

# LECCIÓN 8

## ORGANOMETÁLICOS

### Objetivos

Conocer las características estructurales de los más importantes tipos de compuestos organometálicos como los alquil- y aril-litio, los organomagnesianos, los organocádmicos y los dialquil- y diaril-cupratos de litio. Analizar comparativamente la reactividad química de estos organometálicos en función de las características del enlace entre el carbono y el metal. Conocer los más importantes métodos de preparación de estos compuestos, su utilidad sintética, su papel en la industria y su impacto sobre el medio ambiente.

# LECCIÓN 8

## ORGANOMETÁLICOS

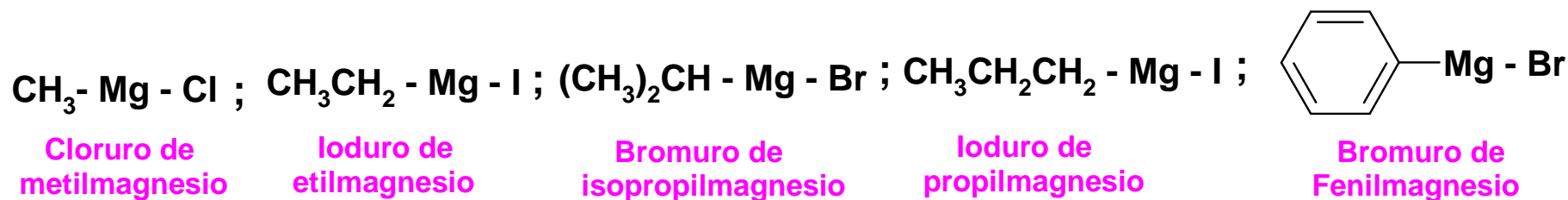
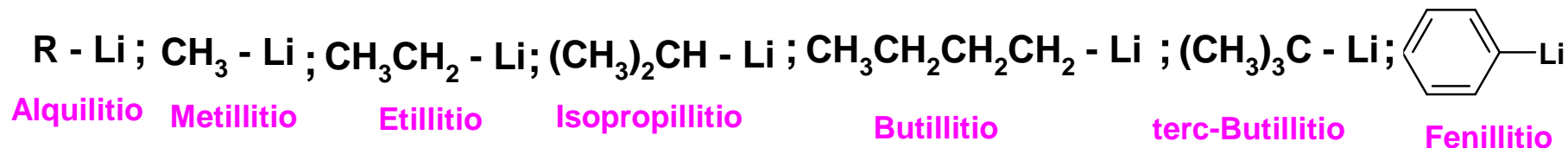
### Compuestos organometálicos

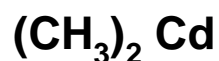
Son compuestos que contienen un enlace Carbono – Metal y que además es su grupo funcional. Hay una gran variedad que sólo difieren en el tipo de metal:

Metal = Li, Na, K, Mg, Cd, Cu, Hg, Zn, Ti, Ni, Pd, Pt, Zr, Hf, etc.

Aquí nos vamos a limitar a estudiar un reducido número de compuestos organometálicos y así, sólo veremos los **organolitios** (R - Li; Ar - Li), los **organomagnésicos** también conocidos como **reactivos de Grignard** (R-Mg-X), los **dialquil- y diaril-cadmio** (R<sub>2</sub> - Cd), los **dialquil- y diaril-cupratos de litio** (R<sub>2</sub> - CuLi) (Ar<sub>2</sub> - CuLi).

