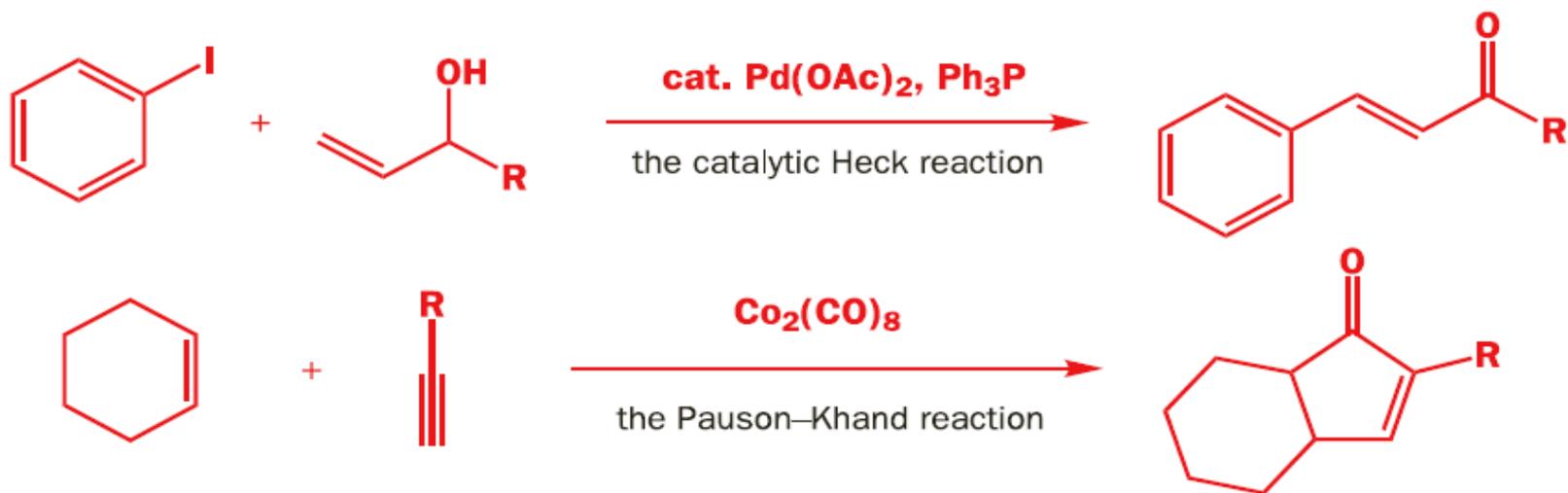

Chapter 48

Organometallic chemistry

Química Organometálica



Reação de Heck: adição nucleofílica a um alceno não ativado;
Reação de Pauson-Khand: formação de anéis de cinco membros por reação de três componentes: alceno, alcino e CO

Química Organometálica

- Permite reações aparentemente impossíveis;
- Complementa a química tradicional de grupos funcionais;
- Introduz o conceito interação entre metal e ligante;
- Descreve as reação que podem ocorrer quando os ligantes são ligados a um metal;
- Possui grande potencial sintético (formação de ligações C-C);
- Altamente utilizado na indústria: catálise homogênea e heterogênea.
- Questão da **estabilidade** *versus* **reatividade**: complexos devem ser relativamente estáveis (não reativos com água e oxigênio, p.ex.), mas também suficientemente reativos para a transformação catalítica ocorrer.

Estabilidade de Complexos

- Um catalisador ideal seria um complexo que:
- É estável no estado inicial para o armazenamento;
- Mas torna-se reativo em solução (perda de um ligante), permitindo a interação com o ligante.

- **Regra de 18 elétrons** (octeto + 10): configuração de gás nobre
- Número total de elétrons:
- elétrons de valência do metal + número de elétrons dos ligantes coordenados = 18 (para ser estável)

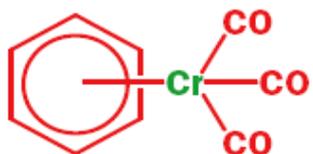
- 18: 1 s (2) + 5 d (10) + 3 p (6)

Número de elétron de valência de metais de transição

Group	IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VIIB (7)	VIII B (8, 9, and 10)			IA (11)
Number of valence electrons	4	5	6	7	8	9	10	11
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Os da esquerda precisam mais elétron dos ligantes que os da direita

Estabilidade de Complexos



Cr: $6 e^- + 6 e^-$ benzeno + $3 \times 2 e^-$ CO Pd: $10 e^- + 4 \times 2 e^-$ PPh₃

Exceção: complexos estáveis com 16 e (Ti, Zr, Ni, Pd e Pt)



a 16-electron Pd(II) complex

Me de Pt (Ni, Pt e Pd) são muito importantes na catálise:

Configuração estável com 16 e⁻, devido à estrutura planar quadrática, com um orbital de alta energia vazio (sitio de ligação para ligantes na reação catalítica).

Diferentes maneiras de ligação Me - ligante

Maneiras diferente de ligação: ligação com um ou mais átomos do ligante.

