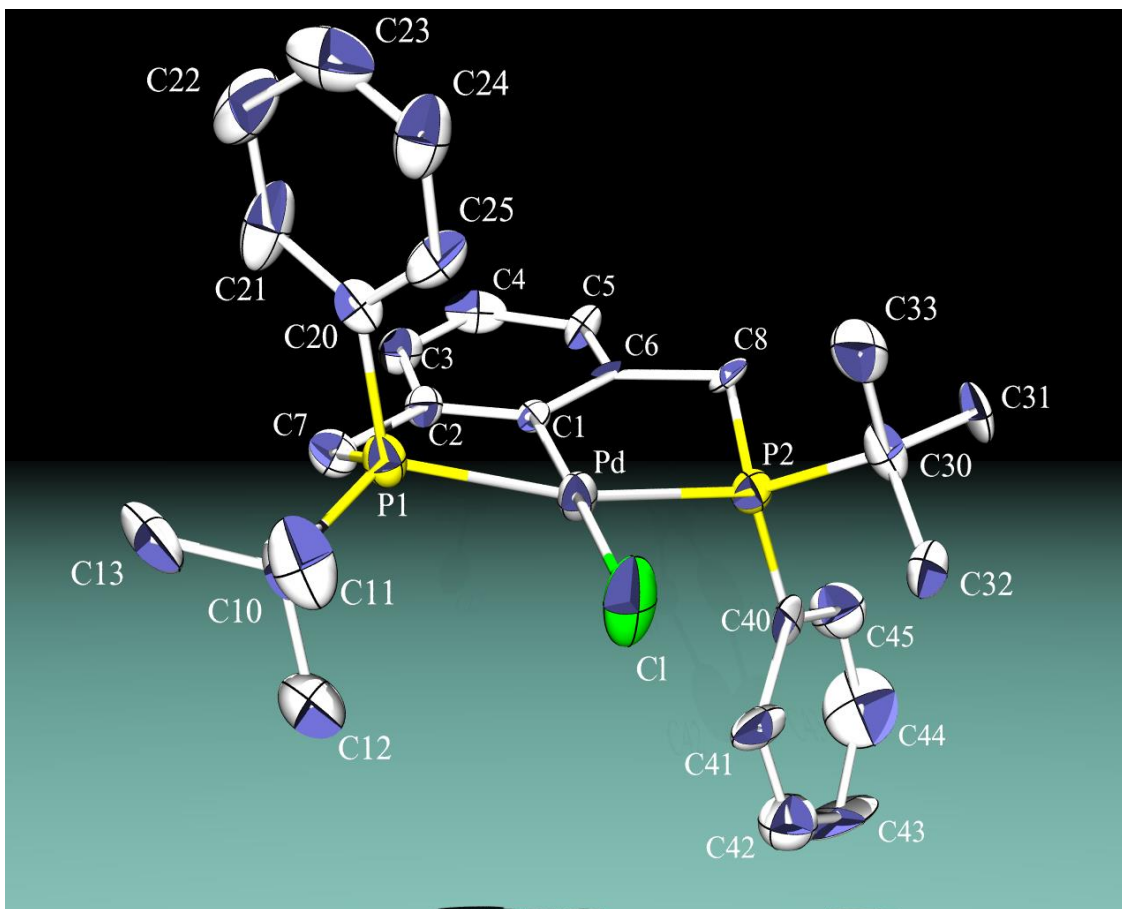


Introducción a la Química Organometálica

Por

Carolina López Suero
David Morales Morales
Juventino García Alejandre



PREFACIO

Este libro tiene como objetivo el presentar una primera aproximación o curso introductorio de Química Organometálica, dirigido fundamentalmente a los alumnos de cursos de licenciatura en el área de ciencias químicas. Está basado en los cursos impartidos por los autores, durante varios años, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, el material aquí contenido está diseñado para cubrirse en un máximo de 40 horas de clase.

Por tratarse de un curso introductorio, en la presente edición –hemos resistido la tentación- y no hemos incluido temas íntimamente cercanos a la materia como lo son catálisis, cúmulos metálicos, organometálicos del bloque f, bioorganometálica, activación de pequeñas moléculas, etcétera. Dichos temas pueden ser revisados en un curso de más de 40 horas de clase o alternativamente a nivel de seminarios a final del curso.

Finalmente expresamos nuestro agradecimiento a los alumnos y colegas que han aportado y enriquecido con sus comentarios al contenido de la presente edición, en particular se agradece a: Luzselene Rincón Argüelles, Maira Hernández Guzmán, Graciela Picazo Peche y Alma Rosa Arévalo Salas.

Carolina López Suero
David Morales Morales
Juventino García Alejandre

Ciudad Universitaria, D. F. Marzo de 2005.

Química Organometálica

<i>Temario básico</i>	<i>página</i>
I. Eventos históricos relevantes	1
II. Estabilidad y reactividad de compuestos organometálicos	2
III. Métodos generales de preparación	5
IV. Compuestos organolitiados y de elementos alcalinos más pesados	10
V. Organomagnesianos y Grupo 12	16
VI. Organoboranos	26
VII. Organoaluminio	31
VIII. Organosilanos	36
IX. Organoplomo	41
X. Organofósforo	43
XI. Regla de los 16 y 18 electrones	48
XII. Compuestos con enlace M-C (donador σ)	55
XIII. donador σ / aceptor π	62
XIV. donadores σ, π / aceptores π	74
XV. Metallocenos	82
XVI. Arenos	85

Bibliografía recomendada

- Elschenbroich, Ch. & A. Salzer, *Organometallics. A concise introduction*. 2^a. ed, VCH, 1992.
- Powel, P. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2^a. ed, Chapman & Hall, 1988.
- Crabtree, R.H. *"The organometallic chemistry of the transition metals"*, 3^a. Ed., John Wiley & sons, 2001.
- Manfield Bochman, "Organometallics 1,2", Ed. Oxford University Press, 1994

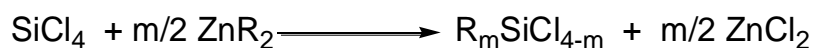
I. Eventos históricos relevantes

La idea de esta sección es que el alumno investigue por su cuenta dos eventos históricos de la química organometálica y que presente en clase los detalles relevantes de los mismos, algunos de ellos típicamente seleccionados son los siguientes:

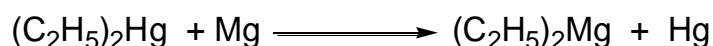
1760 Primer compuesto organometálico (AsMe_3)₂.

1820 Sal de Zeise: Primer complejo con una olefina coordinada.

1863 Friedel y Crafts. Organosilanos.

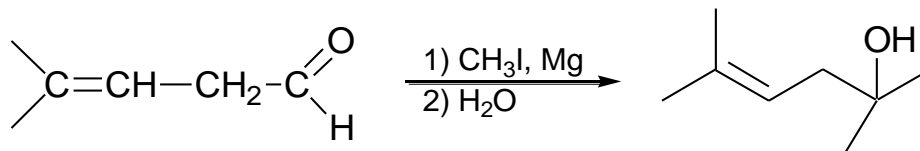


1866 Di-alquil magnesio (J.A. Van Klyen).

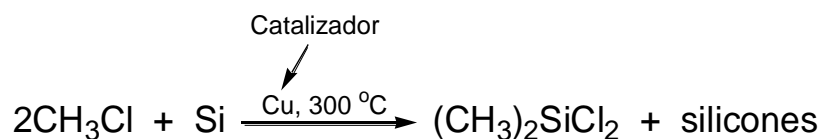


1871 Mendeleev. Predicción de compuestos organometálicos en su tabla periódica.

1899 Reacciones con alquioduros por reemplazo de Mg y Zn.



1943 Rochow; síntesis de silanos:



1951 Compuestos sandwich: ferroceno y metallocenos en general.

1961 A. Vaska, *trans*- $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$.

1965 Catalizador de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

2005 Premio Nobel de Química a Y. Chauvin.; R.R. Schrock y R. H. Grubbs, por su trabajo en metátesis olefínica

II. Estabilidad y reactividad de compuestos organometálicos.

Un compuesto organometálico es aquel que presenta un enlace directo σ -M-C; o en su defecto este enlace puede ser a la nube π de un conjunto o grupo de carbonos sin que necesariamente exista un enlace directo a un carbono en particular. Es normalmente poco polar, $M^{\delta+} - C^{\delta-}$. Los compuestos con elementos como B, Si, P, As (metaloides o elementos representativos) son en general considerados compuestos organometálicos, ya que presentan tipos de enlace muy similares, es decir, covalentes.

Si bien los compuestos organometálicos de los elementos de los bloques S, P y D son en general covalentes, dentro de estos los más polares suelen ser los compuestos del bloque S, por ejemplo los organolitio y organomagnesio.

Considerando la hibridación en el carbono del sustituyente, se tiene la siguiente tendencia:

Acidez	C_2H_6	<	C_2H_4	<<	C_2H_2
Hibridación	sp^3		sp^2		sp
% carácter s	25		33		50
Electronegatividad de C	2.5		2.75		3.29

De lo anterior se observa que el enlace alquilmetal es, en general, más polar que el alquilmetal, debido al mayor carácter s del carbono correspondiente.

Los compuestos organometálicos son:

1. Termodinámicamente inestables. El ΔH_f del enlace M-C es menor que el M-N, M-O, M-S, etc; por tanto, menos estable.

Por ejemplo:

Enlace	Energía (KJ/mol)
Al-O	500
Al-Cl	420
Al-C	247

Dichos valores de energía de enlace ilustran el menor valor de energía de enlace del enlace Al-C, comparado con Al-O y Al-Cl.

Sin duda el mejor referente a considerar es la ecuación:

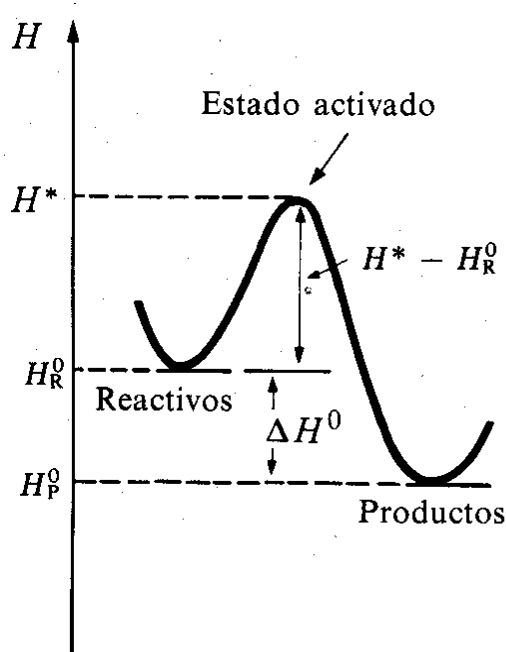
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

donde el valor de ΔG depende en buena medida del valor de ΔH y del signo de ΔS , el caso favorable es cuando ΔH tiene un valor negativo y ΔS positivo.

Teniendo en cuenta la energía de los reactivos, en este caso compuestos organometálicos en una reacción de descomposición, dicha energía es mucho mayor que la de sus correspondientes compuestos de descomposición. Por ejemplo la reacción de hidrólisis de un Grignard:



Presente al siguiente perfil energético:



Para el caso de la reacción antes ilustrada, la reacción es muy favorable, donde uno de los productos formados tiene una energía de red cristalina muy alta (Mg(OH)X), por tanto un ΔH negativo y el otro de los productos es un gas (CH_4), teniéndose un ΔS muy positivo.

2. Cinéticamente pueden ser lábiles o inertes. Dicha cinética se ve determinada por el valor de energía del estado activado. En general, en atmósfera inerte suelen ser estables debido a una cinética de descomposición lenta.

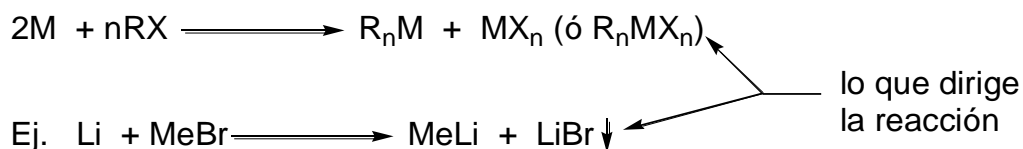


Notese que: Cuando se habla de propiedades termodinámicas se usa el término estables e inestables, mientras que cuando son cinéticas se utiliza lábil o inerte.

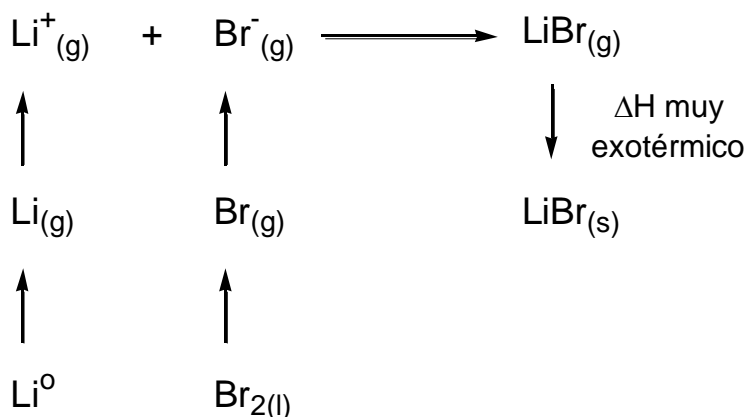
III. Métodos generales de preparación.

A continuación se ilustran los métodos sintéticos más comúnmente empleados en la preparación de compuestos organometálicos:

1. Síntesis directa, también conocida como adición oxidativa



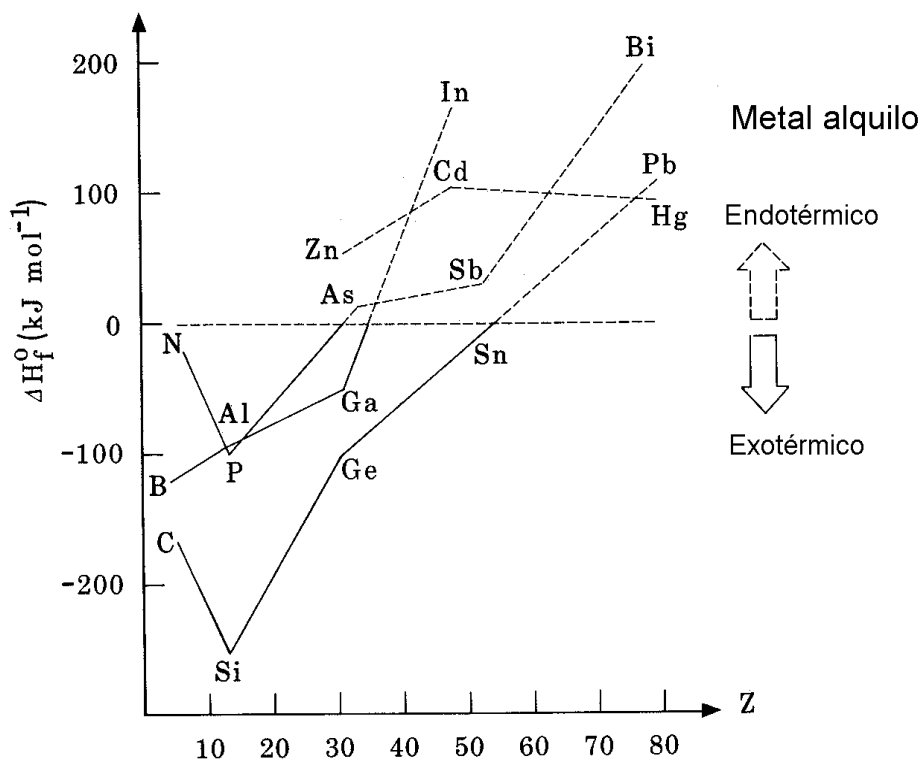
donde la parte relevante del ciclo de Born-Haber involucrado en este proceso es la correspondiente a la sal co-formada junto con el complejo organometálico:



Desde el punto de vista **cinético**, la reacción se favorece con un mejor grupo saliente. Para los halógenos el orden es: $I > Br > Cl \gg F$.

Mientras que en el aspecto **termodinámico**, el gasto energético que se efectúa se compensa por el ΔH exotérmico que se genera por la formación de la red cristalina. Por tanto, a mayor energía de red la reacción es más favorable. Es importante recordar que al cambiar de metal (M), conforme aumenta el radio la energía de red cristalina disminuye.

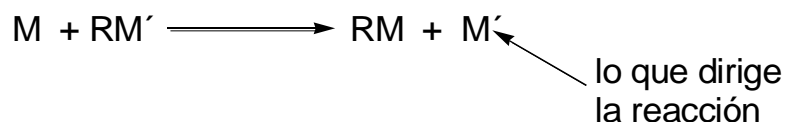
En este sentido, es importante citar la tendencia de energía de los productos organometálicos formados: en el caso de los elementos representativos, al aumentar el número atómico, el ΔH de formación del enlace M-C es menos favorable:



La tendencia observada en los metales transicionales es inversa a la de representativos. Esto se debe a que en los primeros al aumentar el tamaño el traslape es menos efectivo (mayor longitud de enlace), con lo que la energía de enlace disminuye al aumentar el número atómico. Mientras que para los elementos de transición, los correspondientes orbitales d o f son menos penetrantes y menos apantallantes que los s y p, lo que se refleja en un aumento

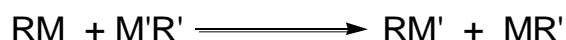
de la carga nuclear efectiva y por ende en una disminución de los radios atómicos, aumentando el traslape al aumentar el número cuántico principal.

2. Transmetalación.



Generalmente RM' son compuestos organomercuriales, ya que el enlace que se rompe en comparación con el que se forma es de menor energía, lo que favorece la reacción.

3. Intercambio de metal.



Se debe de considerar el balance energético de ambos enlaces metal carbono.

4. Metátesis.

Normalmente, el término es aplicado a las reacciones de intercambio de halógenos para la formación de una sal.

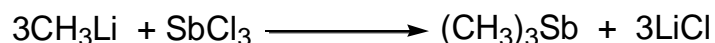


En general M es electropositivo. Típicamente RM es un organolitio o un Grignard, es decir, RLi o $RMgX$.

La formación de la sal MX dirige la reacción debido a la alta energía de red y porque es normalmente insoluble en los disolventes utilizados. En general, los

disolventes que se utilizan son no próticos, por ejemplo THF, éter o hidrocarburos como hexano. El primero es el que posee una polaridad intermedia. No podrían utilizarse disolventes como acetona ó etanol (prótico), ya que tanto los litiados como los magnesianos pueden reaccionar con ellos.

Un ejemplo de este tipo de reacciones es:



5. Intercambio de un halogenuro de arilo.



Por ejemplo:

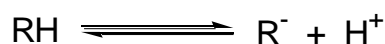


Con diaminas puede variar la capacidad nucleofílica del litiado y por tanto, el poder de metalación del organolitio.

6. Metalación.



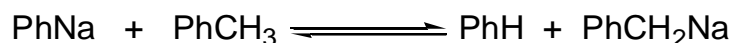
La reacción está fuertemente regulada por la acidez del fragmento orgánico:

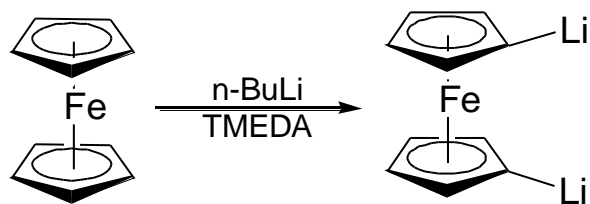


Para que la reacción sea favorable R'H tiene que poseer una mayor acidez. En particular para el carbono, de acuerdo con la hibridación del mismo, la acidez aumenta en el orden:

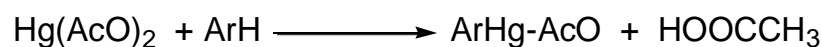


Ejemplos:

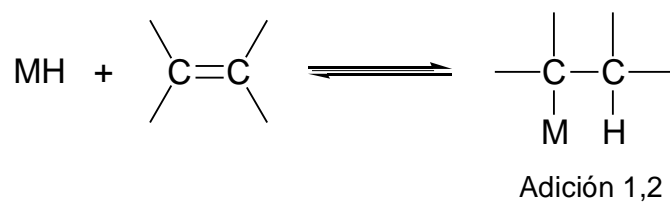




7. Mercuración.

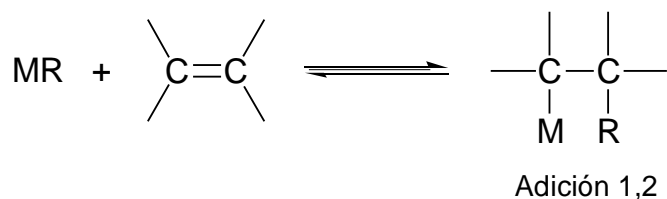


8. Hidrometalación



Este tipo de reacción la presentan tanto elementos representativos como transicionales. Como ejemplos se encuentran: la hidroborcación y la hidroaluminación.

