

Enlaces múltiples en elementos del grupo principal

La regla del doble enlace y sus múltiples excepciones

Armando Ariza Castolo*

Nuevos panoramas de la estructura química

En la última década se ha logrado obtener compuestos con dobles y triples enlaces entre los elementos del grupo principal que se encuentran después del segundo periodo como son: silicio, germanio, estaño, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto, azufre, selenio y telurio, a los cuales me referiré en esta revisión.

Esta química abre un horizonte fascinante, debido a las nuevas estructuras y diferente reactividad de estas sustancias. La existencia de ellas hace necesaria la modificación de la regla del doble enlace descrita por Pitzer en 1948 (Pitzer, 1948), que postula que los elementos del grupo principal después del segundo periodo no pueden estabilizar dobles enlaces ($p-p$) π normales, como se observa en el etileno.

En la naturaleza sólo se encuentran dobles enlaces en el carbono, nitrógeno, oxígeno y boro, pero no así en compuestos con elementos más pesados (Jutzi, 1981). Aun cuando existen compuestos con una fórmula mínima semejante, la estructura de éstos sólo contiene enlaces simples (esquema 1).

Según la teoría de orbitales moleculares los sistemas con enlaces múltiples son descritos por un enlace σ localizado y uno

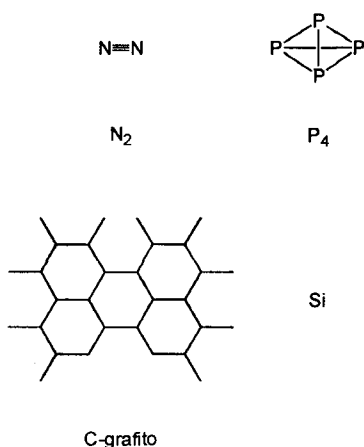
o varios π que pueden estar deslocalizados.

En la actualidad se sabe que los enlaces múltiples con heteroátomos se pueden estabilizar termodinámicamente, a través del efecto mesomérico (deslocalización), como en los compuestos aromáticos.

El primer compuesto de este tipo es el benceno, que fue descubierto por Faraday en 1825. Posteriormente su estructura y reactividad fue estudiada en 1865 por August Wilhelm Kekule, y más tarde Pauling, mediante las teorías de enlace valencia y orbitales moleculares, demuestra que la energía debida a la aromaticidad estabiliza los compuestos. Se consideran aromáticos los ciclos poliénicos conjugados con $4n + 2$ electrones π .

Estos conceptos adquieren una nueva dimensión cuando los anillos bencénicos poseen un heteroátomo (Märkl, 1982). Aun cuando se puede esperar que los compuestos homólogos al benceno sean estables, algunos no se han logrado obtener, siendo los derivados del grupo 15 la única serie que se conoce completa (tabla 1).

La resonancia magnética nuclear es una técnica muy útil para establecer la aromaticidad, debido a que la corriente anular provocada por el diatropismo de los electrones π hace que los



Esquema 1. Compuestos que existen en la naturaleza con igual fórmula mínima.

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, IPN, Departamento de Química, Apartado Postal 14-740, 07000, México D.F.

Recibido: 7 de septiembre, 1995, Aceptado: 11 de noviembre, 1995.

Tabla 1. Compuestos bencénicos conocidos.

Periodo	Grupos		
	13	14	15
2			
3			
4			
5			
6			

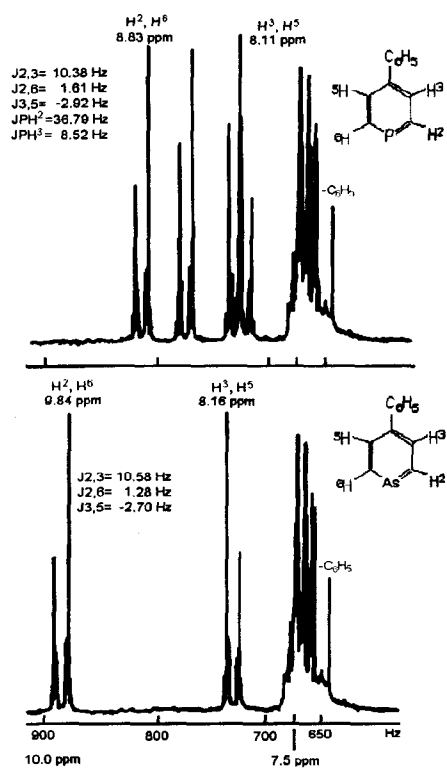


Figura 1. Espectros de RMN ¹H (90 MHz) de 4-fenil-λ³-fosforina y 4-fenil-λ³-arsenina.

protones del anillo se observan a frecuencias mayores (campo bajo).