### Nomenclatura de los organometálicos

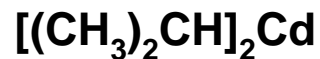




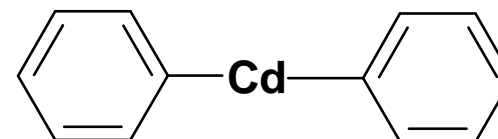
Dimetilcadmio



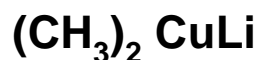
Dietilcadmio



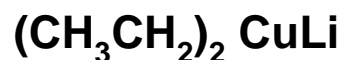
Diisopropilcadmio



Difenilcadmio



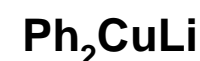
Dimetilcuprato de litio



Dietilcuprato de litio

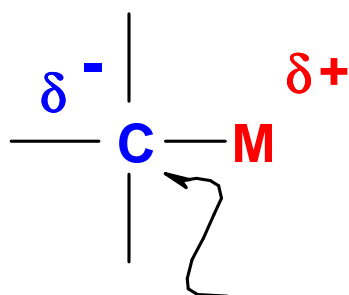


Diisopropilcuprato de litio



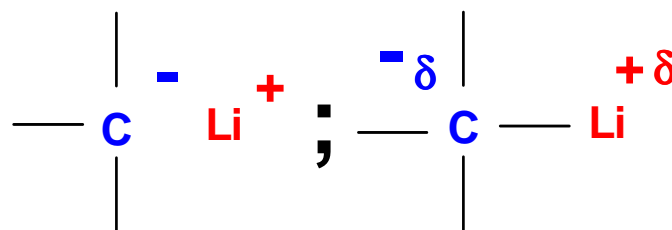
Difenilcuprato de litio

## Estructura de los organometálicos



carbono rico en electrones;  
centro básico y nucleófilo

La diferencia de electronegatividad existente entre el C (2,5) y el metal (M), hace que la densidad electrónica del enlace C-M se halle más desplazada sobre el C, lo que lo convierte en un centro básico y nucleófilo. La reactividad del C es muy dependiente del tipo de metal porque los metales tienen electronegatividades distintas. Es importante resaltar que el enlace **C-Metal** está claramente polarizado pero que es sustancialmente covalente.



Enlace iónico  
incorrecta

Enlace covalente  
polarizado

**TABLA I. Porcentaje de Carácter Iónico y Diferencia de Electronegatividades**

$\Delta$ Electronegatividades	% Carácter Iónico	$\Delta$ Electronegatividades	% Carácter Iónico
0,1	0,5	1,7	51
0,3	2	1,9	59
0,5	6	2,1	67
0,7	12	2,3	74
0,9	19	2,5	79
1,1	26	2,7	84
1,3	34	2,9	88
1,5	43	3,1	91

TABLA

Electronegatividades de los elementos según Allred - Rochow

2,2																	VIIIA
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
0,97	1,47											2,01	2,50	3,07	3,5	4,10	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1,01	1,23											1,47	1,74	2,06	2,44	2,83	Ar
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	
0,91	1,04	1,2	1,32	1,45	1,56	1,60	1,64	1,70	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74	
K	Ca	Sc	Ti(II)	V(II)	Cr(II)	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,89	0,99	1,11	1,22	1,23	1,30	1,36	1,42	1,45	1,35	1,42	1,46	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,86	0,97	1,08	1,23	1,33	1,40	1,46	1,52	1,55	1,44	1,42	1,44	1,44	1,55	1,67	1,76	1,90	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra
0,86	0,97	1,00															
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
		Serie de Lantánidos		1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		Serie de Actínidos		1,11	1,14	1,22	1,22	1,22									
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

$$\Delta E = E \text{ Carbono} - E \text{ Metal} ; \text{ Para } 50\% \text{ carácter iónico } \Delta E = 1,7; 1,7 = 2,5 - E \text{ Metal} ;$$