Número de átomos que ligam expresso por η 'eta'



η^1



η^2

Composto de Grignard Complexo Me - alceno

Ligações σ e π :



σ complex



π complex

Diferentes maneiras de ligação Me - ligante

Representing bonds in transition metal complexes

It is difficult to know exactly how to draw the bonding in metal complexes and there are often several different acceptable representations. There is no problem when the metal forms a σ bond to atoms such as Cl or C as the simple line we normally use for covalent bonds means exactly what it says. The problems arise with ligands that



form σ bonds by donating both their electrons and with π complexes. Everyone writes phosphine–boron compounds with two charges but we normally draw the same sort of bond between a phosphine and, say, Pd as a simple line with no charges.



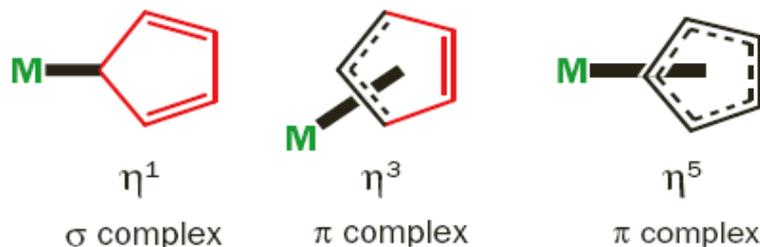
You will sometimes see π complexes drawn with simpler dotted lines going to the middle of the π bond, sometimes with dotted π bonds, and sometimes with bonds (simple or dotted) going to the ends of the old π bond. These are all acceptable as the bonding is complex as you will see. We might almost say that the ambiguity is helpful: we often don't know either the exact nature of the bonding or the number of other ligands in the complex. In the

diagrams in this section we have shown the main bond from metal to ligand as a heavy line in the simplest representation but we also offer alternatives with simple and dotted bonds. Don't worry about this—things should become clearer as the chapter develops. When you have to draw the structure of a complex but you don't know the exact bonding, just draw a line from metal to ligand.



Diferentes maneiras de ligação Me - ligante

Ligantes que podem ligar de diferentes maneira com o Me:

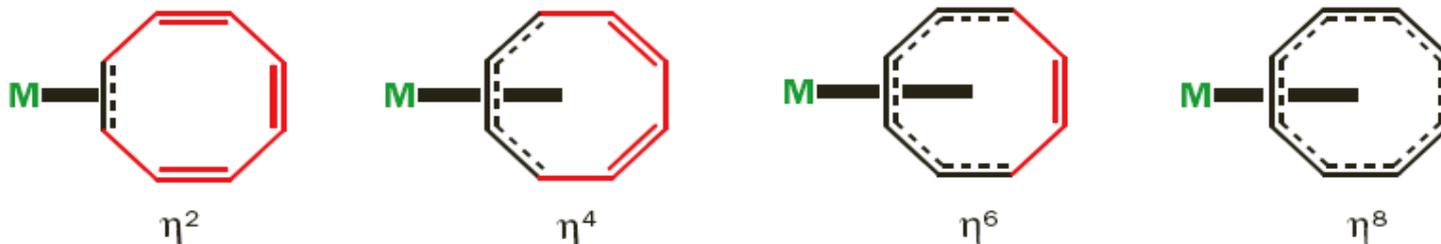


Nº e⁻:

2

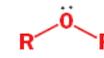
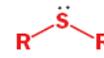
4

6



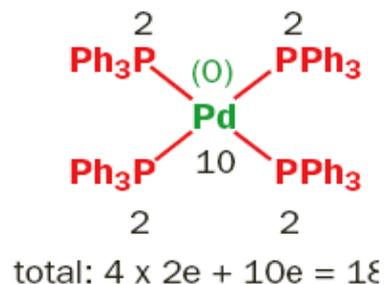
Número de elétrons doados pelo ligante

Ligand characteristics

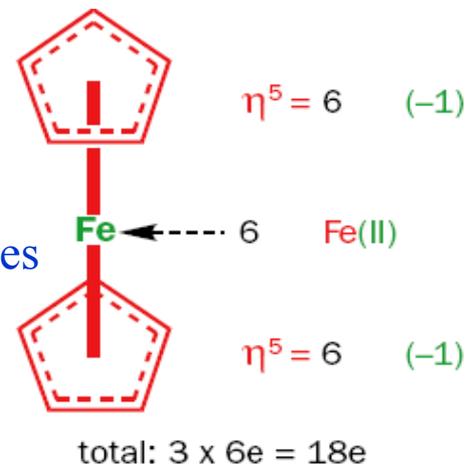
		Formal charge	Electrons donated					
anionic ligands								
Cl^{\ominus}	Br^{\ominus}	I^{\ominus}	$\ominus\text{CN}$	$\ominus\text{OR}$	$\ominus\text{H}$	$\ominus\text{alkyl}$	-1	2
neutral σ-donor ligands								
							0	2
unsaturated σ- or π-donor ligands								
aryl, σ -allyl	Hapto number η^1	Formal charge -1	Electrons donated 2					
olefins	η^2	0	2					
π -allyl cation	η^3	+1	2					
π -allyl anion	η^3	-1	4					
diene—conjugated	η^4	0	4					
dienyls, cyclopentadienyls (anions)	η^5	-1	6					
arenes, trienes	η^6	0	6					
trienyls, cycloheptatrienyls (anions)	η^7	-1	8					
cyclooctatetraene	η^8	0	8					
carbene, nitrene, oxo	η^1	0	2					

