



# NOMENCLATURA E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Profa. Sílvia Dias

# BIBLIOGRAFIA

Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 8, pp. 1557-1585, 1999.

International Union of Pure and Applied Chemistry

Inorganic Chemistry Division Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry  
Nomenclature of Organometallic Compounds of the Transition Elements

(IUPAC Recommendations 1999)

Prepared for publication by: A. SALZER

Elschenbroich, C. H., Salzer, A.; "Organometallics. A Introduction", VCH, New York, 1992.

A nomenclatura de organometálicos usualmente combina a da Química Orgânica com a da Química de Coordenação.

Organometálicos são considerados serem produzidos através de reações de adição e o nome é composto ao redor do nome do átomo central.

Os nomes dos ligantes orgânicos são derivados de acordo com as regras da Química Orgânica com a terminação apropriada para indicar os diferentes modos de ligação.

Para designar os pontos de ligação dos ligantes em estruturas mais complicadas, as notações  $\eta$ -,  $\kappa$ - e  $\mu$ - são usadas.

# FÓRMULAS

O átomo central é listado primeiro, os ligantes aniônicos aparecem a seguir em ordem alfabética, seguido pelos ligantes neutros (ordem alfabética) e catiônicos por fim (ordem alfabética).

Toda a formula (com carga ou não) é representada entre colchetes.

Quando os ligantes são poliatômicos, suas formulas são representadas entre parênteses (abreviações de ligantes também são representadas entre parênteses).

# NOME

Os ligantes são listados em ordem alfabética, independente de suas cargas, antes do nome do átomo central. Prefixos numéricos indicando o número de ligantes não são considerados em determinar a ordem alfabética. Em espécies iônicas, os cátions são listados antes e então os ânions (inglês).

As proporções estequiométricas de entidades iônicas podem ser dadas pelo uso de prefixos numéricos em ambos os íons, quando necessário.

Alternativamente, a carga em uma entidade de coordenação pode ser indicada. A carga líquida é então escrita em numerais arábicos na linha, como o número precedendo o sinal da carga e entre parênteses. Este segue o nome do átomo central sem a intervenção de um espaço.

Todas as entidades de coordenação aniônicas levam a terminação ato, enquanto nenhuma distinção para a terminação catiônica ou neutral é usada.

O uso de parênteses em nomes de compostos de coordenação está descrito no *Red Book* I-2.2.3.2.

Ex.:

1.  $K_2[PdCl_4]$ : potassium tetrachloropalladate(2-) ou tetracloropaladato de potássio(2-) ou tetracloropaladato de dipotássio(2-)
2.  $[Co(en)_3]Cl_3$ : Tricloreto de tris(ethano-1,2-diamina)cobalto(3+)
3.  $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]$ : tetramincloronitro-N-cobalto
4.  $[IrClH_2(CO)\{P(CH_3)_3\}_2]$ : carbonilclorodihidridobis(trimetilfosfina)irídio
5.  $[CuCl_2\{OC(NH_2)_2\}_2]$ : diclorobis(uréia)cobre

# OBSERVAÇÕES

1) Compostos organometálicos com apenas ligações  $M - C$  são nomeados de acordo com a regra D-3 da IUPAC  $\Rightarrow$  ligantes nomeados em ordem alfabética seguido pelo nome do metal.

Ex.:  $(CH_3)_2(C_2H_5)_2Sn$  dietildimetil estanho

2) Grupos 14 (IV-A) e 15 (V-A)  $\Rightarrow$  podem ser considerados como derivados dos seus hidretos binários  $\Rightarrow$  terminação ANO, análogo aos alcanos.

Ex.:  $(CH_3)_3P$  trimetilfosfano ou trimetilfosfina

3) Complexos aniônicos  $\Rightarrow$  terminação ATO, juntamente com a carga do ânion ou o número de oxidação do átomo central metálico.

Ex.:  $Na[(C_2H_5)_3Sn]$  trietilestanato(1-) de sódio ou trietilestanato(II) de sódio.

$[(C_6H_{11})_3Sn]^+$  triciclohexilestanho(1+) ou triciclohexilestanho(IV)

4) Complexos envolvendo hidrocarbonetos insaturados  $\Rightarrow$  pelo menos 2 carbonos estão coordenados ao metal.

