volumen del grupo SiR₃. En este estudio puede observarse que lo anterior se debe a que θ correlaciona con χ y E_{ar} y no a una dependencia directa de θ con $\log \text{anti/syn}$.

Con los resultados obtenidos no es posible apoyar ninguno de los modelos sobre el origen de la estereoselectividad de la reacción, ya que todos ellos se basan en argumentos estéricos.

La ausencia de efectos estéricos puede deberse a que éstos no existen en el estado de transición de los conformeros *anti* y *syn*, o a que existen en ambos casos, pero en la misma medida. No es posible discernir entre estas dos posibilidades.

El efecto de la capacidad donadora de SiR₃ puede deberse a una alta hiperconjugación en el estado de transición para *anti*, o a que el estado de transición de *anti* presenta más densidad de carga sobre el grupo arilo. De nuevo no se puede descartar ninguna de las dos posibilidades. El origen del *Efecto Arilo* permanece oculto. Aunque pueden existir ciertas dudas sobre la validez de correlacionar

silanos orgánicos con θ , χ y E_{ar} , en este artículo se presentan dos análisis que parecen validar este procedimiento.

QALE EN OTROS GRUPOS

Hasta ahora se ha tomado como QALE al trabajo del grupo de Prock y Giering desde 1985 hasta la fecha, de modo que para revisar las aportaciones hechas a QALE por otros grupos es necesario redefinir el término. Llamaremos QALE a todo aquel análisis de alguna propiedad en una serie de complejos en función de las características electrónicas y estéricas de alguno de los ligantes, mediante una correlación del tipo:

$$\text{propiedad} = a(\text{propiedad electrónica}) + b(\text{propiedad estérica}) + c \quad (85)$$

Además, es necesario que los resultados obtenidos sean analizados, obteniéndose de ellos información relevante sobre el sistema.

Una ojeada al trabajo de otros grupos muestra una gran cantidad de trabajos en los cuales se analizan factores estéricos y/o electrónicos de los ligantes. Estos análisis van desde los puramente cualitativos⁶⁶, hasta los estrictamente cuantitativos⁶⁷, pasando por una vasta variedad de semicuantitativos⁶⁸. Sin embargo, las restricciones impuestas para que un trabajo sea considerado como QALE, nos dejan tan sólo con unos cuantos grupos, la mayoría de los cuales lo ha adoptado ocasionalmente para justificar algún resultado en uno de sus artículos⁶⁹.

Vale la pena hacer notar la importancia que tiene el trabajo del grupo de Pöe⁷⁰. Este grupo no solo se apega a los requisitos de QALE, sino que su primera publicación al respecto⁷¹ aparece casi al mismo tiempo que la de Giering y es completamente independiente.

En ese artículo, se discute la reactividad del cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ hacia la sustitución de un

carbonilo por ligantes de fósforo III. La ecuación de correlación que se presenta es la siguiente:

$$\log k_2 = \alpha + \beta(\Delta HNP) + \gamma\theta \quad (86)$$

Se discute ampliamente que los efectos estéricos empiezan a operar a partir de un punto determinado y se plantea la interrogante de si lo hacen en forma continua y creciente o en forma discontinua y constante. También se presentan perfiles electrónico y estérico, definidos exactamente igual a como lo hacen Giering *et.al.*, pero sin darles ese nombre. Los resultados obtenidos para el análisis de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ no son discutidos en función de los estados basal y de transición, sino en función de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger . El término $\log k_2 - \beta(\Delta HNP)$ es constante para un mismo cúmulo, al utilizar ligantes con θ pequeño, por lo que se le designa *reactividad intrínseca* y es usado para hacer comparaciones entre distintos cúmulos. Al final del artículo hay una nota en la cual se dice que el artículo de Giering presenta un análisis esencialmente idéntico al de ellos y que éste artículo llegó a ellos cuando ya habían sometido el artículo a consideración para ser publicado.

Después de este artículo, Pöe siguió haciendo análisis de este tipo y, aunque nunca los denomina QALE, sí adopta el término *perfil estérico* y emplea el pK_a como parámetro electrónico⁷². Se discute que el coeficiente electrónico (β , *discriminación electrónica*) es una medida del orden de enlace en el estado de transición y que un perfil estérico con un quiebre abrupto habla de un estado de transición rígido, mientras que uno suave se refiere a un estado de transición flexible.

En otro artículo⁷³ se analiza la velocidad de disociación de CO en $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}]$ y en otros cúmulos. La principal observación de estos análisis es que los perfiles electrónicos son curvos, indicando que en estos casos los efectos estéricos no son constantes, sino crecientes al aumentar

el ángulo de cono después del umbral estérico.

En otro artículo⁷⁴ se analiza la reactividad de $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ hacia la sustitución de un carbonilo por un ligante PR_3 . Como parámetro electrónico se utiliza $\rho K_a'$, el cual es obtenido de multiplicar χ_d por una constante⁷⁵. La forma de la ecuación de correlación es la siguiente:

$$\log k_2 = \alpha + \beta(\rho K_a' + 4) + \gamma(\theta - \theta_0)\lambda \quad (87)$$

El umbral estérico obtenido es de 119° . Se propone que los estados de transición contengan un fragmento $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ igual al estado basal, pero abierto de tal forma que pueda acomodar fácilmente a cualquier ligante con ángulo de cono menor a 119° sin ningún tipo de repulsión estérica.

CONCLUSIONES

➤ Se ha hecho una revisión exhaustiva sobre los orígenes, el surgimiento, el desarrollo y la aplicación de QALE a numerosos sistemas.

➤ Se han discutido las siguientes aplicaciones de QALE a la química organometálica:

- Una determinada propiedad en una serie de complejos puede ser analizada en función de las propiedades estéricas y electrónicas del ligante:

$$\text{propiedad} = a(\text{parámetro estérico}) + b(\text{parámetro electrónico}) + c$$

- El utilizar al pK_a del aducto HPR_3^- como parámetro electrónico puede conducir a errores, ya que este valor se ve afectado por efectos estéricos.
- El parámetro electrónico de Tolman (χ) está libre de efectos estéricos, pero en ocasiones presenta efectos electrónicos π , por lo que se construye el parámetro χ_a , que únicamente representa a la capacidad donadora σ del ligante.
- La mejor medida para las características estéricas de un ligante PR_3 es el ángulo de cono de Tolman.
- Las fosfinas y fosfitos pueden clasificarse en donadores σ y donadores σ /aceptadores π , aunque la clasificación de un determinado ligante puede variar con: el metal central, su estado de oxidación y los demás ligantes presentes en el complejo.

- Se propone un nuevo modelo de enlace M-P, en el cual la distancia M-P depende de las curvas de energía potencial σ y π del fragmento metálico. La forma de estas curvas puede dar lugar a *isómeros de enlace*.
- Se han desarrollado perfiles electrónicos y estéricos, en los cuales es fácil observar la dependencia de la propiedad analizada en función del parámetro que se utilice para construir el perfil.
- Los efectos estéricos empiezan a actuar a partir de un determinado valor de θ (umbral estérico, θ_c), el cual es fácilmente observable en el perfil estérico.
- Cuando la propiedad analizada es una constante de velocidad, es posible relacionar el coeficiente de χ con la cantidad de enlace formado en el estado de transición y el coeficiente de θ con la rigidez del estado de transición.

➤ **QALE** ha demostrado ser versátil, ya que ha sido aplicado exitosamente a diversos sistemas distintos:

- Reacciones de adición de iones carbonio a dobles ligaduras con alilsilanos.
- Reacciones de desplazamiento de un ligante por nitrilos y tioéteres.
- Reacciones en las cuales el parámetro observado es una medida de estereoselectividad.

➤ El éxito de **QALE** puede ser apreciado al notar la diversidad de grupos que lo han utilizado como herramienta en forma ocasional.

Aunque QALE ha sido aplicado a muchos sistemas distintos, no queda claro si hay casos en los cuales no ha sido posible aplicarlo y cual es el comportamiento en esos casos. Por ejemplo, si la cinética es de segundo orden con respecto al ligante, ¿la relación sigue siendo lineal?

Llama la atención que QALE no haya sido utilizado para optimizar procesos catalíticos, la razón es que en tales procesos hay demasiadas rutas secundarias y subproductos. QALE funciona para reacciones estandarizadas y sencillas.

Si uno quiere ampliar los alcances de QALE, puede intentar incluir otras variables como son: el disolvente, el metal y su estado de oxidación, la temperatura y variar más de un ligante. Sin embargo el tratamiento puede resultar demasiado complicado.

BIBLIOGRAFÍA

1. a) John S. Thayer, *Organometallic Compounds and Living Organisms*. Academic Press, USA, 1988.
b) Kendrick, M.J.; May, M.T.; Pliska, M.J. and Robinson, K.D. *Metals in Biological Systems*. Ellis Horwood, Great Britain, 1992.
c) da Silva, J.J.R.F. and Williams, R.J.D., *The Biological Chemistry of the Elements*. Clarendon Press, Great Britain, 1991.
2. Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*. VCH Publishers, 2nd Edition, New York, 1992.
3. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Hong Kong, 1989.
4. a) J.H. Sinfelt, *Advances in Catalysis*, **23**, 91-119, 263-326 (1973).
5. Bruce C. Gates, *Catalytic Chemistry*. John Wiley and Sons Inc. USA, 1992.
6. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley Interscience, USA, 1988.
7. J.E. Huheey, Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter, *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. OUP-Harla, Cuarta Edición, México, 1993.
8. *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*. Advances in Chemistry Series 196. American Chemical Society. Washington D.C.
9. Ver referencias 48, 51-65.
10. Derrick, C.G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 1152, 1162, 1167, 1181 (1911).
11. a) Waters, W.A., *Phil. Mag.*, **8**, 436, (1929).
b) Smallwood, H.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 3048 (1932).
12. Nathan, N.S. and Watson, H.B., *J. Chem. Soc.*, 890, 1248 (1933).
13. a) Dippy, J.F.J. and Watson, H.B., *J. Chem. Soc.*, 436; (1936).
b) Dippy, J.F.J. and Watson, H.B., *Chem. Ind.*, **54**, 753, (1935).
14. Shoppee, C.W., *J. Chem. Soc.*, 1225 (1931).
15. Hammett, L.P. and Pfluger, H.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4079 (1933).
16. Dimroth, O., *Angew. Chem.*, **46**, 571 (1933).

17. Schwarzenbach, G. and Egli, H., *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1176, 1183 (1934).
18. a) Burkhardt, G.N.; Ford, W.G.K. and Singleton, E., *J. Chem. Soc.*, 17 (1936).
 b) Hammett, L.P., *Chem. Rev.*, **17**, 125 (1935).
19. a) Hammett, L.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 96 (1937).
 b) Hammett, L.P., *Chem. Rev. Trans. Faraday Soc.*, **34**, 156 (1938).
 c) Hammett, L.P., *Physical Organic Chemistry*, 1st ed., McGraw Hill, New York, 184 (1940).
20. Van Bekkum, H., Verkade, P.E. & Wepster, B.M., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **78**, 815 (1959).
21. Taft, R.W., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1805 (1960).
22. Taft, R.W., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2729 (1952); **75**, 3120 (1952), **75**, 4231 (1953).
23. Jaffe, H.H., *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
24. Brown, H.C., & Okamoto, Y., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1913 (1957).
25. Charton M., *Progr. Phys. Org. Chem.*, **10**, 81 (1973).
26. Taft, R.W., *Steric Effects in Organic Chemistry*, M.S. Newman, Ed., Wiley, New York, 1956.
27. Charton, M., *Chem. Tech.*, 502 (1974).
28. Charton, M., *Chem. Tech.*, 245 (1975).
29. W. B. Jensen. *The Lewis Acid-Base Concepts. An Overview*. John Wiley, New York, 1980.
30. Koppell, I.A. and Palm, V.A., *Advances in Linear Free Energy Relationships*, N.B. Chapman & J. Shorter, Eds., Plenum Press, New York, 1972, p 227.
31. Swain, C.G., Scott, C.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953).
32. Tolman, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2956 (1970).
33. Imanyatov, N.S., *Chim.*, **11**, 1041 (1985).
34. a) Alyea, E.C.; Dias, S.A.; Ferguson, G. and Festivo, R.J., *Inorg. Chem.*, **16**, 2329 (1977).
 b) Ferguson, G.; Alyea, E.C.; Roberts, P.J. and Khan, M., *Inorg. Chem.*, **17**, 2965 (1978).
 c) Alyea, E.C.; Dias, S.A.; Ferguson, G. and Parvez, M., *Inorg. Chim. Acta*, **37**, 45 (1979).
35. DeSanto, J.T.; Mosbo, J.A.; Storhoff, B.N.; Bock, P.L. and Bloss, R.E., *Inorg. Chem.*, **19**, 3086 (1980).
36. Immirzi, A. and Musco, A., *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L41 (1977).
37. Brown, T.L., *Inorg. Chem.*, **31**, 1286 (1992).