Estabilidade e Reatividade dos Complexos

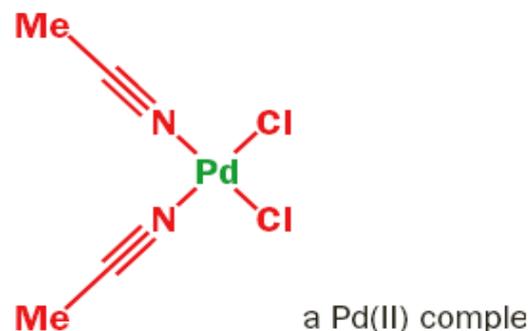
Número de elétrons de valência:



Complexos estáveis,
não bons catalisadores

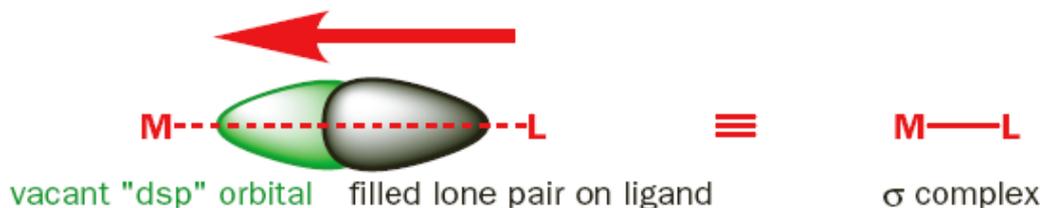


$8 e^-$ (Pd (II)) + $4 \times 2 e^-$ (ligantes) = $16 e^-$.
Complexo reativo \Rightarrow Bom catalisador

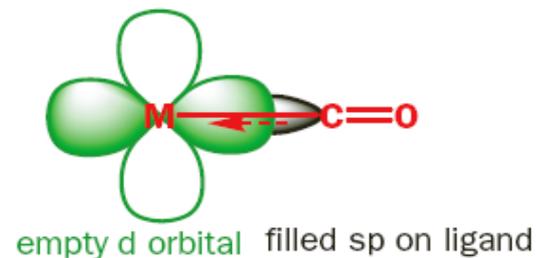
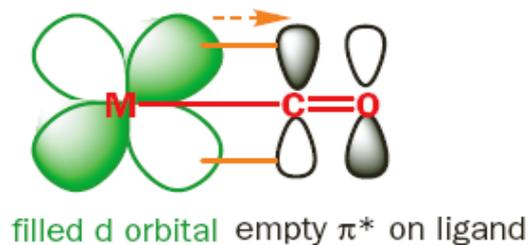
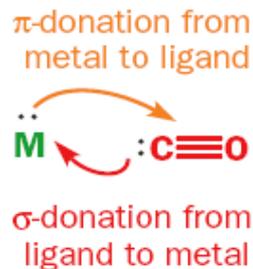


Ligações σ doação e π retro-doação

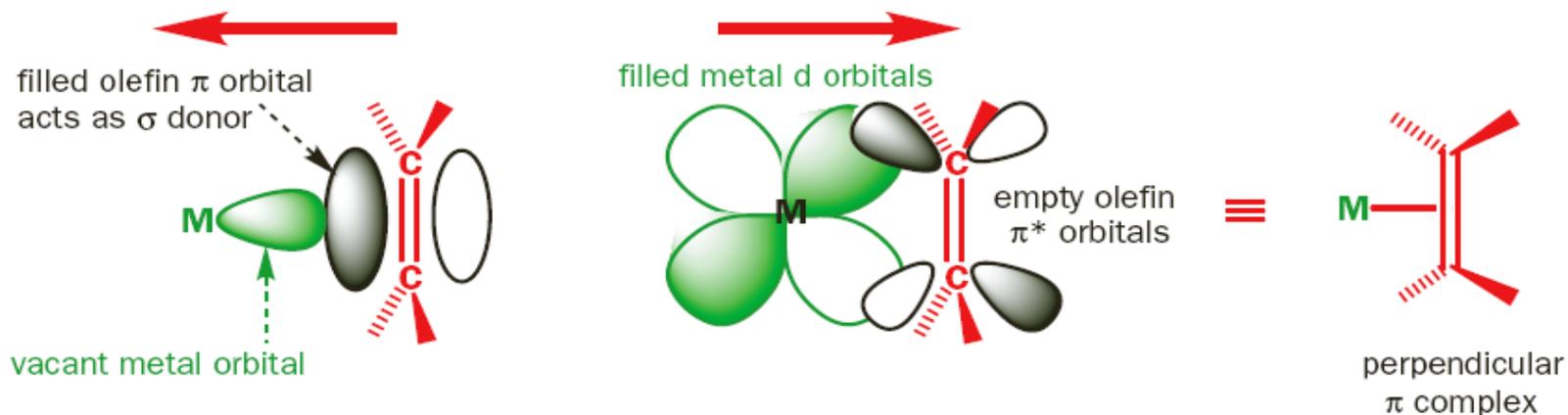
Ligação σ doação do ligante para o Me (sp^n do ligante para dsp do Me):



