

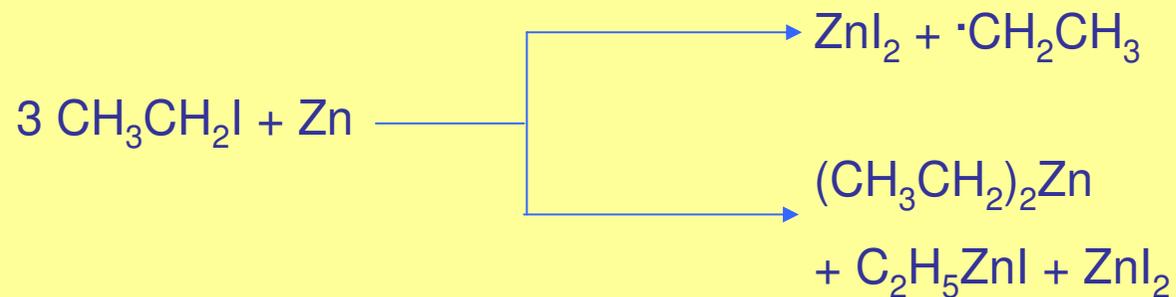
## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

---

-La formación de enlaces M-C(alquilo) es fundamental en catálisis)

-Primer complejo de alquilo:

**Frankland (1849):** Primer derivado de alquilmetal



## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace

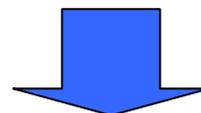
### Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

---

-La síntesis de alquilos de Zn fue seguida de obtención de numerosos alquilos de grupos s- y p-.

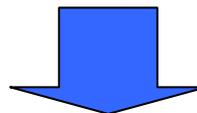
- En 1907 Pope y Peachey obtienen el compuesto  $\text{Me}_3\text{PtI}$

→ Hasta 1950 no se obtienen más alquilos de M(d)



La energía del enlace M(d)-C es débil (???)

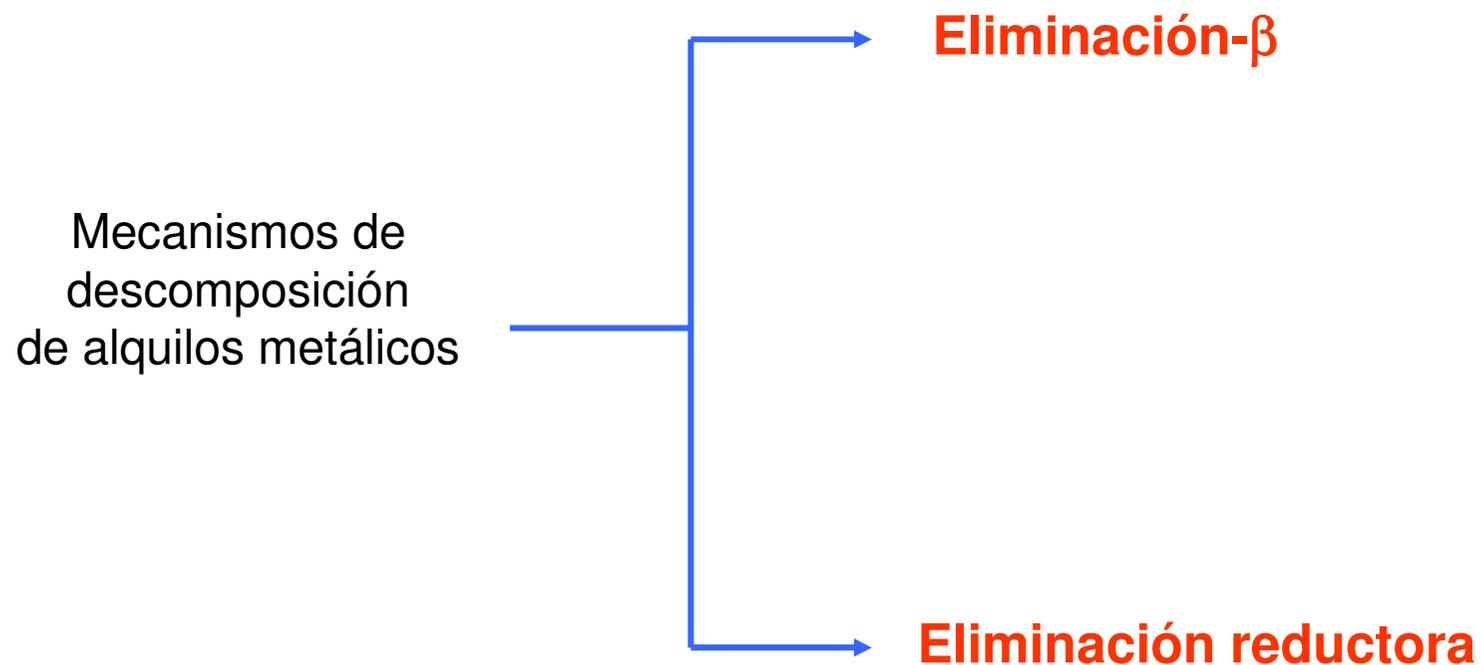
-**No es débil:** La energía M-C es de 30-65kcal/mol



