



# TIPOS DE LIGAÇÕES E ESTABILIDADE DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Profa. Sílvia Dias

Haiduc, I., Zuckerman, J. J.; "Basic Organometallic Chemistry", WdeG, New York, 1985.

# COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Shriver, D. F., Atkins, P. W.; “Química Inorgânica”, Bookman, São Paulo, 2008.
- 2) Elschenbroich, C. H., Salzer, A.; “Organometallics. A Introduction”, VCH, New York, 1992.
- 3) Haiduc, I., Zuckerman, J. J.; “Basic Organometallic Chemistry”, WdeG, New York, 1985.
- 4) Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; “Inorganic Chemistry”, 4th edition, Harper Collins College Publishers, 1993.

# A LIGAÇÃO METAL-CARBONO

As propriedades dos organometálicos são determinadas pela natureza e pela estabilidade de suas ligações  $M-C$ . A reatividade dos compostos é afetada por fatores tais como: orbitais vazios, pares de elétrons isolados no metal, possibilidade de deslocalização de elétrons, volume dos grupos orgânicos. **Cinco** tipos de ligações podem ser consideradas.

# 1) LIGAÇÕES IÔNICAS METAL - CARBONO

Por causa do caráter polar, as ligações polarizadas metal-carbono  $M^{\delta+}-C^{\delta-}$  exibem um certo grau de caráter iônico. Contudo, quando uma separação de carga completa ocorre, o grupo orgânico está presente como um carbânion. Para isto ocorrer, é necessário existir uma diferença de eletronegatividade relativamente grande. O caráter iônico percentual ( $i$ ) de uma ligação pode ser calculado de acordo com a equação de L. Pauling:

$$i = 1 - e^{-0,25(\chi_A - \chi_B)^2}$$

onde,  $\chi_A$  e  $\chi_B$  são as eletronegatividades dos átomos A e B.

**Tab. 2.1.** Element electronegativities ( $X_M$ ),  $\Delta X$  differences and the percent of ionic character of the M—C bonds.

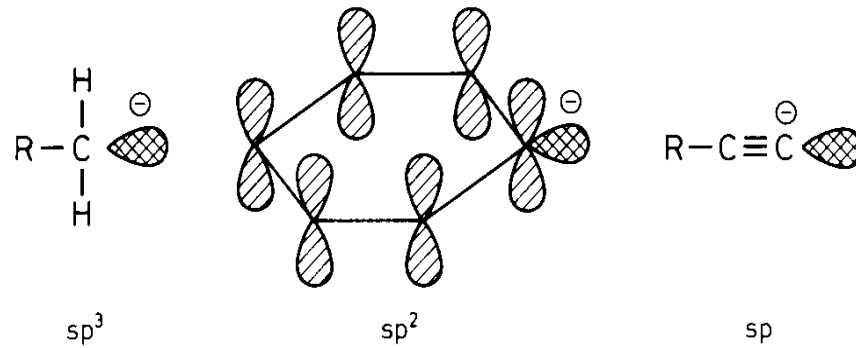
Li 0.97 1.53 44	Be 1.47 1.03 23	<table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>H</td></tr> <tr><td>2.1</td></tr> <tr><td>0.4</td></tr> <tr><td>4</td></tr> </table> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <p>← element</p> <p>← electronegativity (<math>x_M</math>)</p> <p>← difference <math>\Delta x = x_C - x_M</math></p> <p>← % ionic character of the E—C bond</p> </div>										H	2.1	0.4	4	B 2.01 0.49 6	C 2.50 0 0	N 3.07 0.57 8	O 3.50 1.00 22	F 4.10 1.60 47	Ne — — —
H																					
2.1																					
0.4																					
4																					
Na 1.01 1.49 42	Mg 1.23 1.27 33	Al 1.47 0.93 19	Si 1.74 0.76 13	P 2.06 0.44 5	S 2.44 0.06 1	Cl 2.83 0.33 2	Ar — — —														
K 0.91 1.59 46	Ca 1.04 1.46 41	Sc 1.20 1.30 34	Ti 1.32 1.18 29	V 1.45 1.05 24	Cr 1.56 0.94 20	Mn 1.60 0.90 18	Fe 1.64 0.86 16	Co 1.70 0.80 15	Ni 1.75 0.75 13	Cu 1.75 0.75 13	Zn 1.66 0.84 16	Ga 1.82 0.68 11	Ge 2.02 0.48 6	As 2.20 0.30 2	Se 2.48 0.02 0	Br 2.74 0.24 1	Kr — — —				
Rb 0.89 1.61 48	Sr 0.99 1.51 43	Y 1.11 1.39 38	Zr 1.22 1.28 33	Nb 1.23 1.27 33	Mo 1.30 1.20 30	Tc 1.36 1.14 28	Ru 1.42 1.08 26	Rh 1.45 1.05 24	Pd 1.35 1.15 28	Ag 1.42 1.08 28	Cd 1.46 1.04 24	In 1.49 1.01 22	Sn 1.72 0.78 15	Sb 1.82 0.68 12	Te 2.01 0.49 6	I 2.21 0.29 2	Xe — — —				
Cs 0.86 1.64 49	Ba 0.97 1.53 44	La* 1.08 1.42 39	Hf 1.23 1.27 33	Ta 1.33 1.17 29	W 1.40 1.10 26	Re 1.46 1.04 24	Os 1.52 0.98 22	Ir 1.55 0.95 20	Pt 1.44 1.06 24	Au 1.42 1.08 25	Hg 1.44 1.06 24	Tl 1.44 1.06 24	Pb 1.55 0.95 20	Bi 1.67 0.83 16	Po 1.76 0.74 13	At 1.90 0.60 8	Rn — — —				
Fr 0.86 1.64 49	Ra 0.97 1.53 44	Ac 1.0 1.5 43	Th 1.11 1.39 38	Pa 1.14 1.36 36	U 1.22 1.28 33																

\* These values can be used for all the lanthanides.

Os derivados dos metais alcalinos e alcalinos terrosos são caracterizados pelos maiores valores de  $\Delta\chi$ , e assim, exibem os caracteres iônicos mais pronunciados.

Nos derivados organometálicos mais pesados dos metais alcalinos os grupos orgânicos carregam quase uma unidade de carga negativa, formando um carbânion.

O centro do carbânion é a causa da alta reatividade e determina o comportamento químico destes compostos. A carga negativa pode estar localizada nos orbitais híbridos  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$  do carbono.



A reatividade dos carbânions decresce na ordem  $sp^3 > sp^2 > sp$  devido ao aumento na eletronegatividade efetiva dos átomos de C na mesma ordem.

Já que os elétrons s são expostos à uma carga nuclear efetiva ( $Z^*$ ) mais forte do que os elétrons p do mesmo número quântico principal, a eletronegatividade do C (EN) aumenta com o aumento do caráter s no híbrido:

$$EN (C_{sp^3}) = 2,5 < EN (C_{sp^2}) = 2,75 < EN (C_{sp}) = 3,29,$$

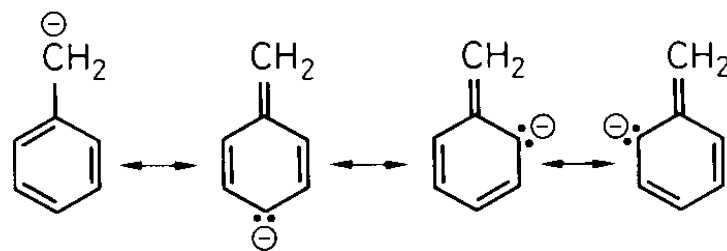
(proposto por Bent 1960).

Esta graduação também se reflete no aumento da acidez CH na sequência  $C_2H_6 < C_2H_4 \ll C_2H_2$  e sugere que a ligação M-C é consideravelmente mais polar nos alquinilmetal complexos do que nos alquilmetal complexos.

A estabilização do carbânion, acompanhada por um decréscimo na reatividade e freqüentemente associada com a formação de espécies coloridas, ocorre quando a carga negativa pode ser deslocalizada sobre vários átomos de C.

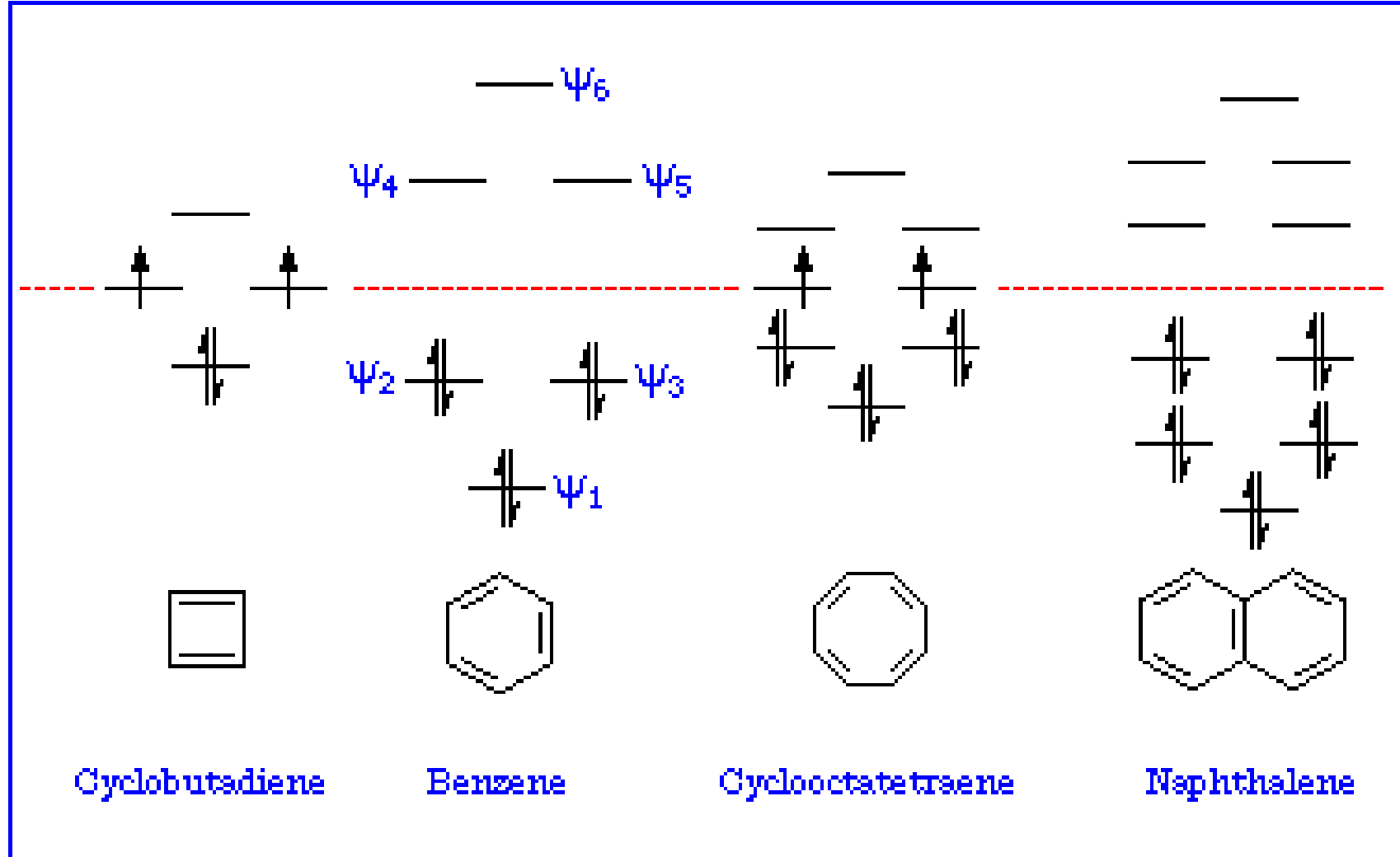
Ex.:  $C_5H_5^-$  e  $C_6H_5CH_2^-$  (sexteto de elétrons)





$\text{Na}^+\text{C}_{10}\text{H}_8^-$ : o elétron doado reside em um orbital molecular antiligante vazio do hidrocarboneto aromático com a formação do ânion.