Ligação π retro-doação do Me para o ligante (d do Me para π^* do ligante):

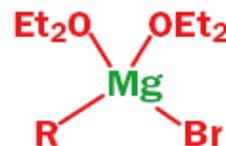
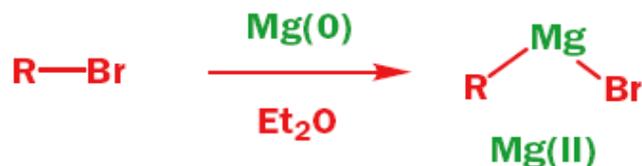


Ligações π doação e retro-doação



Adição Oxidativa de Me em Ligações Simples

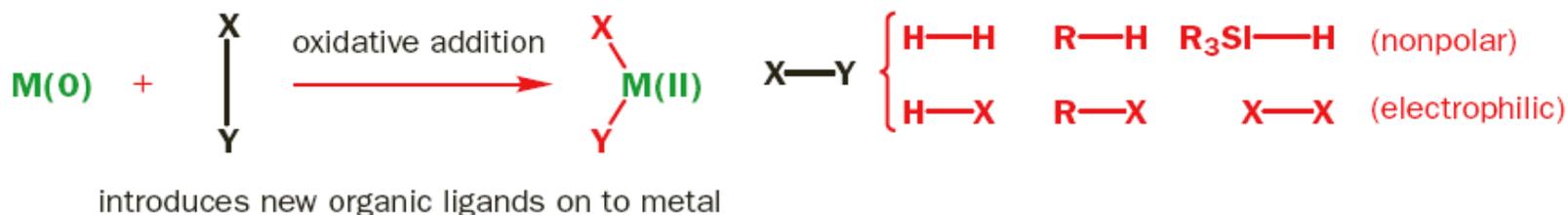
Interação de ligantes sem pares de elétron ou orbitais π com o Me pela quebra de ligação σ ; por "adição oxidativa" porque o estado de oxidação do Me aumenta em duas unidades, p. ex. de M(0) para M(II), o Me possui depois dois ligantes com carga formal negativa. **Reagente de Grignard.**



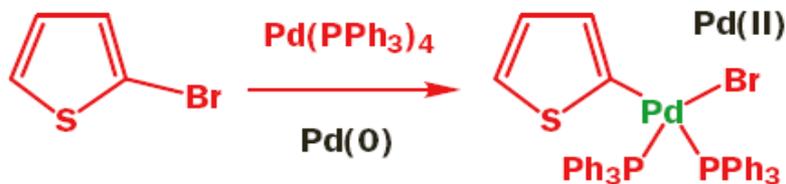
correct Grignard reagent structure has some (probably 2) ether ligands

Adição Oxidativa de Me em Ligações Simples

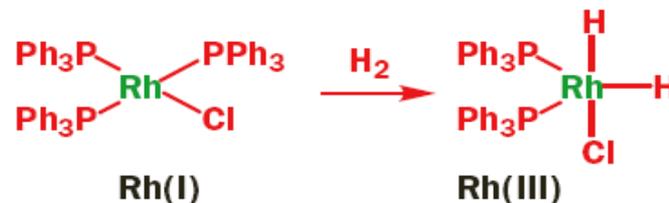
O processo ocorre normalmente com complexos "insaturados coordinativamente", que possuem menor número de elétrons que 18, p.ex.: $(\text{MeCN})_2\text{PdCl}_2$ (4 ligantes, $16 e^-$) Este processo ocorre com uma série de espécies neutros, com ligações σ apolares e polares.



Exemplos:



Adição oxidativa a iodetos de arila



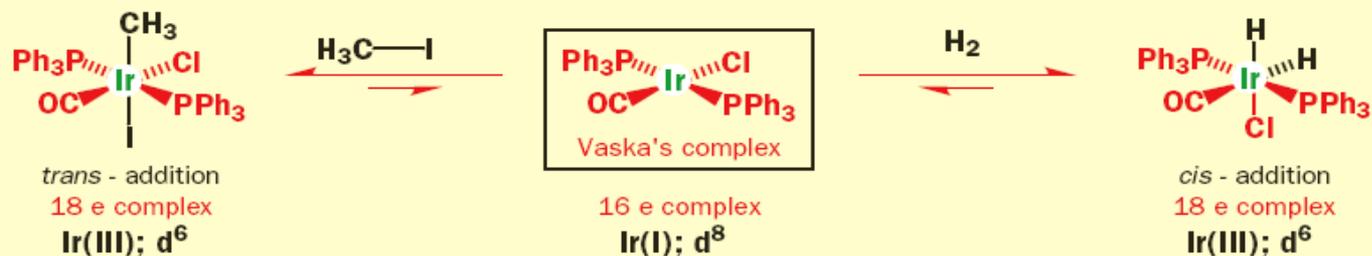
Ativação do catalisador de Wilkinson para hidrogenação pela adição oxidativa de H_2 ;

Adição Oxidativa: Mecanismos

Vaska's complex

There are a number of possible mechanisms for oxidative addition and the precise one followed depends on the nature of the reacting partners. Vaska's complex $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2\text{COCl}]$ has been extensively studied and it reacts differently with hydrogen and methyl iodide. Hydrogen is added in a *cis* fashion, consistent with concerted formation of the two new iridium–hydrogen bonds. The

$16e$, d^8 , Ir(I) complex becomes a new $18e$, d^6 , Ir(III) species. With methyl iodide the kinetic product is that of *trans* addition, which is geometrically impossible from a concerted process. Instead, an S_N2 -like mechanism is followed involving nucleophilic displacement of iodide followed by ionic recombination.



