

## INTERACCIONES AGÓSTICAS (Review)

Mario Ceroni-Galoso\*<sup>1</sup> y Korali Durand<sup>1</sup>

### RESUMEN

En esta revisión de las interacciones agósticas se relata brevemente los antecedentes históricos y el surgimiento del término agóstico. Además, se mencionan las teorías que explican esta interacción y los métodos instrumentales que se emplean para caracterizarlo. Finalmente, se trata brevemente las llamadas interacciones anagósticas.

**Palabras clave:** Agóstico, interacciones agósticas, enlace con metales de transición, interacción débil.

### AGOSTIC INTERACTIONS

#### ABSTRACT

In this review of the agostic interactions a brief historic background and the how the agostic term emerged is told. Also, the theories that explain this interaction and the instrumental methods used to characterize the agostic interactions are mentioned. Finally, we deal with the so-called anagostic interactions.

**Key words:** Agostic, agostic interactions, transition metal bond, weak interaction.

#### INTRODUCCIÓN

Clásicamente, el estudio del enlace químico se divide en: covalente, iónico y una serie de fuerzas intra e intermoleculares. A estas últimas, que son más débiles que las dos primeras, pertenecen los enlaces de hidrógeno. Sin embargo, la química siempre da sorpresas, ya que en la elucidación estructural se encuentran átomos más juntos o más alejados, que los que uno pensaría si considerásemos solamente los tipos de enlaces antes mencionados. Esto lleva a que muchas veces se modifiquen y revisen las teorías de enlace. Un ejemplo de ello fue el enlace de hidrógeno puente del diborano,  $B_2H_6$ , representado en la figura 1.

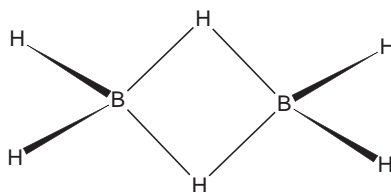


Figura 1. Diborano.

<sup>1</sup> Unidad de post grado, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ciudad Universitaria, Av. Venezuela s/n, Lima 01.

\* mceroni@yahoo.com

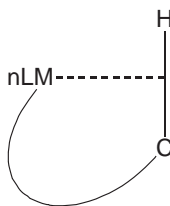
Entre los años 1912 y 1933 Alfred Stock preparó y caracterizó varios compuestos de boro, incluyendo al diborano. Tan pronto como se dieron a conocer los boranos surgieron una serie de teorías para explicar el enlace puente BHB. Una contribución importante fue la de Christopher Longuet-Higgins quien introdujo el concepto del enlace de tres centros con dos electrones (3c, 2e) y, además, desarrolló un modelo de la teoría orbital molecular para explicar el enlace en los poliedros de hidruros de boro. Posteriormente, William Lipscomb aplicó esta teoría para explicar los enlaces en las moléculas más complicadas.<sup>1</sup>

Cuando un hidrógeno se une a un centro metálico se forman una serie de compuestos con sus respectivas estructuras, como los hidruros terminales y puente, complejos dihidrógeno, entre otras, como las observadas en la tabla 1.

**Tabla 1.** Formas de coordinación del hidrógeno a centros metálicos.

Forma de Unión	Denominación
$L_nM-H$	Hidruro terminal
$L_nM^{\eta}H$	Hidruro encapsulado
$L_nM-H-ML_n$	Hidruro puente ( $\eta^2$ )
$(L_nM)_3H$	Hidruro triple puente ( $\eta^3$ )
$L_nM-H_2$	Dihidrógeno
$L_nM \cdots H-X$	Enlace hidrógeno
$L_nM-H-CR_2$	Complejo sigma
$L_nM \cdots H-CH_2-CR_2$	Interacción agóstica

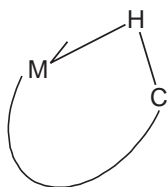
En el presente artículo nos referiremos a la interacción agóstica realizada entre un centro metálico y el enlace C—H de un hidrocarburo. Dada su importancia en la química organometálica y en la catálisis, existen interesantes revisiones<sup>2-6</sup> de esta interacción en idioma inglés. En el ISI Web of Knowledge se pueden encontrar 43 referencias correspondientes al último año de búsqueda bibliográfica y 356 referencias correspondientes a los últimos 5 años. La palabra agóstica se usó por primera vez en la química organometálica por Malcolm Green y Maurice Brookhart<sup>5</sup> para describir una interacción intramolecular débil entre un metal de transición y un enlace C—H. Se deriva de la palabra griega que significa sostenerse a uno mismo como un escudo. Como se observa en la figura 2, el metal se escuda por el ciclo formado mediante el enlace C—H previniendo el acercamiento de otras moléculas.



**Figura 2.** Interacción agóstica.

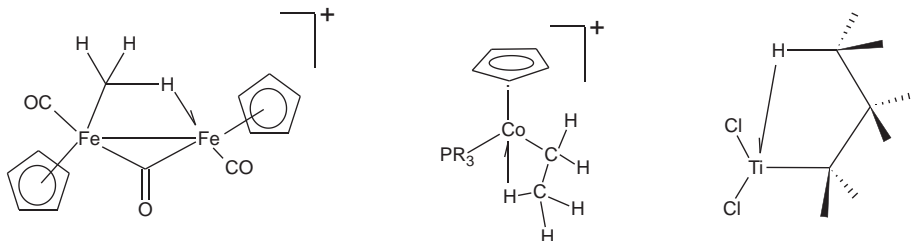
En términos generales se puede decir que, en una interacción agóstica, existe un ligando hidrocarburo dihapto,  $\zeta^2$  (que se une por dos átomos a un metal). Un enlace covalente  $M-C$  es fuerte y el otro enlace  $M\cdots H$  agóstico es débil. Este ligando dihapto debe ser flexible de tal manera que pueda rotar y tener conformaciones variables. Por su parte, el metal debe tener un sitio de coordinación disponible o en todo caso, debe ser capaz de distorsionarse para permitir la formación de un enlace débil.<sup>2a</sup>

