



Organometálicos

Lucca Pereira da Cunha





1 Organometálicos

Os organometálicos que serão abordados neste material, são os compostos feitos com uma ligação C-Li, ou C-Mg-X, X sendo um halogênio qualquer. Analisando de forma mais geral estes compostos, percebemos um caráter muito polar na ligação C-metal, devido a diferença de eletro-negatividade. Nesta situação o carbono, por sua vez, tem um caráter negativo, causado pela baixa eletronegatividade do metal. Assim, o carbono age como nucleófilo com seu orbital HOMO, mostrado no diagrama abaixo, buscando um composto com caráter eletrofílico. (Imagem do diagrama). Analisando o diagrama, percebemos um caráter predominante do carbono, mostrando que a reação acontece principalmente nesta parte da ligação

1.1 Como produzir organometálicos?

Para entendermos o processo de produção de compostos, é preciso perceber a altíssima reatividade que estes compostos possuem, causado pela alta polaridade entre a reação. Por exemplo, se analisarmos o pka do Metano, (por volta de 43) conseguimos entender um pouco da dimensão da reatividade desses compostos, onde a formação do carbânion se faz muito instável e reativa, por se tratar de uma base muito forte, já que apresentaria um ácido conjugado (metano) muito estável. Assim, já conseguimos concluir que estes compostos como um todo, não podem ser armazenados em compostos como água, já que irão desprotonar completamente a água, reagindo com ela. Assim, podemos então concluir que eles devem ser guardados em solventes apróticos, certos? Errado, já que por se tratarem de compostos instáveis eles são guardados em ésteres, já que por sua vez podem complexar a partir dos orbitais p do metal que estão vazios, dando assim uma maior estabilidade. Esta reatividade se faz tanta, que os organometálicos apresentam uma reatividade tão alta que não podem apresentar grupos funcionais, já que poderiam fazer reações intramoleculares

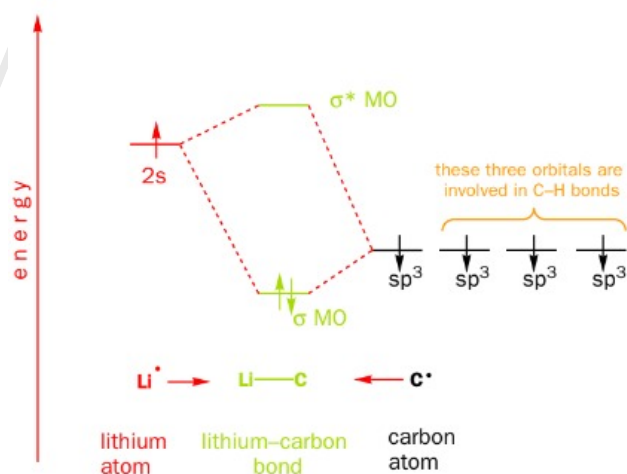


Figura 1: diagrama de energia

1.1.1 Produção de reagentes de grignard

Relembrando, os reagentes de grignard são aqueles que apresentam a seguinte fórmula: C-Mg-X, X sendo um halogênio qualquer. Assim, para formarmos estes compostos, precisamos de um alcano halogenado que terá a adição de um Mg. A reação ocorre primeiro com a interação entre o halogênio



e o Magnésio, onde a ligação do C-X irá se quebrar, para formar a ligação Mg-X, para posteriormente, o Mg que ainda estará 1+, irá se ligar com o “alcano” que está com uma carga 1 menos. Este processo pode ser chamado de adição oxidativa, porque temos a oxidação do magnésio, que anteriormente estava na sua forma neutra, com nox =0, passando para um nox +2. Ademais, vale relembrarmos que esta reação precisa de uma forma de pontapé inicial para que aconteça, não se tratando da energia de ativação desta vez. Este pontapé seria a remoção da camada de óxido de magnésio que possivelmente estará presente no seu composto de magnésio, que facilmente se oxida.

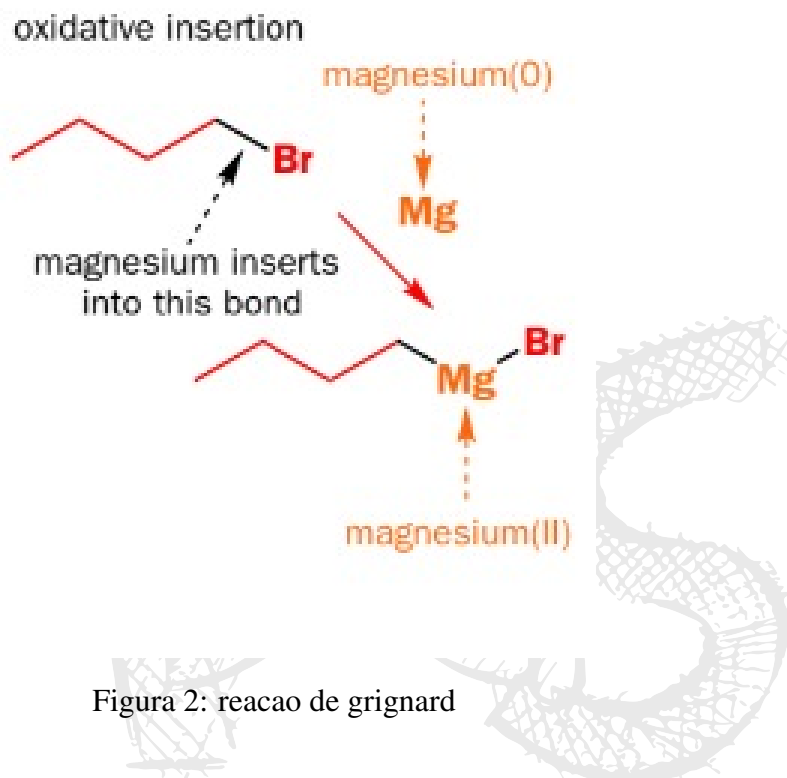


Figura 2: reação de grignard

1.1.2 Produção de organolítios

O processo de formação de organolítios se faz bastante similar, apenas que não haverá a formação de um composto com o halogênio, o alcano e o metal, mas sim dois compostos separados. Dessa forma a reação ocorre com os seguintes passos. Irá ser adicionado Li a solução de um determinado alcano halogenado, que quando adicionado, se nas devidas condições, irá retirar o halogênio, formando a ligação C-Li, porém também terá que formar a ligação Li-X. Assim esta reação necessita de 2 mols de lítio para um mol de alcano halogenado.

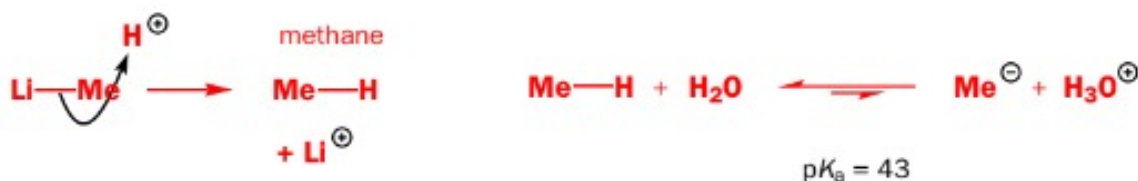


Figura 3: organolítios

1.1.3 Produção a partir da desprotonação de alcinos

Relembrando de conceitos de ácidos e base de hidrocarbonetos, concluímos que dentre os hidrocarbonetos os alcinos são aqueles que apresentam a maior acidez, devido a seu maior caráter s em sua hibridização (hibridização sp , logo $\frac{1}{2}$ do caráter s), assim quando formarem uma base conjugado com carga negativa, ela terá uma carga mais estável devido à maior proximidade do núcleo. Dessa forma, devido ao maior caráter ácido dos alcinos eles serão desprotonados mais facilmente, algumas vezes podendo ser desprotonados por base de nitrogênio, não precisando de uma situação de alta complexidade para que sejam desprotonados como os alcanos. Logo, formando um carbânion mais estável, eles serão portanto mais suscetíveis a uma reação com bases mais fracas. Assim, caso adicionemos bases que possuem metais, e que sejam fortes o suficiente ($Bu-Li, NaNH_2, Me-Li, Me-Mg-Br$), haverá então a formação de um organometálico.