$$E \text{ Metal} = 2,5 - 1,7 = 0,8.$$

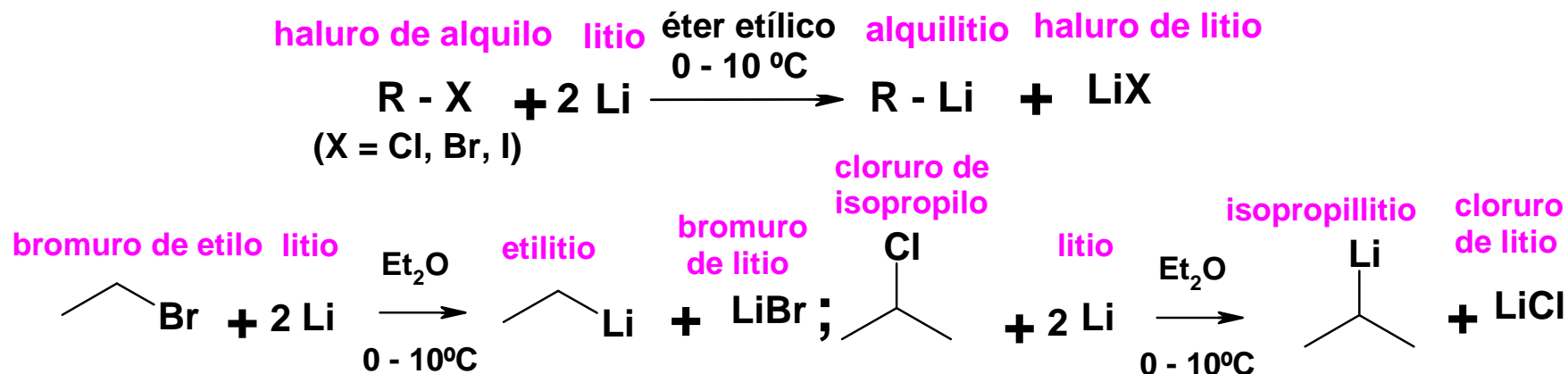
Conclusión: el metal debe tener una electronegatividad menor de 0,8 para ser mitad iónico y mitad covalente. Para llegar al 91% de carácter iónico  $\Delta E = 3,1$  y como el C tiene de electronegatividad 2,5, la electronegatividad del metal debería ser negativa. Conclusión: Los enlaces del carbono con los metales son sustancialmente covalentes. A continuación se exponen los porcentajes de carácter iónico de los enlace Carbono-Metal que vamos a estudiar:

**TABLA II. Porcentaje de carácter iónico de un enlace C-Metal en función de la diferencia de electronegatividades de sus átomos componentes**

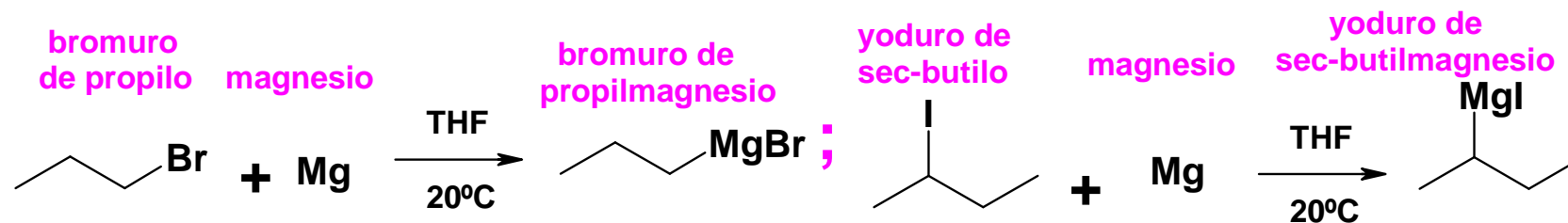
Metal	Electronegatividad (E)	C = 2,5; ( $\Delta E = 2,5-M$ )	% Carácter Iónico
K	0,8	1,7	51
Na	0,9	1,6	47
Li	1,0	1,5	43
Mg	1,2	1,3	34
Cd	1,5	1,0	20
Cu	1,8	0,7	12