38. Brown, T.L and Lee, K.J., *Coord. Chem. Rev.*, **128**, 89 (1993).
39. Streuli, C.A., *Anal. Chem.*, **32**, 985 (1960).
40. Henderson, W.A. and Streuli, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5791 (1960).
41. Henderson, W.A. and Buckler, S.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5794 (1960).
42. Allman, T. and Goel, R.G., *Can. J. Chem.*, **60**, 716 (1982).
43. Tolman, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2953 (1970).
44. Bodner, G.M.; May, M.P. and McKinney, L.E., *Inorg. Chem.*, **19**, 1951 (1980).
45. Chatt, J.; Kan, C.T.; Leigh, G.J.; Pickett, C.J. and Stanley, D.R., *J.C.S. Dalton*, 2032 (1980).
46. Kuchynka, D.J.; Amatore, C. and Kochi, J.K., *Inorg. Chem.*, **25**, 4087 (1986).
47. Tolman, C.A., *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).
48. Golovin, M.N.; Rahman, M.M.; Belmonte, J.E. and Giering, W.P., *Organometallics*, **4**, 1981 (1985).
49. a) Schlenkluhn, H.; Berger, R.; Pittel, R. and Zahres, M., *Transition Met. Chem.*, (Weinheim, Ger.), **6**, 277 (1981).
b) Schlenkluhn, H. and Berger, R., *Transition Met. Chem.*, (Weinheim, Ger.), **6**, 272 (1981).
c) Schlenkluhn, H.; Bandman, H.; Hubinger, R. and Berger, R., *Transition Met. Chem.*, (Weinheim, Ger.), **6**, 287 (1981).
d) Schlenkluhn, H.; Scheudt, W.; Weimann, and Zahres, M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 401 (1979).
e) Schlenkluhn, H.; Heimbach, P. and Weimann, B., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 569 (1980).
50. Zizelman, P.M.; Amatore, C. and Kochi, J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3771 (1984).
51. Rahman, M.M.; Liu, Y.H.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **6**, 650 (1987).
52. Rahman, M.M.; Liu, Y.H.; Eriks, K.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **8**, 1 (1989).
53. Liu, Y.H.; Eriks, K.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Inorg. Chem.*, **28**, 1759 (1989).
54. Liu, Y.H.; Eriks, K.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **9**, 1758 (1990).
55. Wilson, M.R.; Woska, D.C.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **12**, 1742 (1993).

56. Bartholomew, J.; Fernandez, A.L.; Lorsbach, B.A.; Wilson, M.R.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **15**, 295 (1996).
57. Prock, L.A.; Giering, W.P.; Greene, J.E.; Meirowitz, R.E.; Hoffman, S.L.; Woska, D.C.; Wilson, M.R.; Chang, R.; Chen, J.; Magnuson, R.H. and Eriks, K., *Organometallics*, **10**, 3479 (1991).
58. Woska, D.C.; Wilson, M.R.; Bartholomew, J.; Eriks, K.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **11**, 3343 (1992).
59. Woska, D.C.; Bartholomew, J.; Greene, J.E.; Eriks, K.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **12**, 304 (1993).
60. Wilson, M.R.; Liu, Y.H.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **12**, 2044 (1993).
61. Panek, J.S.; Eriks, K.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **9**, 2175 (1990).
62. Fernandez, A.L. Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **13**, 2767 (1994).
63. Fernandez, A.L. Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **15**, 2784 (1996).
64. Lorsbach, B.A.; Bennett, D.M.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **14**, 869 (1995).
65. Lorsbach, B.A.; Prock, L.A. and Giering, W.P., *Organometallics*, **14**, 1694 (1995).
66. Ver por ejemplo:
- a) Asperger, S.; Vrban, G.; Cetina-Cismek, B.; Orhanovic, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1848 (1991).
 - b) Monti, D.; Bassetti, M., *Organometallics*, **10**, 4015 (1991).
 - c) Miah, S.; Slawin, A.M.Z.; Moody, C.J., *Tetrahedron*, **52**, 2489 (1996).
67. Ver referencias de la 69 a la 75.
68. a) Widenhoefer, R.A.; Buchwald, S.L., *Organometallics*, **15**, 2755 (1996).
- b) Sosa-F., P.J., *Estudio del efecto electrónico de trifenilfosfinas para-sustituidas sobre la serie [Os(SC₂F₂H-4)₂(P(p-XPh)₂)]*. Tesis de doctorado. Facultad de Química, UNAM, 1995.
 - c) Tamao, K.; Hayashi, T.; Ito, Y., *Organometallics*, **11**, 182 (1992).
 - d) Bessel, C.A.; Leising, R.A.; Takeuchi, K.J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 833 (1991).
69. Ver por ejemplo:
- a) Moreno, C.; Macazaga, M.J.; Delgado, S., *Organometallics*, **10**, 1124 (1991).
 - b) Hester, D.M.; Harper, A.W.; Yang, G.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5234 (1992).

70. Dahlinger, K; Falcone, F; Pöe, A.J., *Inorg. Chem.*, **25**, 2654 (1986).
71. Pöe, A.J., *Pure & Appl. Chem.*, **60**, 1209 (1988).
72. Chen, L; Pöe, A.J., *Inorg. Chem.*, **28**, 3641 (1989).
73. Pöe, A.J.; Farrar, D.H.; Zheng, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5146 (1992).
74. Chen, L.; Pöe, A.J., *Can. J. Chem.*, **67**, 1924 (1989).
75. Chen, L. Ph.D. Thesis, 1991, University of Toronto.