Eliminação Redutiva: Formação de Ligações simples

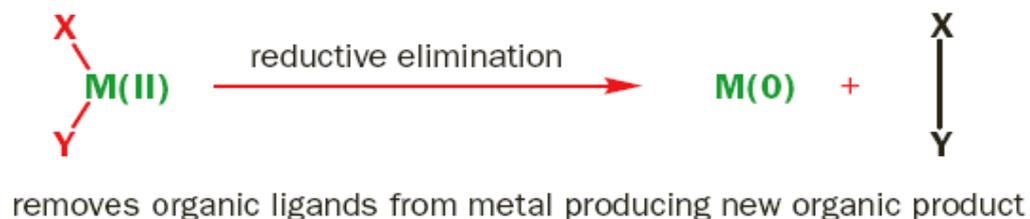
Remoção dos ligantes da esfera de coordenação:

Espécies neutros (alcenos, fosfinas, CO etc.) podem dissociar na presença de outros ligantes;

Ligantes conectados ao Me por ligações σ requerem processos mais ativos:

Inverso da adição oxidativa: **eliminação redutiva**

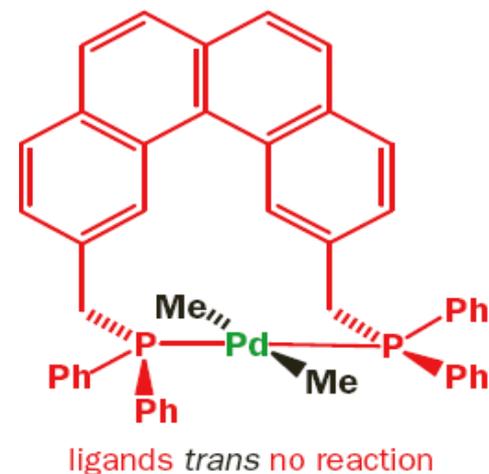
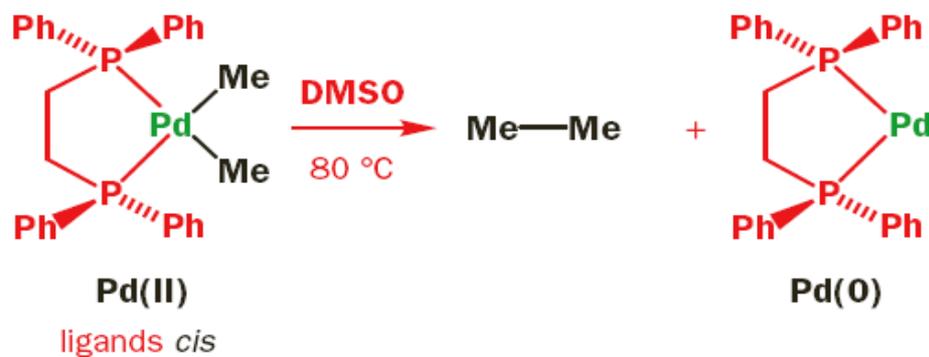
Nesta, o Me(II) é reduzido para Me(0) com a liberação de X-Y (formação de ligação σ)



Os dois ligantes são separados no complexo mais unidos por ligação σ no produto.

Eliminação Redutiva: Formação de Ligações simples

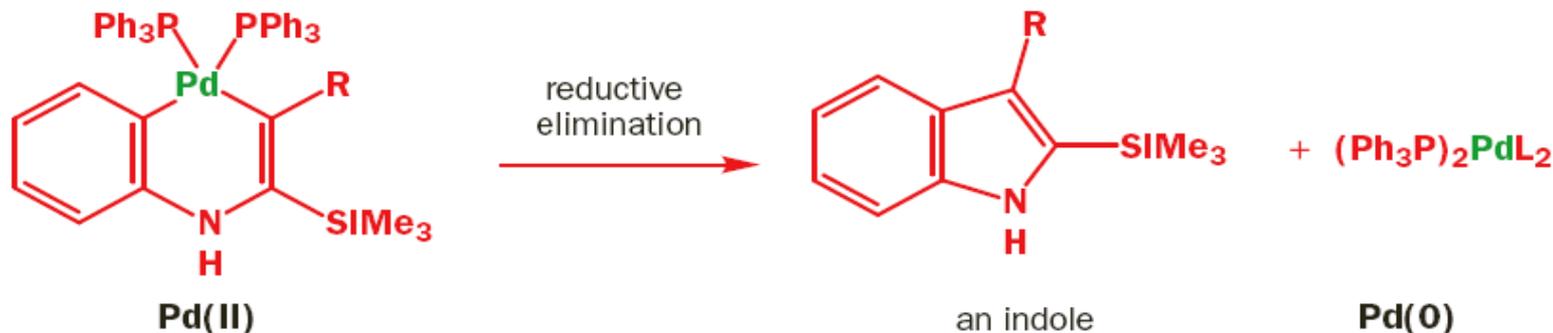
Para a ocorrência da eliminação redutiva, os ligantes TEM que ser em CIS



Processo mais importante para remoção do Me de transição dos complexos, após efetuar o ciclo catalítico:
mas não para fazer etano!

