

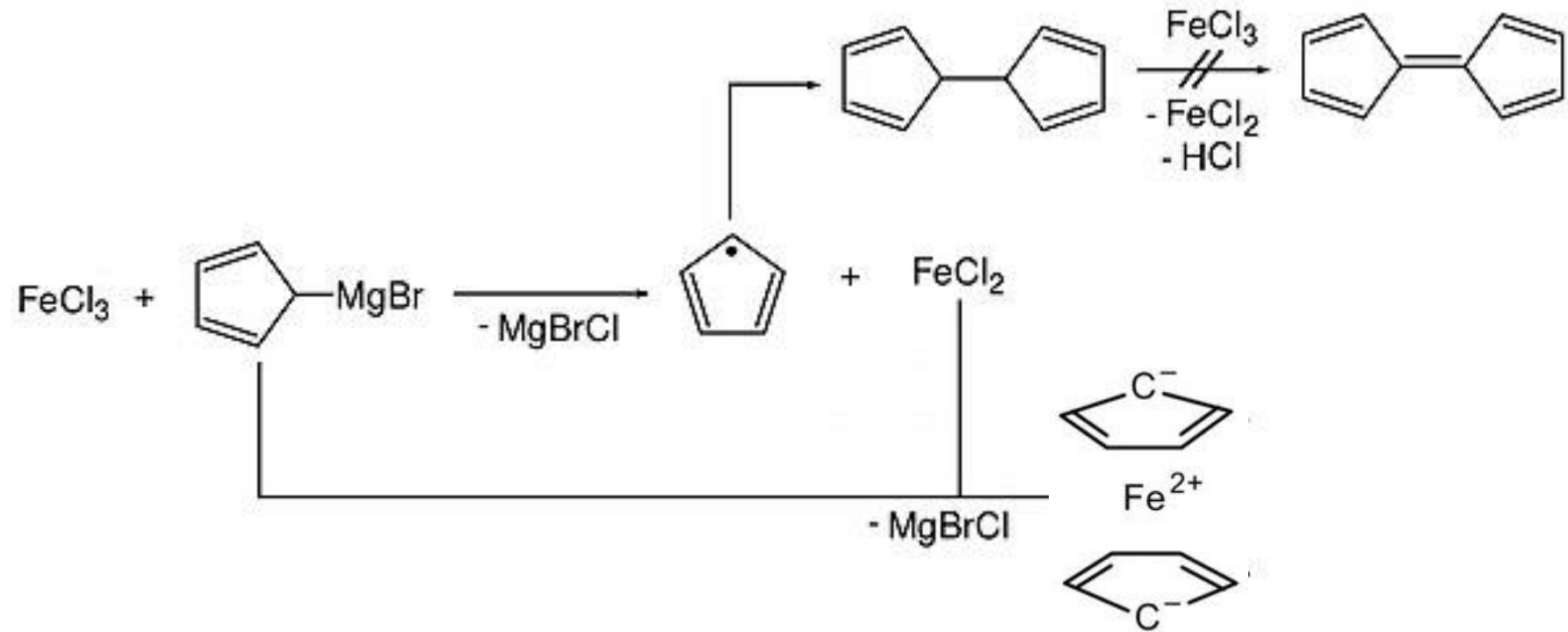
Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

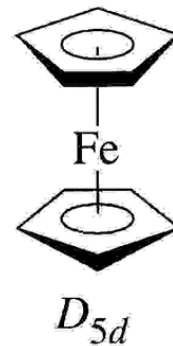
TÓPICOS EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Química dos Organometálicos

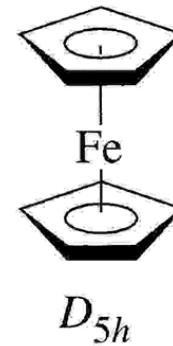
Ferroceno, η^5 -[Fe(Cp)₂]: o organometálico mais famoso



Qual a estrutura?



Staggered rings



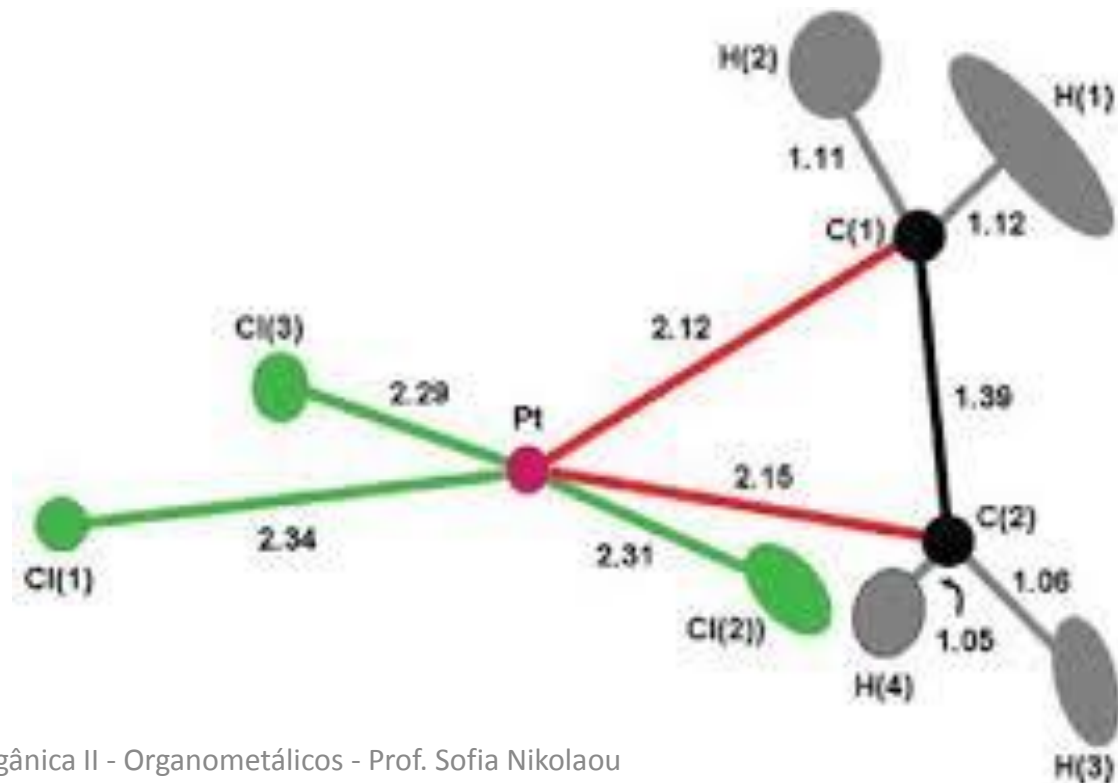
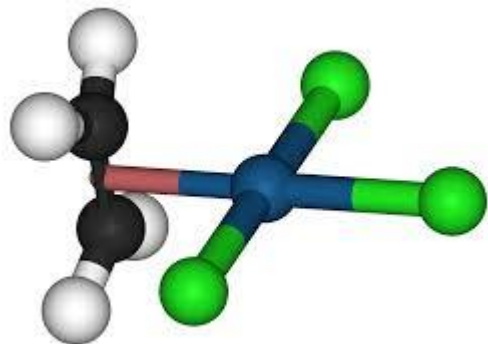
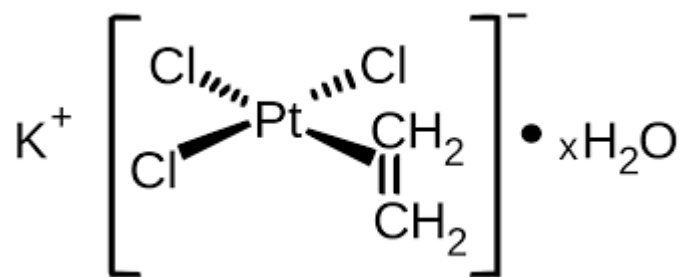
Eclipsed rings

Sal de Zeise, 1827

DEFINIÇÃO: compostos que tem pelo menos uma ligação metal – carbono

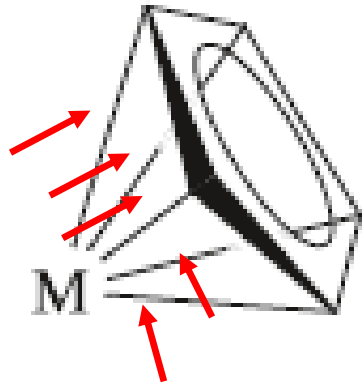
*conhecem algum? Regentes de Grignard R-MX (M = metal leve, X = haleto)

Nesse curso estudaremos os organometálicos formados a partir de metais de transição do bloco d

