

***Compuestos organometálicos:
Grupos 2 y 12.***

TEMA 3.2

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Los organilos de magnesio son los más importantes por sus aplicaciones en síntesis orgánica. En menor extensión se aplican los de cadmio y mercurio.

<i>Grupo 2</i>	Be
	Mg
	Ca
	Sr
	Ba
<i>Grupo 12</i>	Zn
	Cd
	Hg

**carácter electropositivo del metal.
y reactividad de las especies R_2M/RMX**

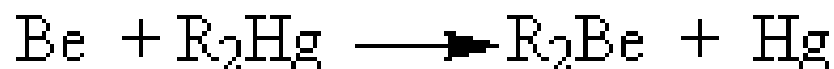
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

1.- Compuestos organometálicos de los alcalino térreos (grupo 2).

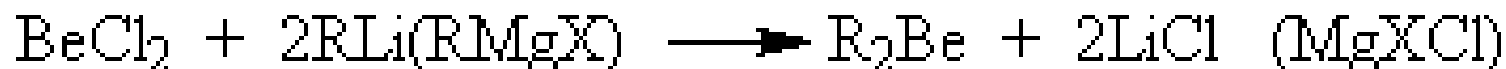
a) Organilos de berilio:

.- Altamente tóxicos.

.- Altamente sensibles a la humedad.

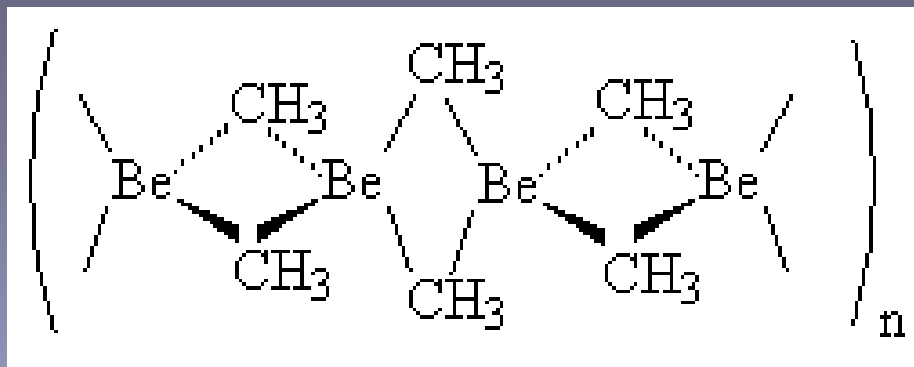


2

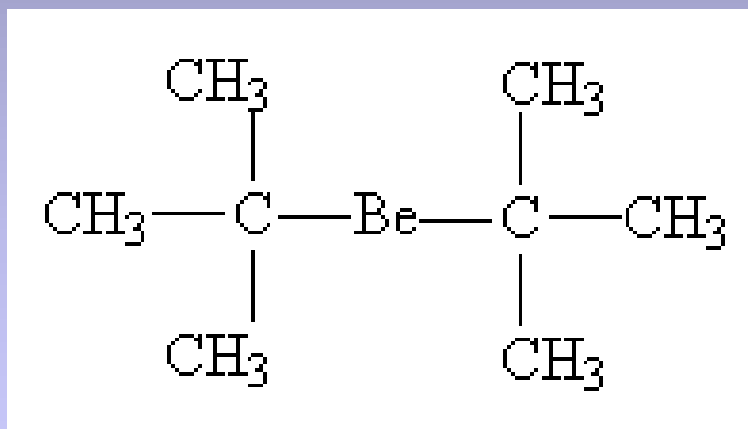


4

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.



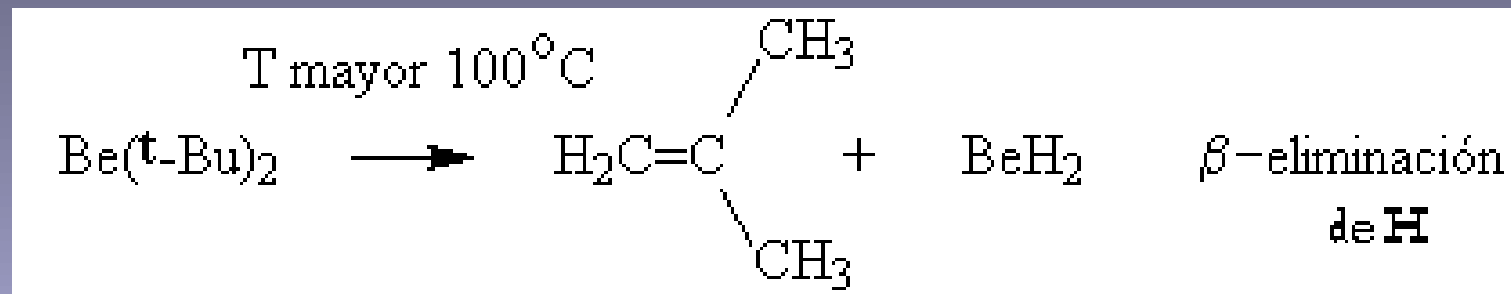
Estructura del Be(CH₃)₂



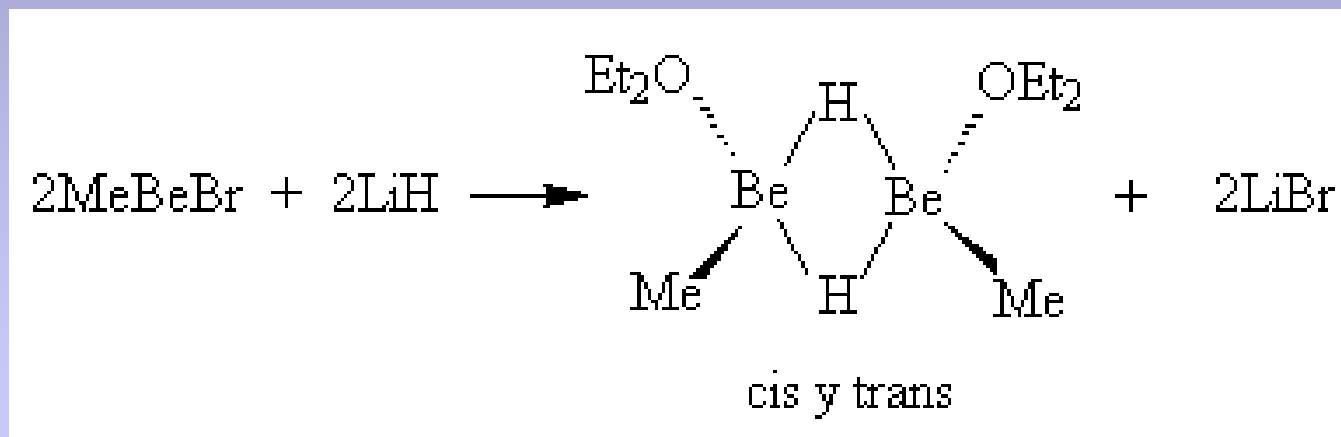
Estructura del Be(t-Bu)₂

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Descomposición térmica del $\text{Be}(t\text{-Bu})_2$:

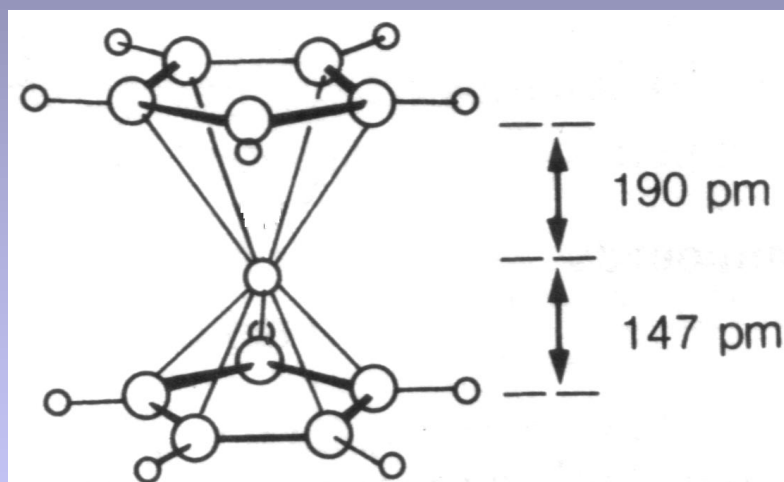


Hidruros organilos de berilio:



Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

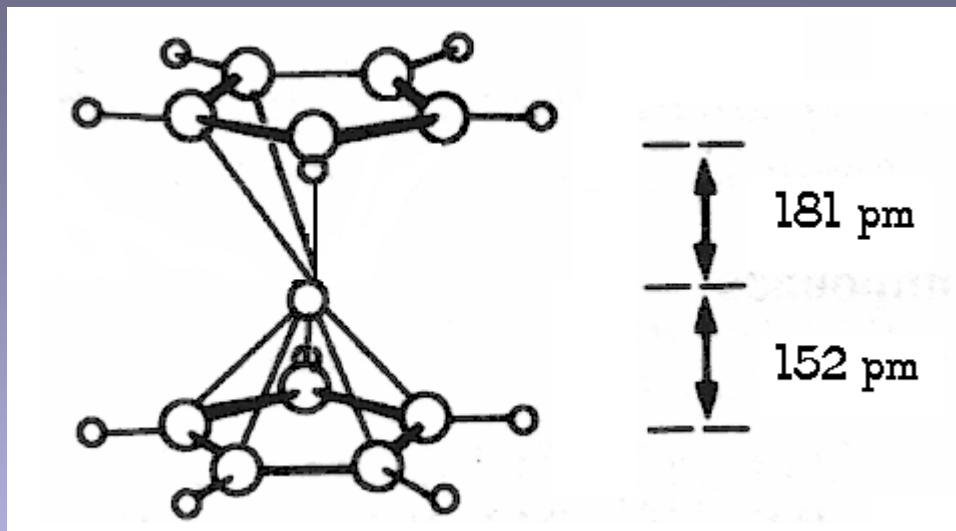
Beriloceno:



**Estructura del beriloceno (C_{5v})
(fase de vapor).**

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

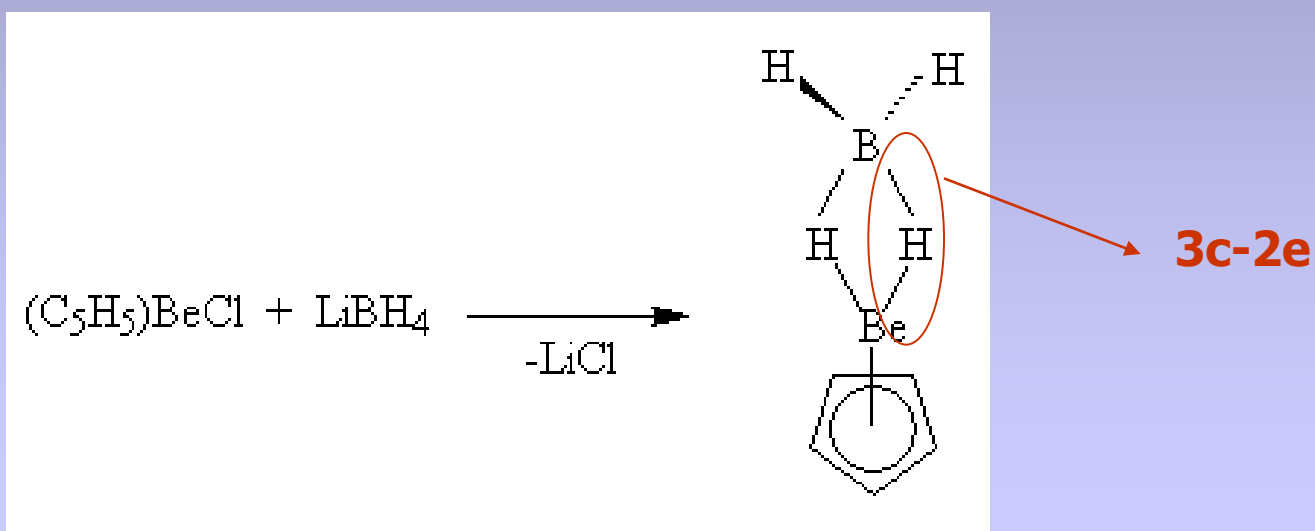
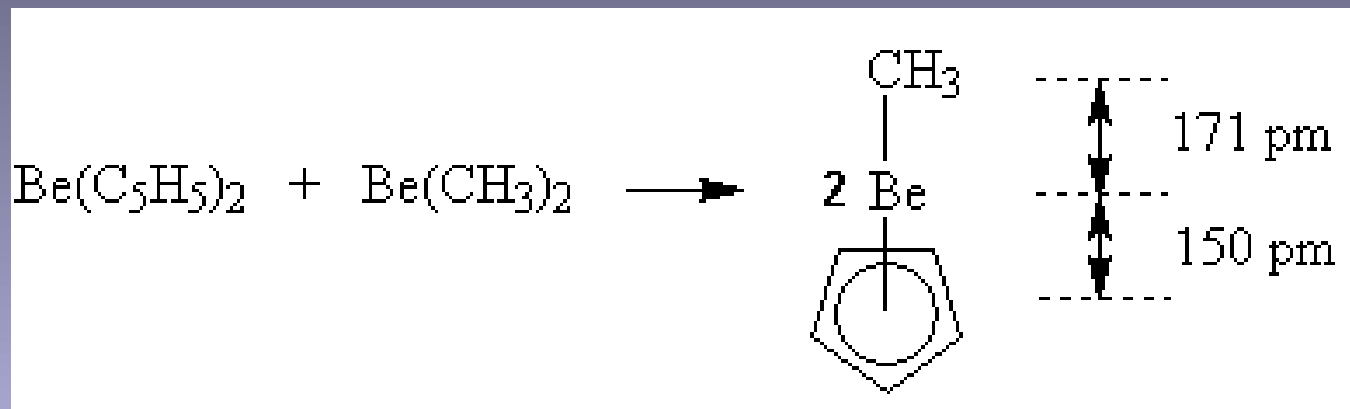
Beriloceno:



**Estructura del beriloceno (C₅)
(fase sólida-120°C).**

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

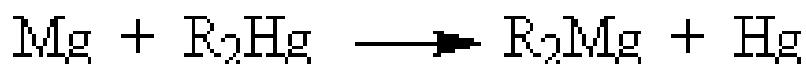
Otras reacciones:



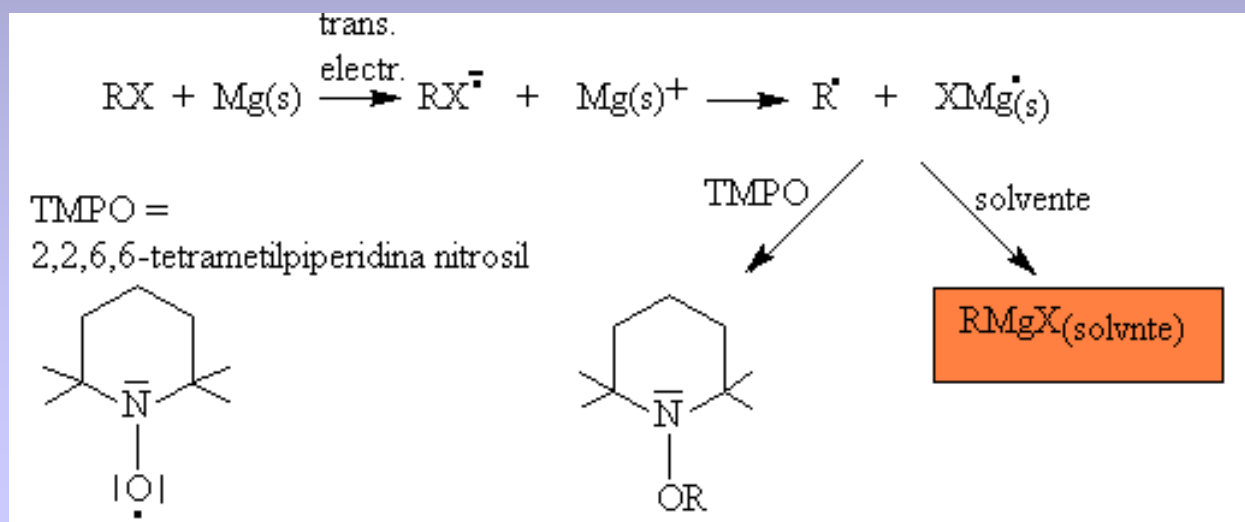
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

b) Organilos de magnesio:

Preparación:

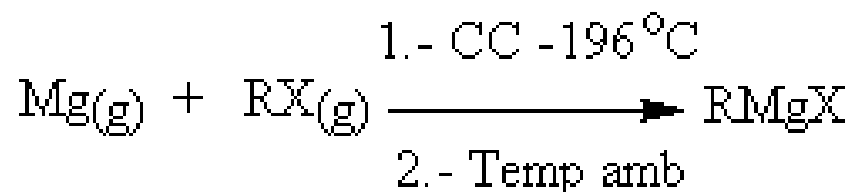


Mecanismo de formación (Walborsky 1990):



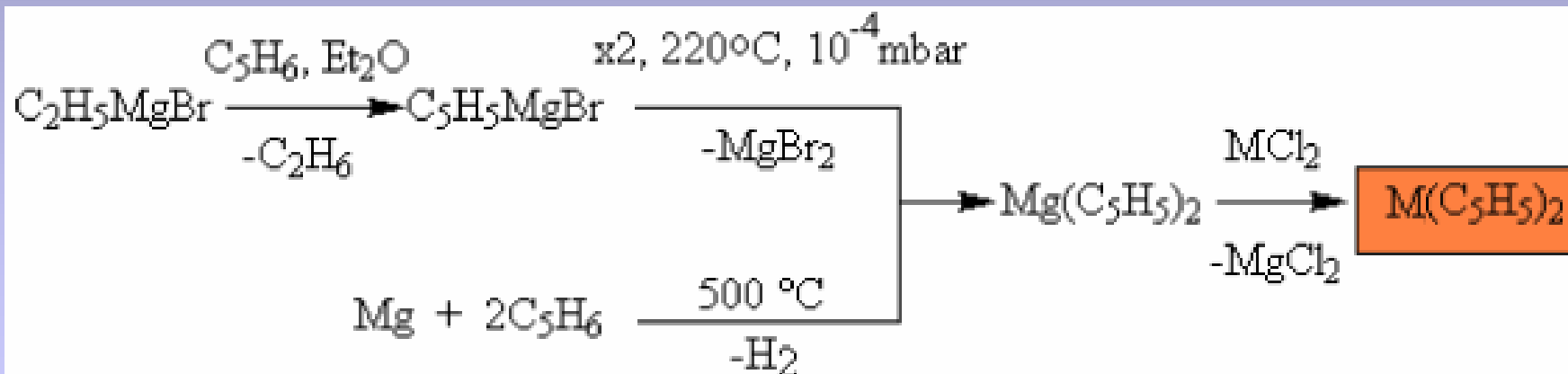
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Obtención de especies no solvato:



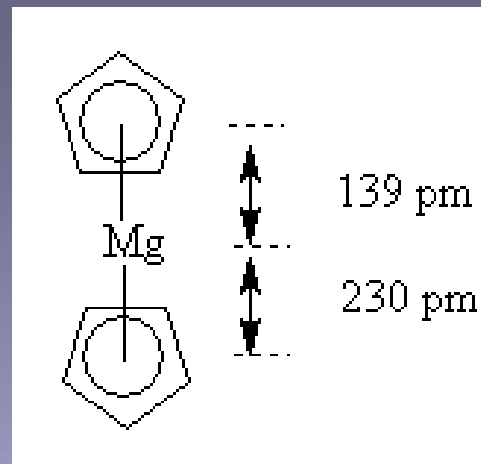
CC=cocondensación

Obtención del magnesoceno:



Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Estructura del
magnesoceno:



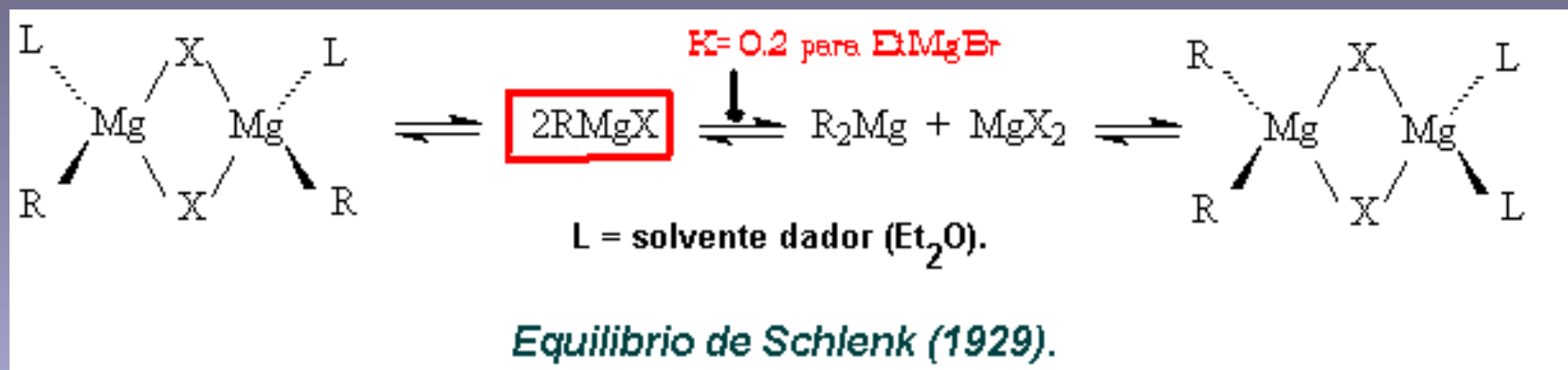
Características iónicas del magnesoceno:

- .- Conductividad eléctrica en NH_3 liq o THF.**
- .- Hidrólisis a $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_5\text{H}_6$**
- .- RMN ^{13}C .**

	Tipo de enlace dominante:			
	Iónico			Covalente
	$\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
RMN ^{13}C δ ppm	103.6	103.4	108.0	68.2

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Reactivos de Grignard en solución:



Evidencias:

- .- Experimentos radiactivos de ²⁸Mg en soluciones de MgX₂/R₂Mg.
- .- RMN de ¹H y ²⁵Mg. Estudios de temperatura variable.

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Ejemplo:

.- ^{25}Mg RMN en THF y 37 °C:

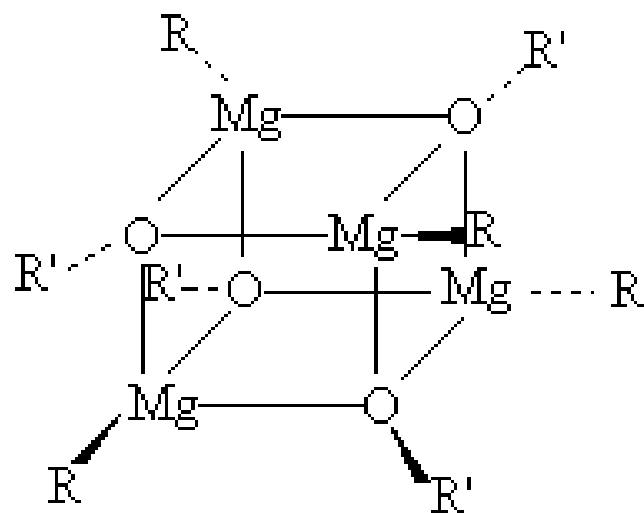
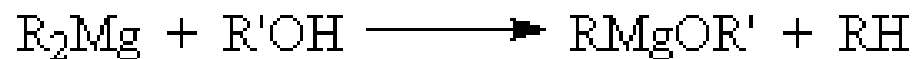
Et_2Mg $\delta=99.2$ ppm, EtMgBr $\delta= 56.2$ ppm, MgBr_2 $\delta= 13.9$ ppm

.- ^{25}Mg RMN en THF y 67 °C:

Señal única: $\delta = 54$ ppm.

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

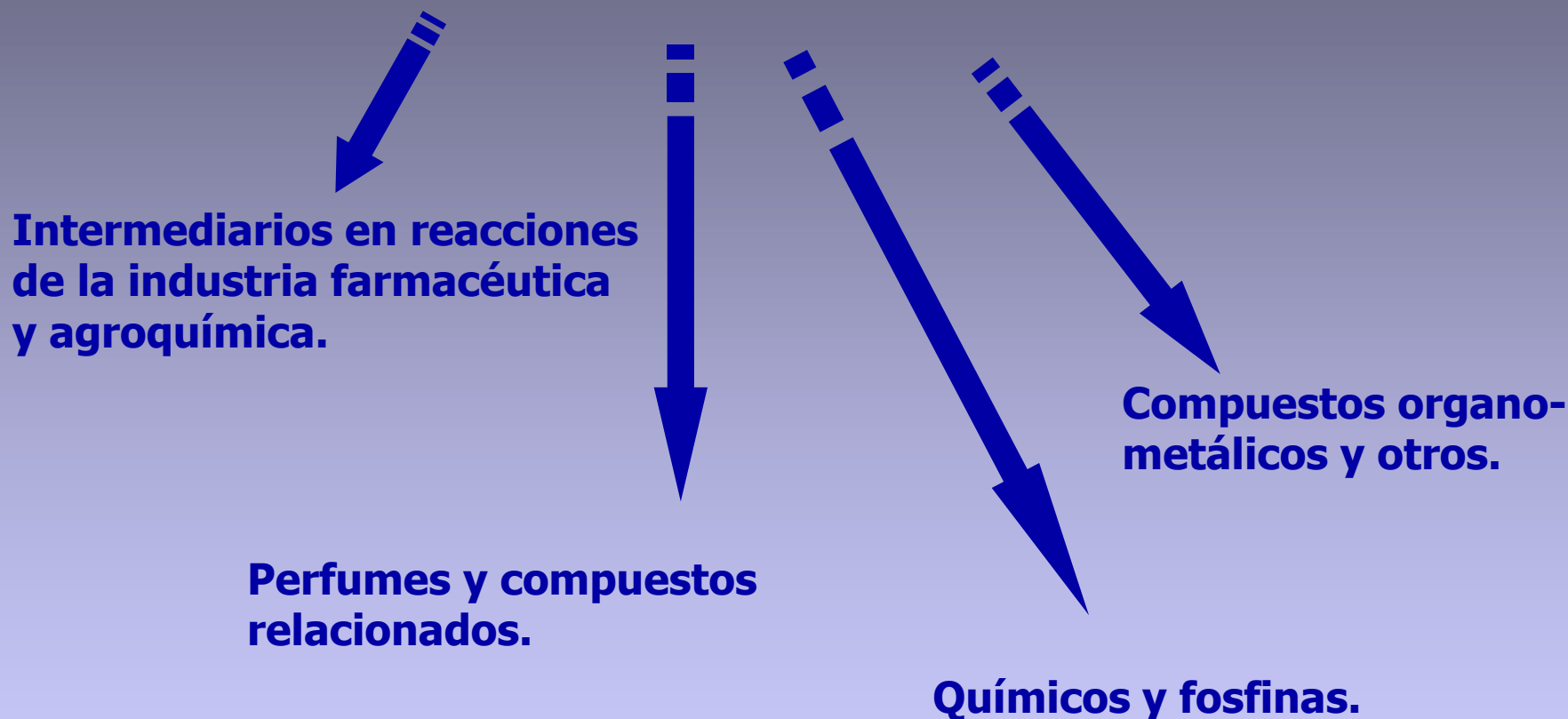
Alcóxidos de magnesio:



Estructura del heterocubo $(\text{RMgOR}')_4$

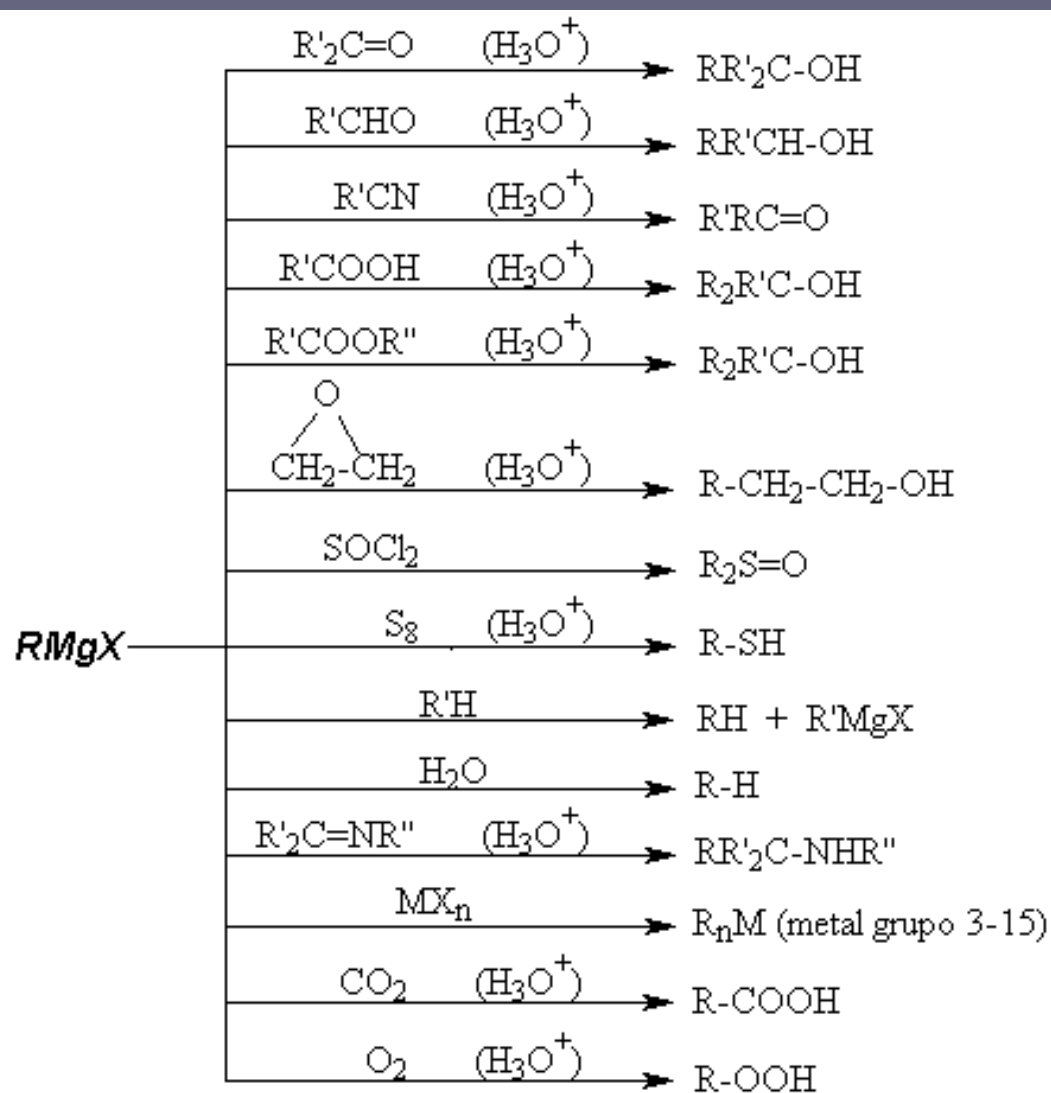
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Aplicaciones de los compuestos organomagnesio:



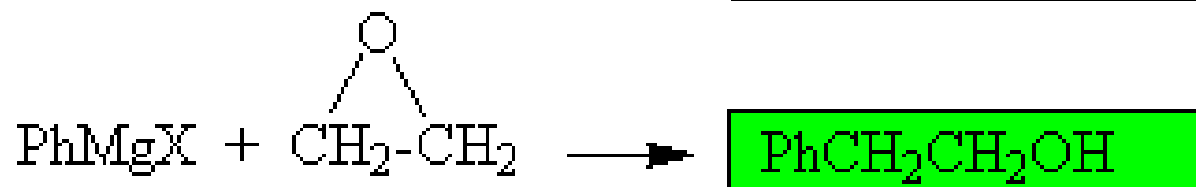
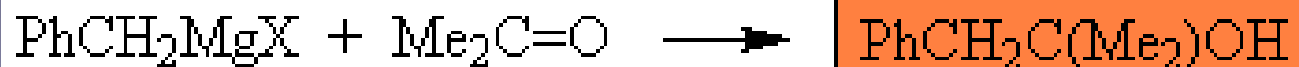
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Aplicaciones sintéticas:

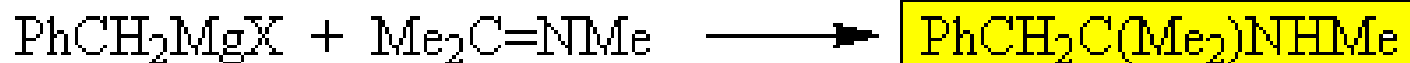


Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Aplicaciones industriales:



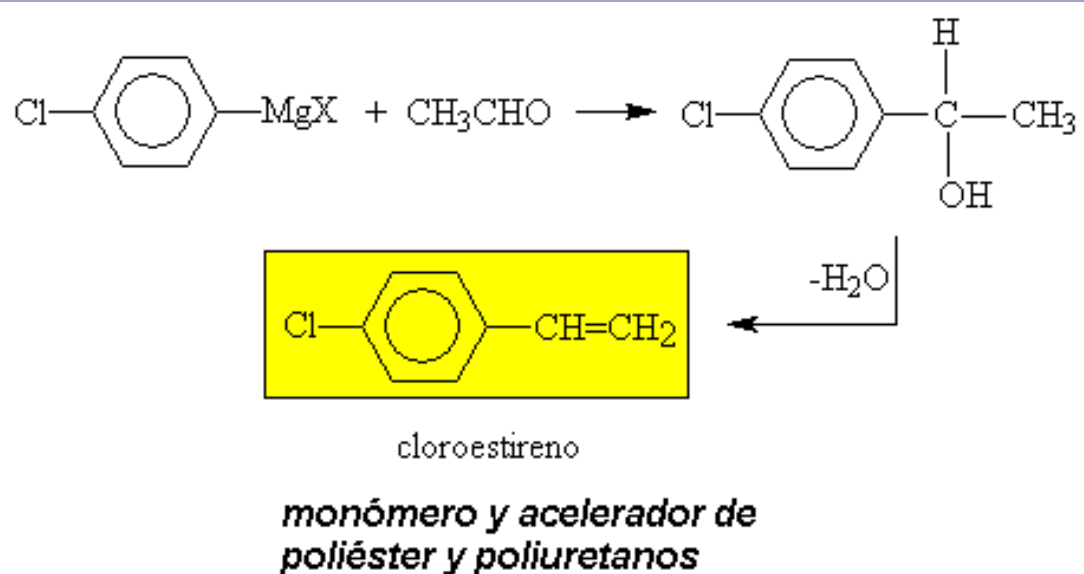
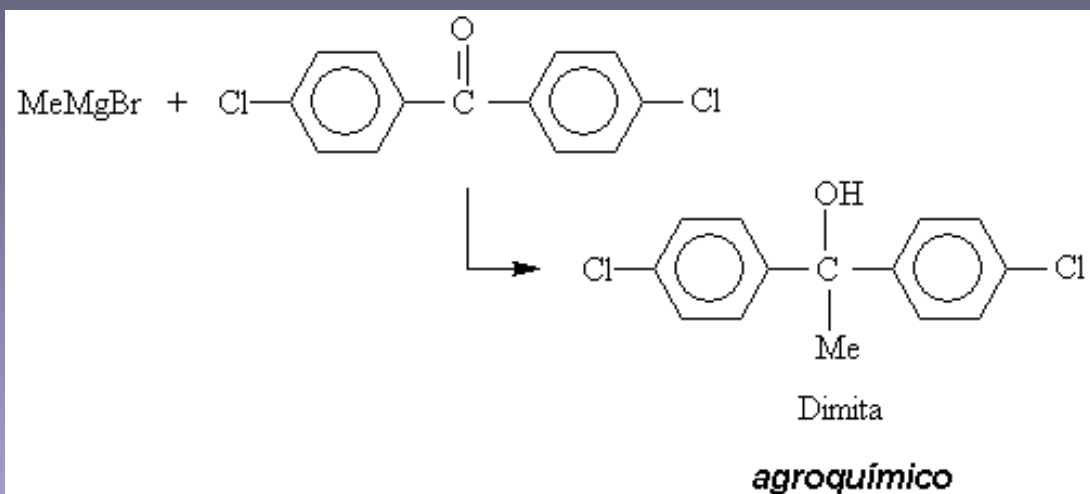
*alcoholes fenil alquilos
para jabones y detergentes*



Metentermina

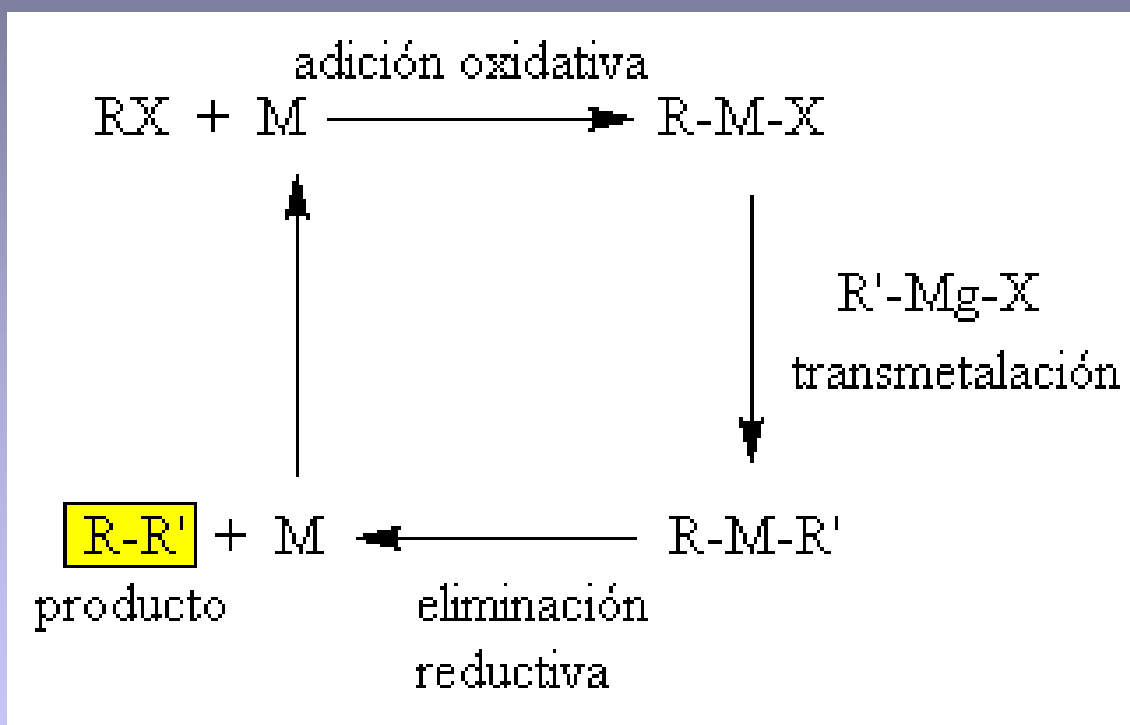
farmacéutico

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.



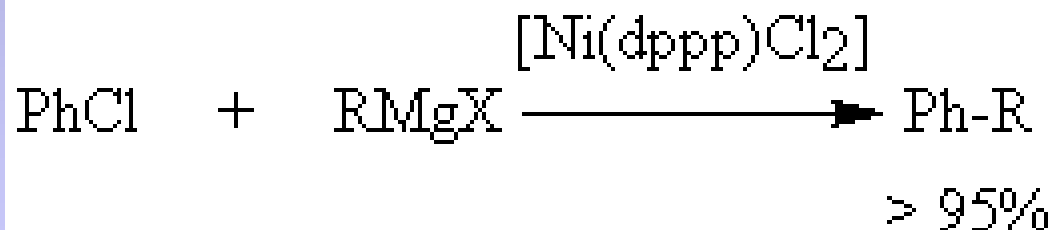
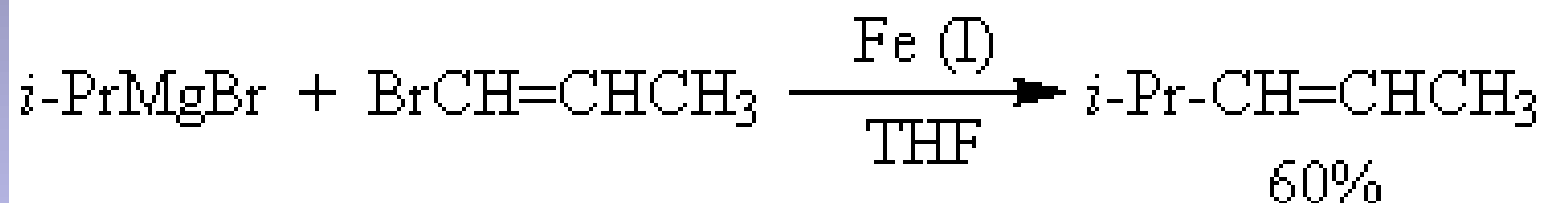
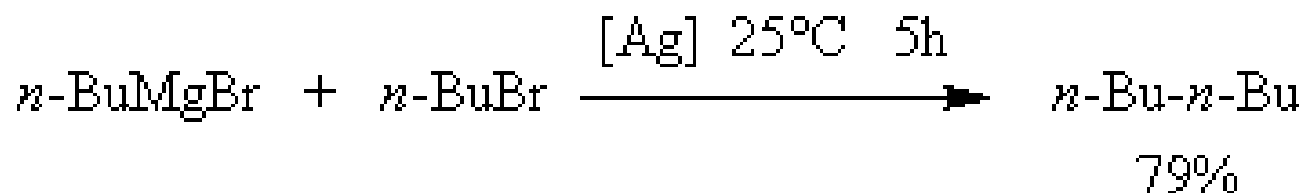
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Reacciones sintéticas con reactivos de Grignard catalizadas por complejos de metales de transición:



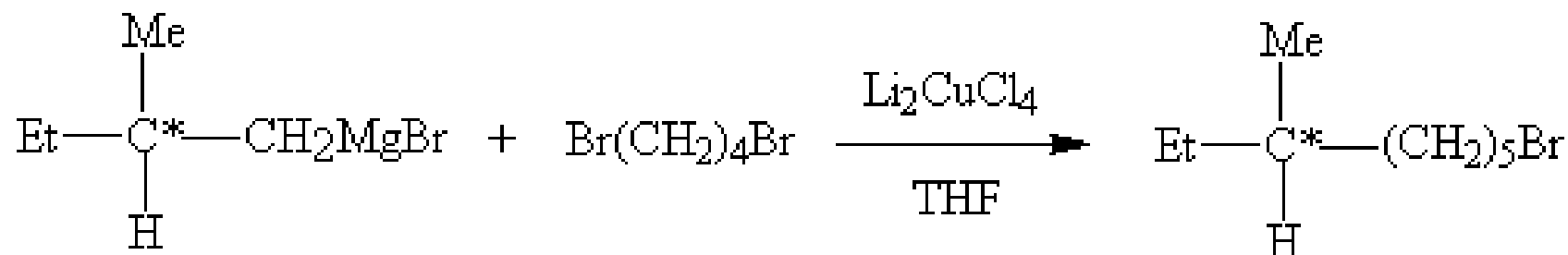
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Ejemplos:

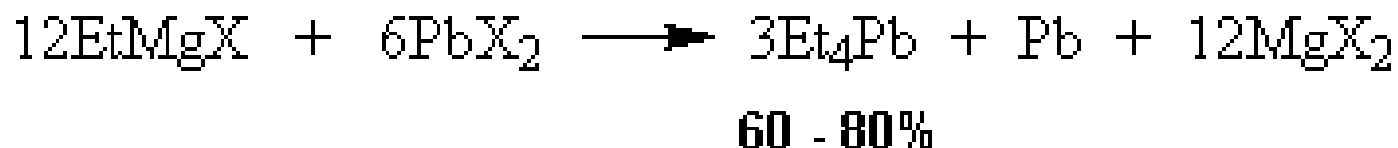


R = Me, Et, Pr, C₆H₁₁

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.



Síntesis de compuestos organometálicos y otras reacciones:



R = *n*-butil, ciclohexil, Ph

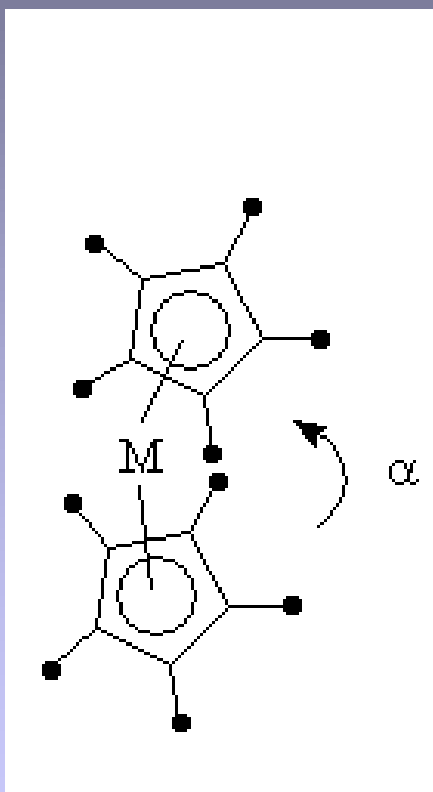
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Compuestos organometálicos de calcio, estroncio y bario.

- .- Insolubles en solventes no polares; son iónicos.**
- .- Atacan al éter en el carbono alfa.**
- .- Poca utilidad en reacciones de síntesis.**

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Compuestos organometálicos de calcio, estroncio y bario.



	α	
Elemento	$M(C_5Me_5)_2$	MI_2
Mg	180	180
Ca	154	148
Sr	149	144
Ba	148	138

Todos en fase de vapor.

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

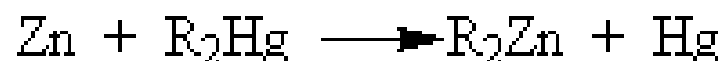
2.- Compuestos organometálicos de Zn, Cd y Hg (grupo 12).

a) Organilos de zinc:

Preparación:



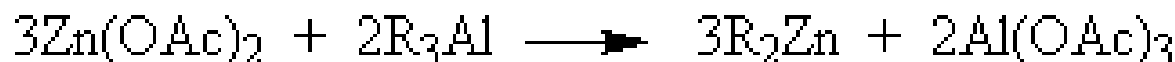
1



2



4

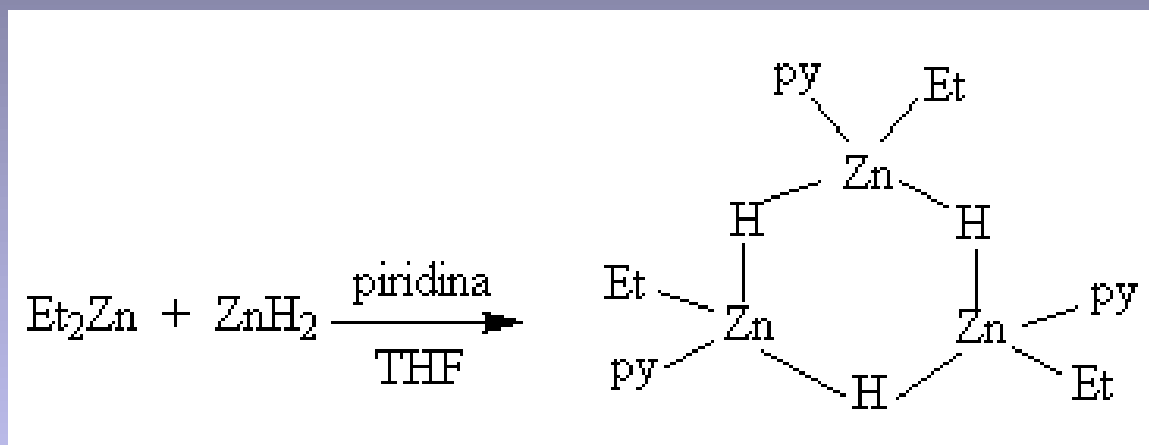


Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

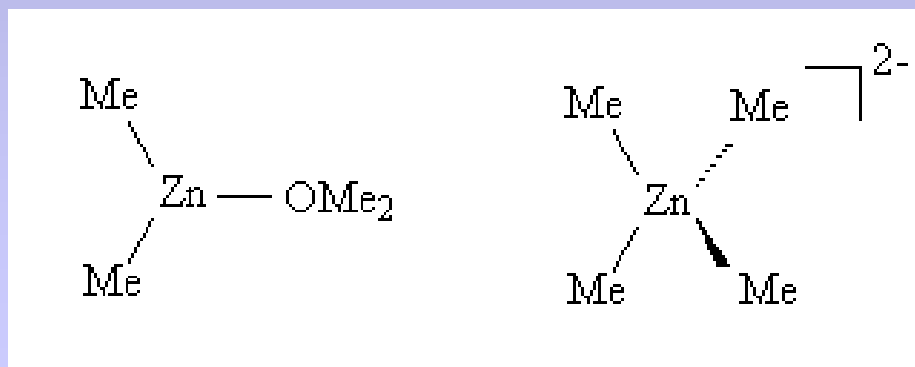
Estructuras:

.- Los organilos binarios ZnR_2 son lineales.

.- Con hidruros hay formación de enlaces 3c-2e.



.- Híbridos sp^2
y sp^3 .

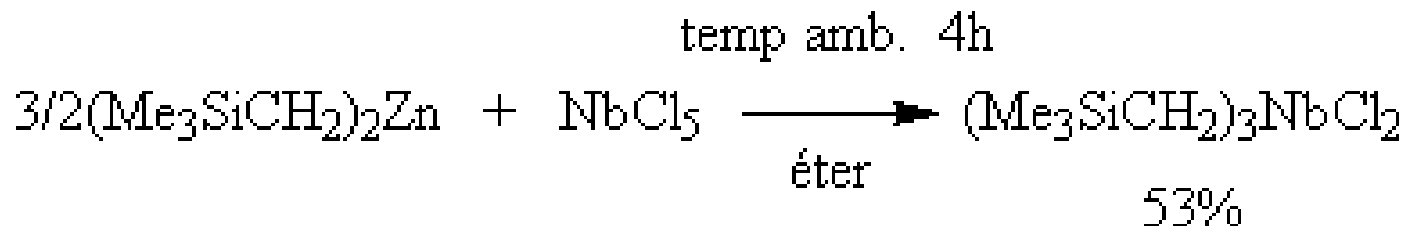
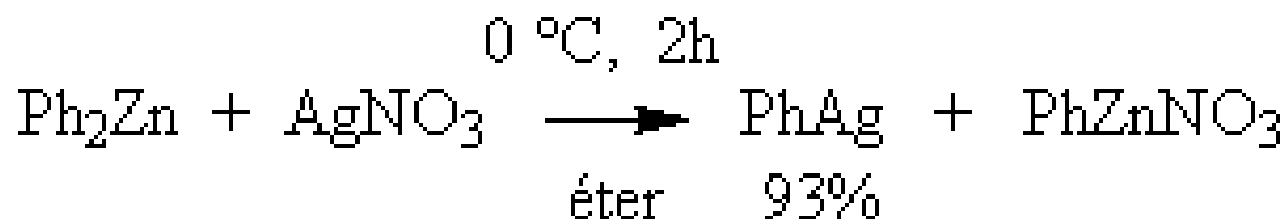


Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Reacciones de los organilos de zinc.

Son menos reactivos comparados con los reactivos de Grignard y con los organilos de litio. Pero su selectividad es mayor.

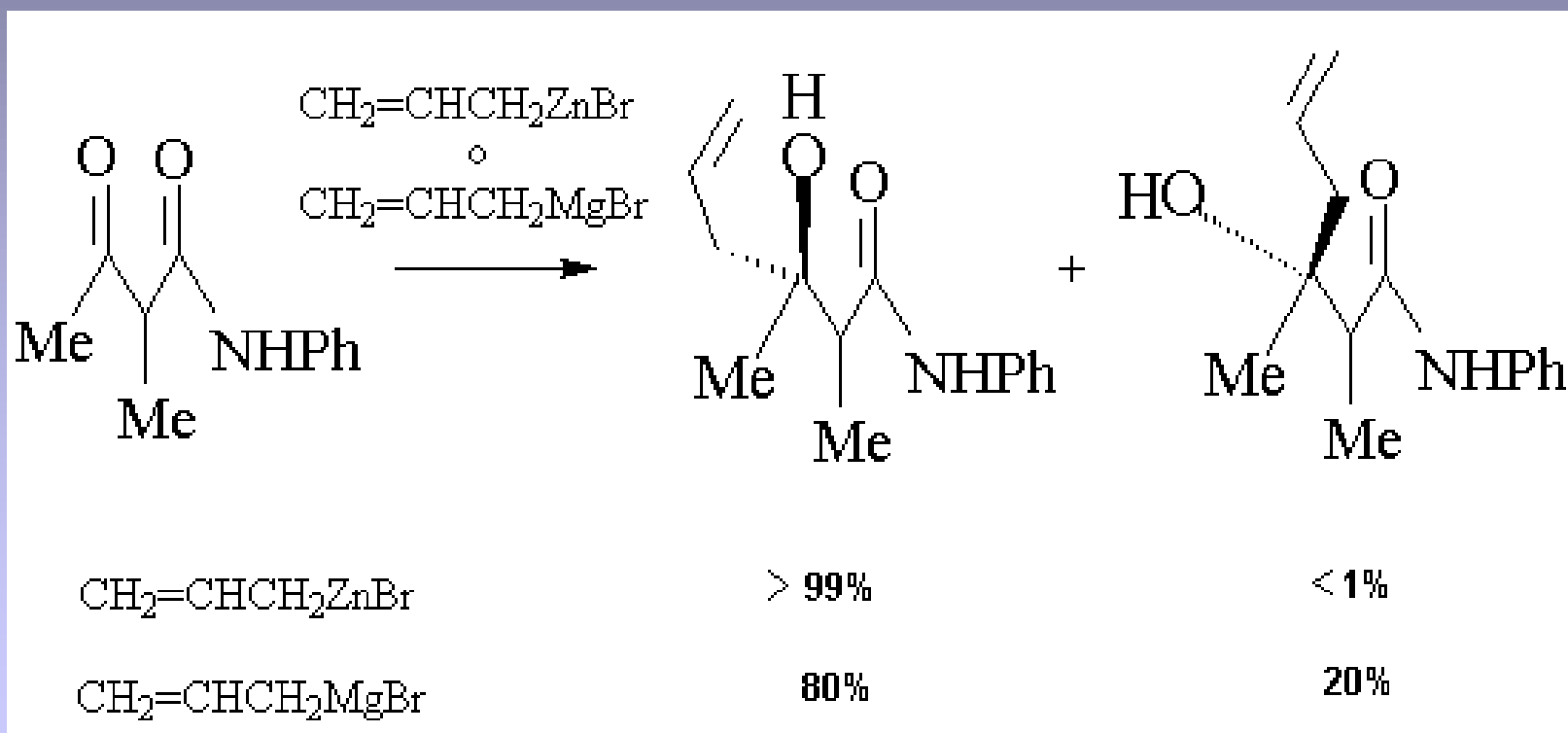
Trasmetalaciones:



Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Adiciones:

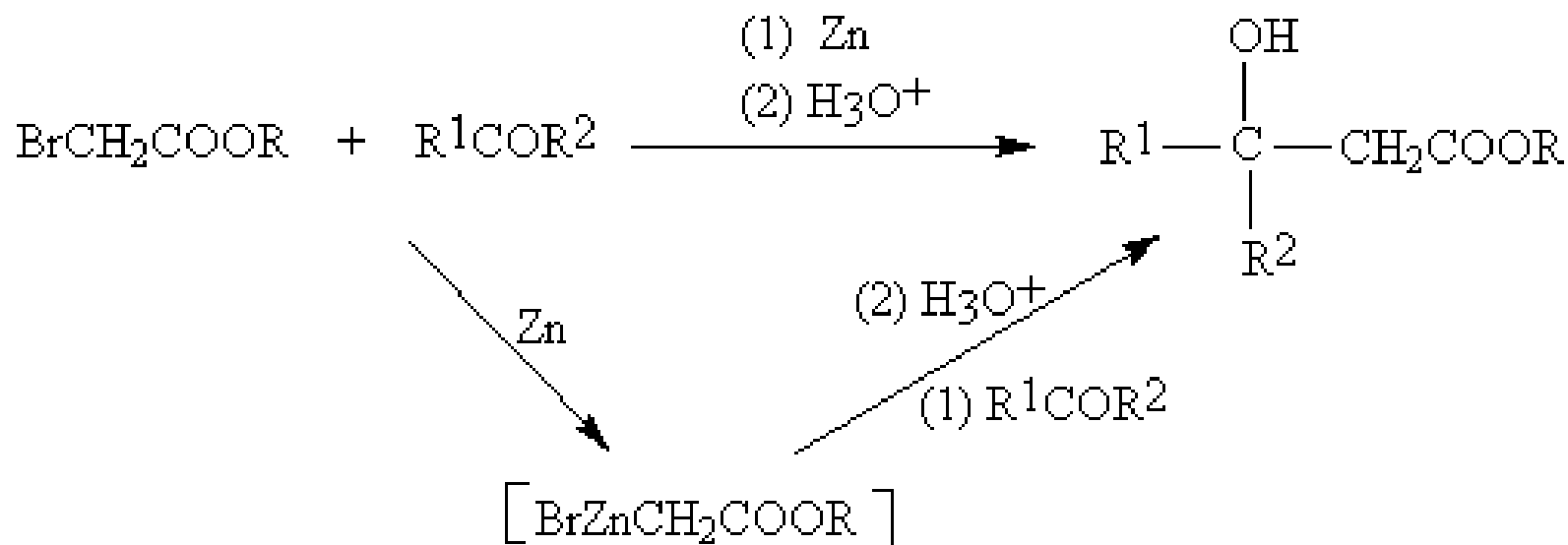
Los organilos de zinc generan adiciones al grupo carbonilo de cetonas con alta selectividad, lo cual es diferente respecto a los reactivos de Grignard y los organilos de litio:



Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Reacción de Reformatsky:

Es la reacción de alfa-haloésteres, compuestos carbonílicos y zinc para producir beta-hidroxiésteres:



Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Reacción de Zaitsev:

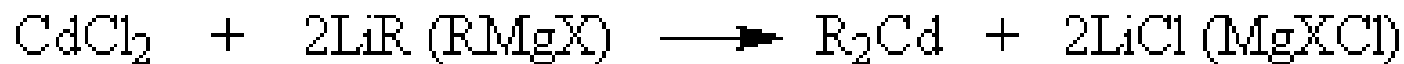
Es la reacción de haluros orgánicos como haluros de alilo, haluros de bencilo, que reaccionan con aldehídos y cetonas en presencia de zinc. Se hidroliza el producto para la obtención de alcoholes secundarios o terciarios.



Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

b) Organilos de cadmio:

El método de preparación de los organilos de cadmio es la metátesis.



4

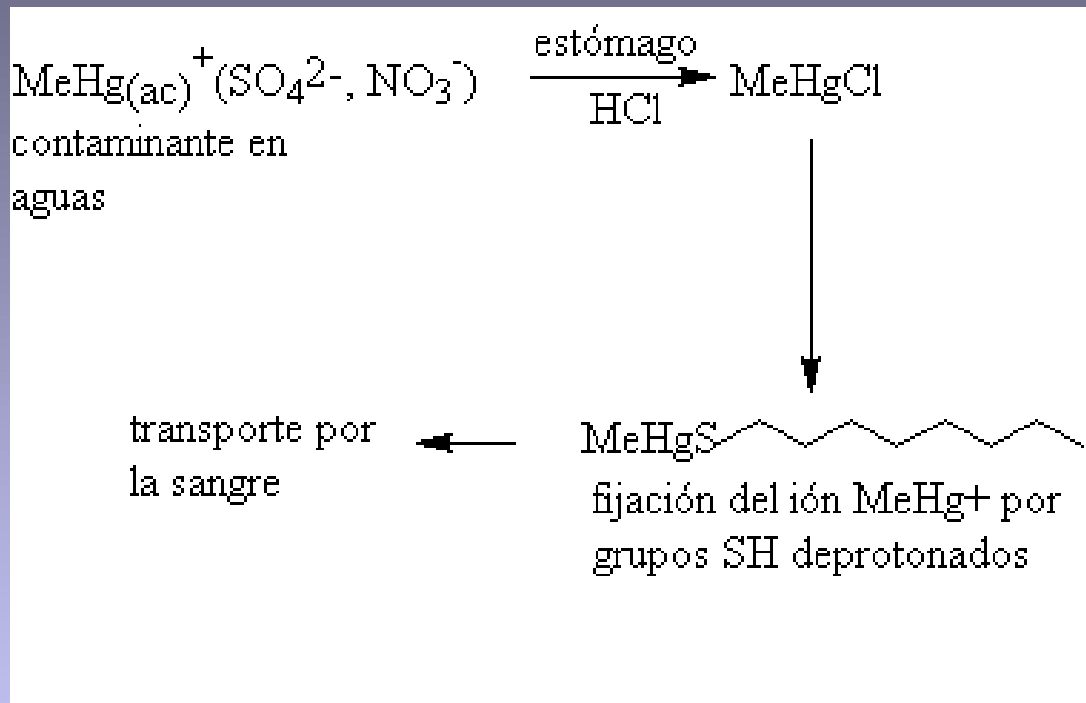
En cuanto a su estructura y reactividad los organilos de cadmio se parecen a los de zinc aunque la acidez Lewis del R_2Cd es menor respecto al R_2Zn . La menor reactividad se usa en síntesis de cetonas a partir de haluros de acilo.



Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

c) Organilos de mercurio:

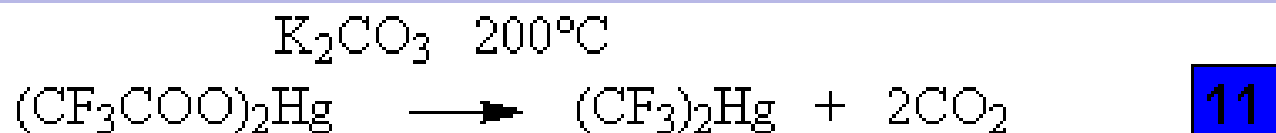
Toxicidad:



0.3 mg de CH_3HgX puede generar síntomas de envenenamiento.

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Preparación:



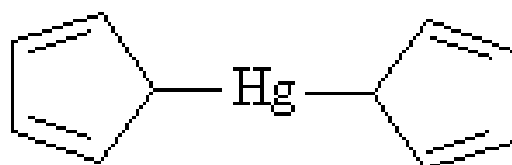
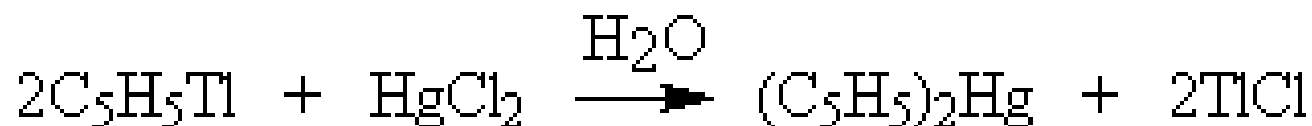
Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Características de los organilos de mercurio:

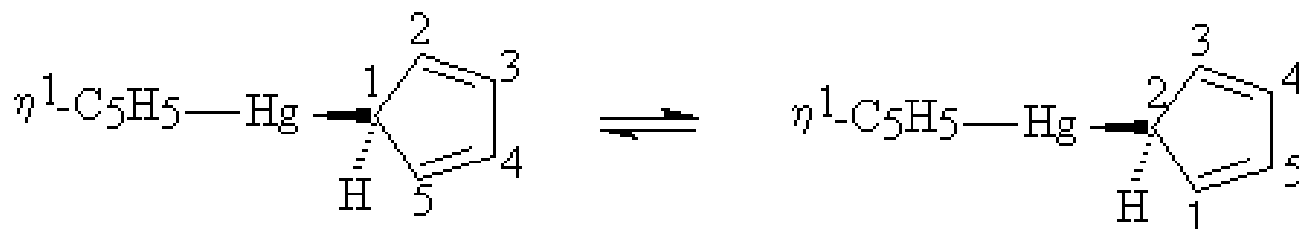
- .- Agentes para reacciones de transmetalación.**
- .- El enlace Hg – C es relativamente débil.**
- .- Prácticamente inertes frente al aire y la humedad.**
- .- Las moléculas RHgX y R₂Hg son lineales (hibridación sp o d_z² s).**
- .- Se observan aductos de números de coordinación mayor en el R₂Hg si el grupo R es de alta afinidad electrónica. Ejemplo:**
(CF₃)₂Hg(R₂PCH₂CH₂PR₂)

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Bis(ciclopentadienil) derivados de mercurio:



estructura



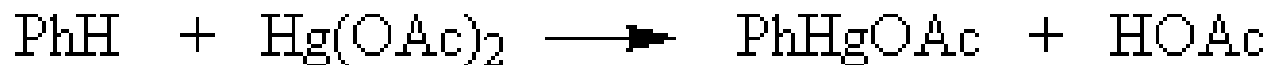
comportamiento dinámico en solución.

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Reacciones más importantes de los organilos de mercurio:

Mercuraciones:

Son reacciones de metalación (intercambio H/M) que involucran al acetato de mercurio.

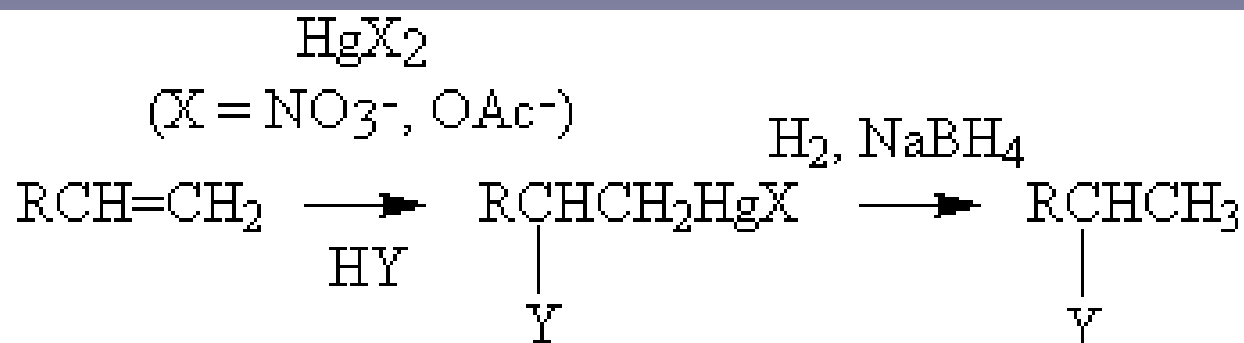


C-H debe ser suficientemente ácido

Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Solvomercuración / demercuración:

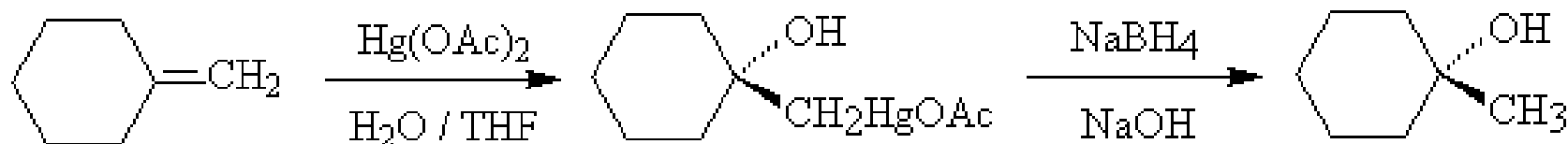
Consiste en la adición de HgX^+ y Y^- a un alqueno con posterior clivaje del enlace Hg - C.



HY = solvente o componente del medio.

$\text{Y} = \text{OH}^-, \text{OR}^-, \text{OAc}^-, \text{O}_2\text{R}^-, \text{NR}_2^-, \text{etc.}$

Ejemplo:



Compuestos organometálicos: Grupos 2 y 12.

Transferencia carbeno desde fenil(α -halometil)mercurio:

Compuestos del tipo PhHgCX_3 generan dihalocarbenos CX_2 que pueden ser usados en reacciones posteriores.