**Inestabilidad cinética: caminos de descomposición**

Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace  
Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

---



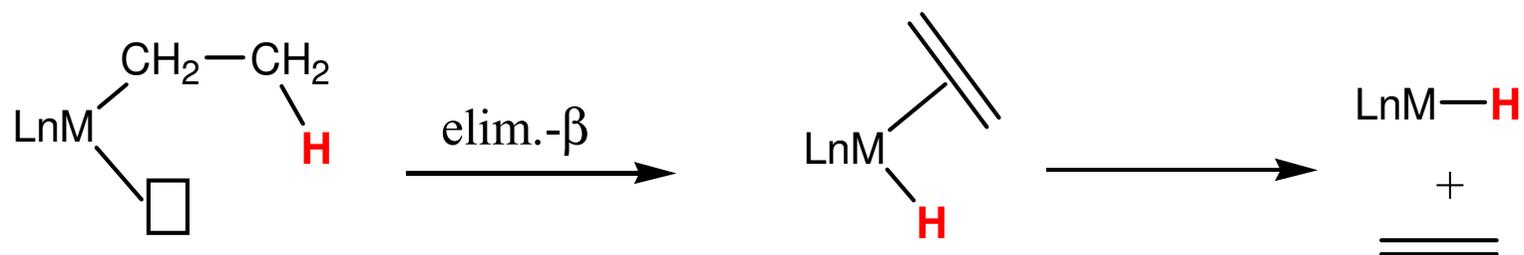
## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace

### Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

---

### Eliminación- $\beta$

-Principal vía de descomposición



### Condiciones para que se de la reacción

- (1) El alquilo debe tener un H en  $\beta$
- (2) El fragmento M-C-C-H debe ser coplanar para facilitar la aproximación del H al metal
- (3) El metal debe tener una vacante de coordinación *cis* al alquilo
- (4) Esta reacción es rápida en metales de transición

## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace

### Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

---

#### Para evitar la eliminación- $\beta$

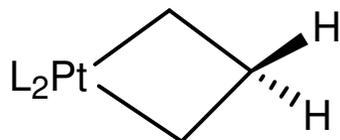
##### a) Utilizar alquilos sin H- $\beta$



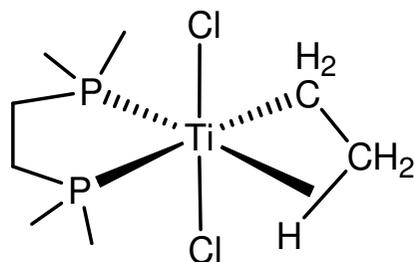
##### b) Utilizar alquilos cuyo H- $\beta$ no se acerque al metal