En los espectros de los compuestos derivados del grupo 15 se puede observar que el arsénico provoca un mayor desplazamiento de las señales a frecuencias mayores que el fósforo (figura 1).

Otra técnica útil para establecer la aromaticidad es por medio de la difracción de rayos X; por este método se encontró

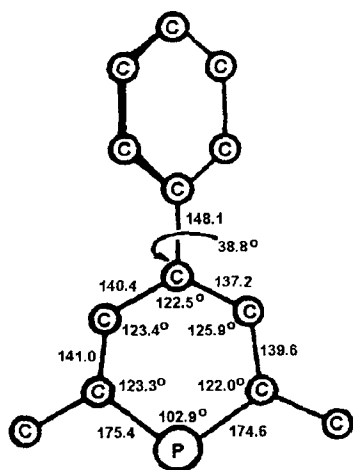
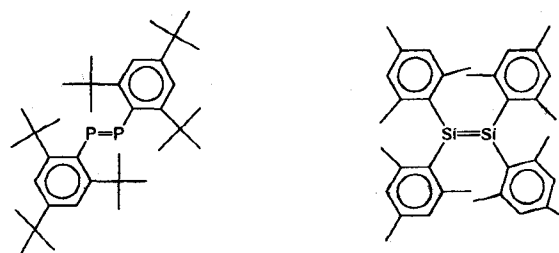


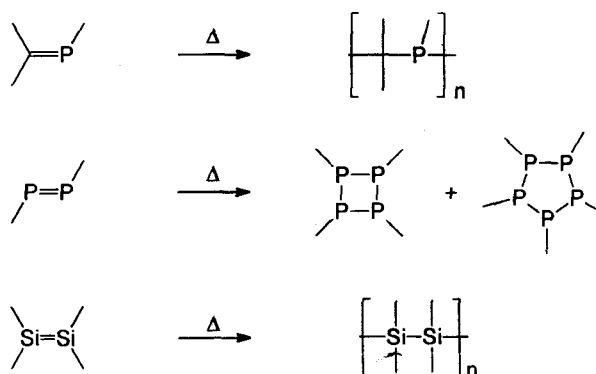
Figura 2. Datos obtenidos por difracción de rayos-X de 2,6-dimetil-4-fenil-λ³-fosforina.

que el ángulo C-P-C es menor que el C-C-C (lo cual es normal en fosfanos), que el anillo es totalmente plano y que no existe una variación significativa en las distancias y ángulos de enlace de uno y otro lado de la molécula, por lo que se concluye que los dobles enlaces se encuentran deslocalizados (figura 2) (Jutzi, 1975).

No sólo la deslocalización de los enlaces múltiples estabiliza estas especies; los grupos voluminosos crean un efecto estérico importante, que brinda estabilidad cinética a los dobles enlaces (Drieß, 1993).



Cuando la estabilización no es efectiva ocurre la oligomerización y se producen cadenas o ciclos, con enlaces σ (esquema 2).



Esquema 2. Reacciones de oligomerización que se llevan a cabo cuando la estabilización por el efecto estérico no es efectiva.

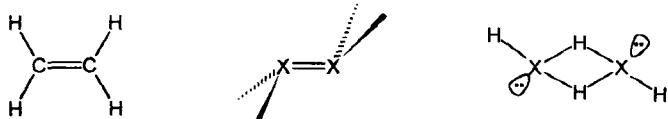
La reactividad de los enlaces π de los elementos del grupo principal de los periodos superiores al segundo es mayor que sus análogos hidrocarburos y termodinámicamente los enlaces π son menos estables que los σ.