## Preparación de organometálicos

### 1º.- Preparación de organolitios

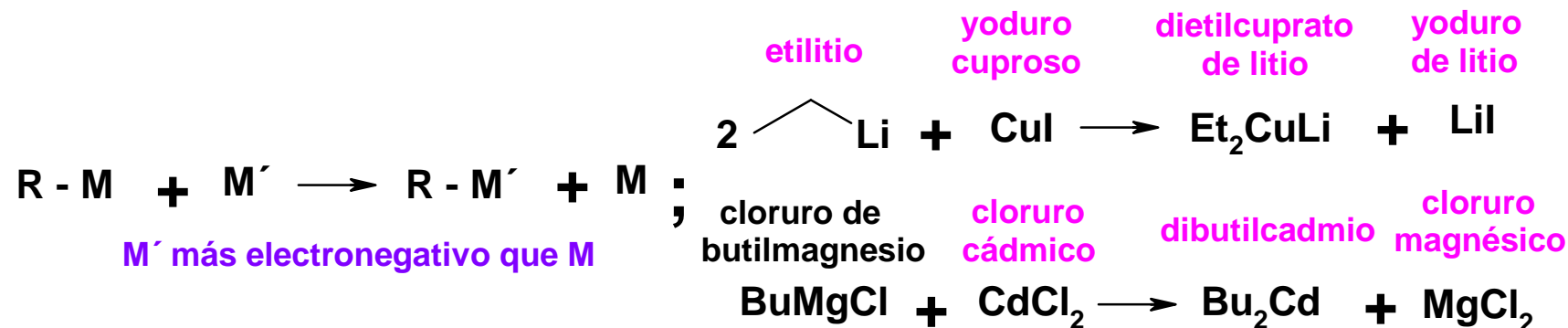


### 2º.- Preparación de reactivos de Grignard



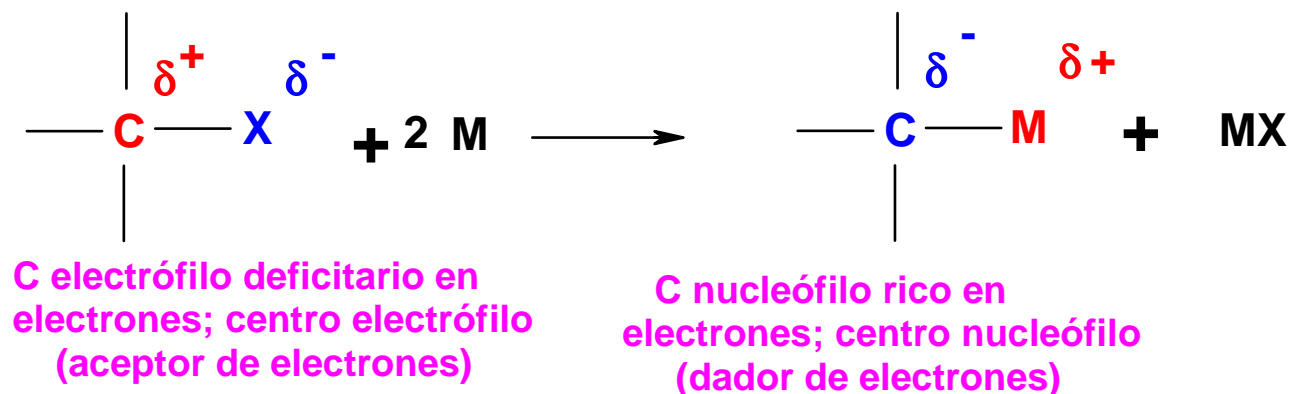
Los disolventes usados en la preparación de los organometálicos deben ser anhidros.

3º.- Reacciones de transmetalación: preparación de organocádmicos y dialquilcupratos de litio.- Se conoce con el término de reacción de transmetalación las reacciones que permiten transformar un organometálico en otro diferente, tratándolo bien con un metal diferente, bien con una sal de ese metal. El requisito básico para que la transmetalación ocurra eficazmente, es que la electronegatividad del nuevo metal sea mayor que la del primero.