Ex.:  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ : tricloro(etileno)platinato(-1)

$Fe(C_5H_5)_2$ : di(ciclopentadienil)ferro

$Fe(CO)_3C_8H_8$ : tricarbonil(ciclooctatetraeno)ferro

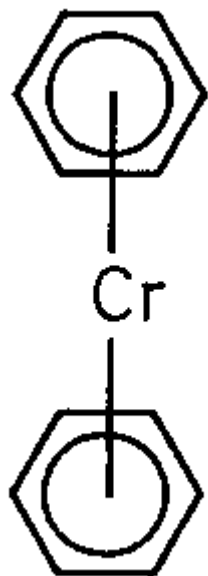
Se todos os átomos de C da molécula insaturada estão coordenados ao metal  $\Rightarrow$  o nome do ligante é precedido por “ $\eta$ ” (eta) com um número arábico como superscrito na parte direita indicando quantos átomos de C estão ligados  $\Rightarrow$  leia-se hapto.

$\eta^3$ : trihapto;  $\eta^4$ : tetrahapto;  $\eta^5$ : pentahapto;  $\eta^6$ : hexahapto;  $\eta^7$ : heptahapto;  $\eta^8$ : octahapto.

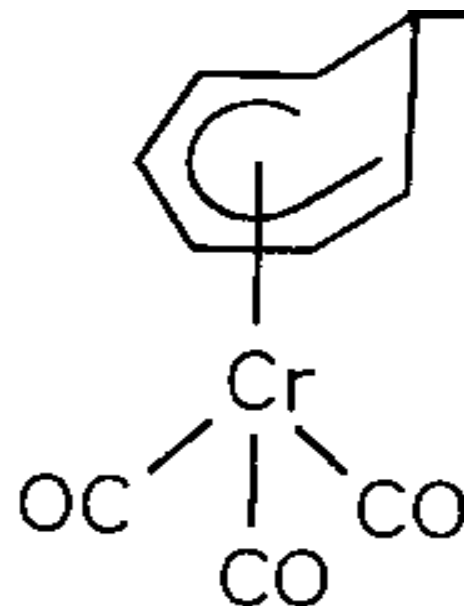


**Hapticidade** é a coordenação de um ligante à um centro metálico via uma série ininterrupta e contínua de átomos. A hapticidade de um ligante é descrita pela letra grega  $\eta$  (eta). Por exemplo,  $\eta^2$  descreve um ligante que se coordena através de dois átomos contíguos. Em geral, a notação  $\eta$  somente se aplica quando múltiplos átomos estão coordenados (do contrário, a notação  $K$  é usada). Em adição, se o ligante se coordena através de múltiplos átomos que não são contíguos, então é considerado denticidade (não hapticidade) e a notação  $K$  é usada novamente. Ao se nomear complexos, cuidado deve ser tomado para não confundir  $\eta$  com  $\mu$ , o qual está relacionado a ligantes pontes.

<https://en.wikipedia.org/wiki/Hapticity>

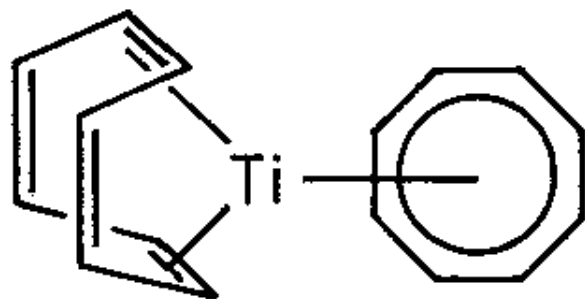


di( $\eta^6$ -benzeno)cromo ou cromoceno



tricarbonil( $\eta^6$ -metilcicloheptatrieno)cromo

c) Se nem todos os átomos de C do ligante estão envolvidos na ligação ou se o ligante possui vários modos de ligação  $\Rightarrow$  a localização dos átomos aparece em seqüência numérica antes do símbolo  $\eta$ .



