



**ORGANOMETÁLICOS DE ELEMENTOS
REPRESENTATIVOS
(ALCALINOS, ALCALINOS TERROSOS E BORO)**

Profª. Sílvia Dias

BIBLIOGRAFIA

1) Elschenbroich, C. H., Salzer, A.;
“Organometallics. A Introduction”, VCH, New
York, 1992.

2) Haiduc, I., Zuckerman, J. J.; “Basic
Organometallic Chemistry”, WdeG, New York,
1985.

ORGANOMETÁLICOS DE METAIS ALCALINOS

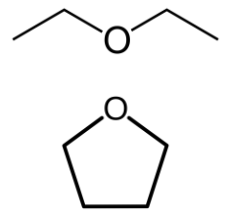
Os metais alcalinos usualmente perdem seus únicos elétrons de valência para formar derivados organometálicos com uma estrutura iônica. A separação de cargas ocorre com a formação de um carbânion originária da parte orgânica da molécula, M^+R^- . Isso é válido somente em pequena extensão para os compostos de lítio, os quais formam compostos organometálicos cujas propriedades sugerem um pronunciado caráter covalente.

Em adição, estes compostos estão associados com a formação de clusters contendo ligações metal-metal. Os orbitais vazios do metal, presentes nos cátions M^+ e nos compostos covalentes LiR , favorecem a forte solvatação do metal na presença de solventes doadores (éteres, aminas, poliaminas, etc) e isto se reflete no comportamento dos compostos organometálicos dos metais alcalinos em solução.

ESTRUTURA E LIGAÇÃO NOS COMPOSTOS ORGANOLÍTIO

Os compostos organolítio são extremamente importantes, devido ao seu uso como reagentes em química preparativa. Eles são prontamente preparados, exibem alta reatividade e são solúveis em hidrocarbonetos. Atualmente, eles são, juntamente com os reagentes de Grignard os reagentes alquilantes mais importantes para a química organometálica sintética de metais e não-metais.

Métodos de preparação: **1**, 2, 3, 5, **6** e 9.



Os compostos organolítio são do tipo LiR. Apesar da aparente simplicidade desta fórmula, problemas de estrutura e ligações são inerentes. Os derivados LiR raramente são monoméricos, mas com ligantes doadores (e.g. diaminas) estes podem estabilizar a forma monomérica como um aduto, LiR·D.

Tendência a formar unidades oligoméricas (dímeros, trímeros, tetrámeros e hexámeros) tanto em solução como em estado sólido e até mesmo em fase gasosa. Por espectrometria de massas identificou-se que espécies tetraméricas e hexaméricas estão presentes no etillítio na fase de vapor, sendo os íons predominantes na câmara de ionização Li_4Et_3^+ and Li_6Et_5^+ .

O grau de polimerização depende do solvente e da natureza do grupo orgânico:

Tab. 5.2. Association degree of organolithium compounds in solution.

| R in (LiR) _n | Solvent | Association degree (n) |
|-------------------------|----------------------|------------------------|
| Me | THF, ether | 4 |
| Et | benzene, cyclohexane | 6 |
| iso-Pr | benzene, cyclohexane | 4 |
| n-Bu | benzene, cyclohexane | 6 |
| | ether, THF | 4 |
| sec-Bu | benzene, cyclohexane | 2 |
| tert-Bu | benzene, cyclohexane | 4 |
| —CH=CH ₂ | THF | 3 |
| Ph | THF, ether | 2 |
| —CH ₂ Ph | THF, ether | 1 |

METILÍLIO

O empacotamento bbc (cúbico de corpo centrado) consta de unidades tetraédricas de Li_4 com os grupos CH_3 cobrindo as faces triangulares do tetraedro.

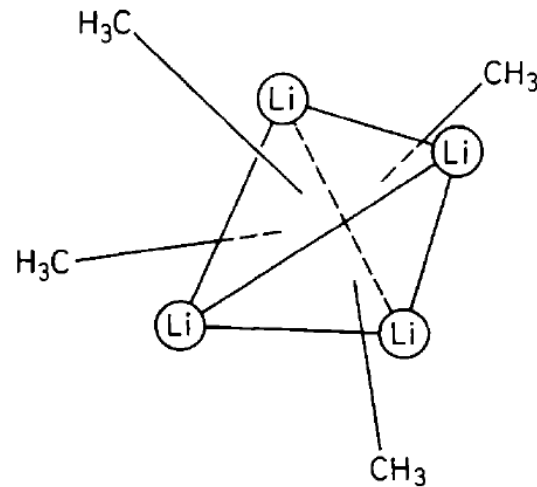
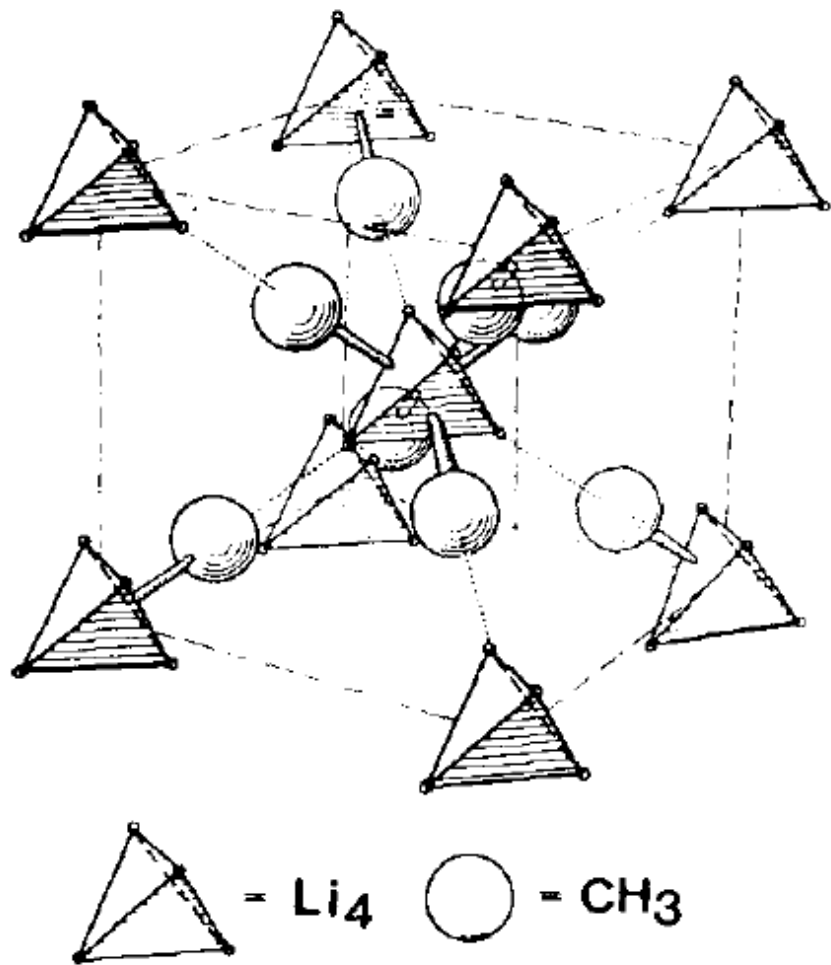
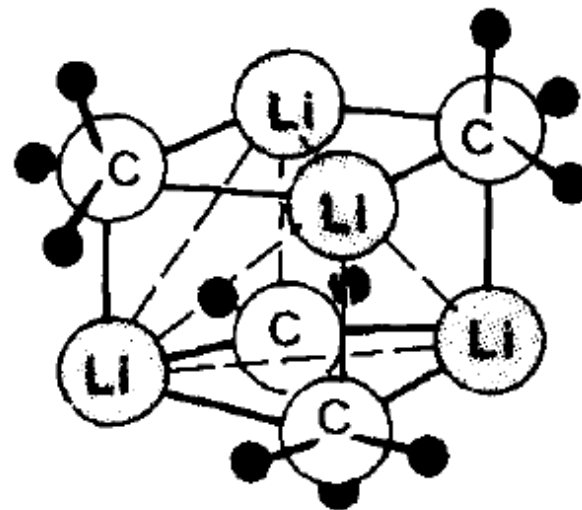


Fig. 5.1. The structure of $(\text{LiCH}_3)_4$.

