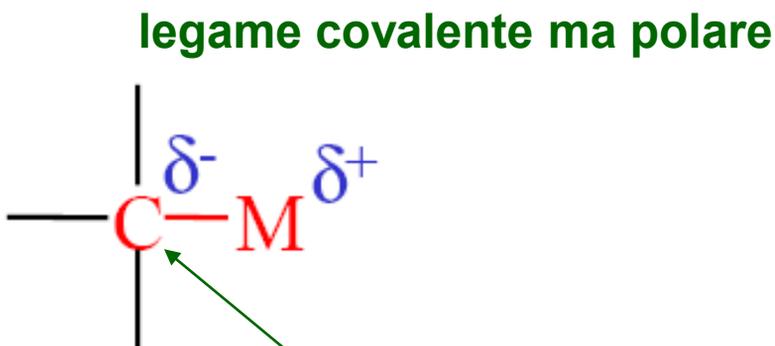


Composti Organometallici

Composti Organometallici

Contengono un atomo di metallo direttamente legato ad un atomo di carbonio.

In generale:



significativo carattere **carbanionico**:
base forte e buon nucleofilo

Nomenclatura

R-M

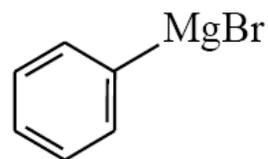
alchilmetallo



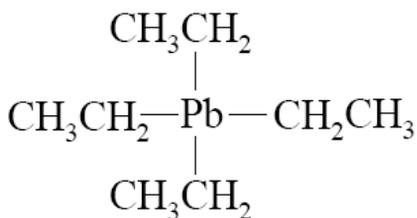
n-butillitio

R-M-X

alchilmetallo alogenuro

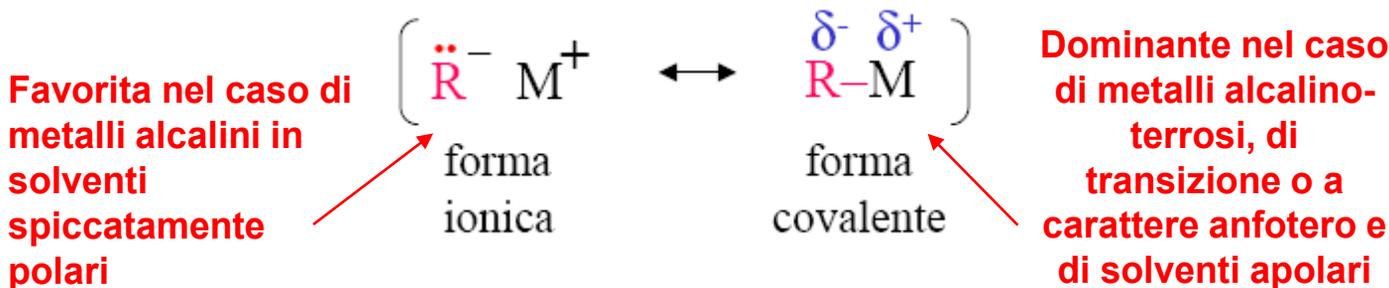


fenilmagnesio bromuro



tetraetilpiombo

Il grado di polarizzazione del legame C-M può cambiare significativamente in funzione del metallo coinvolto (della sua elettropositività, in pratica) e del solvente nel quale l'organometallo è solubilizzato:

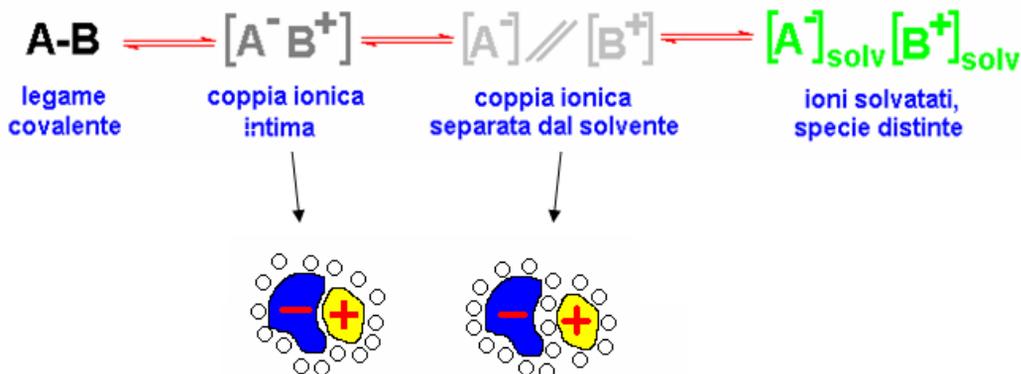


Anche il comportamento del carbonio legato al metallo è diversamente sbilanciato verso l'interazione con specie acide oppure elettrofile a seconda del metallo implicato:

% carattere ionico			
C-K	51	base più forte più reattivo	↑
C-Na	47		
C-Li	43	Li e Mg sono i metalli più usati	r _{bn}
C-Mg	35		
C-Zn	18	nucleofilo migliore meno reattivo	↓
C-Cd	15		
C-Cu	9		

$\frac{\text{base}}{\text{nucleofilo}} = r_{bn}$

Effetto del solvente



Esempi importanti di preparazioni del primo tipo sono quelle utilizzate per la sintesi degli **organolitio** e dei **composti di Grignard**:

Metalli del 1° Gruppo: Li, Na, K



Metalli del 2° Gruppo: Mg, Cu

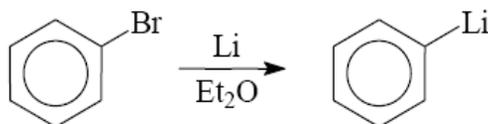


R = 1°, 2°, alcuni 3°, vinile, fenile

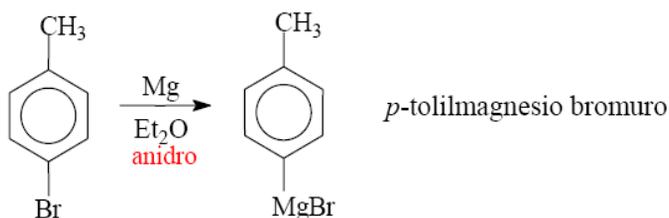
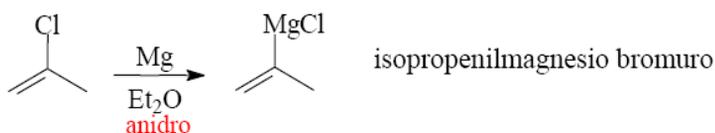
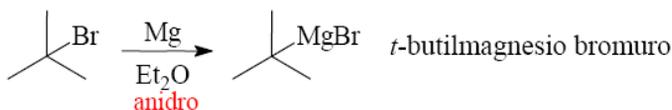
velocità: X = I > Br > Cl

Solventi aprotici: eteri, pentano, benzene

Composti di Organolitio

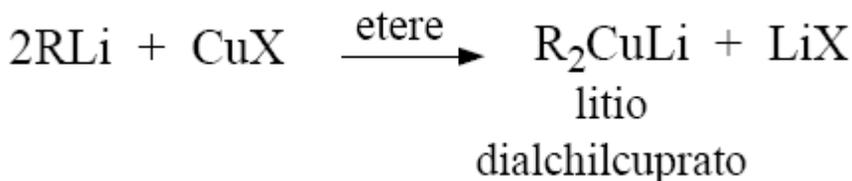


Composti Organomagnesiaci (Reattivi di Grignard)



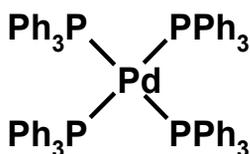
Un importante esempio di transmetallazione è rappresentata invece dalla sintesi dei **reattivi di Gilman**:

Composti di Organorame (**Reattivi di Gilman**)

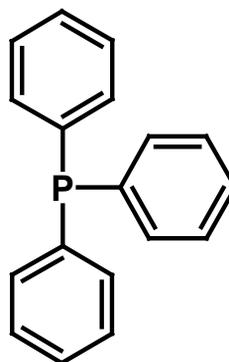


Altri importanti organometalli sono:

Catalizzatore nella reazione di Heck



PPh₃ =



Palladio tetratritifenilfosfina

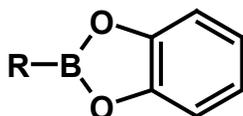
trifenilfosfina

Stannani, utilizzati nella reazione di Stille



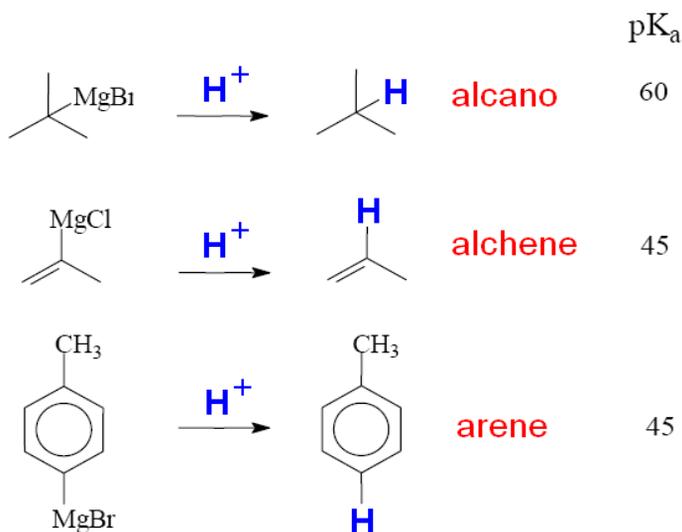
vinil tributil stagno

organoborani, utilizzati nella reazione di Suzuki

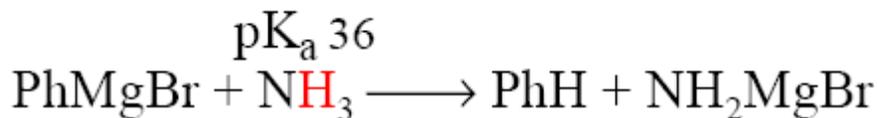
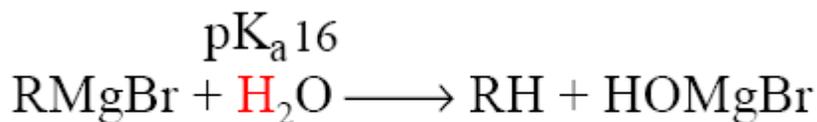


Reattività come basi

I composti organometallici sono basi forti perchè i loro acidi coniugati sono invece molto deboli: alcani, alcheni o areni



Perciò per non decomporli prima che possano essere usati come reagenti bisogna evitare che vengano a contatto con composti protici come alcoli, acqua o ammoniacca :

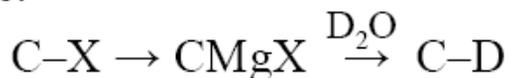


Questa proprietà può trovare anche utili applicazioni:

– Rimuovere un alogeno:



– Introdurre il deuterio:



Reattività come nucleofili

L'utilità dei composti organometallici nella sintesi è dovuta proprio alle spiccate caratteristiche nucleofile del carbonio legato al metallo.

Substrati ideali con cui gli organometalli possono reagire sono tutti **quelli che presentano un centro elettrofilo**, come **alogenuri alchilici**, **composti carbonilici**, **epossidi**.