Eliminação Redutiva: Formação de Ligações simples

Síntese de Indol



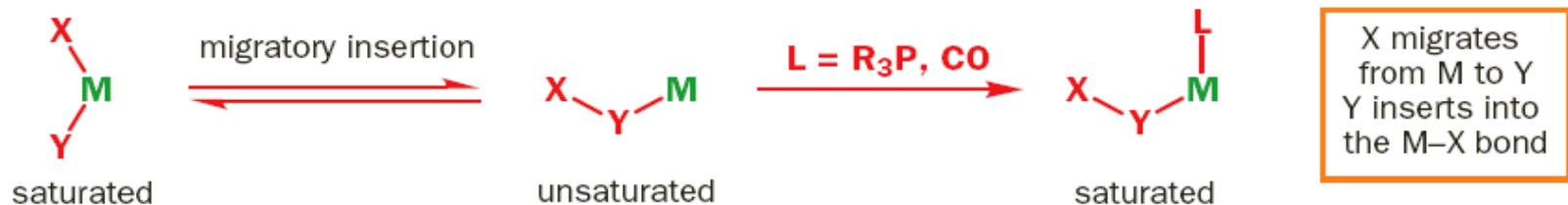
Complexo de Pd(II) com duas ligações σ Pd-C em cis;
Eliminação redutiva: Pd(0) com formação de ligação σ C-C;
L = algum ligante tipo fosfina.

Inserção Migratória: Formação de Novos Ligantes

Formação de novo ligante (X-Y) pela migração de X para Y (inserção de Y na ligação X-M);

A inserção é reversível e resulta em perda de um ligante, por isso pode ser iniciada pela adição de um ligante (L) externo;

Ligantes X e Y precisam permanecer em posição CIS; X mantém a configuração;



Inserção Migratória: Formação de Novos Ligantes

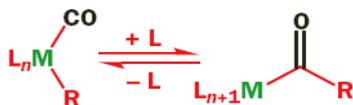
Inserção migratória é o princípio de formar uma cadeia de ligantes antes da eliminação;

O grupo a ser inserido precisa ser insaturado para acomodar a ligação adicional (alcenos, alcinos, CO);

Inserção promovida por ligantes externos como CO e aumento de pressão;

Usado para polimerização tipo Ziegler-Natta.

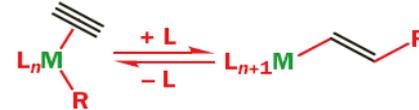
carbonylation



carbometallation or hydrometallation, R = H



alkyne insertion

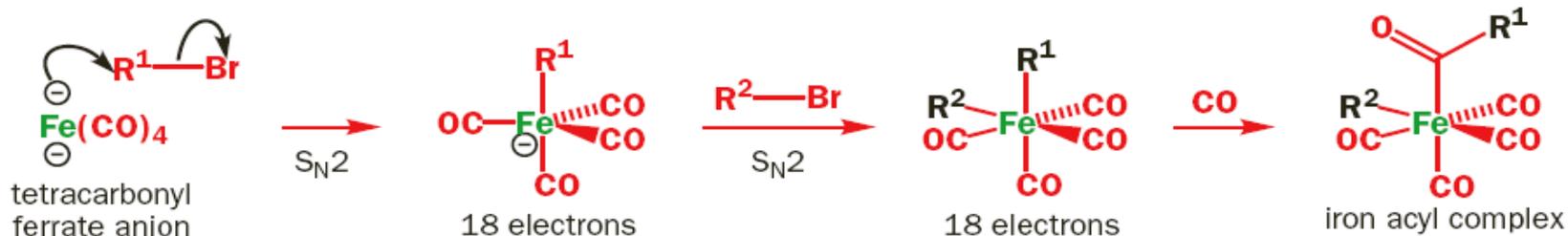


Inserção Migratória: Formação de Novos Ligantes

Exemplo para processo de carbonilação usando o diânion tetracarbonil Fe como um NUC mole para haletos de alquila:



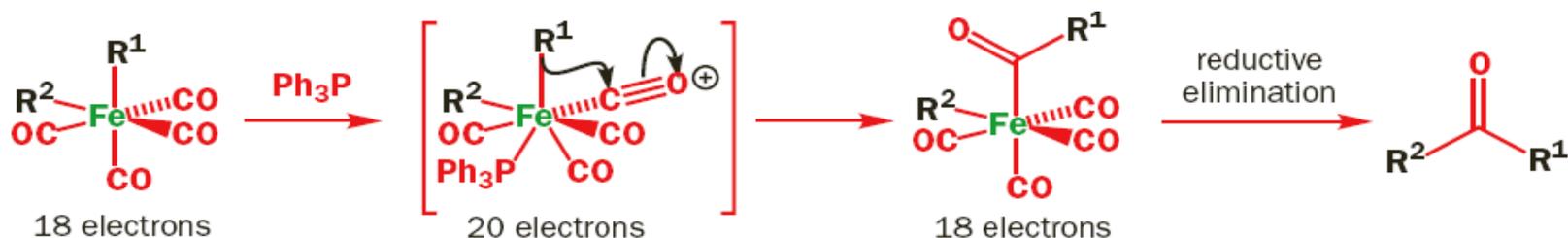
Formação de um monoânion com um R e depois uma espécie neutra com dois R;
Todos os complexos tem 18 e⁻,