Modelo de enlace π y enlace fuerte

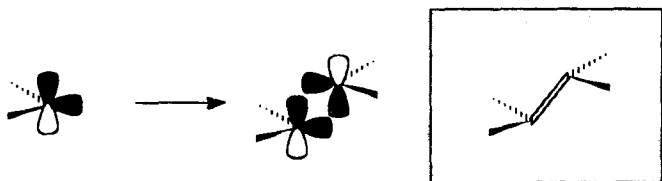
El doble enlace está descrito por dos orbitales, uno σ y otro π, donde el orbital σ está formado por orbitales sp² y el π por orbitales p_z. Además el orbital molecular σ es más estable que el π por aproximadamente 10 kcal/mol y presenta una estructura plana en el etileno.

En elementos homólogos al carbono los dobles enlaces del silicio, germanio y estaño producen una estructura piramidal, mientras que para el diplumbeno (H₄Pb₂) —aun cuando no se conoce—, de manera teórica se ha estimado que la estructura más

estable es aquella que tiene puentes de hidrógeno semejante al diborano (Trinquier, 1990).



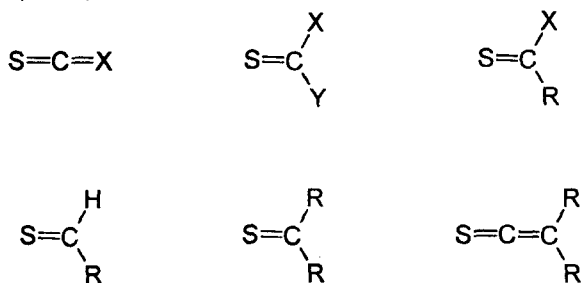
Uno de los modelos que describe los dobles enlaces piramidales indica que se encuentran en el HOMO (último orbital molecular ocupado) un enlace π con un σ^* (de antienlace). De esta manera se explica la poca estabilidad de estos enlaces múltiples, ya que es más fuerte un enlace σ^* que un doble enlace π/σ^* .



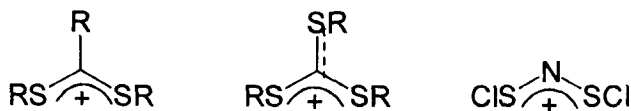
Se encontró que estos dobles enlaces moleculares se dimerizan en dos fragmentos semejantes $:XH_2$ (heterocarbenos) en un estado basal triplete (con los electrones desapareados), a diferencia de los carbenos que presentan un estado basal singulete (con dos electrones apareados) (Trinquier y Malrieu, 1987).

Sistemas $(p-p)\pi$ con azufre, selenio y telurio

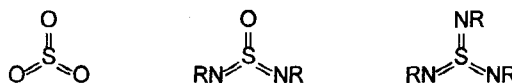
Se conocen desde el último siglo algunos compuestos que contienen enlaces $(p-p)\pi$ con azufre. Existen muchos ejemplos de doble enlace $C=S$ con el átomo de azufre en posición terminal (Jutzi, 1981).



Entre los compuestos más interesantes de este tipo se encuentran los que tienen un doble enlace π deslocalizado, en los cuales se ha observado que el doble enlace con el azufre se encuentra en una geometría *cis*.



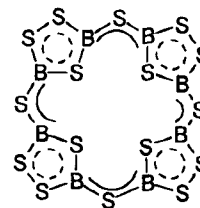
Se conocen algunos compuestos isoelectrónicos del SO_2 y del trióxido de azufre, en los cuales el átomo de azufre soporta más de un doble enlace. En estos compuestos todos los átomos se encuentran en un mismo plano.



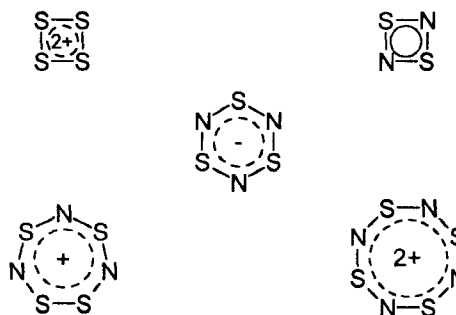
Además de los compuestos mencionados, también se han obtenido algunos polímeros con dobles enlaces en el azufre de fórmula $(NS)_n$.