1,2:5,6- $\eta$ -ciclooctatetraeno( $\eta^8$ -ciclooctatetraeno)titânio

# MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Organometálicos dos Elementos Representativos

Pode-se dividir os tipos de reações em:

- A. Adição Oxidativa: 1
- B. Metátese: 2-7
- C. Inserção/Adição 8-10
- D. Eliminação 11-12

Pode-se também dividir as sínteses de compostos organometálicos em:

- ❖ Reações nas quais o reagente metálico (ou metalóide) existe em sua forma elementar;
- ❖ Reações nas quais o reagente metálico (ou metalóide) já existe como um composto químico formado.

Cada tipo de síntese tem suas vantagens e desvantagens: no primeiro a vantagem é a maior reatividade do metal (energia estocada e liberado na reação, usada como força diretriz).

Por outro lado, compostos metálicos são usualmente mais fáceis de se manusear, estão mais disponíveis e são mais baratos.

# 1) METAL + HALETTO ORGÂNICO (R-X): SÍNTESE DIRETA



Limitação:  $2M + 2RX \rightarrow 2MX + R-R$  (reação de Wurtz)



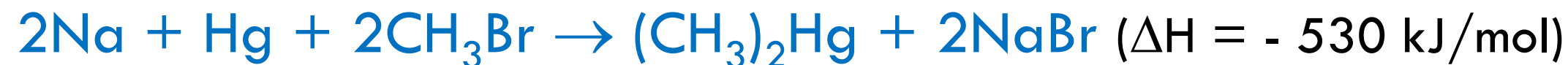
Força diretriz: formação de  $MX_n$  é exotérmica



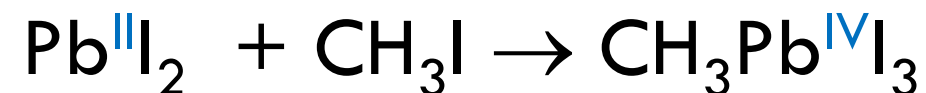
Para elementos com elevado número atômico (e.g.  $M = \text{Tl, Pb, Bi, Hg}$ ) que formam ligações  $M-C$  fracas  $\Rightarrow$

$\Delta H_f^\circ (R_nM) > 0$  não é compensado por  $\Delta H_f^\circ (MX_n) < 0$ .

Alternativa: Uso de ligas metálicas com Na ou K para metais menos eletropositivos. “Síntese de metais mistos”.



Formação de novas ligações  $M-C$  por meio da adição de  $\text{RX}$  a um metal em baixo estado de valência é relacionado de maneira estreita a síntese direta.



Outro exemplo de síntese direta de importância industrial é a preparação de precursores de silicone:



A liga Cu-Si usada deve ser preparada de certo modo e as condições reacionais cuidadosamente controladas.

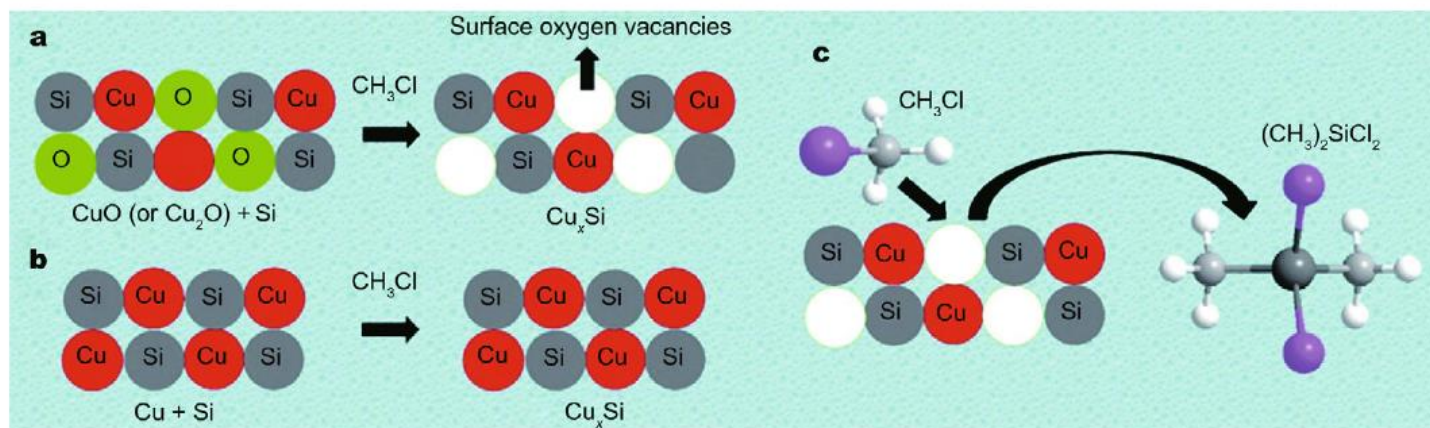
41 produtos adicionais podem ser formados, mas  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  pode ser obtido com rendimento de até 80%.

Em laboratórios:

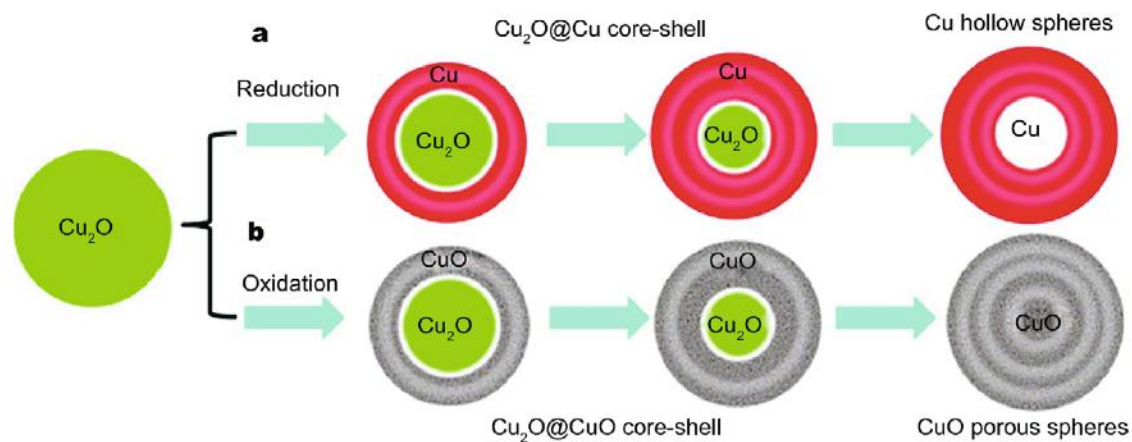




Reação de Rochow: Cu e Si formam espécies intermetálicas ( $\sim\text{Cu}_3\text{Si}$ ). Este intermediário facilita a formação de ligações Si-Cl e Si-Me. É proposto que a proximidade do Si-Cl à um aduto Cu-clorometano permite a formação das unidades  $\text{CH}_3\text{-SiCl}$ . A transferência de um segundo clorometano permite a liberação do  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ . Assim, o Cu é oxidado do estado de oxidação zero e então reduzido para regenerar o catalisador.



**Figure 10** The illustration of the catalytic mechanism using  $\text{CuO}$  (or  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) forming surface oxygen vacancies and  $\text{Cu}_x\text{Si}$  (a) and using  $\text{Cu}$  forming  $\text{Cu}_x\text{Si}$  without surface oxygen vacancies (b), and the formation processes of  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  on high active surface oxygen vacancies (c).



**Figure 7** Schematic illustration of the reduction and oxidation processes of  $\text{Cu}_2\text{O}$  spheres to form  $Cu$  hollow spheres and  $CuO$  porous spheres.

## 2) METAL + ORGANOMETÁLICO: TRANSMETALAÇÃO



Ligação fraca  $M'-R$  favorece a reação.

A entalpia de formação do composto  $M'-R$  deve ser fracamente exotérmico ou preferencialmente endotérmico.

Ex.:  $(CH_3)_2Hg \Rightarrow \Delta H_f^\circ = +94 \text{ kJ/mol}$ .

Fator decisivo: diferenças nas entalpias livres de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ) de  $RM$  e  $RM'$ .



$M = \text{Li-Cs, Be-Ba, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Se, Te, Zn, Cd}$ .

### 3) ORGANOMETÁLICO + ORGANOMETÁLICO: TROCA DE METAIS



$\text{Ph}_4\text{Sn}$  precipita  $\Rightarrow$  equilíbrio se desloca para a direita com bom rendimento para o vinillítio, o qual é de difícil obtenção por outros métodos.

