

DOI: <https://doi.org/10.56604/qfla202431ORGANOMETALICA315>

Compuestos organometálicos y sus reacciones más comunes

Por **María Vicky Corona-González**
*Centro de Investigación en Dinámica
Celular, Universidad Autónoma del
Estado de Morelos, Av. Universidad
1001, Chamilpa, Cuernavaca Mor.,
62209, México;*
maria.corona@uaem.edu.mx

Ernesto Rufino-Felipe
*Facultad de Farmacia, Universidad
Autónoma del Estado de Morelos, Av.
Universidad 1001, Chamilpa,
Cuernavaca Mor., 62209, México;*
erf@uaem.mx

Resumen: La organometálica, como rama de la química inorgánica, estudia la síntesis, modelos de enlace, reactividad y aplicaciones de compuestos formados por al menos un enlace metal-carbono (M-C). La aplicación de compuestos organometálicos conocidos va desde investigación básica en academia, como a nivel industrial en áreas de procesamiento de materias primas, medicamentos, polímeros, entre otros. Existen diferentes tipos de reacciones conocidas en la organometálica como la sustitución de ligantes, adición oxidativa, eliminación reductiva, metátesis, inserción, entre otras que son objeto de estudio básico en este trabajo. El entendimiento de este tipo de reacciones es parte importante para el estudio y aplicación de procesos catalíticos que son llevados a nivel educativo en experimentos menores, pero también a procesos industriales de gran escala.

Palabras Claves: Compuestos organometálicos; Metales de transición; Ligantes; Organometálica.

Introducción

Por definición clásica, un compuesto organometálico es aquel en que su estructura contiene, al menos, un enlace entre un átomo metálico y un átomo de carbono (M–C). El nacimiento de la química organometálica se remonta a 1760, en una droguería de París, con la generación de tintes a base arsénico como parte de experimentos iniciales establecidos por L. C. Cadet a quien se le considera como el padre de la organometálica. Con el trabajo pionero de W. C. Zeise en el año de 1827, cuya preparación del compuesto conocido como Sal de Zeise provocó que la organometálica surgiera como una “curiosidad” de interés para mediados de siglo XIX, a pesar de las limitaciones del entendimiento de estas nuevas sustancias. No es hasta 1849, que los primeros términos de “organometálica” son utilizados por el químico inglés Edward Frankland, cuando en busca de la preparación del radical etilo, sintetizó el primer compuesto organometálico de zinc (Et_2Zn) usando zinc metálico y yoduro de etilo. Para el año de 1973, la química organometálica era condecorada con la obtención de un premio Nobel otorgado a E. Fischer y G. Wilkinson “por su trabajo pionero, realizado independientemente, en la química organometálica de los llamados compuestos sándwich”, y cuyo galardón marcaba la era moderna de la organometálica como campo de estudio.^{1a} En las últimas décadas, esta área ha tenido un rápido crecimiento debido en gran parte a la versatilidad de estos complejos hacia una plétora de aplicaciones como lo es en síntesis orgánica, ciencia de materiales, química supramolecular y especialmente, en catálisis.² Recientemente, se ha explorado también la actividad biológica de estos complejos, entre los cuales los derivados de Pd, Ru, Ir y Au, son los que han mostrado mejores resultados.³

Reacciones comunes en complejos organometálicos de metales de transición

El enlace M–C en los complejos se pueden clasificar de acuerdo con la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el metal, teniendo que los derivados del grupo 1, los

metales alcalinos, tendrán un carácter más iónico, mientras que con metales de transición y del grupo principal tendrán un enlace covalente polar. La mayoría de estos compuestos son altamente reactivos y sensibles al oxígeno o agua, lo que lleva a que se descompongan en el medio ambiente, llegando incluso algunas veces a generar combustión.^{1b-d} Debido a esto, en algunos casos es necesario trabajar bajo condiciones inertes para poder manipular o sintetizar estos reactivos, utilizando en conjunto técnicas denominadas Schlenk o aparatos especiales como caja de guantes.⁴ Los compuestos organometálicos pueden presentar diferentes tipos de enlaces, que van desde el simple, doble, triple e incluso con múltiples enlaces, lo que ha permitido sintetizar complejos con una gran variedad de números de coordinación y geometrías, como las mostradas de manera general en la **Figura 1**.

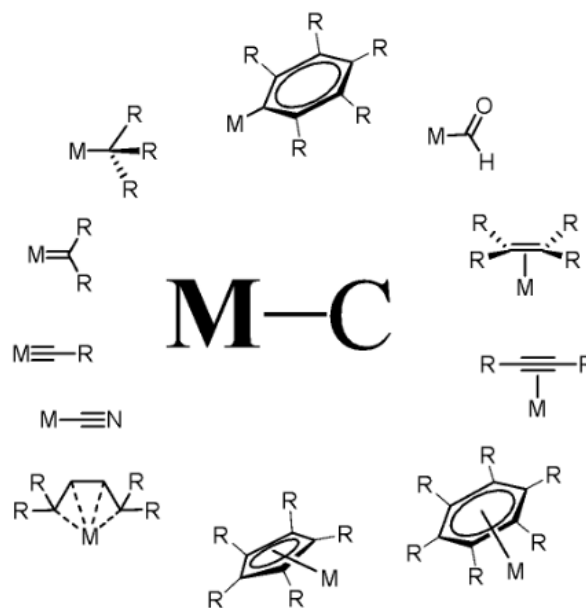


Figura 1. Estructuras representativas para diferentes tipos de compuestos organometálicos.

La extensa complejidad de estas sustancias químicas ha llevado a categorizarlos por reactividad o por estructura, donde cada compuesto puede sufrir una cantidad diferente de reacciones químicas que por su naturaleza se pueden analizar, en reacciones de sustitución, de adición o eliminación de entidades conocidas como ligantes. Los ligantes son especies químicas que rodean al metal, brindando estabilidad o

reactividad al complejo y por sí solo, su estudio abarca un amplio campo de investigación.⁵ Por otra parte, las reacciones que experimentan los complejos con metales de transición son relativamente pocas y en algunos casos son similares a las observadas en química orgánica. A continuación, se describirán las reacciones más comunes en estos compuestos metálicos.

2.1 Sustitución de ligante⁶

En general, se conoce como una reacción de sustitución, cuando en un complejo metálico un ligante libre reemplaza a uno coordinado. Estas reacciones se consideran en equilibrio, dado que el ligante que se disocia del metal puede volver a coordinarse (**Esquema 1**).



Esquema 1. Reacción general de sustitución de ligante.

La reacción de sustitución de ligante es común, y en general es uno de los pasos clave en la síntesis de muchos compuestos organometálicos. Existen tres mecanismos para llevar a cabo esta reacción y dependerá en gran medida de la cantidad de electrones que posee el centro metálico. Estos mecanismos son conocidos como: *disociativo* (D), cuando ocurre por la disociación inicial de un ligante del metal, similar a las reacciones orgánicas del tipo S_N1 ; *asociativo* (A), por la incorporación inicial del ligante entrante al metal, similar a las reacciones S_N2 , como se observa en el **Esquema 2**. Finalmente, el intercambio debido a la disociación simultánea del ligante enlazado y la asociación del ligante libre en el estado de transición puede considerarse como un tercer tipo de mecanismo.

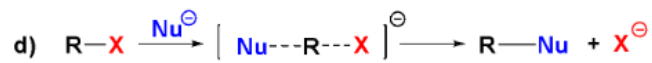
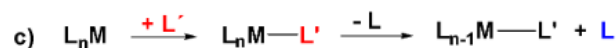
Entre los factores que controlan la reacción de sustitución es la tendencia de mantener un conteo de 18 electrones del centro metálico, en analogía con la regla del octeto de Lewis para moléculas orgánicas y otras especies. Esto es, un metal muy saturado, con un conteo elevado de electrones será propenso a perder ligantes,

mientras que compuestos de menos de 18 electrones serán afines para aceptar ligantes. En la **Tabla 1** se resumen algunos factores que controlan el mecanismo en la reacción de sustitución de ligante.

Disociativo



Asociativo

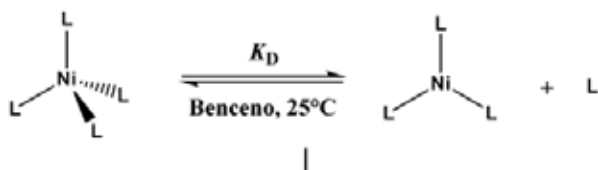


Esquema 2. Reacción de sustitución de ligante, mediante el mecanismo disociación (D) y asociación (A).

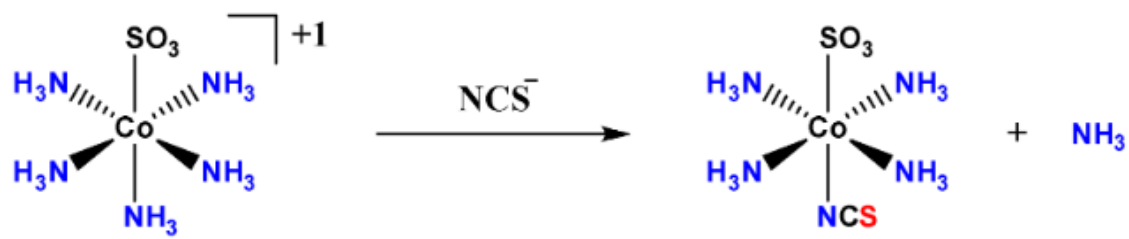
	Mecanismo asociativo	Mecanismo disociativo
Tipo de compuesto	Ocurre en complejos de 16 y 17 electrones o menos.	Ocurre en complejos de 18 electrones.
Velocidad de reacción	Primer orden en el ligante entrante. Ligante: favorecidos en ligantes entrantes de carácter más básico.	De orden cero en el ligante entrante
Efectos electrónicos	Metal: favorecidos en centros metálicos más electrofílicos.	Puede ser favorecido para centros metálicos ricos en electrones o deficientes de electrones.
Efecto estérico	Favorecido en metales no impedidos estéricamente.	Favorecidos para centros metálicos impedidos estéricamente.

Tabla 1. Factores que controlan el mecanismo de la reacción de sustitución.

Otro factor, a considerar es el efecto estérico, este tiene gran importancia para el mecanismo de tipo disociativo, principalmente, donde los ligandos más voluminosos, al ocupar más espacio alrededor de un centro metálico, tienden a separarse fácilmente del átomo central para disminuir la tensión estérica. En otros casos, los ligandos voluminosos pueden bloquear el acceso de un nuevo ligante a sitios vacantes de coordinación en un metal. Esto es de relevancia al momento de llevar a cabo reacciones de catálisis donde el volumen de ciertos ligandos puede promover la formación de productos específicos. Por ejemplo, en compuestos de níquel con ligandos neutros tipo fosfina o fosfita, como en el **Esquema 3**, poseen diferentes valores de constante de disociación que están íntimamente ligadas al tamaño del ligante que poseen. Debido a que la trifenilfosfina, PPh_3 , tiene un ángulo de cono de Tolman de 145° , comparado con una trietilfosfita, P(OEt)_3 , de 109° , se puede observar que en el primero, no hay detección del complejo con cuatro ligandos, mientras que, en el segundo, la disociación de un ligante trietilfosfita no es posible medir y por tanto se establece que el complejo con cuatro ligandos es favorecido. Estos datos se pueden observar en la **Tabla 2** para una serie de fosfitas relacionadas.



Esquema 3. Disociación de ligandos de un compuesto de Ni(0) . El equilibrio favorece dos estructuras, una saturada tetracoordinada, y una insaturada tricoordinada, que varía en función del tamaño de los ligandos.



Esquema 4. Reacción de sustitución de amina por un grupo tiocianato de la esfera de coordinación, debido al efecto labilizador trans del ion sulfato.

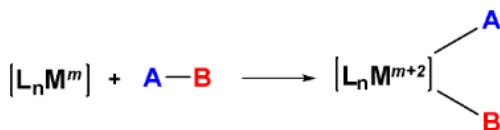
L	P(OEt)_3	P(O-p-tolil)_3	P(O-iPr)_3	P(O-o-tolil)_3	PPh_3
Ángulo de cono de Tolman ($^\circ$)	109	128	130	141	145
K_D (M)	Muy pequeña para su medición	6×10^{-10}	6×10^{-10}	6×10^{-10}	No hay detección de NiL_4

Tabla 2. Valores de constantes de equilibrio para la disociación de ligandos en compuestos de Ni.

Finalmente, el efecto trans también influye en estas reacciones de situación.⁷ Se ha documentado que un ligante en posición trans a un grupo saliente, tiene influencia significativa en las velocidades de las reacciones de sustitución. El origen del efecto trans se separa en dos factores: uno, el debilitamiento del enlace del grupo saliente por el ligante *trans* a este en el estado basal del reactivo, al cual se le conoce como influencia o efecto *trans* termodinámico. Esto está determinado por aspectos estructurales, electrónico y termodinámicos del reactivo. El segundo factor está relacionado a la estabilización del estado de transición originado por el ligante trans y se le conoce como el efecto trans cinético. Un ejemplo de la literatura puede observarse en el **Esquema 4**, donde un ligante fácilmente desplazable como una amina es sustituido por un ligante más fuerte como un tiocianato, ocupando exclusivamente la posición trans al ligante sulfato.

2.2 Adición oxidativa⁸

Una reacción de adición oxidativa (AO), es aquella en la cual un ligante se agrega a un centro metálico causando su oxidación y un aumento en el número de coordinación por dos. En este sentido, el enlace del ligante se rompe generando así la transferencia de electrones del centro metálico, para la formación de dos nuevos enlaces metal- ligante, tal como se muestra en el **Esquema 5**. La adición oxidativa puede ocurrir tanto en un centro metálico como en varios. Dicha reacción puede involucrar el cambio de dos electrones a un centro metálico (por ejemplo, en un complejo mononuclear) o un electrón por dos centros metálicos (en un complejo binuclear). Por tanto, el estado de oxidación en el centro metálico de un complejo mononuclear incrementa de n a $n+2$, y el número de electrones cambia en la configuración de electrones tipo d disminuyendo en el centro metálico, por tanto, oxidándose.



Cambio en electrones de valencia:	$\Delta = +2$
Cambio en el número de coordinación:	$\Delta = +2$
Cambio en el estado de oxidación de M:	$\Delta = +2$

Esquema 5. Reacción general de la adición oxidativa.

Reacción de AO con ligantes no polares

La reacción de AO con ligantes no polares ocurre cuando estas moléculas no contienen átomos electronegativos o no son buenos agentes oxidantes. A parte del hidrógeno molecular (H_2), a menudo se considera que hay sustratos con enlaces poco reactivos. Para que estas moléculas lleven a cabo una ruptura, generalmente se requiere la presencia de un orbital vacío, en el centro metálico para que

exista una coordinación previa del enlace a romper antes de ser activado. Una de las reacciones más conocidas de este tipo, es el complejo de Vaska (**Esquema 6**). En este ejemplo, el hidrógeno usa un orbital vacío del iridio para unirse de manera neutra. Posteriormente, se rompe el enlace H-H, para finalmente formar el nuevo complejo de iridio. Esto provoca que el iridio en estado de oxidación +1 se oxide a +3, y con la formación de dos nuevos enlaces Ir-H. El H_2 es una molécula importante para los procesos catalíticos de muchos sustratos orgánicos, especialmente para la hidrogenación de alquenos y alquinos. Algunos ejemplos de ligantes no polares o con baja polaridad para llevar AO son R-H (alcanos), Ar-H (anillos aromáticos), R_3Si-H (silanos), R_3Sn-H (estananos), $R_3Sn-SnR_3$ (diestananos), R_2B-H (boranos), R_2B-BR_2 (diboranos), $RS-SR$ (disulfuros), y $Ph-PPh_2$ (fosfinas), entre otros.



Esquema 6. Ruptura de la molécula de hidrógeno por el complejo de Vaska.

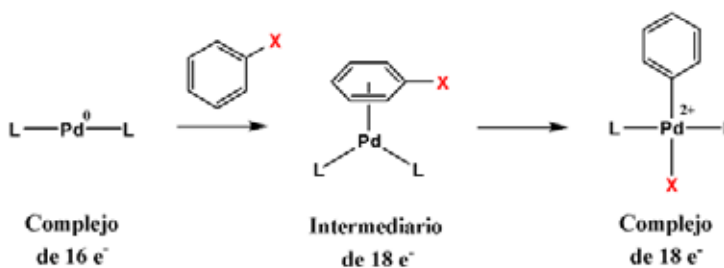
Reacción de AO con reactivos altamente

En esta reacción se usan ligantes que contienen átomos electronegativos y son buenos agentes oxidantes. Dichas especies químicas no requieren la presencia de un orbital vacío en el centro metálico para llevar a cabo la adición oxidativa. Esto se ejemplifica en la reacción del Esquema 7. Algunos ejemplos de estos agentes son HX (haluros), X_2 , RCO_2H (ácidos carboxílicos), RX (haluros de alquilo), ROTs, $RC(O)X$, RSO_2X , $ROSO_2X$, $RC(O)-OPh$, HgX_2 , y $SnCl_4$, $GeCl_4$, R_3SnCl , R_3PbCl , entre otros.

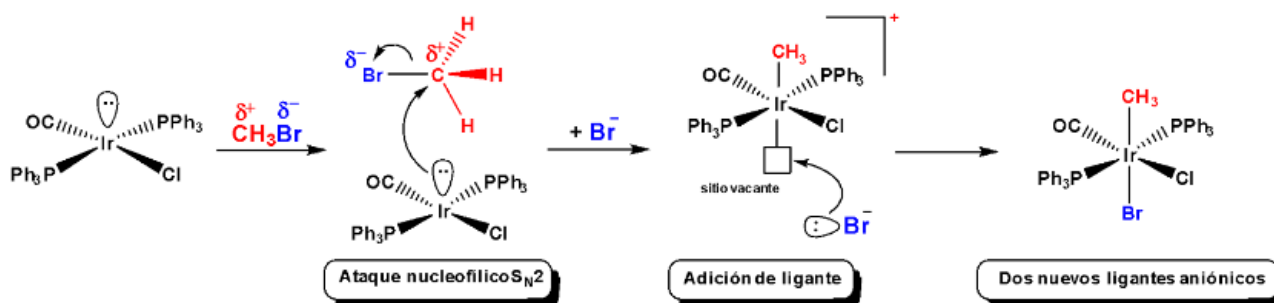
Reacción de AO concertada

La adición oxidativa concertada (tres centros), es en realidad una reacción asociativa. Donde el primer paso, es la coordinación del ligante, a esta especie se le conoce como complejo sigma (σ). En

este paso se requiere la presencia de un orbital vacío del metal. Posteriormente, este ligante sufre una ruptura del enlace C-X, debido a una fuerte retrodonación, es decir, la donación de electrones del metal al orbital molecular de antienlace σ^* , para finalmente llevar a cabo la AO. Los haluros de arilo, por ejemplo, no sufren sustitución nucleofílica, pero sí experimentan adición oxidativa concertada. En el Esquema 8, se puede observar la formación de un complejo σ , donde el conteo de electrones da como resultado un intermediario de 18 electrones, que lleva a cabo una adición oxidativa para formar el complejo final de Pd en un estado de oxidación +2. Algunos ejemplos de compuestos con estos enlaces reactivos son: RSH (tioles), ROH (alcoholes), RNH_2 (aminas), ArX (haluros de arilo), ArCN (nitrilos aromáticos), CCl_4 , y CHCl_3 .



Esquema 8. Reacción de AO concertada de un complejo de Pd(0).



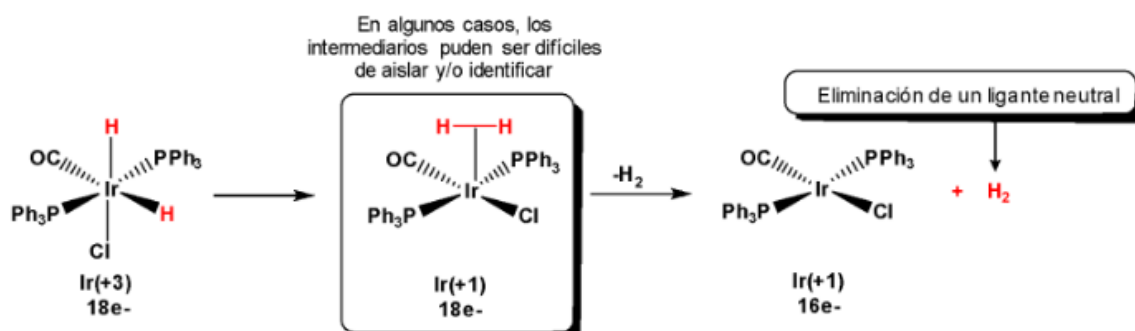
Esquema 7. Reacción de adición oxidativa de un complejo de Ir(I).

2.3 Eliminación reductiva⁹

La reacción de eliminación reductiva es la reacción inversa de la AO. Esto quiere decir, que los estados de oxidación del centro metálico se reducen en 2 unidades. Por ejemplo, en la reacción del **Esquema 9**, se observa que se tiene un centro metálico de iridio con un estado de oxidación de +3 y un conteo de 18 electrones de manera inicial. Posteriormente, observamos un compuesto intermediario, donde dos ligandos se han unido formando un nuevo enlace entre ellos, como en el caso de la unión de dos hidruros para generar H_2 , el cual es liberado, llevando al metal a reducirse en dos unidades. Ahora el compuesto de iridio posee un estado de oxidación de +1 y presenta un conteo de 16 electrones.

2.4 Reacción de Metátesis¹⁰

Esta reacción la podemos definir como el intercambio de iones o sustituyentes entre dos compuestos, sin cambiar el estado de oxidación del centro metálico. En los compuestos organometálicos esta reacción la podemos separar en dos, reacciones de metátesis del enlace sigma (σ) y del enlace pi (π) (metátesis de olefinas). En la reacción de metátesis del enlace σ , se debe porque los complejos activan usualmente el enlace C-R, donde R es usualmente hidrógeno. Estas reacciones son llevadas comúnmente con complejos conteniendo metales con configuración de d^0 , como son lantánidos y actínidos. En la reacción de metátesis de olefinas consiste en la ruptura del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y posteriormente la regeneración, llevando a la formación de productos conteniendo nuevos enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$. Esta reacción es muy



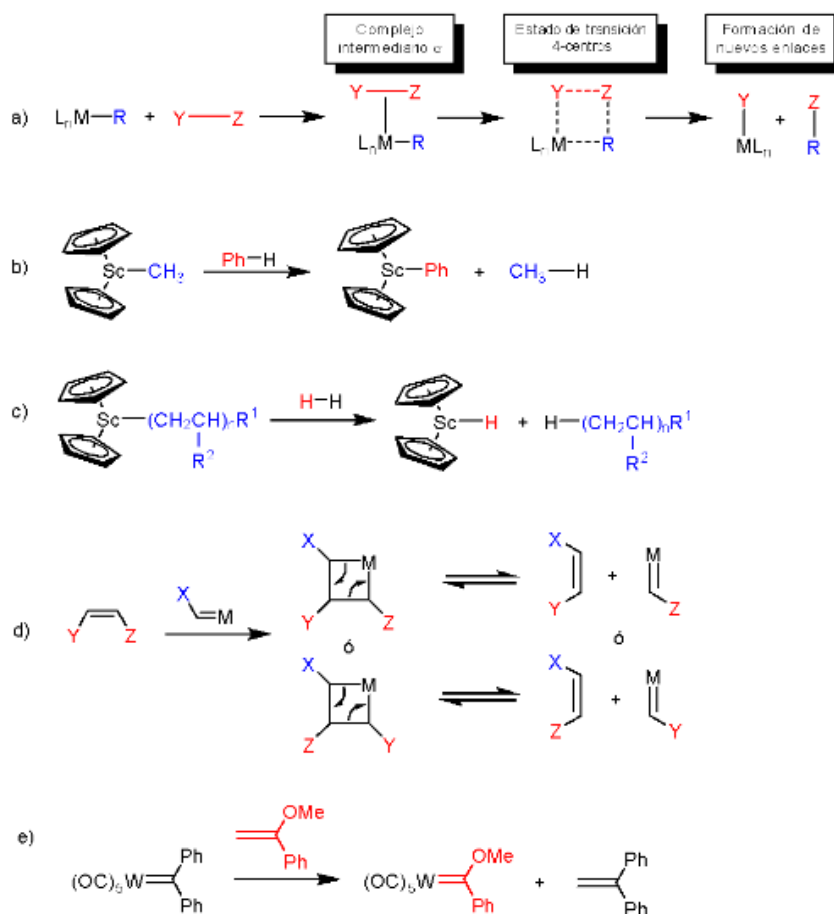
Esquema 9. Reacción de eliminación reductiva de un complejo de Ir(III).

importante a nivel industrial llevando varios procesos catalíticos como la polimerización de olefinas. En el **Esquema 10**, se muestran algunos ejemplos de ambas reacciones de metátesis y los mecanismos de reacción, respectivamente.

2.5 Reacciones de Inserción¹¹

Otra de las reacciones que puede experimentar los complejos organometálicos son las reacciones de inserción (**Esquema 11**). Existen principalmente dos tipos, las inserciones 1,1 y las inserciones 1,2. La reacción inversa se conoce como desinserción o eliminación.

En general, los ligantes η^1 tienden a dar reacciones de inserción 1,1, por ejemplo, carbenos o CO (**Esquema 14**). En estas reacciones, los complejos con ligandos carbonilos son los que han sido más estudiados, por ejemplo, la reacción de $(\text{CH}_3)_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ con CO_2 para dar el complejo acetilado de Mn, **Esquema 12b**. El mecanismo para esta reacción no es tan simple, y se han propuesto tres posibles rutas (**Esquema 12c**): en el primero, la inserción del ligante CO libre es el que se adiciona directamente al enlace $\text{M}-\text{CH}_3$, mientras que, en el segundo, un grupo CO coordinado da la inserción intramolecular en el enlace



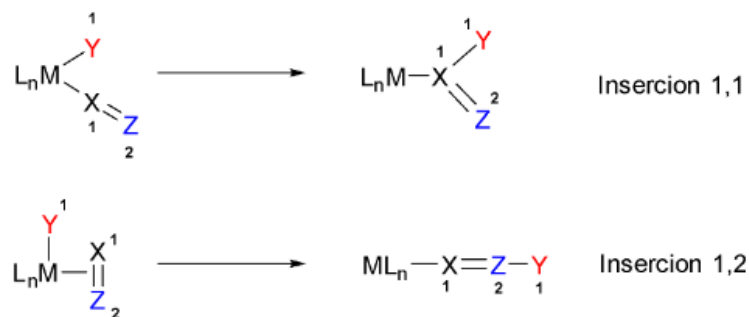
Esquema 10. Reacciones de metátesis del enlace σ y π .

M-CH₃; finalmente, en el tercer mecanismo, el grupo metilo es el que migra o ataca a un carbonilo metálico M-CO llevando una inserción intramolecular. Para elucidar este mecanismo, se realizaron varios experimentos empleando CO marcado isotópicamente.¹² Estos experimentos revelaron que la reacción procede de acuerdo con el mecanismo 3.

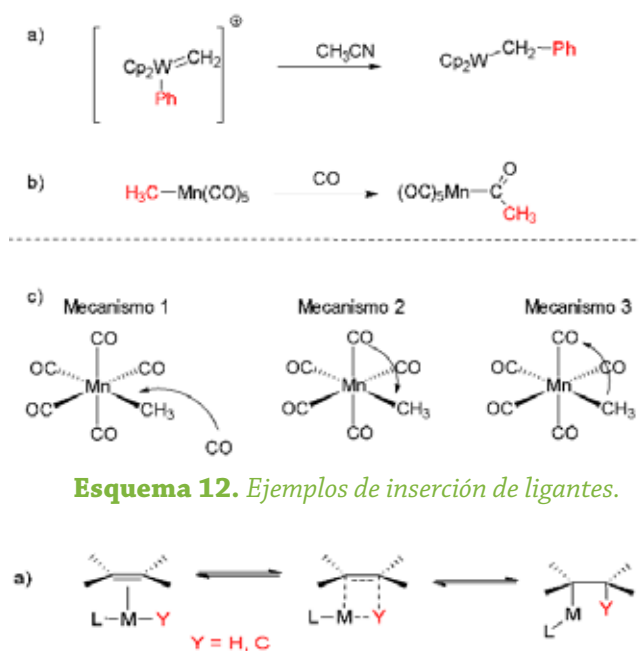
Los ligantes insaturados enlazados a través de más de un átomo, también experimentan reacciones de inserción dentro del enlace M-ligante. Entre estos, los derivados de alquenos y alquinos son los que usualmente experimentan reacciones de inserción 1,2 (**Esquema 13**). La inserción de un alqueno dentro del enlace M-H es una de las reacciones más importantes para formar alquilos. Esta reacción es un paso clave en las reacciones catalíticas para la polimerización de alquenos, una reacción industrialmente muy importante. Por otra parte, estas reacciones son reversibles vía β eliminación, la cual es la ruta más común para la descomposición de alquilos metálicos. En el siguiente esquema, se muestra varios ejemplos de inserción 1,2 dentro del enlace M-H y M-C, junto con la reacción de β eliminación. Las reacciones de β eliminación con hidruros es mucho más rápida cuando los dos átomos de carbono de la olefina se encuentran coplanares, en este caso la eliminación ocurre de modo sin a través del estado de transición de cuatro centros, **Esquema 13a**.

2.6 Adición nucleofílica¹³

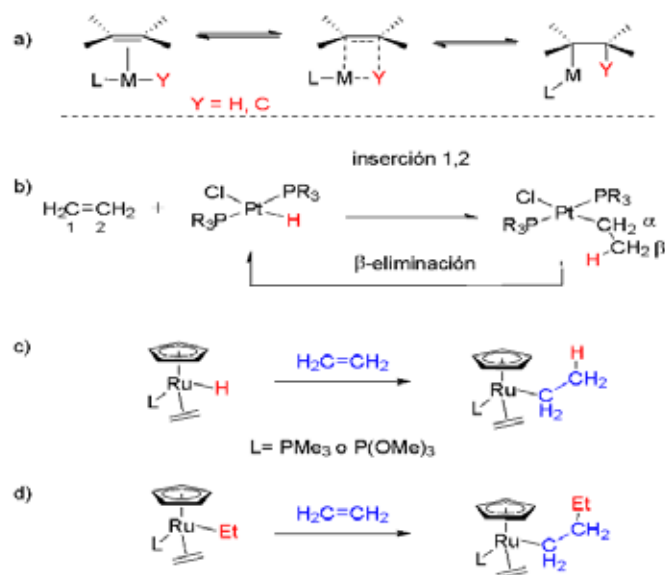
Las reacciones de los compuestos organometálicos con especies nucleofílicas pueden ser divididos en dos grupos. El primero, el centro metálico experimenta el ataque nucleofílico y mientras que el segundo, el ligante unido al metal es el que sufre el ataque nucleofílico (**Esquema 14**). La tendencia para el ataque nucleofílico se lleve sobre el ligante π, dependerá



Esquema 11. Ejemplificación de los mecanismos de inserción en ligantes olefinas.



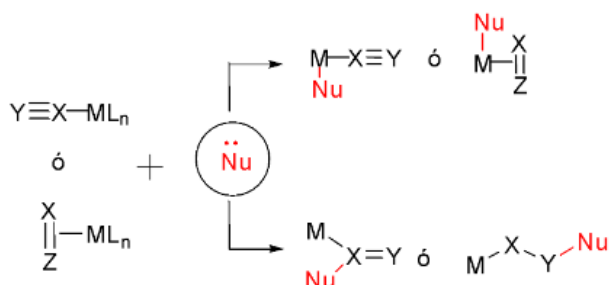
Esquema 12. Ejemplos de inserción de ligantes.



Esquema 13. Ejemplos de reacciones de inserción 1,2.

directamente de la densidad electrónica sobre el metal. Así, los ligantes en complejos catiónicos son más susceptibles al ataque que los ligantes en especies neutras. De igual manera, el grado de coordinación sobre el metal es otro factor determinante. En el caso de metales con bajos números de coordinación, el centro metálico tiene mayor probabilidad de ser atacado, mientras que complejos con la esfera de coordinación saturada, el ataque es sobre el ligante π . Finalmente, la presencia de grupos electroattractores en el ligantes π puede estabilizar el incremento de densidad electrónica en el metal después de ser atacados.

Los ligandos unidos a un metal que comúnmente experimental un ataque nucleofílico son CO, isonitrilos, olefinas, dienos, arenos y grupos alilos. Estos ligantes en su forma libre normalmente no reaccionan con nucleófilos debido a que estas moléculas son especies ricas en electrones. Cuando estos ligantes π se encuentran unidos a un centro metálico estos son forzados a donar su densidad electrónica al centro metálico. Haciendo que ahora estos ligantes se comporten como especies electrofílicas comparados con sus estados libre (inversión de la polaridad, en alemán “umpolung”). Debido a esto, el ataque nucleofílico en ellos es ahora posible, dando lugar a un ligante sustituido. El cual puede quedarse en el complejo o puede ser liberado, a través de varios métodos, como por ejemplo β eliminación o ruptura oxidativa.

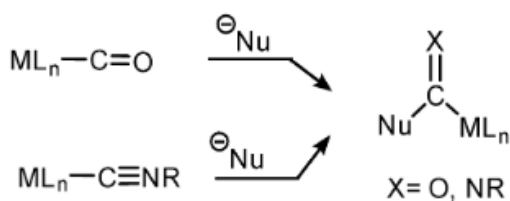


Esquema 14. Reacción general para la adición nucleofílica en complejos metálicos.

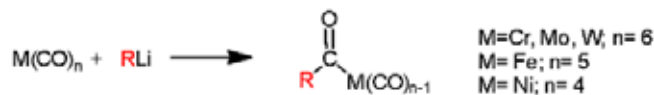
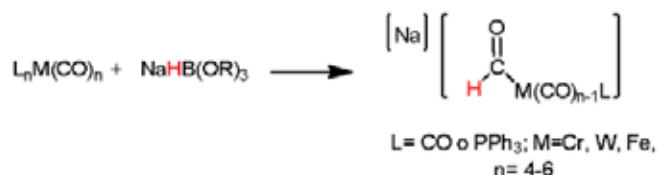
Adición nucleofílica en CO y CNR

El monóxido de carbono (CO) para que reaccione con un nucleófilo, este debe ser fuerte. Sin embargo, el producto formado es inestable. A diferencia, de la reacción de los compuestos de metal-carbonilo M-CO con nucleófilos genera productos estables. Además, en algunas reacciones no es necesario emplear nucleófilos fuertes para estas adiciones. Los complejos metal-isonitrilo M-CNR tienen un comportamiento similar a los compuestos M-CO. Así, cuando estos reaccionan con un nucleófilo dan complejos metal-carbeno. Sin embargo, en este caso dada la baja electrofilicidad del grupo isonitrilo, es necesario emplear nucleófilos fuertes. Usualmente, los nucleófilos más empleados en estas reacciones son los hidruros, organolitados, reactivos de Grignard, alcóxidos, hidróxidos y aminas.

La susceptibilidad a experimentar el ataque nucleofílico en el carbonilo depende de la cantidad de retrodonación del metal. Por ejemplo, cuando un ligante CO está unido a un centro metálico con baja π basicidad (poca capacidad de retrodonación). En este caso, el CO presenta una carga positiva debido a la σ donación no es compensada por la retrodonación π , y el orbital π^* (orbital de antienlace) está abierto para el ataque del nucleófilo. Por otra parte, la velocidad de ataque nucleofílico en especies catiónicas $+M-CO$ es mucho más rápido que en sus análogos neutros M-CO. Contrariamente, la velocidad del ataque del nucleófilo (Nu) se observa que disminuye cuando en el complejo existen ligantes electrodonadores como fosfinas. Por ejemplo, $M(CO)_5(PR_3)$ reacciona más rápido que $M(CO)_4(PR_3)_2$. En el **Esquema 16**, se muestran algunos ejemplos de las reacciones nucleofílicas de algunos complejos con carbonilos.



Esquema 15. Reacción general para la adición nucleofílica en M-CO y M-CNR.



Ataque nucleofílico en ligantes

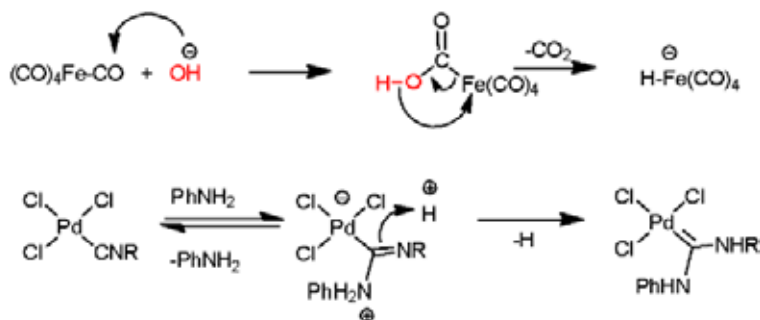
Los ligantes unidos a un centro metálico como olefinas, polienos y arenos, también experimentan una inversión de la polaridad, haciéndolos susceptibles a ataques nucleofílicos. Davies, Green, y Mingos, (DGM),¹⁴ notaron cierta regioselectividad en las reacciones de adición nucleofílica, sobre los complejos catiónicos de 18 electrones, lo que les permitió proponer tres simple reglas para predecir el sitio de adición.

Regla 1. Los ligantes polienos pares reaccionan antes que los ligantes polienilos impares.

Regla 2. Los ligantes abiertos reaccionan antes que los cerrados.

Regla 3. Para polienos abiertos pares, la adición nucleofílica ocurre preferentemente en la posición terminal, para polienos impares abiertos el ataque ocurre en la posición terminal, solo cuando el fragmento LnM es un fuerte electroattractor.

En el **Esquema 17a**, se dan la clasificación de los ligantes unidos a un metal acuerdo a la regla DGM. Observe que la clasificación de los ligantes es en par o impar de acuerdo con su hapticidad y al conteo de electrones, por ejemplo, η³-alilo es impar abierto. De igual manera, en el **Esquema 17b**, se observa el orden de reactividad hacia el ataque nucleofílico de los ligantes π de acuerdo con la regla de DGM.



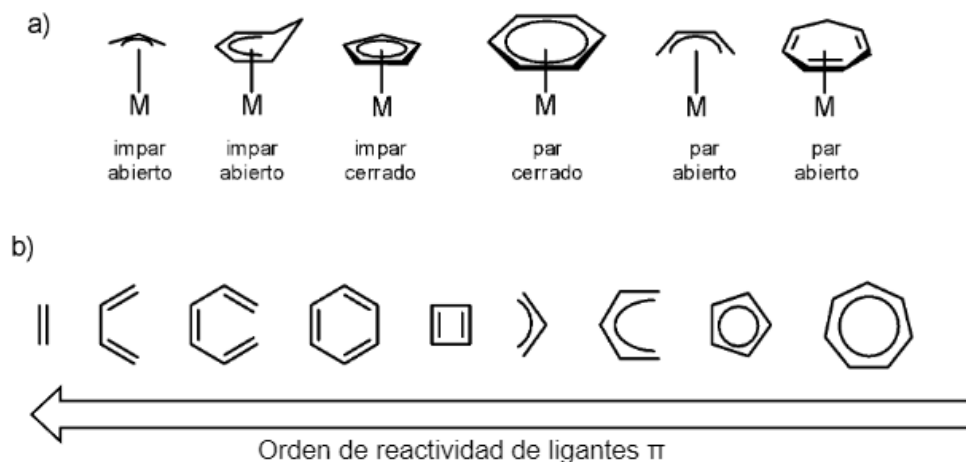
Esquema 16. Ejemplo de reacciones nucleofílicas en complejos con ligantes carbonilos.

En el **Esquema 18**, se dan los sitios de adición nucleofílica de acuerdo con las reglas de DGM. En los ejemplos **A-D** la adición se lleva a cabo en el ligante par, esto también de acuerdo con el orden de reactividad de los ligantes. Sin embargo, hay que tener precaución aplicar estas reglas. Por ejemplo, en **C** la adición del Nu se lleva aplicando la regla 1 y no la 2. De igual manera, el orden de reactividad también nos puede ayudar para discernir. En el caso de **E-F**, los dos sistemas son impares, por lo que se cumple la regla 2 y 3, la adición tiene lugar en el ligante abierto antes que el sistema cerrado. La regla 3, se cumple en los ejemplos **E-G**. De acuerdo con esta regla la adición se lleva en la posición terminal, en el caso de del sistema impar se cumple cuando presenta ligantes electroattractores. A diferencia del caso **F**, donde la adición no se llevó en la posición terminal, debido a la ausencia de estos grupos.

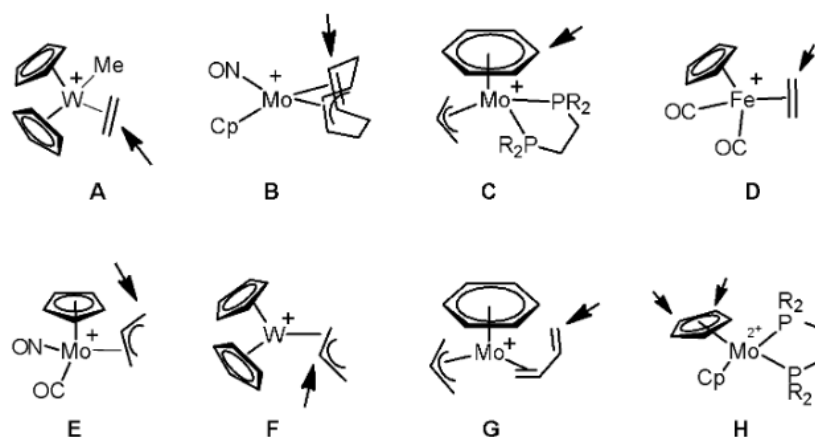
2.7 Adición electrofílica¹⁵

Se conoce que los complejos organometálicos experimentan ataques electrofílicos. Usualmente, este ataque puede llevarse en el centro metálico, en el enlace M-ligante o sobre el ligante. El ataque electrofílico, sobre el metal regularmente causa un incremento en el estado

oxidativo y en el número de coordinación del metal como se vio en la adición oxidativa. Por otra parte, el ataque electrofílico sobre el ligante puede ocurrir de manera directa, o en dos pasos, el primero es el ataque sobre el metal, y posteriormente este se adiciona al ligante, lo que lleva a la modificación del ligante. Dado que la adición oxidativa ya ha sido abordada, en esta sección solo hablaremos del ataque electrofílico en el enlace M–ligante y sobre el ligante.



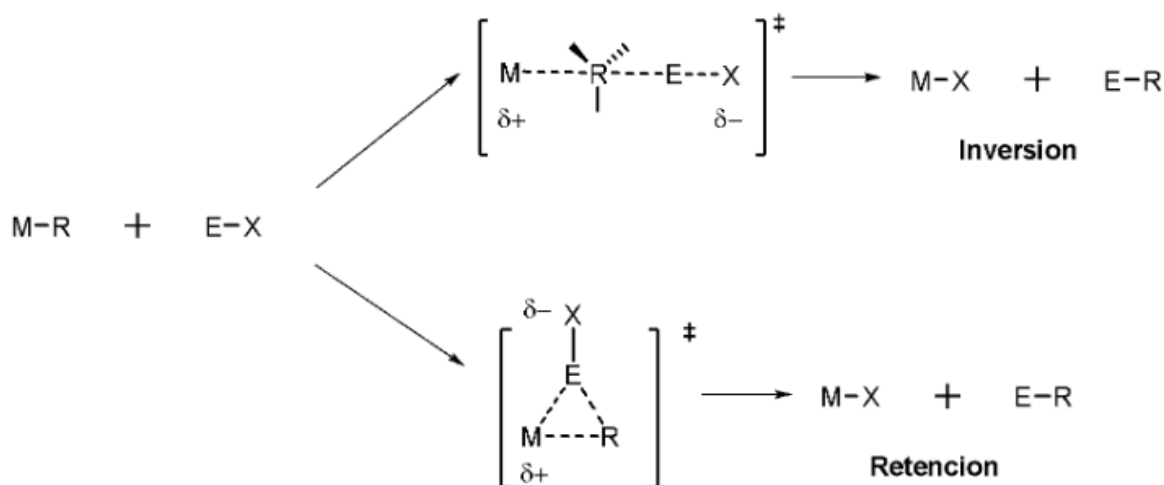
Esquema 17. a) Clasificación de ligantes π de acuerdo de la regla de DGM, b) orden de reactividad hacia el ataque nucleofílico de los ligantes π .



Esquema 18. Sitios de adición nucleofílica de acuerdo con las reglas de GDM.

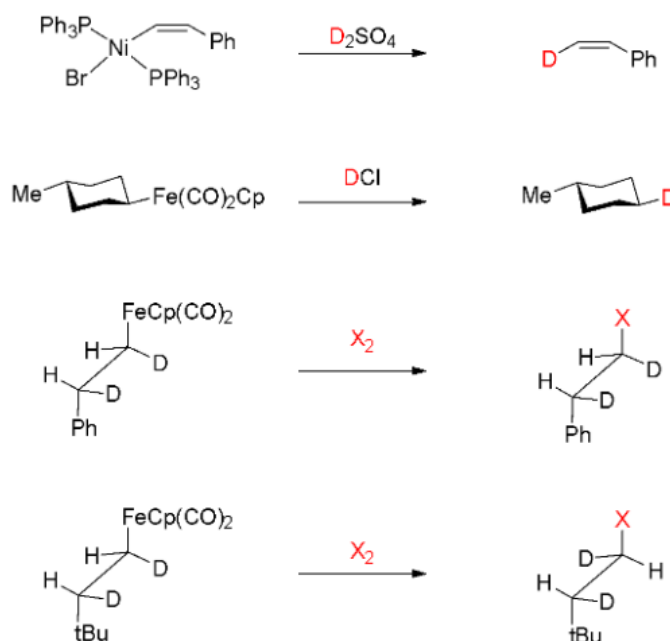
Adición al enlace M–ligante

Los electrófilos más comunes que se conocen son el H^+ y los halógenos (X_2), cuando la reacción se lleva a cabo con alguno de ellos, lleva a la remoción o abstracción del ligante del centro metálico (Esquema 19). Cuando el ligante liberado presenta un centro estereogénico, este puede retener su estereoquímica o puede haber una inversión de esta. La estereoquímica en los productos liberados depende de los factores como la naturaleza del metal, así como de la especie E^+ , impedimento estérico e incluso el disolvente.



Esquema 19. Mecanismo de reacción para ataques electrofílicos.

En las reacciones de los complejos metálicos con H^+ , lleva a la ruptura del enlace $M-C$. En estas reacciones se ha observado que el ligante libre, el átomo de carbono que estaba unido al metal continúa con la misma estereoquímica. En estas reacciones se ha empleado marcaje isotópico, cambiando H^+ por D^+ , para conocer donde se lleva el ataque.¹⁶ Por otra parte, las reacciones de los complejos organometálicos con halógenos, de igual lleva la liberación del ligante, se ha observado que dependiendo del grupo o sustituyente en el carbono β , la estereoquímica del ligante liberado puede invertirse o retenerse, cuando el sustituyente es un grupo fenilo la configuración se retiene, mientras que si es un grupo tBu la configuración se invierte en el carbono unido al centro metálico (**Esquema 20**).



Esquema 20.
Las reacciones
de los
complejos
metálicos con
electrófilos.

Conclusiones

Como se ha presentado, existe una gran variedad de compuestos organometálicos que pueden exhibir una gran diversidad de propiedades fisicoquímicas y de reactividad química. En lo general, esto dependerá directamente del metal empleado, así como del o los ligantes que lo rodean. Sin embargo, las reacciones presentadas en este resumen tratan de abarcar fundamentos básicos para el entendimiento de los procesos que estudia la química organometálica. La comprensión de estas reacciones permitirá concebir la aplicación de estos compuestos en otras áreas de la ciencia, y en algunos casos desarrollar nuevas formas de utilizarlos.

Bibliografía

- 1.- <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1973/summary/> b) Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics: A Concise Introduction*, 3rd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2006. c) Spessard, G. O.; Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*, 2nd Ed., Oxford University Press, New York, USA, 2010. d) Hartwig, J. F.; Collman, J. P., *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis*, University Science Books, 1st ed, USA, 2010.
- 2.- a) Renhua, Q.; Yi, C.; Shuang-Feng, Y.; Xinhua, X.; Chak-Tong, A. A mini-review on air-stable organometallic Lewis acids: synthesis, characterization, and catalytic application in organic synthesis, *RSC Adv.*, 2012, 2, 10774-10793. <https://doi.org/10.1039/C2RA21517A> b) Samantary, M. K.; Pump, E.; Bendjeriou-Sedjerari, A.; D'Elia, V.; Pelletier, J. D. A.; Guidotti, M.; Psaro, R. Basset, J. M. Surface organometallic chemistry in heterogeneous catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 8403-8437, <https://doi.org/10.1039/C8CS00356D>
- 3.- a) Chavain, N.; Biot, C. Organometallic complexes: new tools for chemotherapy. *Curr. Med. Chem.* 2010, 17(25), 2729-2745. <https://doi.org/10.2174/092986710791859306> b) Szczepaniak, A.; Fichna, J. *Organometallic Compounds and Metal Complexes in Current and Future Treatments of Inflammatory Bowel Disease and Colorectal Cancer-a Critical Review. Biomolecules.* 2019, 9, 398. <https://doi.org/10.3390/biom9090398>
- 4.- Borys, A. M., *An Illustrated Guide to Schlenk Line Techniques, Organometallics* 2023, 42, 3, 182-196, <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00535>
- 5.- Stradiotto, M.; Lundgren, R. J. *Ligand Design in Metal Chemistry.*, John Wiley & Sons, 2016.
- 6.- a) Spessard, G. O.; Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*, 2nd ed.; 198 Madison Avenue, New York, USA., 10016, 2010; pp. 178-202. b) Hartwig, J. F.; Collman, J. P. Hartwig, J. F.; Collman, J. P., *Organotransition metal chemistry: from bonding to catalysis*, University Science Books, 1st ed, USA, 2010, pp. 217-260.
- 7.- a) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Medhi, O. K. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 1st ed.; Pearson Education, 2006. b) Coe, B. J.; Glenwright, S. J. Trans-effects in octahedral transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 203, 5-80. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00184-8)
- 8.- a) Labinger, J. A. Tutorial on Oxidative Addition. *Organometallics*, 2015, 34, 4784-4795. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00565> b) Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*, 7th ed.; John Wiley & Sons, USA., 2019.
- 9.- Muetterties, E. L.; Watson, P. L. Reductive elimination reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 5, 4665-4667. <https://doi.org/10.1021/ja00431a064>
- 10.- a) Delaude, L.; Noels, A. F. *Metathesis*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New York, USA, 2005. b) Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2003.
- 11.- a) Kayaki, Y.; Yamamoto, A. 1,1-Insertion into Metal-Carbon Bond. *Current Methods in Inorganic Chemistry*, 3, 373-409., Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2003. b) Espinet, P.; Albéniz, A. C. 1,2-Insertion and β -Elimination. *Current Methods in Inorganic Chemistry*, 3, 293-371. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2003.
- 12.- Flood, T. C.; Jensen, J. E.; Statler, J. A. Stereochemistry at manganese of the carbon monoxide insertion in pentacarbonylmethylmanganese (I). The geometry of the intermediate, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 15, 4410-4414, <https://doi.org/10.1021/ja00405a021>
- 13.- Kurosawa, H. Addition to Unsaturated Ligands. *Current Methods in Inorganic Chemistry*, 3, 411-478., Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2003.
- 14.- Davies, S. G.; Green, M. L.H.; Mingos, M. P., Nucleophilic addition to organotransition metal cations containing unsaturated hydrocarbon ligands: A survey and interpretation. *Tetrahedron*, 1978, 34, 20, 3047-3077. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(78\)87001-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(78)87001-X)
- 15.- Johnson, M. D. Electrophilic attack on transition metal η^1 -organometallic compounds. *The Metal-Carbon Bond* (1985) *The Nature and Cleavage of Metal-Carbon Bonds*, 2, 513-558, Wiley-VCH, New York, USA, 1985.
- 16.- Dodd, D.; Johnson, M. D. *The organic compounds of cobalt(III).* *J. Organomet. Chem.*, 1973, 52, 1. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88806-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88806-3)