

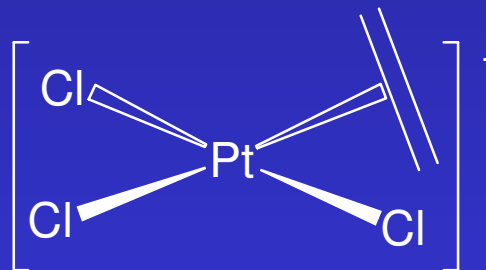
## Evolución histórica de la Química Organometálica

**Cadet (1760):** Primer Compuesto Organometálico



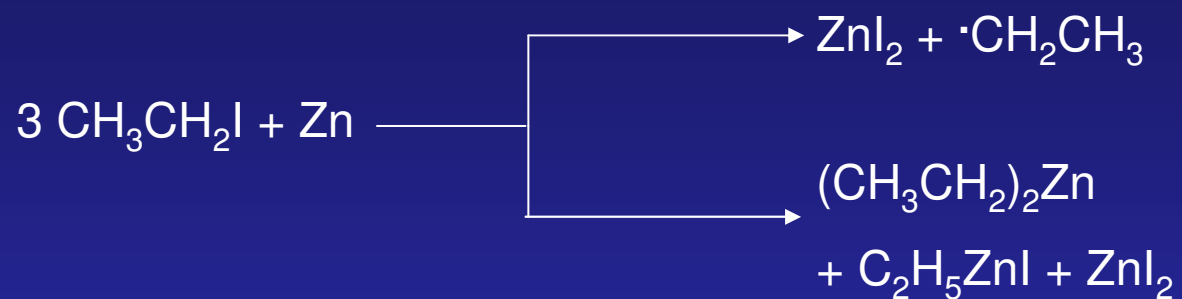
Identificado por Bunsen en 1848

**Zeise (1827):** Primer compuesto de olefina (y de organotransición)



Su estructura se determinó en 1950

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



**1870-1950:** Obtención de compuestos de los grupos principales con enlaces  $\sigma$ .

Grignard, Schlenk, Gilman, Ziegler, Rochow,.....

**Mond (1890):** Obtención del primer carbonilo

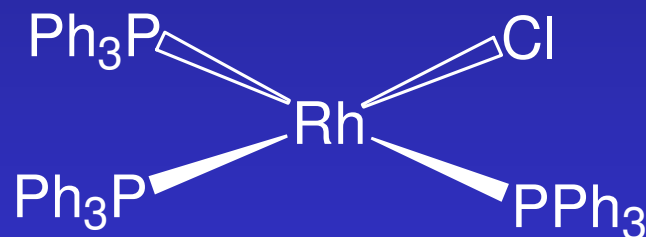


**Pauson y Miller (1951):** Primer compuesto sandwich (ferroceno)



Estructura propuesta por  
Wilkinson y Fischer (1952)

**Wilkinson (1965):** Catalizador de hidrogenación



**Ziegler y Natta (1963):** Catalizador de polimerización de olefinas

**Fischer y Schrock (1973):** Complejos de carbeno y carbino

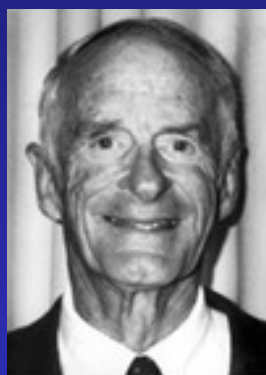


**Bergman y Graham (1983):** Uso de compuestos organometálicos para activación de enlaces C-H

# Premio Nobel 2001

"for their work on chirally catalysed hydrogenation reactions"

"for his work on chirally catalysed oxidation reactions"



**William S.  
Knowles**

1/4 prize  
USA



**Ryoji Noyori**

1/4 prize  
Japan



**K. Barry  
Sharpless**

1/2 prize  
USA



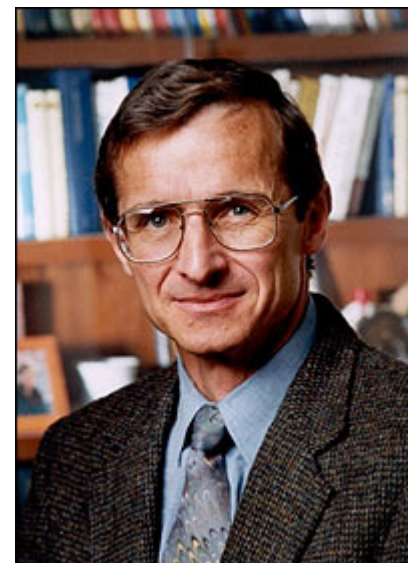
## 2005 Nobel Prize in Chemistry



Yves Chauvin  
Institute Français  
du Petrole  
b. 1930



Robert Grubbs  
California Institute  
of Technology  
b. 1942



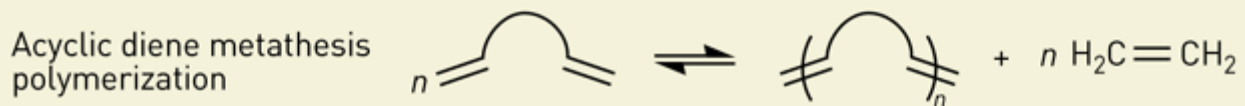
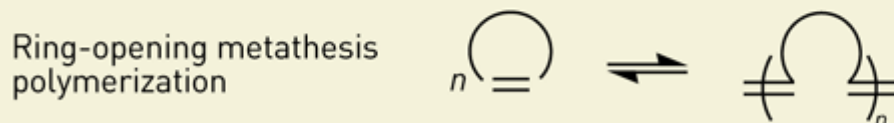
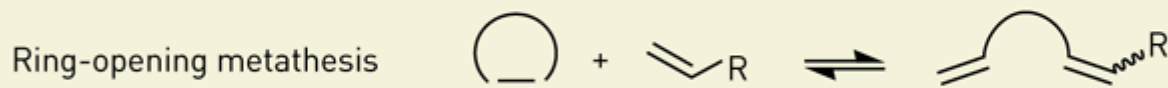
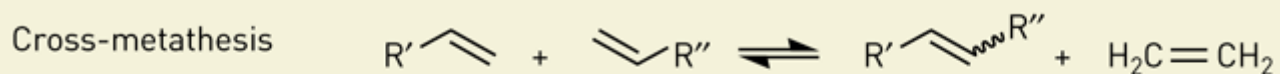
Richard Schrock  
Massachussets  
Institute of Technology  
b. 1945

"Innovations like the **metathesis** reactions cited in this year's Nobel Prize in Chemistry help to underscore the relationship of chemistry to the economic engine of our country. We need to train more chemists to follow in the footsteps of this year's winners to sustain the growth of our economy and continue improving the quality of life for people everywhere."

**William F. Carroll, Jr., Ph.D.,  
President, American Chemical Society**

## BASICS

### Reactions are reversible



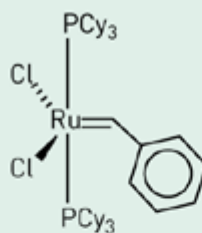
**"Today, this powerful reaction provides solutions to many synthetic puzzles and has the potential to do so in the future for myriad others."**



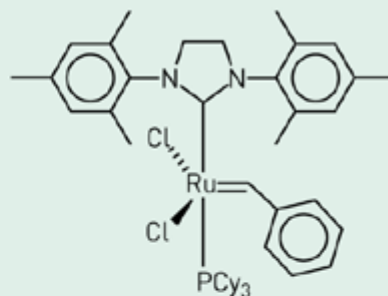
## La clave del éxito: el catalizador

### NO SWEAT

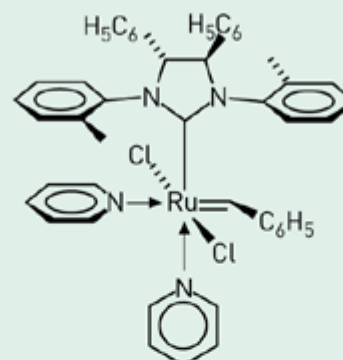
Metal carbenes have made reactions easy to run



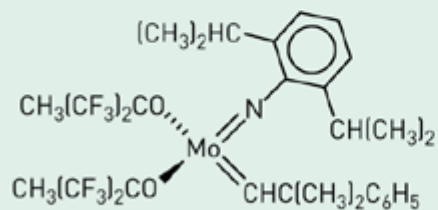
Grubbs catalyst



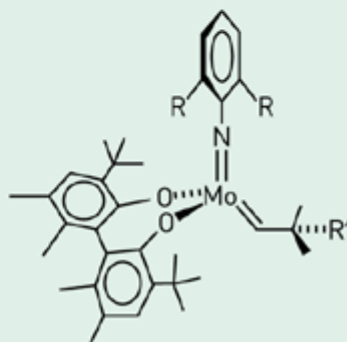
Grubbs second-generation catalyst



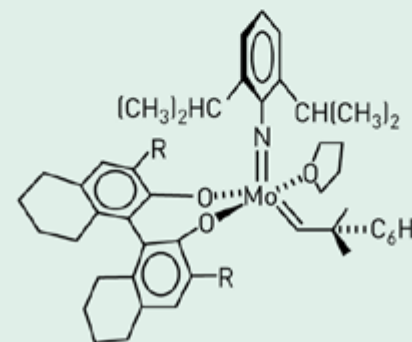
Grubbs chiral ruthenium catalyst



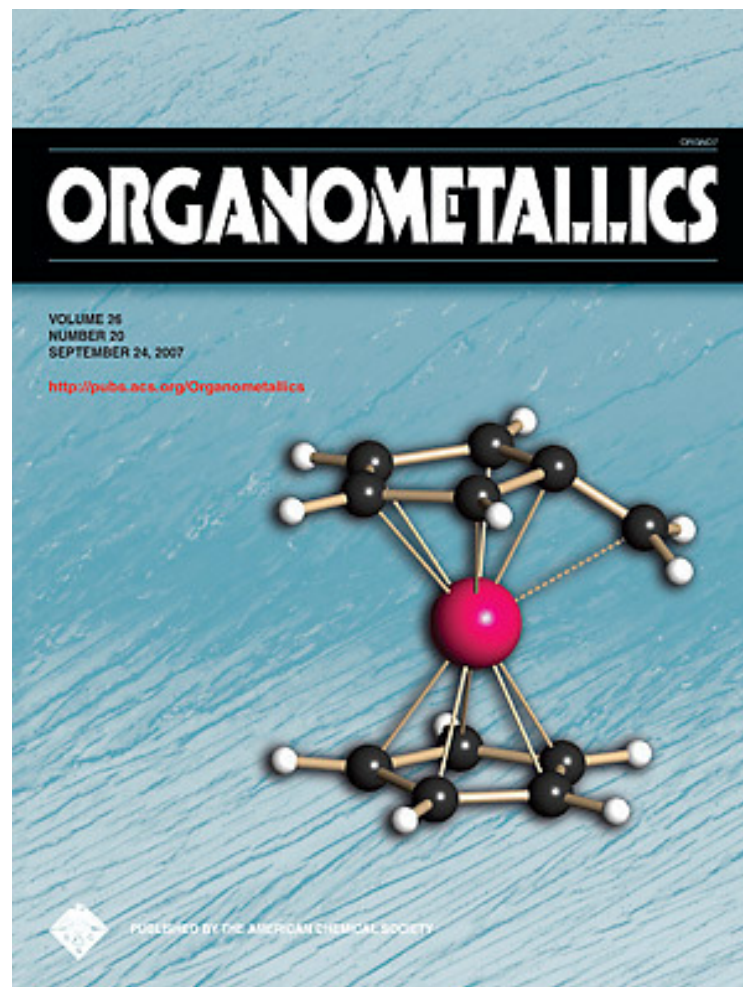
Schrock catalyst



Schrock-Hoveyda chiral molybdenum catalysts



Cy = cyclohexyl



## Propiedades Generales de los Compuestos Organometálicos

---

Química Organometálica: *“aquella rama de la Química que trata sobre los compuestos que tienen, al menos, un enlace directo Metal-Carbono”*

### Características de los compuestos Organometálicos:

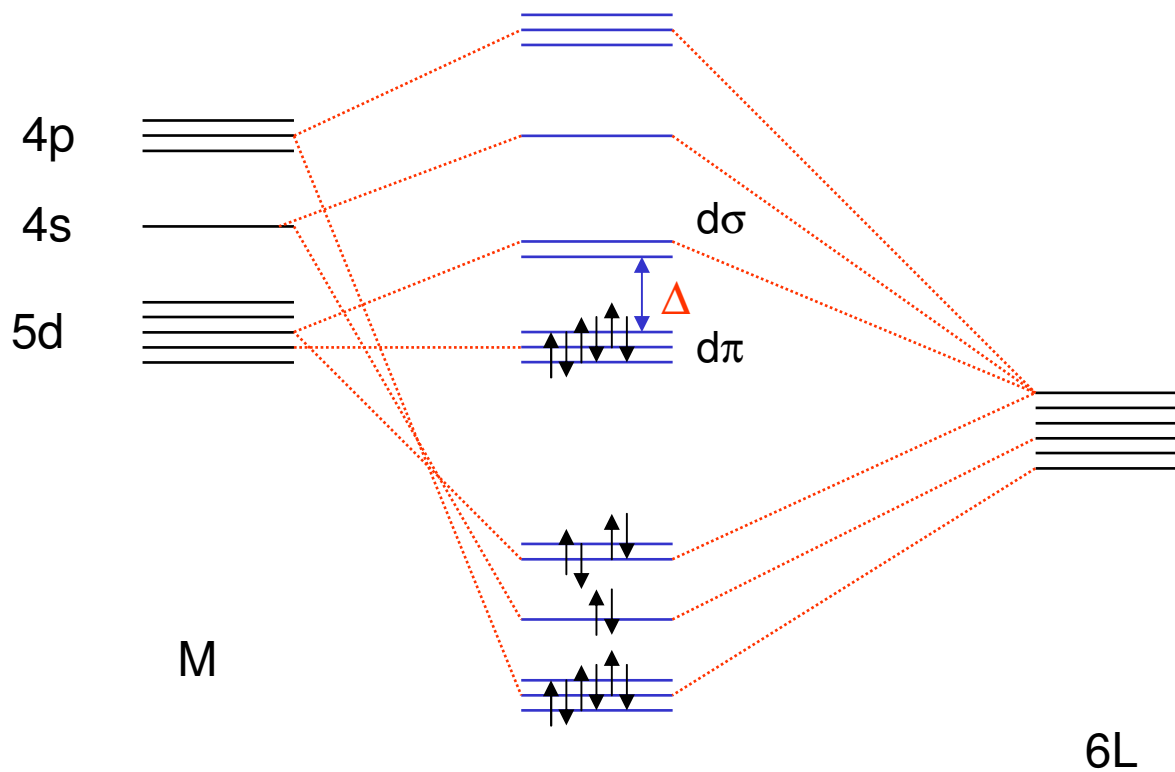
- a) Metal rico en electrones (bajo estado de oxidación)
- b) Enlaces M-L de naturaleza covalente, con fuerte componente  $\pi$ .
- c) Los orbitales d tienen mayor energía que los orbitales de los ligandos
  - ↳ RETRODONACIÓN
  - ↳ Perturbación de los estados electrónicos de los ligandos
- d) Los ligandos organometálicos se polarizan y se activan al coordinarse al metal

## Regla de los 18 Electrones

---

-Ayuda a predecir la estabilidad y reactividad de compuestos Organometálicos.

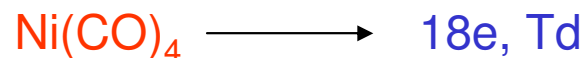
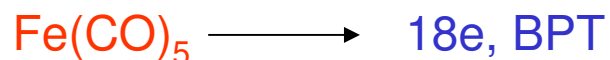
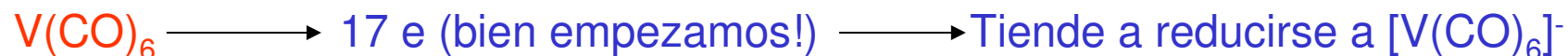
Orbitales que participan en la formación de un Cpto. Oh:



## Ejemplos de aplicación de la regla de los 18e

---

Carbonilos de la primera serie de transición:



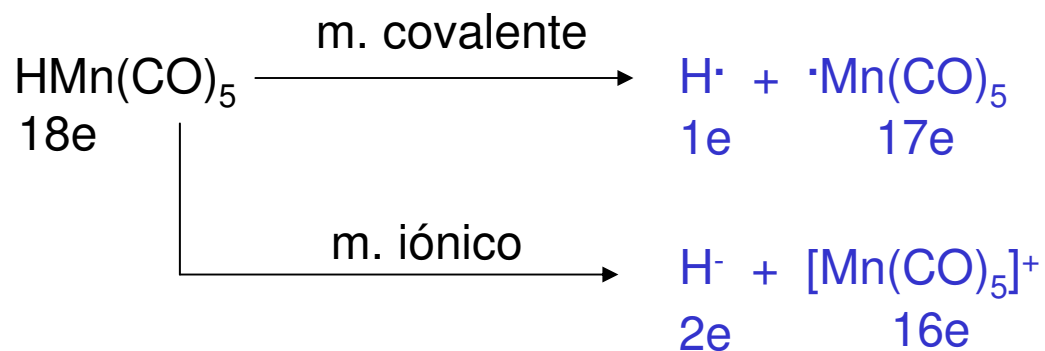
## Formas de contar electrones

---

Existen dos modelos → Modelo Covalente  
→ Modelo Iónico

---

### Ejemplo

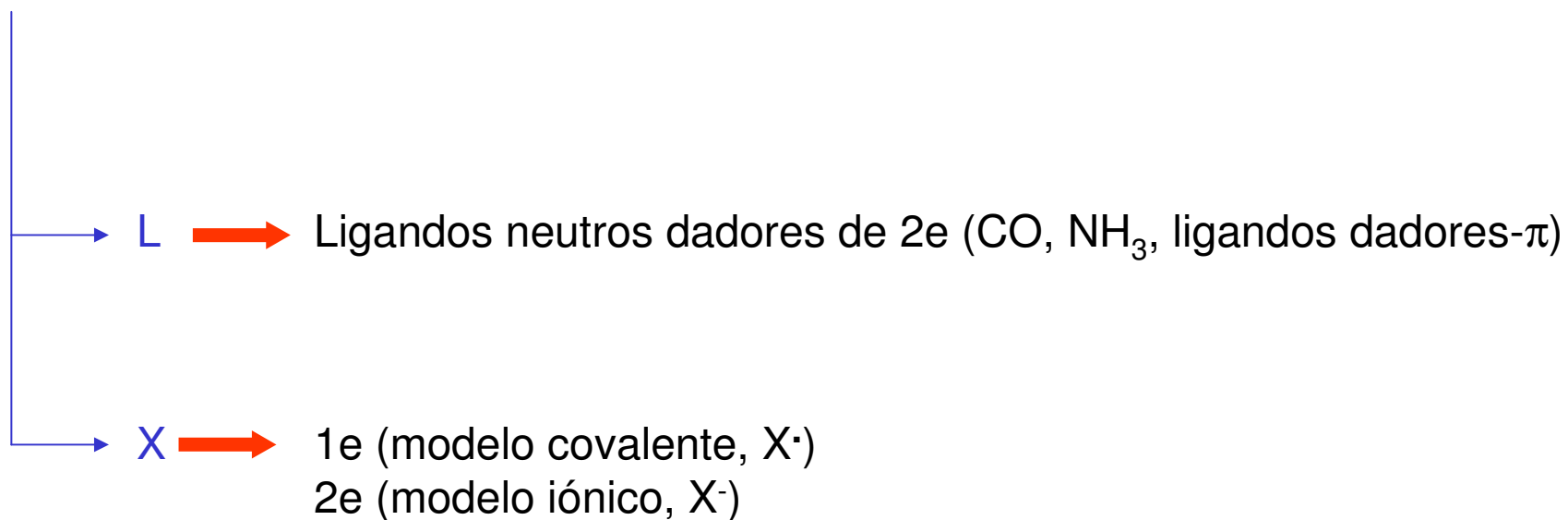


Dada la naturaleza del enlace, el cómputo de electrones en compuestos organometálicos suele realizarse por el **método covalente**

## Clasificación de ligandos/ligandos más comunes

---

Tipos de ligandos en función de su aporte de electrones:



## Clasificación de ligandos/ligandos más comunes

---

Clasificación de ligandos más complicados, según la propuesta de Green:

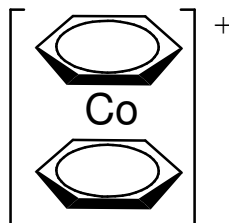
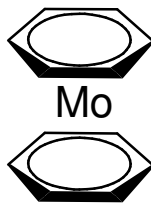
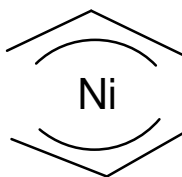
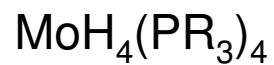
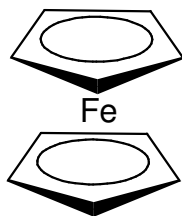
<i>Ligando</i>	<i>Tipo</i>	<i>M. Covalente</i>	<i>M. Iónico</i>
Me, Cl, Ph, $\eta^1$ -alilo, NO(angular)	X	1e	2e
Dadores p. solitarios: CO, NH <sub>3</sub> , PPh <sub>3</sub>	L	2e	2e
Dadores- $\pi$ : R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub>	L	2e	2e
Dadores- $\sigma$ : H <sub>2</sub>	L	2e	2e
$\eta^3$ -alilo, $\eta^3$ -acetato	LX	3e	4e
NO (lineal)	LX	3e	2e
$\eta^4$ -butadieno	L <sub>2</sub>	4e	4e
$\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (Cp)	L <sub>2</sub> X	5e	6e
$\eta^6$ -arenos	L <sub>3</sub>	6e	6e



# Algunos ejemplos

## Modelo iónico

$C_5H_5^-$	6
$C_5H_5^-$	6
<u><math>Fe^{2+}</math></u>	<u>6</u>
	18e



## Modelo covalente

$C_5H_5^\bullet$	5
$C_5H_5^\bullet$	5
<u>Fe</u>	<u>8</u>
	18e

## Limitaciones de la regla de los 18e

---

-Muchos complejos estables no cumplen la regla:

$\text{MeTiCl}_3$  (8e),  $\text{Me}_2\text{NbCl}_3$  (10e),  $\text{WMe}_6$  (12e)

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (M= V, 15e; Cr, 16e; Mn, 17e; Fe, 18e),  $\text{NiCp}_2$  (20e)

Funciona bien:

-ligandos de campo fuerte con poco Impedimento estérico (CO, H).

Funciona mal:

-Metales en alto e.o., con ligandos de campo débil.

## Limitaciones de la regla de los 18e

---

-Algunos compuestos prefieren mantenerse con 16e

↳ Metales  $d^8$  de los grupos 8-11 con geometría cuadrado plana

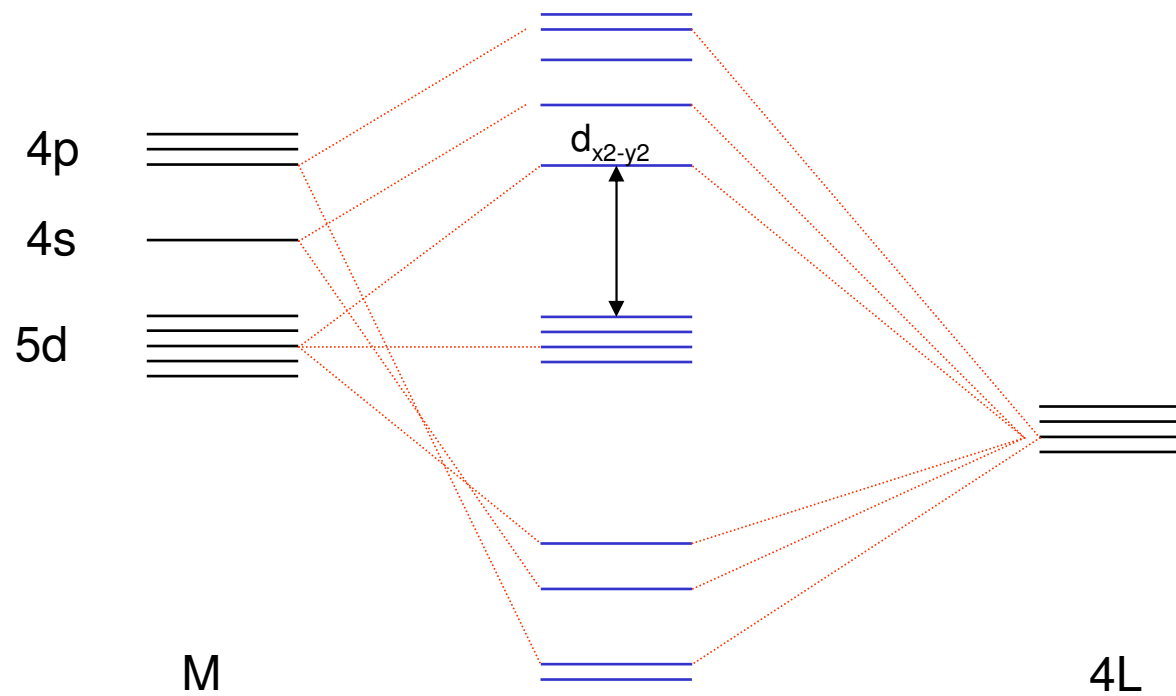


16e

## Limitaciones de la regla de los 18e

---

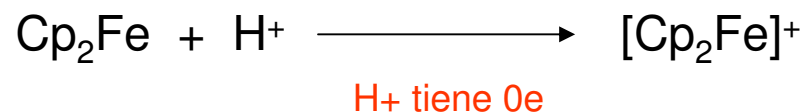
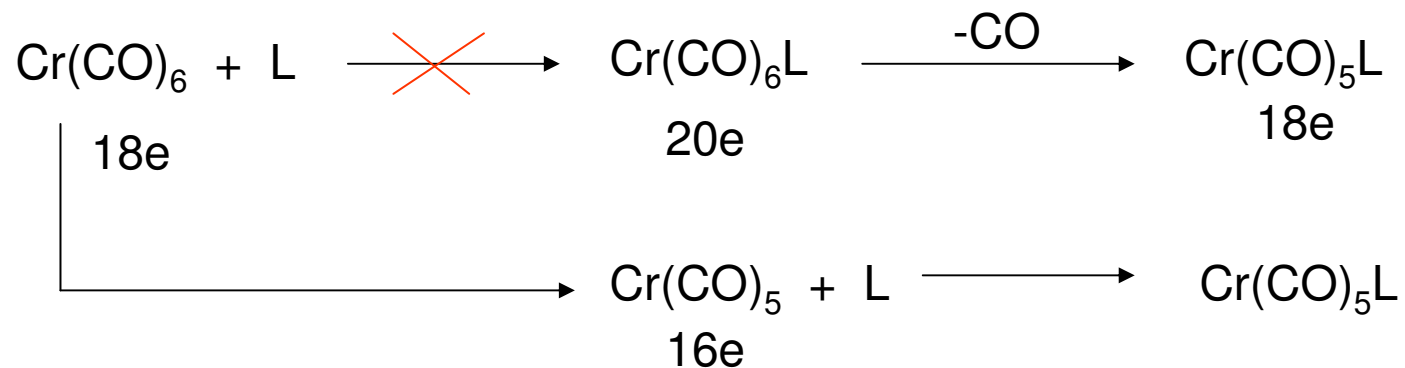
Orbitales que participan en la formación de un Cpto.  $D_{4h}$ :



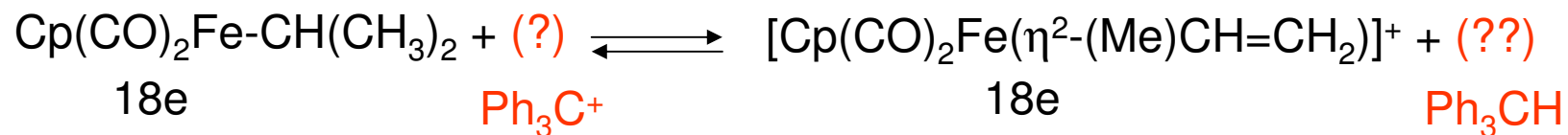
## Cómputo de electrones en reacciones

---

Mecanismos de reacción:



Predicción de reactivos para producir transformaciones:

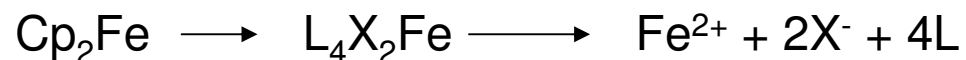


Se pierde un H como H<sup>-</sup>

## Estado de oxidación

---

*El estado de oxidación de un metal es la carga que le quedaría si eliminamos los ligandos según el modelo iónico.*



- Estado de oxidación  $\neq$  carga real del metal