También se conocen heterociclos "aromáticos" con los dobles enlaces entre $C=S$ o $B=S$, estabilizados por resonancia.

Un ciclo inorgánico muy interesante es el semejante a la porfirina, el cual está formado sólo por átomos de boro y azufre.



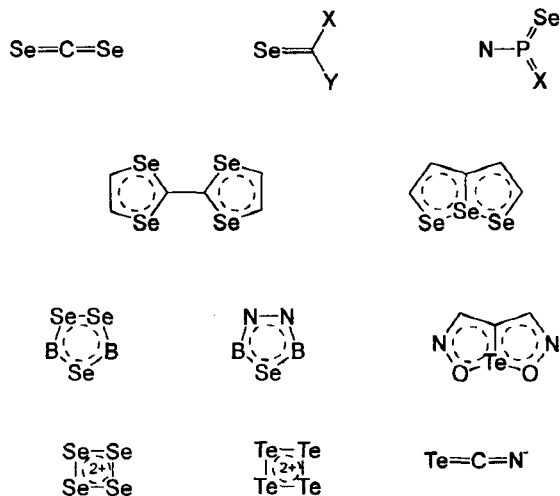
Ejemplo de anillos de cuatro, seis, siete y ocho miembros se mantienen planos a través de un sistema en resonancia con dos, seis, diez o catorce electrones π .



Los alquiliden- λ^6 -sulfanos, formados con un átomo de azufre en estado de oxidación +6, contienen triple enlace entre el átomo de azufre y carbono. El fluoruro de trifluoroetilensulfuro es un gas con un punto de fusión de $-122.8^\circ C$ y de ebullición a $-15^\circ C$, el cual se descompone rápidamente con la temperatura, por lo cual la estructura de este compuesto fue establecida por difracción de rayos X a $-130^\circ C$ (Pötter *et al.*, 1985).

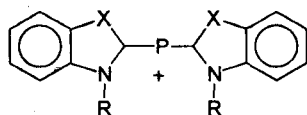


Se conocen compuestos homólogos de los descritos para el azufre con selenio y telurio en posición terminal y en heterociclos aromáticos (Jutzi, 1981).



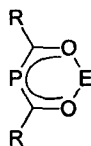
Sistemas (p-p)π con fósforo, arsénico, antimonio y bismuto

La fosfamina cianina fue el primer compuesto derivado de fósforo con un enlace (p-p)π, estabilizado por deslocalización (Jutzi, 1975).

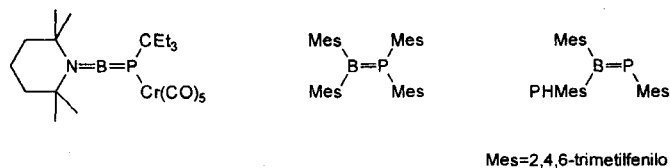


Posteriormente se encontró que los fosfobencenos (λ^3 -fosforina, ver figura 2) 2,4,6-trifenil sustituidos eran estables, siendo sorprendente que el derivado sin sustituyente también lo es (Märkl, 1982).

Otros derivados de fósforo análogos de 1,3-dicetonas son conocidos en su forma enólica y son usados como ligante (Jutzi, 1981).



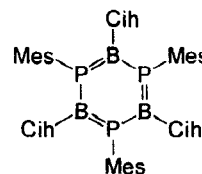
El átomo de fósforo también forma dobles enlaces con el boro y da lugar a fosfinoboranos ($R_2P=BR_2$) (Drieß, 1993).



En estos compuestos se ha observado que el enlace B-P es 5 a 10% mas pequeño que un enlace simple.

El mejor ejemplo de un enlace π B = P fuerte se encuentra

en el fosfinoborano, que es una estructura plana y con un orden de enlace de 1.5.