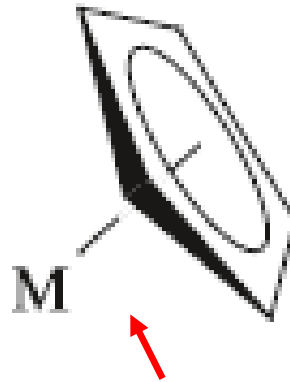


Características

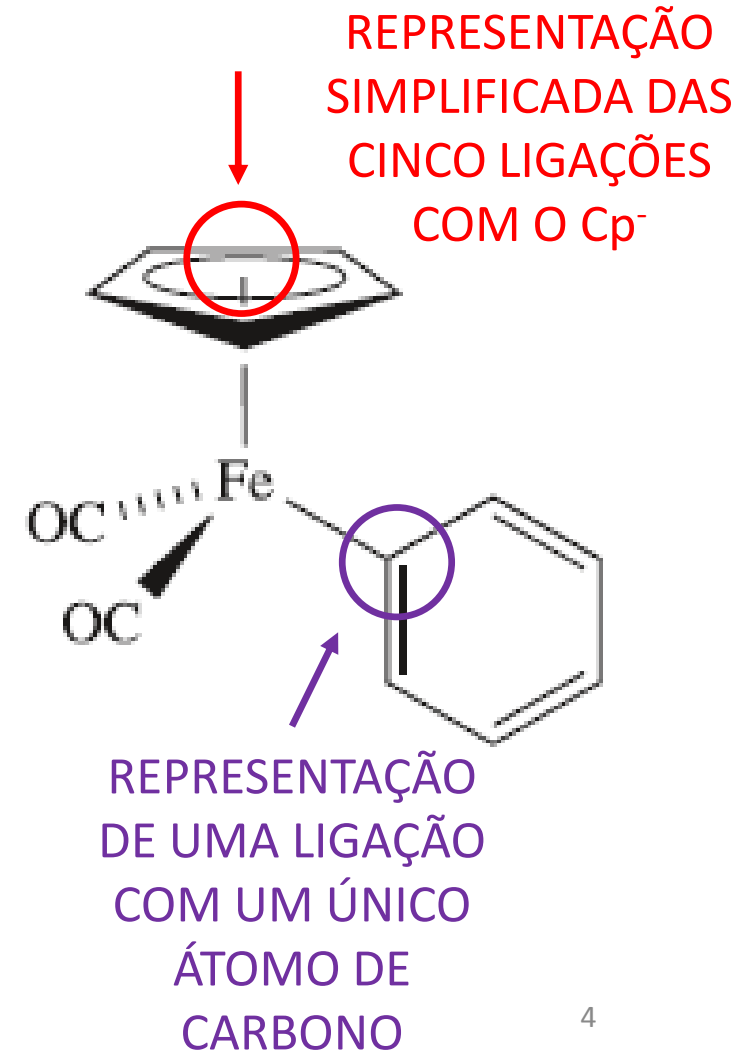
Hapaticidade do ligante (η): número de átomos de carbono diretamente ligados ao centro metálico. Exemplo:



Mostra explicitamente as cinco ligações

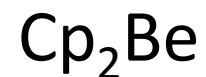
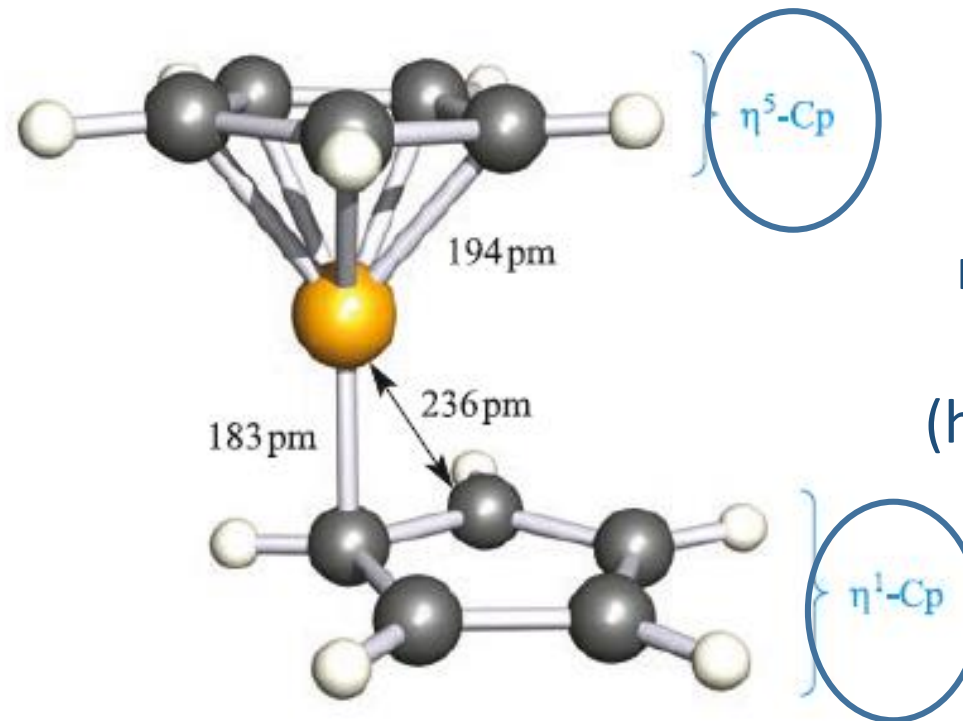


Representação *simplificada*. Reparem que a ligação é mostrada do centro metálico ao centro do anel do ligante ciclopentadienilo, e não a um carbono específico



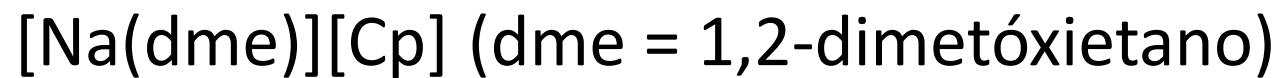
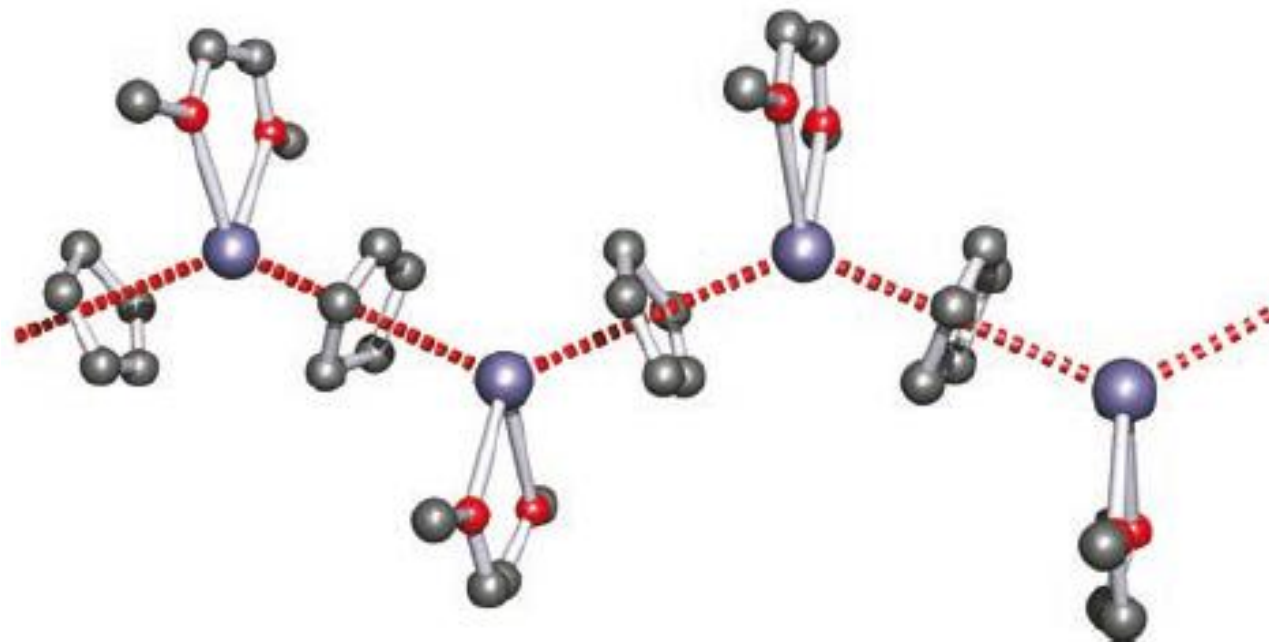
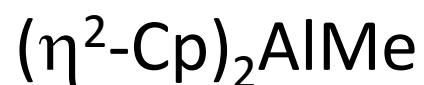
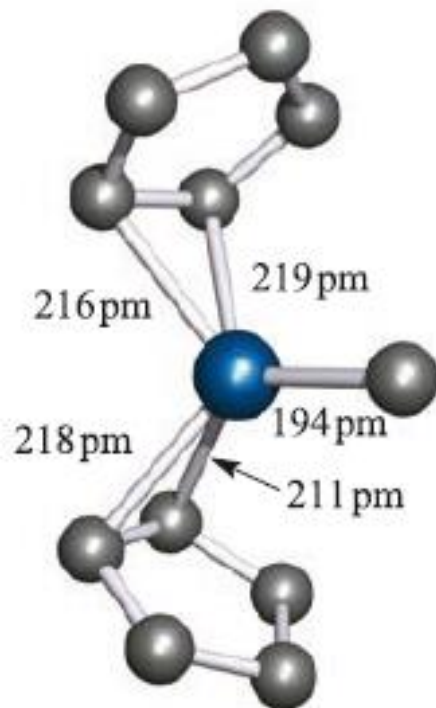
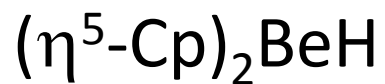
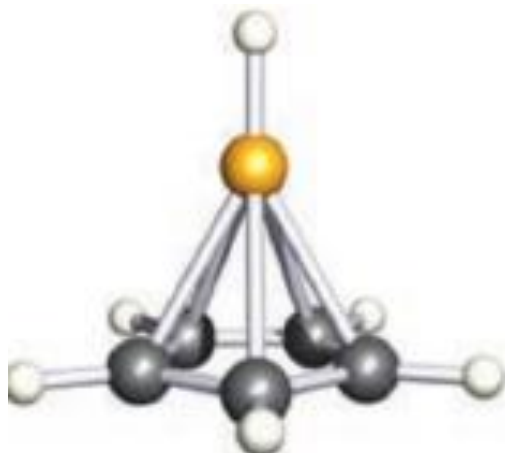
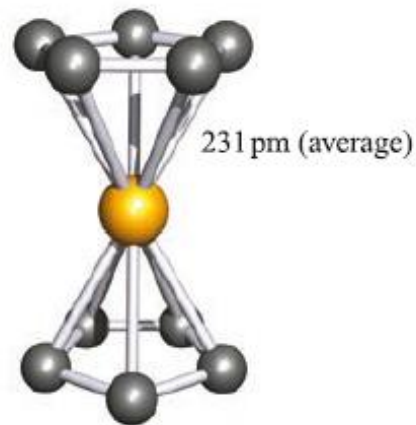
Características

Hapaticidade do ligante (η): número de átomos de carbono diretamente ligados ao centro metálico. Exemplo:



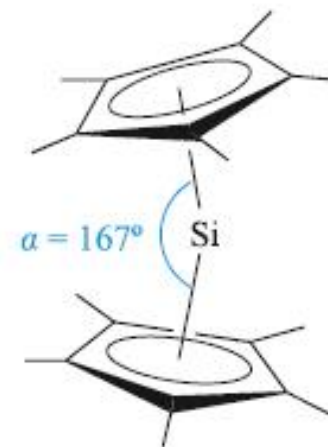
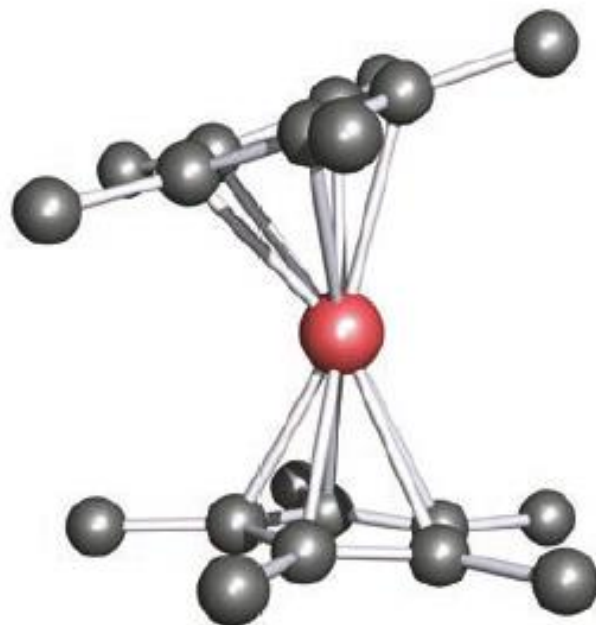
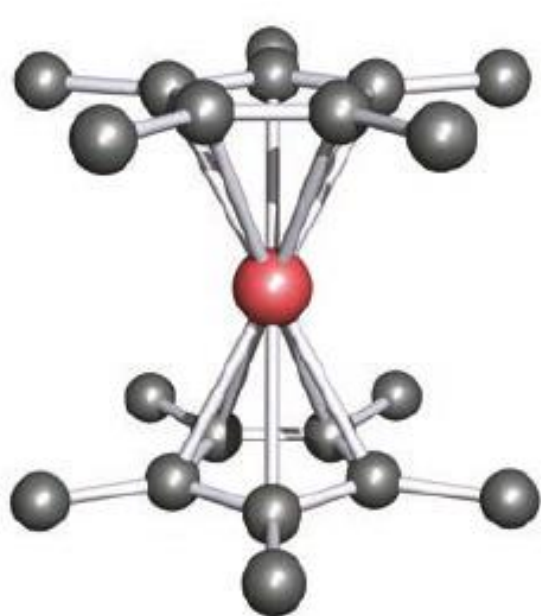
Características

Existe uma *incrível* variedade de estruturas em organometálicos com inúmeros metais da tabela periódica



Características

Existe uma *incrível* variedade de estruturas em organometálicos com inúmeros metais da tabela periódica



GERAL: Metais com alta densidade eletrônica, capazes de doá-la por interação π

Regra dos 18 elétrons ou NAE (número atômico efetivo)

- Em um composto organometálico, considera-se que **cada ligante dá um par de elétrons ao centro metálico**
- A regra dos 18 elétrons seria a correspondente do octeto para os elementos representativos. Ou seja:

Camada de valência de **elemento representativo (octeto): $n(s^2p^6)$**

Camada de valência de elemento de **metal de transição do bloco d (18 elétrons): $n-1(d^{10})n(s^2p^6)$**

- Na perspectiva da regra NAE: partindo de Z, basta calcular o número de elétrons faltantes para chegar ao Z do gás nobre correspondente
- Essas regras (que são equivalentes) são úteis para saber o número de ligações que o centro metálico fará no composto organometálico.
- Na regra dos 18 elétrons, é necessário conhecer a camada de valência do metal central
- Na regra NAE, não!
- Como toda “regra qualitativa”, tem muitas exceções.

Regra dos 18 elétrons ou NAE (número atômico efetivo)

Exemplo: qual a composição de um composto organometálico formado entre Cr e CO?

$Z_{\text{Cr}} = 24$; gás nobre correspondente $Z_{\text{Kr}} = 36$

Faltam 12 elétrons. Se cada ligante doa um par, então o Cr^0 fará 6 ligações com CO

Pela regra dos 18 elétrons:

- Precisa saber a configuração da camada de valência do elemento central: $\text{Cr}^0 = 3d^5 4s^1$ - 6 elétrons
- Faltam 12 elétrons para alcançar os 18, então forma seis ligações com seis ligantes carbonilos
- Geometria será octaédrica

A periodic table showing elements from Period 1 to 7. The elements Chromium (Cr, atomic number 24) and Krypton (Kr, atomic number 36) are highlighted with red boxes. The table is organized by groups (1 to 18) and periods (1 to 7). The noble gases (Group 18) are highlighted in light blue, and the transition metals (Groups 3 to 10) are highlighted in light pink. The lanthanides and actinides are shown at the bottom of the table.

Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Regra dos 18 elétrons ou NAE (número atômico efetivo)

Metal + ligante	NAE	Fórmula e geometria
Fe	$Z_{\text{Fe}} = 26$; gás nobre correspondente $Z_{\text{Kr}} = 36$ Precisa de 10 elétrons; 5 pares; 5 ligações	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ Bipirâmide trigonal
Ru	$Z_{\text{Ru}} = 44$; gás nobre correspondente $Z_{\text{Xe}} = 54$ Precisa de 10 elétrons; 5 pares; 5 ligações	$[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ Bipirâmide trigonal
Os	$Z_{\text{Os}} = 76$; gás nobre correspondente $Z_{\text{Rn}} = 86$ Precisa de 10 elétrons; 5 pares; 5 ligações	$[\text{Os}(\text{CO})_5]$ Bipirâmide trigonal
Ni	$Z_{\text{Ni}} = 28$; gás nobre correspondente $Z_{\text{Kr}} = 36$ Precisa de 8 elétrons; 4 pares; 4 ligações	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ tetraedro
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cp}^-$	????????????????????	????????????????

Regra dos 18 elétrons ou NAE (número atômico efetivo)

TABLE 18.1 Electron counting formalism for common ligands and types of bonding in organometallic chemistry.

Ligand	Charge	e ⁻ Count
H, CH ₃ , R	-1	2
X, SCN, NCS, CN, OH, N ₃ , etc.	-1	2
PR ₃ , AsR ₃ , SR ₂ , H ₂ O, NH ₃ , etc.	0	2
CO, CS	0	2
N≡O	+1	2
N=O	-1	2
Alkenes	0	2
	0	4
	0	6
	-1	6 (η^5)
	-1	4 (η^3)
	-1	2 (η^1)

Regra dos 18 elétrons ou NAE (número atômico efetivo)

Comum não respeitar a regra e apresentar 16 elétrons. São chamados de INSATURADOS
São muito eletropositivos para comportarem muitos elétrons em sua camada de valência

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)
39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium 101.07(2)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41
57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59
89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium

Comum não respeitar a regra e apresentar 16 elétrons. São chamados de INSATURADOS
São mais eletronegativos, mas são pequenos e costumam não comportar um número muito grande de ligantes ao seu redor

Compostos costumam respeitar a regra dos 18 elétrons. São chamados de SATURADOS

Essa regra é uma generalização. A mistura orbital e, portanto, a covalência das ligações, embaralha esse esquema simplista

Como se formam as ligações no ferroceno?