9. Carbametalación



Esta reacción suele requerir de altas presiones de olefina y temperaturas de 200°C.

Una vez adicionado el producto puede sufrir una β -eliminación, generando un alqueno de cadena más larga, o puede oxidarse obteniéndose el alcohol lineal correspondiente.

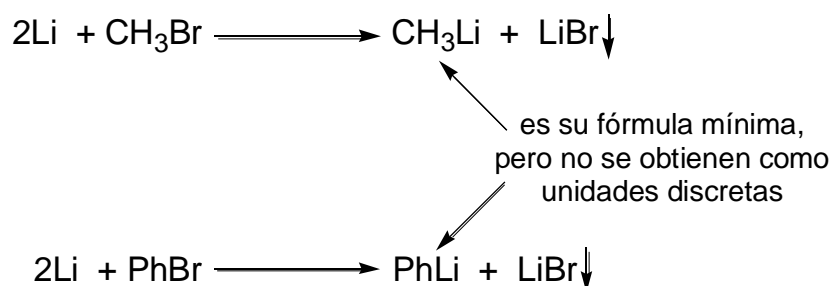
COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE ELEMENTOS

REPRESENTATIVOS

IV. Organolitios

1. Síntesis.

Los organolitios sencillos, son sintetizados típicamente empleando el método directo. Ej.



El fenilo puede tener diferentes sustituyentes, siempre y cuando no reaccionen con el Li (próticos o intercambiables, como fenol o anilina; en ocasiones $-\text{NO}_2$ causa problemas).



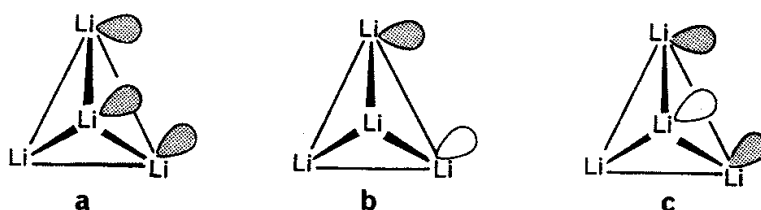
Nota: El litio que se utiliza en síntesis viene normalmente sumergido en aceite mineral. Por ello, para hacer la reacción se corta finamente el litio bajo el propio aceite mineral. También es importante que al efectuar la reacción sólo se agregue un 10% del RX y una vez que inicie se agrega el resto lentamente. Mientras más pequeño es el grupo R, más violenta puede resultar la reacción. Para conocer el rendimiento se puede titular una alícuota del organolitio por retroceso.

2. Estructura

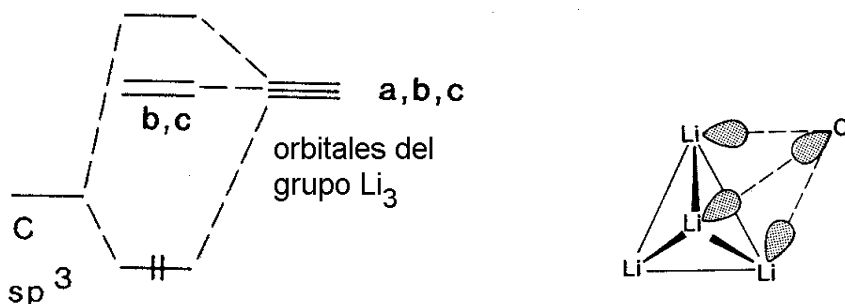
Los compuestos de organolitio tienen diversas formas de auto-asociarse.

Por ejemplo:

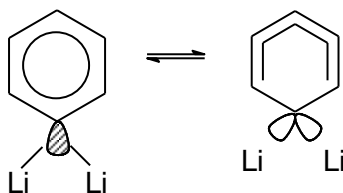
- a. El metillitio (LiCH_3) forma cúmulos tetraédricos, mediante los orbitales de cada litio que se combinan y que se esquematizan a continuación:



Con el primero de ellos (a), se forma una combinación enlazante con el orbital sp^3 del grupo $-\text{CH}_3$, mientras que con los otros son combinaciones de no-enlace.



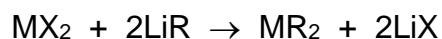
- b. El fenil-litio forma dímeros en presencia de tetrametiletildiamina (TEMEDA). En ellos el fenilo se encuentra como puente, donde puede presentar una rehibridación representada como sigue:



Entre más grande es el grupo R, las unidades estructurales van siendo más pequeñas.

3. Reacciones importantes

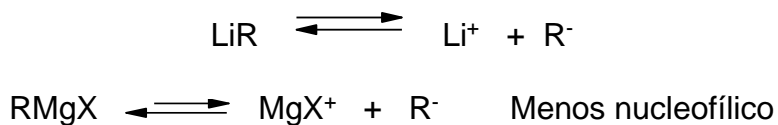
a. Metátesis y metalación



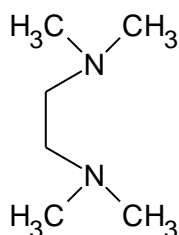
La diferencia en electronegatividad entre Li y C hace que el enlace C-Li sea ligeramente más iónico que el correspondiente C-Mg.

Electronegatividad

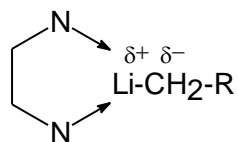
Li	1.0	$\Delta\varepsilon = 1.5$	43% carácter iónico
Mg	1.2	$\Delta\varepsilon = 1.3$	34% carácter iónico
C	2.5		



Para hacer aún más nucleofílicos a los LiR se les adiciona TMEDA, que es una amina bidentada, cuya estructura es:



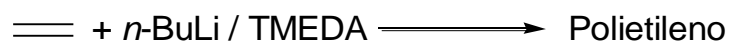
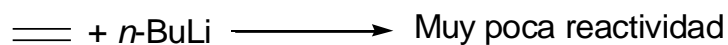
Esta amina se coordina al Li, lo que hace que el enlace C-Li sea más polar, por la densidad electrónica que dona el nitrógeno al litio.



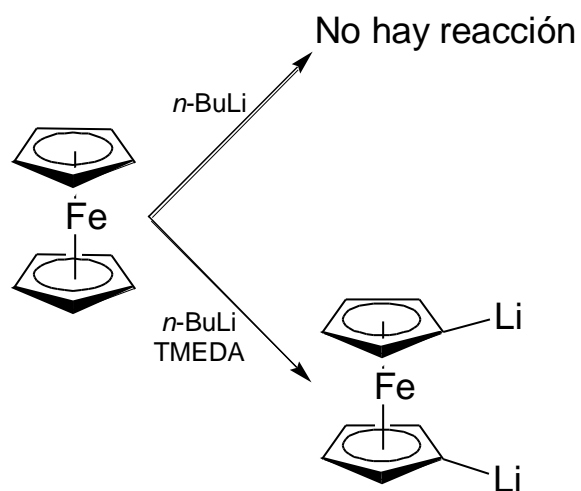
Nota: Grupos donadores sobre el nitrógeno aumentan la reactividad; mientras que el tamaño de los grupos que tenga gobierna en gran medida la estéreo-especificidad.

Por ejemplo, la utilidad de la TMEDA se ve ilustrada con reacciones de metalación:

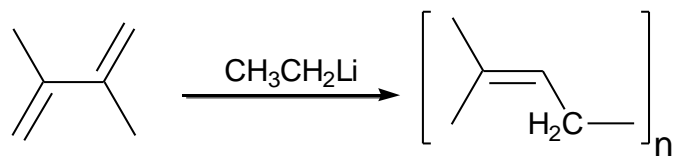
a)



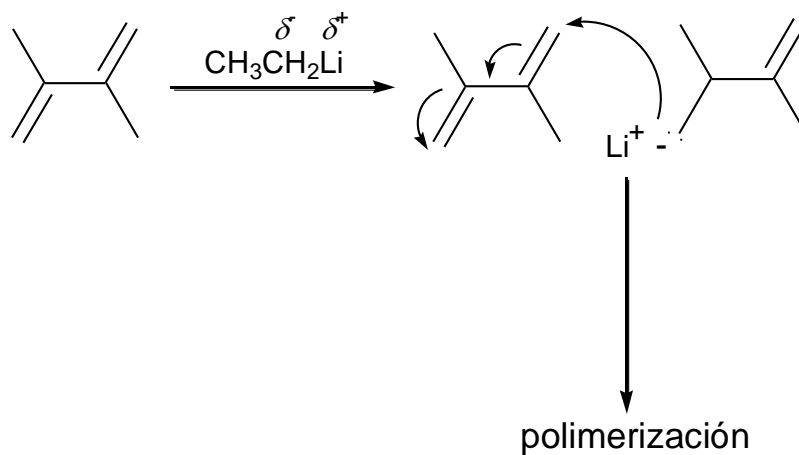
b)



c) Adición a enlaces múltiples, como por ejemplo:



El mecanismo es el siguiente:

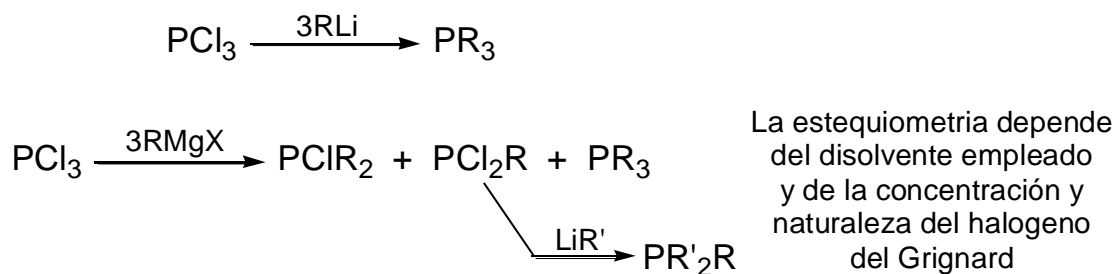


Nota: El Li es activo en resonancia magnética nuclear, su spin nuclear es 3/2. Por lo tanto la multiplicidad es diferente a la que se encuentra en protón.



Compuestos organolitados y de elementos alcalinos más pesados

- a) El enlace K-C tiene 51% de carácter iónico, por tanto en principio es más polar. Se espera que los compuestos organopotasio sean más reactivos hacia un ataque nucleofílico que sus análogos organolitados.
- b) Es importante recordar que el que sea más reactivo implica que será menos selectivo. Por ejemplo:



V. Organomagnesianos y Grupo 12

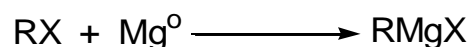
Reactivos de Grignard



Para este tema se recomienda la lectura del artículo: Bickelhaupt, F. *Journal of Organometallic Chemistry*, 475 (1994) 1-14.

Síntesis

La reacción es:



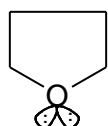
El mecanismo de formación puede ser vía:

1. Iones
2. Radicales libres

Esta reacción se ve afectada por:

- a. El disolvente
- b. La naturaleza de R
- c. La naturaleza de X
- d. La concentración

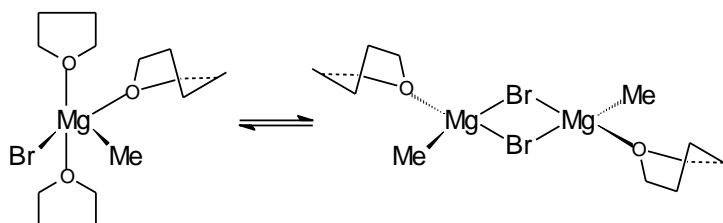
En general se utilizan disolventes tipo éter como tetrahidrofurano (THF) o éter etílico. La diferencia entre ambos es la polaridad (siendo más polar el primero), lo que hace que -en general- exista una menor agregación de las moléculas del Grignard (es decir, en THF se tendrán monómeros o oligómeros más pequeños en relación con lo que se observa en éter etílico).



Cuando se asocian dos moléculas de Grignard lo pueden hacer por puentes halógeno o puenteando a través del disolvente. Siendo más favorable la primera. Los enlaces puente se forman con los electrones de no enlace del halógeno correspondiente (X). Los electrones que donan estos átomos los recibe el Mg en orbitales s ó p .

Cabe mencionar que los puentes en los Grignard son por halógeno (3c, 4e). No se forman a través de los grupos R, las cuales –aunque posibles- serían estructuras deficientes de electrones.

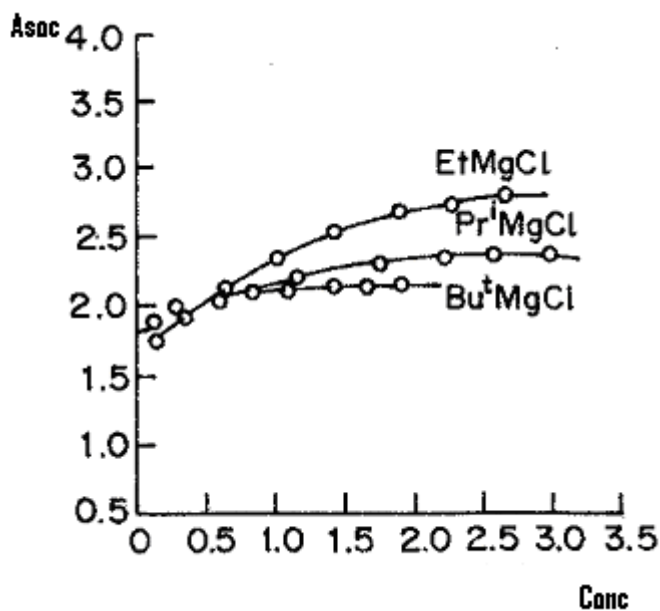
En THF predominan unidades de menor nuclearidad. En este disolvente, el monómero se encuentra con moléculas de THF coordinadas a través de los átomos de oxígeno. Por ejemplo:



El dímero es la estructura menos estable, pero habitualmente más reactiva. Por tanto, las reacciones donde se presenta la mayor reactividad son aquellas en las que se tiene el Grignard menos solvatado. Además del disolvente, la concentración también es una pieza clave en la reactividad de un mismo reactivo de Grignard.

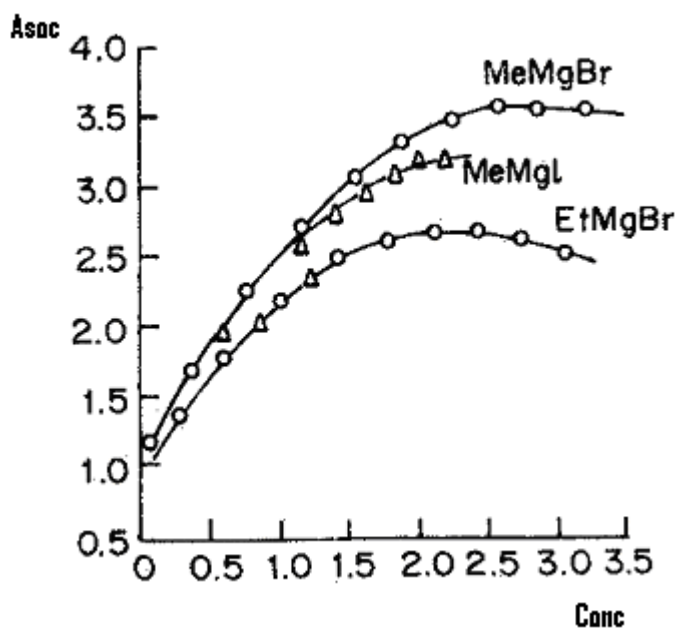
a. Naturaleza de R

Como regla general, mientras más voluminoso es el grupo R habrá una menor asociación (mayor efecto estérico). Lo anterior queda demostrado en la siguiente gráfica:



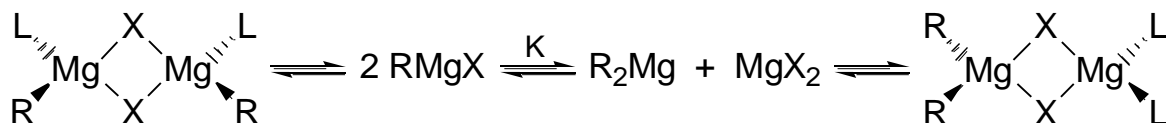
b. Naturaleza de X

En forma enteramente análoga, mientras más voluminoso es X hay una menor asociación (mayor demanda estérica). La grafica correspondiente es la siguiente:



c. Concentración

En las dos gráficas anteriores también se ilustra el comportamiento que se obtiene al cambiar la concentración. Adicionalmente a lo anterior, se tiene que el comportamiento en disolución está descrito por lo que se conoce como equilibrio Schlenk:



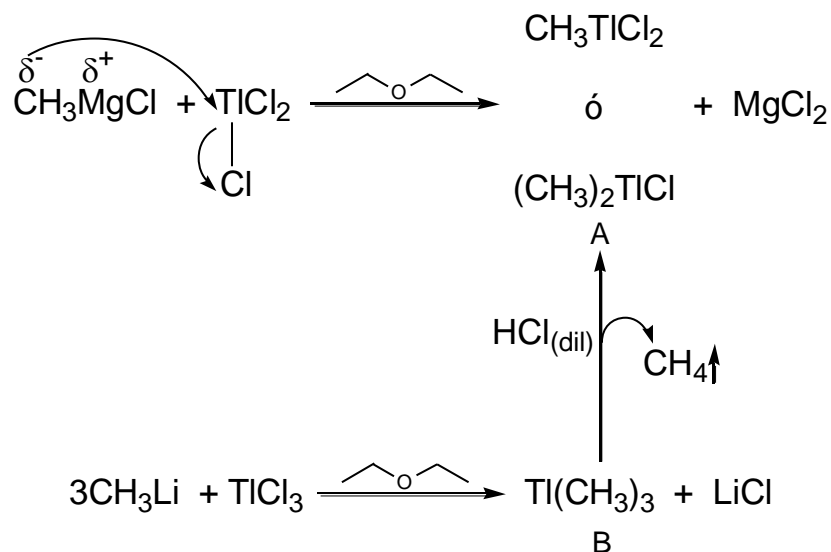
L= disolvente con propiedades donadoras, usualmente éter.
K= 0.2 para EtMgBr (constante de equilibrio)



Problema para resolver: Explique los siguientes resultados. El MeMgBr en THF-d⁸ presenta una sola señal en RMN ¹H a temperatura ambiente. A -50°C se observan dos señales con intensidad 1 a 0.55. Si a esta muestra se le añade un poco de (Me)₂Mg, preparado independientemente, la señal que aparece a alto campo incrementa su proporción.

Problema para resolver. La reacción de MeMgCl en éter etílico con TiCl₃ produce un sólido blanco estable al aire, que contiene C, H, Cl y Ti (compuesto A). Al hacer la misma reacción con un exceso de CH₃Li en lugar del Grignard, se obtiene un sólido volátil (compuesto B). Dicho compuesto al reaccionar con aire se inflama violentamente, también si se trata con HCl_(dil) se produce el compuesto A y se libera un gas. Proponga la estructura de A y B y diga qué gas se desprende.

Solución:



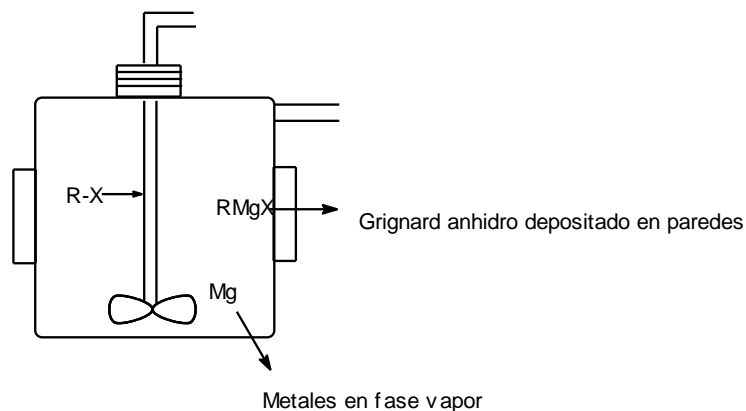
Notese que:

- Con el compuesto litiado se pueden intercambiar los tres Cl porque es más nucleofílico que el organomagnesiano.
- Si se utilizara HCl en exceso la reacción se regresaría hasta TiCl_3 .
- En el caso del magnesiano se obtiene la mezcla puesto que aunque el CH_3 tiene una carga parcial negativa, a mayor número de metilos hay un incremento en la inestabilidad. Si la reacción se hace en THF, el organomagnesiano es menos reactivo y se obtiene MeTiCl_2 .