(a) Unit cell of $(\text{LiCH}_3)_4(\text{s})$



(b) Schematic drawing of the unit $(\text{LiCH}_3)_4$



$$d(\text{Li}-\text{C}) = 231 \text{ pm} \quad (\text{LiCH}_3)_4$$

$$d(\text{Li} \cdots \text{C}) = 236 \text{ pm} \quad (\text{LiCH}_3)_4$$

$$d(\text{Li}-\text{Li}) = 268 \text{ pm} \quad (\text{LiCH}_3)_4$$

compare: $d(\text{Li}-\text{Li}) = 267 \text{ pm} \quad \text{Li}_2(\text{g})$

$$d(\text{Li}-\text{Li}) = 304 \text{ pm} \quad \text{Li}(\text{m})$$

Heterocubano

Uma inspeção detalhada das distâncias Li-C revela que os grupos metil de uma unidade $(\text{LiCH}_3)_4$ interage com os átomos de Li do tetraedro vizinho. Estas forças intermoleculares são responsáveis pela baixa volatilidade e a insolubilidade do $(\text{LiCH}_3)_4$ em meios não-solvatantes.

$(\text{Li.t-butil})_4$ tem estrutura similar a $(\text{LiCH}_3)_4$, mas com forças intermoleculares Li-C mais fracas.

$(\text{Li.t-bu})_4$ é solúvel em hidrocarbonetos e volátil (sublima a $70^\circ\text{C}/1\text{mbar}$).

Evidências das associações entre espécies $(\text{LiR})_n$: ^6Li NMR, ESR e espectrometria de massa: $\text{Li}_4(\text{t-butil})_3^+$ associação mantida em fase gasosa.

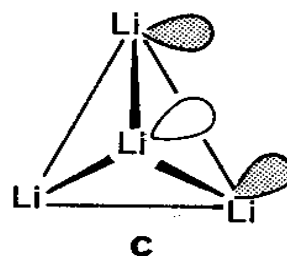
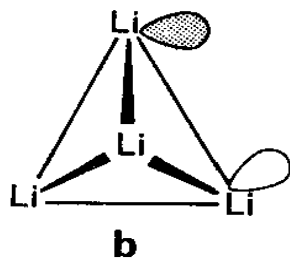
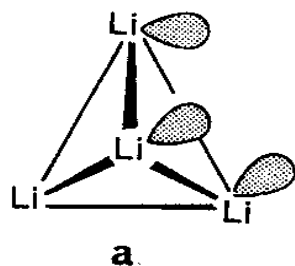
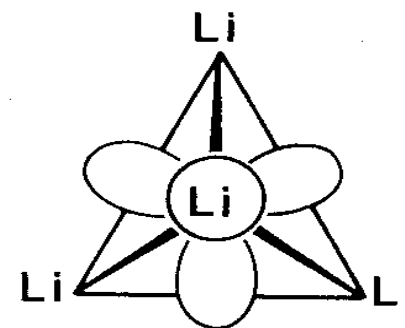
,

A tendência dos compostos organolítio em se associar no estado sólido como também em solução é devido ao fato que em uma única molécula LiR , o número de elétrons de valência é muito pequeno de maneira a usar todos os orbitais de valência do Li disponíveis para uma ligação dois centros-dois elétrons ($2e2c$). Nos agregados $(\text{LiR})_n$ esta “elétron-deficiência” é compensada pela formação de ligações multicentradas.

Li_4 skeleton with 4 $\text{Li}(sp^3)$ hybrid orbitals per Li atom. Directional properties of the Li valence orbitals:

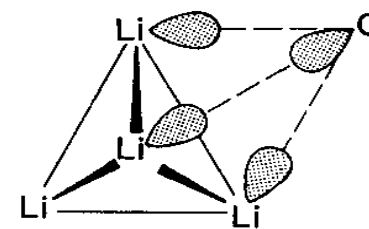
1 \times **axial**, identical with one of the threefold axes of the tetrahedron,

3 \times **tangential**, pointing towards the normals of the triangular faces.



Group orbitals formed from three tangential $\text{Li}(sp^3)$ hybrid orbitals originating at the corners of the Li_3 triangle.

Four-center bonding molecular orbital from the interaction of Li_3 group orbital **a** with a $\text{C}(sp^3)$ hybrid orbital. This 4c-MO is $\text{Li}-\text{C}$ as well as $\text{Li}-\text{Li}$ bonding.



As estruturas dos complexos organometálicos envolvendo di- ou poliaminas são totalmente diferentes. A amina está coordenada através do N ao Li, assim fornecendo elétrons para seus orbitais vazios, o que evita associações.

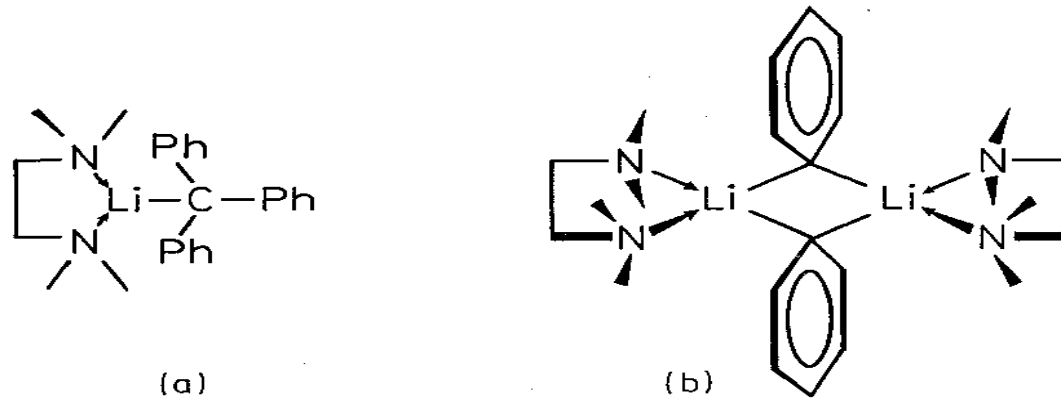


Fig. 5.2. The structures of (a) $\text{LiCPh}_3 \cdot \text{TMED}$ and (b) $(\text{LiPh} \cdot \text{TMED})_2$.

Complexos de trietenodiamina de benzillítio têm uma estrutura polimérica consistindo de cadeias alternadas de átomos de Li e moléculas de diaminas.

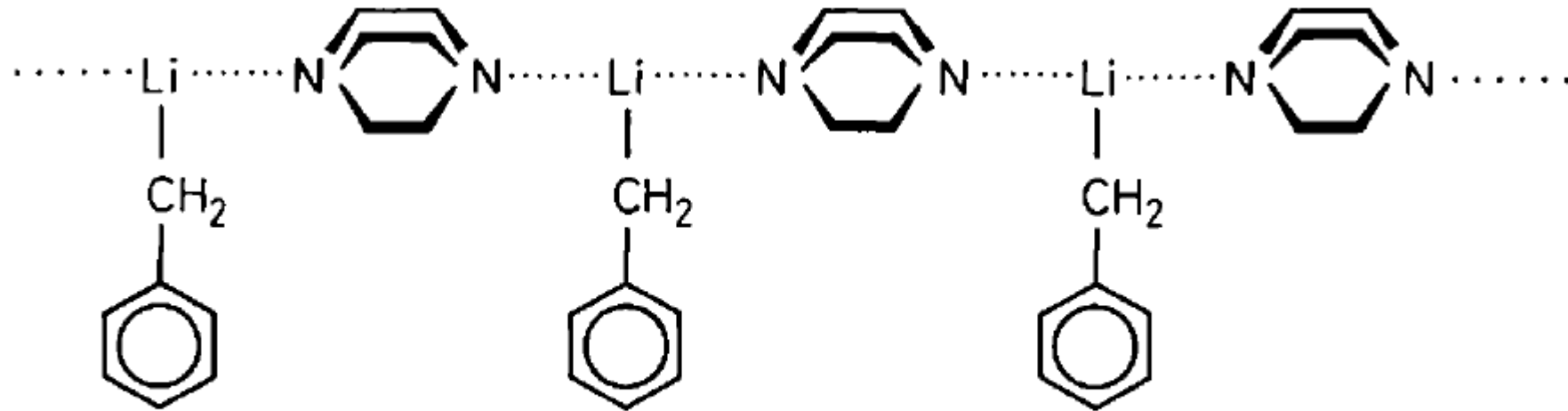
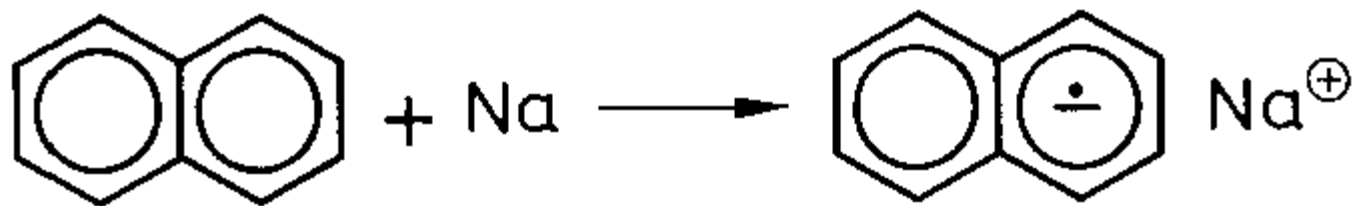


Fig. 5.4. The structure of $C_6H_5CH_2Li \cdot N(CH_2CH_2)_3N$.