## Propiedades químicas de los organometálicos

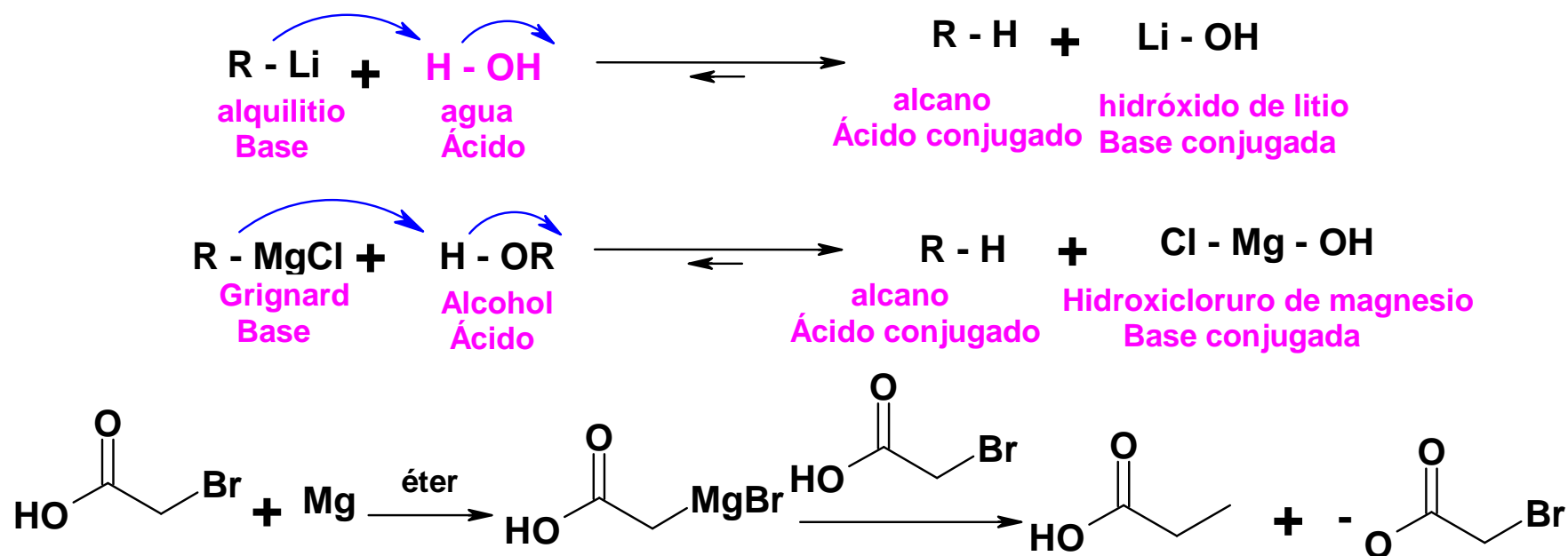
Al preparar un organometálico a partir de un haluro de alquilo se produce una inversión de la polaridad del enlace del carbono, que pasa de ser electrófilo a nucleófilo. Por tanto, **todos los reactivos organometálicos poseen un Carbono rico en electrones que puede actuar como base y como nucleófilo:**





## 1°.- Propiedades básicas de los organometálicos

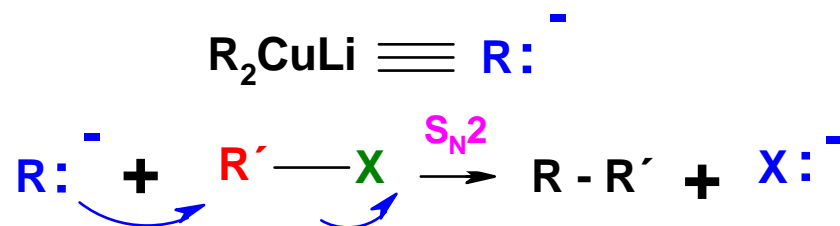
Los alquil-litio, los reactivos de Grignard, los organocádmicos y los dialquilcupratos de litio son tan fuertemente básicos, que no pueden ser preparados en disolventes próticos (alcoholes, fenoles, agua, etc.), pues reaccionan con el disolvente por un proceso ácido-base transformándose en el alcano correspondiente. Los alquil-litios pueden considerarse como las bases conjugadas de los alcanos que son ácidos muy débiles ( $pK_A \approx 50$ ) y por ello **se comportan como bases muy fuertes y reaccionan violentamente con el agua**. Los Grignard reaccionan más suavemente, al igual que los dialquilcupratos de litio y los organocádmicos, pero también se destruyen en presencia de disolventes próticos. La presencia de un Grignard en una molécula es incompatible con la presencia en la misma molécula de un grupo funcional que se comporte como un ácido (hidroxilo, fenol, carboxilo, etc), pues se destruiría por una reacción intermolecular ácido-base:



## 2º.- Los organometálicos como nucleófilos

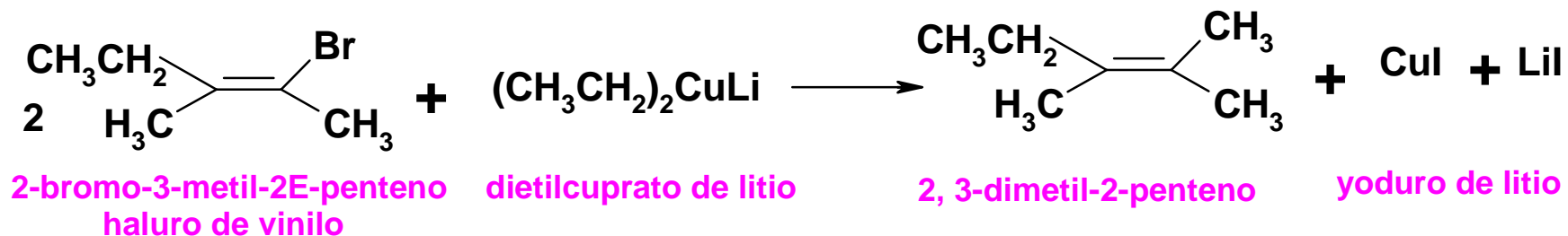
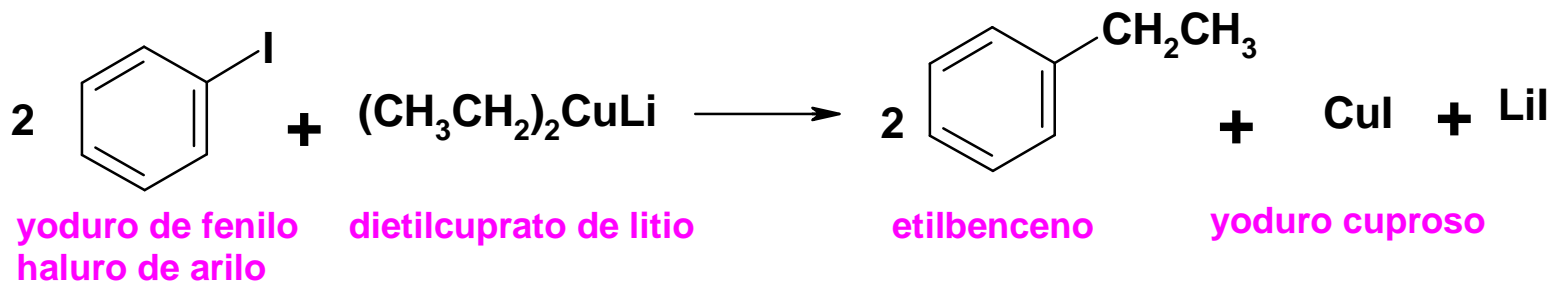
Un organometálico se comporta como el equivalente de un carbanión, hasta el punto que cuando se desea usar un carbanión como reactivo se emplea el correspondiente organometálico. No obstante, conviene advertir que no todos los organometálicos actúan como nucleófilos de igual reactividad y es necesario tener en cuenta que cuanto menos electronegativo es el metal unido al carbono, en general más nucleófilo será el organometálico correspondiente:

## Reactividad como Nucleófilo y Base



Estas reacciones de acoplamiento de los dialquil y diarilcupratos de litio han sido interpretadas en términos mecanísticos como si fuesen reacciones  $S_N2$ , pero hay muchas dudas de que esto sea correcto puesto que los haluros de arilo y vinilo (que no son sustratos adecuados para este tipo de reacciones) también dan reacciones de acoplamiento idénticas:

Resultados contradictorios. En algunos casos no puede ser S<sub>N</sub>2 pues ni los haluros de arilo ni los de vinilo dan reacciones S<sub>N</sub>2 , pero si dan reacciones de acoplamiento.



Los organometálicos como los Grignard reaccionan (como nucleófilos) con una gran cantidad de sustratos que contienen carbonos electrófilos, por lo que son extraordinariamente útiles en Síntesis Orgánica para la creación de enlaces C-C. Entre los sustratos con carbono electrófilo capaces de reaccionar con los organometálicos tenemos los epóxidos, los aldehídos y cetonas, los ésteres, los cloruros de ácido, etc., con los que reaccionan para dar alcoholes, alcoholes secundarios y terciarios, alcoholes terciarios, cetonas, etc., respectivamente:

