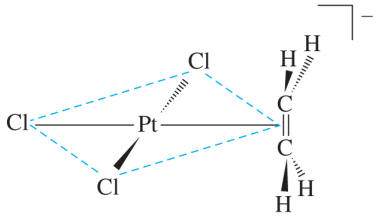
QUÍMICA INORGÁNICA AVANZADA

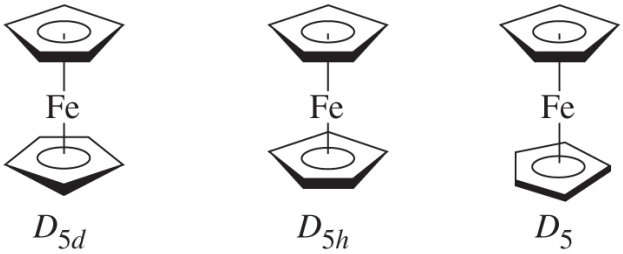
QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

Es la química de los compuestos que contienen **enlaces metal-carbono**. Los enlaces **M-C** pueden ser: iónicos o covalentes, localizados o deslocalizados entre uno o más átomos de **C** de un grupo orgánico o molécula y un **M**, **σ** o **π**.
Diferencias generales entre:
- **compuestos de coordinación**: tienen carga, tienen un número variable de electrones *d*, son solubles en agua.
- **compuestos organometálicos**: suelen ser neutros, tienen un número de electrones *d* fijo, son solubles en solventes orgánicos.

Los complejos como tetracarbonilníquel(II) se consideran organometálicos, aunque el CO no sea considerado un compuesto orgánico, los compuestos como cianuro de sodio no se consideran organometálicos aunque tengan unión **M-C**, los compuestos organoboro (**B-C**), organosilicio (**Si-C**), organoarsénico (**As-C**) se consideran organometálicos. Se incluyen en el estudio de la química organometálica compuestos con uniones **M-N**, **M-P** o **M-H**.
La química organometálica de los metales de los bloques ***s*** y ***p***: fue comprendida en la primera mitad del siglo XX, el enlace es relativamente simple y se describe adecuadamente empleando sólo enlaces σ. Para los bloques ***d*** y ***f*** se ha desarrollado a partir de 1950, se conocen diferentes tipos de compuestos con enlaces σ, π y δ. Actualmente los compuestos organometálicos son ampliamente usados como catalizadores industriales.
En 1827 ***Zeise*** obtuvo el primer compuesto organometálico, unos cristales de color amarillo que contenía Pt y etileno. La estructura de la llamada *sal de Zeise* ($K[Pt(C_2H_4)Cl_3]\cdot H_2O$) se dilucidó recién en 1975.



En 1868 ***Schützenberger*** reportó la síntesis de los primeros carbonilos metálicos $[PtCl_2(CO)_2]$. En 1890 ***Mond*** reportó la síntesis de un compuesto organometálico obtenido al hacer reaccionar Ni con CO a 50 ºC, un líquido volátil y venenoso de fórmula **$Ni(CO)_4$**, usado para purificar Ni ya que al calentarlo a 200 ºC produce Ni de gran pureza (***proceso Mond***). En 1901 ***Grignard*** reportó la síntesis de compuestos organometálicos conteniendo Mg, contienen enlaces σ Mg-alquilo (**RMgX**), estructuras complejas y son usados en síntesis orgánica. En 1951 ***Kealy*** y ***Pauson*** obtuvieron ferroceno (**$Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$**) a partir de *ciclo*-$C_5H_5MgBr$ y $FeCl_3$. En 1956 se determinó la estructura por difracción de rayos X y posteriormente se demostró que existen diferentes fases cristalinas.



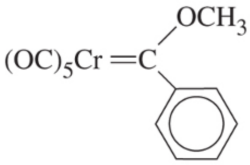
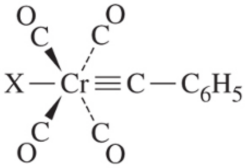
La estabilidad, la estructura y el enlace del ferroceno condujo a la síntesis de una amplia variedad de compuestos (con estructuras tipo sandwich, cluster, carburos), llamados ***metalocenos***.