## 4) ORGANOMETÁLICO + HALETOS METÁLICOS: “METATESE”

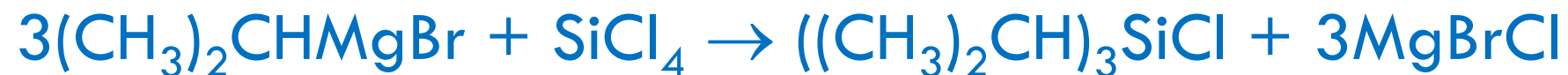


Equilíbrio é deslocado para a direita se  $M$  é mais eletropositivo do que  $M'$  (e.g.,  $RM$  onde  $M$  é um metal alcalino)



O metal  $M$  pode ser o mesmo.

Em situações onde o reagente  $M'$  possui mais que um halogênio, uma mistura de produtos é possível. A substituição completa requer um excesso do reagente  $RM$ ; do contrário, somente uma substituição parcial pode resultar. Se o organometálico reagente não é reativo o suficiente, substituição parcial pode ocorrer independente da quantidade de reagente presente:



Fatores determinantes para o grau de substituição:

- Alta concentração de  $RM$ ;
- Reatividade do reagente: (ordem:  $\text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Cd}$ );
- Grupo orgânico: grupos alquilas normalmente substituem mais prontamente que arilas ( $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ );
- Halogênio: Cloretos e brometos são mais usados. ( $\text{F}^-$ : muito reativos).

## 5) ORGANOMETÁLICO + HALETOS DE ARILA: TROCA DE METAL COM HALOGÊNIO



Reações competitivas:  $RM + R'M \rightarrow RR' + MX$  (Reação Wurtz)

(Alquilação + Metalação):  $RM + R'X \rightarrow MRX + R'H$

Equilíbrio é deslocado para direita se R' é melhor do que R em estabilizar uma carga negativa (Ex.: carbânions aromáticos).

A reação é praticável para haletos de arila somente se  $X = \text{I}, \text{Br}$ , raramente  $\text{Cl}$ , nunca  $\text{F}$ ).

A troca do metal com halogênio é comparativamente uma reação rápida, sendo favorecida a baixas temperaturas.

## 6) ORGANOMETÁLICO + R-H (ÁCIDO): METALAÇÃO



A metalação (substituição de H por M) é um equilíbrio ácido-base ( $R^- + R'H \rightarrow RH + R'^-$ )  $\Rightarrow$  desloca para direita a medida que aumenta a acidez de R'H.

Alta acidez de C-H  $\Rightarrow$  metalação por metais alcalinos em uma reação redox (ex.: acetilenos, ciclopentadienos):





## 7) SAL DE MERCÚRIO + R-H ÁCIDO: MERCURAÇÃO

Substratos não-aromáticos  $\Rightarrow$  C-H deve ter alta acidez (e.g. alquinos, carbonil-, nitro-, halogênio-, ciano-compostos)



Para compostos aromáticos:



Cat:  $\text{HClO}_4$ ; solvente:  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Mecanismo: substituição eletrofílica em aromáticos.

## 8) HIDRETO METÁLICO + ALQUENO: HIDROMETALAÇÃO



M = B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, Zr.



Propensão a adição:  $Si-H < Ge-H < Sn-H < Pb-H$  (mesmo grupo)