Na adição de mais CO por aumento de pressão ocorre a inserção de CO na ligação Fe-C para formação de complexo Fe-acila;

Inserção Migratória: Formação de Novos Ligantes

Além do CO, outros ligantes como fosfinas podem se associar ao Fe (complexo com 20 e⁻) e induzir a migração / inserção do CO na ligação Fe-C; inserção de fosfina e migração de CO podem ser concertados para evitar complexo com 20 e⁻;

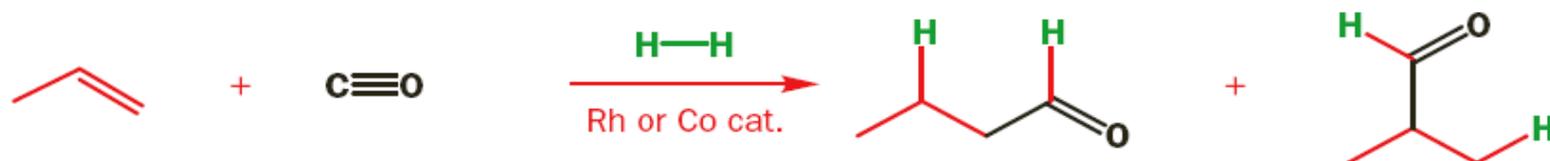


A eliminação redutiva completa a sequência, levando a uma cetona contendo os substituintes R_1 e R_2 ;

Nesta sequência não importa se o CO insere-se no R_1 ou R_2 , o produto é sempre o mesmo.