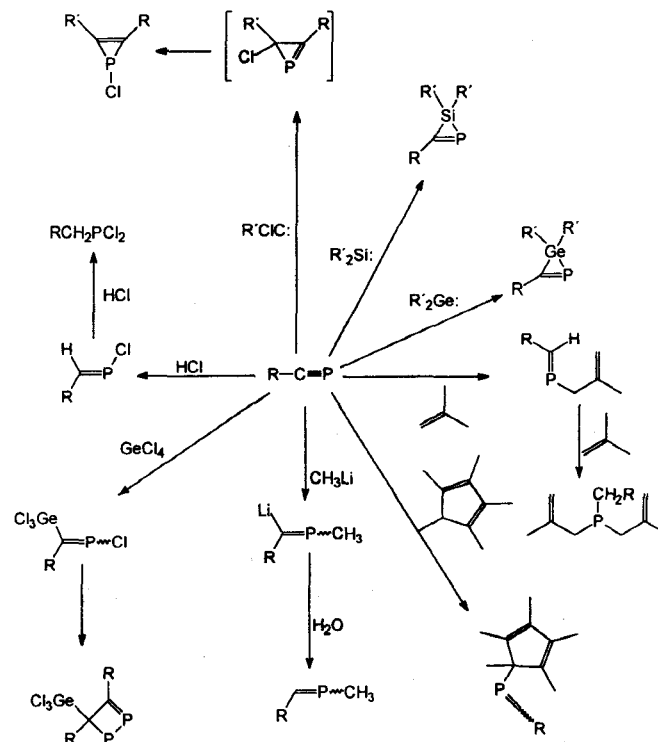
Mes=1,4,6-trimetilfenilo

Cih=ciclohexilo

Además se han observado enlaces (p-p)π del fósforo con nitrógeno, azufre y selenio, estabilizados por resonancia.

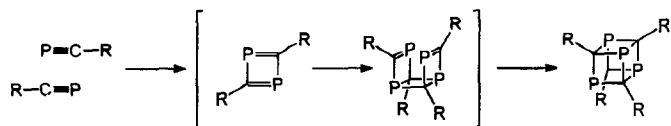
La existencia de sistemas con triples enlaces entre fósforo y carbono, buscados mucho tiempo, ahora abre la puerta a una química muy versátil. Esta especie de fosfaalquinos tiene una longitud del enlace fósforo-carbono de 1.54 Å.

Los fosfaalquinos han demostrado ser compuestos muy útiles en síntesis (Regitz, 1990). Son susceptibles a reacciones de adición con compuestos halogenados, derivados organolitados, enófilos. También se pueden llevar a cabo cicloadiciones con carbenos, sililenos, germalenos y con compuestos de estaño (esquema 3).



Esquema 3. Algunas reacciones que se han realizado usando compuestos con triples enlaces P=C.

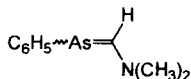
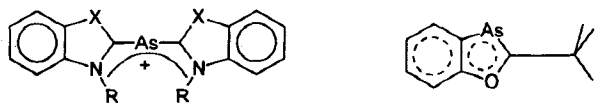
Los fosfaalquinos tienden a ciclooligomerizarse y formar estructuras de tetrafosfacubanos.



Por otro lado son pocos los ejemplos de análogos de los compuestos de fósforo con arsénico, antimonio o bismuto (Jutzi, 1981 y Drieß, 1993).

Una muestra son los estibabencenos que resultaron sorprendentemente estables (Märkl, 1982).

Se conocen menos compuestos de bismuto con enlaces múltiples; el Bi_4^{2+} , estabilizado por la energía de aromatización, es uno de ellos.



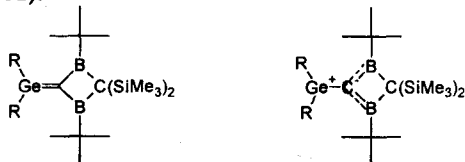
El arsénico forma dobles enlaces con el boro o con el carbono; sin embargo, todavía no se han obtenido compuestos que contengan un triple enlace $\text{R-C}\equiv\text{As}$.

Sistema $(p-p)\pi$ con silicio, germanio y estaño

En el grupo de silicio, germanio y estaño son pocos los compuestos conocidos que contienen enlaces $(p-p)\pi$. A diferencia de los derivados conocidos del grupo 15, se ha observado que los silabencenos son inestables. Además, no se conocen los anillos bencénicos homólogos de germanio y estaño.

El primer alquidensilano fue sintetizado, en 1981, por medio de una reacción de eliminación de LiX (X es halógeno). Estos compuestos además de ser difíciles de obtener, no son estables a temperatura ambiente.

Los germaetanos se han logrado estabilizar a través de la deslocalización del doble enlace que deja deficiente en carga al átomo de germanio, lo que provoca una estructura de iluro (A).



A

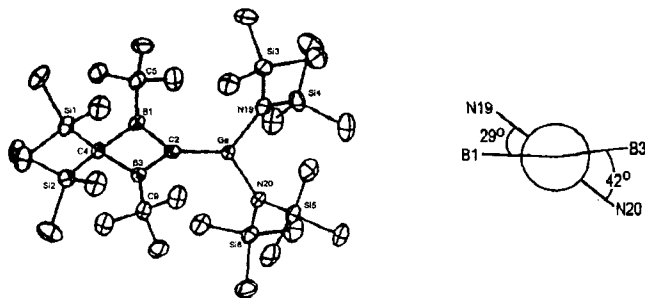


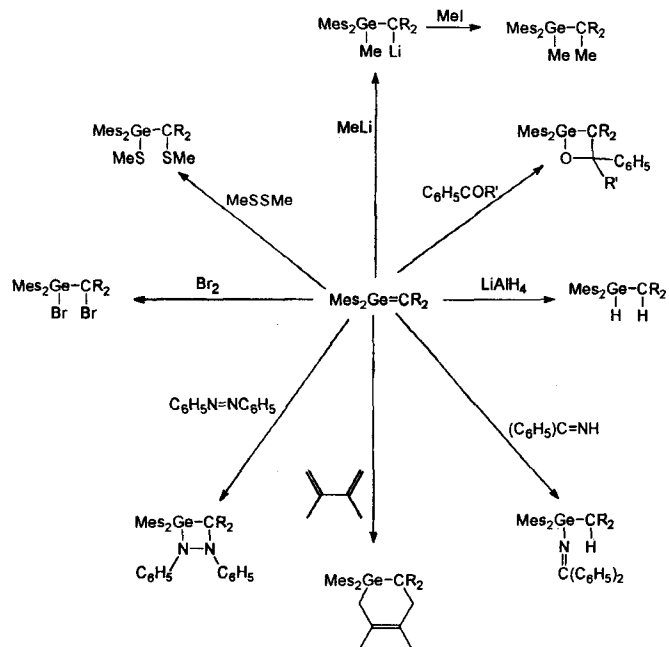
Figura 3. A la derecha diagrama de ORTEP de la difracción de rayos X. A la izquierda proyección del doble enlace $\text{C}=\text{C}$.

La estructura de este doble enlace es interesante. Por difracción de rayos X se estableció que el doble enlace se encuentra más de 30° fuera del plano (figura 3) (Meyer *et al.*, 1987).

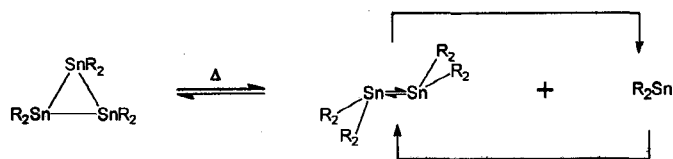
En la mayoría de los casos, la evidencia de la formación de estos compuestos, consiste en atraparlos *in situ* (Barrow *et al.*, 1990), a través de diferentes reacciones (esquema 4).

En estado sólido, la naturaleza del doble enlace estaño-estaño puede ser descrita como un aducto doblemente aceptor con dos estanilenos (Weindenbruch, 1994).

La descripción de la estructura de los compuestos con doble enlace estaño-estaño es consistente con la pronunciada tendencia a una geometría anti-piramidal. La longitud de este doble enlace es sólo ligeramente más corta que el enlace simple. Los datos de



Esquema 4. Algunas reacciones que han sido usadas para demostrar la existencia de dobles enlaces con silicio, germanio y estaño.



cálculos de mecánica cuántica, de resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn en estado sólido indican la descomposición reversible en los dos estanilenos en solución (Weindenbruch, *et al.* 1992 y Zilm *et al.*, 1987).