Para cuantificar el Grignard se hace una titulación por retroceso como se mencionó para el caso de los compuestos organo-litio. Primero se hidroliza el Grignard y el hidróxido de magnesio resultante se titula con HCl.

En la correspondiente práctica del laboratorio, el I_2 sirve para remover la capa de óxido de la superficie del metal. Una vez que se llega al Mg la reacción es sumamente rápida y exotérmica.

Otra manera de preparar los organomagnesianos es por medio de la co-condensación de metal en fase vapor y halogenuro de alquilo o arilo, como se muestra en el siguiente esquema:



En general los metales en fase vapor son muy reactivos. Esta técnica es también utilizada en la industria para depositar metales sobre superficies.

También pueden utilizarse metales finamente divididos los cuales pueden prepararse:

- a) moliendo
- b) Por reducción *in situ* $MX_2 \rightarrow M^0$

Analogías entre los Grupos 2 y 12.

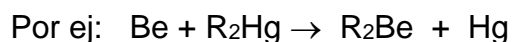
Zn, Cd y Hg tienen la capa d llena, tienen orbitales ns de valencia, con estados de oxidación 2+.

Electronegatividad		
Ba	0.9	Reacciones iónicas
Sr	1.0	
Ca	1.0	Disminuyen el carácter electropositivo del metal y la reactividad de R ₂ M y
Mg	1.2	RMX en reacciones heterolíticas.
Be	1.5	
Zn	1.6	} Preferentemente reacciones homolíticas y por radicales libres.
Cd	1.7	
Hg	1.9	

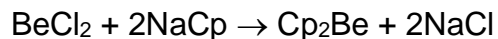
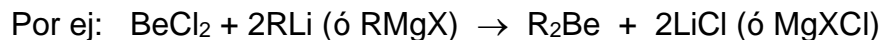
Grupo 2

Métodos de obtención.

1. Transmetalación

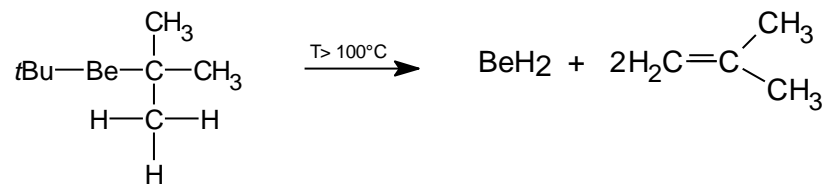


2. Metátesis



Estructura

El Be(CH₃)₂ es un oligómero, mientras que el Be(*t*-Bu)₂ es monomérico. Los sustituyentes voluminosos generan básicamente monómeros por impedimento estérico. El Be(*t*-Bu)₂ sufre β-eliminación.

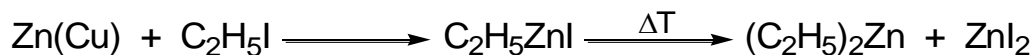


Grupo 12

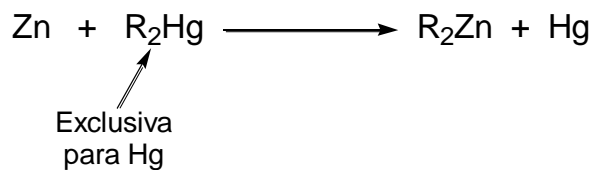
Organozinc

Métodos de obtención:

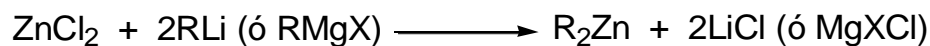
1. Síntesis directa. Por ejemplo:



Transmetalación. Por ejemplo:



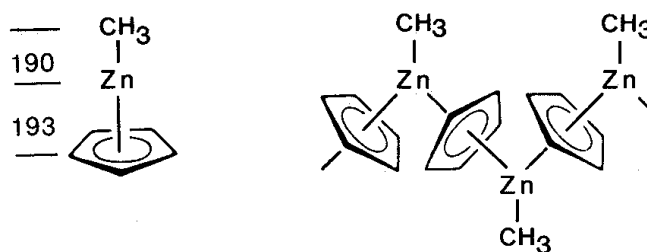
2. Metátesis. Por ejemplo:



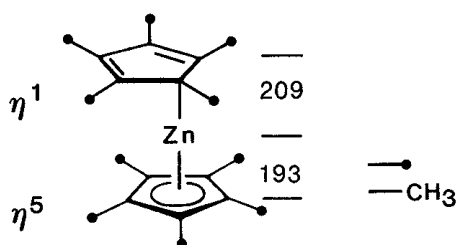
Estructura

En comparación con BeR_2 y MgR_2 los compuestos análogos de organozinc son monoméricos, las moléculas son lineales.

El (ciclopentadienil)(metil)zinc es monomérico en fase gaseosa y forma cadenas vía puentes con los ligantes Cp al cristalizar.



La estructura del *bis*(pentametilciclopentadienil)zinc en fase gas presenta una coordinación η^1, η^5 . Para este compuesto, como para el anterior, la capa de valencia tiene 18 electrones.



Obsérvese que es menor la distancia que hay del metal al ligante cuando se tiene la coordinación η^5 .

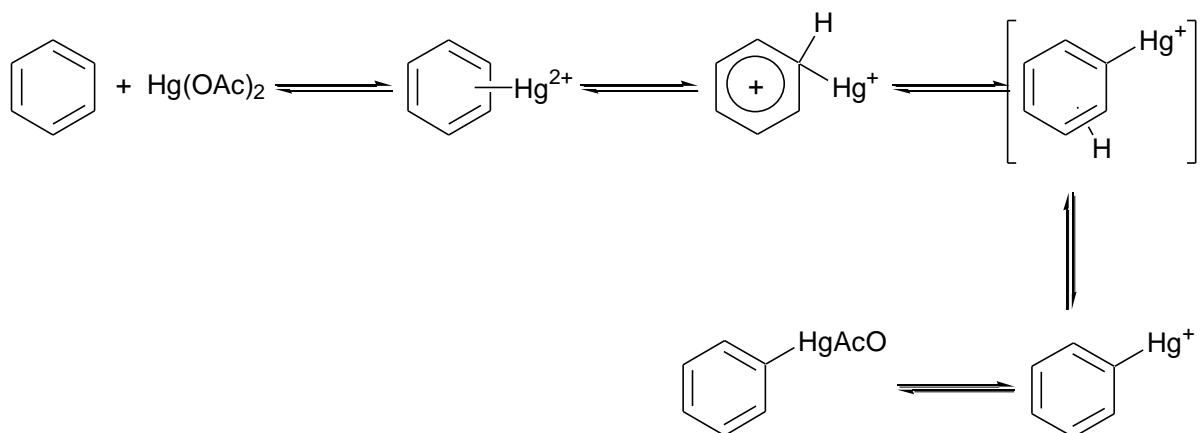
Organomercurio

Métodos de obtención

1. Mercuración.



Mecanismo.



En organismos vivos, la especie que es extremadamente tóxica es $[\text{Me-Hg}^+]$.

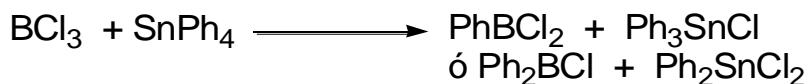
VI. Organoboro

Síntesis

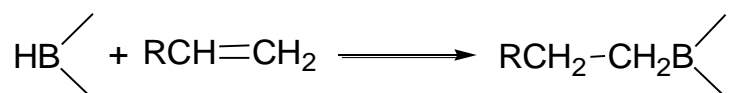
1. Metátesis. Por ejemplo:



Si se quiere sintetizar el organoboro no simétrico, se puede lograr de la siguiente forma:

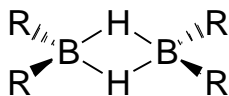


2. Hidrometalación

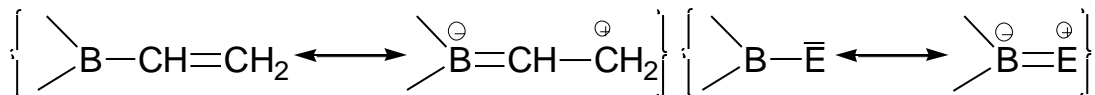


Estructura

El diborano, B_2H_6 , es un complejo inestable y pirofórico al contacto con el aire, debe ser manipulado en atmósfera inerte. El tipo de enlace que presentan los átomos en el puente es de tres centros con dos electrones ($3c,2e$), también conocido como deficiente de electrones.



En contraste con el BH_3 , el $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ es monomérico y en general, los trialquil boro son estables al aire y a la humedad. Lo cual puede explicarse mediante la estabilidad adquirida con hiperconjugación. Para un BR_3 , cuando $\text{R} =$ vinilo o fenilo, el enlace B-C adquiere un carácter de doble enlace, de manera similar a lo que ocurre cuando los sustituyentes poseen pares libres.

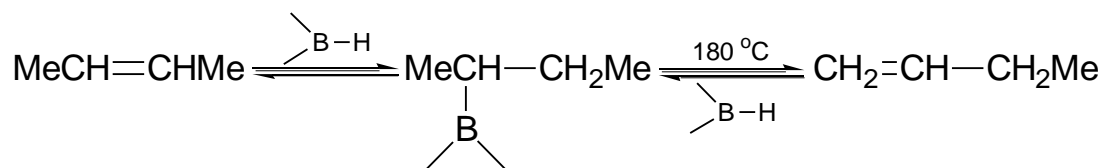


Si el diborano (B_2H_6) está en disolventes coordinantes ($\text{L} = \text{THF}, \text{Et}_2\text{O}, \text{DMF}$), se tiene el aducto o la especie solvatada: $\text{L} \rightarrow \text{BH}_3$

En infrarrojo la vibración del enlace B-H terminal aparece en $\approx 2500\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$; si se tiene un hidruro puente, B-H-B, se observan en el intervalo $\approx 1500\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$ (vibración simétrica $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ (fuerte); vibración asimétrica 1850 cm^{-1} (intensidad media)). En RMN, los hidruros terminales se encuentran a más alto campo ($\approx 15 \text{ ppm}$) que los hidruros puente ($\approx 10 \text{ ppm}$). Además de la RMN ^1H , puede utilizarse RMN de ^{11}B .

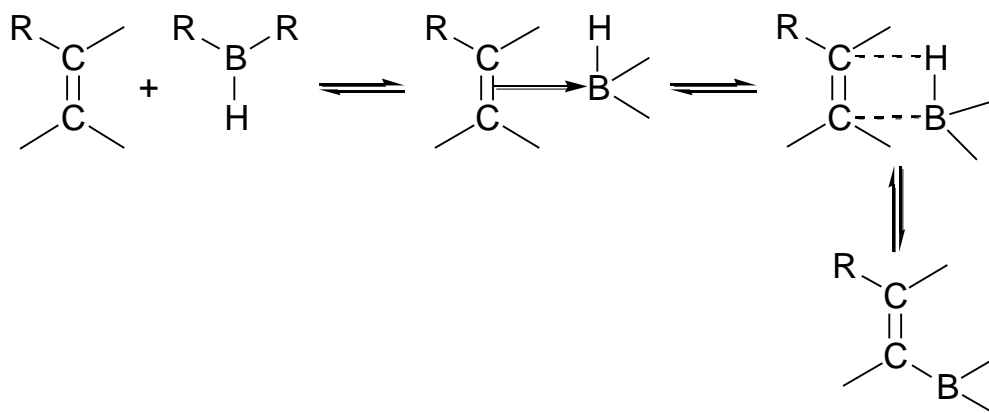
Hidroboración.

Un ejemplo de este tipo de reacción es:

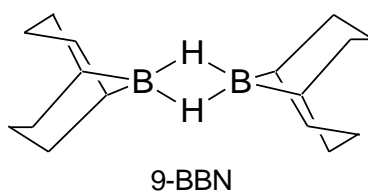


Esta es una reacción regio (anti-Markovnikov)* y estereoselectiva (adición *cis*). El mecanismo es concertado:

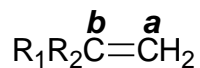
* Esto quiere decir que el boro electropositivo ataca al carbono insaturado con mayor número de sustituyentes hidrógeno.



En general, se utilizan hidruros de boro con diversos sustituyentes orgánicos para aumentar la especificidad. Un ejemplo ampliamente conocido es el bis-(9-borobiciclo[3.3.1]nonano) (“9-BBN”), el cual se ilustra a continuación:

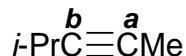


Al comparar la especificidad del 9-BBN contra la del THF→BH₃ para el sustrato R₁R₂C=CH₂, se tiene:



Sustituyente		THF→BH ₃		9-BBN	
R ₁	R ₂	% rendimiento experimental de ataque en la posición a	% rendimiento experimental de ataque en la posición b	% rendimiento experimental de ataque en la posición a	% rendimiento experimental de ataque en la posición b
<i>n</i> -Bu	H	94	6	99	0
Me	Et	99	1	99	0
Ph	H	81	19	98	2

si el sustrato es:



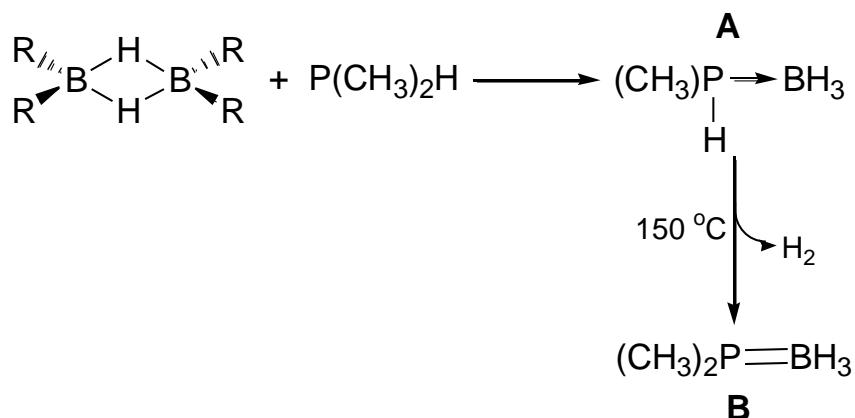
THF→BH ₃		9-BBN	
% rendimiento experimental de ataque en la posición a	% rendimiento experimental de ataque en la posición b	% rendimiento experimental de ataque en la posición a	% rendimiento experimental de ataque en la posición b
75	25	96	4



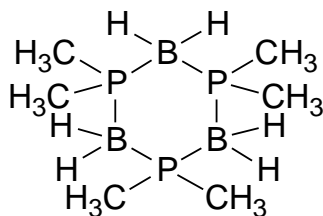
Problema a resolver. El diborano reacciona con dimetilfosfina para formar un producto inicial que contiene 14.25% de B, 40.9% de P y 31.66% de C (compuesto A). Al hacer un espectro de RMN ¹H de A se detectan tres diferentes tipos de H en abundancias relativas 6:3:1. Cuando A se calienta a 150° se produce H_{2(g)} y un segundo compuesto, B, que

contiene 14.73% de B. En RMN ¹H, este compuesto muestra dos tipos de protones en abundancias relativas 3:1. Proponga estructuras para A y B.

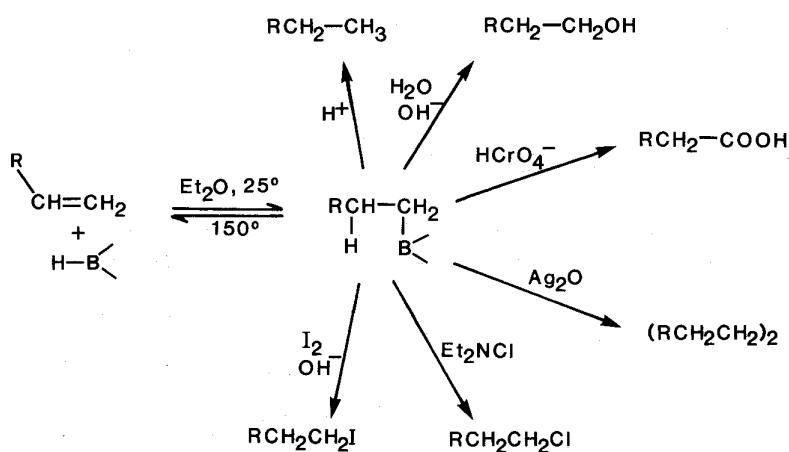
Resolución.



En el caso de B, los enlaces múltiples se forman con orbitales d y no son muy comunes para elementos del bloque P, por tanto, esta estructura es muy poco favorable, por lo que se propone que sea un borofosfaceno.



Una vez formados los compuestos de organoboro, se utilizan en la síntesis de una gran cantidad de productos orgánicos. Por ejemplo:

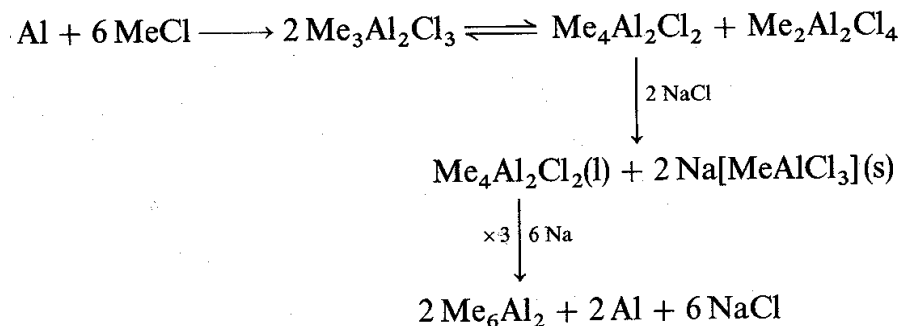


VII. Organoaluminio

Síntesis.

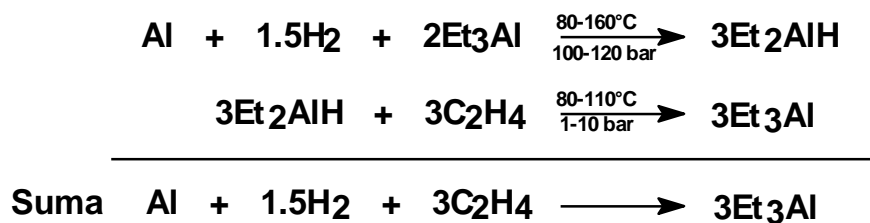
Un buen número de procesos industriales se han desarrollado para la obtención de compuestos de alquilaluminio. Por ejemplo:

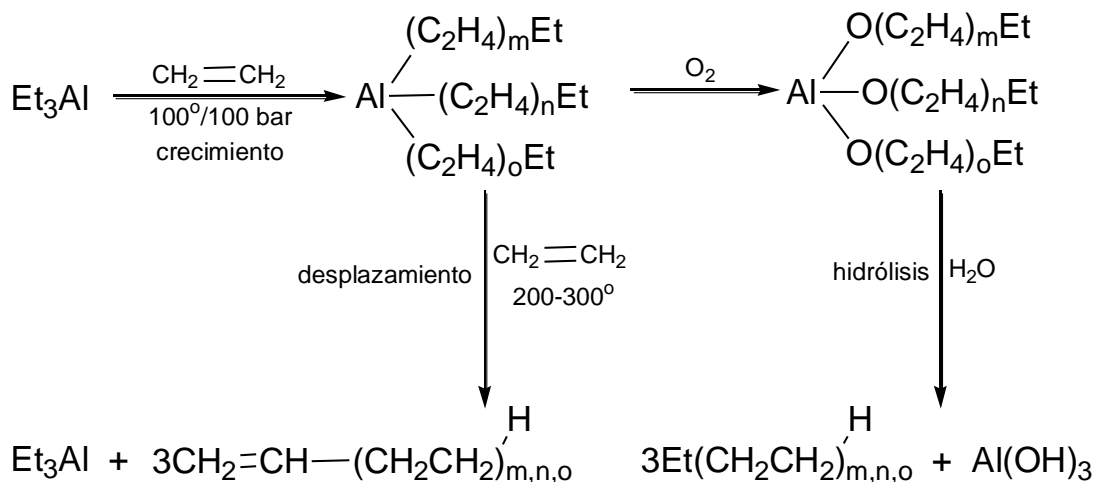
a. Triorganoaluminio



Este dímero, Me_6Al_2 , es pirofórico y su puente es análogo al del B_2H_6 descrito como deficiente de electrones ($3c,2e$). Es un compuesto altamente reactivo e inestable. De hecho se utiliza como agente metilante en química organometálica. El compuesto análogo de fenilos es ligeramente menos reactivo pero también es inestable.

b. Proceso Ziegler.



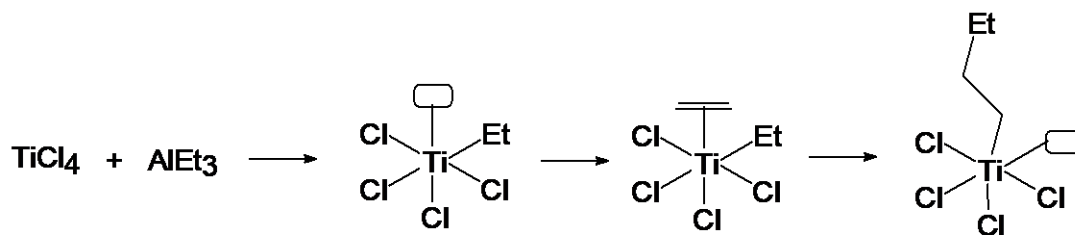
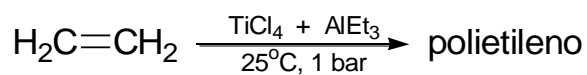


donde m , n y o tienen valores de hasta 200.

Una vez que se forma el hidruro de aluminio ocurre una hidroaluminación sobre el alqueno, posteriormente todas las subsiguientes reacciones de crecimiento de la cadena son reacciones de carbaluminación.

Para que se considere catalítico un proceso normalmente la relación catalizador-sustrato es de 1:1000.

Proceso Ziegler-Natta. Este es un proceso catalítico.

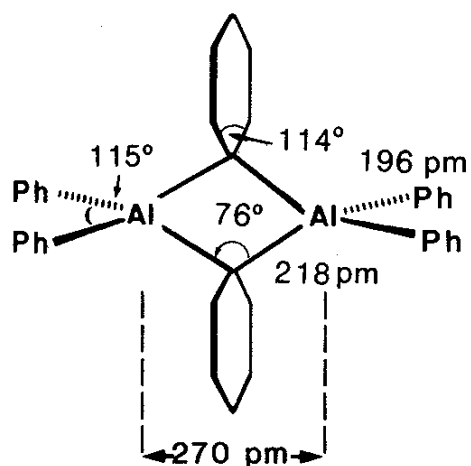


donde \square es un sitio de coordinación vacante.

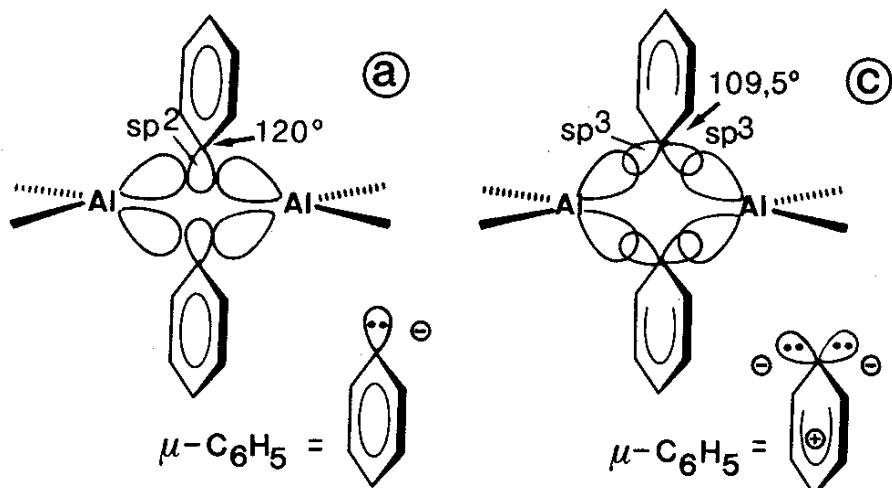
Se da un ataque nucleofílico del Et sobre la olefina coordinada al centro metálico, ya que la olefina cede densidad electrónica al metal, volviéndose sujeto de ataques nucleofílicos. Adicionalmente, en el caso ilustrado el metal tiene Cl como ligantes, los cuales por su gran electronegatividad, retiran densidad electrónica del metal, quedando la doble ligadura deficiente en electrones y favoreciéndose así el ataque del grupo alquilo.

Estructura y enlace

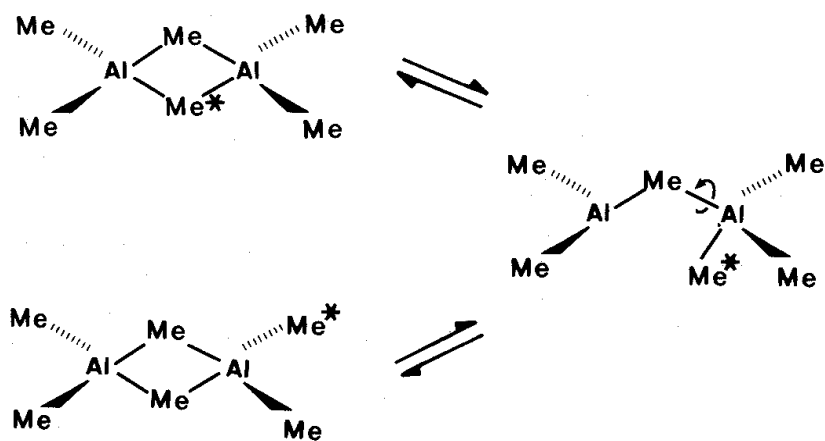
Un caso interesante se presenta en la siguiente estructura de Rayos X de monocristal del trifenilaluminio Al_2Ph_6 , el cual es dimérico y posee grupos fenilo puente y terminales, los datos relevantes son los siguientes:



Estos datos son evidencia de una situación de enlace que está entre dos casos límite entre una hibridación sp^2 y una sp^3 , los cuales se ilustran a continuación.



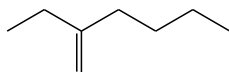
La asociación de ciertos compuestos de organoaluminio en disolución se determina por medio de RMN ^1H y ^{13}C . Por ejemplo, el espectro de ^1H del trimetilaluminio a -50°C presenta dos tipos de protones con intensidades relativas 1:2 [$\delta(\text{CH}_3 \text{ puente})$ 0.50 ppm; $\delta(\text{CH}_3 \text{ terminal})$ -0.65 ppm], los cuales coalescen a -25°C y aparecen como una línea fina [$\delta(\text{CH}_3)$ -0.30 ppm a 20°C]. Este resultado se debe al siguiente equilibrio:



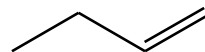


Problema a resolver. Con base en compuestos de organoaluminio, diseña la síntesis de los siguientes compuestos orgánicos.

a)



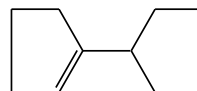
b)



c)



d)

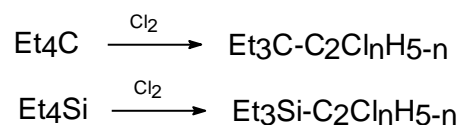


VIII. Grupo 14. Organosilanos

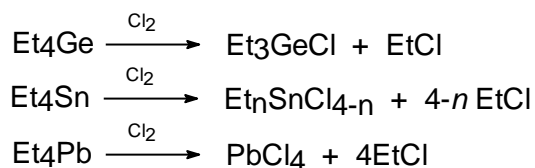
La energía de enlace E-C para la familia del carbono disminuye conforme aumenta el periodo, ya que los orbitales son cada vez más difusos y el traslape es menos efectivo. Los enlaces son más polares al incrementarse el periodo pero la estabilidad térmica aumenta en el sentido inverso.

E	Energía de enlace E-C (KJ/mol)
C	358
Si	311
Ge	249
Sn	219
Pb	152

Estas tendencias dictan la reactividad en reacciones homolíticas, por ejemplo, al clorar en el caso de C y Si se mantiene el enlace C-C y el C-Si,



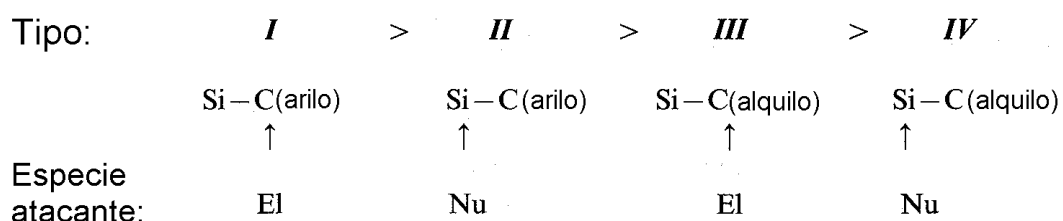
mientras que en los casos de Ge, Sn y Pb, se rompe dicho enlace:



En un enlace E-C (donde, E no es carbono), la distribución de carga es:



Es decir, en una reacción dada el Si (o cualquier otro elemento del grupo 14) actuará como electrófilo, mientras que el radical orgánico, R, como nucleófilo. Pero hacer una generalización de la reactividad es aventurado, pues la naturaleza del grupo R influye de manera importante en el tipo de ruptura Si-C que se presenta. En forma empírica, se puede establecer la siguiente tendencia en reactividad:



Los compuestos R₄E no presentan asociaciones 3c,2e debido a que tienen una configuración de octeto.

Síntesis.

Los compuestos de organosilicio pueden prepararse por síntesis directa, metátesis e hidrosilación.

1. Síntesis directa (Proceso Rochow-Muller).

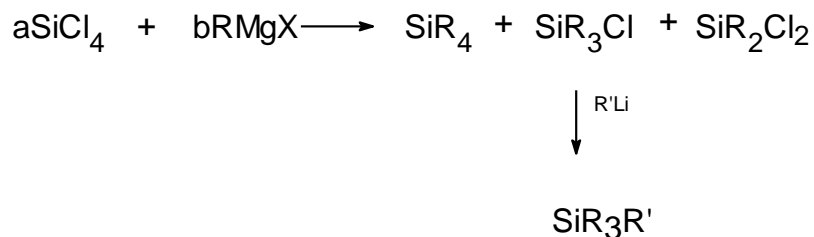


2. Metátesis

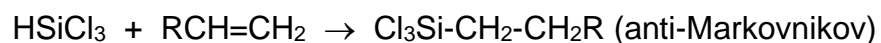
La metátesis permite preparar silanos con diferentes grupos R:



b)

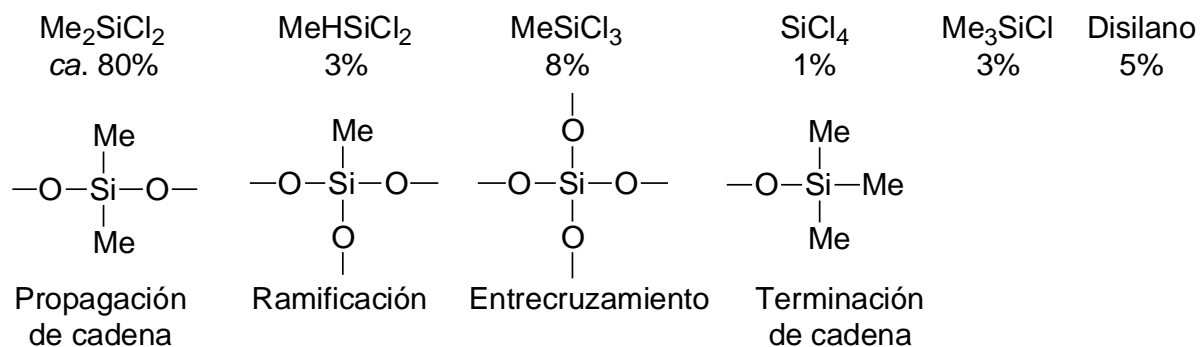


2. Hidrosilación



Propiedades

Sin duda, una de las grandes aplicaciones de este tipo de compuestos a nivel industrial es la síntesis de silicones. Esta involucra la hidrólisis de organoclorosilanos y un subsecuente tratamiento térmico en presencia de cantidades catalíticas de H_2SO_4 , usualmente después de la adición de ciertos agentes de entrecruzamiento. A continuación se muestran la composición de la mezcla cruda de organoclorosilano para el proceso directo (Rochow) y su función como componentes individuales:



Los silicones tienen una gran estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y propiedades dieléctricas importantes.

Los enlaces múltiples silicio-silicio son muy poco frecuentes comparados con los derivados análogos C-C y conforme se desciende en la familia estos se presentan cada vez menos o no existen para algunos elementos de la misma familia.



Para una lectura de compuestos con enlaces múltiples a silicio, se recomienda el artículo: West, R. *Polyhedron*, 2002, 21, 467-472.



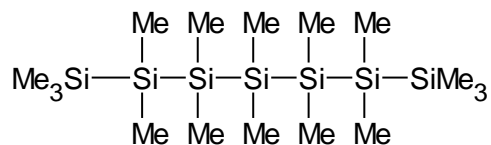
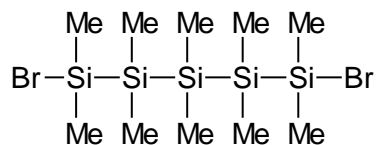
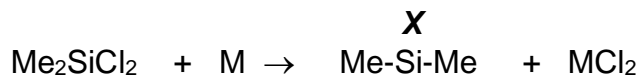
Para una lectura del impacto de la investigación básica en el desarrollo de compuestos de organo-silicio a nivel industrial, se recomienda el siguiente artículo: Seyferth, D. *Organometallics*, 2001, 20, 4978-4992.



Problema a resolver. Cuando el diclorodimetilsilano se hace reaccionar con metales alcalinos en THF se obtiene un sólido cristalino (X) de composición: C, 41.4%; H, 10.3% y Si, 48.3%. Su masa molar es de 290. El espectro de RMN de X muestra una sola señal. Este compuesto reacciona con Br_2 para dar (Y) el cual contiene 35.5% de Br. Al hacer reaccionar Y con Na° y

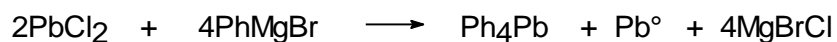
clorotrimetilsilano en tolueno, se forman varios productos, pero hay un líquido (Z), cuyo espectro de RMN de ^1H tiene cuatro señales con la proporción 3:2:2:1. Proponga una estructura para X, Y y Z.

Resolución.

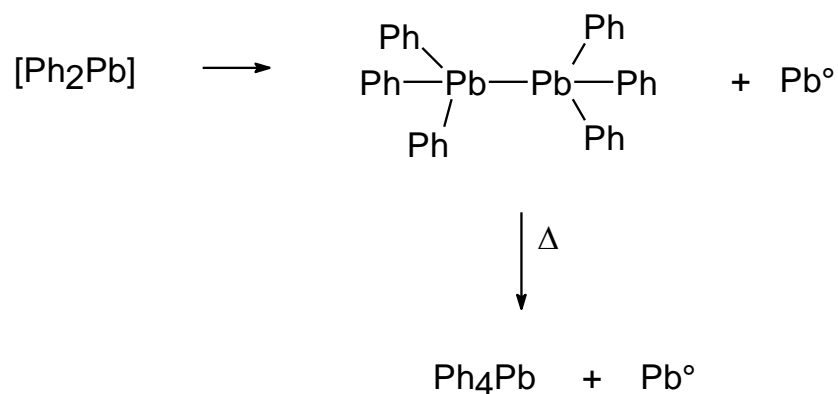


IX. Organoplomo

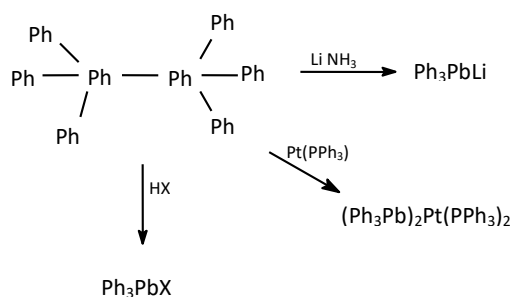
La reacción global de la síntesis de tetrafenilplomo es:

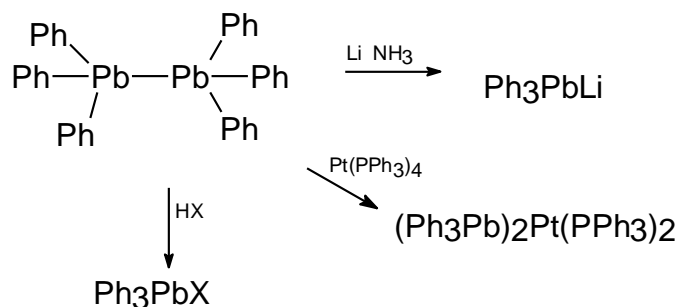


Mecanísticamente lo primero que ocurre es la formación de un intermediario de Pb(II), el cual dismuta a Pb° y un compuesto estable de Pb(III); este último se rompe térmicamente produciendo así el complejo de Ph_4Pb mas Pb° . Esto es:

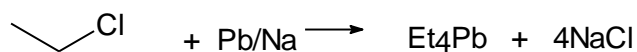


El dímero puede utilizarse en otras transformaciones de interés, tales como:





En general, al amalgamar un metal el potencial redox cambia. En el caso de la amalgama Pb/Na es más fácil oxidar al Pb. Esto es usado para producir tetraetilplomo en un proceso a mayor escala, que el cual solía ser usado a nivel industrial:



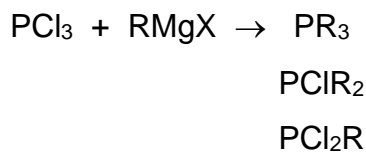
Este compuesto de organoplomo inhibe la formación de radicales libres, por lo cual fue ampliamente usado como antidetonante en gasolinas.

X. Organofósforo

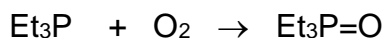
Síntesis.

1. Metátesis:

Por medio del disolvente, de la estequiometría, temperatura y del orden de adición se controla la sustitución.



Las metil y etil fosfinas son pirofóricas, en contacto con el aire forman el óxido de la fosfina correspondiente.



Si tienen un Cl, es decir, PR_2Cl se vuelven menos pirofóricas.

La trifenilfosfina es estable al aire. De hecho al cambiar grupos fenilo por alquilo se van cambiando las propiedades del fósforo; con grupos alquilo se tiene mayor poder inductivo, mayor basicidad y aumenta su poder donador σ .



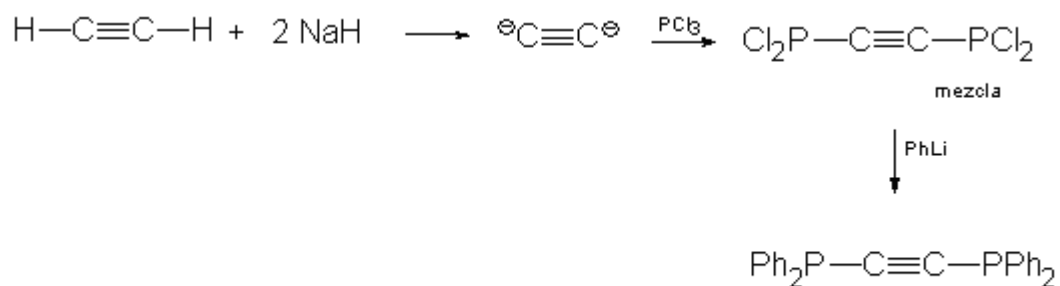
Importante: Todas las fosfinas, en mayor o menor grado, son neurotóxicas.

Pueden prepararse fosfinas asimétricas mediante un diseño cuidadoso de las condiciones de reacción. Por ejemplo:

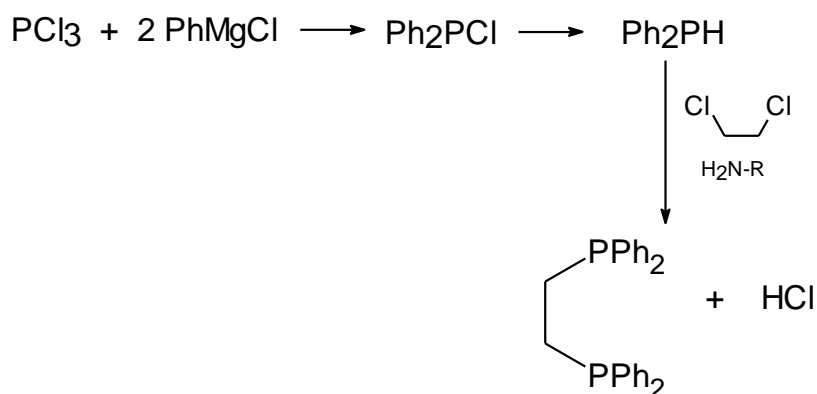
a)



b)

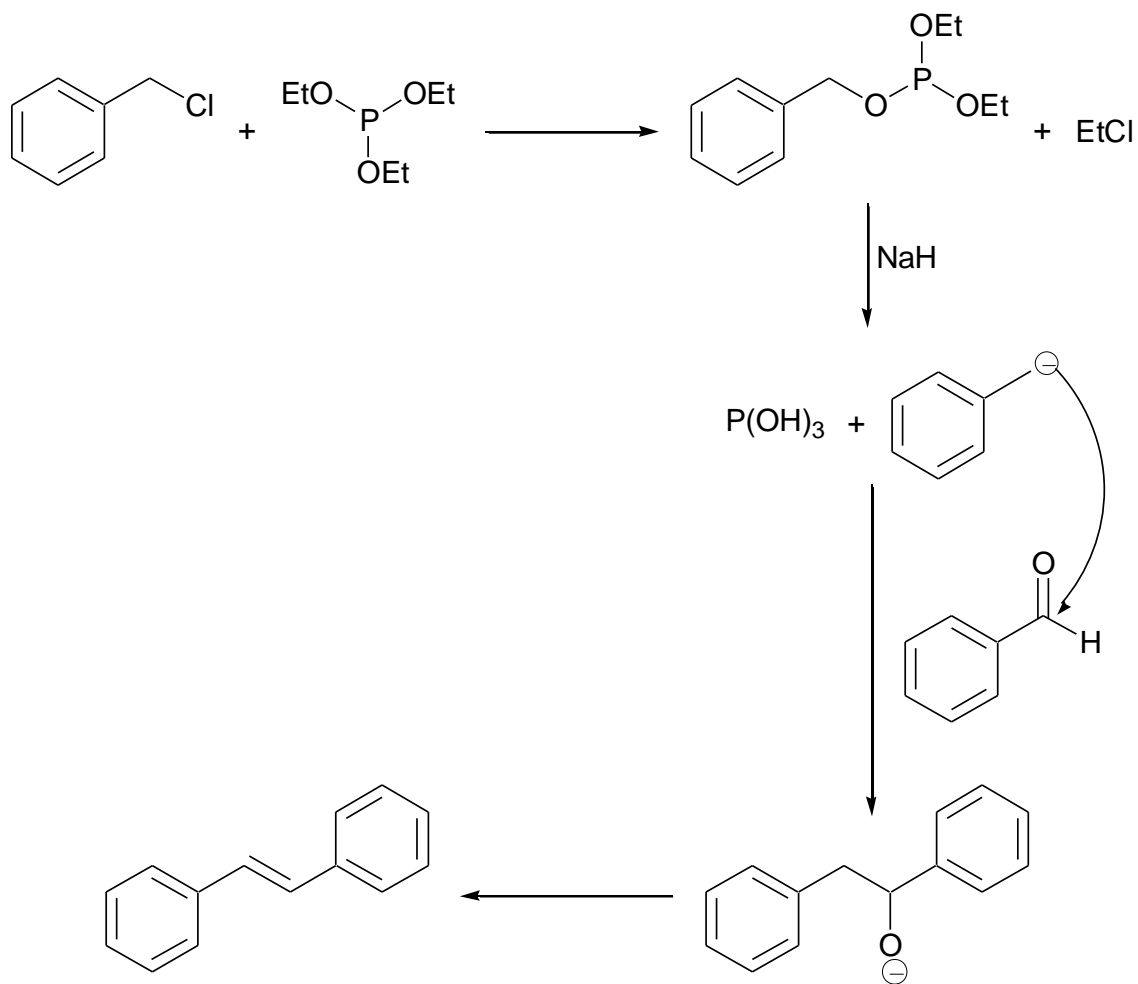


c)

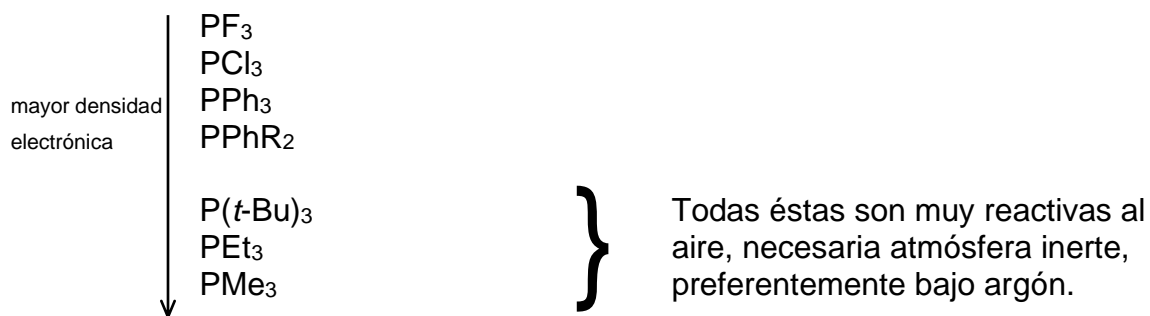


Problema a resolver. El trietilfosfito $(\text{EtO})_3\text{P}$ y el cloruro de bencilo, al calentarse, forman **(A)** cuya fórmula mínima es $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$. Cuando **A** se trata con 1) NaH , 2) benzaldehído y 3) $\text{HCl}_{(\text{dil})}$ se produce **B** con formulación $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$. Proponga estructuras para **A** y **B**.

Resolución:

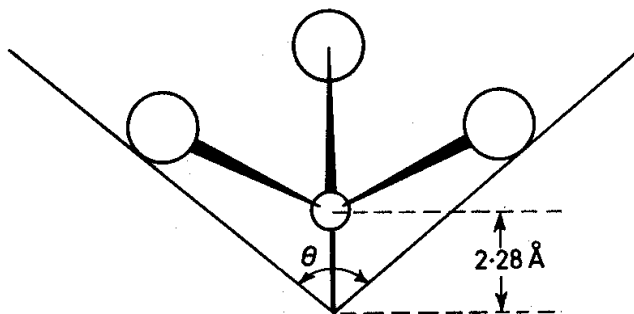


Propiedades donadoras de fosfinas:



Dependiendo de los sustituyentes en la fosfina se modifican en forma importante las propiedades ácido-base e inclusive pueden ser aceptoras de densidad electrónica. Los casos de PR₃, donde R es un grupo alquilo son exclusivamente donadoras σ ; si es fenilo, entonces son donadoras σ , aceptor π ; y si el grupo R es F o Cl, entonces son pobres donadores σ y buenas aceptoras π .

Las fosfinas son ligantes neutros, de estructura piramidal. Si el grupo R es voluminoso el “paraguas” o cono se abre, si son pequeños se van cerrando. Esto se conoce como ángulo de cono o ángulo de Tolman (θ) (ver figura). θ es mayor para grupos voluminosos y menor para grupos más pequeños.



Algunos valores de ángulo de cono al cambiar el grupo R, son los siguientes: R= H, 87°; F, 101°; OMe, 107°; Me, 118°; OPh 130°; Ph, 145°; ⁱPr, 160°; ^tBu, 182°

En RMN de ³¹P mientras más básica es la fosfina la señal correspondiente aparece a mayor campo o números mas negativos; los valores oscilan entre 140 a -140 ppm.

En el grupo 15 la basicidad aumenta de abajo hacia arriba, conforme descendemos aumenta la carga nuclear efectiva, por tanto, los electrones de valencia están más atraídos hacia el núcleo (efecto del par inerte).

Compuestos organometálicos de los elementos del bloque d.

XI. Regla de los 18 electrones

Esta es una regla que ayuda a decidir si una estructura será o no estable. En los metales de transición los orbitales de valencia son: $(n-1)d$, ns y np , por lo que se necesitan 18 electrones para llenarlos y de ahí que sean tan estables los complejos que poseen sus capas llenas.

Básicamente pueden utilizarse dos modelos para contar electrones: el iónico y el covalente. Con ambos métodos se obtiene el mismo resultado, la diferencia está en la manera en como se considera la procedencia de los electrones, si del metal o del ligante. Por ello, de acuerdo al modelo que se utilice los ligantes aportarán un determinado número de electrones al metal como se muestra en la siguiente tabla:

Ligantes comunes y su cuenta de electrones

Ligante	Tipo	Modelo covalente	Modelo iónico
Me, Cl, Ph, η^1 -alilo, NO (angular) ^a	X	1e	2e
Donadores de pares libres: CO, NH ₃	L	2e	2e
π -donadores	L	2e	2e
σ -donadores	L	2e	2e
η^3 -alilo, η^3 -acetato	LX	3e	4e
NO (lineal) ^a	LX	3e	2e
η^4 -butadieno	L ₂ ^b	4e	4e
η^5 -Cp	L ₂ X	5e	6e
η^6 -benceno	L ₃	6e	6e

^a NO lineal se considera como NO⁺ en el modelo iónico

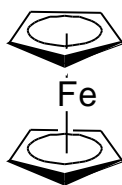
^b La estructura LX₂, que en ocasiones se adopta, da la misma cuenta de electrones

Donde L es un ligante neutro y X es -en el modelo iónico- un anión, mientras que en el covalente es un radical.

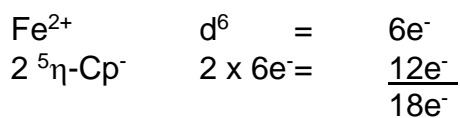
Note que la hapticidad (η) se refiere al número de átomos del ligante unidos al metal, normalmente denota los carbonos de un determinado ligante involucrados en dicha unión.

Ejercicios.

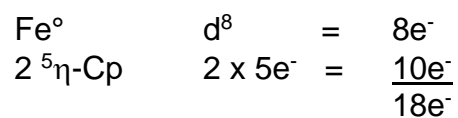
a) Ferroceno



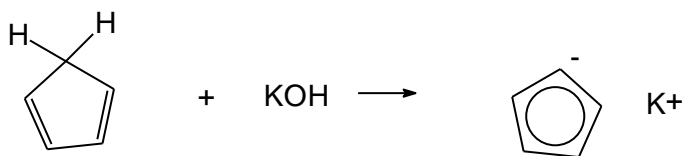
Modelo iónico



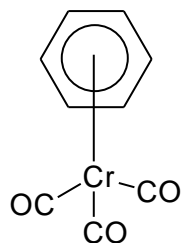
Modelo covalente



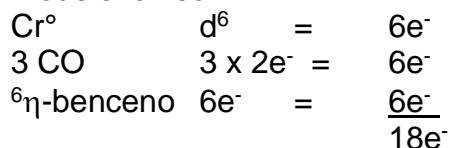
Note que: en el modelo iónico considera implícitamente una transformación del tipo:



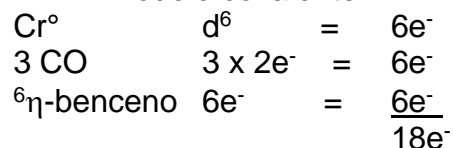
b) Caso de un areno



Modelo iónico

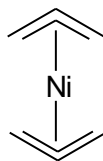


Modelo covalente

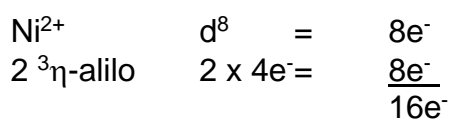


Note que: en este caso se tienen únicamente ligantes neutros, por lo que sin importar el modelo utilizado aportan la misma cantidad de electrones.

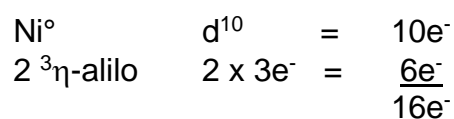
c) Caso de grupos alilos



Modelo iónico

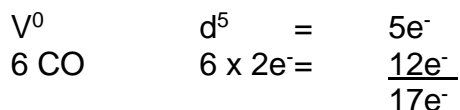


Modelo covalente

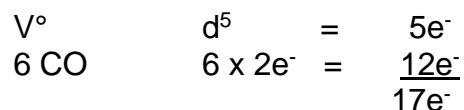


d) Un caso con grupos carbonilo $\text{V}(\text{CO})_6$

Modelo iónico



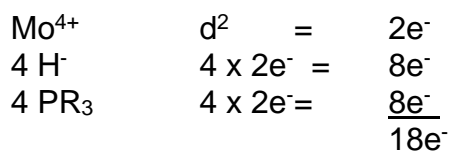
Modelo covalente



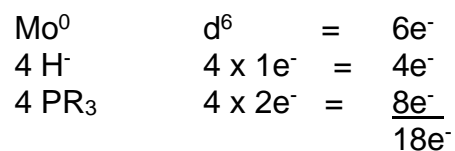
e) Un caso con grupos hidruro: $\text{MoH}_4(\text{PR}_3)_4$

Si fueran H^- o hidruros clásicos:

Modelo iónico

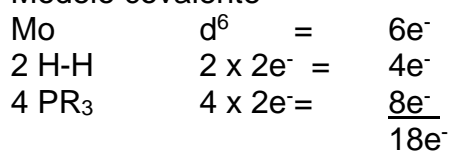


Modelo covalente

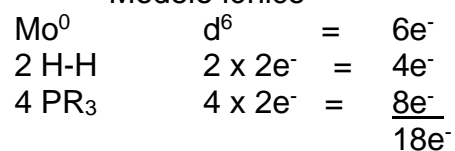


Si fueran hidruros no clásicos:

Modelo covalente



Modelo iónico



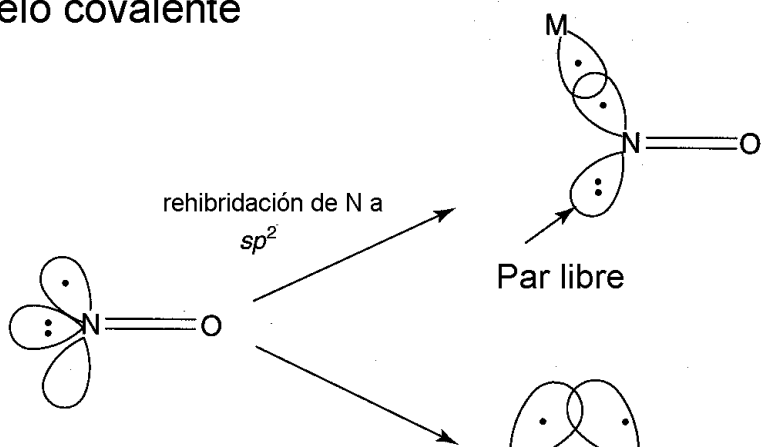
En infrarrojo los hidruros terminales clásicos se observan alrededor de 2000-2200 cm^{-1} , los que forman puentes a más baja energía.

El caso de CO puente aporta $1e^-$ a cada metal.

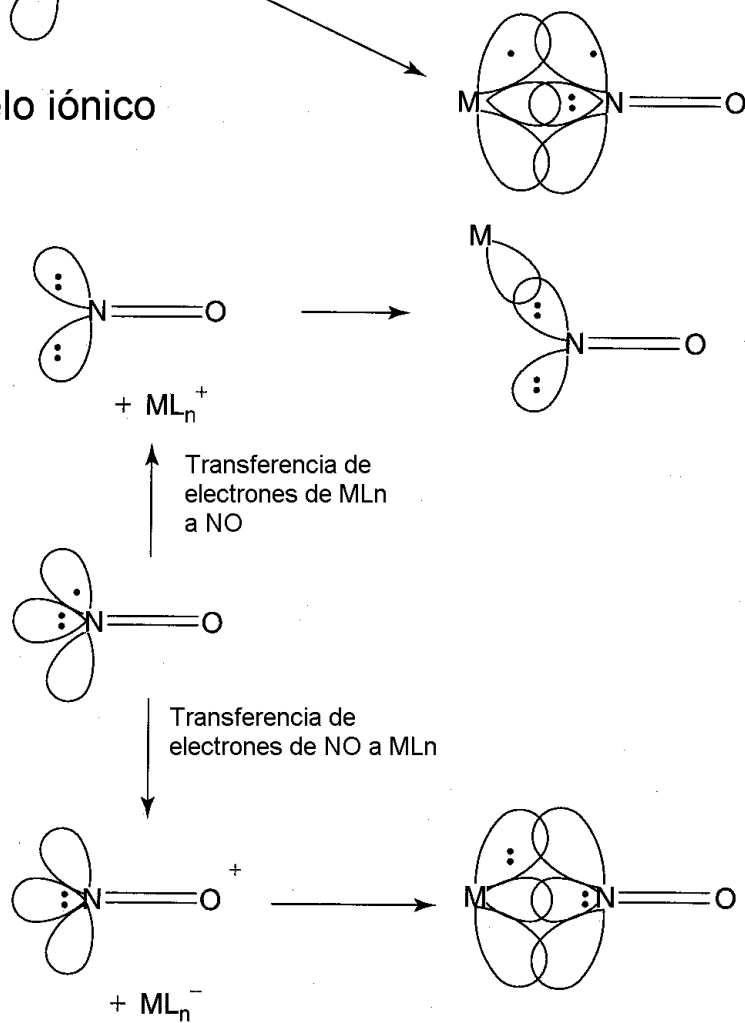
Los casos de halógeno puente aporte $4e^-$ en el modelo iónico y $3e^-$ en el covalente.

El caso de NO de acuerdo al modelo es el siguiente:

Modelo covalente

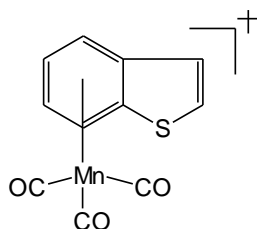


Modelo iónico



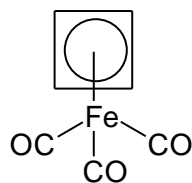
Experimentalmente, pueden diferenciarse estos casos tanto por infrarrojo de acuerdo a los distintos modos vibracionales y por difracción Rayos X.

f) En el conteo de electrones por modelo iónico, si se tiene un compuesto cargado, la carga ya esta considerada en el estado de oxidación del metal, mientras que en el covalente se debe incluir por separado en las cuentas. En concreto, si el complejo es negativo se añaden electrones mientras que si es positivo se quitan electrones. Por ejemplo:



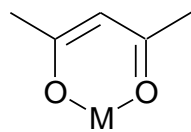
Modelo covalente				Modelo iónico			
Mn ⁰	d ⁷	=	7e ⁻	Mn ⁺	d ⁶	=	6e ⁻
3 CO	3 x 2e ⁻	=	6e ⁻	3 CO	3 x 2e ⁻	=	6e ⁻
⁶ η-BT	6e ⁻	=	6e ⁻	⁶ η-BT	6e ⁻	=	<u>6e⁻</u>
1 carga +	- 1e ⁻	=	<u>-1e⁻</u>				18e ⁻
			18e ⁻				

g) El ciclobutadienilo es neutro en el covalente, aporta 4e, mientras que en el iónico es 1- y aporta 5e.



Modelo covalente				Modelo iónico			
Fe ⁰	d ⁸	=	8e ⁻	Fe ⁺	d ⁷	=	7e ⁻
3 CO	3 x 2e ⁻	=	6e ⁻	3 CO	3 x 2e ⁻	=	6e ⁻
⁴ η-C ₄ H ₄	4e ⁻	=	<u>4e⁻</u>	⁵ η-C ₄ H ₄	5e ⁻	=	<u>5e⁻</u>
			18e ⁻				18e ⁻

El ligante:



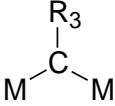
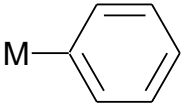
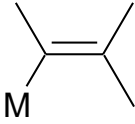
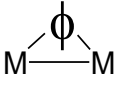
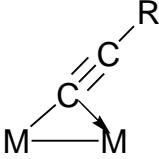
es de 3e en el modelo covalente y de 4e en el iónico.



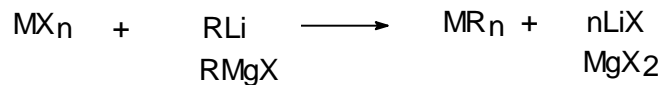
Problema. Se recomienda resolver todos los ejercicios del capítulo dos del libro de Crabtree, R.

XII. Compuestos con enlace M-C (donador σ)

Dentro de los ligantes que donan σ se encuentran:

Hibridación	Ligante
sp^3	$M-CR_3$ 
sp^2	$M-\text{C}_6\text{H}_5$  $M=CR_2$  
sp	$M\equiv C-R$ $M=C=CR_2$ $M-C\equiv C-$ 

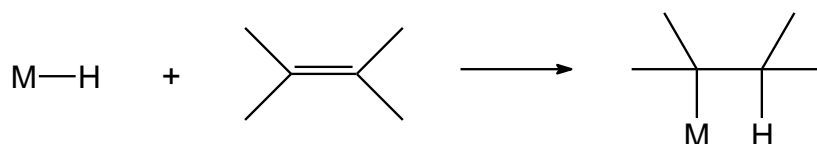
Síntesis.



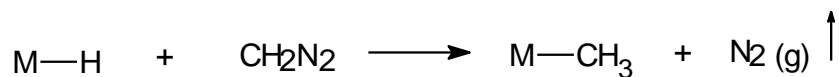
1. Metátesis

En esta reacción el mecanismo es concertado.

2. Hidrometalación (inserción de alquenos). Adición 1,2.

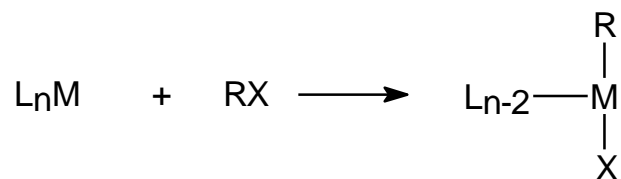


3. Inserción de carbenos.



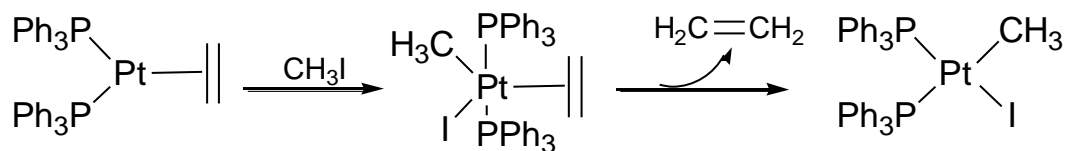
El desprendimiento de gas dirige la reacción.

4. Adición oxidativa.

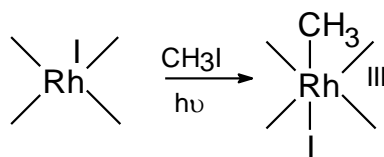


Una adición oxidativa involucra un aumento del estado de oxidación y del número de coordinación, normalmente –pero no necesariamente- en dos unidades.

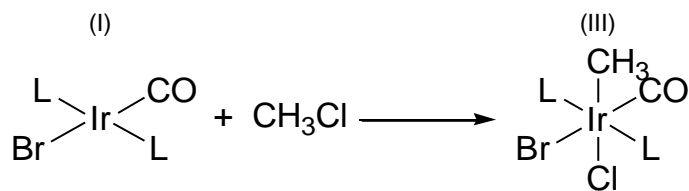
Los metales que sufren este tipo de reacciones se encuentran en bajos estados de oxidación. Generalmente los ligantes (L) suelen ser fosfinas, carbonilos, etc. Por ejemplo:



En algunos casos las reacciones de adición oxidativa pueden ser promovidas con el uso de métodos fotoquímicos:

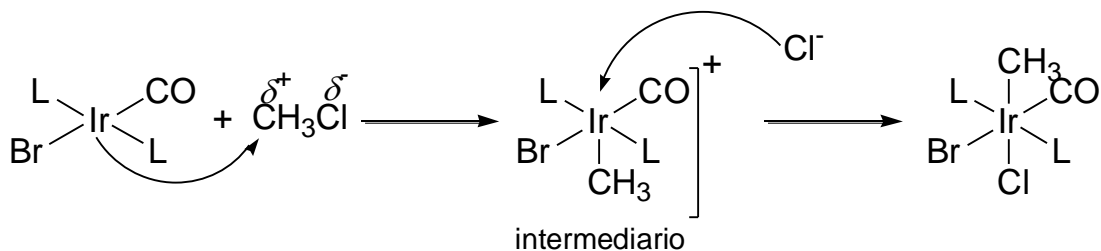


Cuando el número de coordinación es bajo no suelen perderse ligantes. Por ejemplo:



Mecánicamente esta reacción puede proceder vía:

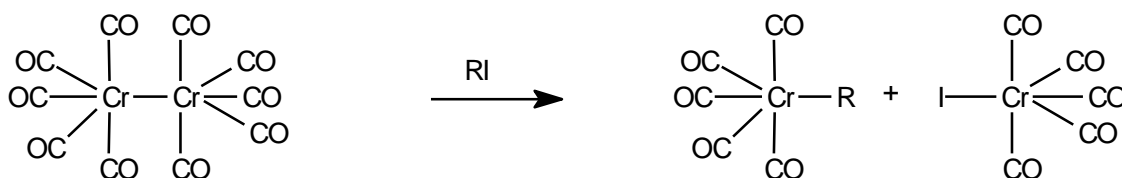
- Radicales libres: Se pueden generar las especies $\text{CH}_3\bullet$ y $\bullet\text{Cl}$ fotoquímicamente.
- Iónico. El Ir(I) es un d^8 , es un centro rico en densidad electrónica y por lo tanto actúa como nucleófilo.



La mayoría de los metales en bajos estados de oxidación (<1) se consideran centros ricos en densidad electrónica y se comportan como nucleófilos.

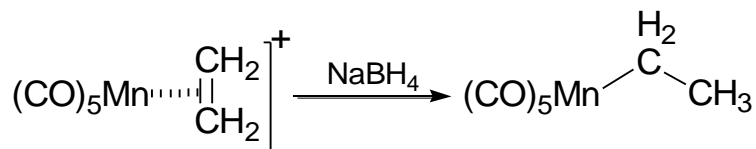
Si en vez de metilo se tiene un grupo R voluminoso, el ataque nucleofílico se dificulta, haciendo que la cinética de la reacción sea lenta.

Un ligante (L) con fuerte capacidad donadora de densidad electrónica hacia el metal, genera que el metal pueda reaccionar más rápidamente con el carbono o grupo R deficiente en δe^- . Se pueden modificar los sustituyentes L para provocar que la reacción sea más rápida o más lenta y poder hacer estudios cinéticos y proponer mecanismos. Dichos ligantes tienen también una influencia sobre la estereoquímica de los productos que se forman o sobre las reacciones en las que participen.

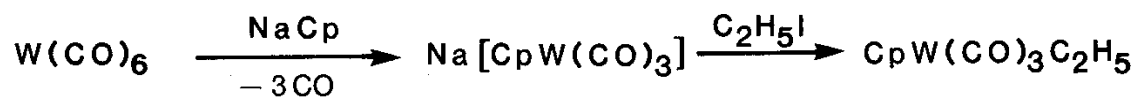


Un ejemplo de adición oxidativa no simétrica es:

5. Adición 1,2 : Hidrometalación

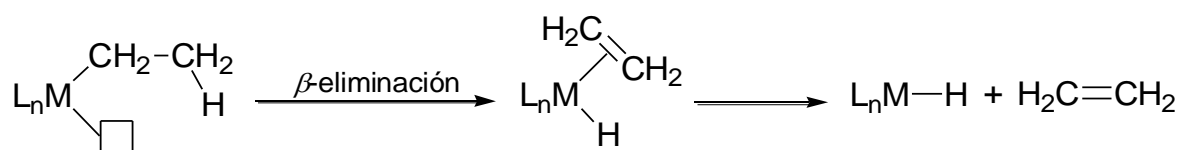


6. Alquilación-metalación.



Los alquilos organometálicos experimentan reacciones de:

- 1) β -eliminación. Este tipo de reacción se presenta más fácilmente o más frecuentemente en los metales de transición que en elementos de los bloques s ó p.

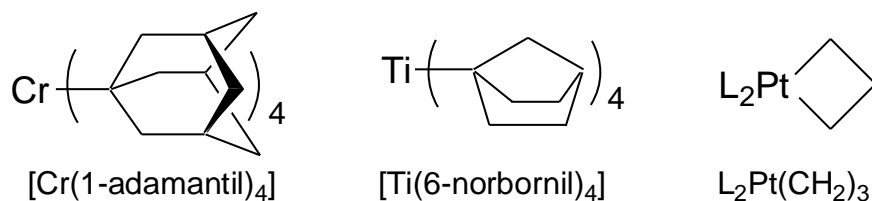


Para que pueda darse es necesario que:

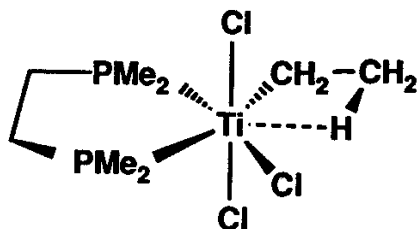
- 1.1) El metal tenga un sitio vacante *syn*-coplanar al ligante que se va a eliminar.
- 1.2) El metal posea un orbital semilleno o vacío.
- 1.3) El carbono β del ligante tenga H como sustituyente.

A continuación se muestran compuestos con uno o más ligantes alquilo estables en los que:

- a) No se tienen hidrógenos β . Por ejemplo: WMe_6 , $\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6$ y $\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$, entre otros.
- b) La unidad M-C-C-H no se encuentra *syn*-coplanar. Por ejemplo:



- c) Los ligantes están fuertemente unidos y por tanto no pueden dissociarse para generar un sitio vacante. Por ej: $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{CH}_3$
- d) En algunos casos, el proceso de β -eliminación es inhibido en el paso inicial de la interacción M-H, lo cual se conoce como enlace agóstico. Por ejemplo:



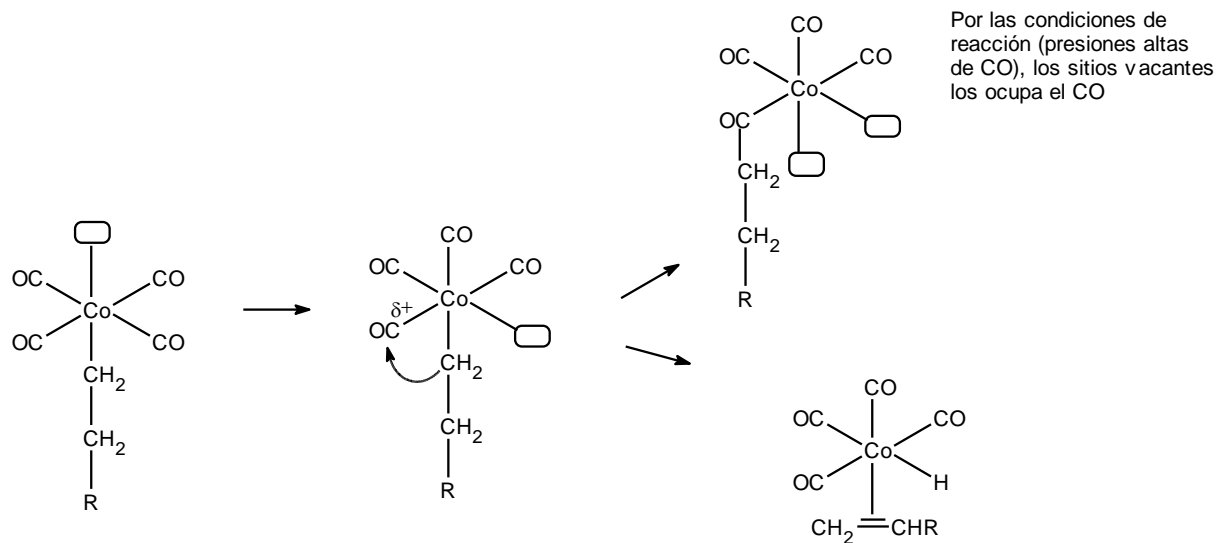
En este tipo de enlace, el ligante interacciona con el metal, sin haber ruptura C-H. Un criterio comúnmente utilizado para decir si existe, o no, es el de Radios de Van der Waals, si la suma de los radios es mayor que la de los radios de Van der Waals entonces no hay interacción.

- e) En aquellos casos en los que los hidrógenos β no pueden acercarse al metal, como resultado de la geometría o de impedimento estérico. Por ejemplo:
 $\text{PtH}(\text{C}\equiv\text{CH})\text{L}_2$.
- 7) Inserción migratoria.

Esta reacción normalmente compite con la explicada anteriormente y se favorecerá una u otra de acuerdo a las características del metal, ligantes auxiliares, entre otros. En ésta, se tiene un grupo alquilo que migra, atacando a un carbonilo metálico. Los metales de transición mas pesados y que forman un enlace M-C más fuerte realizan esta transformación más lentamente. Los elementos mas pesados, por ejemplo de la tercera serie de transición, presentan

una mayor carga nuclear efectiva y en consecuencia un mejor traslape del enlace

M-C. Un ejemplo de este tipo de reacciones es el siguiente:



En general, el desplazamiento químico en el que se ubican los hidruros de los metales de transición, particularmente de los mas pesados ocurre a alto campo. Sin embargo los hidruros en altos estados de oxidación de metales del lado izquierdo de la tabla pueden tener desplazamientos positivos en RMN ^1H .

XIII. Donador σ / aceptor π

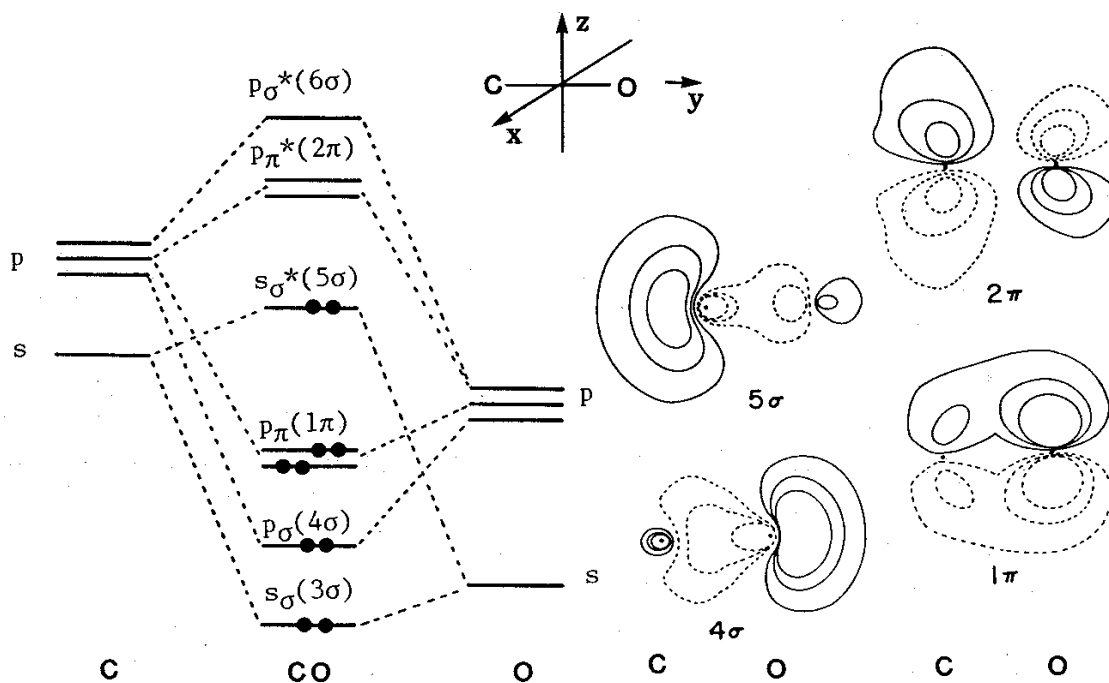
Una característica común en este tipo de enlaces es que se tiene un efecto sinérgico, ya que el ligante dona densidad electrónica al metal vía σ ; mientras que el metal le da al ligante vía π .

Los casos más conocidos de éste tipo de unión son los siguientes:

- A) Los carbonilos, M-CO.
- B) Los carbenos.

A. Carbonilos

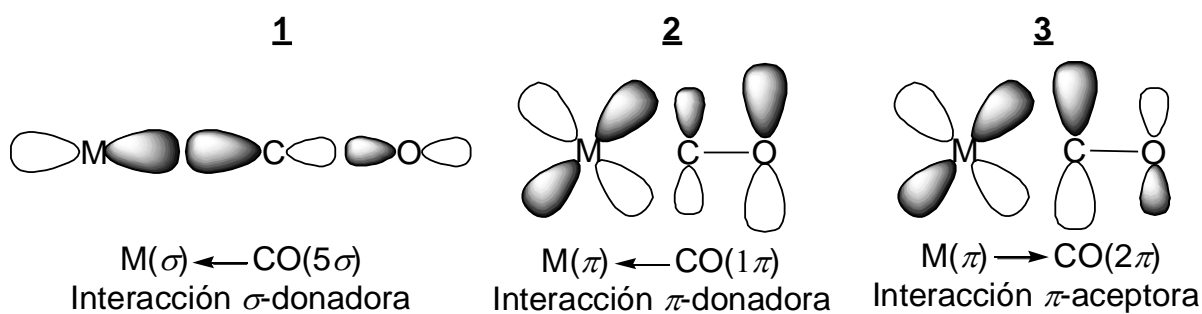
Las características de donador se deben al HOMO las de aceptor al LUMO:



El HOMO es más parecido a los orbitales atómicos del C, por lo que al unirse al metal lo hará por el átomo de C. Recuerde que el orden de enlace se define como:

$$\frac{\# \text{electrones de enlace} - \# \text{electrones de antienlace}}{2}$$

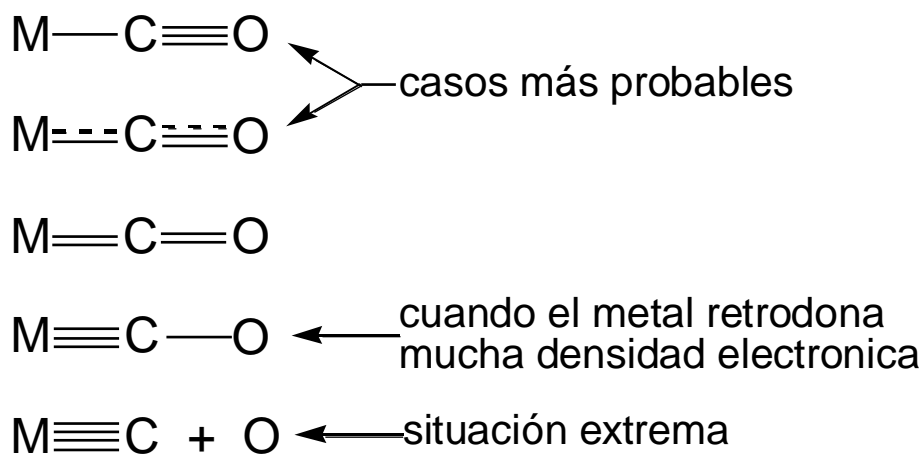
Puesto que se unen a través de un orbital de antienlace el orden de enlace C-O aumenta. La energía del enlace M-C (enlace sencillo) es relativamente pequeña, por lo que el enlace es débil. El enlace se fortalece en buena medida por la retrodonación del metal al carbono, ilustrada en (3):



Es importante notar que:

- los orbitales d son *gerade* (simétricos ante la inversión).
- El orbital d del metal se combina con la combinación π antienlazante C-O, para formar un enlace π M-C de enlace.
- Puesto que los electrones que dona el metal al CO se colocan en un orbital de antienlace, entonces el orden de enlace CO disminuye. Es decir, que mientras el enlace M-C se fortalece, el enlace C-O disminuye.

De acuerdo a la magnitud de la retrodonación se tendrán los siguientes casos hipotéticos:



Lo anterior se puede monitorear por infrarrojo o por resonancia magnética nuclear.

$$v_{\text{CO libre}} = 2200 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_{\text{CO en M-CO}} = 2120 - 1850 \text{ cm}^{-1}$$

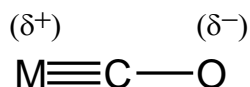
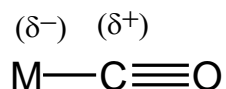
↑
retrodonación escasa,
el enlace CO tiene más
carácter de triple enlace.

↙
mucho retrodonación,
el enlace CO tiene prácticamente
carácter de doble enlace.

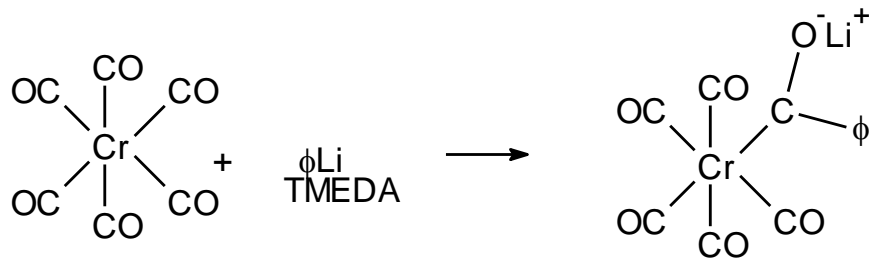
Si L es un ligante donador de densidad electrónica, aunque M no tenga mucha δ electrónica, el ligante le ayudará a retrodonar. Si el metal es rico en δ electrónica y el ligante también dona, entonces hay una muy alta retrodonación. Si L es electroatractor y M es pobre en densidad electrónica, entonces el enlace M-CO puede dejar de existir o ser extremadamente lábil.

Es importante recordar que el CO es un pobre donador σ y un gran aceptor π . Por ejemplo, el $\text{Mo}(\text{CO})_6$ es un caso de L electroattractores y M con mediana densidad electrónica.

Como es de esperar, para los diferentes casos, las cargas parciales están localizadas en distintos átomos.

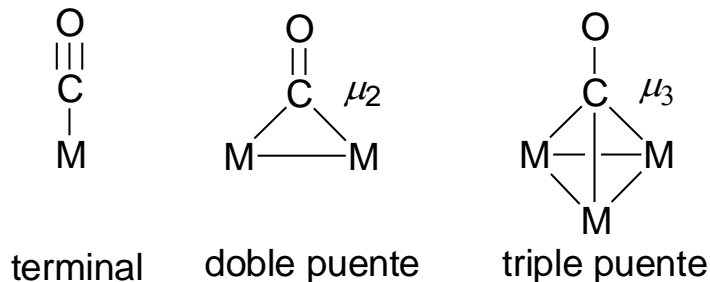


En el primer caso se tiene una escasa retrodonación y en el segundo una muy fuerte retrodonación, lo que tiene como consecuencia que en el primer caso el carbono sea susceptible de ataques nucleofílicos y en el segundo no, por ejemplo:



Este caso es de un metal con poca retrodonación y L atractores, con ataque nucleofílico al carbono.

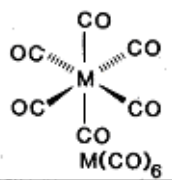
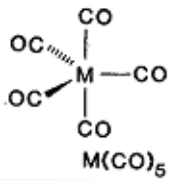
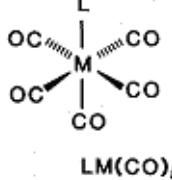
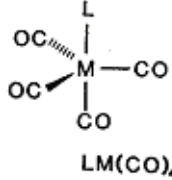
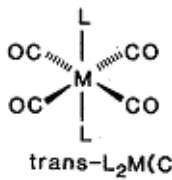
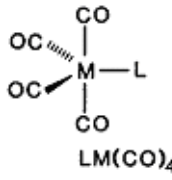
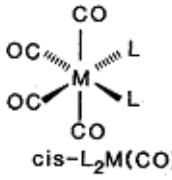
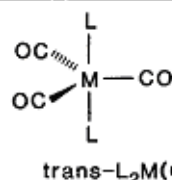
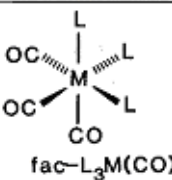
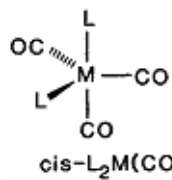
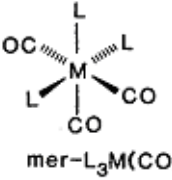
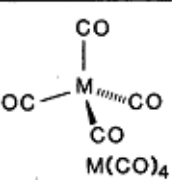
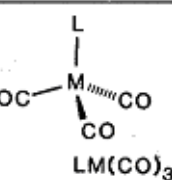
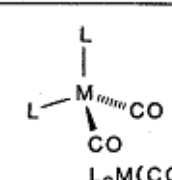
Los carbonilos también pueden coordinarse a uno o más centros metálicos:



Estos modos de coordinación pueden distinguirse entre sí, con relativa facilidad, por medio de infrarrojo, ya que las bandas del carbonilo doble puente se observan entre 1850 y 1750 cm^{-1} ; mientras que las del triple puente aparecen entre 1730-1620 cm^{-1} .

Experimentalmente, es recomendable que para hacer análisis espectroscópico de este tipo de carbonilos se use una disolución de la muestra en disolventes poco polares, como hexano. Para comparar un compuesto carbonílico con otro, para establecer diversas tendencias, es necesario hacerlo bajo las mismas condiciones tales como disolvente, estado de agregación, etc.

El número de bandas está relacionado con la simetría local de la molécula o de la celda cristalina.

Complejo	Número y modos de las bandas activas en IR ν_{CO}	Grupo puntual	Complejo	Número y modos de las bandas activas en IR ν_{CO}	Grupo puntual
	1 T_{1u}	O_h		2 $A_2'' + E'$	D_{3h}
	3 $2A_1 + E$	C_{4v}		3 $2A_1 + E$	C_{3v}
	1 E_u	D_{4h}		4 $2A_1 + B_1 + B_2$	C_{2v}
	4 $2A_1 + B_1 + B_2$	C_{2v}		1 E'	D_{3h}
	2 $A_1 + E$	C_{3v}		3 $2A' + A''$	C_s
	3 $2A_1 + B_2$	C_{2v}		1 T_2	T_d
	2 $A_1 + E$	C_{3v}		2 $A_1 + B_1$	C_{2v}

Mientras más pesado es el metal que forma el compuesto carbonílico las especies monoméricas son menos comunes.

Para los metales con configuración d^{10} no existen o no son estables los carbonilos correspondientes. Por ejemplo, con $Cu(0)$ no se ha reportado ningún carbonilo estable a temperatura ambiente, pero se han detectado en matrices a bajas temperaturas. Por lo tanto, para metales con la capa de valencia totalmente llena o vacía es muy difícil obtenerlos.

Ejemplos de carbonilos comunes:

Configuración	Compuesto	Color	Punto de fusión
d^5	$V(CO)_6$	verde olivo (casi negro)	70 (d)
d^6	$Cr(CO)_6$	blanco	130(d)
d^8	$Os(CO)_5$	incolore	-15

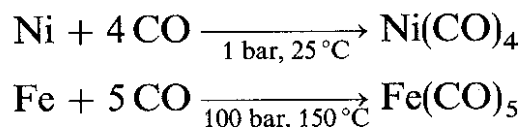
Prácticamente todos los carbonilos metálicos son tóxicos; generalmente la toxicidad esta asociada a su volatilidad.

En general los compuestos $M(CO)_6$ descomponen térmicamente de acuerdo a la siguiente reacción:



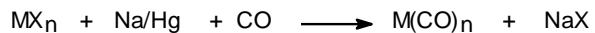
Síntesis:

1) De manera directa, a partir del metal y monóxido de carbono:



Esta síntesis sólo se aplica para Ni y Fe.

2) Carbonilación reductiva.



La formación de esta sal favorece desde el punto de vista termodinámico la reacción.

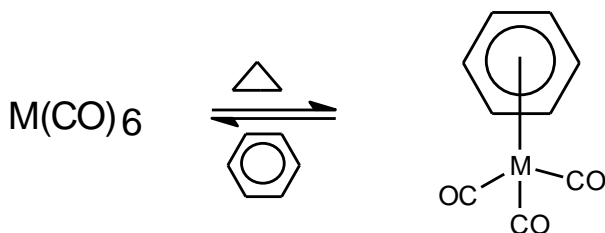
Este método sintético se usa para muchos elementos del bloque de transición.

Se conocen complejos carbonílicos neutros, catiónicos o aniónicos. En el caso de carbonilos iónicos, los más comunes son los aniónicos, porque al estar el metal en bajo estado de oxidación y ser rico en densidad electrónica, presenta mayor retrodonación, con lo que se estabiliza el enlace M-C. Los carbonilos metálicos de la segunda y tercera serie del bloque transicional tienden a autoasociarse con mayor facilidad, formando cúmulos metálicos.

Los complejos carbonílicos pueden utilizarse para una buena cantidad de transformaciones de interés, algunas de ellas son las siguientes:

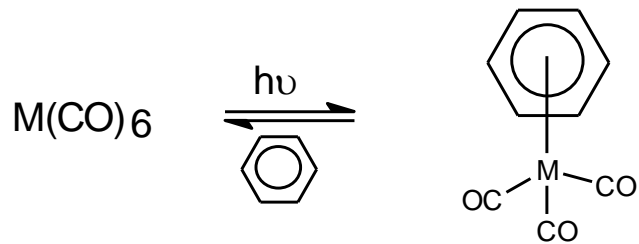
1) Complejos tipo areno:

a) Por una ruta térmica:



Nótese que introducir el segundo fenilo es sumamente difícil, ya que el primero dona densidad electrónica, por lo que el enlace M-C de los carbonilos se fortalece.

b) Por una ruta fotoquímica:

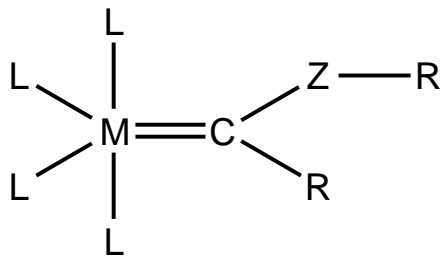


B. Carbenos

Se clasifican en dos tipos principales:

1. Carbenos de Fisher

Son aquellos que contienen un heteroátomo (O, N y S) unido al carbono carbénico, con un metal en bajo estado de oxidación y ligantes neutros:

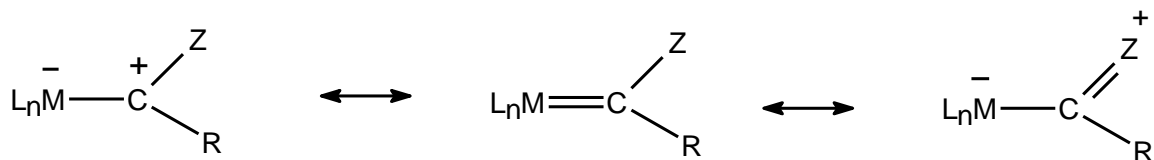


Z=O,N,S

L= ligantes neutros

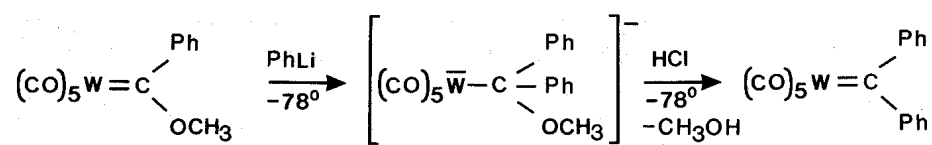
M = metal en bajo estado de oxidación
(típicamente es cero)

Como consecuencia de la deslocalización de electrones en estos complejos, se tendrán las siguientes formas o estructuras resonantes:



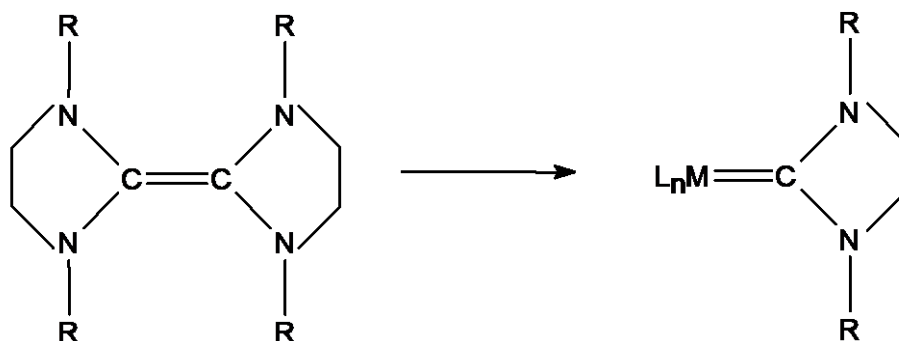
En la primera forma resonante, se puede observar que el carbono carbénico puede ser susceptible a ataques nucleofílicos, siendo el primer caso el más común (aunque esto depende de los ligantes y de la electronegatividad de Z). En la segunda estructura, la distancia del enlace M-C es más pequeña que la del enlace sencillo M-C; mientras que en la tercera la distancia C-Z es más pequeña que la del enlace sencillo C-Z.

Una reacción típica es:

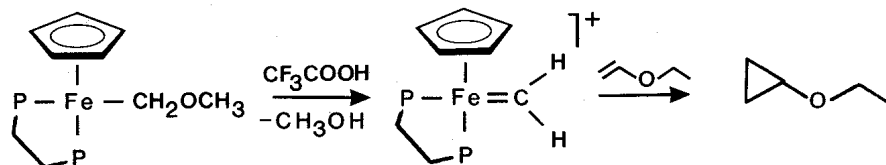


Cuando L es electroattractor el C⁺ se hace más electrofílico, mientras que cuando L dona densidad electrónica el C tendrá más densidad electrónica; por lo que el primero será más fácilmente atacado por un nucleófilo.

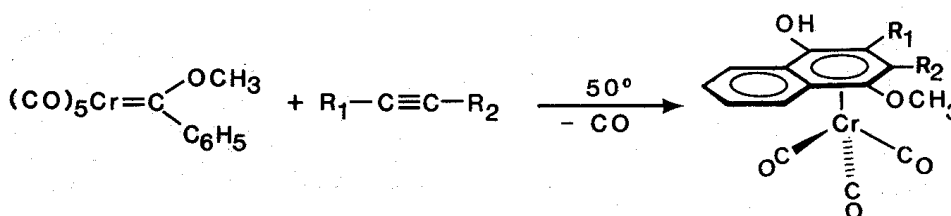
Una fuente de carbenos y a su vez, un método sintético diferente de carbenos, es a través de olefinas ricas en electrones:



Los complejos carbénicos son fuentes pobres de carbenos libres, pero en casos específicos pueden transferir el fragmento carbénico. Por ejemplo:



Un uso importante de este tipo de compuestos es en síntesis orgánica, por su reactividad con alquinos. Por ejemplo:

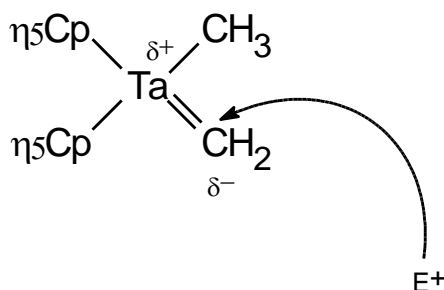


2. Carbenos de Schrock

Se caracterizan porque:

- Los sustituyentes del C carbénico son C ó H (no tiene heteroátomos).
- Los ligantes auxiliares del metal no son neutros.
- El metal tiene alto estado de oxidación.

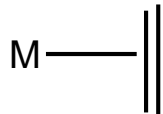
Por ejemplo:



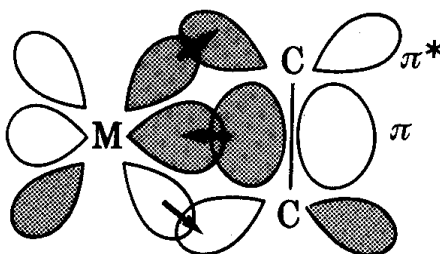
En este caso, como se muestra en el dibujo, el metal tiene una deficiencia de electrones, por lo que la polaridad del enlace $M=C$, en principio, es la opuesta a la de los carbenos tipo Fisher. Por esto, lo más común para los carbenos de Shrock es que sufran un ataque electrofílico sobre el carbono carbénico.

XIV. Donadores σ , π / aceptores π

Dentro de este tipo de ligantes se encuentran las olefinas.



Los orbitales involucrados en la unión metal-olefina son los siguientes:

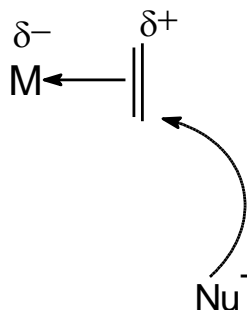


	Orbitales participantes	Orbital resultante
Donación σ de la nube π		
Donación π / Aceptación π		

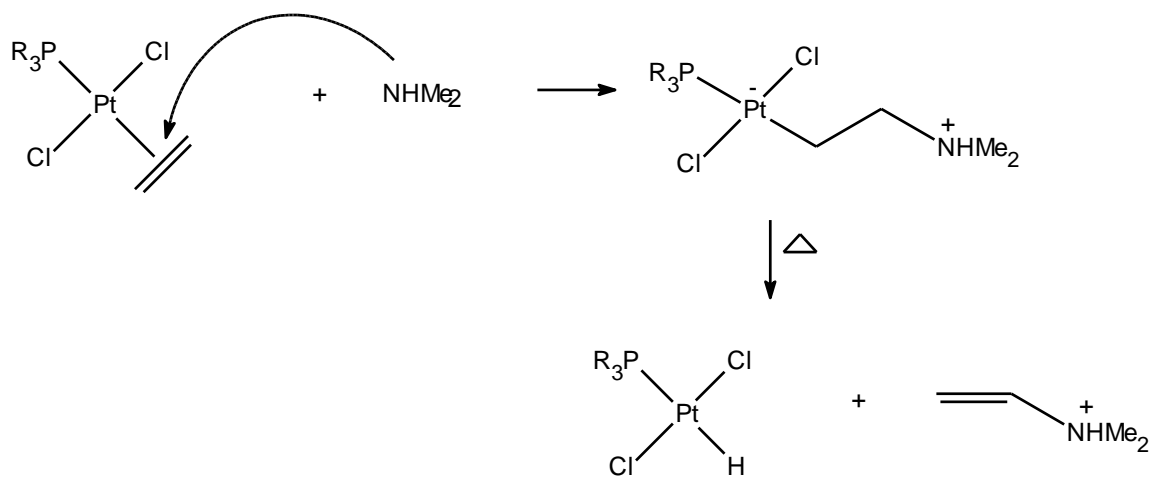
Mientras más retrodone el metal, el carácter de doble enlace C-C disminuye (ya que el enlace se está efectuando con orbitales de antienlace). Incluso cuando hay una gran retrodonación, se podría tener la formación de un metalaciclo:



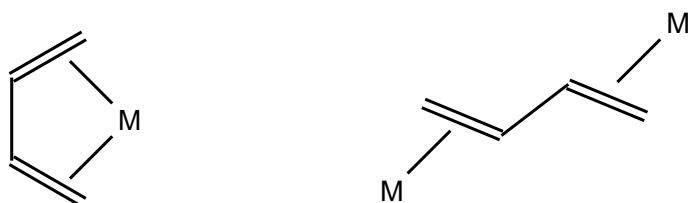
La coordinación de la olefina al centro metálico favorece la siguiente polarización:



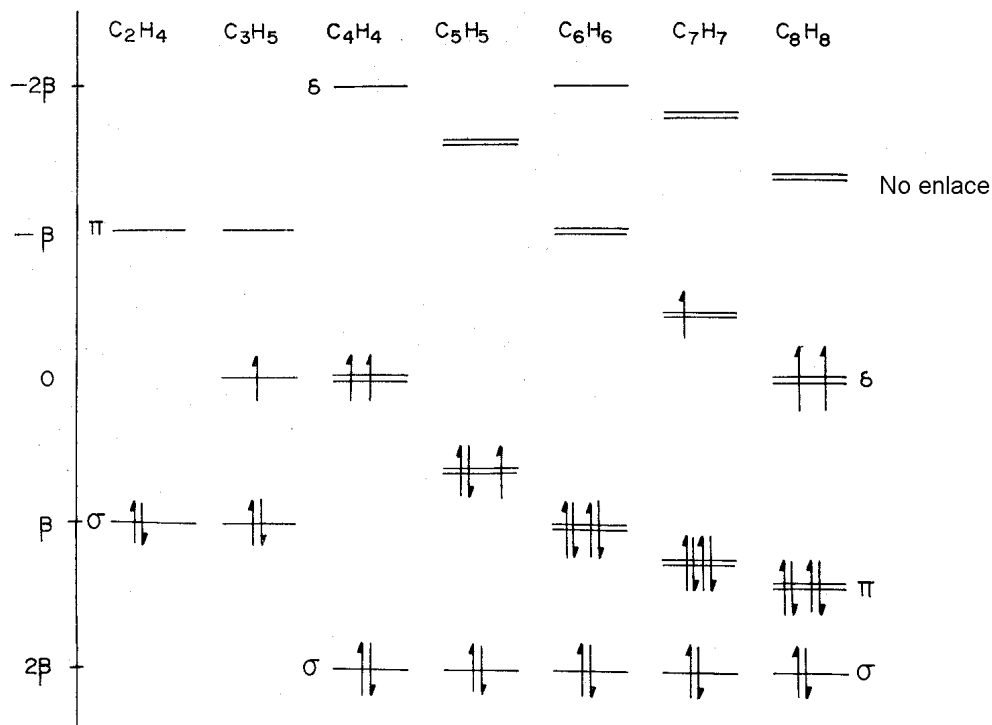
por lo que la olefina sería susceptible de ataques nucleofílicos. Por ejemplo:



Los fragmentos diénicos presentan una reactividad y formas de enlace similares a las olefinas simples:



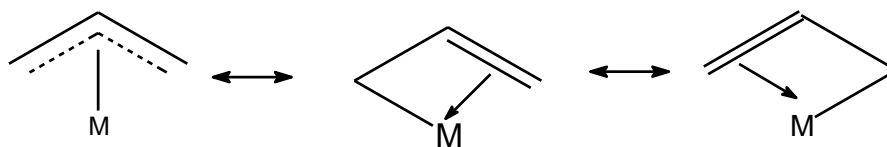
Orbitales frontera de ligantes donadores de la nube π :



En la figura anterior se puede observar que todos estos ligantes son capaces de donar la nube electrónica para formar un enlace σ y varios de ellos son aceptores π y otros donadores π .