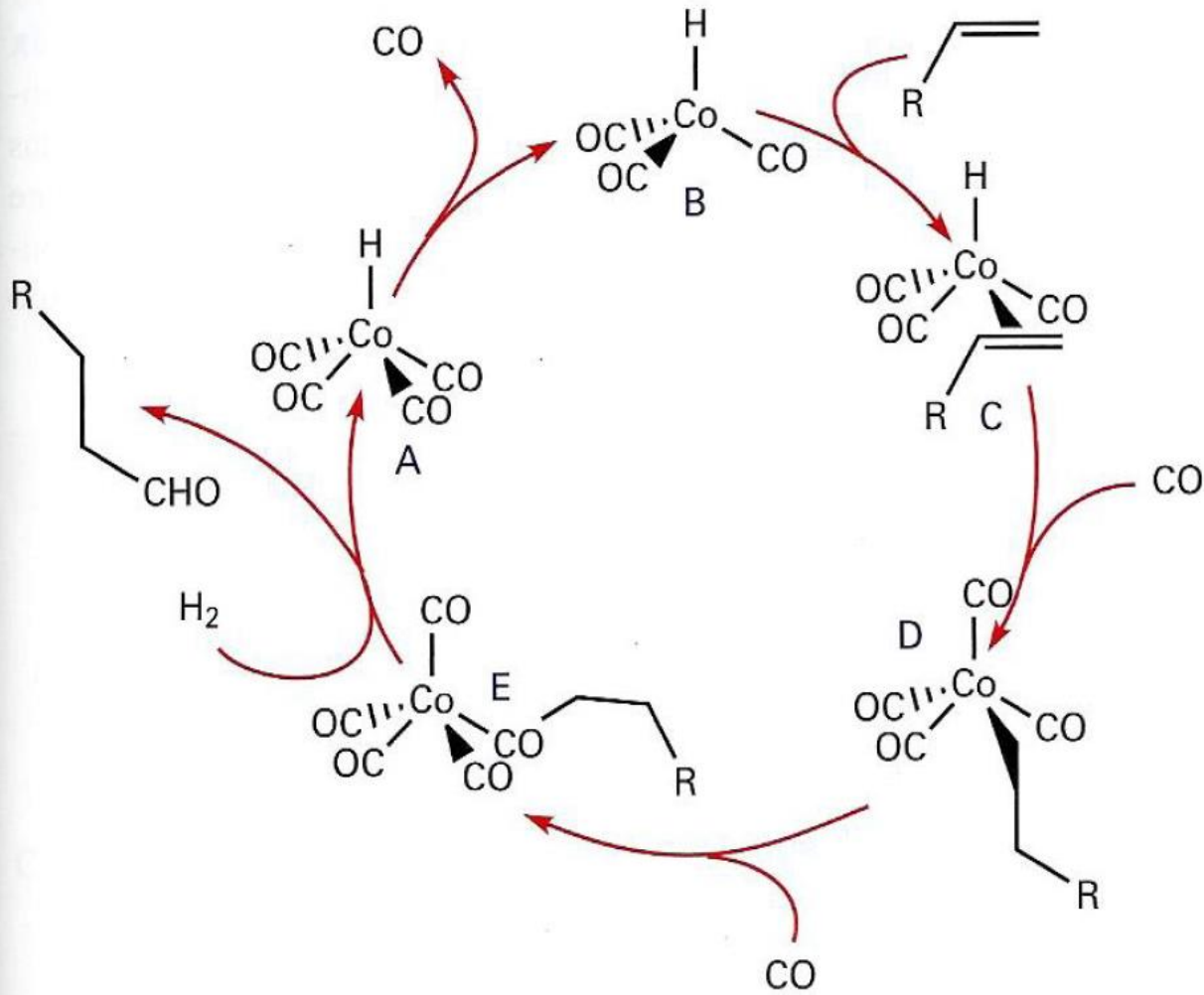
A temperatura necessária para a adição da série  $(n-C_4H_9)_3MH$  à olefinas pode variar:

<b>Metal</b>	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>
Temperatura (°C)	300 (cat.)	120	90	0

A hidrometalção possui um importante papel em uma variedade de processos industriais, envolvendo o uso de compostos de metais de transição como catalisadores.

Ex.: Processo Oxo. Uma etapa envolve a seguinte reação:



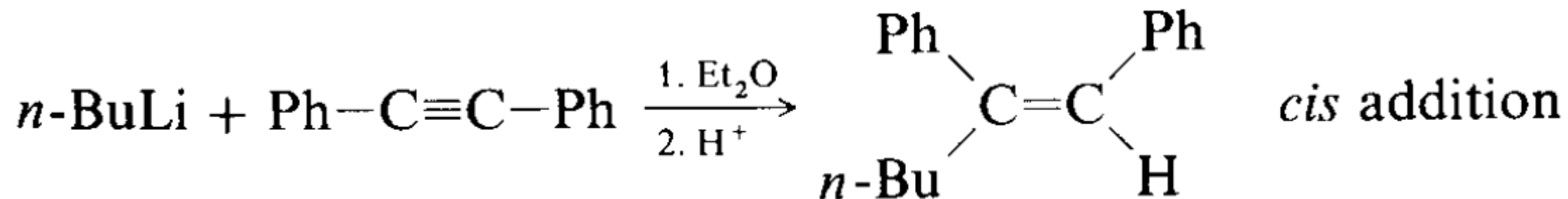


**Figura 25.8** Ciclo catalítico da hidroformilação de alquenos por um catalisador de carbonila de cobalto.

**Hidroformilação:** alceno + CO + H<sub>2</sub> → aldeído (com 1 C a mais).  
 Conversão em álcoois e aplicação em solventes, plastificantes e detergentes.