Brookhart y Green no sólo acuñaron el término agóstico, sino que también lo especificaron que debería ser usado para “las situaciones en que un átomo de hidrógeno está covalentemente unido simultáneamente a un átomo de carbono y a un átomo metálico de transición”. Además, señalaron que “este término podría ser usado para discutir varias manifestaciones de interacciones covalentes entre grupos carbono-hidrógeno y centros metálicos de transición de los compuestos organometálicos”. Ellos diferenciaron los sistemas agósticos ( $C\cdots H-M$ ) de los hidruros alquilo terminales ( $C-M-H$ ) e introdujeron el uso de media flecha para representar tal interacción tal como se muestra en la figura 3. Por ello, aunque en algunas publicaciones se grafique la interacción agóstica de acuerdo con la figura 2, es mejor representarlo tal como está en la figura 3.



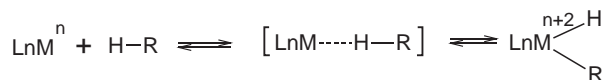
**Figura 3.** Representación de la interacción agóstica por una media flecha.

Los enlaces agósticos pueden ser clasificados como  $\eta^2$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^4$ ,  $\eta^5$ , de acuerdo con el átomo de carbono en el cual, el hidrógeno está unido covalentemente y participa en esta interacción, tal como se observa en la figura 4.<sup>2a</sup>



**Figura 4.** Ejemplos de complejos agósticos  $\eta^2$ ,  $\eta^3$  y  $\eta^4$ .

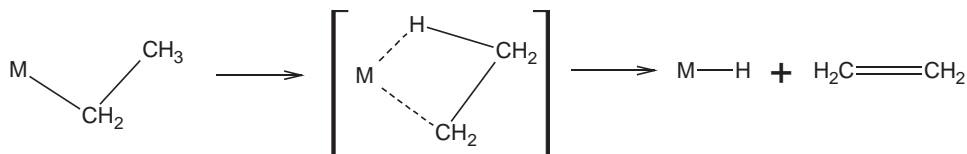
El gran mérito de Brookhart y Green<sup>5</sup> fue que tuvieron la visión de reconocer la gran importancia de las interacciones agósticas en la comprensión de muchos procesos de la química organometálica, ya que causan un efecto notable, tanto a nivel molecular como electrónico, en la molécula, lo que se traduce en un cambio importante de la reactividad. Por ejemplo, en las reacciones de adición oxidativa de los alcanos a los centros metálicos (mostrado en la figura 5), en el estudio estereoquímico de la formación de las poliolefinas como las polimerizaciones Ziegler-Natta, en la reacciones catalíticas de los metalocenos, en la hidroformilación, en las reacciones de ortometilación y, en general, donde ocurra la activación del enlace C—H.



**Figura 5.** Probable mecanismo de una reacción de adición oxidativa de un alcano a un centro metálico.

En las reacciones de adición oxidativa el hidrocarburo se adiciona a un metal, pero para que esto ocurra el enlace C—H debe ser activado, de tal manera que este enlace se rompa y se forme, finalmente, el complejo alquilo hidruro. Esto podría ocurrir por la secuencia de reacciones mostradas en la figura 5, probablemente a través de una interacción agóstica.

El enlace C—H es, generalmente, considerado en la química orgánica como un enlace fuerte, químicamente no reactivo, debido a su baja polarizabilidad.<sup>2b</sup> La fuerza del enlace es debido al fuerte traslape entre los orbitales del carbono y del hidrógeno. La poca reactividad se debe a que la molécula no tiene orbitales frontera apropiados para participar en una reacción química: orbitales vacíos, de baja energía u orbitales llenos de alta energía. El término **parafina**, usado por muchos años en la química orgánica para referirse a los alcanos, significa que no tiene suficiente afinidad. Sin embargo, esto cambia cuando se trata de metales de transición. Con algunos centros metálicos el enlace C—H se activa, es decir, se hace más reactivo. Como se puede apreciar en la figura 6, una reacción de eliminación de hidrógeno beta, un átomo de hidrógeno del carbono de un alcano se transfiere a un centro metálico, formándose un hidruro metálico y un alqueno que es eliminado. La reacción inversa también es posible, es decir, la inserción del alqueno en un hidruro metálico.

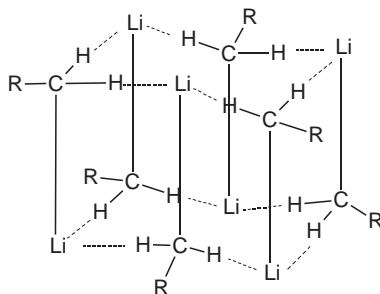


**Figura 6.** Reacción de eliminación de hidrógeno beta.

La secuencia de reacciones dadas en la figura 6 ocurre para complejos metálicos  $d^n$ , donde  $n \geq 2$ , que son capaces de retrodonar los electrones hacia orbitales sigma antienlazantes del enlace C—H. En el caso de los complejos metálicos  $d^0$ , no llega a formarse el ligando etileno.

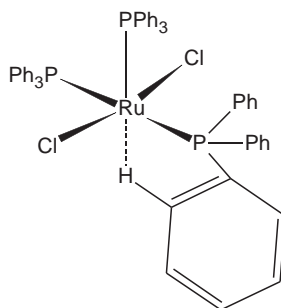
### ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Antes de la contribución de Brookhart y Green se sabía de la existencia de muchos compuestos donde los metales del bloque s y p interactuaban con el enlace C—H de los alquilos. Hace cerca de 62 años, el grupo de investigación de Burawoy propuso tal interacción, en el dímero  $[\text{Me}_3\text{Al}]_2$ . Asimismo, el grupo de Pitzer y Gutowsky, en 1946, propuso una estructura dimérica del  $\text{Me}_3\text{Al}$  que involucra el puente  $\text{Al}\cdots\text{HC}$ . Craubner, en su tesis realizada en Munich, sugirió la estructura puente  $\text{Li}\cdots\text{HC}$  para el hexámero  $n\text{BuLi}$ , mostrado en la figura 7, en la cual también el litio está asociado al butilo, a través del enlace  $\text{Li}-\text{C}$ . La confirmación de esta estructura propuesta fue realizada en 1993 por Stalke y Koltke; pero antes, en 1974, Stucky determinó la estructura del hexámero  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Li}$  (ciclohexil litio) por difracción de rayos-X y probó que existían enlaces  $\text{Li}\cdots\text{HC}$ . En 1988 Kaufmann introdujo el término “interacción agóstica  $\text{Li}\cdots\text{H}$ ” para explicar este fenómeno, considerando la interacción en términos de donación electrónica de  $\text{CH}\rightarrow\text{Li}$  similar al modelo aceptado para interacciones agósticas en metales de transición con alquilos.<sup>4</sup>



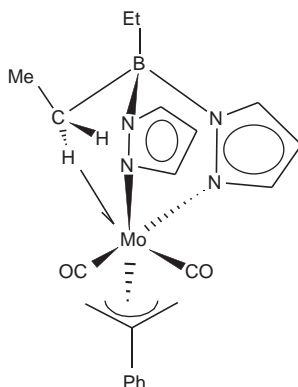
**Figura 7.** Compuesto hexamérico  $n\text{-BuLi}$

Los primeros complejos agósticos ( $\text{CH}\rightarrow\text{M}$ ), donde M es un metal de transición, se encontraron entre los años 1960 y 1970. Durante ese periodo no se les dio mayor importancia. Ahora, se reconoce su papel importante en la elucidación del mecanismo de muchas reacciones químicas. En 1965 se había reportado que, cuando las arilfosfinas coordinan con algunos metales, como Ru y Pd, los hidrógenos orto se orientan hacia el metal, tal como se indica en la figura 8.



**Figura 8.** Hidrógeno arilo unido al rutenio.

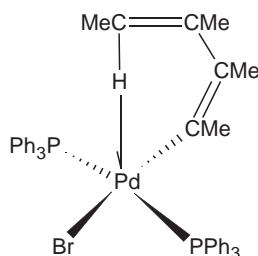
El primer compuesto con un metal de transición identificado con interacción agóstica fue reportado en 1967 por Trofimenko, quien observó el carácter hídrico, en la espectroscopia RMN, de los hidrógenos del grupo etilo, en una serie de complejos pirazoilboratos de níquel  $[\text{Ni}\{\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2\}]$  que aparecían desplazados a campos inusualmente altos y, concluyó, en su publicación, que los hidrógenos están ocupando un orbital vacío del metal. Posteriormente, en 1974, los grupos de investigación de Cotton y de Echols fueron quienes determinaron la estructura por difracción de rayos-X de uno de esos compuestos;  $[\text{Mo}\{\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2\} \zeta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph}(\text{CO})_2]$ , donde  $(\text{pz} = \text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$  (mostrado en la figura 9). Ellos registraron el  $^1\text{H}$ -RMN de este compuesto y reportaron la presencia de interacciones metal hidrógeno.<sup>4</sup>



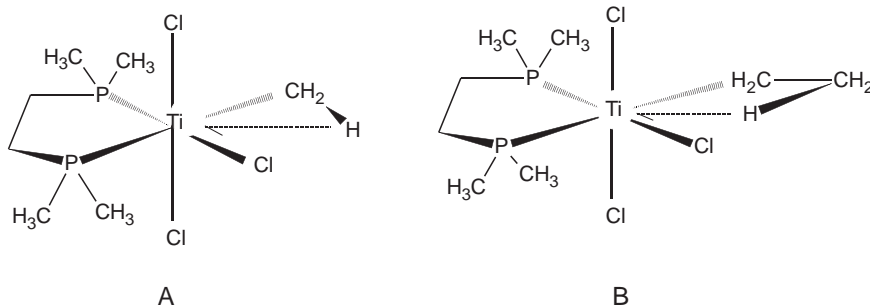
**Figura 9.** Compuesto  $[\text{Mo}\{\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2\} \zeta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph}(\text{CO})_2]$  donde  $(\text{pz} = \text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$ .

Tomando como base la contribución del modelo de enlace de Christopher Longuet-Higgins, Cotton, en 1974, propuso que el enlace agóstico  $\text{C—H—Mo}$ , del compuesto señalado en la figura 9, es de tres centros compartiendo dos electrones ( $3c, 2e$ ).

Maitlis, en 1972, descubrió una interacción entre el paladio y el enlace  $\text{M}\cdots\text{HC}$  en *trans*- $[\text{Pd}(\text{CMeCMeCMeCMeH})\text{Br}(\text{PPh}_3)_2]$  (figura 10). En 1982, Green reportó ejemplos de interacciones  $\text{M}\cdots\text{HC}$  y  $\text{M}\cdots\text{HC}$  en complejos metálicos de transición con alquilo, mostrado en la figura 11, reportándolos como  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{-}i\text{-H})\text{Cl}_3(\text{dmpe})$  y  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}i\text{-H})\text{Cl}_3(\text{dmpe})$ .