Fe^{2+} d^6 , em simetria D_{5h}

Orbital $s \rightarrow a_1'$

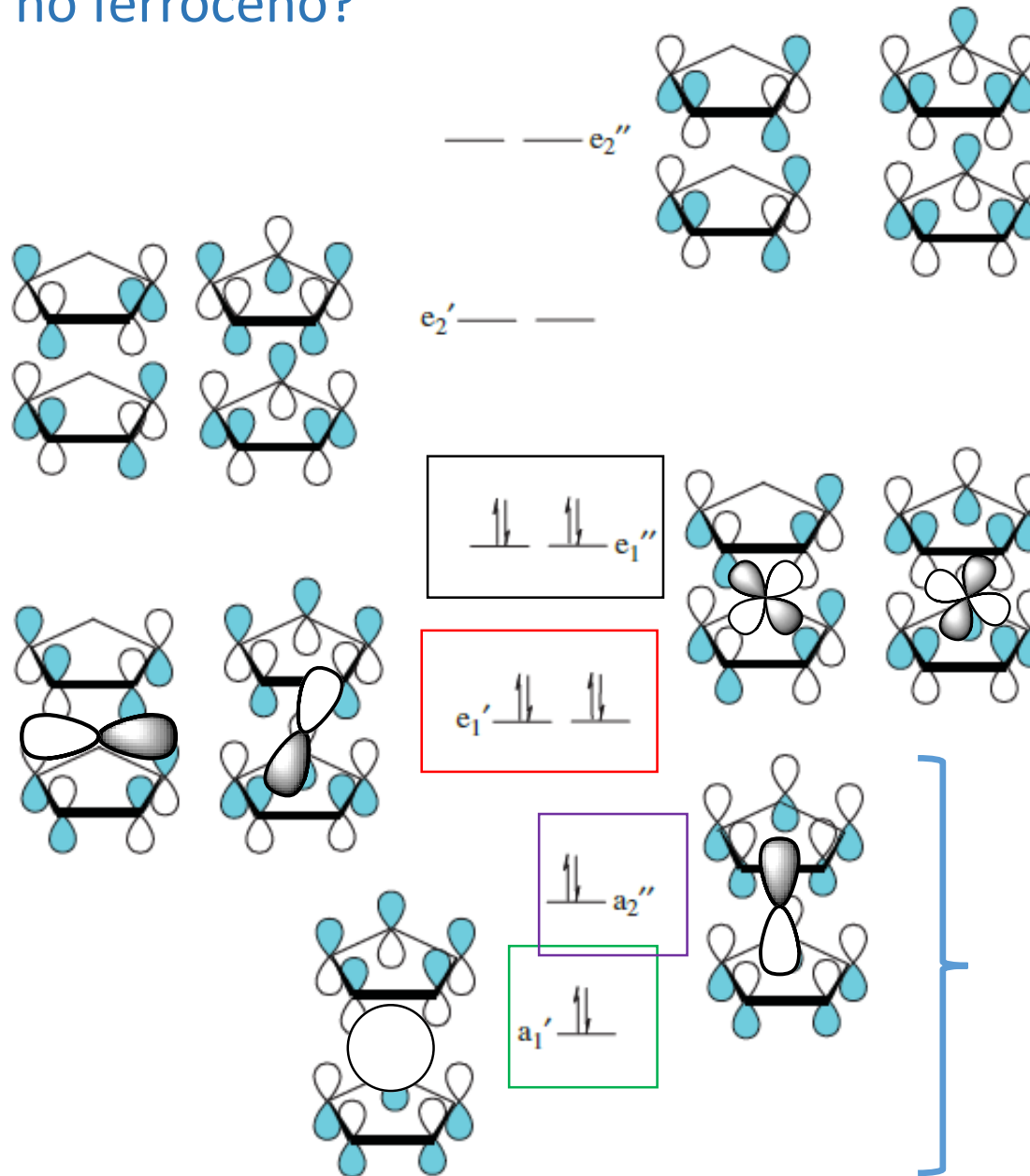
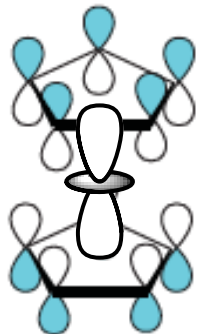
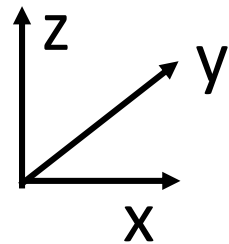
$p_x, p_y \rightarrow e_1'$

$p_z \rightarrow a_2''$

$d_{z^2} \rightarrow a_1'$

$d_{x^2-y^2}, d_{xy} \rightarrow e_2'$

$d_{xz}, d_{yz} \rightarrow e_1''$

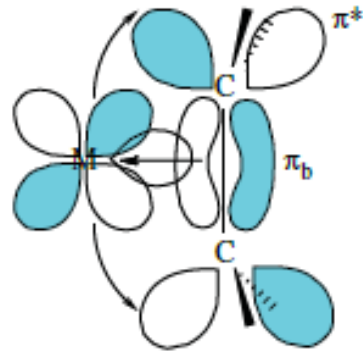


SALCS DE DOIS ANEIS
ECLIPSADOS DO
ÂNION
CICLOPENTADIENILO

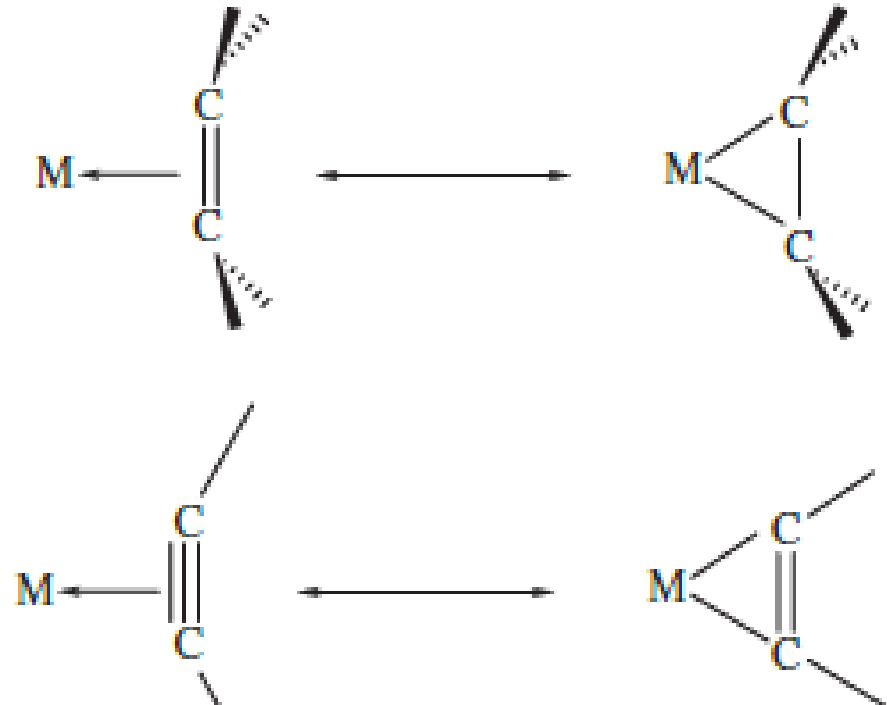
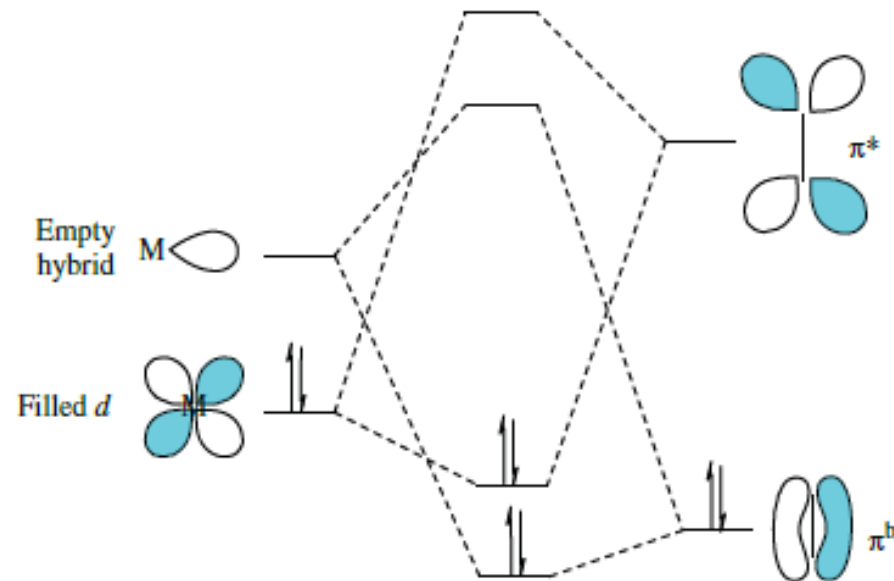
LIGAÇÕES DE
NATUREZA π

LIGAÇÕES DE
NATUREZA σ

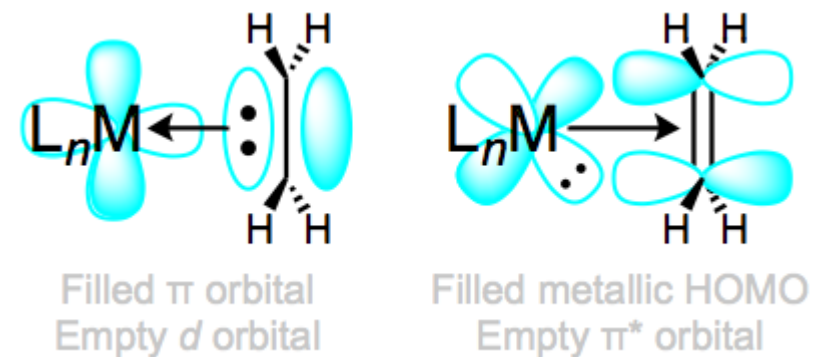
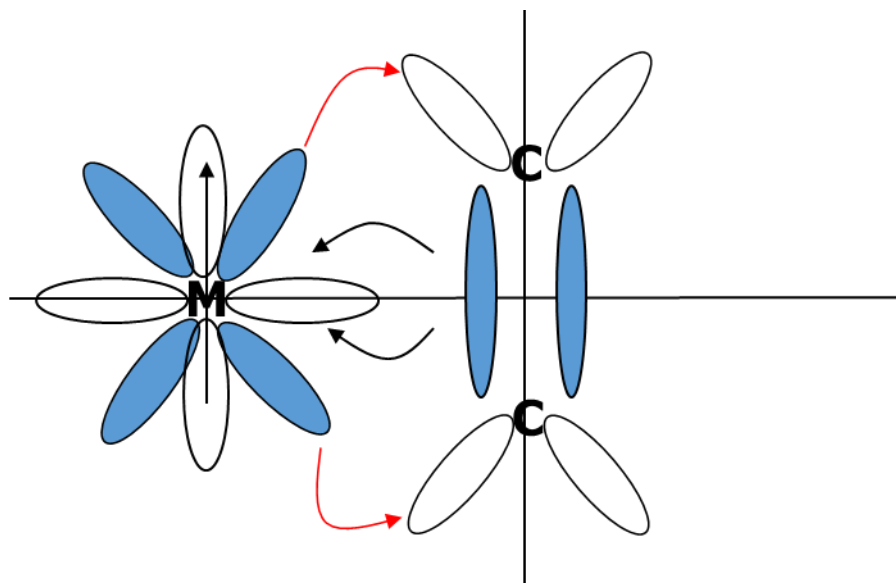
Ligação metal-olefina



Reparem que nesse esquema, o centro metálico doa densidade eletrônica a orbitas π^* , enfraquecendo a ligação múltipla



Ligação metal-olefina



Esta representação mostra a fase dos orbitais

→ Doação (σ) de densidade eletrônica da dupla ligação para o metal

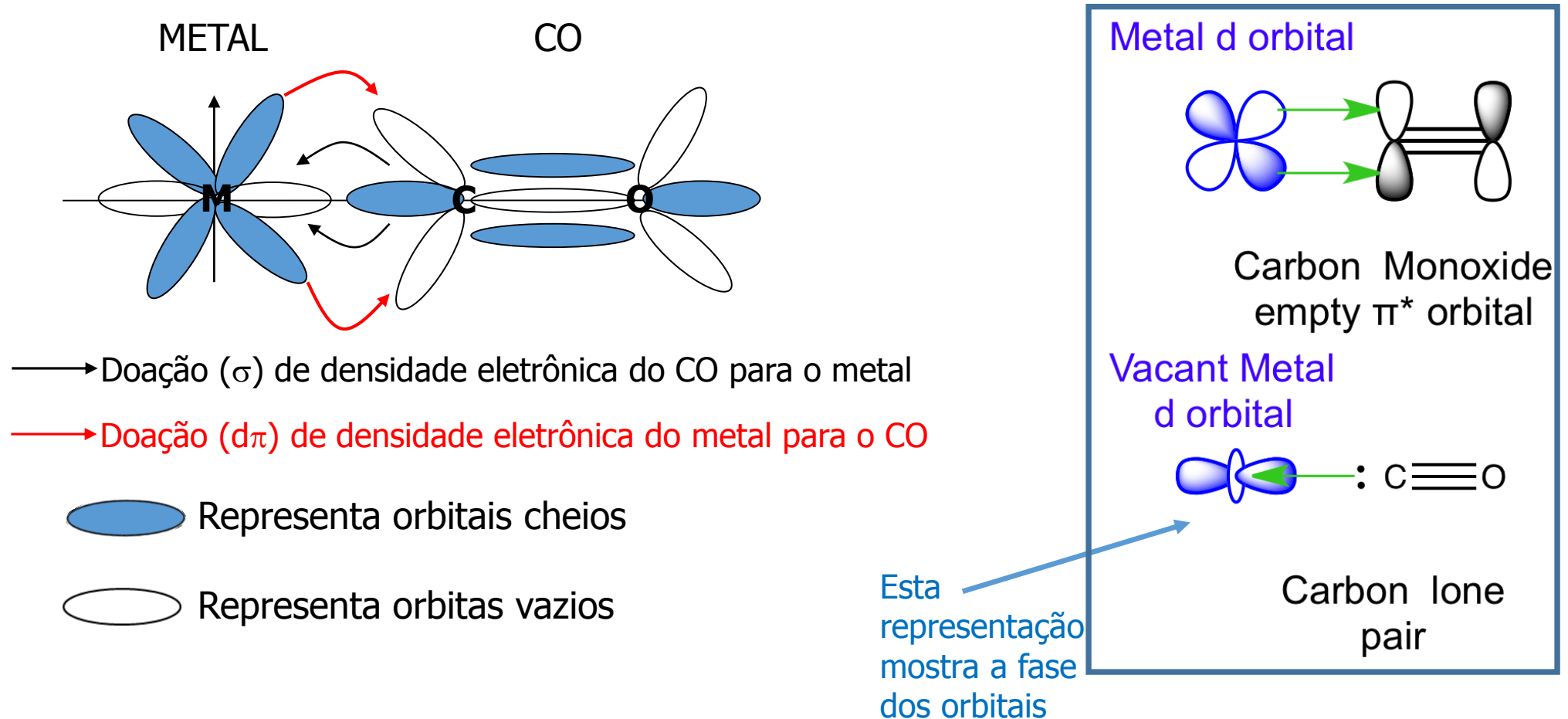
→ Doação ($d\pi$) de densidade eletrônica do metal para os orbitais antiligantes do alceno

Representa orbitais cheios

Representa orbitais vazios

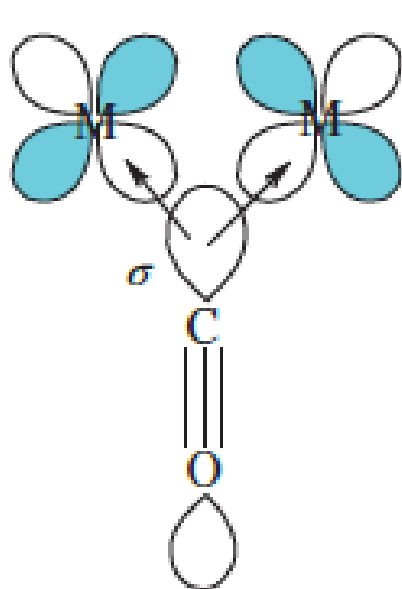
- retrodoação é que permite esse tipo de ligação: doação de densidade eletrônica da dupla para o centro metálico; enfraquece a dupla. **IMPORTANTE EM CATÁLISE.**

Retrodoação - Metal carbonila: é um tipo de LIGAÇÃO QUÍMICA que tem grande impacto (em termos de deslocamento de máximos de banda) nos espectros eletrônicos e vibracionais

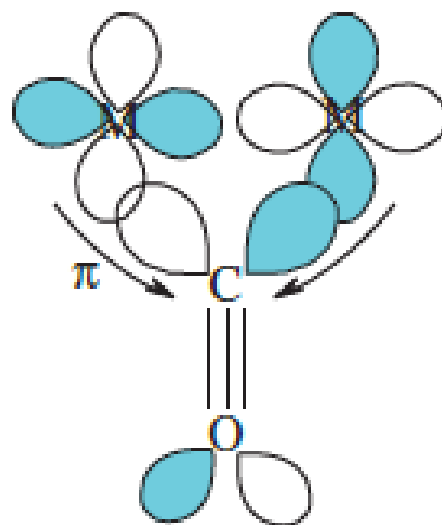


- aumenta a população eletrônica nos orbitais antiligantes do CO, enfraquecendo essa ligação; portanto a presença da retrodoação em um complexo pode ser verificada pela DIMINUIÇÃO da frequência do estiramento CO no infra-vermelho!