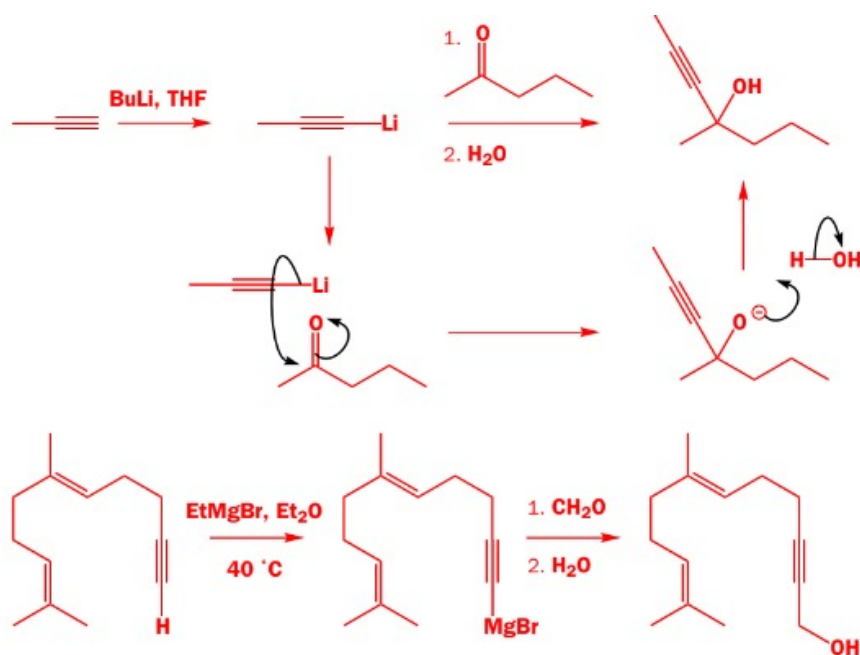


Figura 4: reação com alcinos

1.1.4 Desprotonado anéis aromáticos (ortolítios)

Novamente temos o caráter ácido de um carbono com uma hibridização com um maior caráter (neste caso sp^2). Porém o principal desta reação não é este carbono, mas sim o grupo funcional que precisa ter um oxigênio ou nitrogênio no carbono adjacente, mas porque? Com o oxigênio no carbono adjacente há uma complexação no intermediário que o estabiliza, favorecendo a reação.

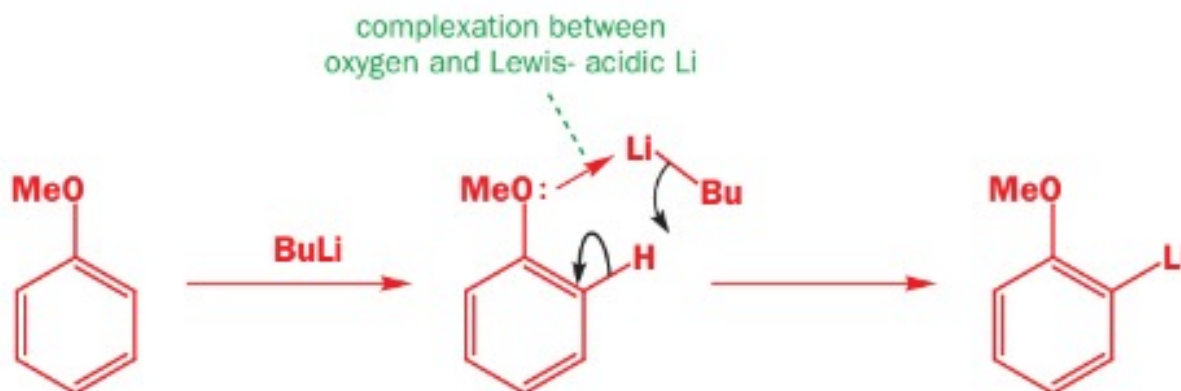


Figura 5: ortolitios

1.1.5 Trans Metálico

Esta reação se baseia na interconversão de organometálicos em outros organometálicos que não apresentem caráter tão reativos, assim você pode escolher o quão forte será o seu reagente apenas o inter convertendo em outros organometálicos menos reativos. Esse tipo de reação produz reagentes que por não serem tão fortes podem não formar subprodutos indesejados, assim aumentando o rendimento da reação.



Figura 6: reação trans metálica

1.2 Produção de compostos orgânicos com organometálicos

Basicamente entendemos até agora como produzir estes compostos, mas devem colocar atenção em como eles reagem agora, com que tipos de eletrófilos eles vão reagir e assim por diante. Iremos, portanto, olhar seu comportamento nas reações mais comuns

1.2.1 Compostos com ligações carbono oxigênio

Devido a diferença de eletronegatividade entre o carbono e oxigênio, sabemos portanto que em compostos que apresentam ligações carbono oxigênio, o oxigênio será um carbono eletrodeficiente - carbono que está com uma falta de densidade eletrônica - suscetível assim a ataques nucleofílicos. Como os organometálicos são ótimos nucleófilos, eles então reagem tranquilamente com compostos com ligações carbono oxigênio, aumentando a oxidação deste carbono presente. Esta ocorrerá com a quebra das ligações dupla, uma por uma, para que sejam formados álcoois nos carbonos presentes. Por exemplo, analisando um caso mais extremo como o CO₂, vemos que na reação dele o organometálico é adicionado quebrando uma das duplas do CO₂ formando um ácido carboxílico. Assim, percebemos que os organometálicos tem uma alta capacidade de oxidação de carbono, portanto a uma série de reações capazes.