Finalmente

La experiencia ganada en las últimas dos décadas en el conocimiento de los enlaces múltiples con elementos del grupo principal puede ser aplicada a otros sistemas π .

La versatilidad con la que reaccionan estos sistemas, y la diversidad de compuestos que se ha logrado obtener, abre una infinidad de posibilidades para los jóvenes investigadores que se dediquen a ella en el futuro.

Bibliografía

Barrow, J., Escudí, J. y Satgé, J., "Multiply bonded germanium species. Recent developments", *Chem. Rev.*, **90**, 283-319, 1990.

Drieß, M., "Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelemente?", *Chemie in unserer Zeit*, **27**, 141-148, 1993.

Jutzi, P., "New element-carbon ($p-p$) π bonds", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 232-245, 1975.

Jutzi, P., "Die klassische Doppelbindungsregel und ihre viele

Ausnahmen", *Chemie in unserer Zeit*, **15**, 149-154, 1981.

Märkl, G., "Phosphabenzol und Arsabenzol", *Chemie in unserer Zeit*, **16**, 139-148, 1982.

Meyer, H., Baum, G., Massa, W., y Berndt, A., "Stable Germaethenes", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 798-799, 1987.

Pitzer, K.S., "Repulsive forces in relation to bond energies, distances and other properties", *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2140-2145, 1948.

Pötter, B., Seppelt, K., Simon, A., Peters, E.M y Hettich, B., "Trifluoroethylidynesulfur trifluoride, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{SF}_3$, and its dimer", *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 980-985, 1985.

Regitz, M., "Phosphaalkynes: New building blocks in synthetic chemistry", *Chem. Rev.*, **90**, 191-213, 1990.

Trinquier, G. y Malrieu, J.P., "Nonclassical distortions of multiple bonds", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5303-5315, 1987.

Trinquier, G., "Double bonds and bridged structures in the heavier analogues of ethylene", *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2130-2137, 1990.

Weindenbruch, M., "Formation and reactions of small ring compounds of germanium and lead", *Main Group Metal Chem.*, **17**, 9-23, 1994.

Weindenbruch, M., Schäfer, A., Kalion, H., Pohl, S., Saak, W. y Marsmann, H., "Thermolyse eines Cyclotristannans: Stannylene-versus Distannern-Reaktionen", *Chem. Ber.*, **125**, 563-566, 1992.

Zilm, K.W., Lowless, G.A., Merrill, R.M., Millar, J.M. y Webb, G.G., "Nature of Tin-Tin Double Bond as Studied by Solid-state and Solution Nuclear Magnetic Resonance", *J. A. Chem. Soc.*, **109**, 7236-7238, 1987. ■

Respuestas al calendario de EDUCACIÓN QUÍMICA

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5 Werner Heisenber. Nació el 5 de diciembre de 1901. | 18 Joseph J. Thomson. |
| 6 En que ambas están formadas por proteínas. | 19 Cloro. |
| 7 En diciembre de 1993. | 20 Plasma. |
| 8 Resonancia magnética nuclear. | 21 La ley de Graham se refiere a la difusión de los gases. |
| 9 Johann W. Döbereiner, quien nació un mes de diciembre de 1780. | 22 El aguacate. |
| 10 El 10 de diciembre de 1901, a Röntgen por el descubrimiento de los rayos X. | 23 Dos. |
| 11 El proverbio es persa y la cantidad de libras es 1.938. | 24 A Juan Salvador Agraz. |
| 12 La que relaciona la presión de un gas con la cantidad que un líquido absorbe de dicho gas. | 25 a) Albert Einstein. |
| 13 Tungsteno. | 26 Minerales de berilio con impurezas de cromo. |
| 14 De menor a mayor, el orden correcto es: K, Na, Mg, Al, Cl, O, F. | 27 1822. |
| 15 Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. | 28 Aproximadamente un mol de neuronas. Ref (<i>J. Innocent Biochemistry</i> , 21 [14] (1995). |
| 16 Radio y polonio. | 29 Charles Goodyear. |
| 17 Heptadecano. | 30 Por favor pon aquí la respuesta: _____ |
| | 31 Esta última frase del calendario es falsa. Esta frase es verdadera o falsa? |
| | Dejamos la respuesta a nuestros lectores. |