Ligação metal-carbonila: CO em ponte



(a)



(b)

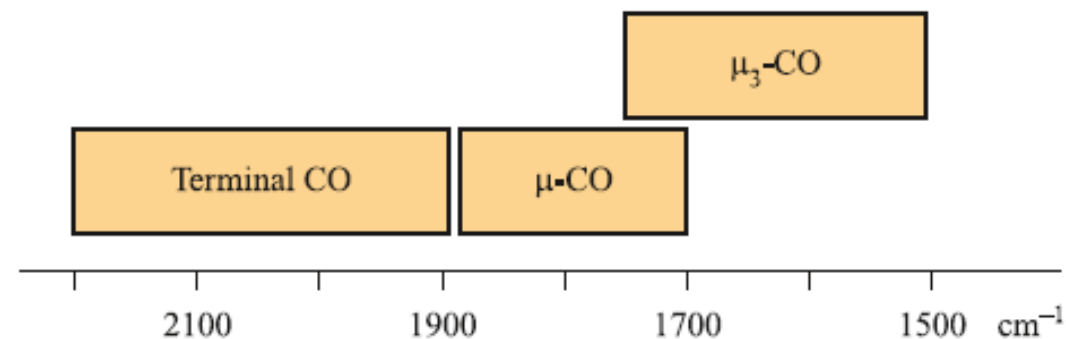
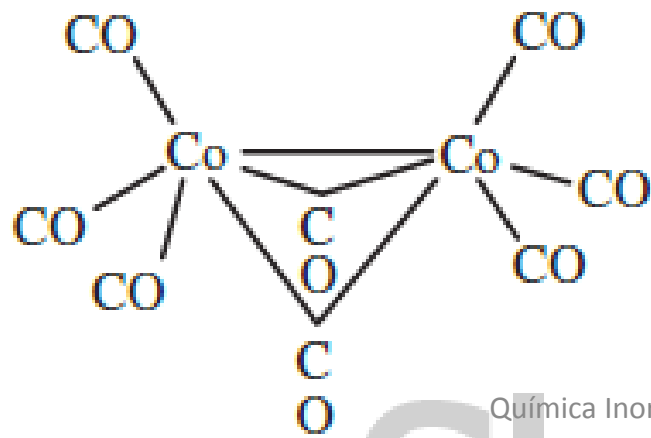


Fig. 24.2 Approximate regions in the IR spectrum in which absorptions assigned to C—O stretches observed for different carbonyl bonding modes; there is often overlap between the regions, e.g. see Table 24.1.

EFEITOS ELETRÔNICOS DEVIDO À LIGAÇÃO QUÍMICA

Estiramento do CO livre é em torno de 2140 cm^{-1}

Table 24.1 Infrared spectroscopic data: values of $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ for isoelectronic sets of tetrahedral $\text{M}(\text{CO})_4$ and octahedral $\text{M}(\text{CO})_6$ complexes.

Complex	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$
$\bar{\nu}_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	2060	1890	1790	2204	2101	1981	1859

- * QUANTO MAIS BAIXA A FREQUÊNCIA DO ESTIRAMENTO CO, MAIS FRACA A LIGAÇÃO $\text{C}\equiv\text{O}$ E MAIS FORTE A LIGAÇÃO M-C
- * O CONTRÁRIO É VERDADEIRO: QUANTO MAIS ALTA A FREQUÊNCIA DO ESTIRAMENTO CO, MAIS FORTE A LIGAÇÃO $\text{C}\equiv\text{O}$ E MAIS FRACA A LIGAÇÃO M-C (baixa retroação)
- * HÁ CASOS REPORTADOS EM QUE A LIGAÇÃO $\text{C}\equiv\text{O}$ SE FORTALECE NO COMPOSTO ORGANOMETÁLICO → QUANDO AS INTERAÇÕES DE NATUREZA σ PREVALESCEM

20.000 estruturas cristalinas de metal (bloco d)-carbonilos analisadas

4% predomina interação π ; 6% predomina interação σ ; para a maioria dos compostos as duas contribuições estão relativamente equilibradas

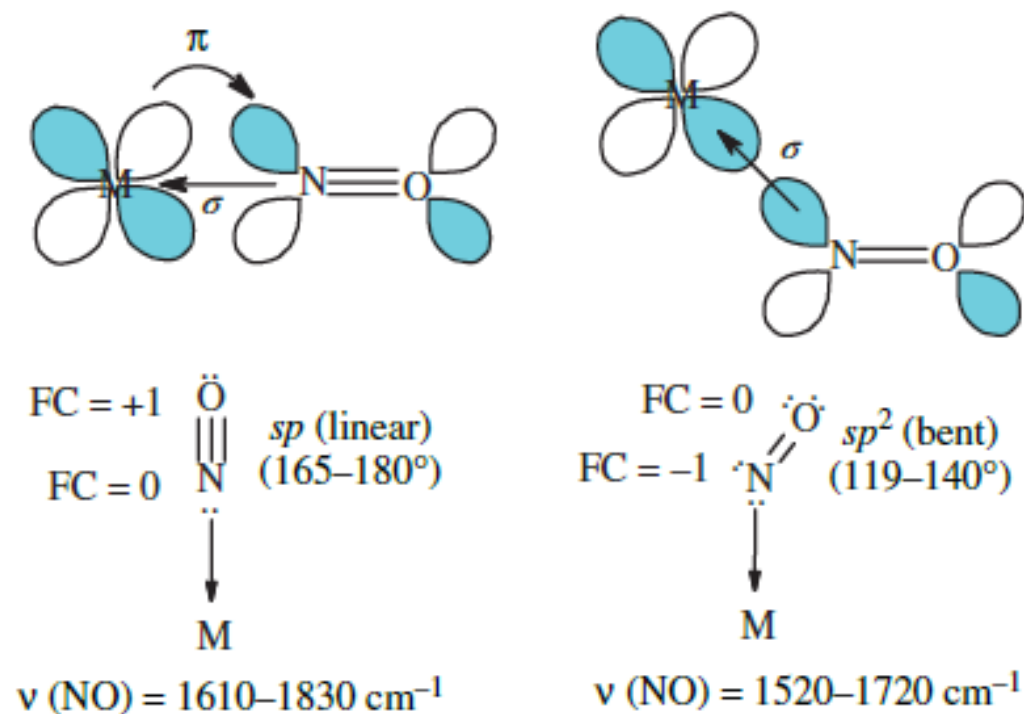
Outras classes importantes – alargamento da definição

* nitrosilos, fosfinas, hidretos

Além da definição a partir da ocorrência de ligação M-carbono, existe outra característica marcante dos organometálicos, que é a **ocorrência do centro metálico em baixos estados de oxidação**. (normalmente de 0 a +4; as vezes ocorrem como ânions)

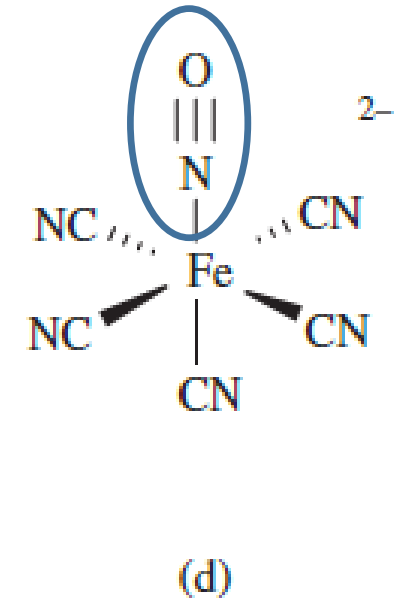
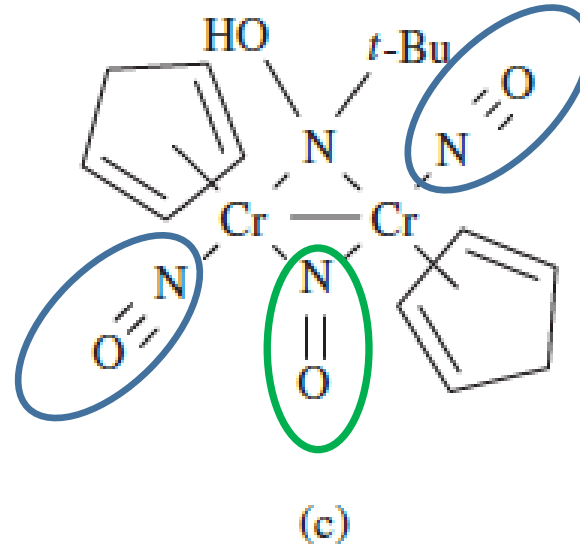
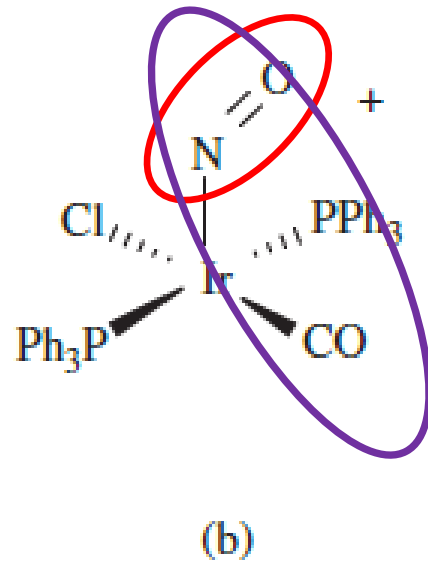
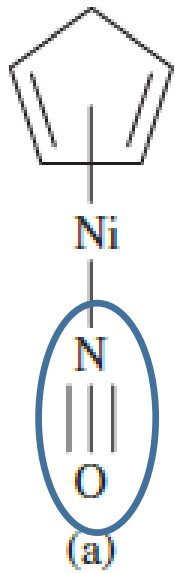
Assim, precisam de **ligantes π -receptores**, o que amplia a definição e inclui os ligantes acima