##### c) Utilizar con M-C-C-H no coplanar



##### d) Utilizar metales $d^0$



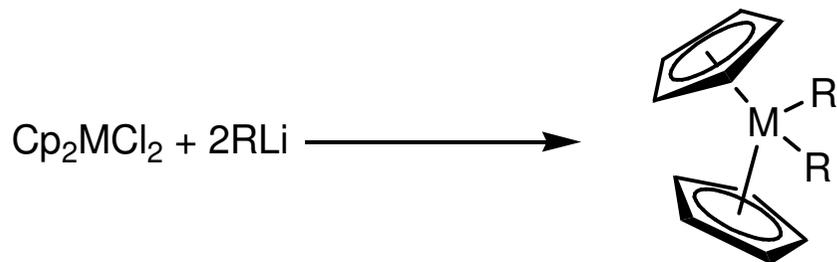
## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace

### Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

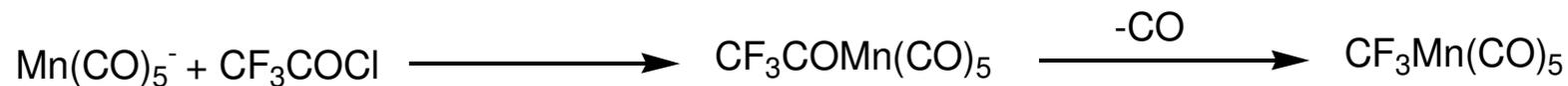
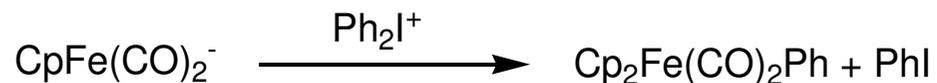
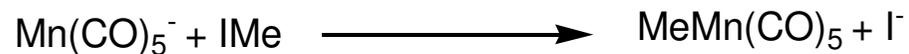
---

#### Síntesis de alquilos metálicos

##### 1) Ataque nucleofílico a un haluro de metal



##### 2) Ataque electrofílico a un metal



## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace

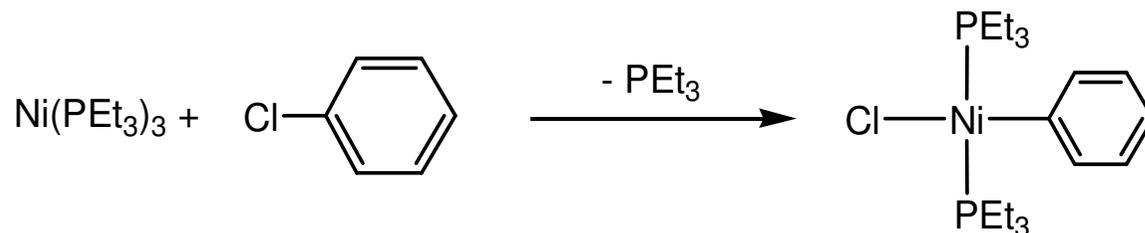
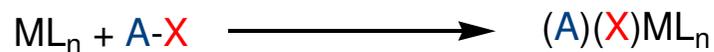
### Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

---

#### Síntesis de alquilos metálicos

#### 3) Por adición oxidante

-Suele darse en complejos de metales en bajo estado de oxidación con ligandos  $\sigma$ -dadores.

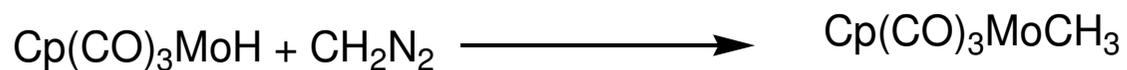
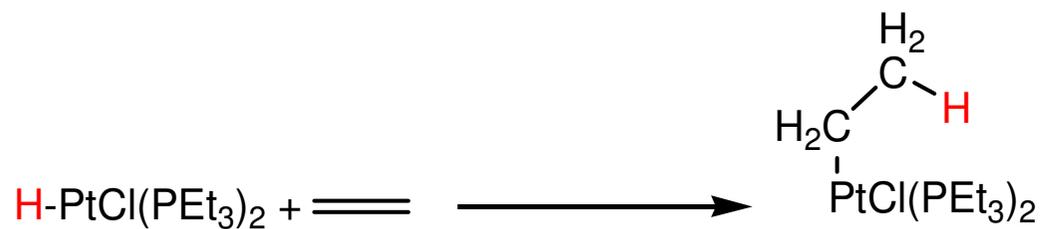


## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

---

### Síntesis de alquilos metálicos

#### 4) Por inserción en un enlace M-H

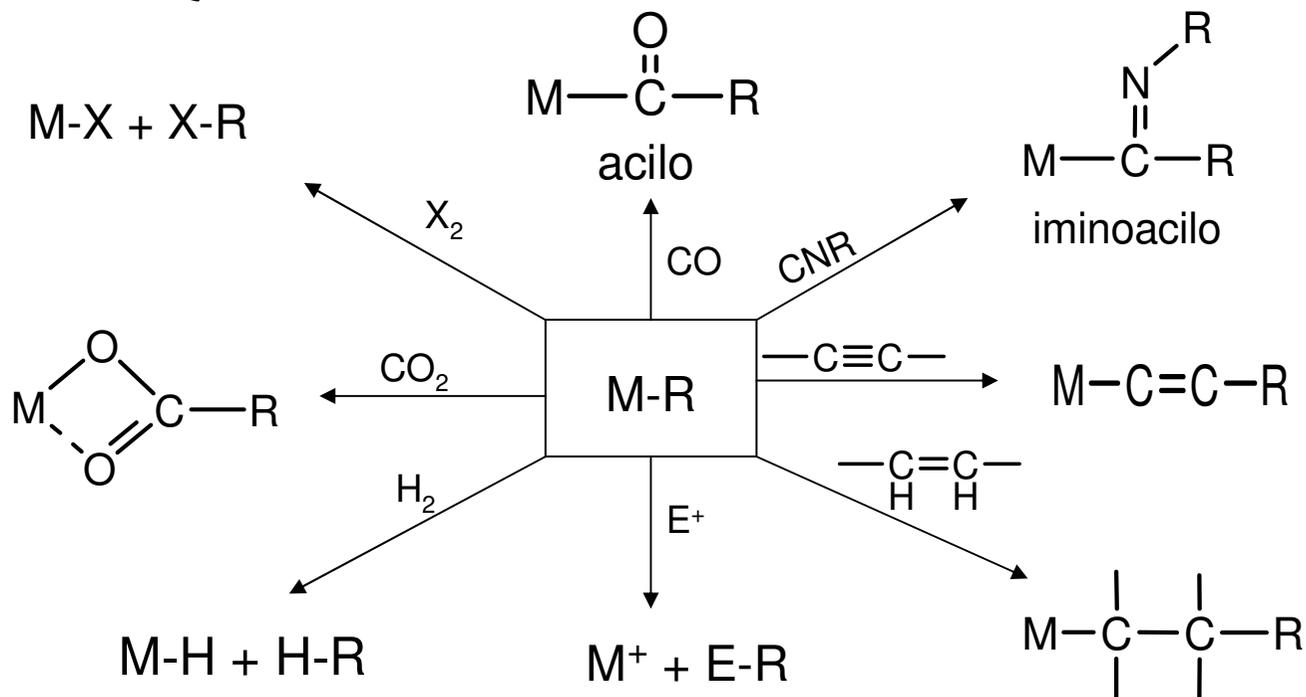


## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace

### Compuestos con ligandos dadores- $\sigma$ : Alquilos y arilos

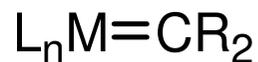
#### Reactividad de alquilos metálicos

- reacciones {
- 1) Reacciones con electrófilos (rotura del enlace M-C)
  - 2) Reacciones de inserción de fragmentos insaturados (CO, olefinas, alquinos)
  - 3) Eliminación reductiva



## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Compuestos de carbenos y carbinos

---

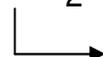


**carbeno**



**carbino**

-Carbeno más sencillo:  $L_nM=CH_2$



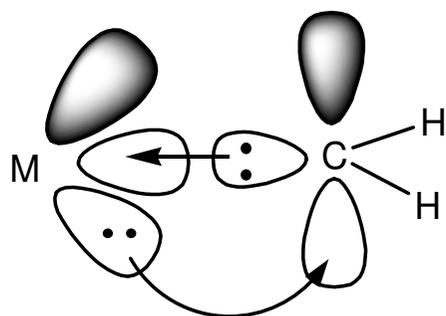
C en hibridación  $sp^2$   
6 e= 4 (enlaces C-H)  
+ 2 (orbital p del carbono)