Inserção de CO: Extensão de Cadeia de Carbono

Carbonilação: Hidroformilação de alcenos, processo OXO

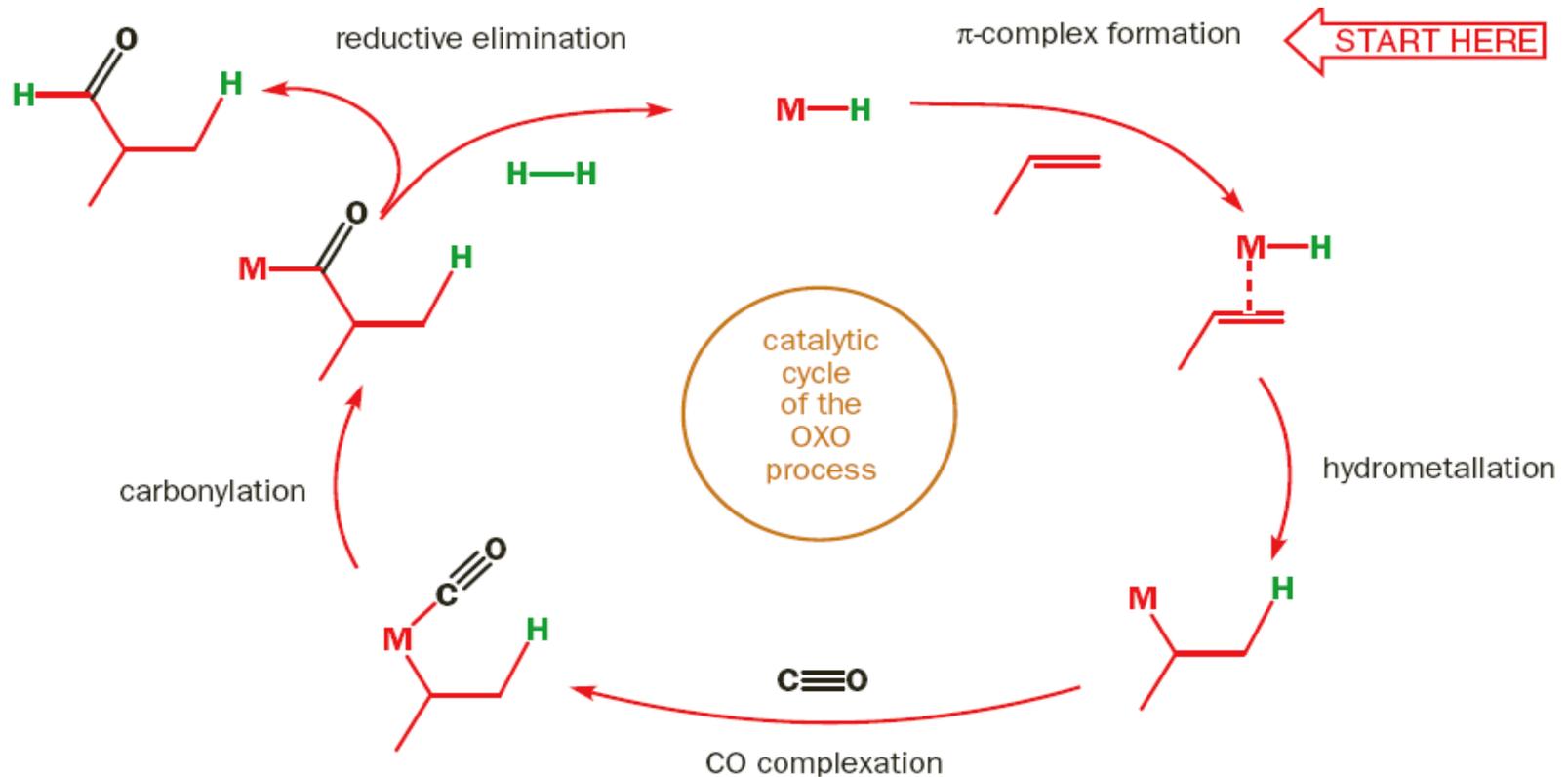


Processo forma aldeídos a partir de alcenos ocorrendo com duas inserções migratórias;

Mesmo ocorrendo formação de misturas devido aos materiais de partida muito baratas;

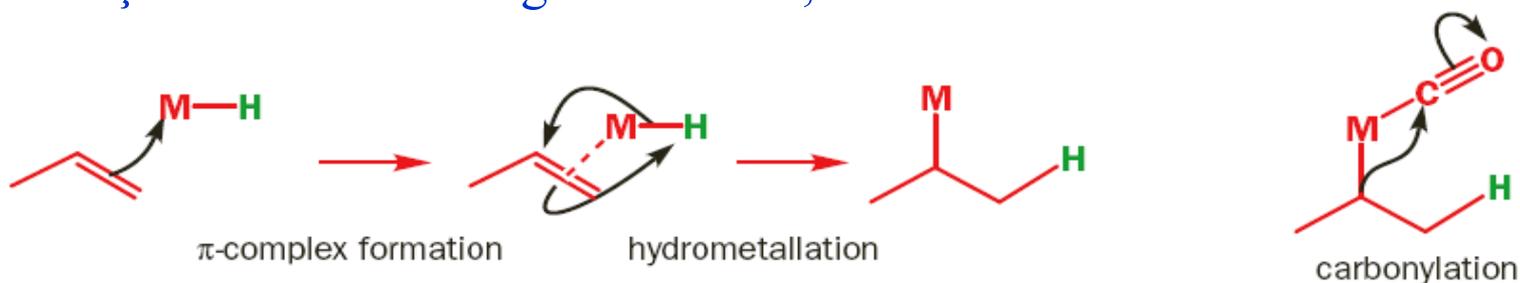
Reação ocorre por um **Ciclo Catalítico**

Ciclo Catalítico



Mecanismo dos Passos Chave

Hidrometalação: formação inicial de complexo π , seguido pela adição do M a uma ponta e H a outra ponta do alceno, formando um complexo σ ;
Formação de ambos os regio-isômeros;



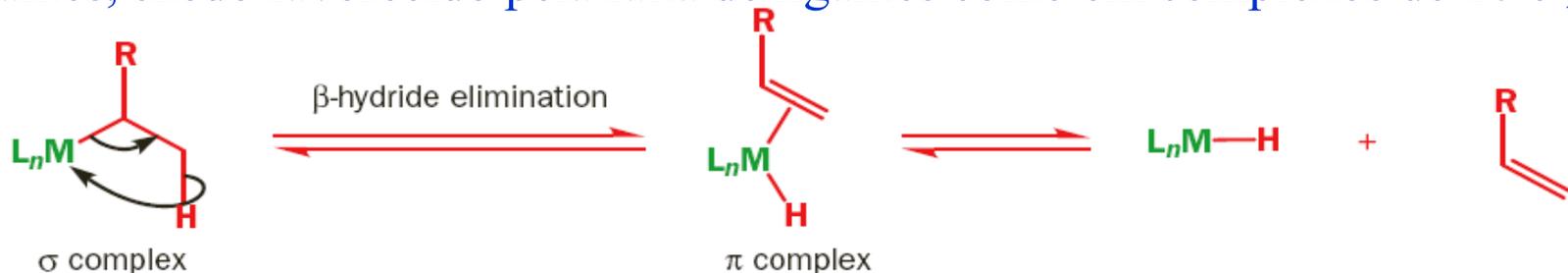
Inserção da carbonila: inserção migratória de CO na ligação M-C, formando um complexo M-acila;

Reversibilidade da Carbonilação

O processo reverso também é rápido e pode ser evitado mantendo-se alta pressão de CO;

O processo reverso da hidrometalção envolve a eliminação de um hidreto do carbono vizinho da ligação C-M, para formação do complexo π do alceno (eliminação- β de hidreto ou eliminação- β ;

A eliminação requer um sítio vacante no M porque aumento o número de ligantes, sendo favorecido pela falta de ligantes como em complexos de 16 e⁻;



O M e o H precisam ser em **sin** para possibilitar a eliminação;

O alceno neutro é liberado por simples intercâmbio de ligantes;

O processo é importante em uma série de processos catalíticos, mas pode ser indesejado quando é rápido demais, evitando o ciclo catalítico.