**Figura 10.** *trans*- $[\text{Pd}(\text{CMeCMeCMeCMeH})\text{Br}(\text{PPh}_3)_2]$



**Figura 11.** Enlace agóstico A) alfa  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{MeCl}_3]$  y B) beta  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{EtCl}_3]$ .

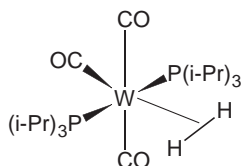
Con el tiempo, el concepto de interacción agóstica fue desarrollado y refinado por Brookhart y Green, quienes en su ya famoso y muy citado artículo “Carbon-hydrogen-transition metal bonds” de 1983, se refirieron específicamente a la situación en la cual el átomo de hidrógeno se enlaza covalentemente tanto al carbono como al metal de transición, formando un enlace de tres centros con dos electrones.<sup>5</sup>

### EXPLICACIÓN DEL ENLACE

La interacción agóstica es intramolecular y en términos energéticos es un poco más fuerte que un enlace de hidrógeno. Los estudios teóricos y los datos experimentales estiman la energía de la interacción agóstica entre 10 a 15 kcal/mol.

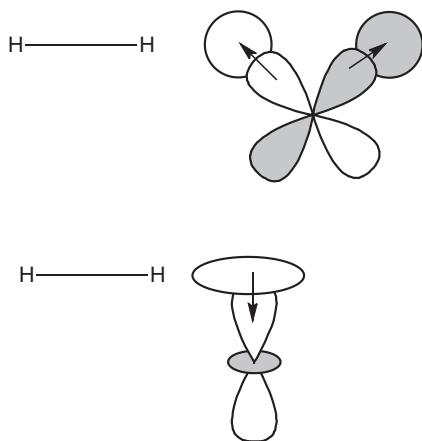
En las interacciones agósticas, el centro metálico se comporta como un ácido de Lewis y el resto C—H como una base de Lewis, a pesar de que el resto C—H, de un hidrocarburo, es considerado como una de las bases de Lewis más débiles. Los elementos en los cuales se ha encontrado este tipo de interacción son los metales de transición 3d y 4d, deficientes en electrones y los lantánidos. Los grupos orgánicos que normalmente participan en las interacciones agósticas son los alcanos, alquenos, carbenos y compuestos aromáticos.<sup>6</sup>

Un enlace más simple que el agóstico es el enlace de dihidrógeno con centros metálicos,  $\text{M}(\text{H}_2)$ , donde el hidrógeno dona electrones a un orbital vacío metálico. Es el caso de los complejos  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2(\zeta^2\text{-H}_2)]$ , mostrado en la figura 12, y  $[\text{Ru}(\zeta^2\text{-H}_2)(\text{PP})_2][\text{OTf}]_2$  donde  $\text{PP} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .<sup>7,8</sup>



**Figura 12.** Compuesto  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2(\zeta^2\text{-H}_2)]$ .

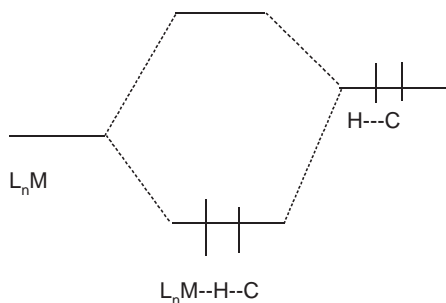
En los complejos  $L_nM(H_2)$ , los orbitales sigma, enlazantes y antienlazantes del dihidrógeno, junto con orbitales d, del metal, están involucrados en el enlace, tal como se puede observar en la figura 13.<sup>7</sup>



**Figura 13.** Enlace sigma y retrodonación  $M(H_2)$ .

El  $H_2$  a través del par de electrones de enlace sigma dona electrones a un orbital d del metal; pero a su vez, el metal retrodona sus electrones al orbital sigma antienlazante del  $H_2$ . Si la retrodonación es muy grande el enlace  $H-H$  se rompe y posteriormente se forman los hidruros metálicos;  $M(H_2) \rightarrow MH_2$ .

Se podría esperar que en una interacción agóstica exista una donación del par de enlace  $C-H$  a un orbital apropiado del metal, de manera análogo al complejo dihidrógeno, tal como se muestra en la figura 14; pero es mucho más complicado. En realidad, definir un enlace en moléculas diatómicas es fácil, pero el caso se complica para las moléculas poliatómicas.



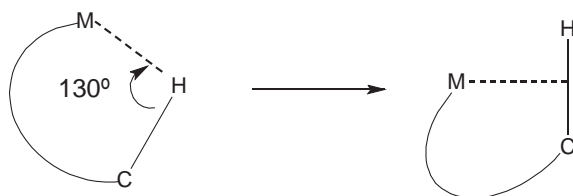
**Figura 14.** Diagrama orbital molecular simplificado del enlace  $M(C-H)$ .



En el caso de la interacción beta agóstica  $M(H-C_\beta)$  de los metales  $d^0$ , como el titanio (IV), unidos a alquilos, los análisis de densidad de carga sugieren que la deslocalización hiperconjugativa del resto  $M-C_\alpha$  es la fuerza causante de la formación del enlace agóstico.<sup>4</sup> Además, este método señala que, contrariamente a lo que se cree, en la interacción agóstica no es muy importante la donación electrónica  $M-HC$  para los  $d^0$ . El método de análisis de densidad de carga sugiere que el enlace entre el metal y el grupo etilo es debido a un orbital molecular formado por un par de electrones del grupo  $MC_\alpha C_\alpha$ .<sup>11</sup> Por ejemplo, para el complejo  $[EtTiCl_3(dmpe)]$  el análisis de densidad de carga indica que el orbital molecular enlazante de  $M-C_\alpha$  está deslocalizado sobre todo el grupo etilo, que debe tener libertad para rotar e inclinarse para establecer la estructura agóstica, lo que lleva a una adicional interacción entre el átomo  $C_\alpha$  y el centro metálico. Sólo en el caso de los complejos formados por metales más pesados, la donación  $M-HC$  parece jugar un rol más importante, en el que ocurre una elongación significativa del enlace  $C-H$  y una pronunciada labilidad de esos complejos para llevar a cabo una reacción de eliminación beta. La necesidad de una deficiencia de electrones por parte del metal fue descrito por Braga, quien estudió este fenómeno.<sup>10</sup>

En una interacción alfa agóstica  $M(H-C_\alpha)$  los estudios teóricos señalan que la deficiencia en electrones del metal es una condición necesaria, pero no suficiente; las distorsiones observadas en la geometría de los complejos no tiene su origen en la donación electrónica  $M-H_2C$ ; la interacción agóstica tiene una contribución importante a la reorganización del enlace  $M-C$ , debido a una fuerte interacción entre los orbitales de frontera del metal y el fragmento orgánico. Por otro lado, se señala que la interacción alfa agóstica puede ser mejor comprendido como una distorsión de Jahn-Teller de segundo orden, que abarca a todo el complejo y no sólo a los átomos  $MH_2C$ .<sup>2a</sup>

Con respecto al mecanismo de formación del enlace agóstico, el grupo de investigación de Crabtree estudió varios tipos de estas interacciones por el método de correlación estructural y propuso que inicialmente el enlace  $C-H$  se acerca al átomo metálico  $C-H \cdots M$  con un ángulo  $130^\circ$  (figura 15), resultando la interacción  $M \cdots H$ .<sup>9a</sup> La distancia de  $C-H$  se alarga (alrededor de 1,1 a 1,2 Å) y las distancias  $M \cdots C$  y  $M \cdots H$  se igualan.



**Figura 15.** Formación de un enlace agóstico.

En el enlace metal  $H-C$  mostrado en la figura 11B, el metal está unido de una forma que surge que el alquilo está aproximándose al estado de transición de la eliminación (figura 6), pero la eliminación nunca llega a producirse. Una razón por la que no ocurre la eliminación

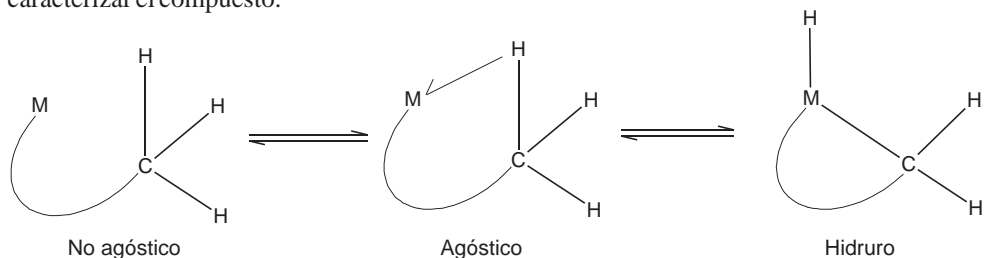
del complejo  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{EtCl}_3]$  es que el Ti (IV), es  $d^0$  y, por ello, no tienen densidad electrónica para producir retrodonación sobre el orbital  $\sigma^*$  del enlace C—H. Se cree que esta retrodonación es la causante de la ruptura del enlace C—H, en las reacciones de eliminación. Sin embargo, hay casos donde algunos alquilos de los metales  $d^0$ , pueden dar lugar a una eliminación siguiendo un camino de reacción denominada metátesis de enlace

## CARACTERIZACIÓN DE LA INTERACCIÓN AGÓSTICA

La caracterización de la interacción agóstica, se basa en las técnicas de difracción de rayos-X, difracción de neutrones, difracción de gas-electrón, espectroscopia RMN, EPR, IR y análisis de la densidad de carga.<sup>6,13</sup>

En el  $^1\text{H}$ -RMN la señal del hidrógeno involucrado en la interacción agóstica aparece desplazada a campos más altos que las señales normales del grupo arilo o alquilo, como si fuera un ligando hidruro. El rango en que aparecen los valores de desplazados, reportados en la literatura, es entre 25 y  $-60$  ppm, pero típicamente aparece entre  $-5$  a  $-15$  ppm. La constante de acoplamiento,  $J_{\text{CH}}$ , tiene valores entre 70 y 100 Hz, menores a lo esperado para un carbono típico  $\text{sp}^3$ , que se da entre 120 y 130 Hz.

La señal en el RMN puede verse complicada, ya que los compuestos de coordinación muchas veces, son fluxionales, tal como se puede apreciar en la figura 16. Es posible obtener un espectro estático si se baja la temperatura a  $-90^\circ\text{C}$ . En algunos casos, incluso, además de realizar el RMN a bajas temperaturas se debe deutear parcialmente el resto alquílico para caracterizar el compuesto.



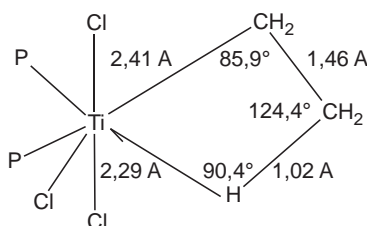
**Figura 16.** Isómeros estructurales que se pueden presentar en los sistemas fluxionales agósticos.

La vibración de estiramiento del enlace C—H agóstico puede ser observada muchas veces en el IR. Aparece entre  $2700$  y  $2300\text{ cm}^{-1}$ , a números de onda más bajos que los enlaces C—H normales.

Debido a las dificultades de la técnica de difracción de rayos X para el caso de los átomos de hidrógeno, la técnica de difracción de neutrones es la más apropiada para determinar las posiciones de estos átomos. Los datos experimentales revelan que la distancia agóstica C—H se alarga entre 5 a 10 % respecto a un enlace normal. Por otro lado, las distancias agósticas M...H son entre 15 a 20 % mayores que los enlaces normales M—H. Las distancias características M...H varían entre 1,85 y 2,4 Å.

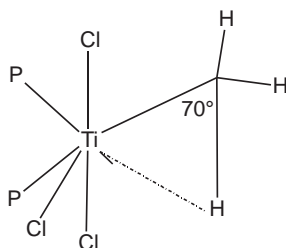
Para el compuesto  $[\text{Mo}\{\text{Et}_2\text{B}(\text{pz})_2\} \text{C}^3-\text{C}_3\text{H}_4\text{Ph}(\text{CO})_2]$  ( $\text{pz} = \text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3$ ) (figura 9), la señal del H agóstico aparece en el  $^1\text{H}$ -RMN a  $-3,8$  ppm. En el IR aparecen las bandas del C—H a  $2704$  y  $2664$   $\text{cm}^{-1}$  y la distancia  $\text{Mo}\cdots\text{H}$  es  $2,1$  Å. Un ejemplo de la fluxionalidad de esta molécula es que los dos hidrógenos ( $\text{CH}_2$ ) están cambiando rápidamente entre terminales y agósticos, observable en la escala de tiempo del RMN.

Para el compuesto  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{EtCl}_3]$  el ángulo  $\text{TiC}_a\text{C}_a$  es  $85,9^\circ$ , tal como se observa en la figura 17. De no existir la interacción agóstica dicho ángulo sería cercano a  $109^\circ$ . Por ejemplo, en  $\text{Ti}(\text{n-C}_7\text{H}_7)(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{Et}$ , donde no existe interacción agóstica, el ángulo  $\text{TiC}_a\text{C}_a$  es  $115^\circ$ .<sup>2c</sup>



**Figura 17.** Algunos datos estructurales del compuesto  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{EtCl}_3]$ .

Las interacciones agósticas pueden ocasionar grandes desviaciones en los ángulos de enlace. Por ejemplo, los datos estructurales del compuesto  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{MeCl}_3]$  muestran que los tres hidrógenos del carbono son casi coplanares con el átomo de carbono metilo.<sup>5</sup> Además, un hidrógeno está radicalmente distorsionado, formando un ángulo MCH de  $70^\circ$ , tal como se observa en la figura 18.



**Figura 18.** Algunos datos estructurales del compuesto  $[\text{Ti}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)\text{MeCl}_3]$ .

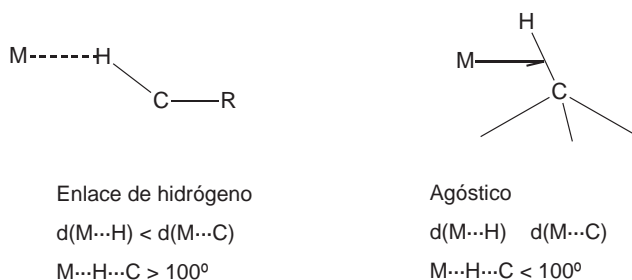
## INTERACCIONES AGÓSTICAS Y ANAGÓSTICAS

En los compuestos donde existe un fragmento  $\text{M}\cdots\text{H}-\text{E}$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{etcétera}$ ) la interacción no necesariamente debe ser clasificada como agóstica. A continuación nos vamos a referir a la distinción entre las interacciones agósticas y anagósticas.

Un enlace de hidrógeno es una interacción donde un átomo de hidrógeno, electropositivo, actúa como puente entre dos centros electronegativos  $X-H \cdots E$ ; el metal dona electrones y el enlace es de 3c,4e. Dependiendo de la electronegatividad de estos centros, el enlace de hidrógeno se clasifica como fuerte o débil. En el caso de las interacciones agósticas se trata de un enlace de tres centros con dos electrones en el cual el metal debe ser pobre en electrones.<sup>14</sup>

Los compuestos metálicos también forman enlaces de hidrógeno,  $X-H \cdots M$ ; es el caso de  $[R_3N-H^+ \cdots Co(CO)_4]$ . Los átomos metálicos ricos en electrones con bajos estados de oxidación, pueden actuar como aceptores del enlace hidrógeno. Esto fue sugerido para el Pd(II); pero también se han encontrado enlaces de hidrógeno con otros metales de transición.

La distinción entre la interacción agóstica y el enlace de hidrógeno fue clarificada por Braga. En el figura 19 se observa que los rangos geométricos sugeridos por Braga para las longitudes y ángulos de enlace son diferentes para estos dos tipos de interacciones.<sup>5</sup> La geometría del enlace hidrógeno tiende a ser lineal, debido a que el átomo de hidrógeno protege eficazmente a los dos centros electronegativos, en tanto la geometría agóstica está muy torcida.<sup>14</sup>

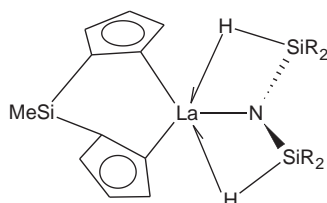


**Figura 19.** Comparación geométrica entre del enlace hidrógeno y la interacción agóstica.

Con el tiempo y con los nuevos descubrimientos en la química inorgánica, la frase “interacciones agósticas” se ha ampliado a las interacciones no-covalentes entre los elementos del grupo principal, como Li, y el enlace polar HE (E = Si, Ge, etc.), y a las interacciones que involucran metales de transición con varios tipos de enlace sigma como:  $H-H$ ,  $C-C$ ,  $Si-H$ ,  $Si-Si$ ,  $Si-C$ ,  $B-H$ , entre otros. Con ello se ha perdido, en cierto sentido, el espíritu que dieron Malcolm Green y Maurice Brookhart. Es más, Wolfgang Scherer y Sean McGrady<sup>4</sup> han propuesto una definición más general; en el cual las interacciones agósticas son caracterizadas por la distorsión de un resto organometálico que lleva al enlace  $C-H$  en la proximidad cercana al centro metálico.

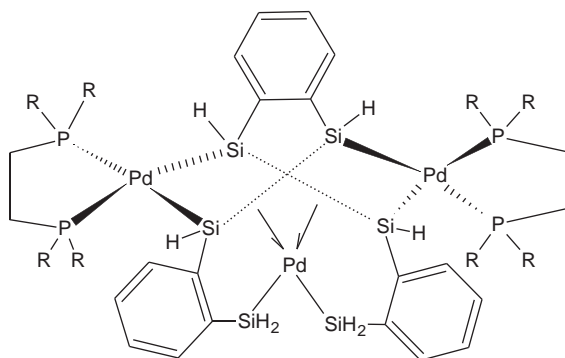
Es necesario aclarar que también los alcanos pueden formar compuestos (monohapto) con los metales de transición sin formar una interacción agóstica, como, por ejemplo;  $CpRe(CO)_2(n\text{-heptano})$ ,  $CpRe(CO)_2(\text{ciclopentano})$ , entre otros. Estos compuestos son raramente aislados y caracterizados.<sup>9b</sup>

A continuación presentaremos brevemente algunas de las nuevas interacciones agósticas del tipo  $M \cdots Z-E$ . Por ejemplo, algunos investigadores han propuesto describir la interacción del tipo  $M \cdots H-Si$  de los silanos como agóstica.<sup>15</sup> Un ejemplo es  $Mn(\zeta-C_5H_5)(CO)_2 \cdot (SiR_3)H$  y otro compuesto de lantano se que presenta en la figura 20.<sup>2a</sup>

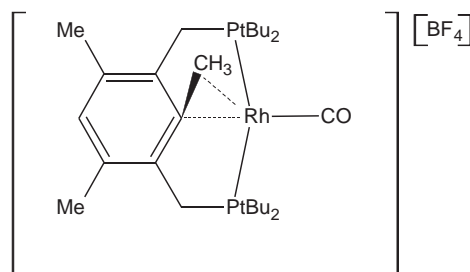


**Figura 20.** Interacción agóstica silano (Si—H) con lantano.

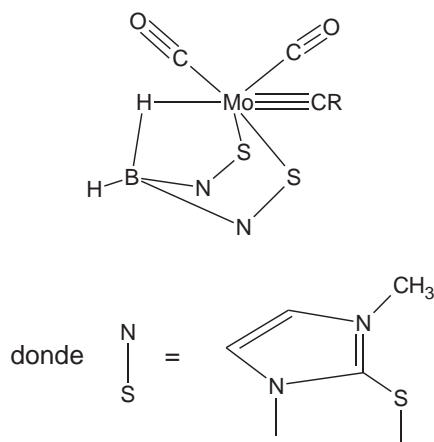
Otro caso es el complejo de paladio con interacción  $M \cdots Si-Si$ , mostrado en la figura 21, que fue reportado por Tanaka y colaboradores<sup>16</sup> y el compuesto de rodio con enlace  $M \cdots C-C$ <sup>17-19</sup>, tal como se pueden mostrar en la figura 22. También podemos citar un ejemplo de enlace  $B-H-Mo$ , mostrado en la figura 23, reportado por el grupo de Hill.<sup>20</sup>



**Figura 21.** Interacción agóstica silano (Si—Si) con paladio.



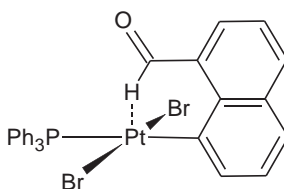
**Figura 22.** Interacción agóstica (C—C) con rodio.



**Figura 23.** Compuesto  $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_2\text{Me}_3\text{-}2,4,6)(\text{CO})_2\{\text{e}^3\text{-H,S,S'-H}_2\text{B(mt)}_2\}]$ .

Con el tiempo han aparecido términos como “preagóstica”; señala que la interacción está en camino de ser agóstica y, a esos compuestos, se los ha denominado preagósticos. Sin embargo, Brookhart, Green y Parkin<sup>2c</sup> señalan que estos nuevos términos son inapropiados y plantean que la contribución de Lippard sea tomada en cuenta ya que éste acuñó la palabra anagóstica para referirse a cualquier interacción  $\text{M}-\text{H}-\text{C}$  que no es agóstica.

Las interacciones anagósticas son debidas a las atracciones electrostáticas entre el hidrógeno y el metal; las distancias  $\text{MH}$ , que varían entre 2,3 y 2,9 Å, son mayores que en el caso agóstico. Por otro lado, las señales del hidrógeno anagóstico, en el  $^1\text{H-RMN}$ , aparecen desplazadas a campos bajos. Además, el ángulo anagóstico  $\text{M}-\text{H}-\text{C}$  está entre 110 a 170°, a rangos menores, en general, que para los compuestos agósticos. Típicamente, los complejos que tienen la interacción anagóstica son metales  $d^8$  y cuadrado planar. Por ejemplo, el compuesto trans de paladio de la figura 24, presenta una interacción de un hidrógeno al platino, pero las distancias de enlace y la señal del  $^1\text{H-RMN}$  no son características de un compuesto agóstico. Por ello, este compuesto se clasifica como anagóstico.



**Figura 24.** Compuesto anagóstico de platino.

## CONCLUSIONES

Los compuestos que tienen una interacción agóstica, no sólo causan un asombro o curiosidad natural, sino que también son útiles para explicar una serie importante de reacciones y ahondar más en el conocimiento del enlace químico.

Las interacciones agósticas siguen siendo estudiadas, ya que juegan un papel importante en la catálisis, aumentando la rigidez en los estados de transición. Un ejemplo es la catálisis de Ziegler-Natta, donde el centro metálico es un electrófilo y tiene interacciones agósticas con la cadena polimérica.

Los estudios teóricos, hasta ahora realizados, señalan que la donación del par de enlace C—H a un orbital del metal, no contribuye significativamente a explicar la interacción agóstica.

Las diferencias entre interacciones agósticas y anagósticas, en muchos casos, son determinadas por la geometría y por las técnicas instrumentales, como el RMN.

## AGRADECIMIENTO

Agradecemos la cortesía del Dr. Daniel Rabinovich por su ayuda invaluable.

## REFERENCIAS

1. Shriver D F, Atkins P W, Langford C H, Inorganic Chemistry. New York: W.H. Freeman and Company; 1997, p 354.
2. a) Clot E, Eisenstein O. Agostic Interactions from a Computational Perspective: One Name, Many Interpretations. *Structure and Bonding* 2004; 113: 1-36. b) Labinger J, Bercaw J E. Understanding and exploiting C—H bond activation. *Nature* 2002; 417: 507-514. c) Brookhart M, Green M L H, Parkin G. Agostic interactions in transition metal compounds. *PNAS* 2007; 104 (17): 6908-6914.
3. Scherer W, Sirsch P, Shorokhov D, McGrady G S, Mason S A, Gardiner M G. Valence-Shell Charge Concentrations and Electron Delocalization in Alkylolithium Complexes: Negative Hyperconjugation and Agostic. *Bonding Chem Eur J* 2002; 8(10): 2324-2334.
4. Scherer W, McGrady G S. Agostic Interactions in  $d^0$  Metal Alkyl Complexes. *Angew Chem Int Ed* 2004; 43: 1782 – 1806.
5. Brookhart M, Green M L H. Carbon-hydrogen-transition metal bonds. *J Organomet Chem* 1983; 250: 395-408.
6. Ginzburg A G. Agostic Hydrogen Atoms in Transition Metal Complexes. *Russ Chem Rev* 1988; 57(12): 1175-1193.
7. Saillard J-H, Hoffmann R. C-H and H-H activation in transition metal complexes and surfaces. *J Am Chem Soc* 1984; 106: 2006-2026.
8. Dutta S, Jagirdar B R. 16-Electron Elongated Dihydrogen Complex Stabilized by Agostic Interaction. *Inorg Chem* 2006; 45: 7047-7049.

9. a) Crabtree R H, Hamilton D G. H-H, C-H and related sigma-bonded groups as ligands. *Adv Organomet Chem* 1988; 28: 299-338. b) Crabtree R H. Organometallic alkane CH activation. *J Organomet Chem* 2004; 689: 4083-4091.
10. Braga D, Grepioni F, Tedesco E, Biradha K, Desiraju G R. Hydrogen bonding in organometallic crystals 6. X-H-M hydrogen bonds and M-(H-X) pseudo agostic bonds. *Organometallics* 1997; 16: 1846-1856.
11. Scherer W, Sirsch P, Shorokhov D, Tafipolsky M, McGrady G S, Gullo E. Valence Charge Concentrations, Electron Delocalization and  $\pi$ -Agostic Bonding in  $d^0$  Metal Alkyl Complexes. *Chem Eur J* 2003; 9: 6057 – 6070.
12. Crabtree R H, Peris Fajarnés E V. Química Organometallica de los metales de transición. Barcelona: Universitat Jaume; 1997, p 77-79.
13. Popelier P L A, Logothetis G. Characterization of an agostic bond on the basis of the electron density. *J Organomet Chem* 1998; 555: 101–111.
14. Thakur T S, Desiraju G R. Misassigned C–H $\cdots$ Cu agostic interaction in a copper(II) ephedrine derivative is actually a weak, multicentred hydrogen bond. *Chem Commun* 2006; 552–554.
15. Herrmann W A, Eppinger J, Spiegler M, Runte O, Anwender R.  $\pi$ -Si-H Agostic Rigidity in a Solvent-Free Indenyl-Derived *ansa*-Yttrocene Silylamide. *Organometallics* 1997; 16(9): 1813-1815.
16. Nikonov G I. Complexation of Si-Si Bonds to Metals. *Angew Chem Int Ed* 2003; 42: 1335–1337.
17. Gandelman M, Shimon L J W, Milstein D. C-C versus C-H Activation and versus Agostic C-C Interaction Controlled by Electron Density at the Metal Center. *Chem Eur J* 2003; 9: 4296-4300.
18. Maseras F, Crabtree R H.  $[(C_5H_4MeEt)Ir(PPh_3)_2]^+$ : an agostic C–C bond or a close metal–ligand contact? *Inorg Chim Acta* 2004; 357: 345–346.
19. Brayshaw S K, Green J C, Kociok-Köhn G, Sceats E L, Weller A S. A Rhodium Complex with One Rh $\cdots$ C-C and One Rh $\cdots$ H-C Agostic Bond. *Angew Chem Int Ed* 2006; 45: 452 – 456.
20. Abernethy R J, Hill A F, Neumann H, Willis A C. Poly(azolyl) chelate chemistry 14:  $[1]e^2$ -S,S' vs  $e^3$ -H,S,S'-H<sub>2</sub>B(mt)<sub>2</sub> (mt=methimazolyl)borate coordination in the complex  $[W(CO)\{H_2B(mt)_2\}]$ . *Inorg Chim Acta* 2005; 358 (5): 1605-1613.