Compostos organometálicos iônicos são extremamente sensíveis à umidade por causa da alta basicidade do carbânion, o qual abstrai o próton da  $\text{H}_2\text{O}$  para formar o hidrocarboneto e o hidróxido alcalino.



Alquil e aril derivados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (exceto Li, Be e Mg) são classificados como iônicos, juntamente com os ciclopentadienil de Mn e dos lantanídeos.

Usando a classificação de Ziegler, os organometálicos iônicos podem ter:

1. **Carbânions localizados:** a carga negativa está confinada a um único átomo de C  $\Rightarrow$  (H<sub>3</sub>C:<sup>-</sup>)

2. **Carbânions deslocalizados:** possuem uma carga negativa distribuída sobre 2 ou mais átomos de C  $\Rightarrow$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C:<sup>-</sup>

3. **Radical carbânion:** têm um (ou ocasionalmente dois) elétrons adicionados a uma molécula aromática  $\Rightarrow$  C<sub>10</sub>H<sub>8</sub><sup>-</sup>

## 2) LIGAÇÕES COVALENTES SIGMA (BIELETRÔNICA/BICÊNTRICA)

Ligações típicas para todos os elementos de não-transição e alguns de transição. Estas são as ligações covalentes clássicas formadas pelo emparelhamento de dois elétrons de spins opostos. (Sn–C, Pb–C) Devido a extensa ocorrência destas ligações, por conveniência, elas devem ser divididas em categorias.

**Metais reativos:** metais de considerável baixa eletronegatividade. Esta categoria incluiria todos os organometálicos derivativos de Zn, Cd, Ga e a maioria dos metais de transição.

**Metais pesados:** metais das duas últimas séries (linhas) da tabela periódica, com relativas altas eletronegatividades, incluindo derivados orgânicos de Hg, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Pt e Au.

**Metalóides:** esta categoria incluiria os derivados orgânicos de B, Si, Ge, P, As, Se, Te e os de alta valência de Br e I.

A presença de substituintes elétron-retiradores no grupo orgânico (Ex.: subst. de H por F) aumenta a estabilidade da ligação M–C.

Assim,  $M-CF_3$  e  $M-C_6F_5$  são mais termicamente estáveis do que os análogos não fluorinados.

Os elementos representativos (exc. 1A e 2A) formam compostos do tipo  $MR_n$  (homolépticos), contendo  $n$  ligações  $\sigma$  M–C, no qual  $n$  é a valência típica do elemento.

Os metais de transição raramente formam compostos homolépticos estáveis do tipo  $MR_n$ ; a instabilidade de tais compostos é de origem cinética e geralmente surge de ocupação incompleta de orbitais  $d$ .

As propriedades gerais destes materiais incluem:

1. Alta reatividades de ligação: a ligação  $M-C$  é bastante polar, tornando estes compostos bastante lábeis. Muitos são usados como reagentes.

2. Pronta formação de complexos: os metais desta categoria quase sempre possuem orbitais vazios disponíveis para interagir com moléculas doadoras. Frequentemente os complexos resultantes são menos reativos que os de partida.

3. **Ausência de pontes alquilas:** os “peralquils” destes metais são voláteis e monoméricos. Isto os diferencia dos compostos electrón-deficientes. Pontes alquila podem ocorrer em intermediários de reação instáveis.

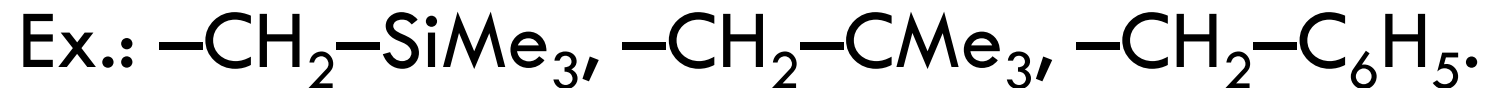
4. **Susceptibilidade a protólise:** devido a forte polaridade da ligação  $M-C$ , estes compostos podem reagir com ácidos protônicos resultando em clivagens.

Quando pares de elétrons doados por ligantes (Ex.:  $CO$ ,  $PR_3$ ,  $C_5H_5$ ) preenchem os orbitais  $d$ , a estabilidade cinética é elevada. Assim,  $Ti(CH_3)_4$  é instável à temperatura ambiente enquanto  $(\eta^5-C_5H_5)_2TiR_2$  são estáveis.

Outra causa da **instabilidade** de compostos  $\sigma$  de MT é a tendência do grupo orgânico ser eliminado como olefina ( $\beta$ -eliminação) e formação do hidreto metálico:



Os compostos são **estáveis** quando a  $\beta$ -eliminação é impossível, por causa da estrutura do grupo orgânico.





A estabilidade termodinâmica dos compostos está relacionada ao calor de formação e pode ser analisada com o auxílio das energias de ligação. As energias de ligação M–C decrescem no grupo devido ao caráter mais difuso dos orbitais  $s$  e  $p$  dos elementos mais pesados, resultando em um overlap menos eficiente com os orbitais híbridos  $sp^n$  do C.

Ex.:  $CdR_2$ ,  $HgR_2$ ,  $PbR_4$ ,  $BiR_3$  prontamente são pirolisados, depositando o metal; estes compostos são termodinamicamente instáveis com respeito à sua decomposição como metais e hidrocarbonetos; eles podem, contudo, serem isolados devido a estabilidade cinética, ou seja, a perda de um mecanismo de decomposição com uma energia de ativação suficientemente baixa.

$BR_3$ ,  $SiR_4$ ,  $PR_3 \rightarrow$  alta estabilidade térmica.

Em relação aos ligantes, a estabilidade térmica é favorecida pelo aumento do caráter polar da ligação  $M-C$ . Assim, grupos polihalogenados (perfluorinados) formam compostos mais estáveis que os não-halogenados.

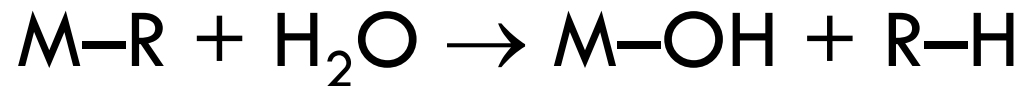
Grupos aromáticos tendem a formar compostos mais estáveis que alifáticos.