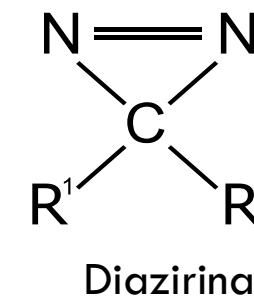
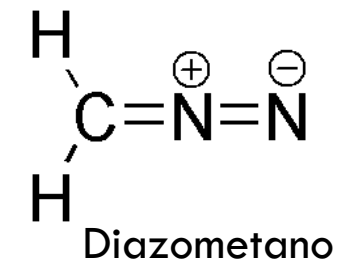
- 1)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8] + \text{H}_2 \rightarrow 2[\text{CoH}(\text{CO})_4]$  (A);
- 2) (A) perde um CO → (B) 16e<sup>-</sup>;
- 3) (B) se coordena ao alceno → (C);
- 4) Inserção no alceno com hidrido e coordenação de novo CO no Co → (D);
- 5) Alta pressão de CO: inserção migratória do alquila e novo CO → (E) detecção FTIR;
- 6) O aldeído é formado pelo ataque do H<sub>2</sub>.

## 9) ORGANOMETÁLICO + ALQUENO (ALQUINO): CARBOMETALAÇÃO



Em contraste com  $M-H$ , inserções dentro de  $M-C$  ocorrem apenas se  $M$  é muito eletropositivo ( $M = \text{alcalinos, Al}$ ).

# 10) ORGANOMETÁLICO + CARBENO: INSERÇÃO EM CARBENO



Inserções de carbenos em  $\text{M}-\text{C}$  são evitados, sendo muito mais favoráveis as inserções em  $\text{M}-\text{H}$  ou  $\text{M}-\text{X}$ .

Sob irradiação UV, diazirinas formam carbenos reativos os quais pode ser inseridos em ligações C-H, N-H e O-H.

# 11) PIRÓLISE DE CARBOXILATOS: DESCARBOXILAÇÃO



O grupo R deve conter substituintes elétron-retiradores (e.g.  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$ ).

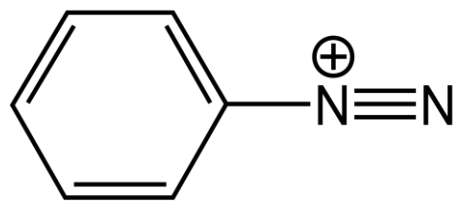
Decarboxilação de formiatos de compostos organometálicos conduz a hidretos:



## 12) ALQUILAÇÃO MEDIANTE SAIS DE ARILDIAZÔNIO: (APLICAÇÃO LIMITADA)



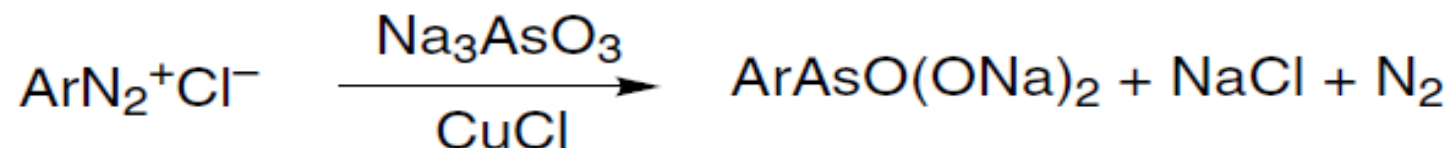
(dependendo do catalisador)





## Reação de Bart (1910):

Síntese de ácidos de arilarsênico a partir de compostos de diazônio aromático com arsenitos alcalinos na presença de sais de cobre, prata em pó ou cobre.



It is believed that this reaction proceeds via a radical mechanism, as proposed here.