OS NITROSILOS

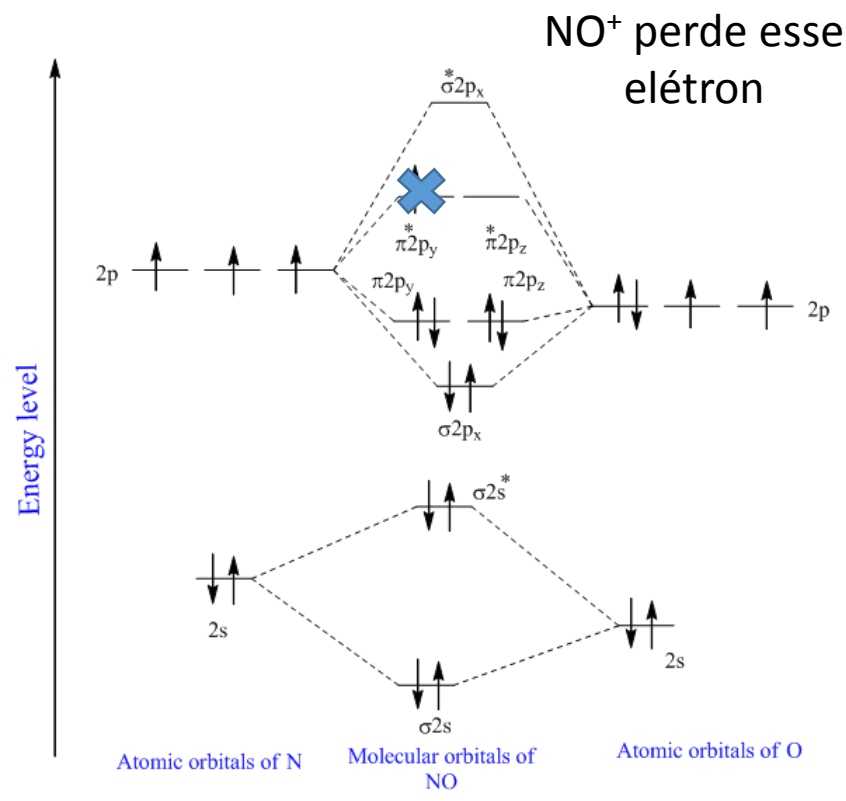
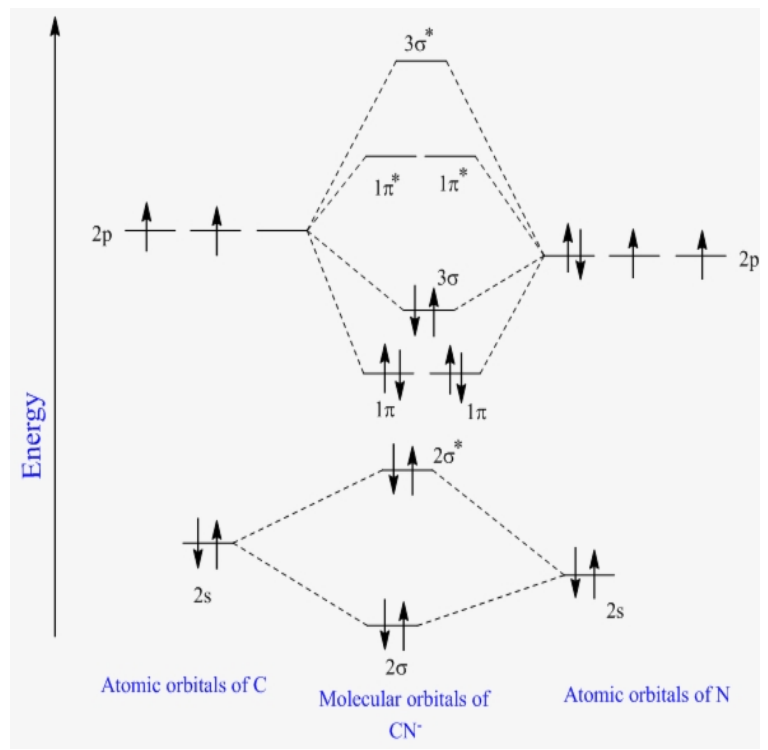
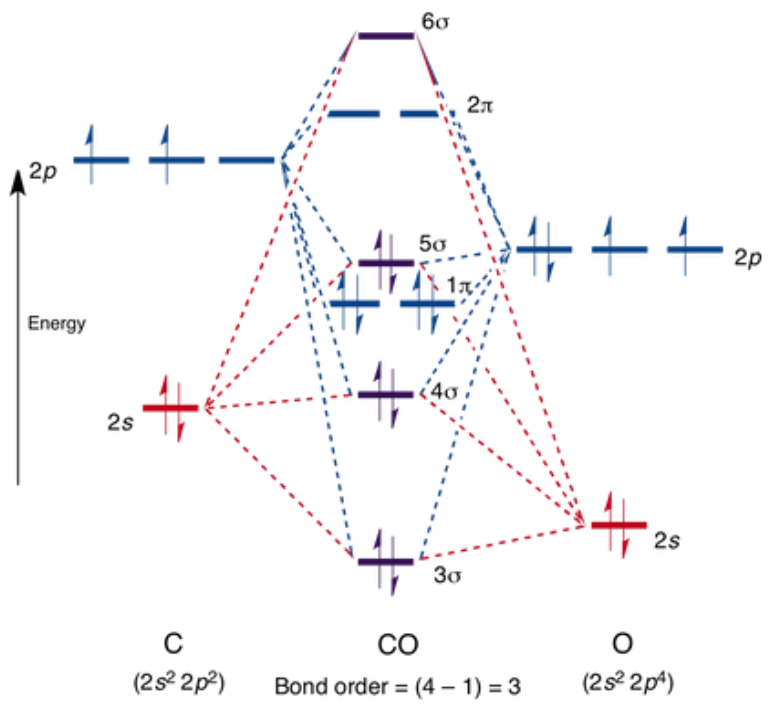


CHAMADO DE LIGANTE
NÃO INOCENTE
*reage sendo NO mas
assume caráter de NO^+ ou
 NO^- quando combinado ao
centro metálico

Nitrosilos



Compostos com NO⁺ são isoeletrônicos com CO e CN⁻, justificando sua análise em conjunto

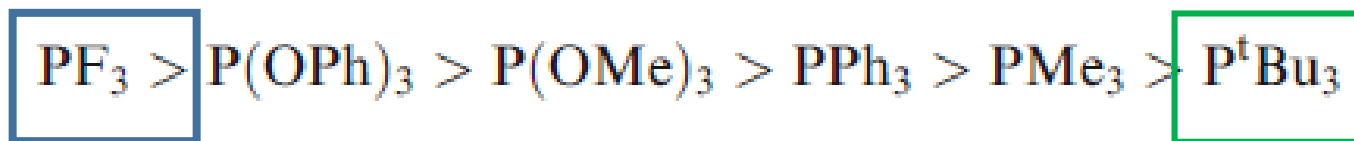


Fosfinas



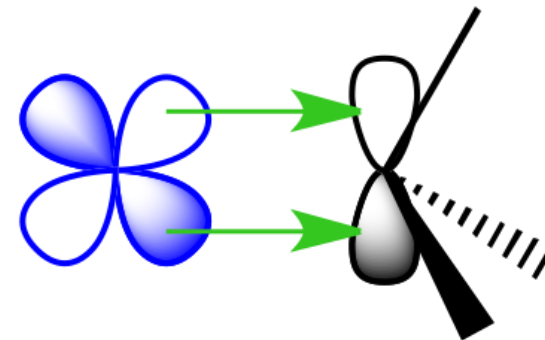
*Ótimos ligantes para modular a densidade eletrônica do centro metálico

Devido ao substituinte doador de densidade eletrônica, essa fosfina é muito σ -doadora (básica)



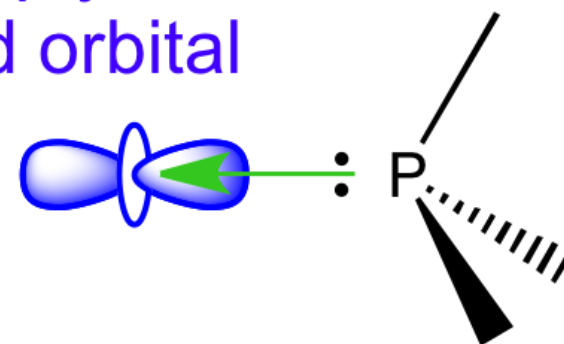
Devido ao substituinte eletronegativo, essa fosfina é muito π -receptora (π -ácida)