-Dos tipos de carbenos:

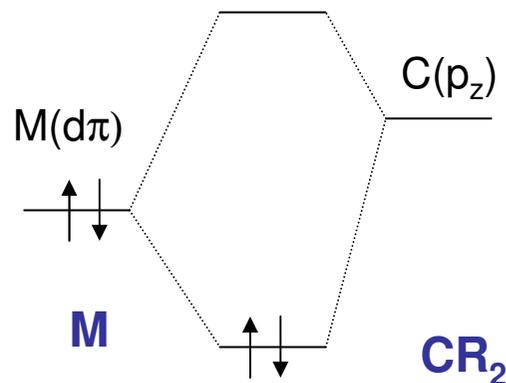
- 1) **Fischer**: metal en bajo e.o., metal derecha de la serie, ligandos aceptores- $\pi$ . Sustituyentes R dadores- $\pi$  (OMe, NMe<sub>2</sub>)  
Electrofílicos ( $\delta^+$ )
- 2) **Schrock**: metales alto e.o., metales izquierda serie, ligandos dadores-s.  
Nucleófilos. ( $\delta^-$ )

## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Compuestos de carbenos y carbinos

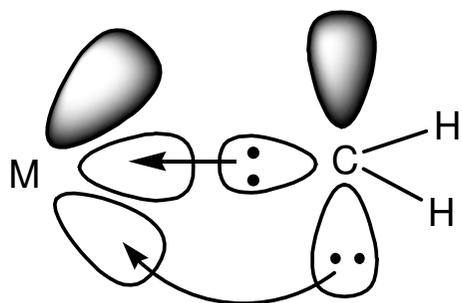
-La carga sobre el carbono depende de la polaridad del enlace:



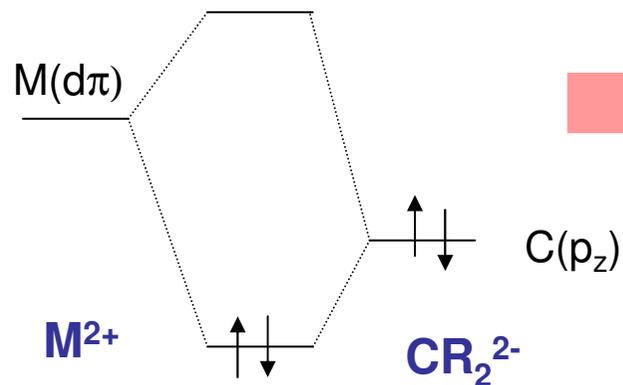
**Fischer**



**Ligando  
L**



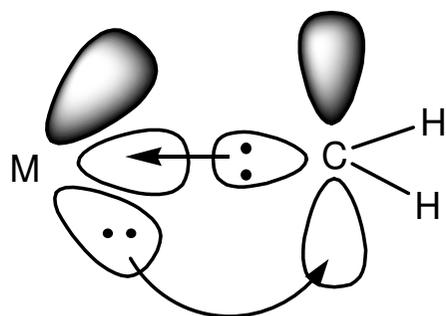
**Schrock**



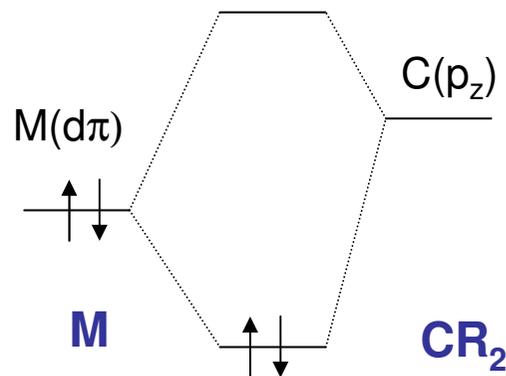
**Ligando  
X<sub>2</sub>**

## Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Compuestos de carbenos y carbinos

-La carga sobre el carbono depende de la polaridad del enlace:



**Fischer**



-En carbenos de Fischer el C es electróndeficiente