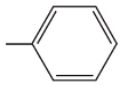
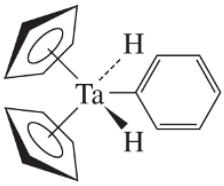
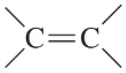
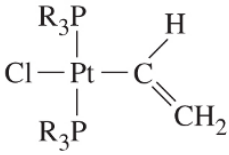
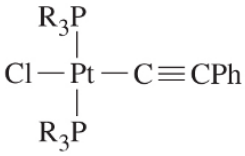
Nomenclatura

Similar a la de los compuestos de coordinación. Se incluye el prefijo ***η*** (eta) acompañado de un superíndice para indicar el número de átomos de carbono del **L** unido al **M**.

Por ejemplo: **$Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$**, el **L** ciclopentadienilo se une a través de los 5 átomos de C. **L** se designa como pentahaptociclopentadienilo.

Hapticidad de un **L**: número de átomos en un **L** que interacciona directamente con el **M**.

Ligando	Fórmula	Ligando	Fórmula	Ejemplo
ciclopropenilo (*ciclo*-C_3H_3)		alquilo	$-CR_3$	$W(CH_3)_6$
ciclobutadienilo (*ciclo*-C_4H_4)		carbeno (alquilideno)	$=CR_2$	
ciclopentadienilo (*ciclo*-C_5H_5) (Cp)		carbino (alquilidino)	$\equiv CR$	

Ligando	Fórmula	Ejemplo
arilo		
vinilo		
alquililo	$-C\equiv C-$	

Regla de los 18 electrones

En 1927 Sidgwick amplió la teoría del octeto de Lewis a compuestos de coordinación. La estabilidad dependía de la configuración de gas noble del **M**. La suma de los electrones del **M** más los electrones donados por **L** se llamó número atómico efectivo (**NAE**). Si **NAE**= 36 (Kr), 54 (Xe) o 86 (Rn), la regla **NAE** se cumplía.

Una afirmación más general es que se obtiene una configuración estable y cerrada cuando el **M** alcanza una configuración en la capa externa: ns^2 $(n\text{-}1)d^{10}$ np^6. Se tienen 18 electrones en los orbitales de valencia. De manera similar a la regla del octeto presenta excepciones, la mayoría de los compuestos organometálicos con metales del centro del bloque *d* cumplen la regla. La cantidad de electrones es generalmente:

menor a 18			18			16 o 18	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

Tiene la ventaja de: ser la misma para todas las filas de la tabla periódica sin necesidad de recordar un **NAE** diferente para cada gas noble, es fácil de recordar por ser la capacidad total del conjunto de nueve orbitales *s*, *p* y *d* y servir para predecir la fórmula de compuestos estables porque se cumple con frecuencia en los compuestos organometálicos (sobre todo carbonilos y nitrosilos). Para aplicarla se deben contar los electrones, para ello se deben conocer los electrones que aporta el **M** fuera de la capa completa de gas noble y para el **L** depende de cada uno.

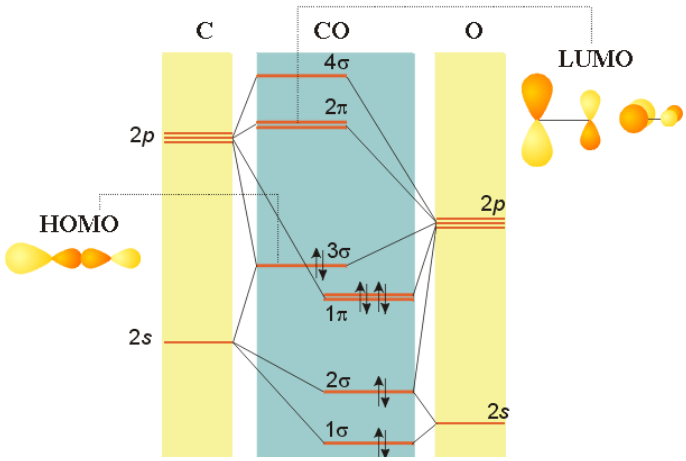
Ligando	Fórmula	Conteo de electrones	Ligando	Fórmula	Conteo de electrones
carbonilo	CO	2	etileno	$H_2C = CH_2$	2
fosfina	PR_3	2	acetileno	$HC \equiv CH$	2
amina	NR_3	2	isocianuro	CNR	2
dinitrógeno	N_2	2	butadieno	$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$	4
dihidrógeno	H_2	2	benceno	C_6H_6	6

Conteo de electrones: los métodos más usados son:
- **del ligando neutro**: se cuentan los electrones de la capa de valencia del **M**, se tratan todos **L** como neutros, si el compuesto está cargado se añade o sustrae el número de electrones.
- **del donador de pares**: se cuentan los electrones de la capa de valencia del **M**, se tratan todos **L** como neutros.

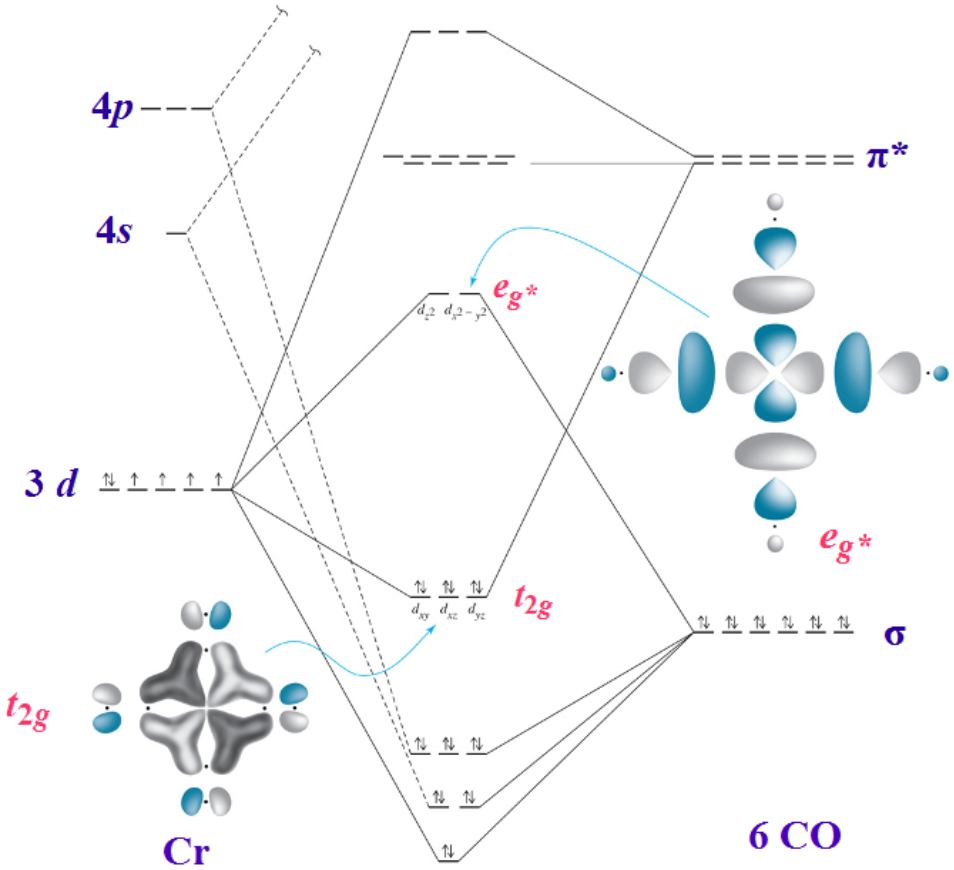
Ejemplo para **$Cr(CO)_6$**: **Cr**= 6 electrones, **CO**= 6 x 2= 12 electrones, total= 18 electrones.

Ligandos

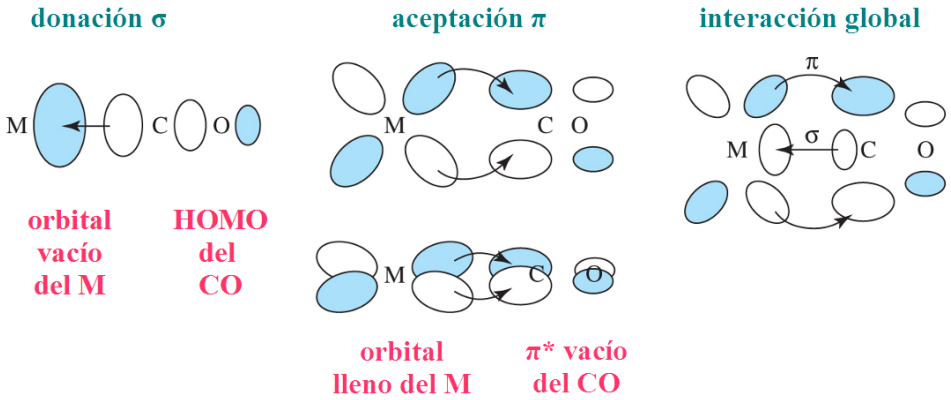
CO: diagrama de energía de OM.



Por ejemplo, diagrama de energía para **$Cr(CO)_6$**:

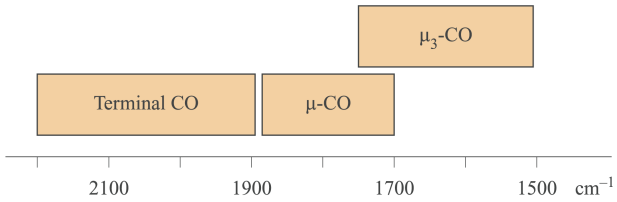


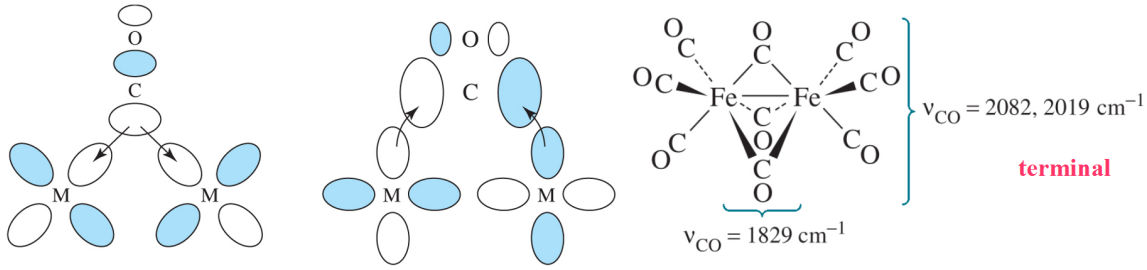
La interacción σ y π de cesión y retrocesión de carga electrónica entre **M** y un **L** aceptor π produce un ***efecto sinérgico***, se explica por el modelo ***Dewar-Chatt-Duncanson***.



El CO es un aceptor π fuerte (o π ácido) y un dador σ débil, la ocupación del OM π* del CO debilita y alarga el enlace C-O y refuerza el enlace M-C, disminuye el orden de enlace C-O en comparación con el CO libre. Puede actuar como ligando puente.