Metal d orbital



Empty Phosphine Orbital

Empty Metal d orbital



Phosphine lone pair

Fosfinas

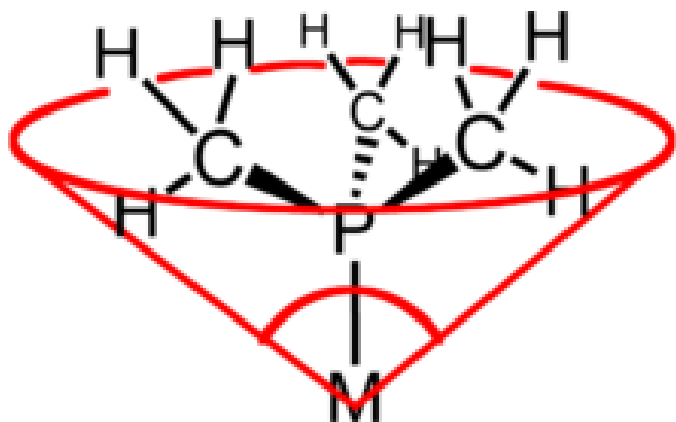
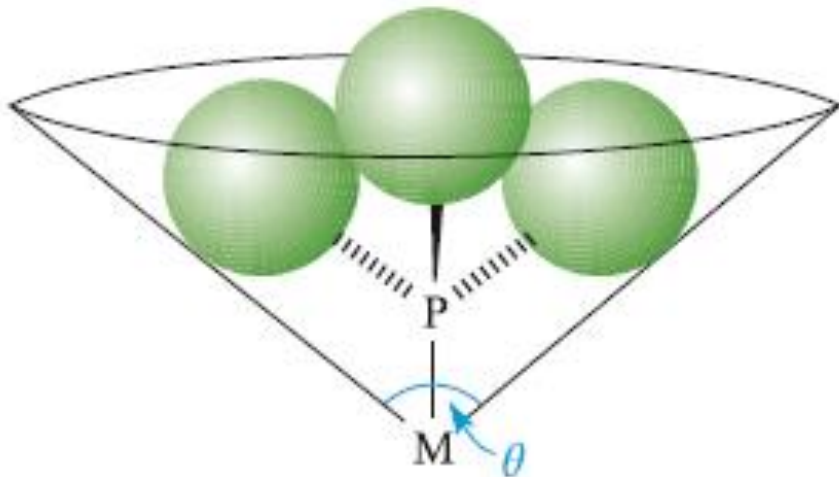
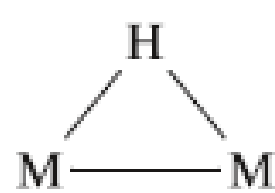
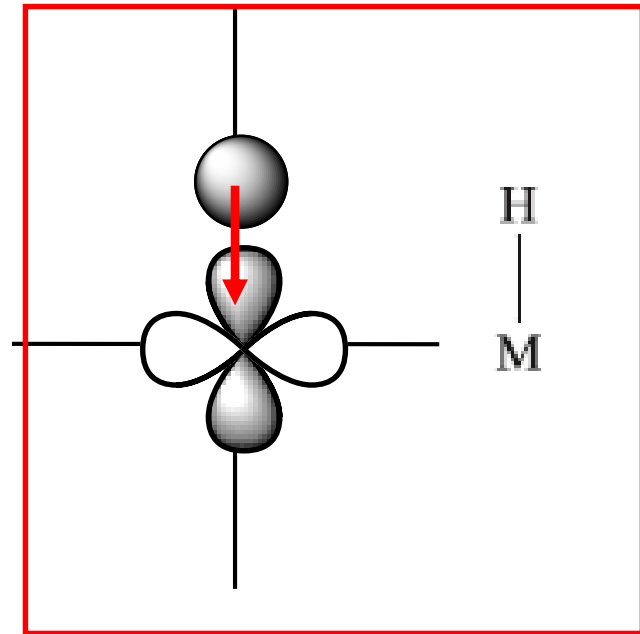


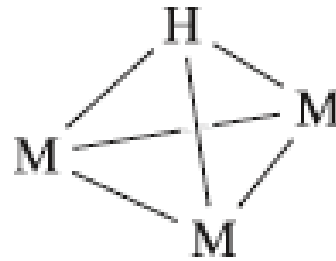
TABLE 18.4 Tolman cone angles (θ) for selected phosphine ligands.

Ligand	θ	Ligand	θ
PH_3	87°	$\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$	136°
PF_3	104°	$\text{P}(\text{CF}_3)_3$	137°
$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	107°	$\text{P}(\text{O}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	141°
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	109°	PPh_3	145°
PMe_3	118°	$\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3$	170°
PCl_3	124°	$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	182°
$\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$	127°	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	184°
PBr_3	131°	$\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	194°
PEt_3	132°	$\text{P}(\text{mesityl})_3$	212°

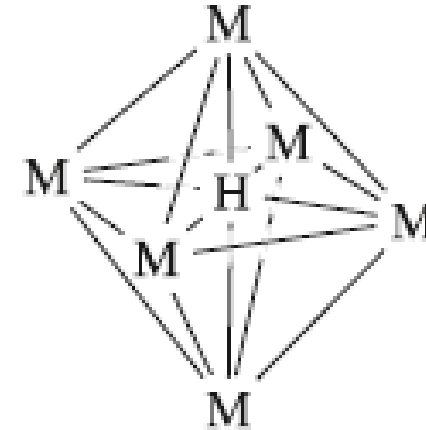
LIGAÇÃO COM HIDRETO (H^-) – $1s^2$



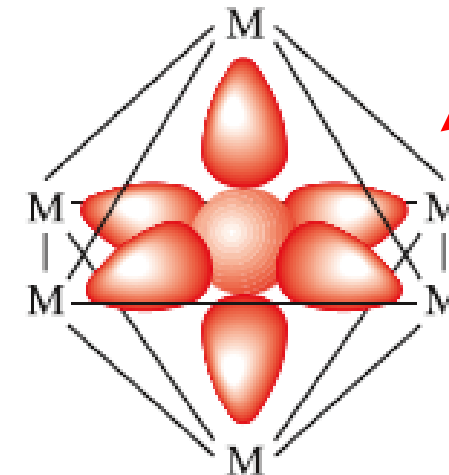
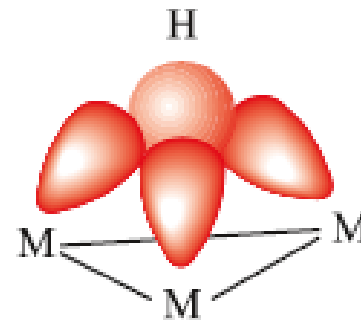
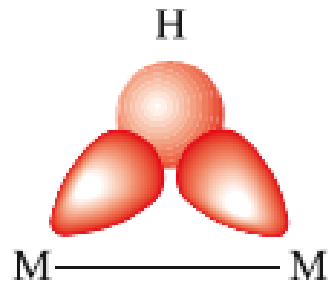
$\mu\text{-H}$



$\mu_3\text{-H}$



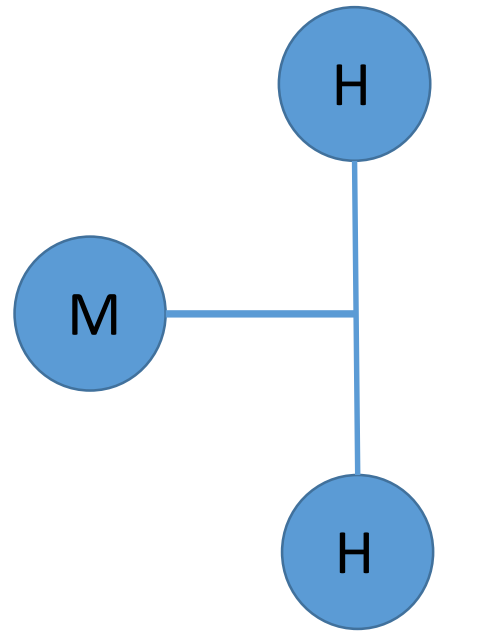
Interstitial, $\mu_6\text{-H}$



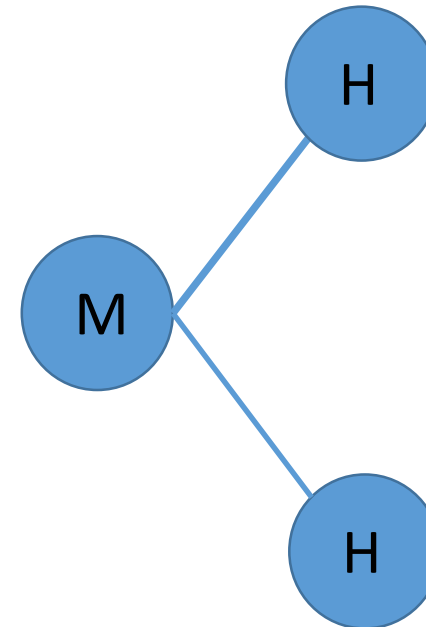
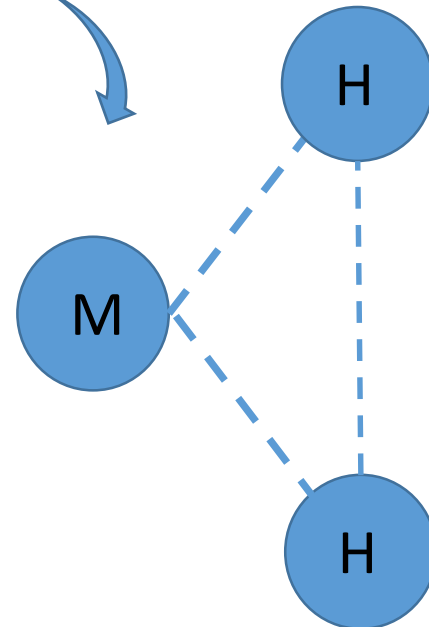
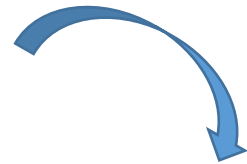
Ligação
 $7c2e$

Mostra a ligação entre o orbital cheio $1s^2$ e SALCS do metais envolvidos

LIGAÇÃO COM HIDROGÊNIO – H₂



Composto dihidrogênio



Composto dihidreto