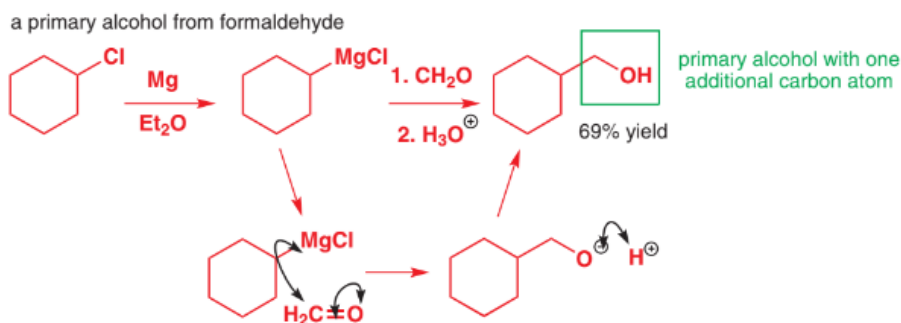


Figura 7: oxidação a partir de formaldeído

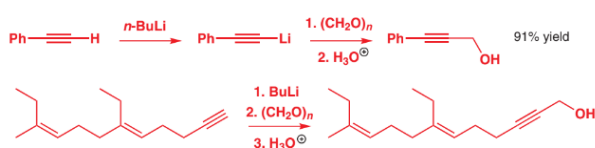


Figura 8: oxidação a partir de formaldeído 2

1.2.2 Álcoois secundários e terciários: escolha dos reagentes.

Sobre a formação de álcoois deve se levar em conta a variabilidade dos reagentes na hora da produção. Porque se pensarmos, podemos “quebrar” a molécula em diferentes reagentes, já que apenas a formação da ligação carbono carbono. Havendo, portanto, mais de uma possibilidade de reagentes para a produção dos álcoois. Logo, numa situação real, se leva em consideração qual reagente apresenta um maior rendimento para a reação, ou qual reagente é mais barato.

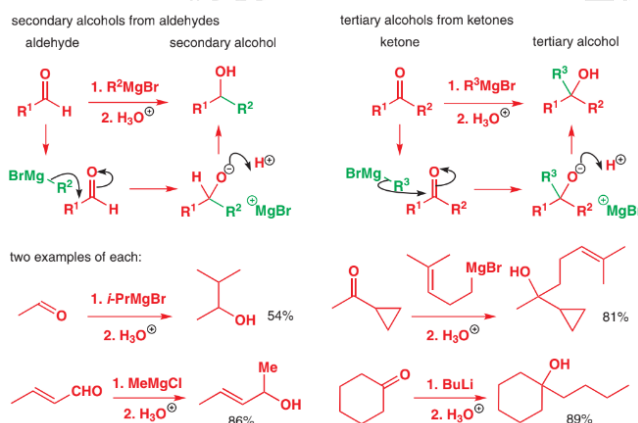


Figura 9: mecanismos formando álcoois

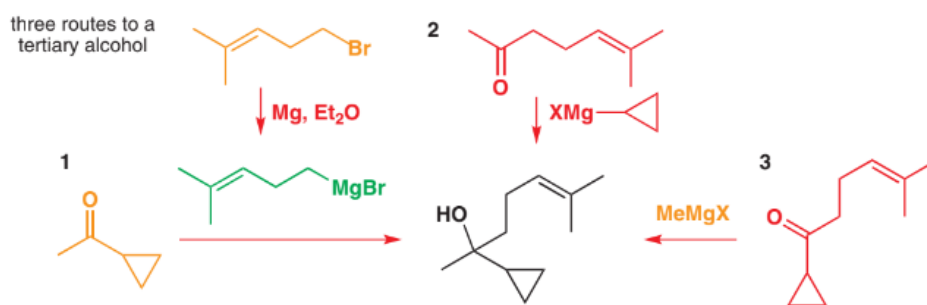


Figura 10: variabilidade de reagentes