DERIVADOS ORGANOMETÁLICOS DE SÓDIO E METAIS ALCALINOS MAIS PESADOS

Derivados organometálicos de Na e K são bem menos investigados e aqueles de Rb e Cs diferem dos de Li em vários aspectos: exibem maior reatividade química, são não voláteis e insolúveis na maioria dos solventes orgânicos. Isto reflete seu pronunciado caráter iônico. O aumento na reatividade surge do carbânion, R^- . Estes compostos reagem energeticamente com H_2O , O_2 , CO_2 e a maioria dos compostos orgânicos exceto os hidrocarbonetos saturados.

Os alquil de Na, K, Rb e Cs são sólidos não-voláteis, insolúveis os quais se decompõem à 100-200°C. Todos são espontaneamente inflamáveis ao ar. Suas estruturas são iônicas, com pronunciada separação de cargas (o caráter iônico cresce do Li para o Cs). Naqueles casos onde a carga negativa pode ser deslocalizada sobre vários átomos, os compostos organosódio são coloridos, e o carbânion é mais estável. Ex.: BenzilNa: amarelo.



O elétron recebido do Na fica em um orbital molecular antiligante vazio do naftaleno.

Os compostos organosódio são fortes reagentes metalantes. Sua reatividade em relação a hidrocarbonetos aumenta com a ordem de acidez do hidrocarboneto:



Etilsódio sólido contém camadas duplas de íons isolados alternados de Na^+ e C_2H_5 . O complexo ciclopentadienilsódio com TMED consiste de uma estrutura em cadeia de íons alternados de C_5H_5 e $\text{Na}\cdot\text{TMED}$ solvatados.

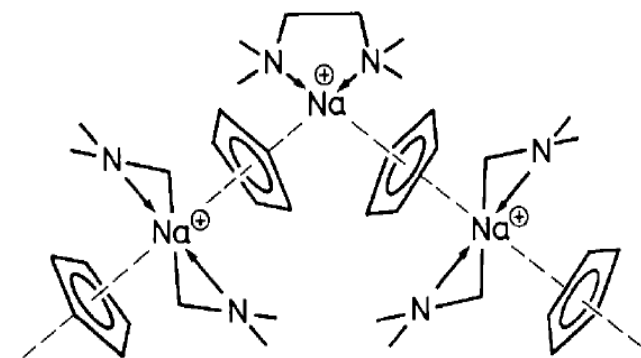
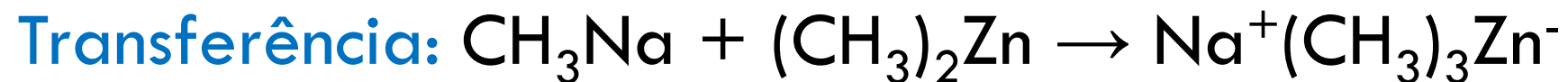
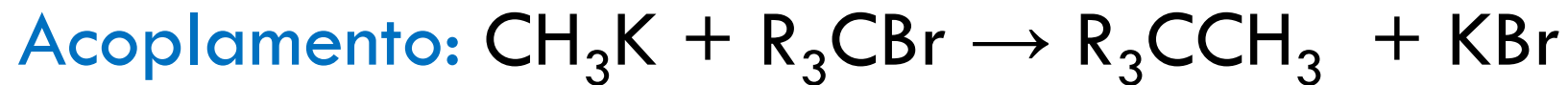


Fig. 5.5. The structure of $\text{NaC}_5\text{H}_5 \cdot \text{TMED}$.

Por causa da sua alta reatividade, estes compostos são geralmente usados para síntese e raramente são isolados.

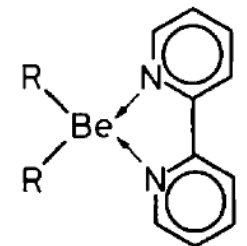
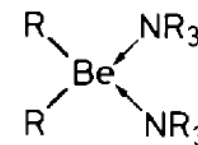
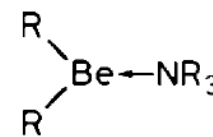
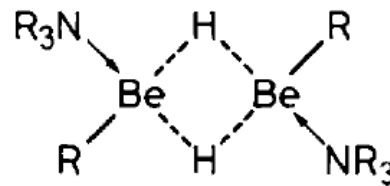
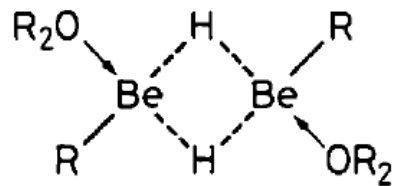
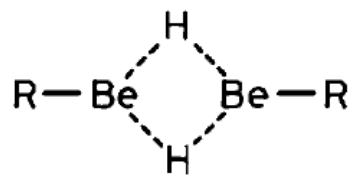
Alguns exemplos de sínteses usando estes compostos são:



ORGANOMETÁLICOS DOS METAIS ALCALINOS TERROSOS

Os elementos do grupo IIA ($\text{Be} \rightarrow \text{Ra}$) e do grupo IIB (Zn , Cd e Hg) usam somente os orbitais ns e np . Os orbitais $(n-1)d$ estão completamente preenchidos e não participam em ligações químicas

Os elementos $\text{Be} \rightarrow \text{Ra}$ são fortemente eletropositivos e formam compostos iônicos e esta tendência aumenta para os elementos mais pesados do grupo.



Somente Be e Mg formam ligações metal-carbono covalentes, mas um tanto polares. Seus compostos são reativos e se assemelham aos organolítio. Os elementos mais pesados formam ligações M-C com um caráter iônico muito mais pronunciado.

Beriloceno ($\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) e magnesoceno ($\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) possuem um claro caráter iônico (Be^{2+} e Mg^{2+}).

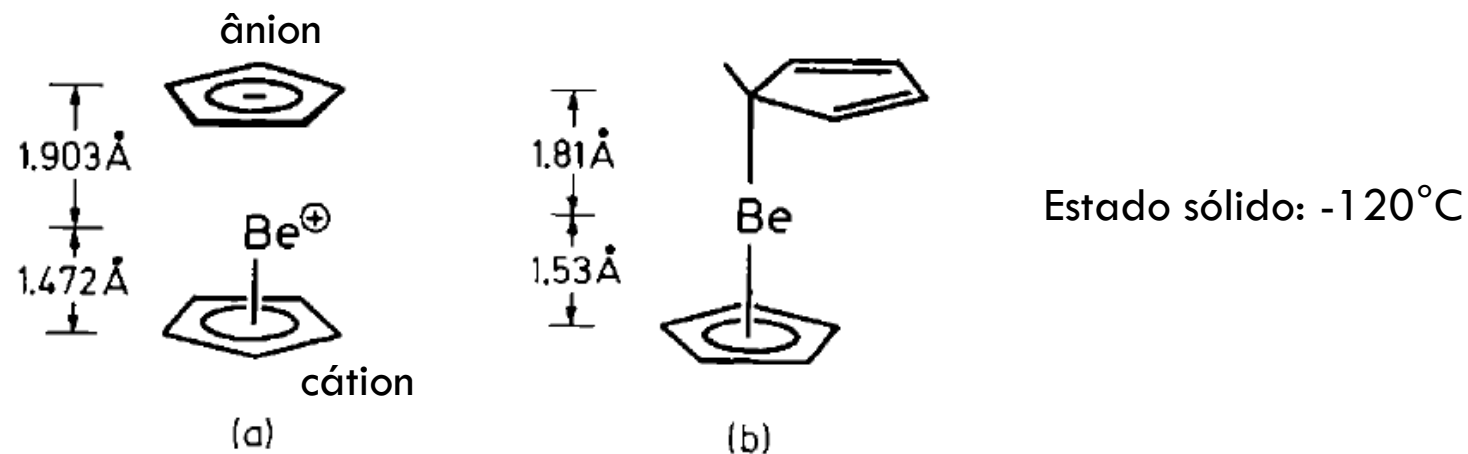


Fig. 6.3. The structure of $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. (a) in the vapor phase (b) in the solid state.

COMPOSTOS DE ORGANOMAGNÉSIO

O **reagente de Grignard** é provavelmente o sistema organometálico mais estudado. Ele é sempre preparado em solução, e não é isolado na forma pura.

Na maioria dos casos, o solvente é dietiléter (ponto de ebulição $34,5^{\circ}\text{C}$), disponível comercialmente, facilmente removido da reação (se necessário) e não muito difícil de manuseio.

Outros solventes podem ser usados em situações especiais:

– Solventes mais básicos: tetrahidrofurano, trietilamina.

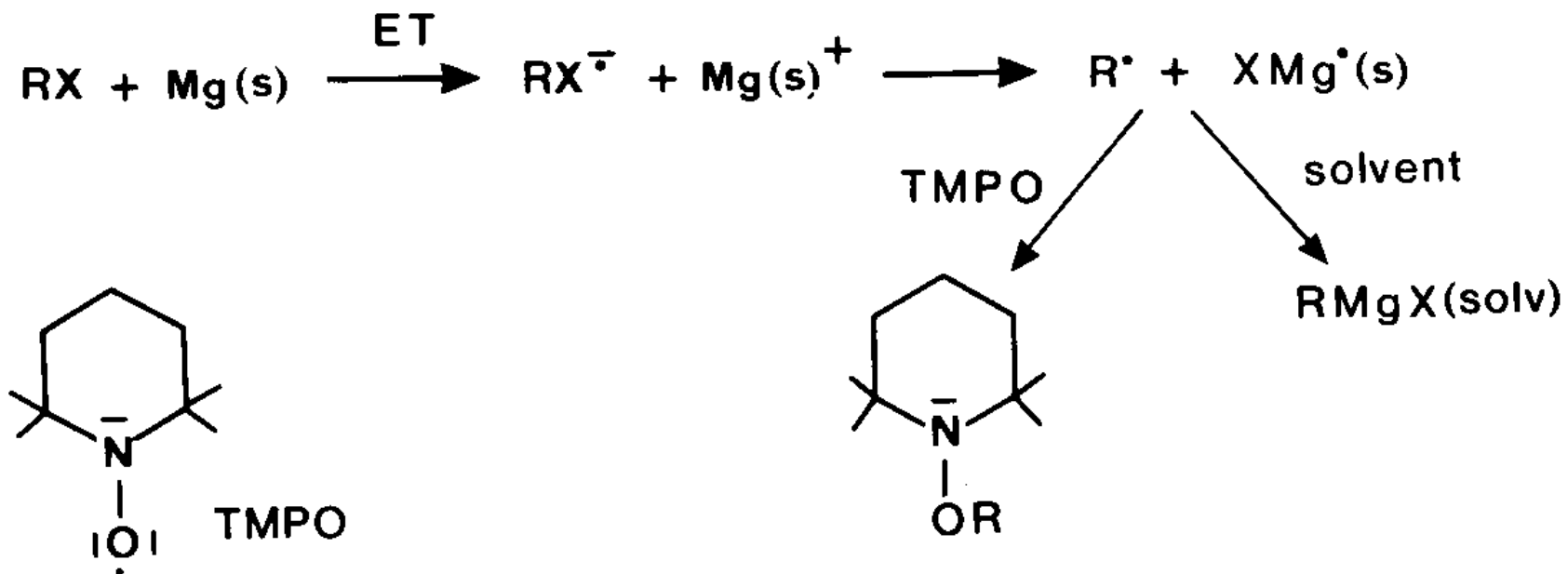
Alta temperatura reacional: di-n-butiléter (p.e. 142 °C);

Apesar do extensivo uso dos reagentes de Grignard em síntese orgânica, detalhes relacionados aos modos de formação, agregação em solução, e mecanismos de reações consecutivas permanecem sob permanente pesquisa. Resultados recentes sugerem que a **formação de “RMgX” é inicializada por uma etapa de transferência de elétrons (ET).**

Walborsky, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 286.

Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2493.

Uma proposta de como os radicais intermediários R^\bullet são fornecidos pela reação com o agente sequestrante 2,2,6,6-N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, TMPO (Whitesides, 1980):

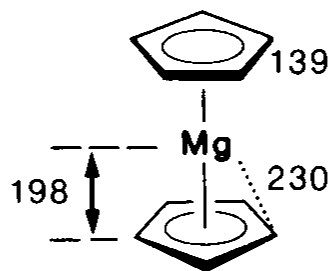
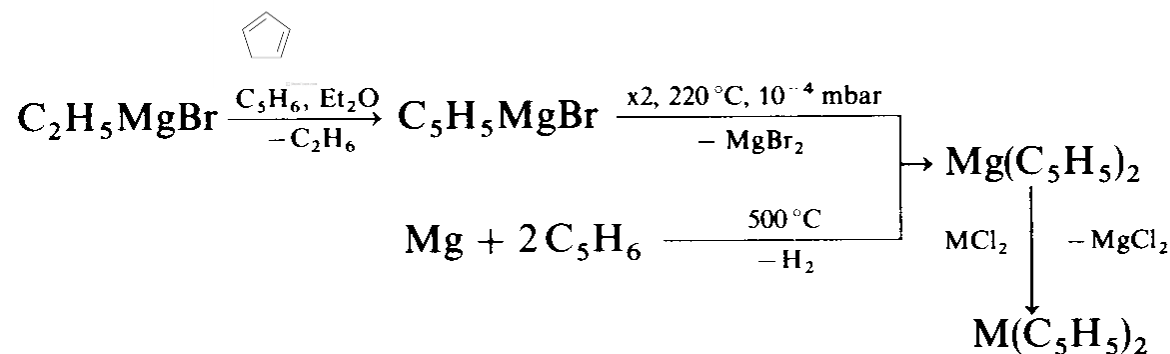


Métodos de preparação: 1 e 2. Halogeneto (RX) reatividade: $I > Br > Cl > F$

A possibilidade de que as reações de ET estão envolvidas, e a experiência de que estas são catalisadas por íons de metais de transição demanda o uso de Mg ultrapuro nos estudos mecanísticos e invalida muitas investigações anteriores.

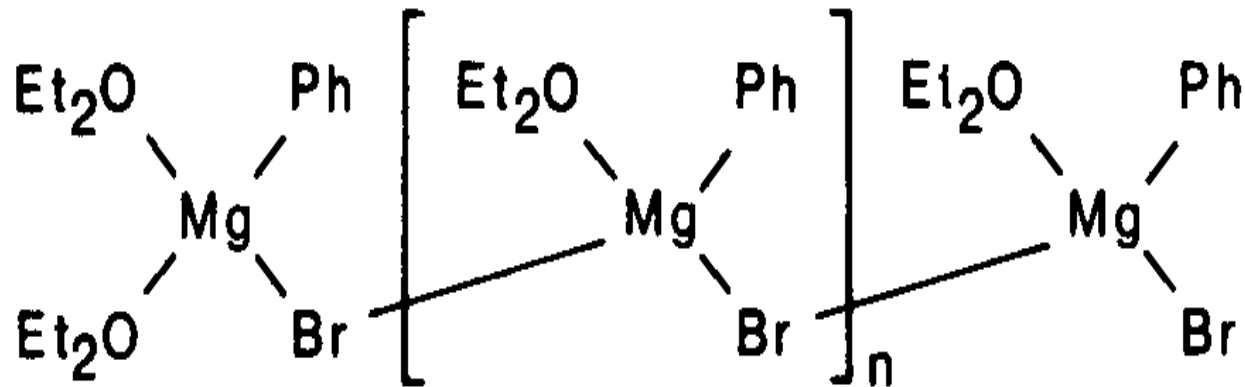
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, assim como $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ possuem estrutura de cadeia polimérica com ligações pontes Mg-Et-Mg (3c-2e). Com éteres, os reagentes de Grignard são cristalizados como solvatos, e.g., $\text{RMgX}(\text{Et}_2\text{O})_2$.

A pronta acessibilidade do **magnesoceno** $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, o torna um útil reagente para a introdução dos grupos C_5H_5 .



$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ forms white, pyrophoric crystals which start to sublime at $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar, dissolve in non-polar as well as in polar aprotic media and undergo vigorous hydrolysis. The structural parameters apply to the crystalline state (X-ray diffraction, E. Weiss, 1975). In the gas phase, the bond distances are slightly elongated and the eclipsed conformation is favored (electron diffraction, Haaland, 1975).

Em THF (tetrahidrofurano), RMgX existe como espécies monoméricas $\text{RMgX}(\text{THF})_2$ sob uma extensa faixa de concentração. Em Et_2O , RMgX é monomérico apenas em soluções com concentrações menores que $0,1 \text{ M}$, enquanto que a mais altas concentrações, oligômeros são formados.



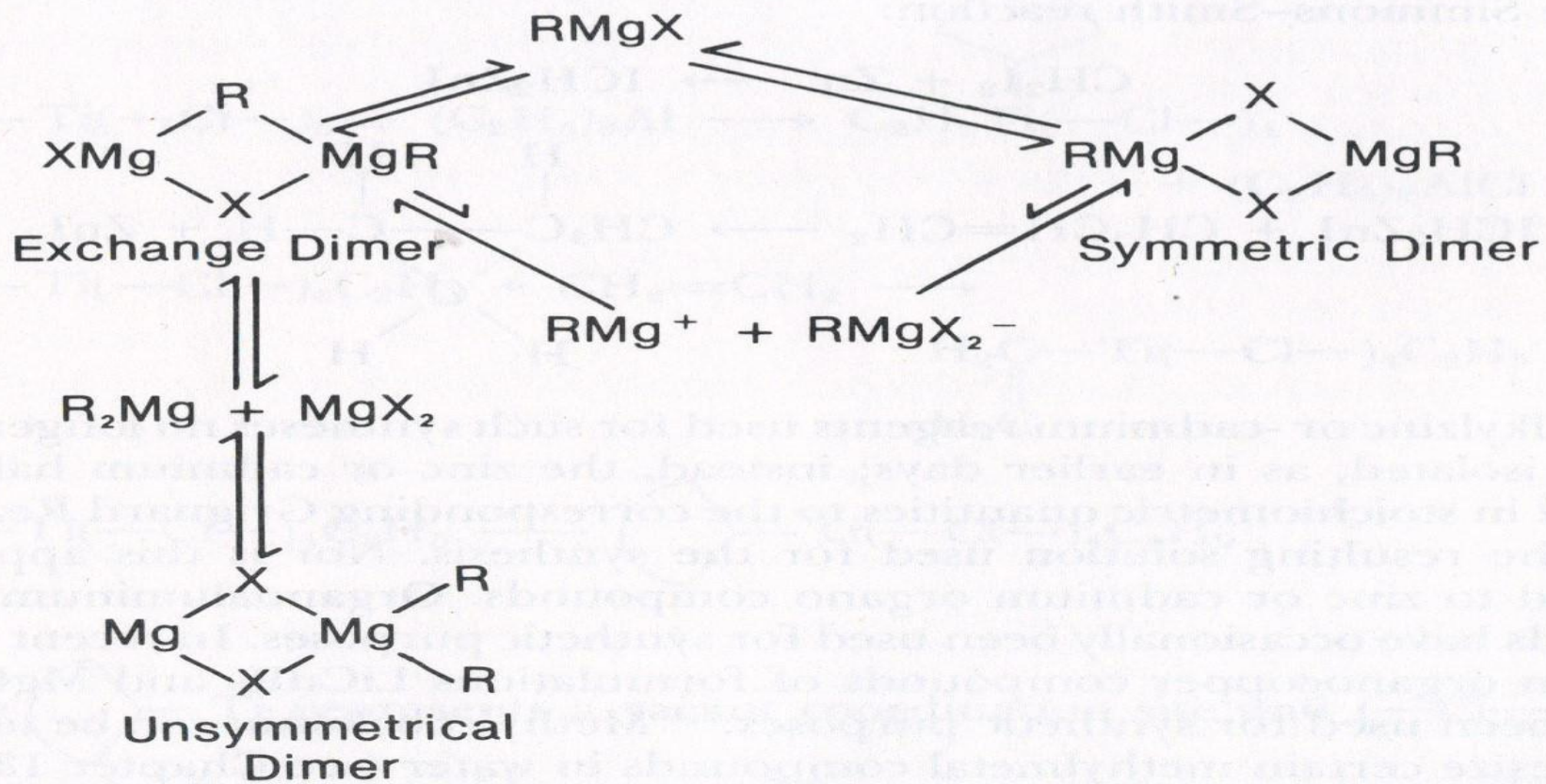


Figure 5.1. Various species found in Grignard Reagent solutions (solvating ether molecules not shown).

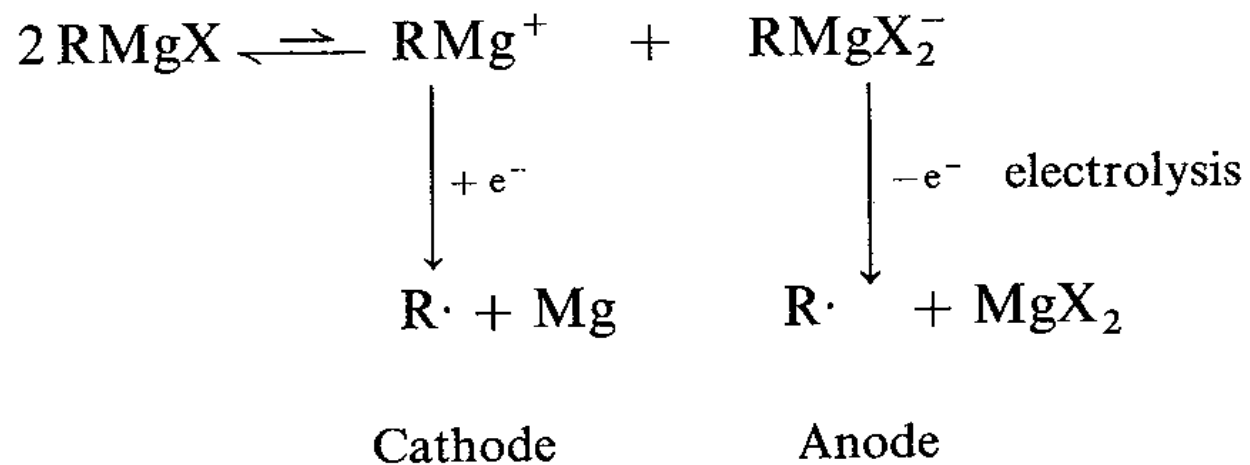
$^{28}\text{MgBr}_2$ (radioativo) se mistura entre as espécies MgX_2 , RMgX e R_2Mg .

^1H NMR: somente um sinal à temperatura ambiente e sinais separados à $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

^{25}H NMR: várias espécies detectadas em THF ($37\text{ }^\circ\text{C}$) e coalescência de sinais em $67\text{ }^\circ\text{C}$.

Em geral, pontes de haletos são preferidas em relação as de grupos alquilas (3c-2e). No caso do t-BuMgX, somente as unidades monoméricas e diméricas são encontradas.

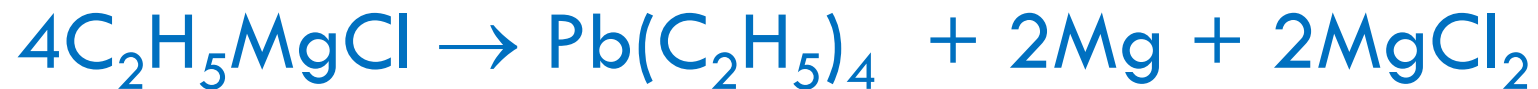
Soluções de RMgX em Et₂O apresentam condutividade elétrica, embora a extensão da dissociação seja pequena.



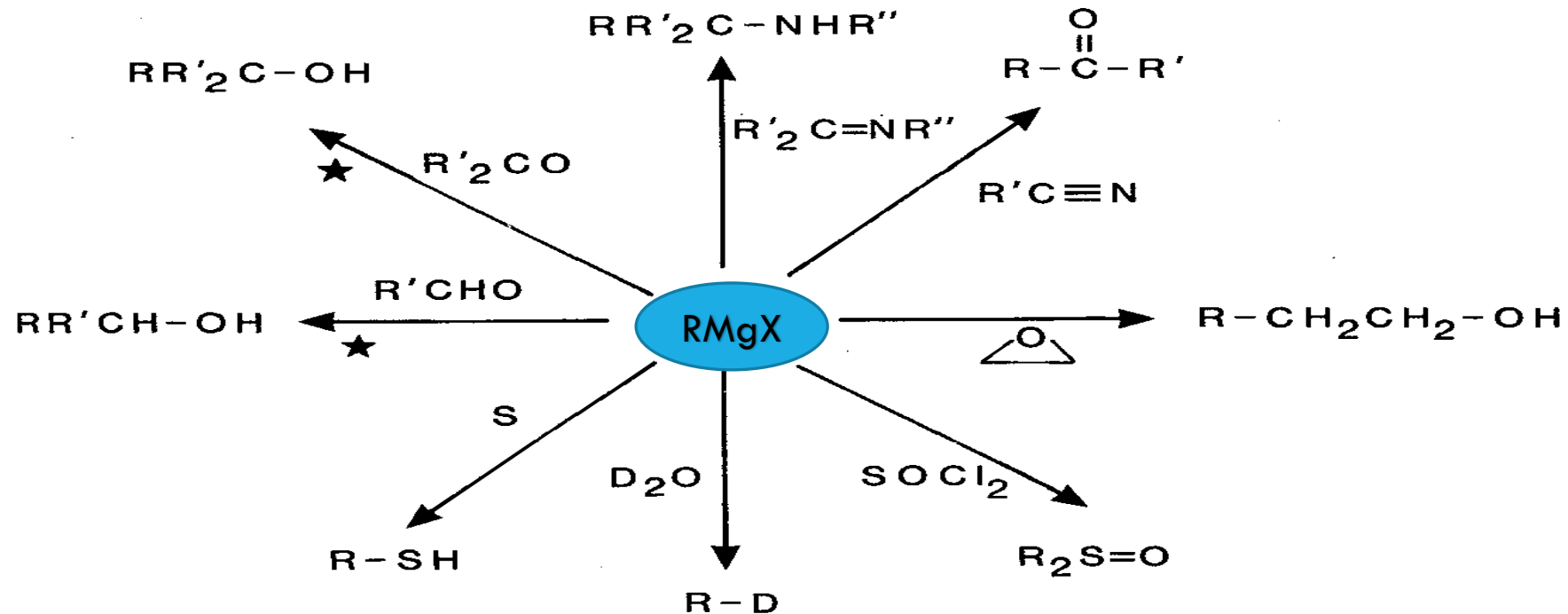
Durante a eletrólise, radicais R^\bullet são gerados em ambos os eletrodos. Se estes radicais tiverem vida longa o suficiente, dimerização pode ocorrer:



Alternativamente, os radicais podem reagir com o material do eletrodo como em um processo comercial para a produção do tetraetilchumbo:



REAÇÕES DE ORGONOMAGNÉSIO

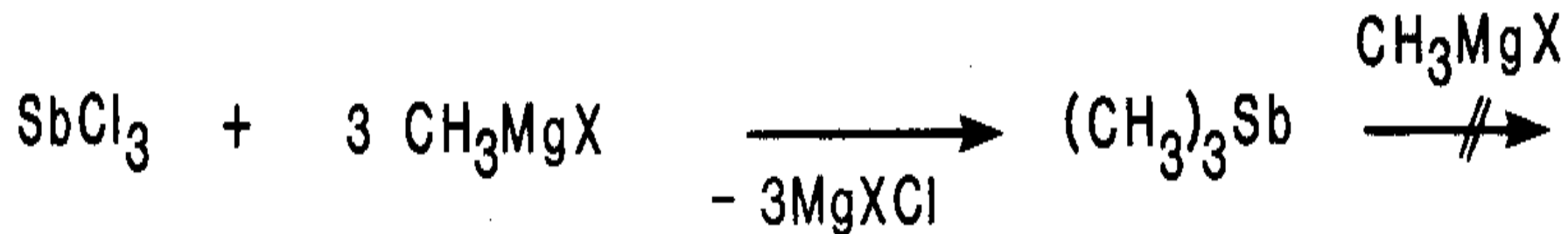


* The intermediate conversion of RMgX into $\text{RTi(OCHMe}_2)_3$ renders the addition to carbonyl functions highly chemo- and stereoselective (p. 32).

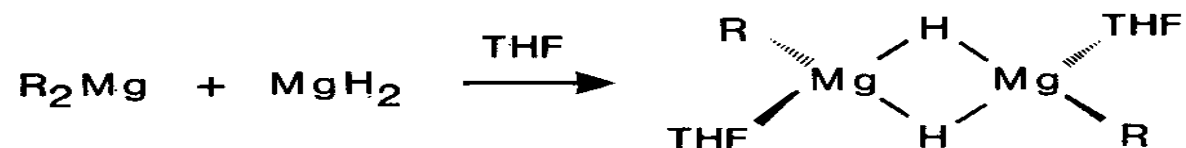
Como os compostos organolítio, os reagentes de Grignard servem como agentes alquilantes e arilantes para haletos dos elementos representativos e elementos de transição.

Reatividade de organometálicos:

Grignard < organoLi < organoNa ou organoAl

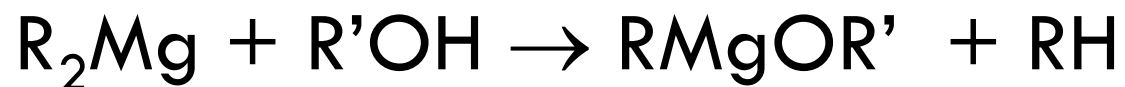


Preparação de hidretos de organomagnésio:



Note the preference for (*2e 3c*)hydride- over (*2e 3c*)alkyl bridging.

Os alcóxidos de organomagnésio RMgOR são produtos de alcoolize parcial:



COMPOSTOS DE ORGANOCÁLCIO, ESTRÔNCIO E BÁRIO

A preparação de organometálicos de metais alcalinos mais pesados é difícil, requerendo controle metuculoso das condições reacionais. Já que os produtos não oferecem qualquer vantagem sobre os reagentes de Grignard, sua química não é muito estudada. Compostos de organobário encontram aplicação limitada como iniciadores para polimerização.

Assim como os organometálicos dos metais alcalinos mais pesados, os homólogos reagentes de Grignard RMX ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) são melhores descritos por ligações iônicas. Eles também atacam éteres na posição α . Esta propriedade, juntamente com a perda de solubilidade em solventes não polares complica o estudo de RMX em solução homogênea.

ORGANOMETÁLICOS DE ZINCO, CÁDMIO E MERCÚRIO

Métodos de preparação: 1, 2 e 4.

Organozinco encontra aplicação como intermediários em síntese orgânica. ZnR_2 são muito sensíveis ao oxigênio.

Organocádmio é aplicado para a preparação de cetonas.

CdR_2 são líquidos monoméricos, se decompõem acima de $150^\circ C$, são menos reativos que ZnR_2 e não são espontaneamente inflamáveis ao ar.

O uso de fungicidas de organomercúrio, bactericidas e antisépticos está em declínio devido a sua toxicidade.

COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE BORO

Entre os elementos B, Al, Ga, In e Tl a química organometálica do B e Al claramente é predominante. A química dos organoboro está intimamente relacionada a química dos organoboranos. Os boranos e os organoboranos são intrigantes de um ponto de vista estrutural (clusters de boranos), ligações teóricas (ligações multicentradas) como também do ponto de vista prático (hidroboração, carbaboração).

Métodos de preparação: 4 e 8 (Boro puro elementar: caro e não reativo).

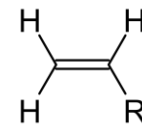
Os boranos e os carbaboranos já apresentaram interesse como **propelentes de foguetes espaciais**, já que seus valores de combustão específicos excedem aqueles dos hidrocarbonetos em 40%. No entanto, a completa combustão para formar B_2O_3 e H_2O nunca foi alcançada na prática. Ao invés do B_2O_3 , subóxidos tipo BO (e.g., B_6O , excesso do elemento eletropositivo) são sempre formados em certa extensão, dificultando sua vantagem sobre os hidrocarbonetos.

Diferentemente dos análogos de alumínio, os alquil e arilboranos não apresentam tendência a polimerização através de 3c-2e. Compostos com ligação B-H (R_2BH , RBH_2) existem como dímeros e podem ser considerados como derivativos orgânicos do B_2H_6 .

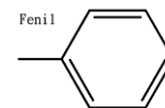
PROPRIEDADES DOS ORGANOBORANOS

Devido a baixa polaridade da ligação B-C, boranos binários R_3B são estáveis em água; no entanto, são facilmente oxidados (os trialquilboro mais voláteis são pirofóricos).

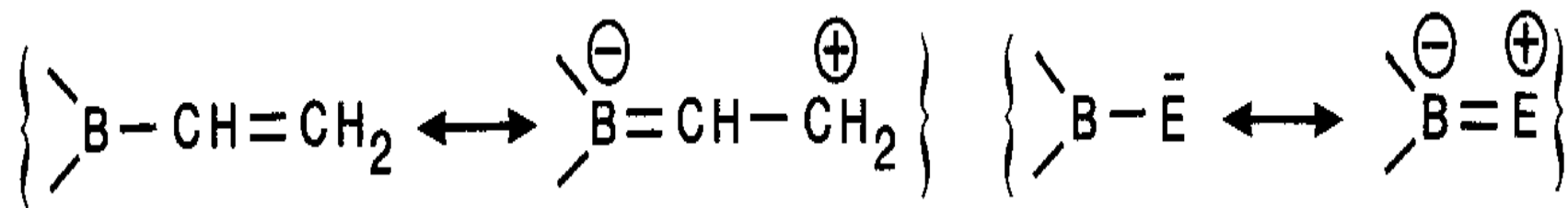
Ao contrário do BH_3 , BR_3 é monomérico. Isto é explicado pela hiperconjugação com os substituintes alquilas ao passo que a deficiência de elétrons no boro é aliviada. Grupos ricos em elétrons (vinil, fenil) fornecem a ligação B-C um caráter parcial de dupla ligação. Substituintes E com pares de elétrons isolados atuam similarmente:



vinil

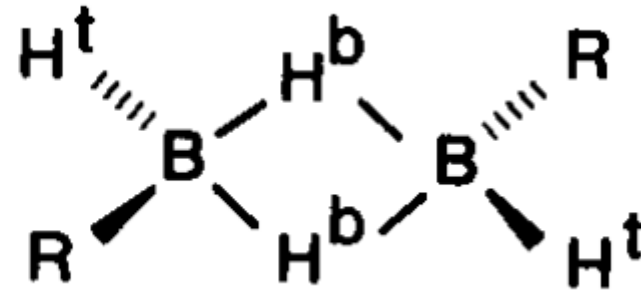
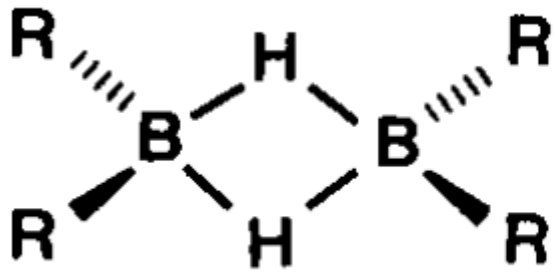


fenil



A força das ligações π B-heteroátomo em R_2BE aumenta na ordem $\text{Cl} < \text{S} < \text{O} < \text{F} < \text{N}$.

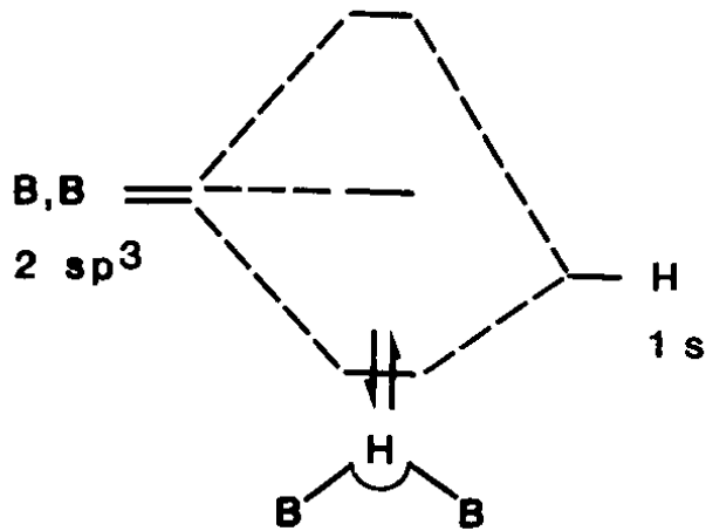
Os hidretos de organoboro R_2BH e RBH_2 formam dímeros os quais sempre apresentam os hidretos nas posições ponte:



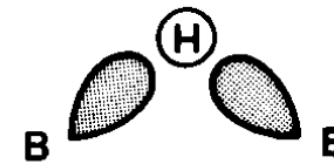
Elucidação estrutural por FTIR: forte diferença nas frequências de estiramento do H.

| | Stretching frequency | Intensity |
|--|----------------------------|-----------|
| $\nu(\text{B}-\text{H}^b-\text{B})$ symm. | 1500–1600 cm^{-1} | strong |
| $\nu(\text{B}-\text{H}^b-\text{B})$ asymm. | 1850 | medium |
| $\nu(\text{B}-\text{H}^t)$ | 2500–2600 | |

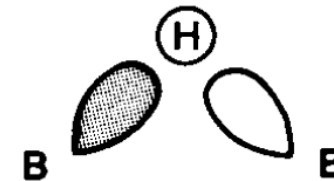
A frequência de estiramento em menores números de onda para os H pontes é uma consequência da ordem de ligação reduzida (0,5) a qual pode ser deduzida do diagrama de interação da ligação



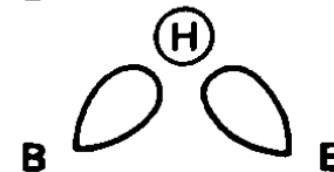
antibonding



nonbonding



bonding

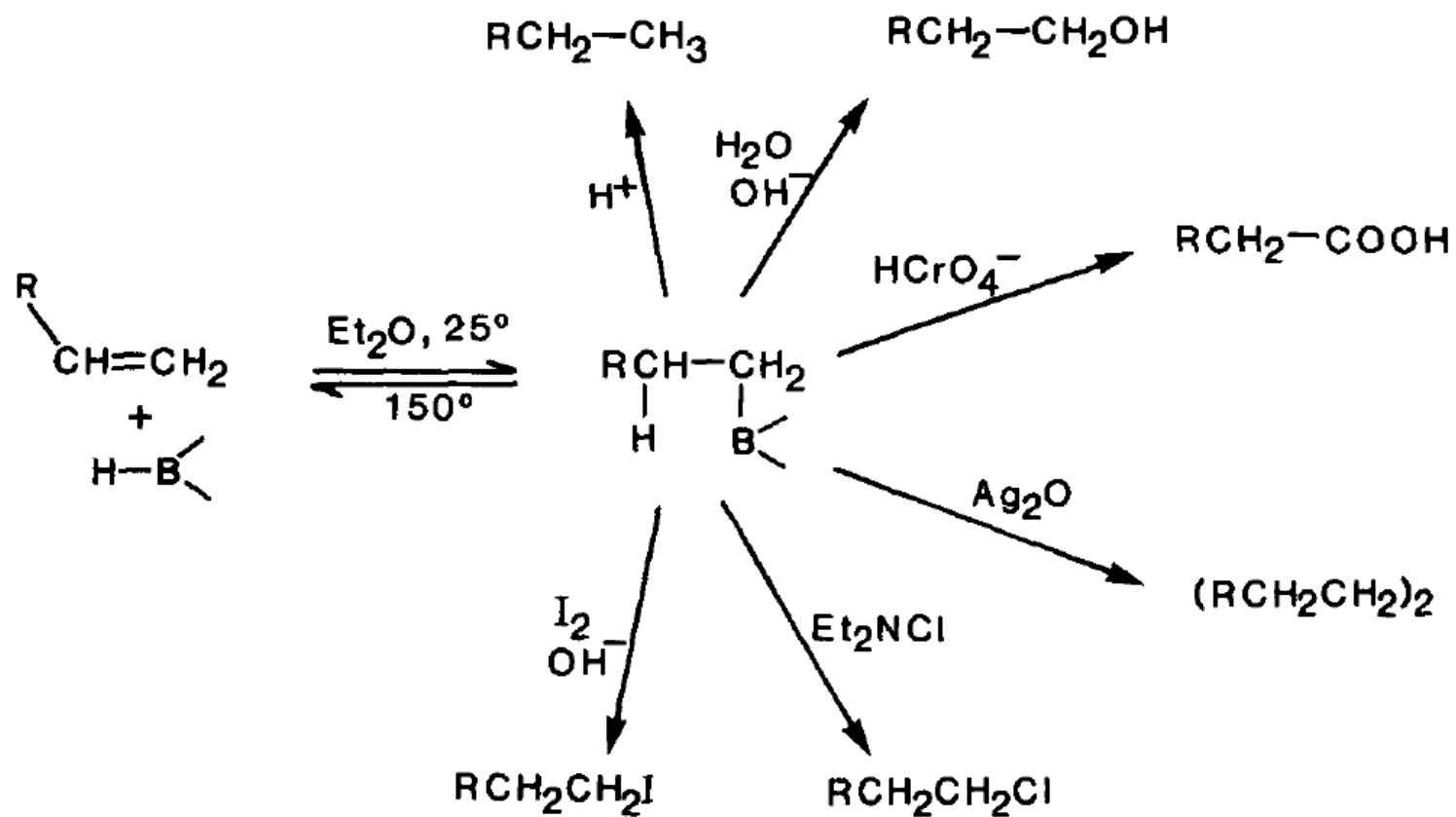


REAÇÕES DOS ORGANOBORO

A oxidação controlada dos compostos organoboro BR_3 produz os alcóxiboranos R_2BOR (éster borínico), $RB(OR)_2$ (éster borônico) e $B(OR)_3$ (organoboratos) os quais também são acessíveis através de alcoólise dos haletos de organoboro representativos, R_nBX_{3-n} . Se um óxido de amina é usado como fonte de oxigênio, a amina liberada pode ser titulada. Este é um método para a determinação do número de ligações B-C inicialmente presentes:



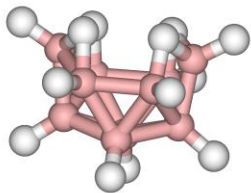
Um dos métodos mais versáteis em síntese orgânica é a hidroboração. Ao invés do organoborano, os produtos das suas reações subsequentes é que são importantes:



A **hidroboração é regioseletiva** (direção anti-Markovnikov), o boro eletropositivo está ligado ao átomo de C que carrega um grande número de átomos de H, e a **adição cis** ocorre de forma **estereoseletiva**.

Heterociclos de Boro:

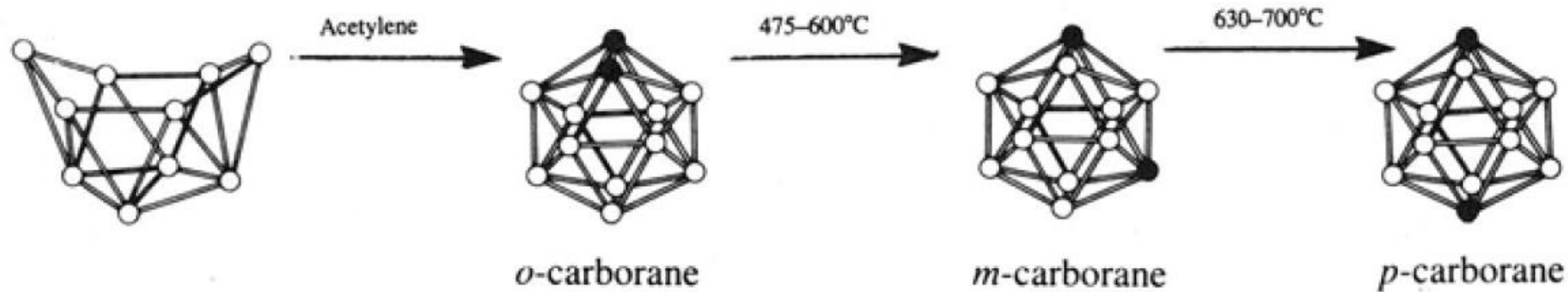
O B é encontrado em um largo número de heterociclos saturados e insaturados com os seguintes segmentos: C-B-C, C-B-N, N-B-N, O-B-O, C-B-O, C-B-S, etc. As espécies podem ser neutras ou iônicas, usualmente de fórmula $B_n C_{2n} H_{n+2}$, na qual os átomos de C estão diretamente incorporados à gaiola de boro.



O primeiro e melhor conhecido dos carboranos é o **1,2-dicarbaborododecaborano-12** preparado por:



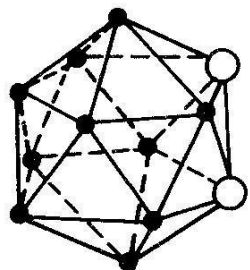
O aduto intermediário não é usualmente isolado. Outras bases de Lewis, tais como, dimetil sulfeto, têm sido usadas. O composto **1,2-B₁₀C₂H₁₂** é conhecido como “**o-carborano**”. Ele é um sólido cristalino que se funde à 285-287 °C. Quando aquecido à 485 °C, este composto se rearranja ao isômero **1,7 (m-carborano)**, o qual sob aquecimento posterior até 620 °C, forma o isômero **1,12 (p-carborano)**. Tal alta estabilidade térmica estimula o estudo nos carboranos e suas habilidades em serem incorporados em polímeros.



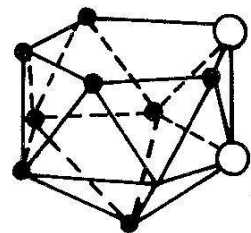
J. P. Critchley G. J. Knight W. W. Wright *Boron-Containing Polymers—The Carboranesiloxanes*, Springer, 1983.

A perda de um grupo **BH** de uma estrutura **closo** gera a estrutura **nido** com uma face aberta. A remoção de uma unidade **BH** de um **nido** gera uma estrutura **aracno**.

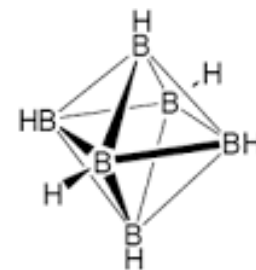
Os **dois hidrogênios** nos átomos de **C** do **o-carborano** são diferentes em suas propriedades em relação aos H nos átomos de B. Eles irão sofrer **litiação** quando tratados com n-butillítio para produzir $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Isto faz com que ele possa reagir com uma variedade de reagentes e seja incorporado em moléculas grandes ou polimerizadas (*Dexil*, 500 °C, siloxanos).



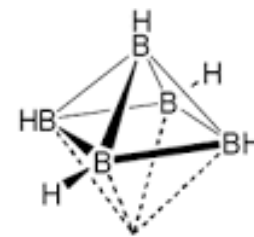
Closo



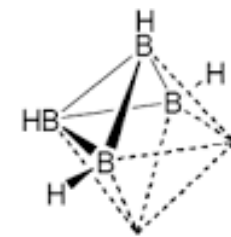
Nido



closo structure



nido structure

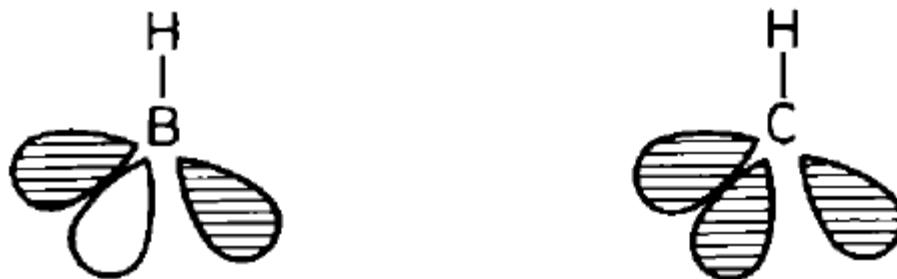


arachno structure

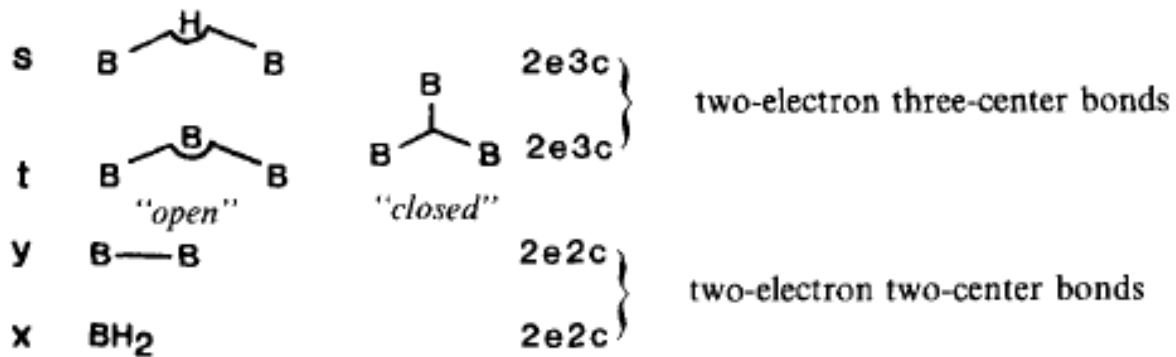
BORANOS POLIEDRAIS, CARBABORANOS E HETEROCARBABORANOS

Lipscomb desenvolveu um sistema para organizar a topologia dos boranos e ele descreveu a estrutura eletrônica em termos do modelo de ligação de valência. Nos boranos, o número de pares de elétrons de valência é sempre menor que o número de linhas interconectoras interatômicas as quais definem a rede molecular. Dessa forma, um certo número de ligações 3c-2e devem ser incluídas. Deslocalização de elétrons em 3D (“closo: superaromáticos”).

Cada grupo BH e CH possui três orbitais sp^3 disponíveis para fazer ligações com os outros grupos. O boro possui 2 elétrons disponível e o C possui 3 elétrons disponíveis.



O arranjo poliedral dos grupos BH e CH com os hidrogênios apontando para fora é formado pela sobreposição e combinação dos orbitais híbridos sp^3 com a formação de orbitais moleculares concentrados no espaço dentro do poliedro.



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