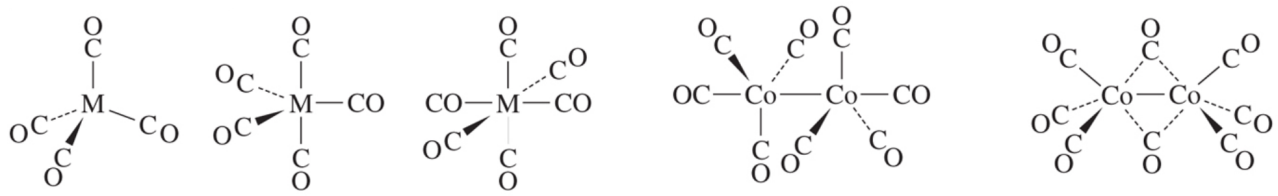
Cuanto más bajo es el valor de ν más débil es el enlace C-O. La retrocesión de carga del **M** al CO es mayor.



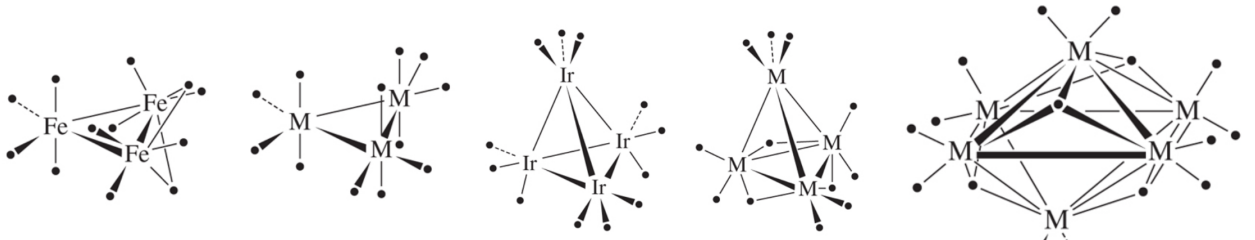


π dador π aceptor puente

Puede formar compuestos mononucleares, binucleares **$M_2(CO)_x$**, polinucleares (• = **CO**).



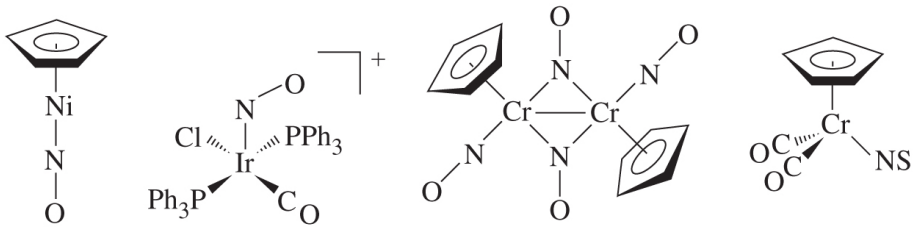
M= Ni, Pd M= Fe, Ru, Os M= V, Cr, Mo, W $Co_2(CO)_8$ (solución) $Co_2(CO)_8$ (sólido)



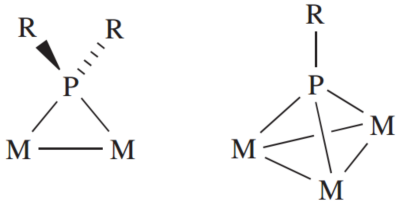
$Fe_3(CO)_{12}$ $M_3(CO)_{12}$ M= Ru, Os $Ir_4(CO)_{12}$ $M_3(CO)_{12}$ M= Co, Rh $M_6(CO)_{16}$ M= Co, Rh

Ligandos similares al carbonilo

NO (nitrosilo), **NS** (tionitrosilo), pueden actuar como ligando lineal, doblado o puente.



Fosfinas: las organofosfinas monodentadas pueden ser: terciarias (**PR_2**), secundarias (**PR_2H**) o primarias (**PRH_2**), se unen de modo terminal. **$[PR_2]^-$** o **$[PR]^{2-}$**, pueden adoptar modos puente.

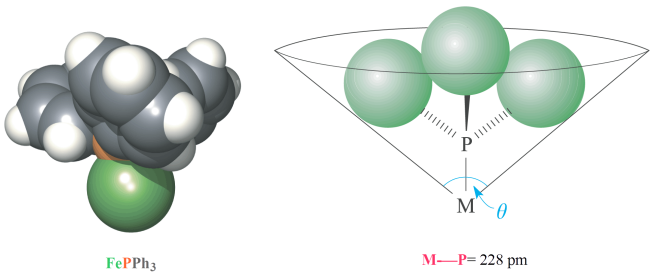


Son dadores σ y aceptores π. La magnitud de la cesión σ y la aceptación π depende de los sustituyentes, **PR_3** (**R**= alquilo) es un mal aceptor π, **PF_3** es un mal dador σ y un aceptor π tan fuerte como CO.

Orden de propiedad aceptor π

$$PF_3 > P(OPh)_3 > P(OMe)_3 > PPh_3 > PMe_3 > P^tBu_3$$

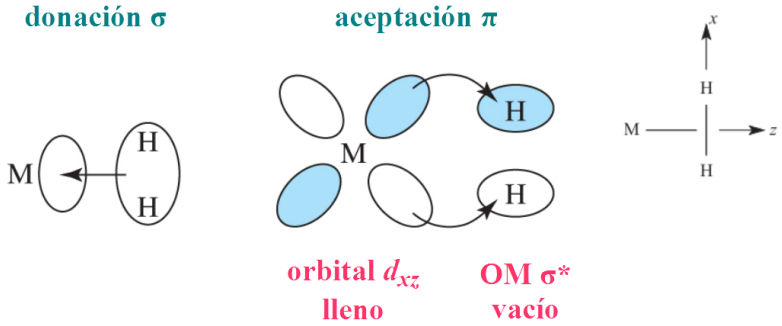
El impedimento estérico de un **L PR_3** depende de los grupos **R**, **R**= fenilos (**Ph**), *ter*-butilos están impedidos estéricamente, **R**= metilos menor impedimento. Se evalúa empleando el ***ángulo cónico de Tolman***, que estima el ángulo de un cono que tiene el **M** en su vértice y que engloba al **L PR_3** tomando como límite la superficie de van der Waals de los átomos de H.



La reactividad de una serie de complejos con ligandos **PR_3** y relacionados depende de efectos electrónico y estéricos.

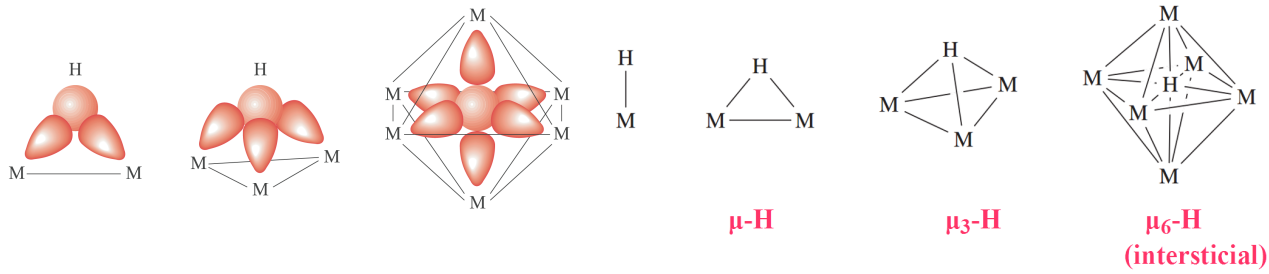
Dinitrógeno: es isoelectrónico con CO, pero los los complejos de N_2 no son tan estables y se conocen muchos menos ejemplos.

Dihidrógeno: sólo tiene un OM σ (dador de electrones) y un σ* (aceptor de electrones), la interacción σ y π entre el H_2 y el M debilita el enlace H-H.



Recién en 1984 se pudo sintetizar el primer complejo con dihidrógeno: **M**$(CO)_3$(P**R**$_3)_2(H_2)$ con **M**= Mo, W, **R**= ciclohexilo, isopropilo. Si **M** es rico en electrones y es un dador fuerte el enlace H-H se puede romper, dando dos átomos de H. Otra forma de estabilizar el complejo es rodeando al **M** con ligandos fuertes aceptores de electrones (CO, NO).