ALILOS

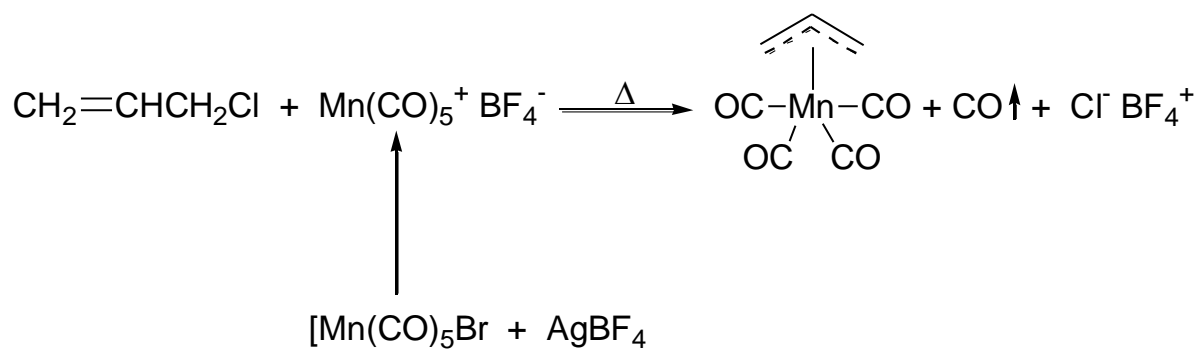
Las formas resonantes de estos compuestos son:



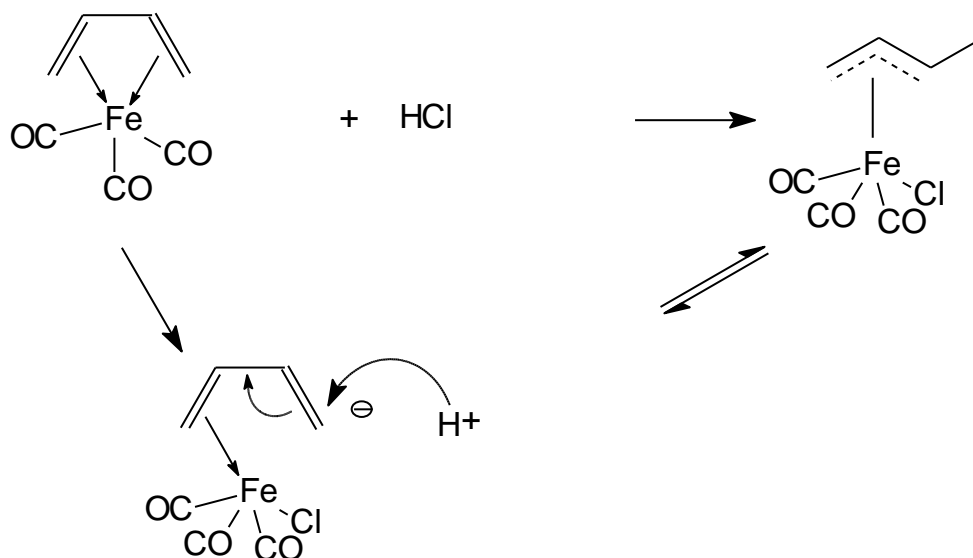
En el modelo iónico de conteo de electrones, este ligante dona 4 electrones y está cargado negativamente, mientras que en el covalente dona 3 electrones y es neutro.

Síntesis

1)

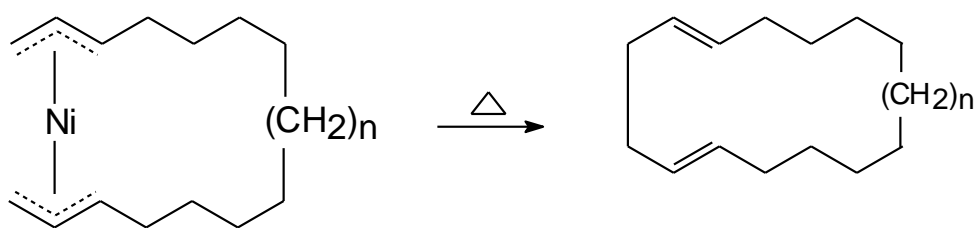
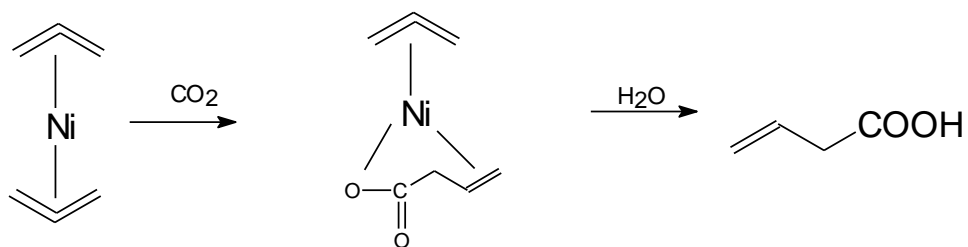


2)



Reactividad

Algunos ejemplos representativos son los siguientes:

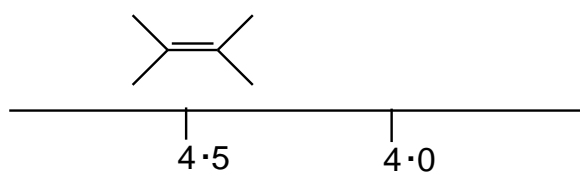


Detalles espectroscópicos de interés

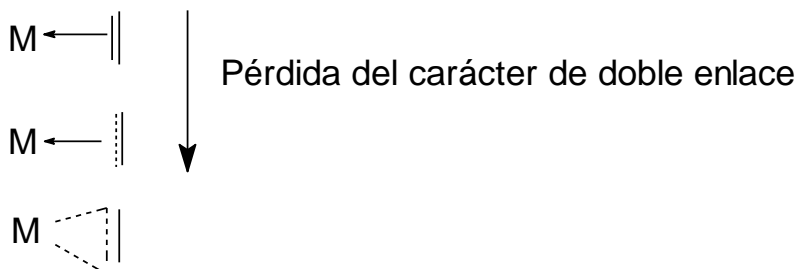
- La técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), es quizás la más adecuada para estudiar e identificar a los fragmentos orgánicos coordinados antes descritos.

RMN ^1H o ^{13}C

^1H



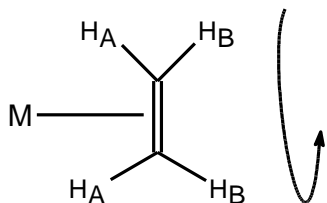
Al coordinarse al metal, conforme aumenta la retrodonación:



se pierde el carácter de doble enlace y las señales aparecen a más alto campo.

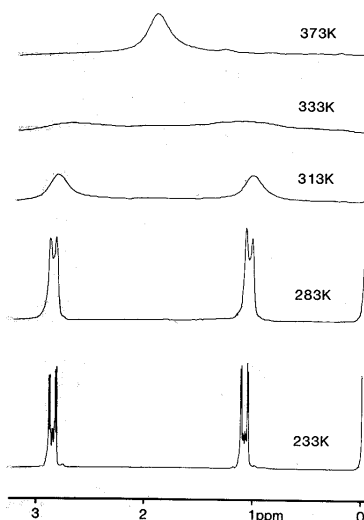
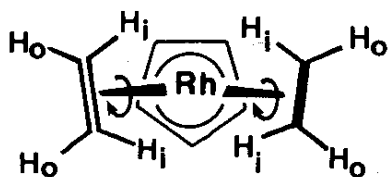
En estos casos, varía el número de señales con la temperatura (efecto fluxional). Por ejemplo:

a)



A 35°C se ve una sola señal porque el alqueno está girando y por ende todos los protones se hacen equivalentes. Conforme se disminuye la temperatura el giro va restringiéndose, por lo que los protones se hacen inequivalentes.

Un ejemplo más concreto es:



En un grupo, mientras el metal es más pesado el enlace C-M se hace más fuerte.



Ejercicio. Sugiera un método eficiente para la preparación de IrMe_3L_3 a partir de IrClL_3 , LiMe , MeCl .

Ejercicio. Poner la carga a los siguientes compuestos para que cumplan con la regla de los 18 electrones.

- a) $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{SiMe}_3)]^z$
- b) $[\eta^3\text{-(C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CNCH}_3)_5]^z$
- c) $[\eta^6\text{-(C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}]^z$

Ejercicio. De los siguientes compuestos decir:

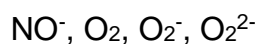
a) ¿Quién tiene el enlace CO más corto?



b) ¿Cuál tiene la ν_{CO} más alta?



c) ¿Quién es el mejor aceptor π ?



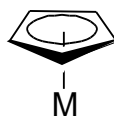
Ejercicio. Al calentarse $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ con NaH se produce el compuesto **A** de fórmula $\text{FeC}_7\text{H}_6\text{O}_2$ y un gas incoloro **B**. La molécula **A** reacciona rápidamente a temperatura ambiente para eliminar más gas incoloro **C** y forma un sólido **D** que tiene la fórmula empírica $\text{FeC}_7\text{H}_5\text{O}_2$. Este compuesto tiene dos bandas muy fuertes en infrarrojo, una cercana a 1850 cm^{-1} y la otra cerca de 2000 cm^{-1} . Al

interaccionar **D** con yodo se produce un sólido **E** de fórmula empírica $\text{FeC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{l}$. La reacción de **E** con ciclopentadienilo de sodio da un sólido **F** de fórmula $\text{FeC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Al calentar **F** se vuelve a desprender **B** para dar un sólido naranja **G** el cual sublima y tiene por fórmula $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$. Proponga estructuras de los compuestos **A** a **G**.

Ejercicio. La fotólisis del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}]$ en presencia de benceno y en pentano como disolvente da un producto con las siguientes características y la siguiente fórmula empírica RhC_8H_8 que tiene un enlace metal-metal y sigue la regla de los 18 electrones y en RMN ^1H se observan: 3 tipos de señales con intensidades relativas 5:2:1 y el pico más grande tiene desplazamiento químico similar a uno de los anillos presentes en la materia prima. Proponer una estructura.

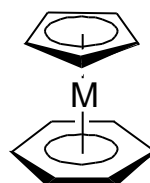
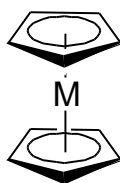
XV. Metallocenos

Sistemas de cinco carbonos, cíclicos, donadores de la nube π , cuyo característica principal es el fragmento:



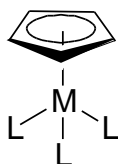
Puede haber:

1. *Sandwich* completo

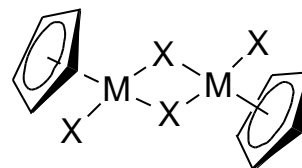


2. Medio *sandwich*

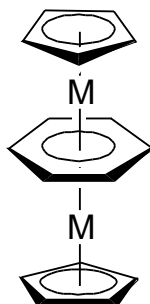
Metalloceno monometálico



tipo dimérico o con enlaces M-M
("compuesto de piano de cola")



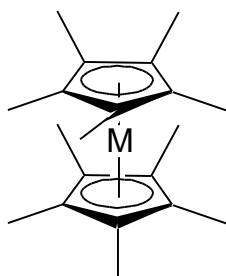
3. Compuestos de varias capas



4. ansa-metallocenos

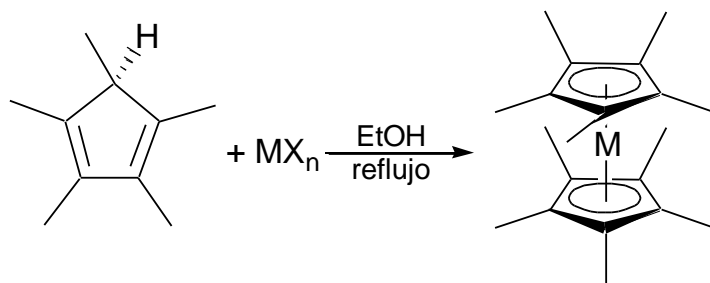


Metalocenos de Cp*

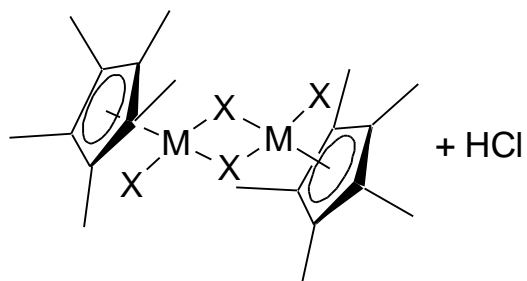


La interacción Cp* a metal es siempre más fuerte que el Cp. Los $-\text{CH}_3$ le confieren características de solubilidad y reactividad diferentes a Cp.

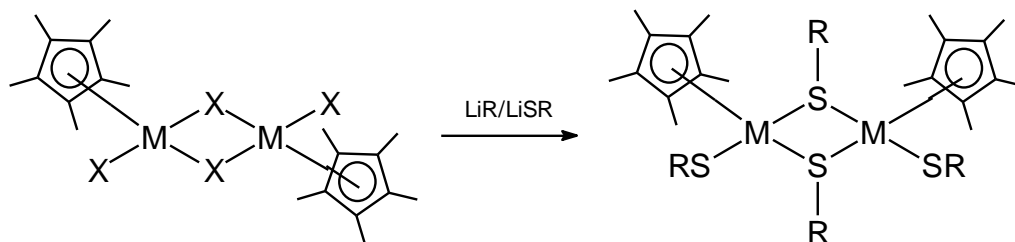
Formación de derivados con Cp*:



En el caso de Rh e Ir esta reacción produce los compuestos del tipo:

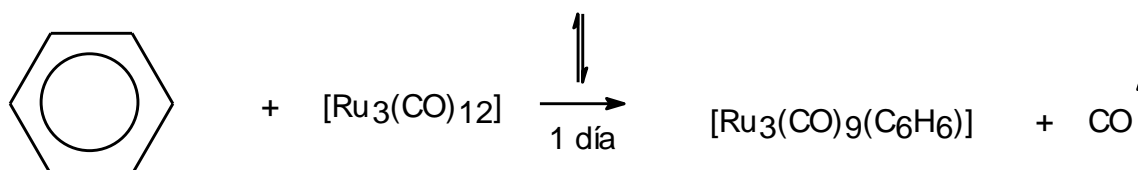
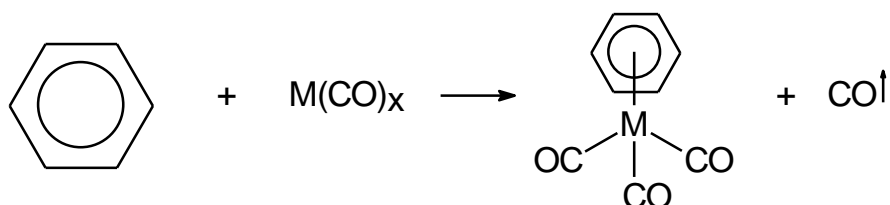


Estos compuestos son estables y son buenos catalizadores en reacciones de hidrogenación e hidroformilación. Los halogenuros pueden intercambiarse por reacciones de metátesis:

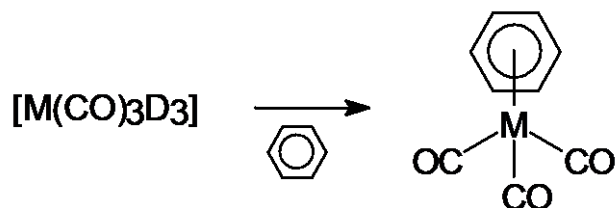


XVI. Arenos

Son compuestos que presentan la unión de un metal a la nube π de un anillo bencénico. Los métodos de síntesis mas comunes de estos compuestos se basan en el desplazamiento de ligantes neutros, tipo carbonilo (dirigida por desprendimiento del CO gas), por ejemplo:



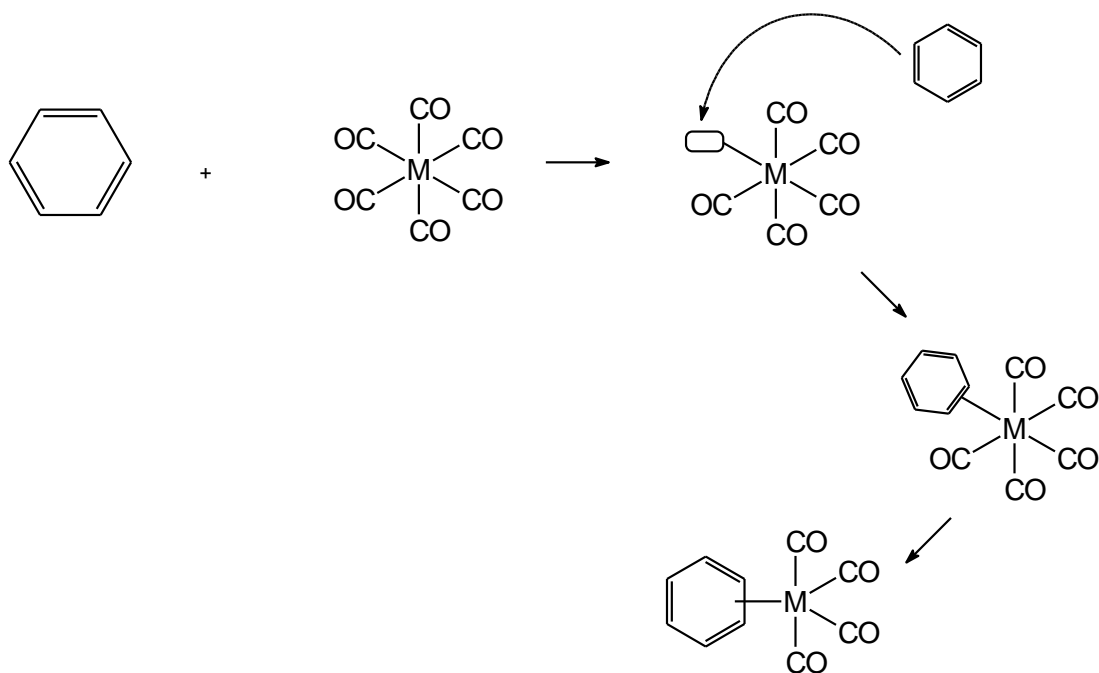
En ocasiones se usan carbonilos con ligantes mas lábiles:



D= disolvente (acetonitrilo)

La reacción de formación de un areno implica en el punto inicial (interacción incipiente) una disociación, a fin de permitir la formación de un hueco;

posteriormente se da la coordinación de una doble ligadura. Para un metal de transición del principio del bloque de transición esta reacción es muy rápida.



Reglas de Davies-Green-Mingos

Son reglas empíricas, con las cuales se puede predecir la reactividad hacia ataques nucleofílicos en polienos. En las cuales se establece lo siguiente:

1. Los nucleófilos atacan preferentemente a polienos con número impar de carbonos.
2. Los polienos abiertos serán más reactivos que los cerrados.
3. En el caso de polienos abiertos impares, el ataque se efectúa en el átomo de carbono terminal; en el caso de polienos abiertos pares, el ataque se efectúa en el carbono terminal sólo si L_nM^+ es un fragmento fuertemente sustractor de densidad electrónica.