Todos os compostos organometálicos são termodinamicamente instáveis com respeito à oxidação (altos calores de combustão e formação de produtos estáveis: óxidos metálicos,  $CO_2$  e  $H_2O$ ).

A estabilidade oxidativa observada para alguns compostos (e.g.  $\text{SiR}_4$ ,  $\text{SnR}_4$ ,  $\text{HgR}_4$ , etc.) é devido a fatores cinéticos (ausência de mecanismos de oxidação com baixa energia de ativação)  $\rightarrow$  o átomo central não possui orbitais vazios de baixa energia.

Em oposição,  $\text{AlR}_3$ ,  $\text{ZnR}_2$ ,  $\text{NaR}$ ,  $\text{LiR}$  são inflamáveis espontaneamente no ar. Em outros casos, a instabilidade cinética surge da presença de pares isolados de elétrons ( $\text{SbR}_3$ ,  $\text{BiR}_3$ ).

Algumas ligações  $\text{M}-\text{C}$  prontamente se hidrolizam:



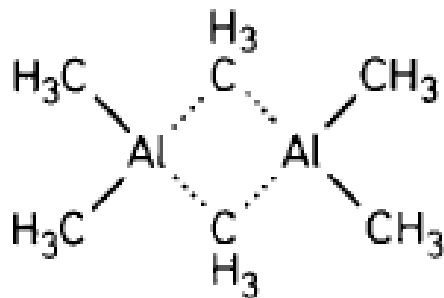
A estabilidade hidrolítica depende da polaridade da ligação  $M-C$ , e é favorecida pela presença de orbitais vazios de baixa energia no metal.

Os orbitais vazios facilitam o mecanismo de hidrólise de baixa energia de ativação através da possibilidade da coordenação do reagente ( $H_2O$ ) com o metal no estado de transição. Assim, compostos tipo  $ZnR_2$ ,  $MgR_2$ ,  $AlR_3$ ,  $GaR_3$  são sensíveis à  $H_2O$  por causa do caráter polar de suas ligações  $M-C$  e a presença de orbitais vazios no metal.

$BR_3 \rightarrow$  hidroliticamente estáveis apesar da presença de orbitais vazios no  $B$ , por causa da baixa polaridade da ligação  $B-C$ .

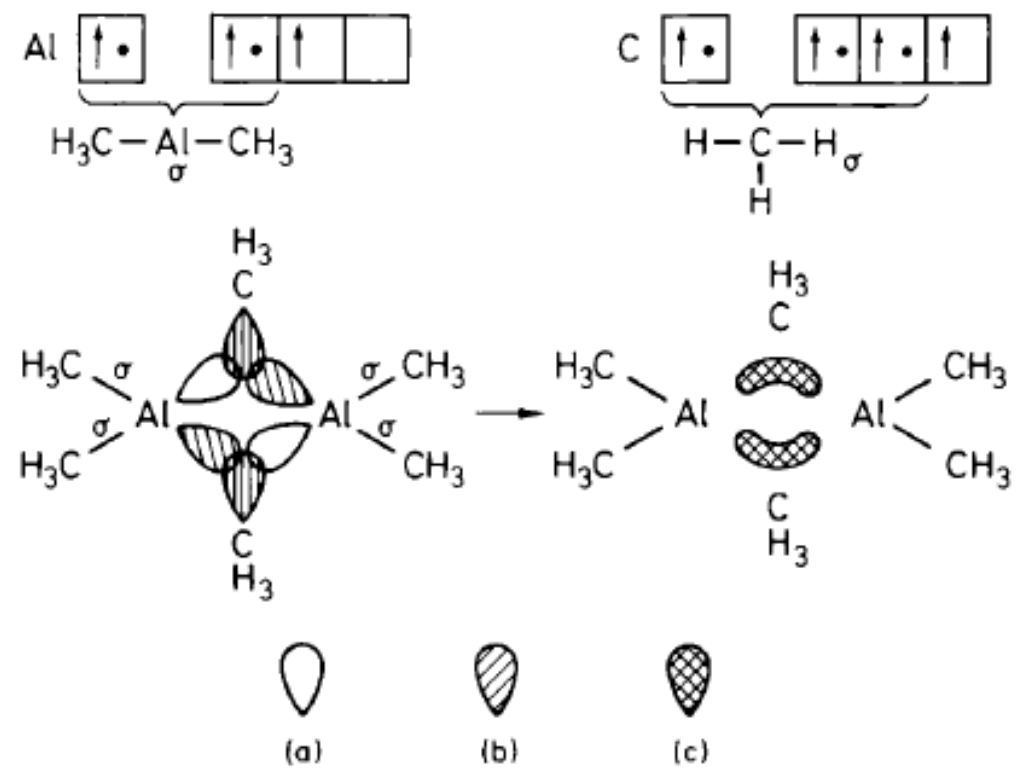
### 3) LIGAÇÕES ELETRODEFICIENTES (LIGAÇÕES POLICÊNTRICAS LOCALIZADAS)

Alguns derivados organometálicos de  $\text{BeR}_2$  e  $\text{AlR}_3$  são polímeros apesar da ausência de pares de elétrons isolados nos grupos orgânicos capazes de fazer pontes com o metal através de ligações dativas. Estes compostos estão associados por ligações policêntricas ou elétron-deficientes.



As distâncias  $\text{Al}\cdots\text{CH}_3$  nas posições de pontes são maiores que as  $\text{Al}-\text{CH}_3$  terminais. A formação destas pontes é explicado por: o Al está hibridizado  $sp^3$  com 4 orbitais equivalentes numa orientação tetraédrica. Dois orbitais estão envolvidos na formação de ligações  $\sigma$  covalentes normais  $\text{Al}-\text{CH}_3$  com um par de elétrons, usando 2 elétrons de valência do Al.

Em cada  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  grupo formado, existem 2 orbitais  $sp^3$  disponíveis para outras ligações, mas somente 1 elétron de valência. Por outro lado, o átomo de C de um grupo  $\text{CH}_3$  possui um orbital híbrido  $sp_3$  contendo um elétron de valência.



**Fig. 2.5.** The formation of three-center bonds in  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ ; (a) vacant orbitals; (b) orbitals occupied with one electron; (c) orbitals occupied with two electrons.

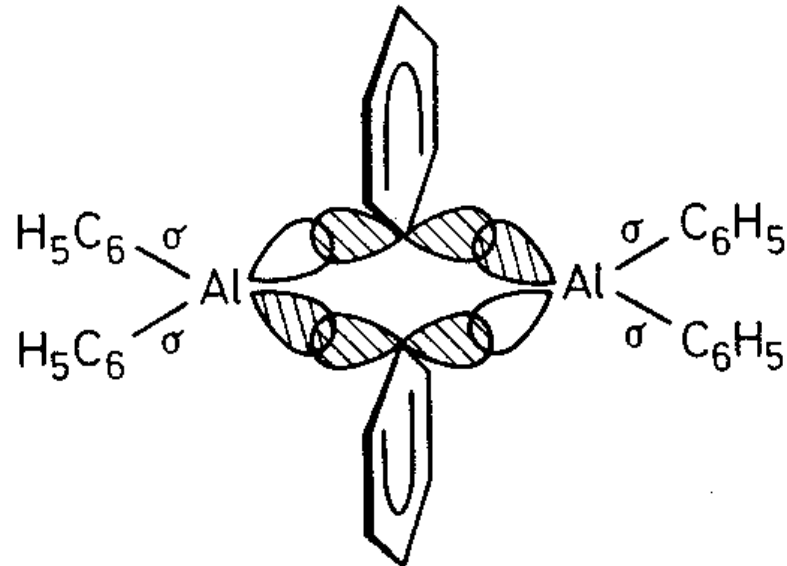
Através do overlap dos orbitais  $sp^3$  dos grupos  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$  com os orbitais  $sp^3$  dos grupos ponte  $\text{CH}_3$ , orbitais moleculares ligantes na forma de bananas são formados e cada um é ocupado por um par de elétrons o qual liga 3 átomos na ponte  $\text{Al}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{Al}$ . Estas ligações  $3c-2e^-$  (três centros-dois elétrons) são mais fracas que as  $2c-2e^-$  pois existe menos densidade eletrônica conectando os átomos. Contudo, elas são fortes o suficiente para produzir a dimerização de vários trialquil de Al de baixa cadeia à temperatura ambiente.

Energia de dissociação do dímero:  $84 \text{ kJ/mol}$  (comparável a algumas ligações covalentes fracas).

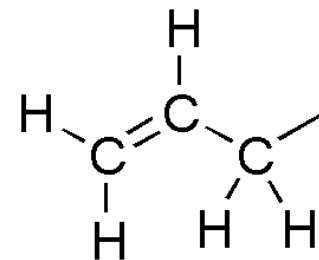
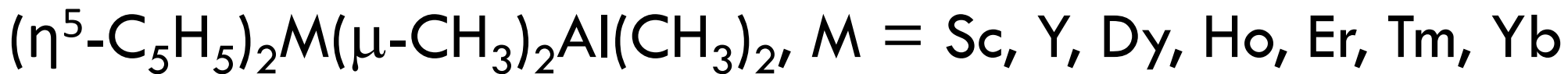


Trifenilalumínio também dimeriza.

A participação do grupo fenil na formação da ponte é provavelmente alcançada através de um orbital  $p_z$  de um átomo de C do fenil, possivelmente com alguma perturbação do caráter aromático do anel.

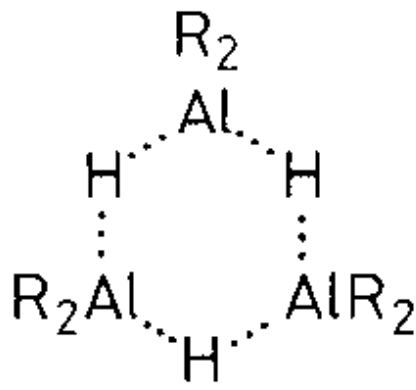


Outros exemplos:

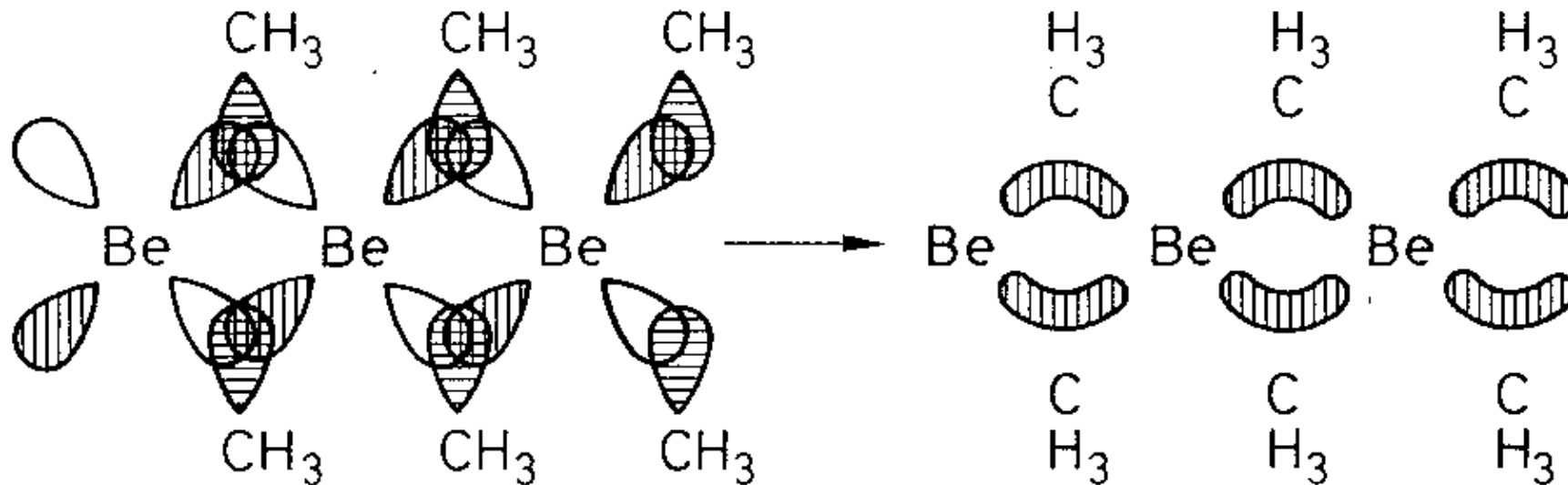


Grupo alil

Os hidretos de diorganoalumínio,  $\text{R}_2\text{AlH}$  são trímeros, com ligações pontes  $\text{Al}\cdots\text{H}\cdots\text{Al}$  elétron-deficientes.



O dimetilberílio pode ser explicado da mesma forma. Neste caso, não existem ligações  $\sigma$  normais entre o Be e o C porque todos os 4 orbitais  $sp^3$  do Be estão envolvidos na formação das pontes tricêntricas/bieletrônicas.



A formação de ligações policêntricas elétron-deficientes está confinada à elementos com as características:

(a) uma camada de valência menos que semi-preenchida ( $\text{Be} = 2e^-$ ;  $\text{Al} = 3e^-$  numa camada de 4 orbitais  $sp^3$ ),

(b) um átomo metálico facilmente polarizável (devido à uma baixa razão carga:raio atômico).

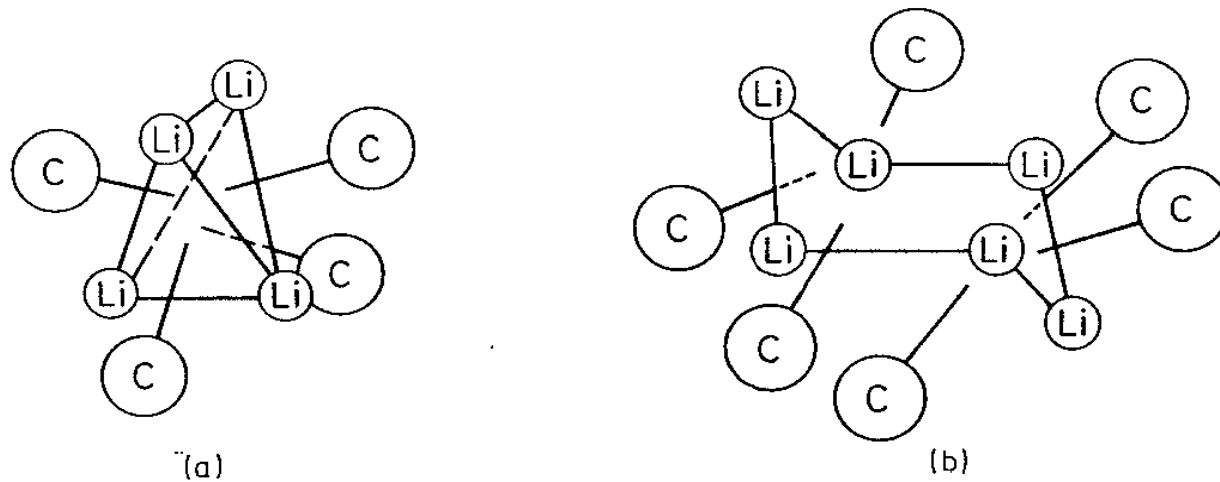
Organometálicos tendo este tipo de ligação irão mostrar as seguintes propriedades gerais:

- **Polimerização extensiva:** especialmente em estado sólido, e dependendo do tipo de metal e ligante.
- **Formação de complexos com moléculas doadoras:** usualmente exotérmica e a polimerização é usualmente menor em solventes doadores do que em estado sólido ou em solventes não doadores.
- **Reatividade química:** ligações M-C reativas, usados em química orgânica

## 4) LIGAÇÕES DESLOCALIZADAS EM SISTEMAS POLINUCLEARES

Os compostos organolítio os quais formam clusters tetraméricos  $(LiR)_4$ , hexaméricos  $(LiR)_6$  e espécies poliméricas maiores, requerem uma extensão da teoria de ligação.

Os orbitais moleculares da espécie polinuclear formada a partir dos orbitais atômicos dos átomos do metal irão ser ocupados por elétrons de spins emparelhados. O número de pares de elétrons requeridos para manter um cluster unido de qualquer tamanho irá ser determinado pelo número de orbitais moleculares ligantes formados.

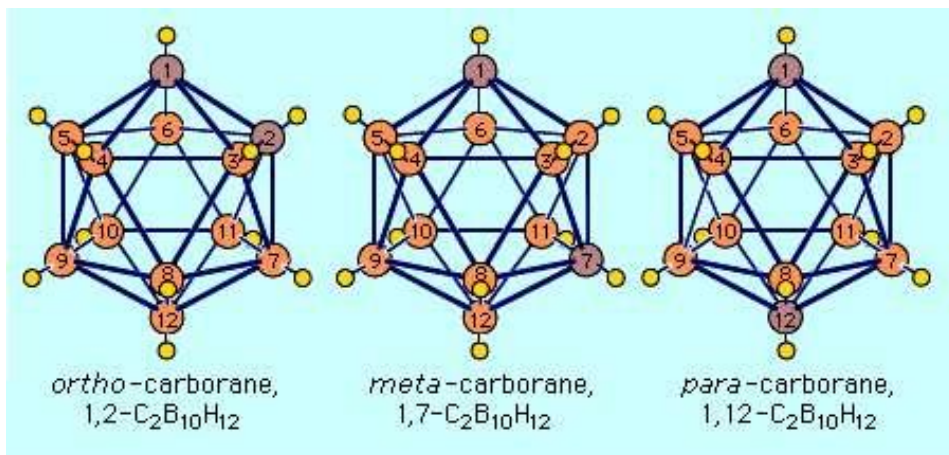


**Fig. 2.8.** The structure of  $(LiR)_4$  (a) and  $(LiR)_6$  (b).

A formação de clusters multiatômicos através de ligações deslocalizadas significa que não podemos distinguir pares ligantes dos átomos e que devemos considerar vários elétrons como pertencentes à um grupo de átomos que mantêm o cluster unido.

Alternativamente, a ligação entre os átomos de  $\text{Li}_n$  positivamente carregados e os grupos orgânicos na forma carbanônica é essencialmente iônica.

De forma similar, carbaboranos tais como, dicarboclosododecaborano  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  e no ânion correlato  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  (substituição de dois átomos de B por átomos de C) formam ligações policêntricas deslocalizadas em um icosaedro.



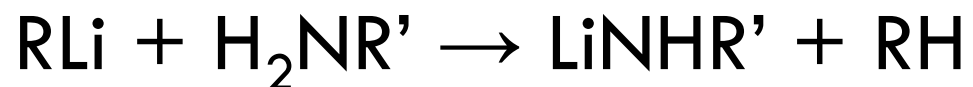
Laranja: boro  
Marrom: carbono  
Amarelo: hidrogênio

Cálculos de Orbitais Moleculares mostram que para cada cluster  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ ,  $2n+2$  elétrons são necessários para preencher os  $(n+1)$  orbitais moleculares ligantes.



Metilítio é único entre os compostos alquilítio por ser insolúvel em hidrocarbonetos. É um sólido branco que se decompõe sem fundir à 250 °C. Pontos de fusão para compostos de lítio de cadeia linear diminuem à medida que a cadeia aumenta, resultando no n-butilítio ser líquido à temperatura ambiente e prontamente solúvel em hidrocarbonetos.

Os organolítios são sensíveis ao ar e protegidos da água ou de outros líquidos próticos, podendo ocorrer a clivagem da ligação Li-C:



## 5) LIGAÇÕES DATIVAS COM A PARTICIPAÇÃO DE ORBITAIS *d*

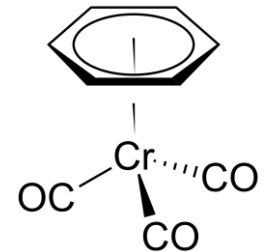
As ligações entre átomos de metais de transição e moléculas orgânicas insaturadas são formadas pela doação de elétrons em duas direções opostas (sinergismo): do ligante para o metal (doação direta) e do metal para o ligante (retro-doação). Para participar em tais ligações o metal deve ter uma camada *d* parcialmente ocupada, e a molécula orgânica insaturada deve ter orbitais moleculares anti-ligantes vazios (OMAL).

Pode ocorrer uma subdivisão em relação a estes compostos:

i) Compostos mononucleares (um átomos metálico) contendo um C divalente (carbonilas,  $\text{:CO}$ ; isocianetos,  $\text{RNC}$ ; carbenos,  $\text{R}_2\text{C}$ , etc).

ii) Compostos mononucleares contendo hidrocarbonetos insaturados.

iii) compostos polinucleares de ambos os tipos.

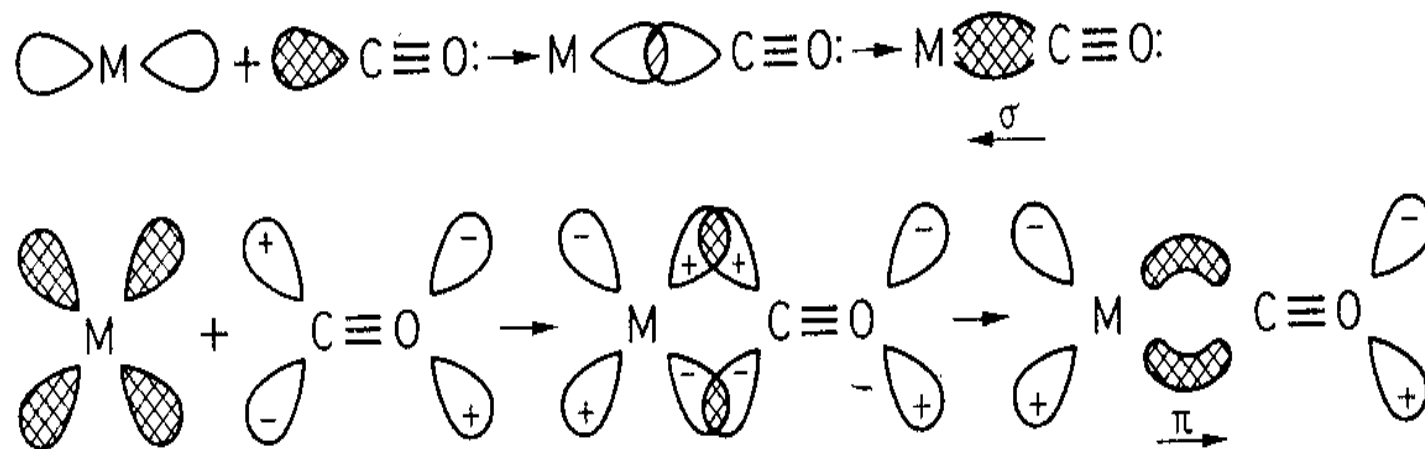


A separação entre (i) e (ii) não é clara ex.  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3]$

## Ex.: carbonilas metálicas

Para formar tais ligações, o **metal** deve estar em um **baixo estado de oxidação**, preferencialmente 0 ou  $\pm 1$  e deve **possuir orbitais d vazios** capazes de aceitar os elétrons doados pelo CO coordenado, e **orbitais d ocupados** capazes de doar elétrons ao ligante.

A retro-ligação evita o acúmulo de excesso de densidade eletrônica no metal e fortalece a ligação M–ligante.



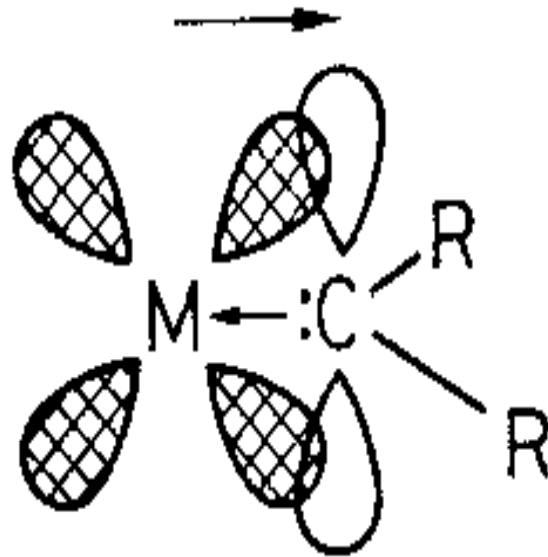
A doação de elétrons entre o M e o L também influencia a força da ligação entre o C e o O na carbonila coordenada. Desde que os elétrons do metal são aceitos nos orbitais moleculares anti-ligantes do ligante CO, a ordem de ligação C–O diminui. O aumento na densidade eletrônica no metal, diminui a frequência de vibração do CO e a ordem de ligação (CO), em concordância com a doação para orbitais antiligantes do CO e o fortalecimento da ligação M-C.

free CO: 2155 cm<sup>-1</sup>

[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	2090 cm <sup>-1</sup>	Ni(CO) <sub>4</sub>	2128	2057 cm <sup>-1</sup>
Cr(CO) <sub>6</sub>	2000 cm <sup>-1</sup>	[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1918	1883 cm <sup>-1</sup>
V(CO) <sub>6</sub>	1973 cm <sup>-1</sup>	[Fe(CO) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1790	1783 cm <sup>-1</sup>
V(CO) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1859 cm <sup>-1</sup>			

Outros ligantes que têm elétrons em um orbital  $\sigma$ :

$:\text{C}=\text{S}$ ,  $:\text{C}=\text{N}-\text{R}$ ,  $:\text{CR}_2$  no último caso, o orbital aceptor do ligante é um orbital  $p_z$ .



# ESTABILIDADE DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

Fatores termodinâmicos e cinéticos.

Comparado às ligações M-N, M-O e M-X, as ligações M-C são fracas.

Esta fraqueza de ligação reflete o uso que os organometálicos encontram em síntese orgânica.

Baixos  $\Delta H_f^\circ$  devido a alta energia de ligação dos elementos constituintes (M, C, H) nos seus respectivos estados padrões.

## Energias de ligações M–C: faixa extensa

Composto	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$
E (M–C) kJ/mol	365	229	141
Ligação	forte	média	fraca

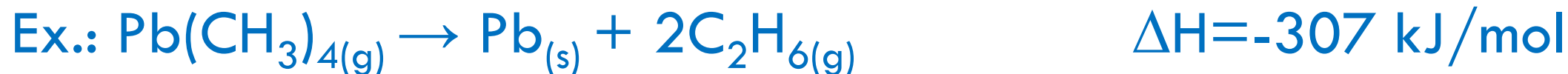
A energia de ligação média  $E(\text{M–C})$  em um grupo decresce com o aumento do número atômico. Uma explicação é a crescente disparidade na extensão radial além do overlap desfavorável dos orbitais atômicos que contribuem para a ligação M–C.



Uma limitação do uso da energia média de ligação em relação a reatividade de compostos organometálicos pode ser visualizada a seguir:



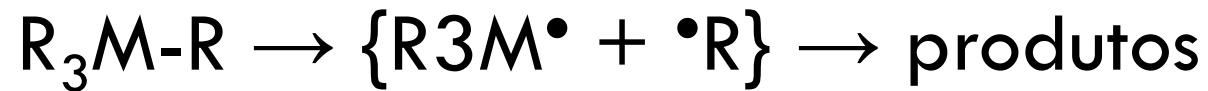
Previsões do comportamento térmico dos organometálicos que são baseadas nas  $\Delta H_f^\circ$  encontram sucesso limitado porque outras decomposições além dos elementos padrões podem ocorrer.



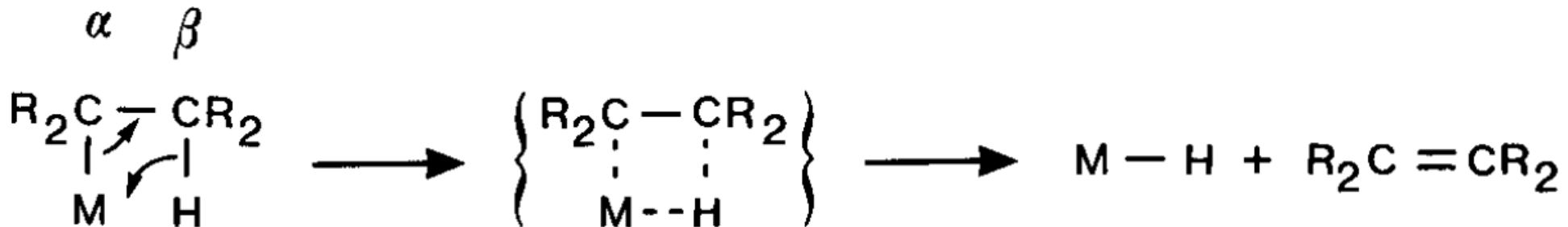
Fatores que contribuem para a força diretriz desta reação incluem a entalpia de formação do produto  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$  e um termo de entropia ( $\Delta S > 0$ ). Outros caminhos reacionais têm sido estabelecidos para a termólise do tetrametilchumbo:



O aparecimento de etileno na mistura dos produtos sugere uma **clivagem homolítica**



acompanhada por  $\beta$ -eliminação.



Este tipo de reação envolve a quebra da ligação M-C e C-H ( $\sim 408$  kJ/mol). No entanto, contrário a esta perda de energia de ligação está o ganho da formação da ligação C-C ( $\sim 198$  kJ/mol) e a energia da nova ligação M-H (geralmente de 10 a 20% mais forte que uma ligação M-C).

Como com todos os compostos orgânicos, todos os materiais organometálicos são termodinamicamente instáveis em relação a oxidação para  $MO_n$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$ .

Outra condição para  $\beta$ -eliminação ocorrer é a disponibilidade de um orbital de valência vazio do metal para interagir com o par de elétrons da ligação  $C_{\beta}$ -H. É por isso que o mecanismo de  $\beta$ -eliminação possui um papel mais importante para os organometálicos dos grupos 1, 2 e 13 (configurações de elétrons de valência  $s^1$ ,  $s^2$  e  $s^2p^1$ ) do que para aqueles dos grupos 14, 15 e 16 (configurações de elétrons de valência  $s^2p^2$ ,  $s^2p^3$  e  $s^2p^4$ ).

Se uma espécie organometálica binária possui um sítio de coordenação vazio a sua disposição, a  $\beta$ -eliminação pode ser eliminada e a estabilidade térmica aumentada através da formação de um aduto com uma base de Lewis (bipy) $Be(C_2H_5)_2$  [bipy: 2,2'-bipiridil].