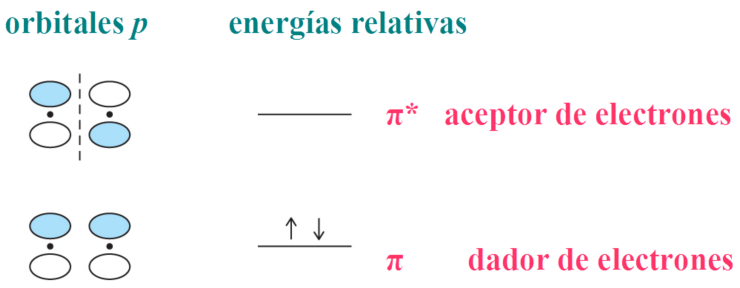
Hidruro: sólo tiene un orbital 1*s*, interacción σ entre H^- y los **M**, por ejemplo **$[ReH_9]^{2-}$**. Las propiedades de los **L** hidruros dependen del ambiente, pueden adoptar modos: terminal (enlace localizado 2c-2e), puente (deslocalizado 3c-2e o 4c-2e) o intersticial en clústers metálicos (7c-2e para una jaula octaédrica).



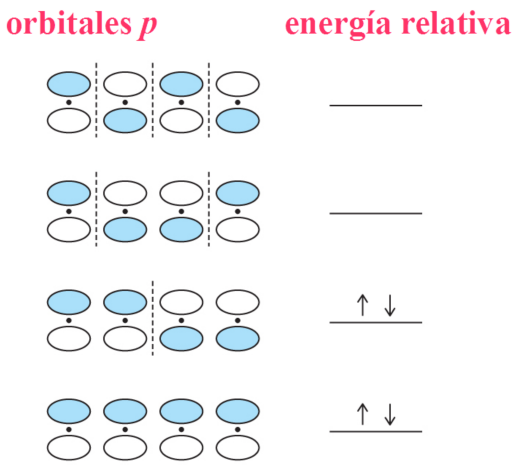
Ligandos con enlaces π

Alquenos: $R_2C{=}CR_2$

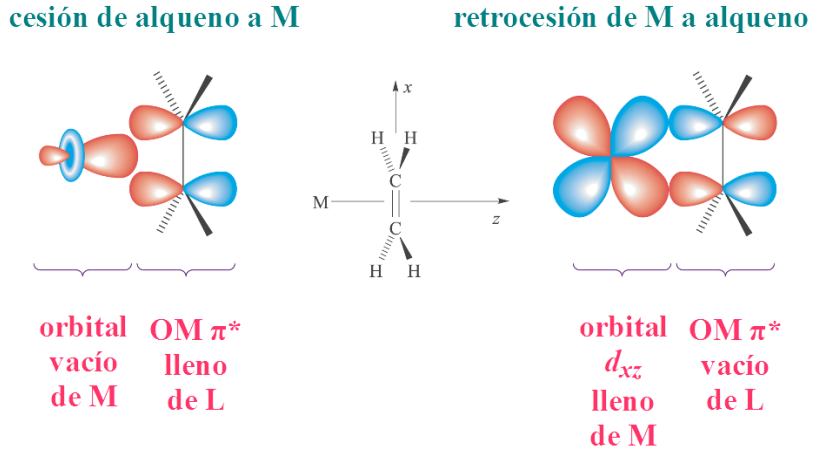
$H_2C{=}CH_2$



1,3-butadieno
$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$:

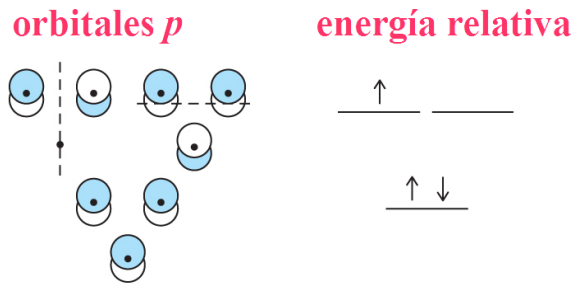


El enlace **M-L** se puede describir empleando el modelo ***Dewar-Chatt-Duncanson*** para $R_2C{=}CR_2$:



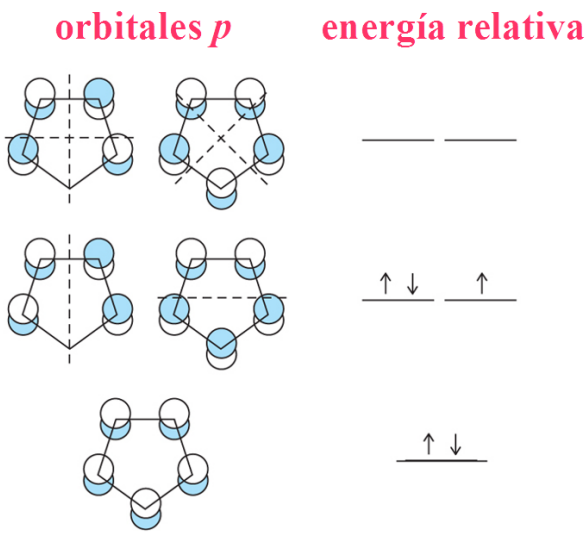
Ligandos con sistemas π cíclicos

ciclo-C_3H_3

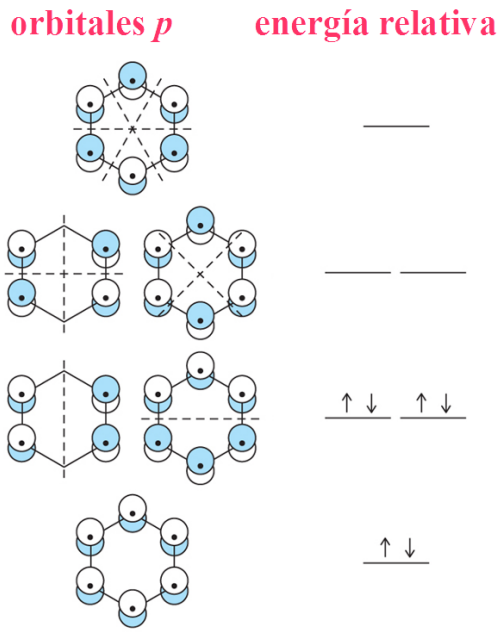
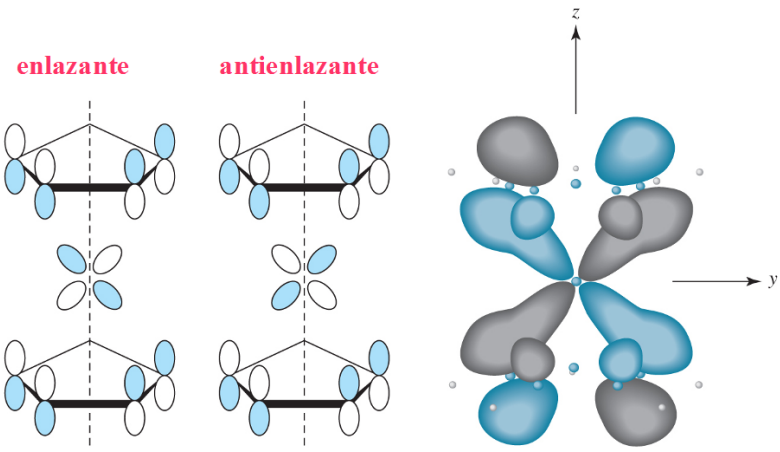


Se forman orbitales moleculares con planos nodales, los OM π con el mismo número de nodos tienen la misma energia en un sistema π cíclico.

ciclo-C_5H_5



benceno ciclo-C_6H_6



Interacción entre un orbital d_{yz} de Fe y un grupo de orbitales con 1 nodo